

## EFFECTO DE ARCILLAS ORGANOMODIFICADAS SOBRE LA EXFOLIACIÓN EN NANOCOMPUESTOS DE EVA/NANOARCILLA

**E. Ramírez Vargas<sup>1\*</sup>, M. Valera Zaragoza<sup>1</sup>, F. J. Medellín Rodríguez<sup>2</sup>, B. M. Huerta Martínez<sup>1</sup>**

<sup>1\*</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna 140 Saltillo, Coahuila, 25100, México.  
evargas@ciqa.mx

<sup>2</sup> Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas/UASLP

**Abstract**– La dispersión de las nanoplacas en nanocompuestos polímero-nanoarcilla depende entre otros factores de las características del modificante orgánico y del contenido de arcilla. En el presente trabajo se estudió la influencia del tipo de surfactante (C30B y C20A) y la concentración de arcilla (2, 4, 6, 8 y 10 % en peso) sobre el grado de intercalación o exfoliación de las nanoplacas en una matriz de EVA. Los resultados establecieron que la polaridad de la arcilla C30B compite con la polaridad del acetato de vinilo en el EVA para las interacciones con la arcilla, observándose por TEM una morfología diversa, desde tactoides hasta nanoplacas exfoliadas. En el caso de C20A, se observó una mejor morfología con un mayor grado de intercalación o exfoliación como consecuencia de la ausencia de polaridad del modificante. El contenido de arcilla afectó la dispersión de las nanoplacas sobre la matriz de EVA. A altos contenidos las nanoplacas tienden a apilarse y comienzan a predominar las interacciones entre si mismas (van der Waals), lo cual impide la penetración de las cadenas poliméricas en las galerías. En conclusión, para este sistema, la polaridad del surfactante y la concentración de arcilla afectan el grado de exfoliación.

### Introducción

La exfoliación de nanoplacas de una arcilla órgano-modificada sobre una matriz polimérica depende de varios factores como son: la polaridad del polímero y las características del modificante orgánico. La polaridad del polímero mejora las interacciones con la superficie de las nanoplacas, tal es el caso del Nylon 6, el cual ha sido ampliamente estudiado<sup>1-4</sup>. Sin embargo, las interacciones también dependerán del tipo de modificante orgánico, esto es; de la polaridad, concentración y tamaño de cadena del modificante. Fornes y colaboradores<sup>3</sup> reportaron el efecto del tipo de modificante orgánico sobre la relación estructura-propiedades, concluyendo que con la selección apropiada de nylon 6, modificador orgánico y condiciones de proceso es posible obtener nanocompuestos con una exfoliación favorable. La concentración de arcilla también es un factor importancia a tomar en cuenta en la obtención de nanocompuestos. Un incremento considerable en el contenido de arcilla disminuye drásticamente la distancia intercapa provocando el apilamiento de las nanoplacas<sup>5</sup>. Por lo tanto, Aún teniendo como base un polímero polar, no se garantiza la exfoliación si no se utiliza el modificante orgánico y la concentración de arcilla adecuados. De ahí entonces, la importancia de estudiar los efectos del modificante y del polímero sobre la morfología de un nanocompuesto. En el presente trabajo se discute la influencia de la polaridad del modificante orgánico sobre las características morfológicas de nanocompuestos de EVA/C20A obtenidos mediante intercalación en fundido y su efecto en los módulos determinados por DMA.

### Sección Experimental

#### Material

Se utilizó un copolímero de EVA de Du Pont Inc. con un índice de fluidez de 8.0 dg/min y una densidad de 0.94 g/cm<sup>3</sup>. El contenido de acetato de vinilo (VA) fue de 18 % en peso. Las arcillas

estudiadas fueron proporcionadas por Southern Clay Inc: Cloisite 30B modificada orgánicamente con metil tallow bis-2 hidroxietil amonio cuaternario y Cloisite 20A modificada orgánicamente con dimetil ditallowhidrogenado amonio cuaternario.

