



TESIS DOCTORAL

2017

NANOCOMPUESTOS EPOXI-ARCILLA: INFLUENCIA DEL TIPO DE ARCILLA, CONTENIDO DE ENTRECRUZANTE Y ADICIÓN DE TERMOPLÁSTICO EN LAS PROPIEDADES

M^a Amor García del Cid Rodríguez
Licenciada en Química

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS Y TÉCNICAS FISICOQUÍMICAS
FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA**

Directora

Margarita González Prolongo

Codirectora

Rosa María Masegosa Fanego

Tutora

Carmen Sánchez Renamayor

Departamento de Materiales y Producción Aeroespacial
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA AERONÁUTICA Y
DEL ESPACIO
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

**NANOCOMPUESTOS EPOXI-ARCILLA: INFLUENCIA
DEL TIPO DE ARCILLA, CONTENIDO DE
ENTRECRUZANTE Y ADICIÓN DE TERMOPLÁSTICO
EN LAS PROPIEDADES**

M^a Amor García del Cid Rodríguez
Licenciada en Química

Directora

Margarita González Prolongo

Codirectora

Rosa María Masegosa Fanego

Tutora

Carmen Sánchez Renamayor

Agradecimientos

No sólo quiero dar gracias por la ayuda recibida en la elaboración de esta Tesis, sino por lo que me han aportado tantas personas en muchos ámbitos de mi vida.

Quiero agradecer de manera sincera a mis directoras, Margarita y Rosa, el esfuerzo que han hecho para que yo pueda llegar hasta aquí, he aprendido mucho con vosotras, pero sobretodo de vosotras. Marga, admiro cuánto sabes y cómo lo transmites, tu energía y entusiasmo. Rosa, también incansable, muchas gracias por apoyarme y animarme a hacer cosas nuevas. Os estoy muy agradecida.

Gracias a mi tutora Carmen, siempre tan presta a informarme y ayudarme, y por hacerlo siempre con esa sonrisa y carácter afable.

Gracias a Carmen y Cati por vuestro apoyo y ayuda constante, que me habéis brindado durante todo este tiempo. Carmen, me has resuelto mil dudas, y es que sabes tanto. Cati, voy a echar de menos las charlas en tu despacho.

Quiero agradecer a todos los miembros del departamento la ayuda que me han prestado, tanto en metales como en fabricación. A la gente de Química, Enrique, Jose (gracias por los ajustes matemáticos), Marta y a Teresa. Gracias a Gilberto del Rosario y Silvia González Prolongo por unas micrografías tan bonitas.

Gracias a todos los compañeros que he conocido durante todos estos años, que han sido tantos que ya no me atrevo a nombrar. Muchos de vosotros me habéis dejado una huella especial y de los que he recibido una bonita amistad.

Lucía y M^a Carmen, muchísimas gracias por todo. Me habéis ayudado tanto que no habría llegado hasta aquí sin vosotras. Lucía, te voy a echar mucho de menos.

Gracias a mis amigas y amigos, por completar mi vida y alegrarla. A todos ellos. Muchas gracias Raquel por tanta ayuda, no sólo ahora. Siempre.

Gracias a mi familia, a la que tanto quiero y me hace sentir tan querida.

Gracias, Marisa y Raquel, no sólo sois mis piernas, mis manos, mis ojos, mi corazón. Más allá.

Eternamente agradecida a mis padres, Gabriel y M^a Cruz, porque a ellos debo quien soy, a quienes quiero infinitamente y admiro. Sois un ejemplo para mí.

Sebas, muchas gracias. Sin tu apoyo quizás no estaría escribiendo estas líneas. Y es que siempre estás ahí, para animarme, para consolarme, para hacerme reír, para sorprenderme, para emocionarme, para hacerme feliz. Te has convertido en parte de mí. Gracias por el esfuerzo que haces cada día para que yo pueda estar aquí hoy. No sólo eres el culpable de mi sonrisa, me has dado el mejor regalo que jamás podría haber imaginado, una bonita familia. Eres el mejor compañero, amigo y amor. Gracias por hacerme tan feliz. Te quiero.

Índice

Capítulo 1	
Introducción, objetivos y metodología	1
1.1. Introducción	2
1.2. Objetivos	5
1.3. Metodología	6
Capítulo 2	
Nanocompuestos: constituyentes, estructura y propiedades	8
2.1 Nanocompuestos de matriz polimérica	9
2.2. Estructura de los silicatos laminares	12
2.3. Silicatos laminares orgánicamente modificados	14
2.4. Matrices termoestables: termoestables epoxi	17
2.5. Estructura de los nanocompuestos	21
2.6. Métodos de obtención de los nanocompuestos	24
Capítulo 3	
Experimental: Materiales, Preparación de muestras y Técnicas	26
3.1. Materiales	27
3.2. Preparación de Muestras	31
3.2.1. Dispersiones DGEBA - organoarcilla	31
3.2.2. Nanocompuestos epoxi/organoarcilla estequiométricos	31
3.2.3. Nanocompuestos epoxi/organoarcilla no estequiométricos	34
3.2.4. Nanocompuestos epoxi/organoarcilla modificada con agente Silano	35

3.2.5. Nanocompuestos ternarios epoxi/PBzMA/organoarcilla	36
3.2.6. Absorción de agua de los sistemas epoxi, epoxi/organoarcilla y epoxi/organoarcilla/silano	37
3.3. Técnicas Experimentales	40
3.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	40
3.3.2. Análisis térmico dinámico mecánico (DMTA)	46
3.3.3. Ensayo de tracción	49
3.3.4. Difracción de rayos X	51
3.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	52
3.3.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	54
Capítulo 4	
Curado, morfología y propiedades de nanocompuestos epoxi/organoarcilla estequiométricos	55
4.1. Estudio de nanocompuestos Epoxi/Organoarcilla por DSC	56
4.1.1. Reactividad de dispersiones de DGEBA - organoarcilla por DSC	56
4.1.2. Curado de nanocompuestos epoxi/organoarcilla estequiométricos por DSC	59
4.1.3. Temperaturas de transición vítrea de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla por DSC	64
4.2. Estudio de la estructura y morfología de nanocompuestos Epoxi/Organoarcilla	65
4.2.1. Difracción de rayos X de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla	65
4.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión de nanocompuestos epoxi/organoarcilla	69
4.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido de nanocompuestos epoxi/organoarcilla	74
4.3. Estudio dinámico-mecánico de los nanocompuestos Epoxi/Organoarcilla	76
4.3.1. Estudio de la relajación α	77
4.3.2. Módulo de almacenamiento de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla por DMTA	83
4.3.3. Energías de activación de dispersiones Epoxi/organoarcilla por DMTA	89

4.4. Ensayos de tracción uniaxial de nanocompuestos Epoxi/Organoarcilla	93
---	----

Capítulo 5

Efecto de la estequiometría en el curado y propiedades de nanocompuestos epoxi/organoarcilla	99
--	----

5.1. Difracción de rayos X de los nanocompuestos Epoxi/Organoarcilla en función de la estequiometría	101
--	-----

5.2. Estudio de nanocompuestos Epoxi/Organoarcilla en función de la estequiometría por DSC	103
--	-----

5.2.1. Influencia de la estequiometría en el curado de nanocompuestos epoxi/organoarcilla por DSC	103
---	-----

5.2.2. Temperaturas de transición vítrea de nanocompuestos epoxi/organoarcilla en función de la estequiometría por DSC	108
--	-----

5.3. Propiedades dinámico-mecánicas de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla en función de la estequiometría	113
---	-----

5.3.1. Estudio de la relajación α	113
--	-----

5.3.2. Predicción de la T_g en sistemas epoxi-amina no estequiométricos	120
---	-----

5.3.3. Módulo de almacenamiento de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla en función de la estequiometría	124
---	-----

5.3.4. Densidad de entrecruzamiento en sistemas epoxi-amina en función de la estequiometría	130
---	-----

5.4. Energías de Activación de la relajación α en función de la estequiometría	132
---	-----

5.5. Ensayos de tracción uniaxial de nanocompuestos epoxi/organoarcilla en función de la estequiometría	135
---	-----

Capítulo 6

Comportamiento adhesivo de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla	144
---	-----

6.1. Introducción	145
-------------------	-----

6.1.1. Uniones adhesivas	145
--------------------------	-----

6.1.2. Tratamientos superficiales para sustratos metálicos	146
--	-----

6.1.3. Adhesivos epoxi	147
6.2. Resistencia a cizalla de uniones adhesivas epoxi/organoarcilla	148
6.2.1. Tratamiento superficial del sustrato y unión del solape	149
6.2.2. Resultados del ensayo de resistencia a cizalla	150
Capítulo 7	
Nanocompuestos epoxi/PBzMA/organoarcilla	154
7.1. Caracterización estructural y morfológica de los sistemas epoxi/PBzMA y epoxi/PBzMA/C93A	156
7.1.1. Caracterización estructural por Difracción de rayos X	156
7.1.2. Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido	158
7.2. Estudio de nanocompuestos Epoxi/PBzMA/Organoarcilla por DSC	170
7.2.1. Curado de sistemas epoxi/PBzMA y epoxi/PBzMA/C93A por DSC	170
7.2.2. Temperaturas de transición vítrea por DSC de los sistemas epoxi/PBzMA y de los nanocompuestos epoxi/PBzMA/organoarcilla	174
7.3. Estudio de sistemas epoxi/PBzMA y epoxi/PBzMA/C93A por DMTA	179
7.3.1. Relajación α de sistemas epoxi/PBzMA y epoxi/PBzMA/organoarcilla	179
7.3.2. Módulo de almacenamiento de sistemas epoxi/PBzMA y epoxi/PBzMA/organoarcilla	187
7.4. Ensayos de tracción uniaxial de sistemas epoxi/PBzMA y epoxi/PBzMA/C93A	192
Capítulo 8	
Modificación de las organoarcillas con un agente silano. Estudio del envejecimiento hidrotérmico de nanocompuestos epoxi/organoarcilla y epoxi/organoarcilla-silano	198
8.1. Modificación de la organoarcilla con agente silano. Caracterización y estudio de los nanocompuestos	200
8.1.1. Difracción de rayos X de los sistemas modificados con silano	200

8.1.2. Caracterización de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla/silano por DSC	203
8.1.3. Estudio dinámico-mecánico de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla/silano	207
8.1.4. Ensayos de tracción uniaxial de nanocompuestos epoxi/organoarcilla/silano	213
8.2. Envejecimiento hidrotérmico de nanocompuestos epoxi/organoarcilla/silano	217
8.2.1. Modelos de difusión	217
8.2.2. Determinación del máximo grado de hinchamiento, M_{∞}	219
8.2.3. Determinación de los coeficientes de difusión, D	228
8.2.4. Caracterización térmica de los sistemas envejecidos hidrotérmicamente por DSC	230
8.2.5. Caracterización termomecánica de los sistemas envejecidos hidrotérmicamente por DMTA. Relajación α	234
8.2.6. Caracterización termomecánica de los sistemas envejecidos hidrotérmicamente por DMTA. Módulo de almacenamiento E'	236
CONCLUSIONES	241
BIBLIOGRAFÍA	246
ANEXO: Publicaciones y Congresos	260

Abreviaturas

C10A	Cloisita 10A
C15A	Cloisita 15A
C20A	Cloisita 20A
C30B	Cloisita 30B
C93A	Cloisita 93A
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
DDM	4, 4' diaminodifenilmetano
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DMTA	Análisis Térmico Dinámico Mecánico
DRX	Difracción de Rayos X
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscopy
I.30E	Nanomer I.30E
MMT	Montmorillonita
PBzMA	Poli(metacrilato de bencilo)
PMMA	Poli(metil metacrilato)
PVAc	Poliacetato de vinilo
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
WAXD	Difracción de Rayos X de ángulo ancho

Lista de tablas

Tabla 2.1	Composición química de las esmectitas. M: catión monovalente; x: grado de sustitución isomórfica.	14
Tabla 3.1	Características de las montmorillonitas orgánicamente modificadas.	29
Tabla 3.2.	Relación de muestras no estequiométricas.	35
Tabla 3.3	Relación de sistemas epoxi/PBzMA/organoarcilla preparados.	37
Tabla 4.1	Valores de T_g^0 , T_{onset} , T_{pico} , $-\Delta H$ (referido a gramos de DGEBA) obtenidos de los termogramas de DSC correspondientes al primer barrido y T_g correspondiente al segundo para el DGEBA y las dispersiones de DGEBA con un 6% en peso de las organoarcillas C15A, C30B, C93A e I.30E.	58
Tabla 4.2	Valores de T_g^0 , T_{pico} , $-\Delta H$ (referido a gramos de epoxi: DGEBA-DDM) y T_g del curado en régimen dinámico en DSC para la mezcla DGEBA-DDM y las dispersiones DGEBA-DDM/C93A y DGEBA-DDM/I.30E.	62
Tabla 4.3	Valores de T_g^0 , T_{pico} , $-\Delta H$ (referido a gramos de epoxi: DGEBA-DDM) y T_g del curado en régimen dinámico en DSC para la mezcla DGEBA-DDM y para las dispersiones DGEBA-DDM/organoarcilla con un 4% en peso de C93A, C10A, C15A, C20A, C30B e I.30E.	63
Tabla 4.4	T_g del termoestable epoxi puro y de los nanocompuestos reforzados con C93A e I.30E curados en el horno tomadas en el 1 ^{er} , 2 ^o y 3 ^{er} barrido del DSC.	65
Tabla 4.5	d_{001} de los nanocompuestos epoxi/C93A, epoxi/I.30E, C93A pura e I.30E pura.	67
Tabla 4.6	d_{001} de los nanocompuestos de epoxi con un 4% de C10A, C15A, C20A y C30B, d_{001} y CIC de las Cloisitas puras.	68
Tabla 4.7	Valores de T_g tomadas como el máximo en $\tan \delta$ para el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos epoxi/C93A y epoxi/I.30E.	79
Tabla 4.8	Valores de T_g tomadas como el máximo en $\tan \delta$ para el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos reforzados con C10A, C15A, C20A y C30B.	80
Tabla 4.9	Valores de E' y de E' nanocompuesto / E' epoxi puro a 100°C (estado vítreo) y a 195°C (estado elastomérico), para el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos	85

epoxi/organoarcilla.

Tabla 4.10	Energía de activación aparente asociada a la relajación α para termoestable epoxi puro y nanocompuestos epoxi/organoarcilla.	92
Tabla 4.11	Propiedades mecánicas para termoestable epoxi puro y nanocompuestos epoxi/organoarcilla.	96
Tabla 5.1	Valores de d_{001} en los nanocompuestos epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/I.30E para diferentes valores de r .	103
Tabla 5.2	Valores de T_{pico} obtenidos de los termogramas de DSC para los distintos valores de r correspondientes al primer barrido para las mezclas DGEBA-DDM y para las dispersiones con un 6% de arcilla: DGEBA-DDM-C93A, DGEBA-DDM-C30B y DGEBA-DDM-I.30E.	105
Tabla 5.3	Valores de $-\Delta H$ en $J \cdot g^{-1}$ DGEBA, obtenidos de los termogramas de DSC con los distintos valores de r para las dispersiones DGEBA-DDM y para las dispersiones con un 6% de arcilla: DGEBA-DDM/C93A, DGEBA-DDM/C30B y DGEBA/DDM-I.30E.	107
Tabla 5.4	T_g en función de la estequiometría para DGEBA-DDM y para las dispersiones con un 6% de arcilla: DGEBA-DDM/C93A, DGEBA-DDM/C30B y DGEBA-DDM/I.30E, curadas en el primer barrido de DSC y obtenidas del segundo y tercer barrido.	109
Tabla 5.5	Valores de T_g obtenidos en los barridos de DSC para el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos curados previamente en estufa.	110
Tabla 5.6	Valores de ΔT_g entre curados en estufa y en DSC para DGEBA-DDM y nanocompuestos (T_g curado en estufa - T_g curado en DSC).	111
Tabla 5.7	Valores de T_g tomadas como el máximo en $\tan \delta$ para la epoxi pura y para los nanocompuestos epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/I.30E para los diferentes valores de r .	115
Tabla 5.8	Valores de E' a $T_g - 50^\circ C$ (estado vítreo) y a $T_g + 30^\circ C$ (estado elastomérico), y E' nanocompuesto/ E' epoxi puro para el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos epoxi/organoarcilla para $r = 0.85$, $r = 0.94$, $r = 1$ y $r = 1.15$	127
Tabla 5.9	Valores de n expresados en $mol \cdot m^{-3}$ para el termoestable epoxídico puro con diferentes valores de r .	131
Tabla 5.10	Energía de activación aparente asociada a la relajación α para el termoestable epoxi puro y nanocompuestos epoxi/organoarcilla para todos los valores de r .	134
Tabla 5.11	Propiedades mecánicas a temperatura ambiente para termoestable epoxi puro y nanocompuestos epoxi/organoarcilla con diferentes estequiometrías.	139
Tabla 6.1	Resistencia a cizalla de uniones con adhesivo epoxi puro, epoxi/4%C93A epoxi/4%C30B y epoxi/4%I.30E en uniones recién preparadas y uniones envejecidas en agua.	151

Tabla 7.1	d_{001} de los nanocompuestos epoxi/C93A y epoxi/PBzMA/C93A.	158
Tabla 7.2	Valores de T_g^0 , T_{pico} , $-\Delta H$ (referido a gramos de epoxi: DGEBA-DDM), T_g del segundo barrido para los sistemas con un 0%, 5%, 10% y 15% de PBzMA medidos a 20°Cmin^{-1} .	172
Tabla 7.3	Valores de T_{g1} (fase rica en PBzMA) y T_{g2} (red epoxídica) obtenidos por DSC a 20°C/min de muestras curadas en estufa y valor de T_{g1} para el PBzMA puro.	178
Tabla 7.4	Valores de T_{g1} (fase rica en PBzMA) y T_{g2} (red epoxídica) a partir de $T \tan \delta_{max}$ para el termoestable epoxi puro, epoxi/C93A, los sistemas con PBzMA y PBzMA puro.	181
Tabla 7.5	Valores de E' para el termoestable epoxi puro, epoxi/C93A, epoxi/PBzMA y epoxi/PBzMA/C93A a varias temperaturas.	190
Tabla 7.6	Propiedades mecánicas a temperatura ambiente para termoestable epoxi puro epoxi/4%C93A, y los sistemas con 5%, 10% y 15% de PBzMA.	195
Tabla 8.1	Valores de d_{001} de los nanocompuestos epoxi/C30B y epoxi/I.30E con y sin silano.	202
Tabla 8.2	Valores de T_g^0 , T_{pico} , $-\Delta H$ (referido a gramos de epoxi: DGEBA-DDM) y T_g del material curado en régimen dinámico por DSC para las dispersiones DGEBA-DDM/organoarcilla con un 6% en peso de C30B e I.30E, y con un 2% y 8% de agente silano.	204
Tabla 8.3	Valores de T_g obtenidos en los barridos de DSC del termoestable epoxi puro y nanocompuestos con y sin silano curados previamente en estufa.	207
Tabla 8.4	Valores de T_g tomadas como el máximo del pico de $\tan \delta$ para el termoestable epoxi puro y para los nanocompuestos epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL, epoxi/C30B/8SIL, epoxi/I.30E, epoxi/I.30E/2SIL y epoxi/I.30E/8SIL.	209
Tabla 8.5	Valores de E' y de E' nanocompuesto / E' epoxi puro a 80°C (estado vítreo) y a 190°C (estado elastomérico), para el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos epoxi/organoarcilla y epoxi/organoarcilla/silano.	213
Tabla 8.6	Propiedades mecánicas para termoestable epoxi puro y nanocompuestos epoxi/organoarcilla y epoxi/organoarcilla/silano.	215
Tabla 8.7	Máximo grado de hinchamiento M_∞ para cada sistema.	220
Tabla 8.8	Coefficientes de difusión D obtenidos de los modelos de Fick y Langmuir y parámetros α y γ .	229
Tabla 8.9	T_g s correspondientes al primer y segundo barrido en DSC de los sistemas no envejecidos y envejecidos hidrotérmicamente (Probeta 1).	233
Tabla 8.10	Valores de T_g tomadas como el máximo en $\tan \delta$ para los sistemas	236

sometidos a envejecimiento hidrotérmico y no envejecidos (Probeta 1).

Tabla 8.11 Valores de E' de los sistemas envejecidos a 50°C y 80°C (estado vítreo) y a 190°C (estado elastomérico), y para los sistemas no envejecidos a 80°C (estado vítreo) y a 190°C (estado elastomérico). **239**

Lista de figuras

Figura 2.1	Esquema de un compuesto convencional (A), un nanocompuesto intercalado, agrupado en tactoides (B), y nanocompuesto exfoliado ordenado (C) y desordenado (D).	11
Figura 2.2	Difusión en zigzag a través de un camino tortuoso en un nanocompuesto epoxi-arcilla exfoliado [Azeez 2013].	12
Figura 2.3	Estructura de un silicato laminar 2:1. Adaptado de [Pavlidou 2008].	13
Figura 2.4	Estructura de la montmorillonita. Adaptado de [Paul 2008].	13
Figura 2.5	Disposición de las láminas de silicato en tactoides y agregados.	14
Figura 2.6	Orientación de los iones alquilamonio en las galerías del silicato laminar: (a) monocapa, (b) bicapa, (c) capas trimoleculares, (d y e) disposición tipo parafina.	16
Figura 2.7	Estructura molecular de TGMDA (a), reacción de formación de DGEBA (b).	18
Figura 2.8	Reacción de poliadición epoxi-amina primaria (a), epoxi-amina secundaria (b), y reacción de eterificación (c).	19
Figura 2.9	Complejo trimolecular amina-epoxi-hidroxilo.	20
Figura 2.10	Reticulación (curado) de una resina epoxi con una diamina. (a) prepolimero DGEBA. (b) Estructura reticulada del termoestable epoxídico.	20
Figura 2.11	Diferentes estados de dispersión de una organoarcilla en un polímero junto con los espectros de DRX correspondientes, para un compuesto convencional (a), nanocompuesto intercalado (b) y exfoliado (c). Adaptada de [Paul 2008].	21
Figura 2.12	Intercalación de las cadenas poliméricas entre las láminas de silicato en un nanocompuesto intercalado y exfoliado [Pavlidou 2008].	22
Figura 2.13	Micrografías de TEM para diferentes estados de dispersión de una organoarcilla en un polímero: (a) inmisible, (b) intercalado y (c) exfoliado. Adaptada de [Paul 2008].	24
Figura 2.14	Diagrama de flujo para la obtención de un nanocompuesto de matriz epoxi.	25
Figura 3.1	Estructura molecular del DGEBA ($n \sim 0$).	27

Figura 3.2	Estructura molecular del DDM.	27
Figura 3.3	Estructura molecular del agente silano.	30
Figura 3.4	Estructura molecular de PBzMA.	30
Figura 3.5	Esquema de la obtención de un nanocompuesto de matriz epoxi.	33
Figura 3.6	Muestra obtenida en estufa y molde de aluminio.	33
Figura 3.7	Molde de aluminio (a) y probetas (b) para ensayo mecánico a tracción.	34
Figura 3.8	Esquema del anclaje de un agente silano en una organoarcilla.	35
Figura 3.9	Esquema de la modificación de la organoarcilla con silano y obtención del nanocompuesto de matriz epoxi.	36
Figura 3.10	Probetas sumergidas en agua para el estudio del envejecimiento hidrotérmico.	38
Figura 3.11	Baño de agua termostatzado a temperatura constante con las probetas sumergidas.	39
Figura 3.12	Esquema de la célula de medida de DSC donde se sitúan los sensores de temperatura y calentadores.	41
Figura 3.13	Muestra y referencia colocadas en la célula de medida de DSC Mettler Toledo.	42
Figura 3.14	Termograma correspondiente al calibrado del equipo con Indio a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	43
Figura 3.15	Determinación de la temperatura de transición vítrea por DSC. La temperatura correspondiente al punto medio del salto representa el valor de T_g tomado.	44
Figura 3.16	Termograma correspondiente a la reacción de curado de un polímero termoestable, T_g de la muestra sin curar (T_g^0). El área del pico exotérmico representa el valor de la entalpía de la reacción de curado (ΔH_T).	45
Figura 3.17	DMTA. Desplazamiento (δ) entre la tensión (σ) y la deformación (γ) en polímeros.	46
Figura 3.18	Variación genérica de las propiedades dinámico-mecánicas: E' , E'' y $\tan\delta$ con la temperatura, medidos a frecuencia fija para un polímero amorfo.	48
Figura 3.19	Fotografía detalle de la célula de medida del DMTA V de Rheometric Scientific con una muestra montada.	48
Figura 3.20	Esquema (vista frontal) del modo de sujeción de la muestra para el ensayo con geometría flexión en doble voladizo en DMTA.	49

Figura 3.21	Curva σ - ε típica de un polímero termoestable epoxi (DGEBA-DDM).	50
Figura 3.22	Disposición de una probeta en el módulo de ensayo preparada para el ensayo de tracción, antes (a) y después (b) del ensayo.	51
Figura 4.1	Termogramas de DSC de las dispersiones de las organoarcillas en DGEBA.	57
Figura 4.2	Termogramas de DSC correspondientes al segundo barrido de las dispersiones DGEBA/6% organoarcilla.	58
Figura 4.3	Termogramas de DSC de la mezcla DGEBA-DDM y de las dispersiones DGEBA-DDM/C93A (1 ^{er} barrido).	60
Figura 4.4	Termogramas correspondientes al tercer barrido de DSC de la mezcla DGEBA-DDM y de las dispersiones epoxi/C93A.	60
Figura 4.5	Termogramas de DSC de la mezcla DGEBA-DDM y de las dispersiones DGEBA-DDM/I.30E.	61
Figura 4.6	Termogramas de DSC de la mezcla DGEBA-DDM y de las dispersiones DGEBA-DDM/4% Cloisita.	63
Figura 4.7	Difractogramas de: (a) C93A y nanocompuestos epoxi/C93A y (b) I.30E y nanocompuestos epoxi/I.30E.	66
Figura 4.8	Difractogramas de nanocompuestos epoxi/Cloisita con un 4% en peso de C10A, C15A, C20A y C30B.	67
Figura 4.9	Micrografía de TEM del nanocompuesto epoxi/6% I.30E.	70
Figura 4.10	Micrografías de TEM del nanocompuesto epoxi/6% I.30E a diferentes aumentos.	71
Figura 4.11	Detalle de la separación interlaminar en una micrografía de TEM del nanocompuesto epoxi/6% I.30E.	72
Figura 4.12	Micrografías de TEM del nanocompuesto epoxi/6% C93A tomadas a diferentes aumentos.	73
Figura 4.13	Micrografías ESEM de la superficie de fractura de la red epoxi pura (DGEBA-DDM) a diferentes aumentos: (a) 500x, (b) 5000x [Prolongo 2010 (a)].	74
Figura 4.14	Micrografías ESEM de la superficie de fractura del nanocompuesto epoxi/6%C93A.	75
Figura 4.15	Micrografías ESEM de la superficie de fractura del nanocompuesto epoxi/6%C30B a diferentes aumentos: (a) y (b) 79x, (c) 6500x y (d) 5000x. (a) y (c) usando detector GSE y (b) y (d) usando detector BSE [Prolongo 2010 (a)].	76
Figura 4.16	Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro, nanocompuestos epoxi/C93A (a) y nanocompuestos epoxi/I.30E (b).	78

Figura 4.17	Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro y nanocompuestos epoxi/4% Cloisita.	79
Figura 4.18	Representación de E'' frente a la temperatura para el termoestable epoxi puro y para los nanocompuestos reforzados con (a) C93A y (b) I.30E.	82
Figura 4.19	Representación de E'' frente a la temperatura para el termoestable epoxi puro y para los nanocompuestos reforzados con un 4% en peso de diferentes Cloisitas.	83
Figura 4.20	Variación de E' con la temperatura para nanocompuestos epoxi/C93A (a) escala lineal, (b) escala logarítmica.	84
Figura 4.21	Variación de E' con la temperatura para nanocompuestos epoxi/4% Cloisita C10A, C15A, C20A y C30B, (a) escala lineal, (b) escala logarítmica.	87
Figura 4.22	Variación de E' con la temperatura para nanocompuestos epoxi/I.30E (a) escala lineal, (b) escala logarítmica.	88
Figura 4.23	Curvas $\tan \delta$ - temperatura a diferentes frecuencias para el nanocompuesto epoxi/6% C93A.	90
Figura 4.24	Datos experimentales y ajustes tipo Arrhenius para la relajación α de la red epoxi pura y nanocompuestos epoxi/C93A.	91
Figura 4.25	Datos experimentales y ajustes tipo Arrhenius para la relajación α de la red epoxi pura y nanocompuestos epoxi/I.30E.	91
Figura 4.26	Datos experimentales y ajustes tipo Arrhenius para la relajación α de la red epoxi pura y nanocompuestos epoxi/Cloisita.	92
Figura 4.27	Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro y nanocompuestos epoxi/C93A.	94
Figura 4.28	Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro y nanocompuestos epoxi/I.30E.	95
Figura 4.29	Curva tensión-deformación para el termoestable epoxi puro y nanocompuestos epoxi/6% organoarcilla.	95
Figura 4.30	Comparación de las propiedades mecánicas en función del contenido y tipo de organoarcilla empleada en los nanocompuestos: (a) módulo de Young, (b) resistencia a tracción, (c) deformación en la fractura y (d) área bajo la curva.	97
Figura 5.1	Difractogramas WAXD de arcillas puras y nanocompuestos conteniendo un 6% de organoarcilla con diferentes valores de r para: (a) C93A pura y epoxi/C93A, (b) C30B pura y epoxi/C30B y (c) I.30E pura y epoxi/I.30E.	102

Figura 5.2	Termogramas de DSC de las dispersiones epoxi/6% C93A para valores de r de 0.85 a 1.15.	104
Figura 5.3	T_{pico} del curado en barrido de temperatura en DSC en función de la estequiometría para DGEBA-DDM y para las dispersiones con un 6% de arcilla: DGEBA-DDM-C93A, DGEBA-DDM-C30B y DGEBA-DDM-I.30E.	105
Figura 5.4	$-\Delta H$ ($J \cdot g^{-1}$ DGEBA) en función de la estequiometría para DGEBA-DDM y para las dispersiones con un 6% de arcilla: DGEBA-DDM/C93A, DGEBA-DDM/C30B y DGEBA-DDM/I.30E.	107
Figura 5.5	T_g en función de la estequiometría para DGEBA-DDM y para las dispersiones con un 6% de arcilla: DGEBA-DDM/C93A, DGEBA-DDM/C30B y DGEBA-DDM/I.30E, curadas en el DSC.	109
Figura 5.6	T_g en función de la estequiometría para el termoestable epoxi puro y para los nanocompuestos con un 6% de arcilla: epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/I.30E, curados previamente en la estufa.	112
Figura 5.7	Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para nanocompuestos epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/I.30E conteniendo un 6% de arcilla y para el termoestable epoxi puro, con: $r = 0.85$ (a), $r = 0.94$ (b), $r = 1$ (c) y $r = 1.15$ (d).	114
Figura 5.8	Temperatura de $T \tan \delta_{max}$ en función de la estequiometría para DGEBA-DDM y para las dispersiones con un 6% de arcilla: epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/I.30E.	116
Figura 5.9	Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable DGEBA-DDM (a), y nanocompuestos con un 6% de arcilla: epoxi/C93A (b), epoxi/C30B (c) y epoxi/I.30E (d), para todas las estequiometrías estudiadas.	118
Figura 5.10	Variación de E'' con la temperatura para nanocompuestos epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/I.30E conteniendo un 6% de arcilla y para DGEBA-DDM, con estequiometría: $r = 0.85$ (a), $r = 0.94$ (b), $r = 1$ (c) y $r = 1.15$ (d).	119
Figura 5.11	T_g del termoestable epoxi puro curado en DSC en función de r . Predicción de Nielsen-Vallo con diferentes valores de k .	122
Figura 5.12	T_g del termoestable epoxi puro curado en estufa en función de r . Predicción de Nielsen-Vallo con diferentes valores de k .	123
Figura 5.13	T_g del termoestable epoxi puro (temperatura de $T \tan \delta_{max}$) en función de r . Predicción de Nielsen-Vallo con diferentes valores de k .	124
Figura 5.14	Variación de E' con la temperatura para nanocompuestos epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/I.30E conteniendo un 6% de arcilla y para el termoestable DGEBA-DDM, con estequiometría $r = 0.85$ (a), $r = 0.94$ (b), $r = 1$ (c) y $r = 1.15$ (d)	126

en escala lineal y $r = 0.85$ (a'), $r = 0.94$ (b'), $r = 1$ (c') y $r = 1.15$ (d') en escala logarítmica.

Figura 5.15	E' en función de la estequiometría para el termoestable DGEBA-DDM y para los nanocompuestos con un 6% de arcilla: DGEBA-DDM-C93A, DGEBA-DDM-C30B y DGEBA-DDM-I.30E: (a) estado elastomérico ($T_g + 30^\circ\text{C}$) y (b) estado vítreo ($T_g - 50^\circ\text{C}$).	129
Figura 5.16	E' en estado vítreo en función de n para DGEBA-DDM y para los nanocompuestos con un 6% de arcilla C93A, C30B e I.30E.	131
Figura 5.17	$\ln u$ frente a $(T \tan \delta_{max})^{-1}$ y ajustes tipo Arrhenius para la relajación α del termoestable epoxi puro y de los nanocompuestos.	133
Figura 5.18	Energía de activación aparente en función de r para DGEBA-DDM y para los nanocompuestos con un 6% de arcilla C93A, C30B e I.30E.	134
Figura 5.19	Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro y nanocompuestos reforzados con un 6% de C93A, C30B e I.30E para $r = 0.85$.	136
Figura 5.20	Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro y nanocompuestos reforzados con un 6% de C93A, C30B e I.30E para $r = 0.94$.	136
Figura 5.21	Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro y nanocompuestos reforzados con un 6% de C93A, C30B e I.30E para $r = 1$.	137
Figura 5.22	Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro y nanocompuestos reforzados con un 6% de C93A, C30B e I.30E para $r = 1.15$.	137
Figura 5.23	Curvas tensión-deformación en función de la estequiometría para: a) termoestable epoxi puro, b) epoxi/C93A, c) epoxi/C30B y d) epoxi/I.30E.	138
Figura 5.24	Comparación de las propiedades mecánicas en función de la estequiometría del termoestable epoxi puro y los nanocompuestos epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/I.30E: (a) módulo de Young, (b) resistencia a tracción, (c) deformación en la fractura y (d) área bajo la curva $\sigma-\varepsilon$.	140
Figura 5.25	Diagrama de barras de las propiedades mecánicas en función de la estequiometría del termoestable epoxi puro y los nanocompuestos epoxi/organoarcilla: (a) módulo de Young, (b) resistencia a tracción, (c) deformación en la fractura y (d) área bajo la curva $\sigma-\varepsilon$.	141
Figura 5.26	Propiedades mecánicas frente al tipo de refuerzo para todas	142

las estequiometrías estudiadas: (a) módulo de Young, (b) resistencia a tracción, (c) deformación en la fractura y (d) área bajo la curva σ - ε .

Figura 6.1	Ángulo de contacto del adhesivo líquido sobre la superficie del sustrato.	146
Figura 6.2	Tensiones de cizalla o cortadura.	146
Figura 6.3	Disposición de la unión de solape sencillo en los sustratos de aluminio.	150
Figura 6.4	Resistencia a cizalla de uniones con adhesivo: epoxi, epoxi/4%C93A, epoxi/4%C30B y epoxi/4%I.30E. Uniones recién preparadas (●) y uniones envejecidas en agua (▲).	151
Figura 6.5	Diagrama de barras de la resistencia a cizalla de uniones recién preparadas y uniones envejecidas hidrotérmicamente (170 horas a 75°C) para los adhesivos epoxi puro, epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/I.30E.	153
Figura 7.1	Difractogramas de epoxi/5%PBzMA y de los nanocompuestos epoxi/5%PBzMA con 2% y 4% de C93A.	157
Figura 7.2	Difractogramas de epoxi/10%PBzMA y de los nanocompuestos epoxi/10%PBzMA con 2% y 4% de C93A.	157
Figura 7.3	Difractogramas de epoxi/15%PBzMA y de los nanocompuestos epoxi/15%PBzMA con 2% y 4% de C93A.	158
Figura 7.4	Micrografías SEM del sistema epoxi/5%PBzMA a diferentes aumentos.	160
Figura 7.5	Micrografías SEM del sistema epoxi/5%PBzMA/2%C93A a diferentes aumentos.	161
Figura 7.6	Micrografías SEM del sistema epoxi/5%PBzMA/4%C93A a diferentes aumentos.	162
Figura 7.7	Micrografías SEM del sistema epoxi/10%PBzMA a diferentes aumentos.	164
Figura 7.8	Micrografías SEM del sistema epoxi/10%PBzMA/2%C93A a diferentes aumentos.	165
Figura 7.9	Micrografías SEM del sistema epoxi/10%PBzMA/4%C93A a diferentes aumentos.	166
Figura 7.10	Micrografías SEM del sistema epoxi/15%PBzMA a diferentes aumentos.	167
Figura 7.11	Micrografías SEM del sistema epoxi/15%PBzMA/2%C93A a diferentes aumentos.	168
Figura 7.12	Micrografías SEM del sistema epoxi/15%PBzMA/4%C93A a diferentes aumentos.	169
Figura 7.13	Termogramas de DSC para epoxi/5% PBzMA y las	170

	dispersiones, epoxi/5% PBzMA/2%C93A y epoxi/5% PBzMA/4%C93A.	
Figura 7.14	Termogramas de DSC para epoxi/10% PBzMA y las dispersiones epoxi/10% PBzMA/2%C93A y epoxi/10% PBzMA/4%C93A.	171
Figura 7.15	Termogramas de DSC para epoxi/15% PBzMA y las dispersiones epoxi/15% PBzMA/2%C93A y epoxi/15% PBzMA/4%C93A.	171
Figura 7.16	Termogramas correspondientes al segundo barrido de DSC para los sistemas con un 15% de PBzMA a $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	174
Figura 7.17	Termogramas de los barridos consecutivos en DSC correspondientes al PBzMA puro a $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	175
Figura 7.18	Termogramas del primer barrido en DSC de muestras curadas en estufa para el termoestable epoxi puro, epoxi/5%PBzMA y epoxi/5%PBzMA/4%C93A.	177
Figura 7.19	Termogramas del primer barrido en DSC de muestras curadas en estufa para el termoestable epoxi puro, epoxi/10%PBzMA y epoxi/10%PBzMA/4%C93A.	177
Figura 7.20	Termogramas del primer barrido en DSC de muestras curadas en estufa para el termoestable epoxi puro, epoxi/15%PBzMA y epoxi/15%PBzMA/4%C93A.	178
Figura 7.21	Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro, epoxi/4% C93A, y los sistemas con un 5% de PBzMA.	179
Figura 7.22	Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro, epoxi/4% C93A, y los sistemas con un 10% de PBzMA.	180
Figura 7.23	Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro, epoxi/4% C93A, y los sistemas con un 15% de PBzMA.	180
Figura 7.24	Variación de T_{g1} y T_{g2} en función del contenido de termoplástico y de organoarcilla.	182
Figura 7.25	Variación de E'' con la temperatura para el termoestable epoxi puro y los sistemas con un 5% de PBzMA.	184
Figura 7.26	Variación de E'' con la temperatura para el termoestable epoxi puro y los sistemas con un 10% de PBzMA.	184
Figura 7.27	Variación de E'' con la temperatura para el termoestable epoxi puro y los sistemas con un 15% de PBzMA.	185
Figura 7.28	Valor de E'' en los máximos de E'' - temperatura en función del contenido de PBzMA para el termoestable epoxi puro, epoxi/4% C93A, y los sistemas epoxi/PBzMA y	186

	epoxi/PBzMA/4% C93A.	
Figura 7.29	Variación de E' con la temperatura para el termoestable epoxi puro, epoxi/4% C93A, y los sistemas con un 5% de PBzMA, en escala lineal (a) y logarítmica (b). La flecha marca la relajación α de la fase PBzMA.	187
Figura 7.30	Variación de E' con la temperatura para el termoestable epoxi puro, epoxi/4% C93A, y los sistemas con un 10% de PBzMA, en escala lineal (a) y logarítmica (b). La flecha marca la relajación α de la fase PBzMA.	188
Figura 7.31	Variación de E' con la temperatura para el termoestable epoxi puro, epoxi/4% C93A, y los sistemas con un 15% de PBzMA, en escala lineal y logarítmica. La flecha marca la relajación α de la fase PBzMA.	189
Figura 7.32	Variación de E' con el contenido de PBzMA a 50°C.	191
Figura 7.33	Variación de E' con el contenido de PBzMA a 120°C.	191
Figura 7.34	Variación de E' con el contenido de PBzMA a 200°C.	192
Figura 7.35	Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro, epoxi/4%C93A, y los sistemas con un 5% de PBzMA.	193
Figura 7.36	Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro, epoxi/4%C93A, y los sistemas con un 10% de PBzMA.	194
Figura 7.37	Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro, epoxi/4%C93A, y los sistemas con un 15% de PBzMA.	194
Figura 7.38	Propiedades mecánicas para el termoestable epoxi puro, epoxi/4%C93A, y los sistemas con un 5%, 10% y 15% de PBzMA.	195
Figura 7.39	Diagrama de barras de las propiedades mecánicas para el termoestable epoxi puro, epoxi/4%C93A, y los sistemas con un 5%, 10% y 15% de PBzMA.	197
Figura 8.1	Difractogramas WAXD de C30B pura y nanocompuestos conteniendo un 6% de C30B, 6% de C30B/2% silano y 6% de C30B/8% silano.	201
Figura 8.2	Difractogramas WAXD de I.30E pura y nanocompuestos conteniendo un 6% de I.30E, 6% de I.30E /2% silano y 6% de I.30E /8% silano.	201
Figura 8.3	Esquema de grupos metoxi de una molécula de agente silano anclada a diferentes láminas de silicato [Di Gianni 2008].	203
Figura 8.4	Termogramas de DSC de las dispersiones epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL y epoxi/C30B/8SIL.	203
Figura 8.5	Termogramas de DSC de las dispersiones epoxi/I.30E, epoxi/I.30E/2SIL y epoxi/I.30E/8SIL.	204

Figura 8.6	Termogramas de DSC del tercer barrido de las dispersiones epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL y epoxi/C30B/8SIL curadas en horno.	206
Figura 8.7	Termogramas de DSC del tercer barrido de las dispersiones epoxi/l.30E, epoxi/l.30E/2SIL y epoxi/l.30E/8SIL curadas en horno.	206
Figura 8.8	Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro, y los nanocompuestos epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL y epoxi/C30B/8SIL.	208
Figura 8.9	Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro, y los nanocompuestos epoxi/l.30E, epoxi/l.30E/2SIL y epoxi/l.30E/8SIL.	209
Figura 8.10	Variación de E' con la temperatura para el termoestable epoxi puro, y los nanocompuestos epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL y epoxi/C30B/8SIL en escala lineal (a) y en escala logarítmica (b).	211
Figura 8.11	Variación de E' con la temperatura para el termoestable epoxi puro, y los nanocompuestos epoxi/l.30E, epoxi/l.30E/2SIL y epoxi/l.30E/8SIL en escala lineal (a) y en escala logarítmica (b).	212
Figura 8.12	Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro y para los nanocompuestos epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL y epoxi/C30B/8SIL.	214
Figura 8.13	Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro y para los nanocompuestos epoxi/l.30E, epoxi/l.30E/2SIL y epoxi/l.30E/8SIL.	214
Figura 8.14	Propiedades mecánicas en función del tipo de organoarcilla para el termoestable epoxi puro y para los nanocompuestos epoxi/organoarcilla, epoxi/organoarcilla/2SIL y epoxi/organoarcilla/8SIL.	216
Figura 8.15	Variación del grado de hinchamiento del termoestable epoxi puro (probeta 1) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.	221
Figura 8.16	Variación del grado de hinchamiento del termoestable epoxi puro (probeta 2) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.	221
Figura 8.17	Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/C30B (probeta 1) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.	222
Figura 8.18	Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/C30B (probeta 2) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.	222

Figura 8.19	Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/C30B/2SIL (probeta 1) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.	223
Figura 8.20	Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/C30B/2SIL (probeta 2) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.	223
Figura 8.21	Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/C30B/8SIL (probeta 1) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.	224
Figura 8.22	Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/C30B/8SIL (probeta 2) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.	224
Figura 8.23	Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/l.30E (probeta 1) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.	225
Figura 8.24	Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/l.30E (probeta 2) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.	225
Figura 8.25	Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/l.30E/2SIL (probeta 1) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.	226
Figura 8.26	Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/l.30E/2SIL (probeta 2) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.	226
Figura 8.27	Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/l.30E/8SIL (probeta 1) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.	227
Figura 8.28	Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/l.30E/8SIL (probeta 2) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.	227
Figura 8.29	Esquema de la difusión del agua a través de un polímero con la presencia de láminas de silicato. Adaptado de [Choudalakis 2009].	229
Figura 8.30	Termogramas del primer barrido de DSC de los sistemas epoxi, epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL y epoxi/C30B/8SIL envejecidos hidrotérmicamente (Probeta 1).	231
Figura 8.31	Termogramas del primer barrido de DSC de los sistemas epoxi, epoxi/l.30E, epoxi/l.30E/2SIL y epoxi/l.30E/8SIL envejecidos hidrotérmicamente (Probeta 1).	231
Figura 8.32	Termogramas del segundo barrido de DSC de los sistemas epoxi, epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL y epoxi/C30B/8SIL envejecidos hidrotérmicamente (Probeta 1).	232

Figura 8.33	Termogramas del segundo barrido de DSC de los sistemas epoxi, epoxi/l.30E, epoxi/l.30E/2SIL y epoxi/l.30E/8SIL envejecidos hidrotérmicamente (Probeta 1).	232
Figura 8.34	Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro, y los nanocompuestos epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL y epoxi/C30B/8SIL envejecidos hidrotérmicamente (Probeta 1).	235
Figura 8.35	Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro, y los nanocompuestos epoxi/l.30E, epoxi/l.30E/2SIL y epoxi/l.30E/8SIL envejecidos hidrotérmicamente (Probeta 1).	235
Figura 8.36	Variación de E' con la temperatura para el termoestable epoxi puro, y los nanocompuestos epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL y epoxi/C30B/8SIL envejecidos hidrotérmicamente en escala lineal (a) y en escala logarítmica (b).	237
Figura 8.37	Variación de E' con la temperatura para el termoestable epoxi puro, y los nanocompuestos epoxi/l.30E, epoxi/l.30E/2SIL y epoxi/l.30E/8SIL envejecidos hidrotérmicamente en escala lineal (a) y en escala logarítmica (b).	238

Capítulo 1

Introducción, objetivos y metodología

1.1. Introducción

El estudio de los nanocompuestos basados en matrices poliméricas ha llegado a ser una importante área de investigación científica y tecnológica. Dentro del campo de los nanocompuestos destacan aquellos basados en matrices poliméricas con nanoarcillas como refuerzo. El principal interés de estos nanocompuestos reside en la mejora de propiedades mecánicas respecto al polímero sin reforzar. También se ha encontrado en algunos casos una mejora notable de otras propiedades como la resistencia térmica, la permeabilidad frente a los gases, la inflamabilidad y la resistencia a la llama, etc. Todo ello manteniendo la baja densidad propia de la matriz polimérica ya que el nanorrefuerzo actúa en proporciones bajas (1-15% en peso) [Pavlidou 2008, Azeez 2013, Kotal 2015].