### ***Preparación de los Nanocompuestos***

Para la obtención de los nanocompuestos se utilizó un extrusor doble husillo corrotatorio marca Werner and Pfleiderer (ZSK-30). La mezcla de EVA con C30B fue al 8 % en peso de arcilla. Las mezclas de EVA con cloisite 20A fueron preparadas al 2, 4, 6, 8 y 10 % en peso de arcilla. El extrusor fue operado a 130 °C. Antes del mezclado, los materiales fueron secados a 60 °C durante 3 horas. Los nanocompuestos obtenidos fueron pelletizados y moldeados por inyección en una maquina de moldeo por inyección Battenfeld (BA 750 CDK) para la obtención de probetas estandarizadas.

### ***Técnicas de Caracterización***

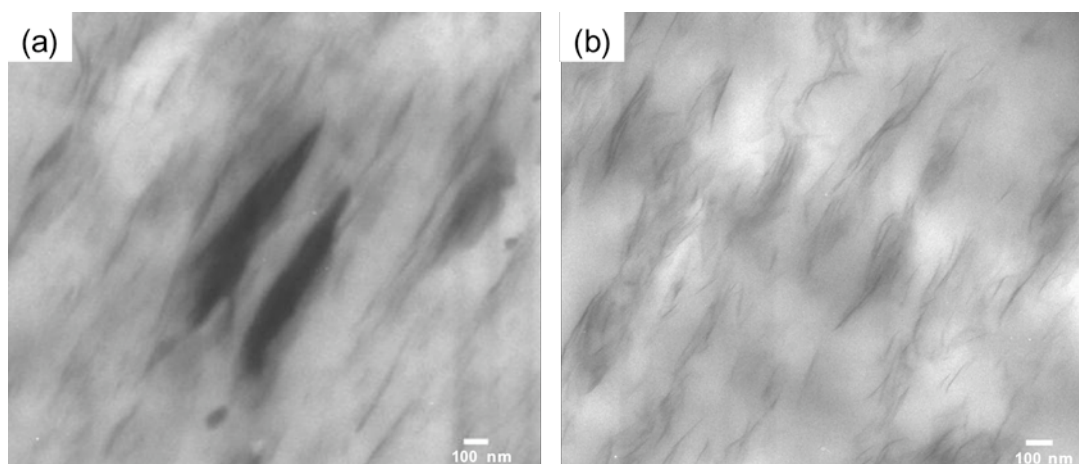
Microscopía electrónica de transmisión. Se prepararon secciones ultra-delgadas de muestra con un espesor de aproximadamente 70 nm criogénicamente a -90 °C con un ultra-micrótopo (Ultracut Leica EMFCS) equipado con una cuchilla de diamante para su observación en un microscopio electrónico de transmisión Jeol 1200-EXII con un voltaje de aceleración de 60 kV.

Difracción de Rayos-X. Los patrones de difracción se obtuvieron en difractómetro de Rayos-X Siemens modelo D-500 con un generador de radiación de CuK $\alpha$  con filtro de Ni. Con una intensidad de 25 mA y un voltaje de 35 kV.

Los módulos fueron determinados en un analizador mecánico dinámico DMA modelo 983 de TA Instruments acoplado con un contenedor de nitrógeno líquido modelo LNCA. Los parámetros utilizados fueron: frecuencia de 0.1 Hz, amplitud de oscilación menor a 0.5 mm, velocidad de 5 °/min y barrido de temperatura de -80 a 80 °C.

## **Resultados y Discusión**

La Figura 1 muestra las micrografías comparativas de los híbridos EVA/C30B y EVA/C20A con 8% en peso de arcilla. En el primer híbrido donde la arcilla utilizada es C30B (ver Figura 1a), se observa la formación de diferentes conformaciones de las nanoplacas dispersadas en la matriz polimérica; es decir, coexisten en el sistema tactoides, nanoplacas intercaladas y en menor grado nanoplacas exfoliadas.