En la bibliografía está documentado en numerosos trabajos que las propiedades térmicas y mecánicas de los nanocompuestos polímero-arcilla muestran mejoras, comparadas con las propiedades de los polímeros puros o con las de los materiales compuestos convencionales (con refuerzos de tamaño milimétrico o superior) con similar contenido de arcilla [Pavlidou 2008, Mittal 2009, Bakar 2010, Chakradhar 2011, Rotrekl 2012, Azeez 2013, Hutchinson 2013, Cortes 2014, Shiravand 2014 (a), Shiravand 2014 (b)]. Los compuestos convencionales suelen requerir un alto contenido (>20%) de refuerzo inorgánico para mejorar las propiedades, con lo que aumenta la densidad del material y empeora la procesabilidad. Los estudios publicados ponen de manifiesto que el comportamiento de los nanocompuestos polímero-arcilla depende de factores como el tipo de arcilla y el tipo de polímero, el método de preparación de la dispersión de la arcilla en el polímero y la utilización de disolventes en la preparación [Becker 2005, Le Pluart 2005, Pavlidou 2008, Azeez 2013].

Los silicatos laminares mayoritariamente utilizados en la preparación de nanocompuestos son de tipo montmorillonita (MMT) por su buena capacidad de intercalación. Sin embargo la modificación orgánica de la MMT es imprescindible para conseguir la intercalación de polímeros no hidrofílicos y la consecuente formación del nanocompuesto, a través de la sustitución de los cationes inorgánicos situados en los espacios interlaminares por surfactantes orgánicos del tipo alquilamonio, que hace compatible químicamente la superficie de la arcilla con la matriz polimérica hidrofóbica [Le Baron 1999, Betega de Paiva 2008, Paul 2008, Pavlidou 2008, Chiu 2014, Kotal 2015]. Estas arcillas orgánicamente modificadas también se conocen como organoarcillas. El bajo espesor de las nanoláminas en los silicatos laminares hacen que tengan alta área superficial lo que junto con su alto módulo elástico convierte a las nanoláminas en buenos refuerzos de matrices poliméricas. Una buena dispersión de las

nanoláminas y una buena interacción con la matriz sería deseable para mejorar las propiedades del nanocompuestos. Sin embargo, es conocido que las nanoláminas tienen tendencia a formar aglomerados [Azeez 2013].

La estructura de los nanocompuestos con refuerzos laminares como las arcillas puede ser intercalada o exfoliada [Bergaya 2013]. En el primer caso el polímero penetra entre las láminas de arcilla provocando un incremento del espaciado interlaminar. Cuando las láminas de arcilla quedan separadas en la matriz polimérica (> 6 nm), la morfología se denomina exfoliada [Le Baron 1999, Paul 2008, Chiu 2014]. No obstante, además de alcanzar la exfoliación, es deseable obtener la total dispersión de las láminas en la matriz polimérica, porque se espera que con esta morfología se alcancen las mejores propiedades mecánicas [Le Baron 1999, Becker 2005, Paul 2008, Pavlidou 2008, Hutchinson 2013, Kotal 2015]. Sin embargo, la mayoría de los nanocompuestos polímero-arcilla documentados en la literatura presentan estructuras intercaladas que permiten una mejora discreta de propiedades frente a los polímeros puros [Becker 2005, Pavlidou 2008]. Por otro lado, se ha documentado que la utilización de arcillas modificadas con cationes alquilamonio primarios favorece la exfoliación de las láminas [LeBaron 1999, Messersmith 1994, Lan 1996, Wang 1998, Brown 2000, Triantafillidis 2002, Park 2003 (a)].

Los polímeros termoendurecibles, también denominados termoestables o termofijos, forman redes tridimensionales altamente reticuladas que no fluyen por efecto del calor ni se disuelven en disolventes. Debido a sus buenas propiedades mecánicas en comparación con las de los termoplásticos son muy utilizados en componentes estructurales, como matrices de materiales compuestos. Entre los polímeros termoendurecibles, las resinas epoxi muestran características como ausencia de emisión de volátiles y baja contracción durante la reacción de curado, excelente resistencia química y resistencia al calor, buena adhesión a metales y cerámicos, buenas propiedades mecánicas y alto aislamiento eléctrico [Azeez 2013]. La química de las resinas epoxi está basada en la capacidad del grupo epoxi para reaccionar con un amplio rango de otros grupos orgánicos. El prepolímero epoxídico se entrecruza mediante reacción con un agente endurecedor o de reticulación. Uno de los agentes de reticulación más utilizados son las diaminas ya que producen materiales termoestables con buenas propiedades a través de procesos de reticulación sencillos. Sin embargo, los termoestables epoxi suelen ser frágiles, y para aumentar su tenacidad se modifican mediante la adición de elastómeros o termoplásticos dúctiles tales como micropartículas de caucho o de nylon. Como inconveniente, esta adición disminuye la resistencia mecánica y la temperatura de transición vítrea del material. Por otro lado, la adición de cargas rígidas de tamaño micrométrico aumenta a menudo su resistencia, pero disminuye la tenacidad ya que inducen una concentración de tensiones que

facilita el fallo. Por otro lado, la adición de nanopartículas puede ser una vía para reforzar los polímeros aumentando su módulo sin sacrificar en principio la resistencia de la matriz y la tenacidad, ya que las nanopartículas tienen un tamaño menor que el tamaño crítico de grieta necesario para iniciar el fallo [Azeez 2013, Sharmila 2014].

Hasta la fecha, hay muchos trabajos en los que se estudia el efecto de una arcilla específica sobre la matriz epoxi, típicamente diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) [Wang 2006, Roman 2007, Bakar 2010, Chakradhar 2011, Kelnar 2012, Rotrekl 2012, Sahoo 2015 (a), Sabetzadeh 2016, Saria 2016, Sharifi 2017]. Estos nanocompuestos epoxi-arcilla muestran mayor módulo elástico que los termoestables epoxídicos puros [Lan 1994, Messersmith 1994, LeBaron 1999, Brown 2000, Nigam 2004, Becker 2005, Hussain 2007]. Sin embargo, no está claro el efecto de las arcillas en la T_g del polímero termoestable epoxídico, ya que se han observado tanto aumentos como descensos de T_g respecto a la del termoestable epoxi puro. En termoestables epoxídicos rígidos, de T_g alta, específicamente los que se curan con diaminas aromáticas, se han documentado frecuentemente descensos en la T_g de la red epoxi [Park 2003 (a), Nigam 2004, Becker 2005, Garea 2007, Hussain 2007]. [Triantafillidis 2002, Park 2003 (a), Becker 2005, Prolongo 2010 (a)], [Nigam 2004, Becker 2005, Garea 2007].

Sin embargo, se ha prestado menos atención a estudiar el efecto de diferentes tipos de arcilla sobre la matriz termoestable epoxi. Sólo en algunos estudios se comparan el comportamiento térmico y la nanoestructura de los nanocompuestos con diferentes tipos de arcilla y sus efectos sobre las propiedades mecánicas [Kornmann 2001, Camino 2005, Xu 2011, Mouloud 2012, Hutchinson 2013].

Por otro lado, se sabe que en termoestables epoxi reticulados con diaminas la estequiometría (grupos epoxi-grupos amino) es un factor importante para determinar la densidad de entrecruzamiento de la red epoxi [Gupta 1985, Palmese 1992, Meyer 1995, Munz 2005] y por lo tanto las propiedades del polímero termoestable epoxídico. En el momento de iniciar este estudio había numerosos trabajos sobre la influencia de la variación de la estequiometría en las propiedades de las redes epoxi [Keenan 1979, Wingard 1990, Vallo 1991, Palmese 1992, Strehmel 1994, Meyer 1995, Guerrero 1996, Skourlis 1996, d'Almeida 1997, Vanlandingham 1999, Calventus 2001, Giraud 2001, Sbirrazzuoli 2003, Sherman 2008, Zvetkov 2008, Mafi 2009, Traina 2012, Li 2016], pero eran prácticamente inexistentes los trabajos en los que se modificaba la estequiometría en sistemas epoxídicos reforzados con organoarcillas [Pandini 2011, Umboh 2013, Nguyen 2015]. Por ello suscitaba interés abordar dicho estudio.

1.2. Objetivos

El objetivo principal de esta investigación es la preparación de nanocompuestos formados por una matriz polimérica termoestable epoxídica y nanosilicatos laminares orgánicamente modificados, con el fin de estudiar la influencia que tiene el nanosilicato en el curado, las propiedades térmicas, mecánicas, adhesivas y la absorción de agua del nanocompuesto, y correlacionar estas propiedades con la estructura del nanocompuesto.

En este trabajo como matriz polimérica se emplea un termoestable epoxídico constituido por oligómeros de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) reticulada con una amina aromática, diamino difenil metano (DDM), obteniéndose polímeros reticulados de alta temperatura de transición vítrea, T_g .

Se preparan nanocompuestos formados por la matriz epoxídica en la que se dispersan diferentes tipos de arcilla que se diferencian en los cationes orgánicos modificadores, siendo del tipo alquilamonio con diferentes sustituyentes. Se pretende obtener sistemas con estructuras intercaladas y exfoliadas para comparar sus propiedades. Se estudia la influencia del contenido y tipo de arcillas en el curado, en las propiedades térmicas, mecánicas y adhesivas.

Otro objetivo importante ha consistido en el estudio de nanocompuestos con diferentes grados de reticulación variando la estequiometría del sistema, dada por la proporción molar: hidrógenos amino/ grupos epoxi. Para ello se han empleado diversas proporciones DGEBA-DDM, es decir, se estudia la influencia del desequilibrio estequiométrico en el curado y en las propiedades termomecánicas de los nanocompuestos epoxi-arcilla, haciendo una comparación con el termoestable epoxi puro. Además se intenta mejorar la interfase epoxi-arcilla, a través del anclaje de grupos silano funcionalizados en las láminas de arcilla, con el fin de comprobar si ello influye en las propiedades mecánicas.

También se han preparado sistemas ternarios que incorporan a la matriz epoxi una fase termoplástica junto con la arcilla, con el objetivo de estudiar la influencia de la presencia de ambos modificadores en las propiedades y correlacionarlo con la morfología.

Finalmente se ha realizado un estudio del envejecimiento hidrotérmico de los diferentes nanocompuestos preparados, para comparar sus propiedades de barrera y la influencia de la absorción de agua en las propiedades térmicas y mecánicas.

1.3. Metodología

Los nanocompuestos se preparan a través del método de polimerización in situ: primeramente se dispersan las organoarcillas en el prepolímero epoxi (DGEBA) mediante agitación con calor y ultrasonidos, y a continuación se adiciona el agente de curado en las proporciones elegidas. Con estas dispersiones se estudia el curado en presencia de arcilla y con ellas se elaboran nanocompuestos según los protocolos de curado seleccionados. En estas dispersiones se varía la concentración y el tipo de nanoarcilla, la estequiometría y el contenido de un polímero termoplástico.

Para la caracterización estructural de los nanocompuestos se emplea la técnica de difracción de rayos X (DRX), obteniendo el valor de espaciado interlamilar que indica si la estructura del nanocompuesto es intercalada o exfoliada. La microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizan para obtener información sobre la morfología, es decir, grado de dispersión y presencia de aglomerados.

A través de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se estudia la influencia que tiene la presencia de las diferentes nanoarcillas en la reacción de curado. Con los experimentos de DSC se obtiene información de la velocidad de reacción, de la entalpía de la reacción y de la energía de activación aparente del proceso de curado. Además se utiliza la técnica de DSC para la caracterización térmica de los nanocompuestos determinando la temperatura de transición vítrea, T_g .

La caracterización mecánica de los nanocompuestos y el estudio de la influencia de las nanoarcillas en las propiedades termo-mecánicas, se realiza mediante la técnica de análisis térmico dinámico mecánico, DMTA, que aporta la variación del módulo elástico de almacenamiento, E' , del módulo de pérdida, E'' y de la tangente de pérdida, $\tan \delta$, en función de la temperatura, a diferentes frecuencias. Esta técnica permite detectar el proceso de relajación α de la red polimérica, relacionado con la T_g , y la energía de activación de la relajación. Con DMTA se estudia el comportamiento mecánico de los nanocompuestos tanto en estado vítreo ($T < T_g$) como en estado elastomérico ($T > T_g$).

También se realizan ensayos mecánicos de tracción en la máquina universal de ensayos que permiten determinar el módulo de Young, la resistencia mecánica, la deformación a fractura y la tenacidad del material (energía absorbida hasta la fractura) a través de las curvas esfuerzo-deformación a temperatura ambiente ($T < T_g$).

Las propiedades adhesivas del termoestable epoxi puro y de los nanocompuestos se estudian mediante ensayos de resistencia a cizalla de uniones adhesivas en solape sencillo.

El estudio de la absorción de agua de los nanocompuestos se realiza determinando gravimétricamente la cantidad de agua absorbida en función del tiempo de inmersión en agua a temperatura constante, lo que permite obtener los coeficientes de difusión en los diferentes nanocompuestos. Además se estudia la influencia de la presencia de agua en las propiedades termo-mecánicas de los nanocompuestos.

Capítulo 2

Nanocompuestos: constituyentes, estructura y propiedades

En esta sección se describe el estado del arte de la investigación en nanocompuestos de matriz polimérica, en concreto se describe su estructura y la relación con las propiedades y los métodos de obtención. La descripción se centra principalmente en nanocompuestos con matriz de polímero termoestable epoxídico y los refuerzos descritos son los silicatos laminares, ya que los sistemas objeto de este trabajo son los nanocompuestos de matriz termoestable epoxídica reforzados con montmorillonitas orgánicamente modificadas.

2.1 Nanocompuestos de matriz polimérica

El estudio de los nanocompuestos basados en matrices poliméricas ha llegado a ser una importante área de investigación científica y tecnológica. Mientras que el estudio en este campo tiene como primer interés el refuerzo de los polímeros formando los nanocompuestos, también se ha encontrado su utilidad en la mejora de otras propiedades como resistencia térmica, la permeabilidad frente a los gases, la inflamabilidad y la resistencia a la llama, propiedades electro-ópticas, propiedades bactericidas, etc., todo ello manteniendo la baja densidad propia de la matriz polimérica [Pavlidou 2008, Azeez 2013, Kotal 2015].

Entre los nanocompuestos emerge el interés en los nanocompuestos basados en matrices poliméricas con arcillas como refuerzo, en concreto desde los exitosos trabajos pioneros de los laboratorios de investigación de Toyota [Usuki 1993, Okada 1995] que mostraron que la adición de pequeñas cantidades de montmorillonita orgánicamente modificada al nylon aumentaba significativamente la resistencia a tracción, el módulo de Young, y la temperatura de distorsión térmica (HDT) y reducía la velocidad de absorción de agua. Estos nanocompuestos se están utilizando en la fabricación de partes de automóviles por varios fabricantes.

Los nanocompuestos son materiales bifásicos en los que una de las fases tiene al menos una dimensión de escala nanométrica. Se considera nanoescala cuando las dimensiones de la partícula, lámina o fibra entran en el rango de 1-100 nm, para láminas y fibras se considera de este rango la dimensión más pequeña, espesor para láminas y diámetro para fibras [Paul 2008].

En función de la geometría del refuerzo éste puede ser:

- Nanopartícula: cuando las tres dimensiones son del orden del nanómetro, como partículas de carbono o de silicio.

- Nanotubo: cuando dos de las dimensiones son del orden nanométrico y la tercera es mayor que las anteriores formando una estructura alargada, como los nanotubos de carbono.
- Nanolámina: cuando sólo una dimensión es nanométrica formando una lámina con un espesor de pocos nanómetros y una mayor longitud, como las arcillas montmorillonitas formadas por silicatos laminares.

El bajo espesor de las nanoláminas en los silicatos laminares hacen que tenga una alta superficie de interfase, la interacción de ambas fases determinará las propiedades del nanocompuesto [LeBaron 1999, Thostenson 2005, Crosby 2007]. A pesar de que la alta área superficial hace de las nanoláminas un buen refuerzo, éstas no se dispersan fácilmente en la mayoría de polímeros debido a su tendencia a permanecer formando aglomerados. La dispersión de los aglomerados en láminas discretas está además impedida por la naturaleza hidrofílica de los silicatos laminares incompatible con la naturaleza hidrofóbica de las matrices poliméricas. Sin embargo, como demostró el grupo Toyota [Usuki 1993, Okada 1995], la sustitución de los cationes inorgánicos situados en los espacios interlaminares por surfactantes orgánicos del tipo cationes alquilamonio, hace compatible químicamente la superficie de la arcilla con la matriz polimérica hidrofóbica. Estas arcillas orgánicamente modificadas también se conocen como “organoclays u organoarcillas. El uso de organoarcillas en la formación de nanocompuestos se extiende a polímeros no entrecruzados y polímeros entrecruzados (termoestables) como epoxis, poliésteres y poliimidas.

Para formar un verdadero nanocompuesto, las nanoláminas de arcilla deben dispersarse uniformemente en la matriz polimérica (exfoliadas), en lugar de estar agregadas formando tactoides o simplemente intercaladas como se ilustra en la Figura 2.1 y se explica detalladamente en el apartado 2.4.

La buena interacción interfacial entre la lámina de silicato y la matriz polimérica será un factor clave para conseguir un elevado módulo elástico y alta resistencia [Becker 2005]. Las láminas deben quedar totalmente exfoliadas en láminas individuales y dispersas de forma homogénea en la matriz polimérica. Una vez que se alcanza la exfoliación de las láminas se manifestarán mejoras en las propiedades: mecánicas, de las propiedades de barrera, descenso de la absorción de disolventes, aumento de la estabilidad térmica o mejora como retardante de llama.

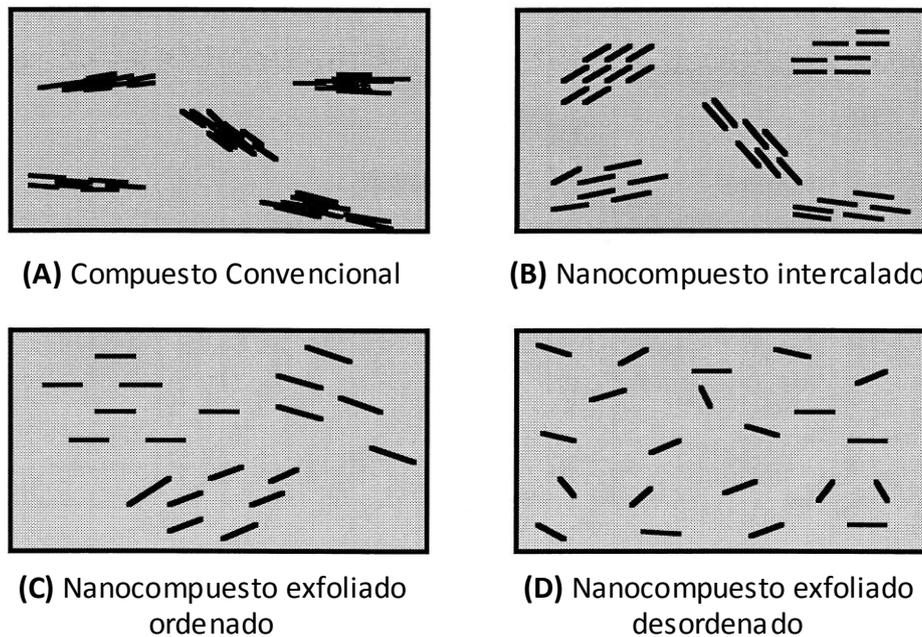


Figura 2.1.: Esquema de un compuesto convencional (A), un nanocompuesto intercalado, agrupado en tactoides (B), y nanocompuesto exfoliado ordenado (C) y desordenado (D).

La interacción entre la elevada área superficial de la arcilla y la matriz polimérica facilitarían la transferencia de carga a la fase refuerzo mejorando la resistencia y la tenacidad. La dispersión completa de las nanoláminas de arcilla en el polímero es deseable ya que se deduce que se optimizaría el número de elementos de refuerzo disponibles para llevar una carga aplicada y desviar las grietas. Los compuestos convencionales polímero-arcilla que contienen partículas micrométricas o mayores mejoran la rigidez pero sacrifican resistencia, elongación y tenacidad [Kinloch 1990]. Sin embargo, los nanocompuestos de arcilla exfoliados, tales como los alcanzados para los sistemas nylon 6, muestran mejoras en muchos aspectos de su comportamiento mecánico. La alta relación de aspecto (dimensión longitudinal/espesor) de las nanoláminas mejora propiedades que no son posibles en un compuesto con refuerzos de mayor escala.

Por otro lado, las láminas de arcilla impermeables constituyen un camino tortuoso para el permeante a través del nanocompuesto (Figura 2.2). La mejora de las propiedades barrera, resistencia química, reducida absorción de disolventes y retardo de llama de los nanocompuestos polímero-arcilla quedan determinadas por las vías de difusión obstaculizadas a través del nanocompuesto [LeBaron 1999].

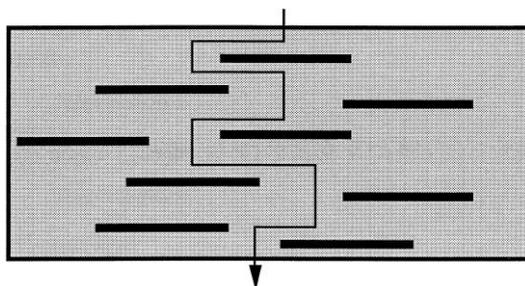


Figura 2.2: Difusión en zigzag a través de un camino tortuoso en un nanocompuesto epoxi-arcilla exfoliado [Azeez 2013].

2.2. Estructura de los silicatos laminares

Los silicatos laminares usados en la síntesis de nanocompuestos son minerales sintéticos o naturales, consistentes en láminas muy delgadas generalmente unidas entre sí por iones. Los silicatos laminares 2:1 o filosilicatos tienen una estructura consistente en el apilamiento de láminas en las que una capa octaédrica, formada por átomos de aluminio rodeados de ocho oxígenos cada uno, se sitúa entre dos capas tetraédricas formadas por átomos de silicio rodeados de cuatro átomos de oxígeno, de manera que las láminas comparten átomos de oxígeno formando la lámina 2:1, como se muestra en las Figuras 2.3 y 2.4 [Bailey 1980, Moore 1997, Ke 2005, Pavlidou 2008, Franco Urquiza 2009]. La sustitución isomórfica de parte de los cationes Al^{3+} por cationes Mg^{2+} da lugar a que las láminas queden cargadas negativamente, esta carga es compensada por iones Na^+ o Ca^{2+} , que se sitúan en el espacio interlaminar o “galería”.

La estructura descrita corresponde al grupo de las arcillas denominadas esmectitas. A este grupo pertenecen la montmorillonita, la saponita y la hectorita, cuya composición química se da en la Tabla 2.1 [Pavlidou 2008]. Las esmectitas consisten en apilamientos periódicos de láminas de aproximadamente 1 nm de espesor. Estas láminas se agrupan en paralelo formando tactoides con espesores entre 0.1-1 μm . En estado natural estas arcillas se disponen formando apilamientos compuestos por muchas láminas (tactoides) que a su vez se agrupan en agregados (Figura 2.5) [Becker 2005, Paul 2008].

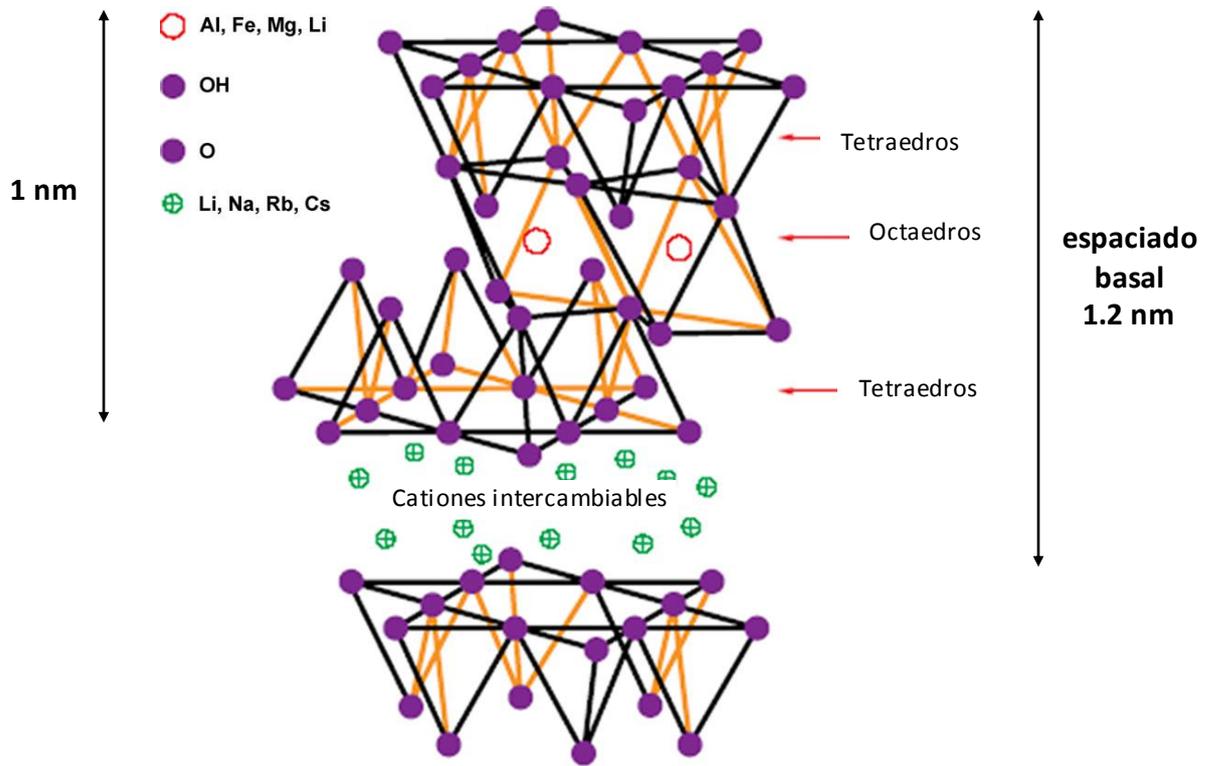


Figura 2.3: Estructura de un silicato laminar 2:1. Adaptado de [Pavlidou 2008].

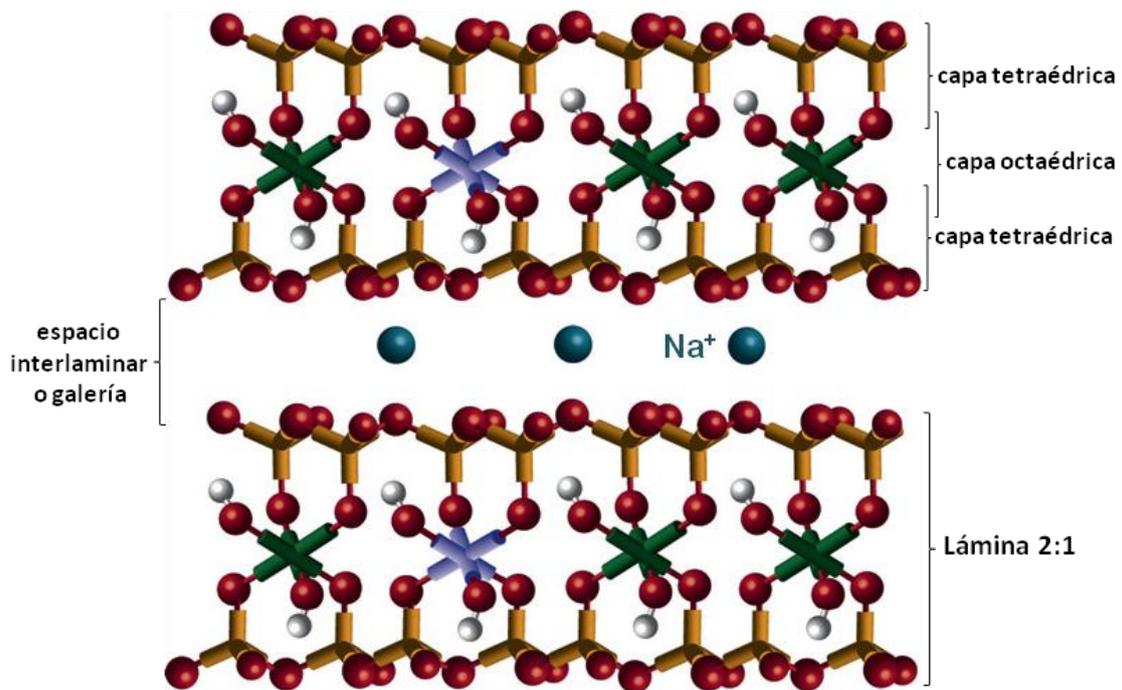


Figura 2.4: Estructura de la montmorillonita. Adaptado de [Paul 2008].

Tabla 2.1: Composición química de las esmectitas. M: catión monovalente; x: grado de sustitución isomórfica.

Filosilicato 2:1	Fórmula general
Montmorillonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

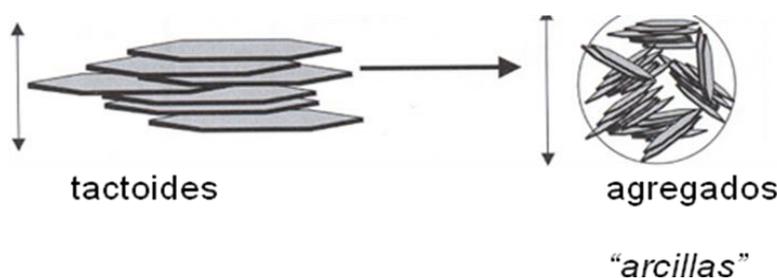


Figura 2.5: Disposición de las láminas de silicato en tactoides y agregados.

2.3. Silicatos laminares orgánicamente modificados

Como ya se ha mencionado en el apartado 2.1, la modificación superficial de las arcillas permite la creación de nuevos materiales, en concreto la preparación de nanocompuestos de matriz polimérica. Los silicatos laminares sin modificar son sólo miscibles con polímeros hidrofílicos. Con el fin de hacerlos miscibles con otros polímeros deben intercambiarse los iones alcalinos o alcalinotérreos situados en las galerías entre láminas por cationes orgánicos surfactantes [Le Baron 1999, Betega de Paiva 2008, Paul 2008, Pavlidou 2008, Chiu 2014, Kotal 2015].

Las sales de alquilamonio cuaternarias son surfactantes catiónicos que constituyen el compuesto orgánico más empleado en la preparación de organoarcillas. Se preparan generalmente en disolución por reacción de intercambio catiónico o por reacción en estado sólido, por alquilación completa de amoníaco o de aminas, así se puede conseguir fácilmente a través de estas reacciones de intercambio iónico hacer la arcilla organofílica [Pavlidou 2008]. En principio, los iones de alquilamonio cuaternario serían preferidos a los iones de alquilamonio primario, ya que la hidrólisis (equilibrio

alquilamonio/alquilamina) está ausente, y la formación y desorción de alquilamina libre se reduce fuertemente ($\text{RNH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{RNH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$).

Aunque las sales de amonio cuaternario son los compuestos más utilizados, también se han empleado otros modificadores como sales con cationes alquifosfonio o alquilsulfonio [Hedley 2007, Patel 2007, Betega de Paiva 2008, Calderon 2008, Pavlidou 2008].

Para que se produzca el intercambio de cationes en las galerías es necesario hinchar el silicato en agua produciéndose la hidratación de los cationes monovalentes que es un proceso exotérmico. Los cationes, que no están unidos covalentemente a la estructura, se reemplazan fácilmente por otros átomos o moléculas cargados positivamente para compensar el exceso de carga negativa generado en las láminas, como consecuencia de la sustitución isomórfica de parte de los cationes Al^{3+} por cationes Mg^{2+} . Los cationes orgánicos, tales como los alquilamonio, disminuyen la energía superficial del silicato y mejoran la humectación de este con el polímero [Giannelis 1996, Pavlidou 2008]. Las largas cadenas orgánicas del surfactante cargadas positivamente en un extremo se unen a la superficie de las láminas de arcilla cargadas negativamente aumentando la distancia interlaminar. Esto hace posible que especies orgánicas como polímeros o prepolímeros puedan difundirse entre las láminas del silicato y eventualmente separarlas. A veces los cationes alquilamonio pueden aportar grupos funcionales que reaccionen con el polímero o iniciar la polimerización de los monómeros que formarán la matriz del nanocompuesto.

El exceso de carga negativa de los silicatos laminares y su capacidad de intercambio iónico puede cuantificarse por una propiedad específica llamada capacidad de intercambio catiónico, CIC, que es la clave para la modificación orgánica del silicato. Se expresa en miliequivalentes/gramo [Becker 2005, Ke 2005, Pavlidou 2008]. Este factor depende de la naturaleza de la arcilla y de las sustituciones isomórficas en las capas tetraédricas y octaédricas. Montmorillonitas de diferente origen muestran valores de CIC que van desde 0.9 a 1.2 mequiv./g. La carga varía de una capa a otra por lo que debe considerarse como un valor medio sobre el conjunto del cristal. En base a la CIC de la arcilla, el contenido de modificador en la misma es del 35-45%, lo que se determina por la diferencia de pesada de la organoarcilla a través de la ignición de la misma a 1000°C antes y después del calentamiento [Kornmann 2001, Pavlidou 2008].

En general, cuanto mayor sea la longitud de las cadenas del modificador orgánico y mayor sea la densidad de carga de la arcilla, más se verán forzadas las láminas a separarse, ya que estos dos parámetros contribuyen a aumentar el volumen ocupado en la galería. Sin embargo, la distancia interlaminar también depende de la forma en

que se organizan las cadenas orgánicas del modificador en las galerías [Vaia 1994, LeBaron 1999, Alexandre 2000, Kornmann 2001, Pavlidou 2008, Zhang 2008].

Dependiendo de la densidad de carga de la arcilla los iones amonio pueden disponerse paralelos a la superficie de la arcilla como una monocapa (Figura 2.6a), una bicapa lateral (Figura 2.6b), o inclinados hacia el interior de la galería formando monocapas (Figura 2.6c). Para densidades de carga muy elevadas, los grandes iones surfactantes pueden adoptar una orientación de bicapa lipídica en las galerías tipo parafina inclinada como se muestra en la Figura 2.6d y 2.6e [Vaia 1994]. Como la carga negativa se origina en la capa de silicato, la cabeza o grupo positivo del alquilamonio se sitúa preferentemente en la superficie de la lámina dejando las largas cadenas orgánicas dirigidas hacia el interior de la galería. Mediante difracción de rayos X se puede deducir cómo los cationes alquilamonio contribuyen a aumentar el espaciado interlaminar del silicato, lo cual será función de la densidad de empaquetamiento y de la longitud de las cadenas de modificador orgánico.

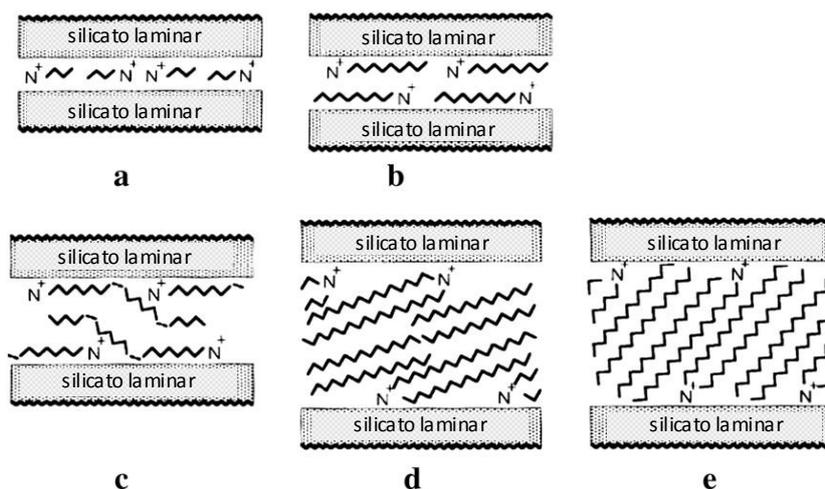


Figura 2.6: Orientación de los iones alquilamonio en las galerías del silicato laminar: (a) monocapa, (b) bicapa, (c) capas trimoleculares, (d) y (e) disposición tipo parafina.

Resumiendo, hay dos características principales de los silicatos laminares en este tipo de nanocompuestos: por un lado, la alta relación de aspecto de las nanoláminas y la posibilidad de dispersarse en capas individuales, y por otro lado, la capacidad de compatibilizar su superficie química con la de un polímero a través de reacciones de intercambio catiónico entre iones orgánicos e inorgánicos.

2.4. Matrices termoestables: termoestables epoxi

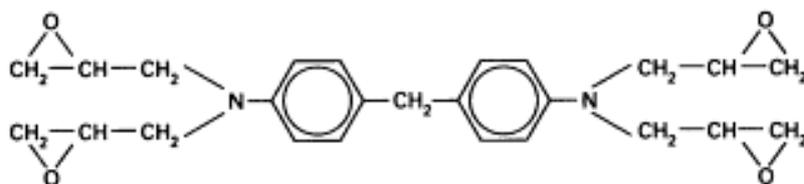
Los polímeros termoestables o termofijos se sintetizan a partir de monómeros polifuncionales utilizando agentes de entrecruzamiento que dan lugar a una red de enlaces covalentes y originan redes entrecruzadas tridimensionales. Estas estructuras mantienen a las cadenas firmemente unidas entre sí por enlaces covalentes y no permiten su desplazamiento individual, por ello, los polímeros que originan no funden ni fluyen, una vez formados no se puede alterar su forma calentándolos, por lo tanto no pueden refundirse como los termoplásticos y no pueden reutilizarse o reciclarse. Al no poderse transformar una vez formados la reacción de obtención denominada curado se completa en el molde en el que se le vaya a dar la forma definitiva [Pascault 2002, Pascault 2010].

La química de las resinas epoxi está basada en la capacidad del grupo epoxi para reaccionar con un amplio rango de otros grupos orgánicos y efectuar enlaces cruzados sin la aparición de un producto condensado [Pascault 2002, Pascault 2010]. Las resinas pueden ser difuncionales o polifuncionales en términos del grupo epoxi, y pueden estar basadas en estructuras alifáticas o estructuras aromáticas. Las resinas basadas en material alifático son frecuentemente la base de los adhesivos o los sistemas de recubrimiento, donde su flexibilidad mejorada es ventajosa y su curado se da a temperatura ambiente. En general las resinas aromáticas forman polímeros termoestables con superiores prestaciones y se utilizan como matrices de materiales compuestos. En este caso la temperatura de curado es elevada.

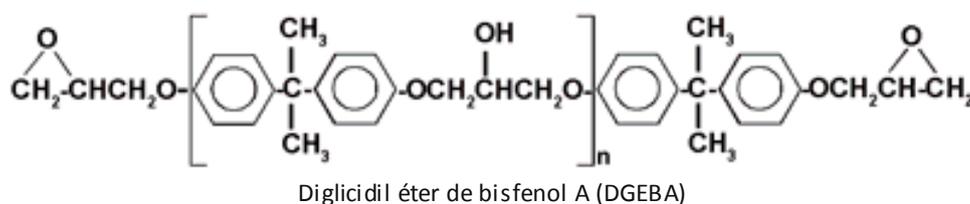
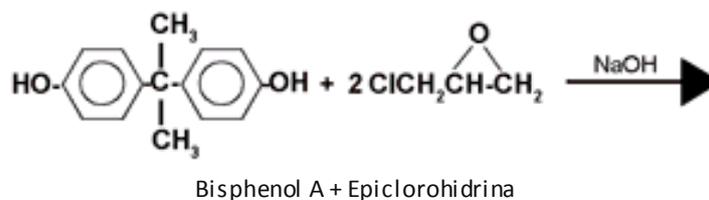
Las resinas base más comunes son la DGEBA, diglicidil éter de bisfenol A, y la TGMDA, tetraglicidil metileno dianilina (Figura 2.7a). Estas resinas son altamente aromáticas con diferentes grados de funcionalidad. Los agentes de curado son normalmente anhídridos difuncionales o aminas. La dureza de los termoestables epoxídicos es superior a la de los termoestables de poliéster insaturado y pueden operar a temperaturas más altas. Las resinas epoxi tienen buena adherencia a muchos sustratos, baja contracción durante el curado y son especialmente resistentes a los ataques de álcalis. Esto permite moldeos de alta calidad con buena tolerancia dimensional. Las resinas epoxi se caracterizan por tener una baja contracción en el curado, un buen comportamiento a temperatura elevada, hasta 180°C, y una buena resistencia a los agentes químicos [Pascault 2002, Pascault 2010].

La resina epoxi basada en Bisfenol A, DGEBA, es de las más empleadas. Se elabora por una reacción de condensación de bisfenol A con epiclorohidrina en presencia de hidróxido sódico (Figura 2.7b). Este producto de reacción formado es el prepolímero

que se entrecruza en una segunda etapa mediante una reacción de curado o endurecimiento con un agente adecuado, el endurecedor, que se mezcla con el prepolímero. Como agente de curado, las aminas alifáticas se usan para sistemas que curan a baja temperatura (adhesivos, revestimientos, etc.), y las diaminas aromáticas, que curan a elevadas temperaturas, para materiales compuestos [Turi 1981, Horta 1991, Smith 1993, Pascault 2002, Pascault 2010, Miravete 2007].



(a) Resina epoxi tetrafuncional: tetraglicídico metileno dianilina, TGMDA



(b) Reacción de formación de DGEBA

Figura 2.7: Estructura molecular de TGMDA (a), reacción de formación de DGEBA (b).

La resina epoxi de bisfenol A forma termoestables con menor densidad de entrecruzamiento que la tetrafuncional, esto implica que el módulo y la T_g de la resina bifuncional (Bisfenol A) son más bajos. Además las propiedades mecánicas también se ven reducidas. Sin embargo, el termoestable epoxídico de base diglicídil éter de bisfenol A tiene una mayor deformación a rotura y también menor absorción de agua. Como agente de curado o endurecedor se suelen emplear poliaminas o polianhídridos [Pascault 2002, Pascault 2010].

En el caso en el que el endurecedor sea una poliamina la reacción de curado implica la reacción de grupos epoxi con aminas primarias y secundarias. El anillo epoxi reacciona con un hidrógeno amino (Figura 2.8). Normalmente, cuando la concentración de grupos epoxi es igual o menor a la de grupos amino, no tienen lugar reacciones laterales. La reactividad de la amina aumenta con su carácter nucleófilo: alifático > cicloalifático > aromático.

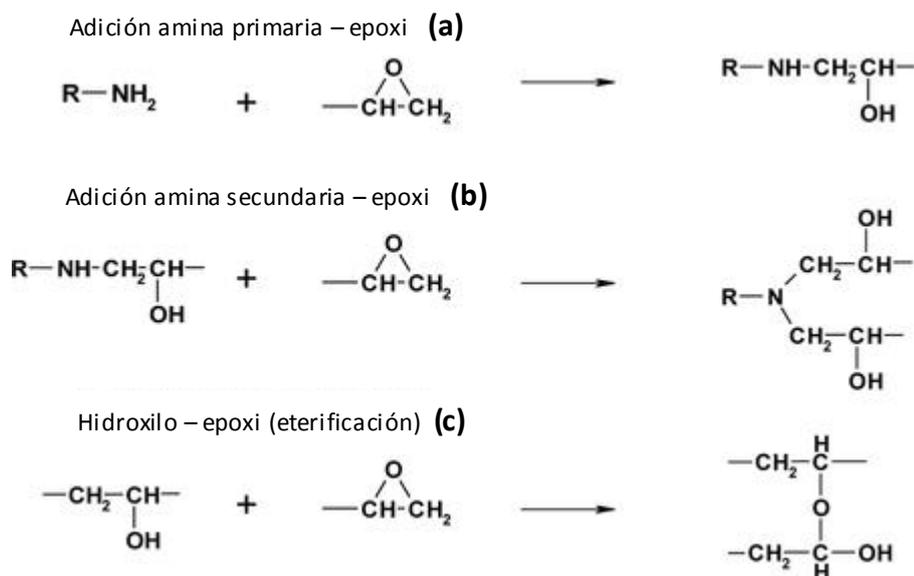


Figura 2.8: Reacción de poliadición epoxi-amina primaria (a), epoxi-amina secundaria (b), y reacción de eterificación (c).

Los dos hidrógenos amino tienen inicialmente la misma reactividad, pero una vez que el primero ha reaccionado, la amina secundaria formada es menos reactiva. Para aminas aromáticas, la reactividad de la amina secundaria puede ser de dos a cinco veces menor que la de la primaria. Este cambio en la reactividad es llamado efecto de sustitución [Pascault 2002, Pascault 2010].

Los grupos hidroxilo, como los OH formados en la reacción de adición, catalizan la reacción a través de la formación de un complejo trimolecular que facilita el ataque nucleófilo del grupo amino. Como se generan continuamente alcoholes secundarios, la reacción epoxi-amina se autocataliza (Figura 2.9).

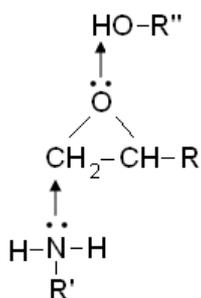


Figura 2.9: Complejo trimolecular amina-epoxi-hidroxilo.

Cuando hay un exceso de grupos epoxi o cuando los grupos amino secundarios tienen menor reactividad, una tercera reacción puede competir con las dos anteriores, la reacción epoxi-hidroxilo (eterificación) (Figura 2.8c), que modifica la estequiometría inicial basada en la relación epoxi e hidrógeno amino.

En la Figura 2.10 se muestra un esquema de la formación de la red epoxi estequiométrica mediante la reacción de curado.