**Figura 1.** Microscopía por TEM de híbridos con 8 % en peso de arcilla: (a) EVA/C30B y (b) EVA/C20A.

De acuerdo a los patrones de difracción (ver Figura 2a) la señal de difracción correspondiente al espaciamiento intercapa ( $d_{001}$ ) del híbrido EVA/C30B se encuentra desplazado a mayor ángulo, lo cual indica que las nanoplacas se cierran en lugar de abrirse y separarse. Por lo tanto, se deduce que la arcilla C30B no favorece completamente la exfoliación en matrices de EVA con contenido de 18 % en peso de acetato de vinilo, esto podría deberse a que la polaridad del modificante orgánico (metil, tallow, bis-2-hidroxietil, amonio cuaternario) compite con la del acetato de vinilo en las interacciones con la superficie de las nanoplacas, provocando que durante el proceso de fundido, sucedan dos fenómenos, (1) las nanoplacas se cierran como efecto de las interacciones polares *modificante-arcilla* y (2) las nanoplacas se abren de tal manera que las cadenas poliméricas entran en el espacio intercapa provocado por las interacciones *polímero-arcilla*. La Figura 3 muestra esquemáticamente como suceden estos dos fenómenos. En el caso del híbrido EVA/C20A puede observarse en la micrografía de la Figura 1b que las nanoplacas están mayormente intercaladas y exfoliadas, no hay presencia de tactoides. Esto concuerda con el difractograma obtenido para este híbrido (ver Figura 2b), donde se observa un nuevo patrón de difracción con una señal correspondiente al espaciamiento intercapa desplazada hacia valores de  $2\theta$  más bajos (indicativo de intercalación) resultando en un incremento en la separación de las nanoplacas<sup>6</sup>. Por lo tanto, la ausencia de tactoides sugiere que el carácter no polar del modificante orgánico de la arcilla (dimetil ditallowhidrogenado amonio cuaternario) permite que ocurran únicamente interacciones polares favorables entre el acetato de vinilo del EVA y la superficie de las nanoplacas de la arcilla.

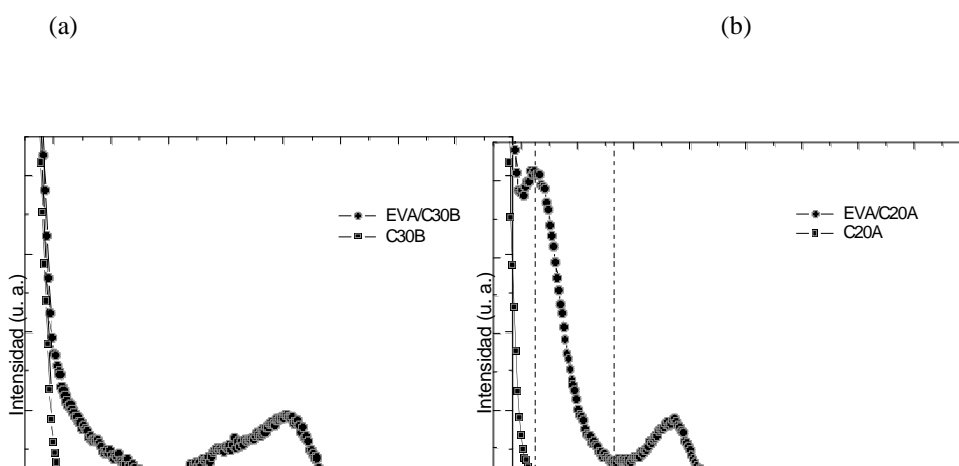
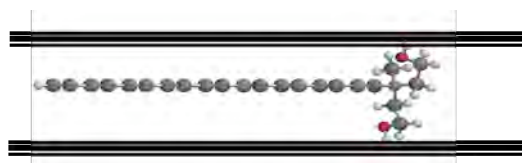


Figura 2. Patrones de Difracción de Rayos-X de: (a) EVA/C30B y (b) EVA/C20A.

(1)

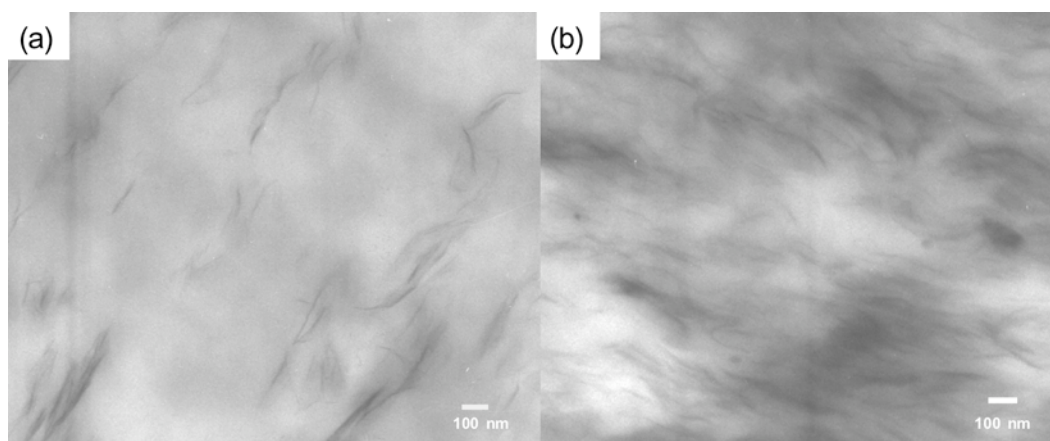


(2)

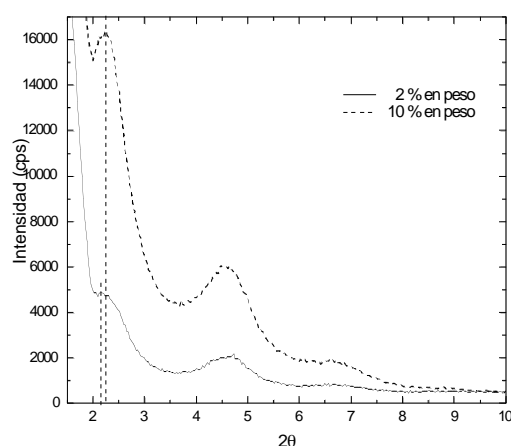


Figura 3. Esquema representativo de los fenómenos de interacción en el Híbrido EVA/C30B: (1) Interacción modificante-arcilla, (2) Interacción EVA-arcilla.

La concentración de la arcilla influye de manera importante en la dispersión de las nanoplacas sobre la matriz polimérica. En altas concentraciones de arcilla, las nanoplacas tienden a apilarse nuevamente como efecto de las atracciones entre si mismas, específicamente atracciones de van der Waals<sup>5</sup>. A bajas concentraciones, el efecto de interacción *polímero-arcilla* predomina sobre las interacciones *arcilla-arcilla* promoviendo la separación y exfoliación de las nanoplacas. La Figura 4 muestra las micrografías del híbrido EVA/C20A a dos contenidos de arcilla. En el híbrido con el 2 % en peso de C20A (Figura 4a) Se observa la formación de nanoplacas intercaladas y exfoliadas similares a las obtenidas con el 8 % en peso (ver Figura 1b). La diferencia recae en la dispersión de las estructuras intercaladas sobre la matriz de EVA, al existir mayor contenido de arcilla hasta un 8% en peso mejor es la dispersión sobre la matriz polimérica. Por arriba de este valor, las nanoplacas tienden a apilarse provocando una disminución en el espaciamento intercapa, tal como se observa en los patrones de difracción de la Figura 5 y en la micrografía de la Figura 4b, donde el híbrido contiene 10% de C20A. Las interacciones *arcilla-arcilla* comienzan a predominar debido a la cercanía de las nanoplacas.