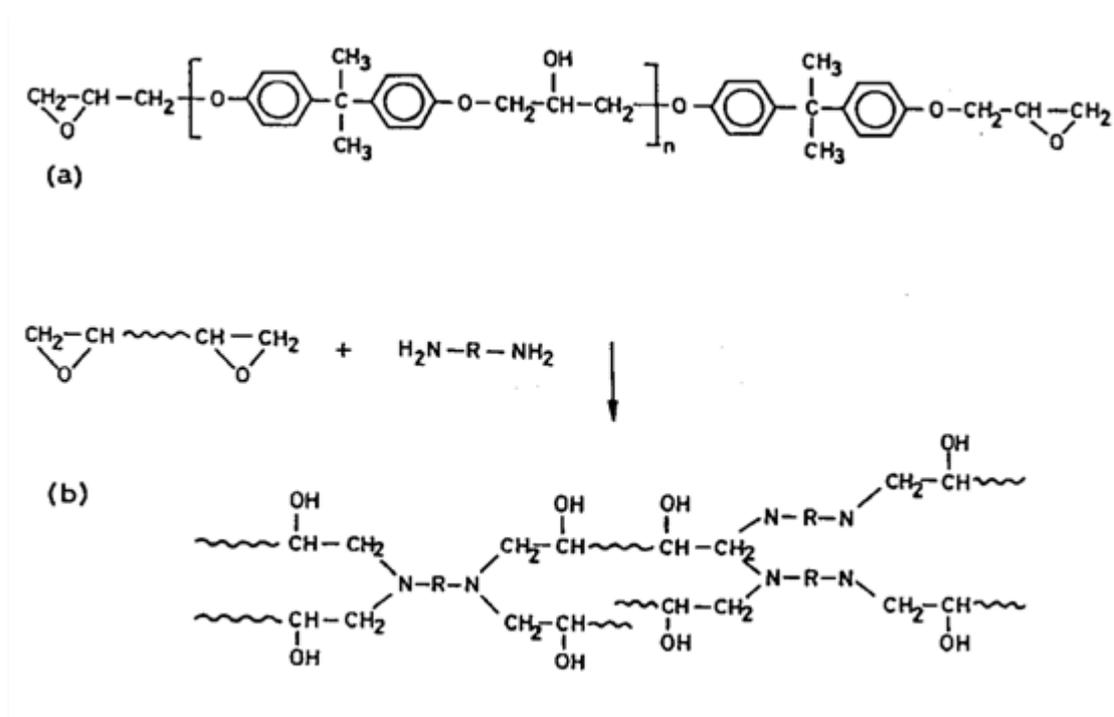


Figura 2.10: Reticulación (curado) de una resina epoxi con una diamina. (a) prepolimero DGEBA. (b) Estructura reticulada del termoestable epoxídico.

2.5. Estructura de los nanocompuestos

La mezcla de un polímero y un silicato no forma un nanocompuesto necesariamente. Cuando los polímeros son incapaces de intercalarse entre las láminas de arcilla, las propiedades de los compuestos obtenidos están en el rango de los microcompuestos convencionales (ver Figura 2.1). La débil atracción entre componentes orgánicos e inorgánicos en estos sistemas inmiscibles conduce a propiedades mecánicas relativamente pobres. Además, la aglomeración de partículas tiende a reducir la resistencia y producir materiales más débiles [Kinloch 1990].

La estructura en la que las capas de arcilla se separan unas de otras y se dispersan individualmente es la más deseada, sin embargo esta morfología no se alcanza frecuentemente y son comunes diferentes grados de dispersión dependiendo del método de preparación y la naturaleza de los componentes usados, incluyendo matriz polimérica, silicato laminar y catión orgánico modificador [Paul 2008, Pavlidou 2008].

La literatura se refiere a tres tipos de morfologías: inmisible o agregada (compuestos convencionales o microcompuestos), intercalada, y exfoliada. Estas se ilustran en la Figura 2.11.

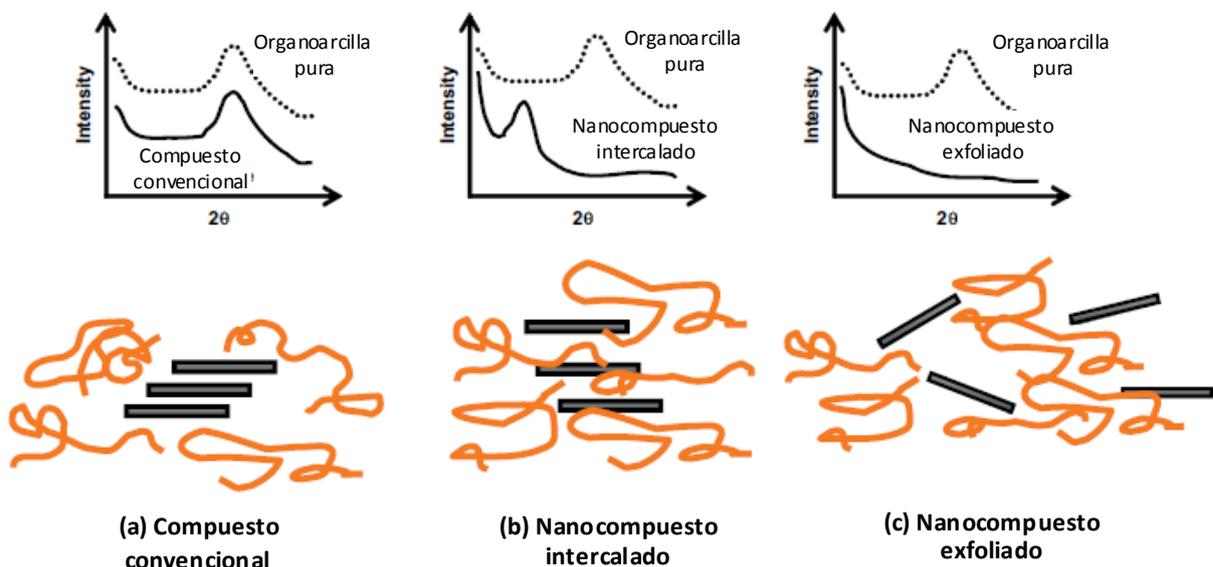


Figura 2.11: Diferentes estados de dispersión de una organoarcilla en un polímero junto con los espectros de DRX correspondientes, para un compuesto convencional (a), nanocompuesto intercalado (b) y exfoliado (c). Adaptada de [Paul 2008].

En el primer caso (agregado), las láminas de arcilla forman agregados de manera similar a como se encontraban en el polvo, sin producirse la separación entre capas.

Las estructuras intercaladas se forman cuando una (o a veces varias) cadenas poliméricas se intercalan entre las capas de silicato. Como resultado se obtiene una estructura ordenada en multicapas alternantes de polímero y silicato, con una distancia de repetición entre ellas. La intercalación de polímero provoca separación entre láminas de entre 20-30 Å (Figuras 2.11 y 2.12) [Giannelis 1996, LeBaron 1999, Alexandre 2000, Chin 2001, Pavlidou 2008].

Por otro lado, las estructuras exfoliadas o delaminadas se obtienen cuando las láminas de arcilla se separan bien unas de otras. En este caso, la separación de láminas producida por el polímero es de 60-80 Å o superior (Figuras 2.11 y 2.12) [Giannelis 1996, LeBaron 1999, Alexandre 2000, Chin 2001, Pavlidou 2008]. No sólo es deseable la exfoliación, sino una dispersión homogénea de las nanoláminas en la matriz polimérica (Figura 2.1).

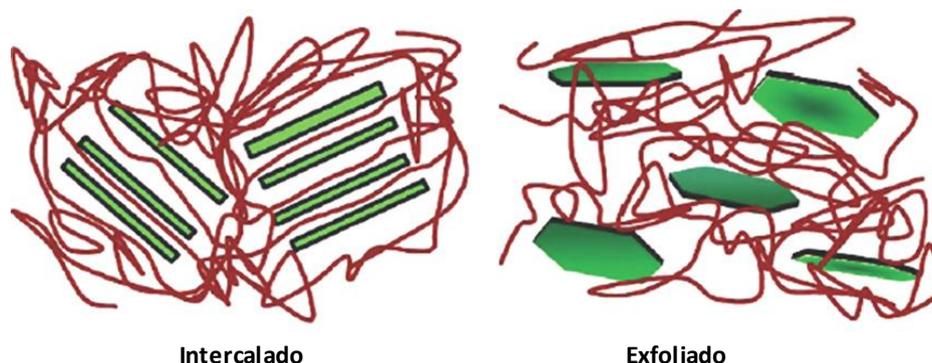


Figura 2.12: Intercalación de las cadenas poliméricas entre las láminas de silicato en un nanocompuesto intercalado y exfoliado [Pavlidou 2008].

La configuración exfoliada es de especial interés ya que maximiza la interacción polímero arcilla haciendo que toda la superficie de las capas esté disponible para el polímero. Esto debería llevar a cambios importantes en las propiedades físicas y mecánicas. La completa dispersión de las nanoláminas de arcilla en un polímero optimiza el número disponible de elementos de refuerzo para soportar una carga aplicada y desviar grietas. El acoplamiento entre la gran área superficial de la arcilla y la matriz polimérica facilita la transferencia de carga de la matriz a la fase refuerzo, permitiendo mejoras en las propiedades mecánicas [Le Baron 1999, Becker 2005, Paul 2008, Pavlidou 2008, Hutchinson 2013, Kotal 2015]. Sin embargo no es fácil alcanzar la

exfoliación completa, por lo que muchos nanocompuestos muestran una estructura intercalada o mixta intercalada-exfoliada [Becker 2005, Pavlidou 2008].

Generalmente se usan dos técnicas complementarias para caracterizar la estructura de los nanocompuestos, la difracción de rayos X, DRX, y la microscopía electrónica de transmisión, TEM. DRX es la técnica más empleada debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Las organoarcillas presenta un pico característico en el difractograma de RX (Figura 2.11) que indica la separación entre sus láminas y se determina mediante la ley de Bragg: $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$, donde λ corresponde a la longitud de onda de la radiación utilizada, d es el espaciado interlaminar y θ es el ángulo de difracción [Messersmith 1994, Alexandre 2000]. La posición, forma e intensidad de las reflexiones basales de los planos del silicato permiten la identificación de la estructura. A través de los cambios en la forma e intensidad de los picos de difracción se puede obtener información adicional: para sistemas más desordenados se obtienen picos más anchos y menos intensos que para sistemas más ordenados.

En el caso de una mezcla de agregado polímero/organoarcilla, la estructura del silicato no se ve afectada y por tanto las características de las reflexiones basales de la arcilla no cambian. En el análisis por difracción de rayos X del microcompuesto se observa el mismo resultado que para la arcilla en polvo, sin desplazamientos de la distancia interplanar (Figura 2.11a).

Por otro lado, en el caso de nanocompuestos intercalados, el análisis por difracción de rayos X del nanocompuesto muestra un pico a menores ángulos que en la organoarcilla, indicando que los espaciados entre láminas son mayores. La observación de este pico indica la presencia de tactoides en el nanocompuesto y que este no está totalmente exfoliado, pero el desplazamiento del pico indica que las galerías se han expandido, por lo que se asume que las cadenas de polímero han entrado o se han intercalado en las galerías (Figura 2.11b).

Por el contrario, la mayor separación entre láminas en la estructura exfoliada interrumpe el apilamiento de las capas, por lo que no son visibles picos de difracción debido a una separación mucho mayor entre capas (superior a 6 nm en el caso de estructuras exfoliadas ordenadas), o porque las láminas exfoliadas no presenta orden (Figura 2.11c) [Becker 2005, Paul 2008, Pavlidou 2008].

Mediante DRX, no podemos obtener información acerca de la distribución espacial de las láminas de silicato o de alguna heterogeneidad en la estructura del nanocompuesto, por lo que las conclusiones referentes al mecanismo de formación del nanocompuesto y su estructura no pueden basarse solamente en esta técnica. La microscopía electrónica de transmisión, TEM, supone una técnica complementaria que permite conocer cualitativamente la estructura interna y puede aportar información

directamente de un espacio real, en un área localizada, sobre la morfología y defectos estructurales. La combinación de ambas técnicas, DRX y TEM, proporcionan una representación más exacta de la morfología de los nanocompuestos polímero-arcilla.

Dado que las capas de silicato se componen de elementos más pesados (Al, Si y O) que los que forman la matriz (C, H y N), éstas aparecen de un color más oscuro en las imágenes obtenidas lo que permite cuantificar su distribución y tamaño. Por tanto, cuando se forma el silicato, la sección transversal de las láminas se ven como líneas oscuras que miden 1 nm de espesor (Figura 2.13). TEM permite el estudio de una muy pequeña área de muestra, lo que supone un problema si el material no es homogéneo. Pueden tomarse muestras de diferentes secciones para obtener una imagen más completa de la morfología general.

La Figura 2.13 muestra unas micrografías de TEM en las que aparecen las diferencias entre un nanocompuesto agregado o inmisible (Figura 2.13a), con morfología intercalada (Figura 2.13b) y con morfología exfoliada (Figura 2.13c).

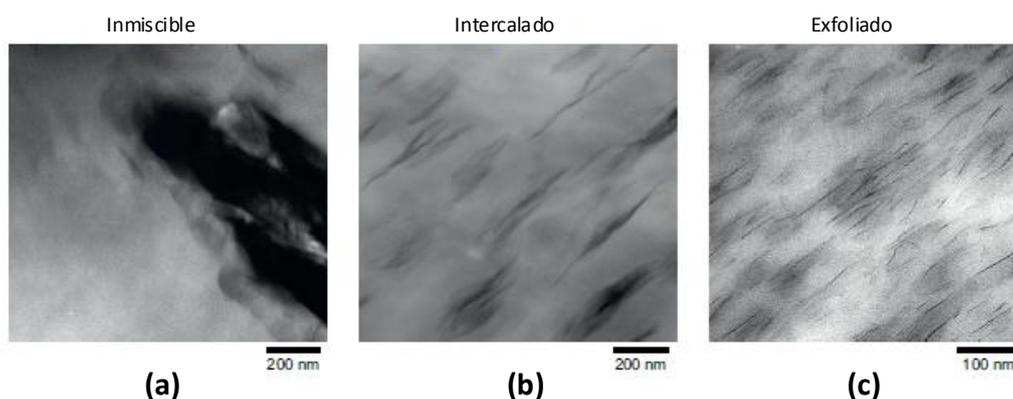


Figura 2.13: Micrografías de TEM para diferentes estados de dispersión de una organoarcilla en un polímero: (a) inmisible, (b) intercalado y (c) exfoliado. Adaptada de [Paul 2008].

2.6. Métodos de obtención de los nanocompuestos

Entre los métodos de preparación de nanocompuestos poliméricos de silicatos laminares destacan tres grupos principales de acuerdo con los materiales de partida y técnicas de procesamiento [Alexandre 2000, Ray 2003, Pavlidou 2008, Utraki 2008]:

- *Intercalación de polímero o prepolímero desde una disolución:* se basa en un sistema de disolvente en el que el polímero o prepolímero es soluble y el silicato puede hincharse. En primer lugar ocurre el hinchamiento del silicato en el disolvente, como agua, tolueno o cloroformo. Cuando se mezclan las disoluciones de polímero y silicato, las cadenas poliméricas se intercalan y

desplazan el disolvente que hay entre láminas en el silicato. Al eliminar el disolvente permanece la estructura intercalada, obteniendo el nanocompuesto polimérico de silicato laminar.

- *Polimerización intercalativa in situ*: En este método el silicato laminar se hincha en el monómero líquido o en una disolución de monómero, así la formación del polímero puede ocurrir entre las capas intercaladas. La polimerización puede iniciarse tanto por calor como por radiación, por la difusión de un iniciador adecuado, un iniciador orgánico o por un catalizador fijado por intercambio catiónico dentro de las láminas antes de haberse hinchado. Este proceso fue el utilizado en la síntesis de nanocompuestos poliméricos de nylon 6 [Usuki 1993, Okada 1995], y será el empleado en la síntesis de muestras de este trabajo.
- *Intercalación en fundido*: consiste en dispersar el silicato laminar orgánicamente modificado y el polímero en estado líquido por encima de la temperatura de reblandecimiento de éste ($T > T_{\text{fusión}}$ si es cristalino y $T > T_g$ si es amorfo). Este método presenta ventajas respecto a los anteriores, como la ausencia de disolventes orgánicos que lo hace más favorable ambientalmente, la compatibilidad con procesos industriales como la extrusión o el moldeo por inyección, también permite el uso de polímeros que no eran adecuados en los métodos anteriores [Ray 2003].

De todos estos métodos, el más relevante para la formación de nanocompuestos epoxi-silicato laminar es el correspondiente a la polimerización intercalativa in situ. Para los nanocompuestos de termoestables el método más establecido incluye la preintercalación del silicato por la resina durante un período de tiempo y posterior adición de la amina o agente de curado, seguido después de la iniciación de la reacción de curado a la temperatura seleccionada.

En la Figura 2.14 se muestra el diagrama de flujo del proceso de formación de un nanocompuesto para la mayoría de sistemas epoxi [Alexandre 2000, Ray 2003].

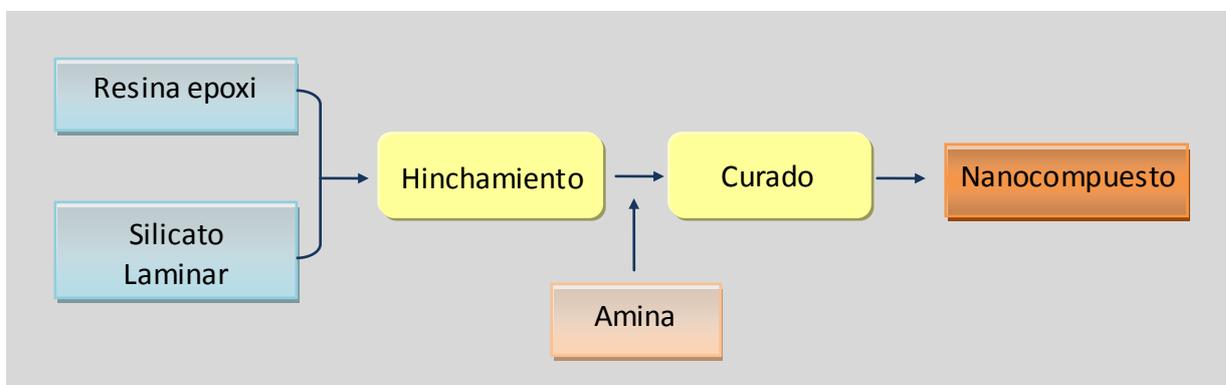


Figura 2.14: Diagrama de flujo para la obtención de un nanocompuesto de matriz epoxi.

Capítulo 3

Experimental: Materiales, Preparación de muestras y Técnicas

3.1. Materiales

A continuación se detallan las características de todos los materiales que se han empleado en el presente trabajo:

Resina epoxi

Para preparar los nanocompuestos se ha utilizado una resina epoxi basada en el monómero diglicidil éter de bisfenol A, conocido como DGEBA, obtenido como producto de la reacción del bisfenol A con la epiclorohidrina, cuya estructura molecular se muestra en la Figura 3.1.

El monómero epoxi o prepolímero, DGEBA, fue suministrado por Uneco S.A. (España) con el nombre comercial de Araldit F. El peso molecular promedio en número de los diferentes lotes de resina empleados fueron $\bar{M}_n = 380 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\bar{M}_n = 396 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, los cuales se obtuvieron por valoración química de grupos terminales según el método descrito en la norma INTA 170402. Se presenta en forma de líquido viscoso transparente, su densidad es de $1.17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y su viscosidad de 9000 a 13000 mPa·s.

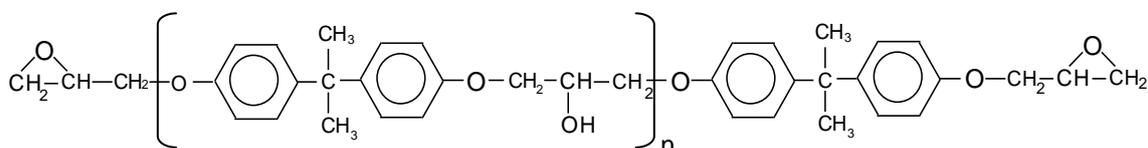


Figura 3.1: Estructura molecular del DGEBA ($n \sim 0$).

Agente de curado

El agente de curado empleado ha sido una diamina aromática, 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM), suministrada por Sigma-Aldrich Chemical Co. (España). Tiene color amarillo claro y se presenta en forma de escamas. Su punto de fusión es de 88°C , tiene una pureza del 97% y una densidad relativa de $1.150 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Su estructura molecular se detalla en la Figura 3.2.

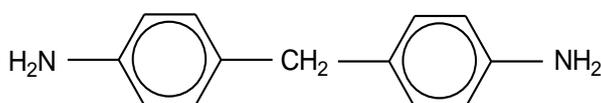


Figura 3.2: Estructura molecular del DDM.

Montmorillonitas

Se han empleado diferentes montmorillonitas orgánicamente modificadas con distintos cationes alquilamonio. Las montmorillonitas orgánicamente modificadas: Cloisita 93A (C93A), Cloisita 30B (C30B), Cloisita 10A (C10A), Cloisita 15A (C15A), Cloisita 20A (C20A) fueron suministradas por Southern Clay Products, Inc. (Gonzales, TX). Se utilizó además una montmorillonita de nombre Nanomer I.30E de Nanocor Inc. suministrada por Sigma-Aldrich Chemical Co. (España).

Las características de las organoarcillas: estructura del catión alquilamonio, densidad y capacidad de intercambio catiónico (CIC) aparecen en la tabla 3.1 y han sido suministradas por el fabricante.

Los cationes alquilamonio de las cloisitas llevan una o dos cadenas alquílicas reseñadas como T o HT, del inglés Tallow o Hydrogenated Tallow (ver Tabla 3.1). En todos los casos las cadenas tienen la misma longitud (65% C₁₈, 30% C₁₆, 5% C₁₄). Las cadenas T portan una insaturación mientras que las HT están hidrogenadas, es decir, son saturadas. La organoarcilla I.30E está modificada con cationes alquilamonio que llevan sólo un sustituyente alquílico de 18 átomos de carbono.

La CIC viene expresada en miliequivalentes por cada 100 gramos de silicato, y está relacionada con la cantidad de iones que son intercambiados entre los presentes en la zona interlaminar de la organoarcilla no modificada (Na⁺) y los que están en disolución para su modificación (alquilamonio). En la tabla 3.1 también aparecen los valores de espaciado interlaminar (d_{001}) que han sido determinados por nosotros mediante difracción de rayos X, como se explicará en el apartado 4.2.1. Esta distancia incluye el espesor de una lámina de silicato (~ 1nm) [Paul 2008] más el espacio que queda entre dos de ellas. Estos valores de d_{001} difieren en menos de un 8% respecto a los valores proporcionados por el suministrador.

La distribución de tamaños para las cloisitas es la siguiente:

- un 90% en volumen de las partículas es menor de 13 μm
- un 50% en volumen de las partículas es menor de 6 μm
- un 10% en volumen de las partículas es menor de 2 μm

El contenido de humedad de las cloisitas es menor del 2%, poseen un 30-40% de modificador orgánico y todas ellas tienen un color blanco apagado.

Nanomer I.30E, del mismo color que las Cloisitas, tiene un contenido de humedad menor al 3%, un 25-30% de modificador orgánico y un tamaño de partícula de 8-10 μm .

Tabla 3.1: Características de las montmorillonitas orgánicamente modificadas.

Organoarcilla	Catión alquilamonio	Densidad $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	CIC meq/100 g	d_{001} nm
C93A	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	1.88	90	2.56
C30B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1.98	90	1.84
C10A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{HT} \end{array}$	1.90	125	1.89
C15A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	1.66	125	3.15
C20A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	1.77	95	2.54
I.30E	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{N}^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{37} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1.71	95	2.19

HT y T \approx 65% C₁₈, \approx 30% C₁₆ y \approx 5% C₁₄

Silano modificador de organoarcillas

El silano elegido para la modificación de las arcillas es un trimetoxisilano con un grupo epoxídico, en concreto el [2-(3,4-epoxiclohexil)etil] trimetoxisilano (Figura 3.3), suministrado igualmente por Sigma-Aldrich Chemical Co. (España). Presenta aspecto de líquido incoloro, un peso molecular de $246.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, una densidad de $1.065 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a 25°C y una pureza del 98%.

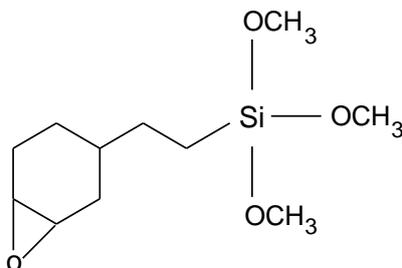


Figura 3.3: Estructura molecular del agente silano.