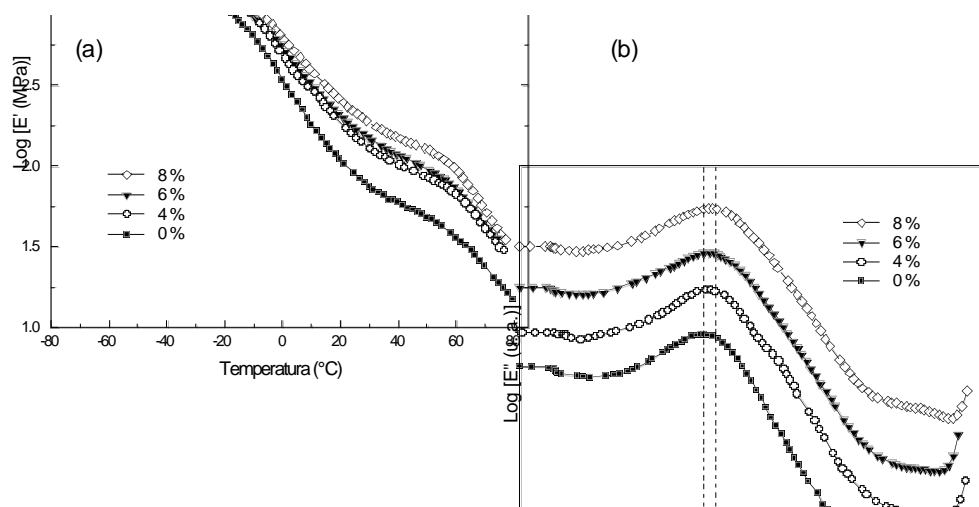
**Figura 4.** Micrografías por TEM de EVA/C20A en función del contenido de arcilla: (a) 2 y (b) 10 % en peso de arcilla.



**Figura 5.** Patrones de difracción de Rayos-X de EVA/C20A en función del contenido de arcilla.

Los módulos, tanto el de almacenamiento como el de pérdida se incrementaron en función del contenido de arcilla. La Figura 6 muestra ambos módulos del híbrido EVA/C20A bajo diferente concentración de arcilla. El incremento en el módulo elástico (ver Figura 6a) fue más evidente a la temperatura por arriba de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). El incremento máximo a temperatura ambiente (25 °C) fue de 140 %. La Figura 6b muestra el modulo viscoso, la señal máxima corresponde a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la cual indica la movilidad

segmental de las cadenas poliméricas, ésta ocurre únicamente en la fase amorfa del polímero. El valor de la Tg para el copolímero de EVA fue de -15.14 °C.



**Figura 6.** Módulos de EVA/C20A determinados por DMA: (a) Módulo de almacenamiento y (b) Módulo de pérdida.

## Conclusiones

La polaridad del modificador orgánico afecta la morfología del híbrido EVA/arcilla. Las interacciones polares del modificador de C30B con la arcilla predominan sobre las interacciones del acetato de vinilo-arcilla. Altos contenidos de arcilla disminuyen el espaciado intercapa, provocando la formación de tactoides en el sistema. Los módulos de almacenamiento y de pérdida, se incrementan en función del contenido de arcilla. La arcilla le confiere mayor rigidez al sistema. El ligero desplazamiento de la Tg indica una retardación del movimiento segmental de las cadenas poliméricas como consecuencia de la intercalación de éstas en las galerías de la arcilla.

## Agradecimientos

Los autores desean agradecer al CONACYT por el apoyo para realizar este estudio a través de los proyectos SEP-2003-C02-43983 y U40177-Y. Agradecemos también a Josefina Zamora Rodríguez y a Myriam Lozano Estrada.

## Referencias

1. A. Okada; M. Kawasumi; T. Kurauchi; O. Kamigaito *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 1987, 28, 447.
2. W.S. Chow; Z.A. Mohd Ishak; J. Karger-Kocsis; A.A. Apostolov; U.S. Ishiaku *Polymer* 2003, 44, 7427
3. T.D. Fornes; P.J. Yoon; D.L. Hunter; H. Keskkula; D.R. Paul *Polymer* 2002, 43, 5915
4. T.D. Fornes; D.L. Hunter; D.R. Paul *Macromolecules*. 2004, 37, 1793.
5. C.M. Koo; S.O. Kim; I.J. Chung *Macromolecules*. 2003, 36, 2748.
6. R.A. Vaia; K.D. Jandt; E.J. Kramer; E.P. Giannelis *Macromolecules* 1995, 28, 8080.