Termoplástico

Como polímero termoplástico en los sistemas ternarios se ha utilizado poli(metacrilato de bencilo), PBzMA, suministrado por Sigma-Aldrich Chemical Co. (España) (Figura 3.4). Se presenta en forma de polvo, con un peso molecular promedio $M_w \sim 1.00 \cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y una densidad de $1.179 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Posee una T_g de $\sim 66^\circ\text{C}$.

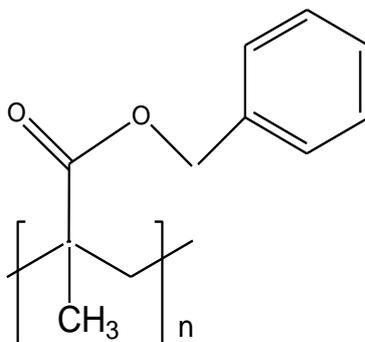


Figura 3.4: Estructura molecular de PBzMA.

Disolvente

Se ha empleado acetona químicamente pura de la marca Panreac, con una riqueza del 95.5% y 0.3% de agua, utilizada en la modificación de las organoarcillas con el agente silano.

Agente desmoldeante

Como agente desmoldeante se ha empleado un producto de nombre Frekote 44-NC suministrado por Loctite (España). Ya que las resinas epoxi tienen una gran capacidad adhesiva, este antiadherente se aplica en los moldes de aluminio antes de ser utilizados para el curado de las muestras en estufa a altas temperaturas.

3.2. Preparación de Muestras

En esta sección se describe la metodología seguida en la preparación de muestras de los diferentes sistemas estudiados.

3.2.1. Dispersiones DGEBA - organoarcilla

Con el fin de estudiar la posible reactividad del DGEBA con las organoarcillas en ausencia de agente entrecruzante, se prepararon dispersiones de un 6% de organoarcilla en prepolímero DGEBA. La mezcla se agitó en un agitador magnético a una temperatura de 80°C y 700 r.p.m. durante 18 horas. Se tomaron muestras en cápsulas de aluminio para calorimetría diferencial de barrido (DSC). Parte de ellas fueron directamente caracterizadas por DSC siendo sometidas a barridos de temperatura. Otra parte fue sometida en estufa a tratamientos térmicos para estudiar la reactividad DGEBA-arcilla en las mismas condiciones que serán utilizadas en el curado de las muestras (dos tramos isoterms: 2 horas a 120°C + 1 hora a 180°C). Posteriormente fueron también caracterizadas por DSC.

3.2.2. Nanocompuestos epoxi/organoarcilla estequiométricos

Las muestras epoxi/organoarcilla fueron preparadas para analizar la influencia de la concentración y tipo de organoarcilla sobre las propiedades de los nanocompuestos. Para ello:

1. Se prepararon nanocompuestos epoxi/C93A, variando la concentración de organoarcilla entre un 2% y un 12% en peso respecto al total de muestra preparada.
2. Se prepararon nanocompuestos de epoxi con un 4% en peso de las organoarcillas C10A, C15A, C20A, C30B e I.30E y con un 6% en peso de las organoarcillas C15A, C30B e I.30E.

En primer lugar se prepararon las dispersiones epoxi-arcilla por adición de la cantidad correspondiente de arcilla en polvo, según la composición que se desea obtener, sobre

el monómero epoxídico (DGEBA), mezclándose en un agitador magnético a 300 r.p.m. y 120°C durante 2 horas. Después de esto las dispersiones DGEBA-organoarcilla se muestran homogéneas en el microscopio de luz polarizada. A continuación las dispersiones se desgasificaron en estufa a vacío (~20 mbar) a una temperatura de 90°C durante un periodo de tiempo de 15-60 minutos (según su contenido de aire), con el fin de conseguir una mezcla libre de burbujas, ya que éstas dificultan en gran medida la obtención de probetas adecuadas para su posterior caracterización a través de las diferentes técnicas empleadas.

La siguiente etapa consistió en la adición del agente de curado (DDM) en una cantidad estequiométrica respecto a los grupos epoxi, es decir, dos moles de DGEBA por cada mol de DDM. La mezcla se realizó a 80°C (temperatura próxima a la de fusión de la amina) durante 5 minutos, con agitación a bajas revoluciones (80 r.p.m.) para evitar la aparición de burbujas. Finalmente, las dispersiones fueron sonicadas durante 2 minutos en un equipo ultrasónico de la marca Hielscher. Este proceso se realiza para favorecer la dispersión de las nanoláminas a la vez que desgasifica la muestra a través de la cavitación generada. El equipo dispone de un sonotrodo de 14 mm de diámetro fabricado en aleación de Titanio. Las condiciones de operación seleccionadas fueron de un 50% de amplitud y un ciclo o control de pulso de 0.5, esto es, 0.5 segundos de descarga, 0.5 segundos de pausa.

Una vez preparada la mezcla se tomó una pequeña parte (10 - 20 mg) para el estudio del curado por DSC. Esta toma de muestra se llevó a cabo en todos los sistemas preparados. Estas dispersiones fueron también empleadas como adhesivo en uniones de sustratos de aluminio.

Por último, las dispersiones se vertieron sobre moldes de aluminio atemperados dentro de un horno a una temperatura de 120°C y tratados previamente con el producto desmoldeante para evitar la adhesión del producto final sobre el mismo. El protocolo de curado seguido de acuerdo a trabajos previos [Prolongo 2010 (a), Sánchez-Cabezudo 2010] fue:

- 2 horas a 120°C
- 1 hora a 180°C (de las cuales media hora se invierte en elevar la temperatura)
- enfriamiento lento dentro del horno hasta temperatura ambiente.

Todo el proceso se realizó a presión atmosférica. Las muestras de epoxi no modificadas con organoarcillas se prepararon siguiendo el mismo protocolo descrito anteriormente. La Figura 3.5 muestra un esquema del proceso llevado a cabo en la obtención de los nanocompuestos.

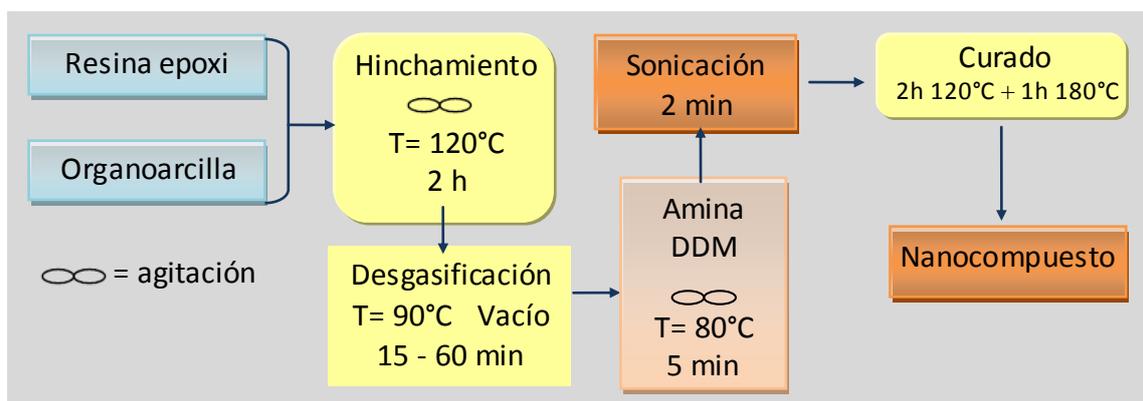


Figura 3.5: Esquema de la obtención de un nanocompuesto de matriz epoxi.

Para los curados en estufa se han empleado dos moldes diferentes para la obtención de muestras. Uno de ellos tiene una cavidad que permite obtener material de dimensiones $35 \times 73 \times 2 \text{ mm}^3$, mostrado en la Figura 3.6 junto con una muestra obtenida tras el curado en estufa. Una porción de estas muestras fue destinada para las medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), y Difracción de Rayos X (DRX).



Figura 3.6: Muestra obtenida en estufa y molde de aluminio.

Para conseguir probetas de dimensiones adecuadas para su caracterización por análisis térmico dinámico mecánico (DMTA), las muestras curadas se mecanizaron cortando probetas de dimensiones $35 \times 10 \text{ mm}^2$ con una cortadora de la marca Struers que posee un disco diamantado. El espesor de las probetas, de entre 1.5 y 2.0 mm, se consiguió a través del lijado manual de su superficie.

El segundo molde, mostrado en la Figura 3.7a, se ha utilizado para la obtención de probetas adecuadas para las medidas de esfuerzo a tracción en una máquina universal de ensayos. Las cavidades de los moldes permiten obtener en cada ciclo de curado siete probetas de dimensiones $10 \times 140 \times 2 \text{ mm}^3$. El posterior mecanizado del espesor se realizó mediante lijado manual, ya que en muchas ocasiones el espesor de las probetas rebasaba el valor adecuado, además para asegurar la homogeneidad dimensional en toda la longitud de la misma. La Figura 3.7b muestra las probetas obtenidas tras el curado.

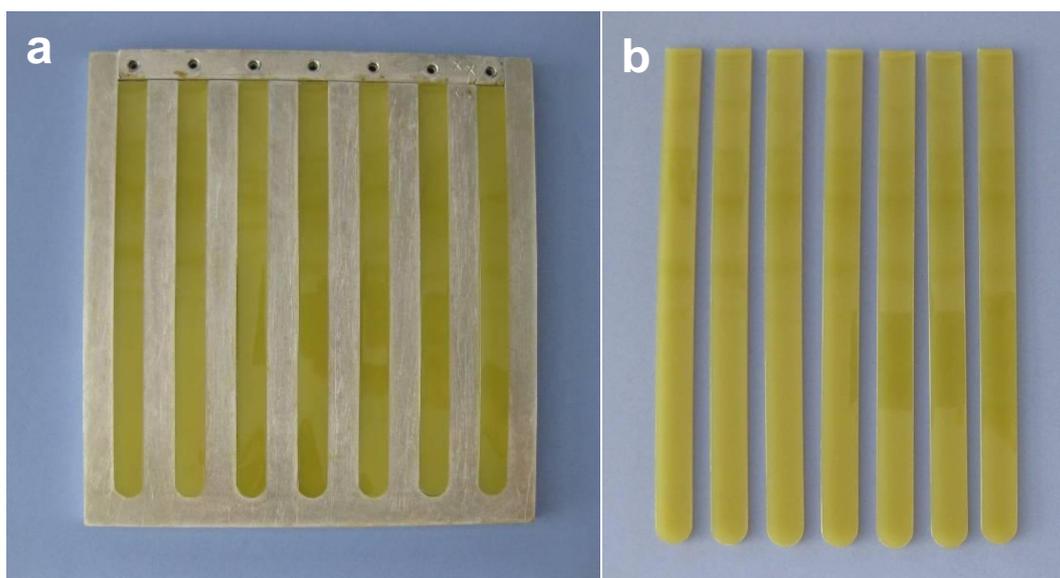


Figura 3.7: Molde de aluminio (a) y probetas (b) para ensayo mecánico a tracción.

En todos los sistemas que se describen a continuación se utilizaron los mismos moldes y se operó de igual modo en cuanto a la obtención de muestras y mecanizado de probetas para su medida.

3.2.3. Nanocompuestos epoxi/organoarcilla no estequiométricos

Con el fin de analizar los posibles efectos que los desequilibrios estequiométricos pueden causar en las propiedades del nanocompuesto, se prepararon muestras epoxi-organoarcilla no estequiométricas.

Para la elaboración de muestras se ha seguido el mismo procedimiento del apartado anterior, con la diferencia de que la estequiometría DGEBA-DDM se varió con una relación molar $r = \text{hidrógenos amino/grupos epoxi}$, de 0.85 a 1.15. Las composiciones preparadas para este tipo de muestras se citan en la Tabla 3.2:

Tabla 3.2. Relación de muestras no estequiométricas.

r = 0.85	r = 0.94	r = 1.15
Epoxi/0% Arcilla	Epoxi/0% Arcilla	Epoxi/0% Arcilla
Epoxi/6% C93A	Epoxi/6% C93A	Epoxi/6% C93A
Epoxi/6% C30B	Epoxi/6% C30B	Epoxi/6% C30B
Epoxi/6% I.30E	Epoxi/6% I.30E	Epoxi/6% I.30E

3.2.4. Nanocompuestos epoxi/organoarcilla modificada con agente Silano

En estos sistemas las organoarcillas fueron modificadas previamente con un agente silano (ver Figura 3.3) que contiene un grupo trimetoxisilano, el cual reacciona con los grupos hidroxilo presentes en las láminas del silicato. El agente silano contiene a su vez grupos epoxídicos susceptibles de reaccionar con la matriz epoxídica del nanocompuesto. La misión del agente silano es reforzar la interfase epoxi/organoarcilla, lo que en principio supone una contribución favorable a la mejora del comportamiento mecánico de estos sistemas respecto a los preparados en ausencia de agente silano [Kango 2013]. En la Figura 3.8 se muestra un esquema del anclaje de un agente silano sobre una organoarcilla. El contenido de agente silano se determinó como porcentaje en peso calculado respecto a la masa de arcilla de la muestra. Los sistemas que se han preparado son:

- DGEBA + DDM + 6% C30B + 2% SILANO
- DGEBA + DDM + 6% C30B + 8% SILANO
- DGEBA + DDM + 6% I.30E + 2% SILANO
- DGEBA + DDM + 6% I.30E + 8% SILANO

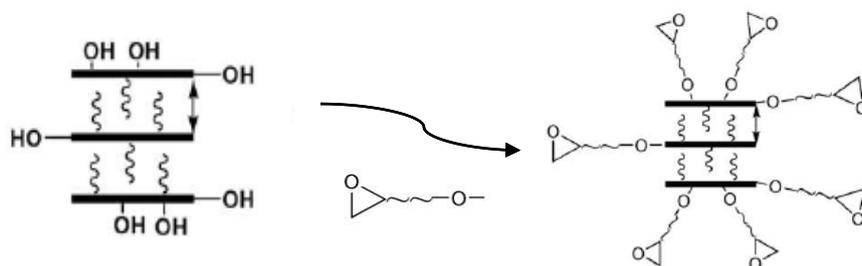


Figura 3.8: Esquema del anclaje de un agente silano en una organoarcilla.

El esquema mostrado en la Figura 3.9 muestra las etapas llevadas a cabo en esta síntesis. Como primer paso se realizó el hinchamiento de la arcilla a través de su

dispersión en acetona, a temperatura ambiente y una agitación constante de 300 r.p.m. durante dos horas en un matraz. Se obtuvo una dispersión de un color blanco apagado y opaca. A continuación y bajo las medidas de seguridad oportunas se añadió lentamente a la mezcla la cantidad correspondiente de silano en cada caso. El matraz se conectó a un refrigerante de reflujo para evitar la pérdida de disolvente y se agitó a una temperatura de 60°C durante 24 horas. Durante esta etapa los grupos metoxi del silano modificador se unen a los grupos OH presentes en las láminas de arcilla.

En el siguiente paso, se agregó esta dispersión al prepolímero DGEBA y se dejó evaporar la acetona, primero con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas y después a vacío en una estufa a 90°C durante 5 horas, lo que permitió a la vez desgasificar la mezcla. A medida que se evapora la acetona, la mezcla va pasando de un color amarillo claro y opaco a más oscuro y transparente. Por último y como en los casos anteriores, se añadió el agente entrecruzante a 80°C con una leve agitación hasta su completa disolución y se vertió la mezcla sobre moldes de aluminio tratados con desmoldeante para su curado en estufa (2 horas a 120°C y 1 hora a 180°C a presión atmosférica).

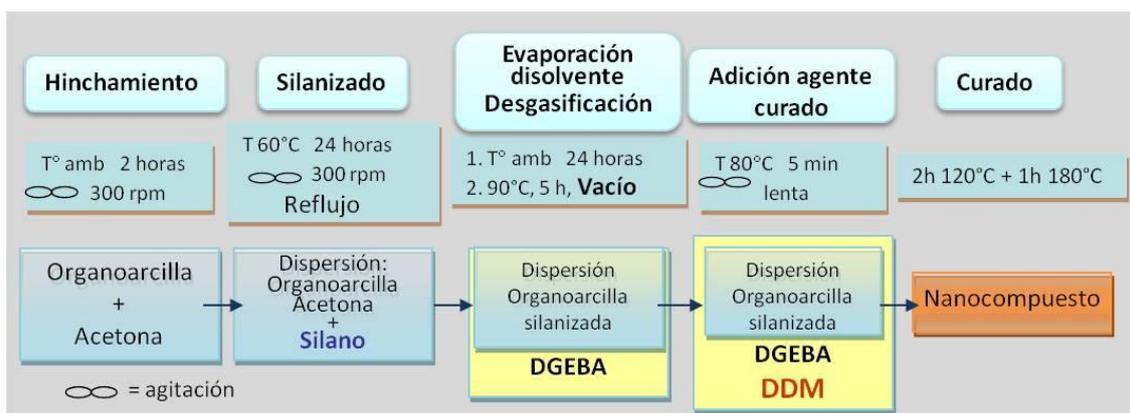


Figura 3.9: Esquema de la modificación de la organoarcilla con silano y obtención del nanocompuesto de matriz epoxi.

3.2.5. Nanocompuestos ternarios epoxi/PBzMA/organoarcilla

Para la preparación de estos sistemas previamente se disolvió el termoplástico PBzMA en el prepolímero DGEBA mediante agitación a 300 r.p.m. y una temperatura de 100°C. El tiempo empleado en esta etapa varió de 2 a 4 horas dependiendo de la cantidad de termoplástico añadida hasta observar su completa disolución. El contenido de termoplástico seleccionado fue 5%, 10% y 15% calculado como porcentaje en peso respecto a la masa de epoxi. Una vez conseguida una mezcla homogénea y totalmente transparente se incorporó la arcilla y se prolongaron las condiciones de agitación y temperatura durante una hora. A continuación la mezcla se desgasificó en estufa a

vacío y una temperatura de 100°C durante un tiempo que varió de 20 minutos a dos horas según la cantidad de aire contenida en la mezcla y la dificultad de eliminación debida a la alta viscosidad del medio. Finalmente se incorporó la diamina y se sometió la muestra a sonicación. El protocolo de curado fue de 2 horas a 120°C y 1 hora a 180°C a presión atmosférica.

Con el fin de analizar los resultados se han preparado también muestras binarias epoxi/PBzMA cuyas composiciones se detallan en la Tabla 3.3 junto a las de los sistemas ternarios epoxi/PBzMA/C93A.

Tabla 3.3: Relación de sistemas epoxi/PBzMA/organoarcilla preparados.

Contenido de PBzMA (%)	5	10	15
Nanocompuestos epoxi/organoarcilla	Epoxi / 0% arcilla	Epoxi / 0% arcilla	Epoxi / 0% arcilla
	Epoxi / 2% C93A	Epoxi / 2% C93A	Epoxi / 2% C93A
	Epoxi / 4% C93A	Epoxi / 4% C93A	Epoxi / 4% C93A

La obtención de muestras de PBzMA puro se llevó a cabo a través de la utilización de una prensa de platos metálicos y calefactables, donde uno de ellos está en una posición fija y el otro es móvil lo que permite aplicar presión en el molde situado entre ellos. Como molde se utilizaron dos placas de teflón. Sobre una de ellas se colocaron placas de aluminio de 2 mm de espesor formando un marco de manera que dejaban una cavidad con dimensiones de 10 x 35 x 2 mm. La otra placa de teflón se utilizó como tapa.

Tras rellenar la cavidad con PBzMA, se situó el montaje entre las placas calefactoras previamente calentadas a 120°C y se aplicó presión. Al cabo de una hora se retiró el montaje y se colocó más polímero para rellenar el volumen que había quedado libre debido a la fusión del termoplástico. Se mantuvo nuevamente con calor y presión durante otra hora. Este proceso se repitió una vez más y se dejó enfriar el montaje a temperatura ambiente, obteniendo una probeta de dimensiones adecuadas.

3.2.6. Absorción de agua de los sistemas epoxi, epoxi/organoarcilla y epoxi/organoarcilla/silano

Los sistemas que se citan a continuación fueron sometidos a un envejecimiento hidrotérmico con el fin de estudiar el efecto de la absorción de agua en las

propiedades termo-mecánicas de los mismos. Entre paréntesis aparece la notación que será empleada en el capítulo 8 para cada sistema.

- Epoxi puro (Epoxi)
- Epoxi / 6% C30B (Epoxi/C30B)
- Epoxi / 6% C30B / 2% Silano (Epoxi/C30B/2SIL)
- Epoxi / 6% C30B / 8% Silano (Epoxi/C30B/8SIL)
- Epoxi / 6% I.30E (Epoxi/I.30E)
- Epoxi / 6% I.30E / 2% Silano (Epoxi/I.30E/2SIL)
- Epoxi / 6% I.30E / 8% Silano (Epoxi/I.30E/8SIL)

Para realizar el estudio, estos sistemas se sumergieron en agua y fueron pesados periódicamente hasta que alcanzaron el equilibrio de hinchamiento.

Para minimizar el error en la determinación de la cantidad de agua absorbida en los materiales se sometieron al envejecimiento hidrotérmico dos probetas de cada sistema, llamadas Probeta 1 y Probeta 2. Para ello, dichas probetas fueron sumergidas en su totalidad en agua destilada en tubos de ensayo como muestra la Figura 3.10.



Figura 3.10: Probetas sumergidas en agua para el estudio del envejecimiento hidrotérmico.

A su vez, todos los tubos de ensayo que contenían las probetas fueron sumergidos en un baño con agua que permanecía a una temperatura constante de 30°C, como muestra la Figura 3.11. A lo largo del ensayo, todos los tubos permanecieron sumergidos por debajo del nivel de agua del baño, con el fin de mantener todas las probetas a una temperatura constante y controlada durante el tiempo que duró la experiencia. Como puede verse en la Figura 3.11, el baño tiene colocado un motor de agitación que a través de la recirculación del agua lo mantiene a una temperatura constante previamente establecida ($T = 30^{\circ}\text{C}$).

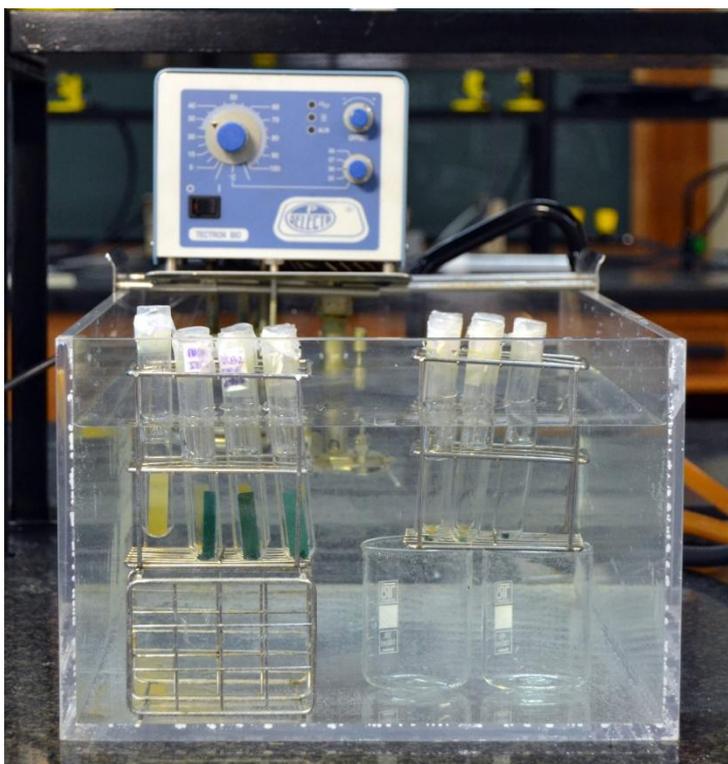


Figura 3.11: Baño de agua termostatzado a temperatura constante con las probetas sumergidas.

La determinación de la cantidad de agua absorbida por cada sistema, a través de la obtención de la masa final en el equilibrio, M_{∞} , se hizo gravimétricamente mediante la pesada periódica de cada probeta en una balanza de precisión Sartorius Basic con un error de ± 0.0005 mg.

Cada pesada fue realizada siguiendo el mismo procedimiento a fin de minimizar el error. En primer lugar se extraía la probeta del tubo de ensayo y se dejaba sobre un papel absorbente, el cual se doblaba encima de la probeta y se secaba el agua de la misma. Después se colocaba la probeta en una zona seca de papel y se volvía a doblar presionando levemente sobre la probeta y sobre los bordes de la misma para secar el

agua restante. Por último con ayuda de unas pinzas se depositaba sobre la balanza y se anotaba la masa obtenida. Después volvía a sumergirse en el correspondiente tubo de ensayo y en el baño. Este procedimiento se repetía con cada probeta, las cuales fueron siempre pesadas en el mismo orden y de manera que pasaran el menor tiempo posible fuera del agua, aproximadamente un minuto.

En una primera etapa, en la que la absorción de agua era más rápida, cada probeta fue pesada dos veces al día durante las dos primeras semanas, y durante las cinco semanas siguientes las probetas fueron pesadas una vez al día. Al comprobar que la masa de cada probeta no presentaba cambios en periodos de 24 horas, se espaciaron las pesadas en intervalos de tiempo de 48 horas. A partir de la décima semana, al no presentar las pesadas cambios significativos en los valores de la masa de las probetas se espaciaron más las medidas. Cuando se observó que la masa permanecía constante, incluso entre periodos de tiempo largos, se dio por finalizada la experiencia obteniendo la masa final en el equilibrio, M_{∞} .

3.3. Técnicas Experimentales

Este apartado está organizado en dos partes, en primer lugar se describen las técnicas utilizadas para la caracterización térmica y mecánica de los sistemas estudiados, en concreto se hará referencia a las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA) y ensayos de tracción. En segundo lugar se describen las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), utilizadas para la caracterización morfológica de sistemas que contienen organoarcillas (DRX, SEM y TEM) y modificador termoplástico (DRX y SEM).

3.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, DSC (Differential Scanning Calorimetry), es una técnica de análisis térmico en la que se miden los cambios en la capacidad calorífica y los procesos exotérmicos y endotérmicos a través de la diferencia de energía que ha de ser suministrada a la muestra objeto de estudio y a una referencia inerte para mantenerlas a la misma temperatura en un barrido en temperaturas y bajo atmósfera controlada. Además de las medidas en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento constante, se puede trabajar en modo isoterma en el que se mide en función del tiempo a una temperatura constante la diferencia de energía que hay que suministrar a la muestra y referencia.

Esta es una técnica fundamental en la caracterización de polímeros y de sus mezclas, dado que permite determinar distintas transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea T_g , asociada con la variación de la capacidad calorífica de la muestra, y la temperatura de fusión, T_m , y la entalpía de fusión de muestras cristalinas. Así mismo esta técnica permite la determinación de entalpías de reacción por lo que es muy utilizada en estudios de reacciones de polimerización y de curado de polímeros termoestables.

En los barridos de temperatura, la muestra y la referencia, colocadas en sendas cápsulas, se someten a un barrido en temperatura que se programa en el equipo fijando un intervalo, desde una temperatura mínima a una temperatura máxima a una velocidad constante. Durante la medida, en cada instante la temperatura de una masa conocida de muestra encapsulada y la de la referencia debe ser la misma. El equipo mide la diferencia de energía (flujo de entalpía) que hay que suministrar a la muestra y a la referencia para mantenerlas a la misma temperatura [Llorente 1991]. Esta diferencia de energía proviene de la energía térmica absorbida o disipada por la muestra durante el barrido.

Las cápsulas que contienen la muestra y la referencia están en contacto con sensores para la medida de su temperatura, y con una resistencia de calentamiento independiente para cada una de ellas como se muestra en la Figura 3.10. Estas resistencias mantienen ambas cápsulas a la temperatura programada. Las temperaturas instantáneas de cada cápsula (muestra, S, y referencia, R), se miden y comparan continuamente con el valor programado. La energía suministrada en cada momento por cada resistencia de calentamiento, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada cápsula y la temperatura del programa. En la Figura 3.12 se muestran la cápsula de una muestra (S) y la de referencia (R) situadas en la célula de medida del equipo utilizado.

Un termograma es la representación de la diferencia de calor suministrado a la muestra y a la referencia (Wattios), frente a la temperatura medida en ambas cápsulas.

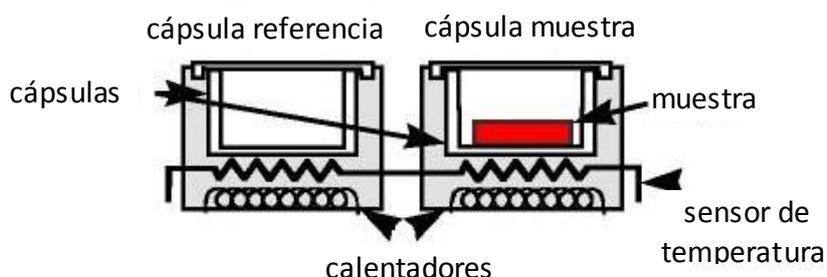


Figura 3.12. Esquema de la célula de medida de DSC donde se sitúan los sensores de temperatura y calentadores.



Figura 3.13. Muestra y referencia colocadas en la célula de medida de DSC Mettler Toledo.

El equipo utilizado en este trabajo ha sido un DSC de la marca Mettler-Toledo modelo 822e equipado con un criostato que permite iniciar las medidas a -70°C . En la Figura 3.13 aparece representada una fotografía de la célula de medida del equipo conteniendo cápsulas de aluminio de $40\ \mu\text{l}$ de capacidad, con un orificio central para facilitar la evacuación de volátiles. Como referencia se utiliza una cápsula de aluminio vacía. Además durante la realización de una medida se ha utilizado nitrógeno seco que al ser inerte evita las posibles oxidaciones de las muestras y componentes del equipo en los calentamientos, además, puede actuar como gas de arrastre para evacuar los gases producidos por el calentamiento de la muestra durante el barrido y evitar las condensaciones en caso de trabajar a temperaturas subambiente. El caudal de nitrógeno utilizado ha sido de $95\text{-}130\ \text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Para pesar las muestras de $10\text{-}20\ \text{mg}$ ($\pm 0.001\ \text{mg}$) se usó una microbalanza M4 Sartorius de alta precisión.

Calibrado del equipo

Con objeto de determinar con precisión las temperaturas asociadas a cada transición y las entalpías de reacción es necesario realizar un calibrado del equipo. El calibrado se realizó con Indio y Zinc, que son sustancias de alta pureza con entalpías y temperaturas de fusión conocidas, que se usan como patrones para el calibrado. La Figura 3.14 muestra el termograma correspondiente a la fusión del Indio.

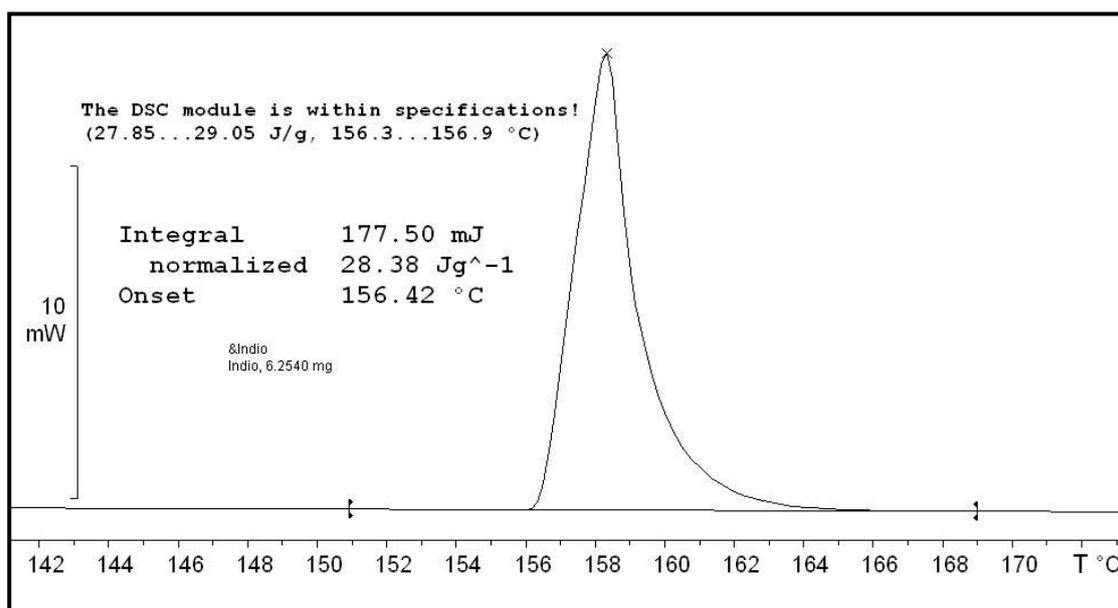


Figura 3.14: Termograma correspondiente al calibrado del equipo con Indio a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Determinación de la temperatura de transición vítrea

Como se ha mencionado anteriormente, mediante la calorimetría diferencial de barrido es posible determinar la temperatura de transición vítrea T_g . Esta temperatura es una característica esencial de los polímeros termoestables dado que determina su comportamiento termomecánico y el intervalo de temperatura accesible para su aplicación. A la temperatura de transición vítrea el polímero experimenta el cambio de movilidad molecular que se produce al pasar del estado vítreo al elastomérico o viceversa. Dado que el estado vítreo no es un estado de equilibrio, el valor de la T_g se ve afectado por el tratamiento térmico al que es sometida la muestra. Por esta razón para que los valores de T_g puedan ser comparados entre sí, es necesario que siempre sean determinados en las mismas condiciones. En este trabajo se ha determinado la T_g de las muestras a partir de barridos de temperatura utilizando una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. En el caso de los sistemas que contienen PBzMA la velocidad empleada es de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Los valores de T_g han sido obtenidos a partir del cambio en la capacidad calorífica del material durante la realización de un barrido de temperatura. Aunque hay distintas formas de evaluar la T_g , en el presente trabajo se ha tomado siempre como la temperatura correspondiente al punto medio del salto de la capacidad calorífica detectado en un barrido de temperatura. La Figura 3.15 muestra el salto en capacidad calorífica producido en la T_g .

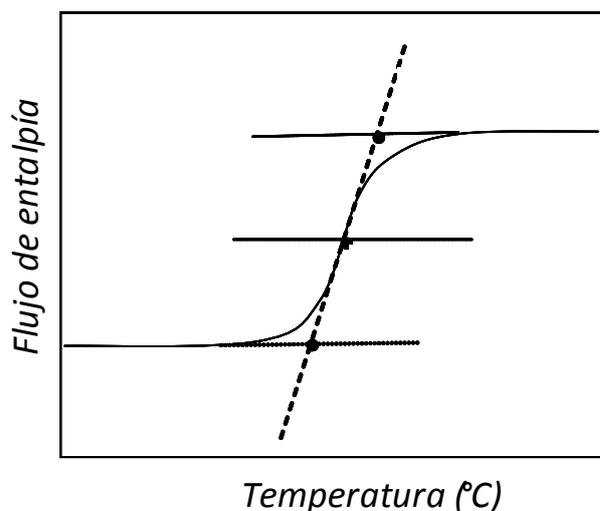


Figura 3.15: Determinación de la temperatura de transición vítrea por DSC. La temperatura correspondiente al punto medio del salto representa el valor de T_g tomado.

Determinación del calor de reacción en una reacción de curado

La cuantificación de la entalpía liberada durante la reacción de curado para la obtención de la red epoxídica, ΔH_T , se ha realizado mediante la integración del pico exotérmico que registran los termogramas de DSC obtenidos en barridos de temperatura. La entalpía obtenida será expresada en $J \cdot g^{-1}$ epoxi, donde la masa de epoxi engloba las masas de DGEBA y DDM, excepto en el capítulo 5 ya que debido a la variación de la estequiometría, la entalpía será expresada en $J \cdot g^{-1}$ DGEBA. Un ejemplo de la obtención de los valores de ΔH a partir de un termograma se muestra en la Figura 3.16 para el curado de una resina termoestable.

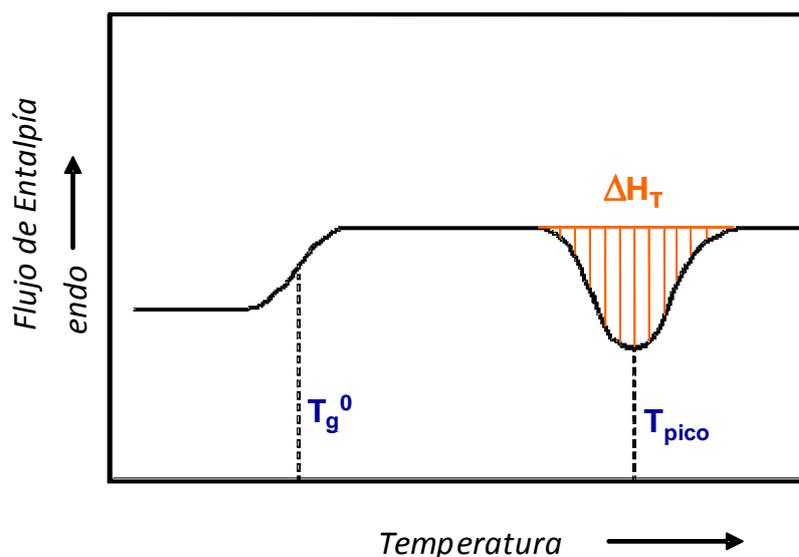


Figura 3.16: Termograma correspondiente a la reacción de curado de un polímero termoestable, T_g de la muestra sin curar (T_g^0). El área del pico exotérmico representa el valor de la entalpía de la reacción de curado (ΔH_T).

Procedimiento experimental

Para determinar las temperaturas de transición vítrea tanto de las muestras antes de reaccionar (T_g^0), como de las muestras ya curadas (T_g^∞), así como los valores de entalpía de la reacción de curado, se realizaron tres barridos consecutivos a una velocidad constante de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ($20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para los sistemas con PBzMA) correspondientes a los intervalos de temperatura:

- Barrido 1: De -50 a 320°C
- Barrido 2: De 25 a 250°C
- Barrido 3: De 25 a 250°C

La obtención de T_g^0 y ΔH_T se realizó a partir del primer barrido, mientras que la determinación de T_g^∞ se realizó a partir del segundo barrido, realizándose el tercero únicamente como la confirmación de los valores de T_g obtenidos.

En las dispersiones DGEBA-organoarcilla el primer barrido se realizó hasta 450°C con el fin de detectar la homopolimerización del DGEBA.

La caracterización de las muestras previamente curadas en estufa se realizó tomando y pesando una porción de las mismas, y sometiéndolas a tres barridos de temperatura desde 40°C a 220°C a velocidad constante de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Al igual que en el caso anterior, los valores de T_g son determinados a partir del segundo barrido.

3.3.2. Análisis térmico dinámico mecánico (DMTA)

El análisis térmico dinámico mecánico, DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis), se basa en la imposición de una pequeña deformación cíclica de una frecuencia fija a la muestra de dimensiones establecidas y la medida de la fuerza necesaria para conseguir dicha deformación. Debido al carácter viscoelástico de los materiales poliméricos, notable en el rango de temperatura próximo a la T_g , si la frecuencia de la tensión que produce la deformación es alta, las cadenas moleculares no tienen tiempo suficiente de relajarse y por lo tanto se crea una diferencia de fase entre la tensión aplicada al material, σ , y la deformación que produce, γ . Esta técnica permite medir esta diferencia de fase, mostrada en la Figura 3.17. Las medidas se hacen en función de la temperatura a una frecuencia de deformación fija o en función de la frecuencia, manteniendo la temperatura constante [Llorente 1991].

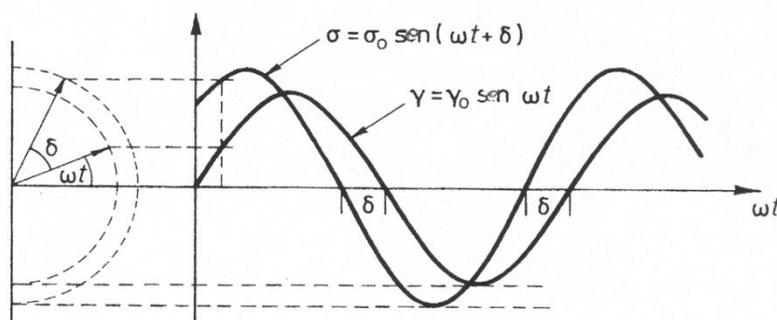


Figura 3.17: DMTA. Desplazamiento (δ) entre la tensión (σ) y la deformación (γ) en polímeros.

Las propiedades dinámico-mecánicas de un material viscoelástico se describen en términos de un módulo complejo:

$$E^* = \sigma / \gamma = E' + i E'' \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

donde E' es el llamado módulo de almacenamiento, que es una medida de la energía que puede ser recuperada de la deformación producida en el material, y E'' es el módulo de pérdida, que está relacionado con la energía disipada por el material viscoelástico y que no puede recuperarse. δ es la diferencia de fase entre la tensión aplicada y la deformación producida. Esta diferencia de fase viene dada por la relación entre E'' y E' , mediante la llamada "tangente de pérdida":

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

Mediante el uso de la técnica DMTA podemos obtener los valores de E' , E'' y $\tan \delta$ a frecuencia fija (de 0.1 a 100 Hz), en función de la temperatura, como queda representado en la Figura 3.18, que muestra un barrido de DMTA a frecuencia fija variando la temperatura para un polímero termoestable, así como información cuantitativa de los cambios de módulo durante transiciones como la T_g , denominada relajación α en los polímeros amorfos como los termoestables. Es posible además detectar transiciones térmicas o relajaciones correspondientes a movimientos moleculares más locales, como las denominadas relajaciones secundarias β y γ , debidas a movimientos de grupos laterales o segmentos cortos de cadena que no pueden detectarse con otras técnicas de análisis térmico.

A temperaturas inferiores a la T_g , el módulo de almacenamiento, E' , presenta valores aproximadamente constantes y del orden de 10^9 Pa. El polímero se encuentra en estado vítreo, donde los movimientos moleculares se encuentran muy impedidos y solo tienen lugar los debidos a grupos laterales o segmentos de cadena de pocos eslabones. Al aumentar la temperatura y próximo a la T_g , E' experimenta una caída brusca de dos a tres órdenes de magnitud. En esta región se produce la transición vítrea y las cadenas empiezan a moverse. A medida que aumenta la temperatura, el movimiento se propaga a longitudes mayores de cadena. Una vez pasada la zona de la transición vítrea, E' vuelve a tomar valores aproximadamente constantes, del orden de 10^6 Pa, típicos de elastómeros donde adquieren movimiento largos tramos de cadena. El valor de E' en esta zona ($T > T_g$) será mayor cuanto mayor sea la densidad de entrecruzamiento.

El módulo de pérdida, E'' , y la tangente de pérdida, $\tan \delta$, presentan también valores aproximadamente constantes a bajas temperaturas. A medida que la temperatura aumenta, E'' y $\tan \delta$ aumentan hasta llegar a un máximo coincidiendo con la temperatura de transición vítrea, indicativo de la gran disipación de energía provocada por los movimientos segmentales que se han activado. Al pasar este punto su valor disminuye.

Por tanto, la pronunciada caída en E' , la temperatura del máximo en E'' o en $\tan \delta$, son distintas formas de evaluar la T_g . En este trabajo se tomará como valor de T_g la temperatura correspondiente al máximo en $\tan \delta$. También pueden aparecer máximos menos intensos debidos a las relajaciones secundarias, que aparecen a temperaturas inferiores a la T_g . En sistemas epoxi (DGEBA-DDM), la relajación β se da a $\sim -50^\circ\text{C}$ [Guerrero 1996, Munz 2005, Mafi 2009], pero no es objeto de estudio en esta tesis.

En el equipo de DMTA los experimentos se pueden realizar imponiendo diferentes tipos de deformación, como flexión, tensión, torsión, compresión. El análisis térmico dinámico mecánico de las muestras curadas se realizó en el modo flexión en doble voladizo usando un equipo DMTA V Rheometric Scientific. El marco donde se sujeta la muestra está contenido en un horno que controla y mide la temperatura. Las Figuras

3.19 y 3.20 muestran la célula de medida y una vista frontal de una muestra colocada en la célula de medida donde se puede apreciar en detalle el modo de sujeción de la muestra. Las medidas fueron tomadas a frecuencias fijas de 1, 2, 5, 10 y 50 Hz, en un intervalo de temperatura de 30 a 220°C y a una velocidad de calentamiento de 2°C·min⁻¹.

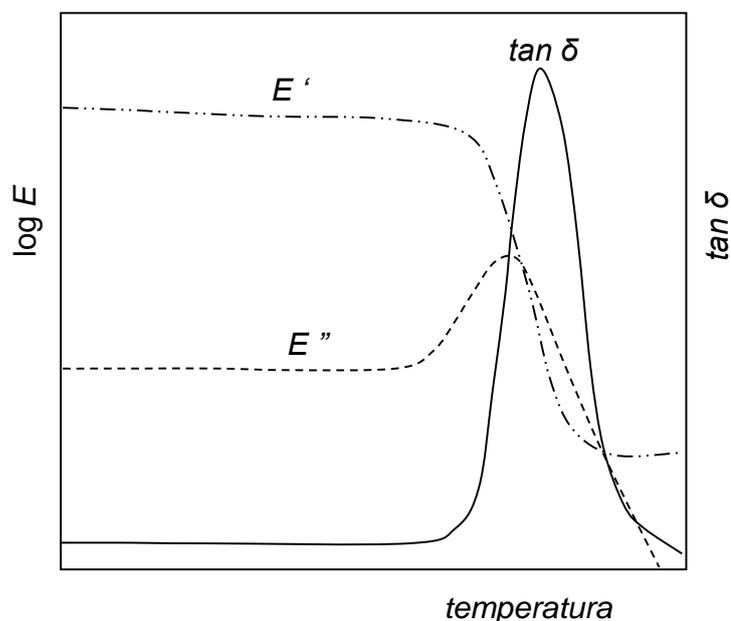


Figura 3.18: Variación genérica de las propiedades dinámico-mecánicas: E' , E'' y $\tan \delta$ con la temperatura, medidos a frecuencia fija para un polímero amorfo.

Se registraron el módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdida (E'') y $\tan \delta$ en función de la temperatura. La posición del máximo en la curva $\tan \delta$ - temperatura ha servido para identificar las relajaciones α asociadas a la transición vítrea.

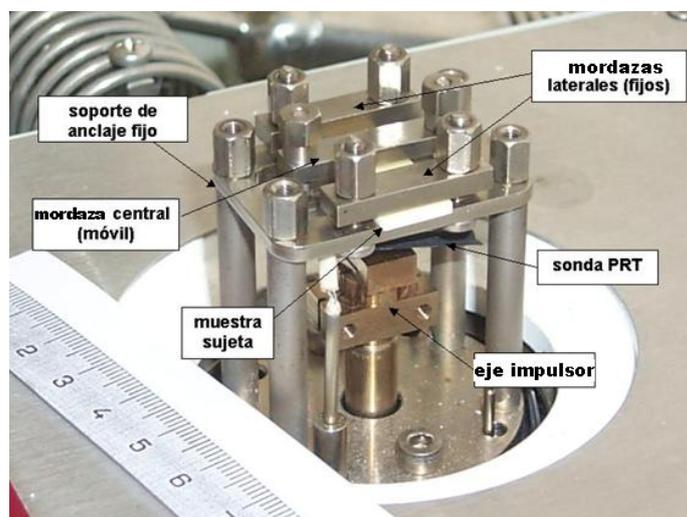


Figura 3.19: Fotografía detalle de la célula de medida del DMTA V de Rheometric Scientific con una muestra montada.

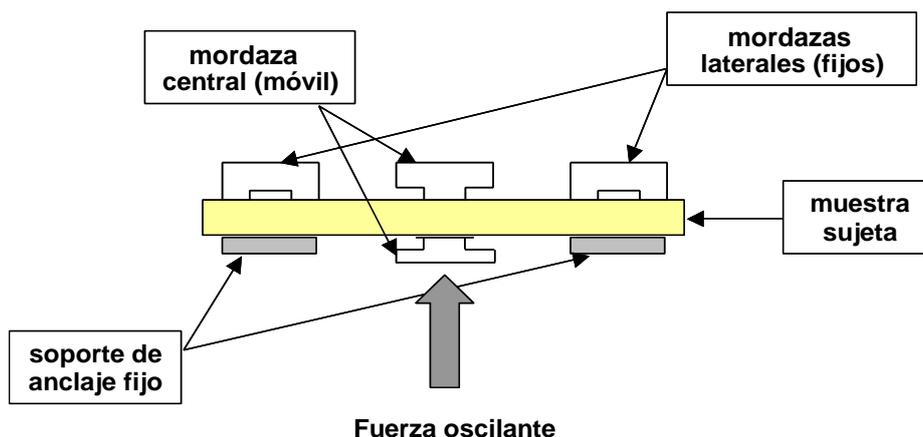


Figura 3.20: Esquema (vista frontal) del modo de sujeción de la muestra para el ensayo con geometría flexión en doble voladizo en DMTA.

3.3.3. Ensayo de tracción

Para la determinación de las propiedades mecánicas de polímeros termoestables suelen utilizarse ensayos de tracción o de compresión. La principal diferencia entre éstos es que por tracción, la fractura del termoestable se produce normalmente antes de la deformación plástica. Mediante los ensayos de compresión es posible evaluar el comportamiento de polímeros termoestables en la zona plástica, si bien los resultados presentan una cierta incertidumbre debido a que se encuentran afectados por el envejecimiento físico del material. Por esta razón, el comportamiento plástico del material en ocasiones es analizado mediante la medida de su dureza. La tenacidad de estos materiales se suele evaluar por ensayos de impacto y se expresa en términos de la energía de fractura (G_{Ic}), o por la medida de la tenacidad de fractura (K_{Ic}). También se puede evaluar la tenacidad a partir del área bajo la curva tensión-deformación.

El estudio de las propiedades mecánicas de los materiales elaborados en este trabajo, se ha llevado a cabo mediante ensayos de tracción uniaxiales. En este tipo de ensayos una muestra del material, que suele tener forma de barra cilíndrica o rectangular de sección estrecha, permanece anclada por sus extremos a sendas mordazas, y experimenta un alargamiento, ΔL , a lo largo del eje de la probeta, a velocidad y temperatura constantes, hasta su rotura. Para medir el alargamiento sin efecto de deslizamiento en las mordazas, se incorpora un extensómetro en el equipo para medir la separación entre dos puntos de la probeta mientras que la célula de carga mide la fuerza, F , aplicada en cada instante.

Los resultados se registran en la curva tensión-deformación donde se representa la tensión en ingeniería o tensión nominal ($\sigma = F/A_0$) ($\sigma = F/A_0$) frente a la deformación

nominal ($\varepsilon = \Delta L/L_0$) ($\varepsilon = \Delta L/L_0$), donde A_0 y L_0 corresponden al área de la sección transversal de la probeta y a su longitud antes de la realización del ensayo. A partir de la curva tensión-deformación obtenida, es posible determinar el módulo elástico a tracción o módulo de Young, que corresponde a la pendiente del tramo inicial lineal de la curva σ - ε , la resistencia a la tracción, que es el valor de σ al que rompe la probeta, la deformación en la fractura y evaluar la tenacidad como el área bajo la curva (energía por unidad de volumen absorbida hasta la fractura). En la Figura 3.21 se muestra una curva típica σ - ε de un polímero termoestable epoxídico.

El equipo de medida empleado es una Máquina Universal de Ensayos de la marca MTS System Corporation modelo QTest/2L con sistema electromecánico de aplicación de carga. La capacidad máxima de carga es de 2 kN y la velocidad de desplazamiento de los cabezales donde se sujeta la muestra está comprendida entre $0.05 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ y $1.016 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, siendo la velocidad de retorno de $1.016 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. La medida de la deformación se lleva a cabo con un extensómetro de la misma marca, modelo 634.11F-54, con separación entre sus cuchillas de 25 mm (longitud de calibración, L_0).

Las dimensiones de las probetas utilizadas en estos ensayos fueron $140 \times 10 \times 1.8 \text{ mm}^3$. Para cada composición estudiada se ensayaron un total de 7 probetas. Los ensayos se han llevado a cabo a temperatura ambiente ($20\text{-}22^\circ\text{C}$) con una velocidad de deformación constante de $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

En la Figura 3.22 se puede ver una probeta instalada en el equipo, firmemente sujeta con las mordazas y provista de un extensómetro, lista para ser ensayada, y cómo queda fracturada después del ensayo.

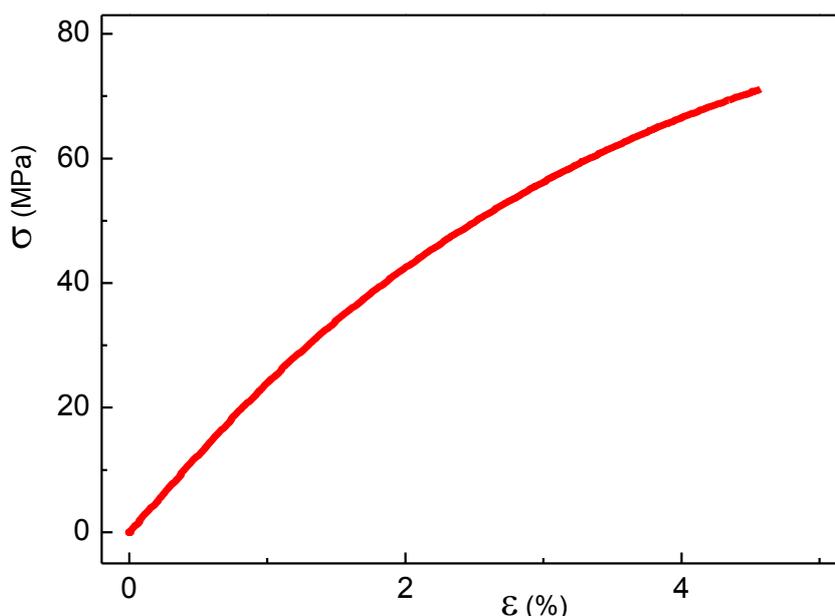


Figura 3.21: Curva σ - ε típica de un polímero termoestable epoxi (DGEBA-DDM).

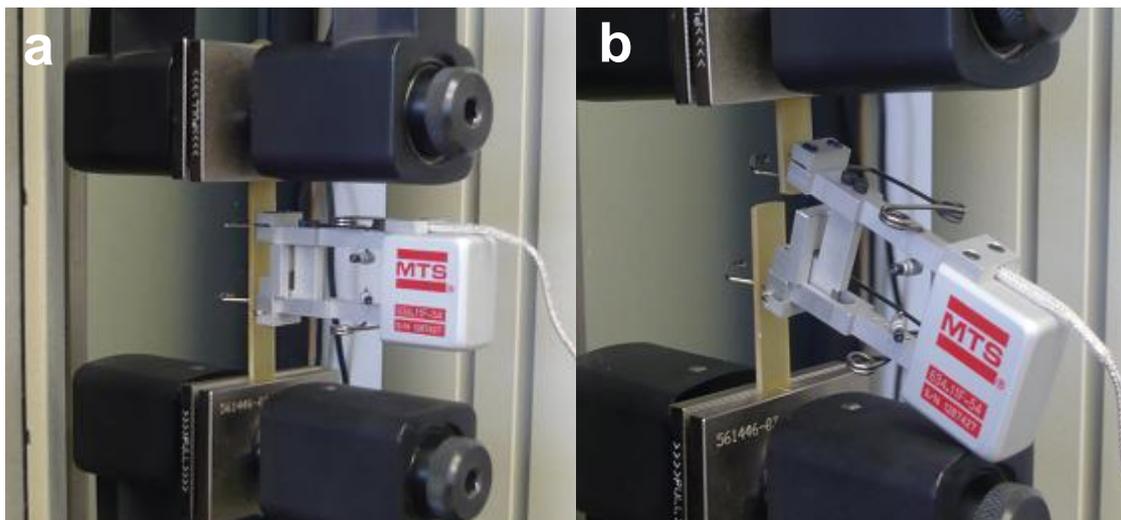


Figura 3.22: Disposición de una probeta en el módulo de ensayo preparada para el ensayo de tracción, antes (a) y después (b) del ensayo.

3.3.4. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es la técnica más ampliamente utilizada para el estudio de materiales cristalinos. Los rayos X se generan cuando un haz de electrones de alta energía incide sobre un metal (ánodo), como el cobre. Con el choque de los electrones se elimina un electrón interno del ánodo dejando una vacante en el nivel atómico $n=1$. Como consecuencia, se genera un espectro de rayos X formado por una banda ancha de radiación continua y unas líneas características, llamadas K_{α} y K_{β} , que se separan mediante filtros para obtener una radiación monocromática. Las líneas K_{α} y K_{β} corresponden a la radiación emitida en la caída de un electrón del nivel $n = 2$ al $n = 1$ y del $n = 3$ al $n = 1$ respectivamente. La longitud de onda de los rayos X varía de $\lambda = 0.05 - 0.25$ nm dependiendo del material utilizado como ánodo.

Cuando la radiación de rayos X incide sobre un material se produce el fenómeno conocido como dispersión “scattering” que consiste en que parte de la radiación X incidente se desvía de su dirección original por interacción con el material. Si el proceso ocurre sin cambio en la longitud de onda la dispersión se denomina elástica (ocurre sin cambio de energía) y es el fundamento de la difracción de rayos X.

Los fenómenos de difracción se producen cada vez que la luz pasa a través de una estructura periódica que posee características que se repiten regularmente o cuando la luz es reflejada por una estructura de esta clase. Para que la difracción sea observable, la distancia que se repite en la estructura periódica debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la luz utilizada. En una red cristalina la estructura periódica se repite a distancias de $\sim 10^{-10}$ m, así pues, la radiación rayos X producirá difracción en los materiales cristalinos.

Las redes cristalinas se pueden considerar como familias de planos que se especifican cristalográficamente mediante un conjunto de tres números (hkl), llamados índices de Miller. Cuando los rayos X de longitud de onda λ inciden sobre planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl), y son difractados en un ángulo θ , las ondas difractadas producirán intensidad máxima en un detector si los rayos difractados llegan en fase al detector, esto ocurre si la diferencia entre las trayectorias de los rayos es un número entero (n) de veces la longitud de onda de los rayos X, $n\lambda$. La condición necesaria para obtener una intensidad difractada máxima viene dada por la ley de Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen}\theta \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

donde θ es la mitad del ángulo que forman el haz incidente y el haz difractado y d_{hkl} es el espaciado entre planos adyacentes.

Mediante las medidas de difracción de rayos X de las muestras podemos obtener los difractogramas. Conocido el valor de λ y los ángulos θ a los que aparecen los picos de difracción ha sido posible calcular mediante la ecuación de Bragg (ecuación 3.3) la distancia interlaminar de los silicatos al difractar sobre sus planos el haz incidente.

En este trabajo, la técnica de difracción de Rayos X de ángulo ancho (WAXD) fue utilizada para determinar el espaciado interlaminar de las organoarcillas puras y en los nanocompuestos estudiados. Los espectros de difracción se obtuvieron a temperatura ambiente en modo de reflexión usando un difractómetro Panalytical X'Pert PRO Alpha1 provisto de un detector ultrarrápido X'Celerator, con monocromador Ge111. Utilizando radiación: Cu K α 1, $\lambda = 0.15406$ nm, con 45 kV, 40mA. El rango de medida de 2θ fue de 1.5° a 40° , con un tamaño de paso de 0.0167° . (Medidas realizadas en el CAI de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.)

3.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para el análisis de la morfología de los sistemas DGEBA-DDM y DGEBA-DDM/PBzMA totalmente curados, sin reforzar y reforzados con organoarcillas, se ha utilizado la técnica de microscopía electrónica de barrido, SEM (Scanning Electron Microscopy). El fundamento de esta técnica consiste en hacer incidir un haz muy concentrado de electrones acelerado sobre la superficie de una muestra y registrar el resultado de la interacción. La superficie del material es explorada punto por punto, a medida que el haz de electrones se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y.

La variedad de información que se puede obtener de la técnica SEM está originada por las múltiples señales que se producen por la interacción del haz de electrones con la

muestra. De todas las posibles señales, hay dos que son fundamentales en el microscopio electrónico: detección de electrones secundarios y detección de electrones retrodispersados.

Los electrones secundarios (SE del inglés secondary electrons) son emitidos por la muestra y se producen como resultado de interacciones inelásticas, cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, comunicando parte de su energía a uno o varios de los electrones internos del átomo que logran escapar de la muestra. Estos electrones son de muy baja energía (~ 5 eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para escapar, normalmente se forman en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Precisamente por eso proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra, y son los utilizados principalmente en microscopía de barrido. En las imágenes SEM obtenidas con SE, las zonas oscuras corresponden a regiones con huecos en la superficie, donde escapan menos electrones.

Los electrones retrodispersados (BSE del inglés backscattered electrons) se producen cuando electrones del haz incidente chocan elásticamente con el núcleo de un átomo de la muestra, y son repelidos en direcciones próximas a la de incidencia. La energía de estos electrones es del mismo orden que la de los electrones incidentes, y su emisión depende fuertemente del número atómico de los elementos que componen la muestra. La intensidad de emisión de BSE aumenta con el número atómico del átomo implicado en la colisión, lo que permite obtener una imagen cualitativa de zonas de la muestra que contienen átomos con distinto número atómico medio. Debido a la elevada energía de los BSE, la profundidad de campo de la muestra analizada por estos electrones es del orden de 1 μm o más.

El uso del SEM requiere condiciones de alto vacío, para evitar que los electrones puedan ser desviados por las moléculas de gas, y que las muestras tengan una superficie conductora, pues en caso contrario ésta se cargaría durante la irradiación por una acumulación de carga, lo que desviaría el haz electrónico y provocaría distorsiones en la imagen. En el caso de muestras poliméricas se hace indispensable el metalizado del material, que, además de hacer conductora la superficie, elimina la electricidad estática, minimiza el daño por radiación y aumenta la reflectividad electrónica.

Es posible, sin embargo, el análisis de muestras no conductoras en estado natural, sin necesidad de metalizar su superficie, mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM del inglés Environmental Scanning Electron Microscopy), que permite una pequeña cantidad de gas conductor en la cámara de muestra de hasta 20 Torr. En muchas ocasiones el gas utilizado es vapor de agua.

En este trabajo se han realizado micrografías, utilizado tanto la técnica SEM como ESEM, con un aparato de la marca Philips modelo XL-30 y otro más moderno de la marca Nova modelo NanoSEM 230 FEI (FEG) del Centro de Apoyo Tecnológico de la Universidad Rey Juan Carlos. La energía del haz de electrones utilizado osciló entre 3 y 30 kV. Las muestras se fracturaron criogénicamente y la superficie de fractura fue recubierta mediante sputtering con una fina lámina de oro de 13-20 nm de espesor en el caso del uso del SEM Philips y de platino de 5-6 nm de espesor cuando se utilizó el SEM de la marca Nova. En el modo ESEM, se ha empleado vapor de agua con una presión de vapor entre 0.4 y 0.7 Torr. Se ha utilizado el detector de electrones secundarios para la obtención de las micrografías del sistema epoxi/PBzMA y los detectores de electrones retrodispersados y de electrones secundarios en el caso de los sistemas epoxi/PBzMA reforzados con organoarcillas.

3.3.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Otra técnica empleada en este estudio es la microscopía electrónica de transmisión (TEM del inglés Transmission Electron Microscopy). Esta técnica suele emplearse como complementaria a la de DRX en el estudio de la morfología de sistemas reforzados con arcillas en cuanto a su estado de dispersión.

Análogamente a SEM, mediante la aplicación de una diferencia de potencial elevada a una fuente emisora, que suele ser un filamento de tungsteno o cristal de hexaboruro de lantano (LaB_6), se consigue la emisión de un haz de electrones. A través de componentes electromagnéticos se focaliza el haz que incide sobre la muestra. También es necesario trabajar en condiciones de vacío. La principal diferencia con SEM reside en la señal recogida tras la interacción: en TEM se registran los electrones que atraviesan la muestra. Estos electrones se recogen en una imagen. En este caso la información obtenida es bidimensional. En cuanto a la preparación de la muestra, esta debe ser suficientemente delgada para ser transparente al haz de electrones.

A través de esta técnica se han obtenido imágenes del sistema epoxi reforzado con Cloisita 93A y Nanomer I.30E, pudiéndose apreciar las diferencias existentes en el grado de dispersión de las organoarcillas. Esta técnica junto con la de difracción de rayos X aportan valiosa información en relación con la morfología de los nanocompuestos estudiados en este trabajo.

Estas medidas han sido realizadas en el Centro de Apoyo Tecnológico de la Universidad Rey Juan Carlos. El equipo empleado fue un Philips Tecnai 20T (200 kV) con cámara SiS CCD modelo Keenview. Las muestras fueron cortadas con un criomicrotomo y las láminas obtenidas fueron cubiertas por una delgada capa de oro.

Capítulo 4

Curado, morfología y propiedades de nanocompuestos epoxi/organoarcilla estequiométricos

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos en el estudio del curado y de las propiedades térmicas y mecánicas de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla estequiométricos que se han preparado como se describe en el apartado 3.2.2. Además, se ha estudiado la estructura y morfología de estos materiales a través de las técnicas WAXD, SEM y TEM. Para ello se han preparado sistemas epoxi/organoarcilla con un contenido de C93A entre un 2% y un 12% en peso con el fin de estudiar el efecto de la composición de refuerzo en el material. Igualmente, se han preparado sistemas epoxi/organoarcilla con un 2%-6% en peso de I.30E, 4%-6% en peso de C30B y 4% en peso de C10A, C15A, C20A, con el objetivo de analizar la influencia de los diferentes modificadores orgánicos en el nanocompuesto.

Para llevar a cabo este estudio, en primer lugar se han caracterizado por DSC las dispersiones DGEBA-organoarcilla sin agente de curado (descritas en el apartado 3.2.1) con el objetivo de analizar la reactividad entre la resina y los diferentes silicatos que se han empleado como refuerzo. A continuación, se detallará la caracterización de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla por DSC, donde se obtiene información sobre el curado y propiedades térmicas de los sistemas. Se analizará el estado de agregación de los organosilicatos en la matriz epoxídica a través de WAXD y la morfología de los nanocompuestos a través de la información obtenida por SEM y TEM. El estudio por DMTA muestra los resultados obtenidos de las propiedades termomecánicas, y los ensayos de tracción realizados completan el análisis del comportamiento mecánico de estos materiales.

4.1. Estudio de nanocompuestos Epoxi/Organoarcilla por DSC

4.1.1. Reactividad de dispersiones de DGEBA - organoarcilla por DSC

Se han caracterizado por DSC las dispersiones de DGEBA con un 6% en peso de organoarcilla y en ausencia de agente de curado para estudiar su reactividad. En la Figura 4.1 aparecen las curvas correspondientes a las dispersiones y al DGEBA puro.

En todos los casos se observa una T_g (T_g^0) alrededor de -16°C que corresponde a la resina (DGEBA) sin reaccionar, seguido de un pico exotérmico correspondiente a la homopolimerización del DGEBA. En presencia de arcilla, este pico se desplaza hacia valores menores de temperatura lo que manifiesta el efecto catalítico que ejercen las arcillas en la homopolimerización. Se puede observar que I.30E favorece más la homopolimerización que C93A, C30B y C15A. Este comportamiento indica que los hidrógenos ácidos de los iones alquilamonio primarios de I.30E son más eficaces

activando la homopolimerización que los de los cationes amonio ternarios de la C93A, que los grupos hidroxilo de los cationes amonio cuaternarios de la C30B o que los grupos no polares de los cationes alquilamonio de la C15A (ver Tabla 3.1).

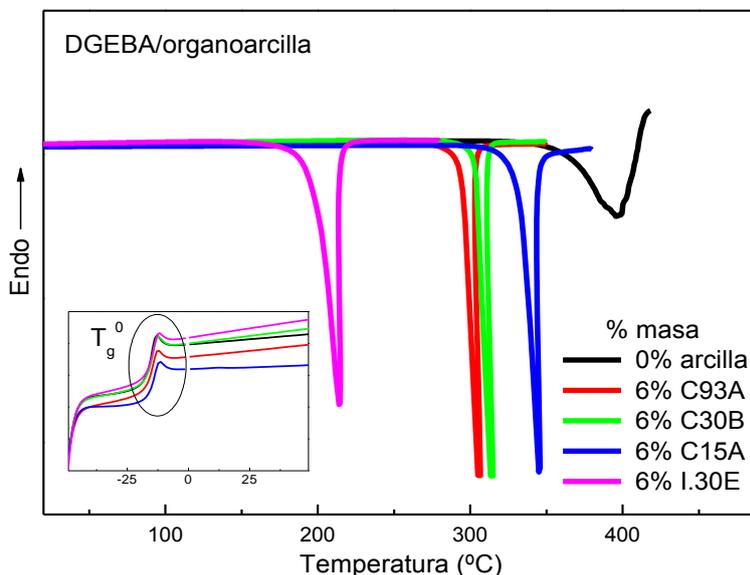


Figura 4.1: Termogramas de DSC de las dispersiones de las organoarcillas en DGEBA.

A continuación se realizó un segundo barrido en el DSC que mostró únicamente una transición vítrea asociada al homopolímero epoxi, un poliéter, formado durante el primer barrido. La Figura 4.2 muestra los termogramas correspondientes al segundo barrido de temperatura en el DSC una vez formado el poliéter. La Tabla 4.1 recoge los resultados de T_g^0 , T_{pico} , $-\Delta H$ y T_g del segundo barrido junto con el valor de la temperatura onset del pico exotérmico (T_{onset}), que nos aporta información sobre la temperatura a la cual comienza a producirse la reacción de homopolimerización durante el barrido en el DSC.

Como se menciona en el apartado 3.2.1 para sistemas DGEBA/organoarcilla, también se tomaron muestras de estas dispersiones y se sometieron a los mismos tratamientos térmicos a los que son sometidos los correspondientes nanocompuestos para su curado en horno (2 horas a 120°C y 1 hora a 180°C). Tras ello se caracterizaron por DSC. Se observó que en el caso de las Cloisitas C15A, C30B y C93A, las dispersiones DGEBA/Cloisita reproducían el mismo comportamiento que las anteriores (sin tratamiento térmico en estufa) (ver Figura 4.1), por lo que se puede concluir que el tratamiento térmico que se aplica a las dispersiones epoxi/Cloisita para la formación del nanocompuesto no provoca reacción entre el DGEBA y las Cloisitas. Este resultado era esperado ya que en el horno la máxima temperatura alcanzada es de 180°C, y como hemos visto en la Figura 4.1 y en los valores de la T_{onset} de la Tabla 4.1, la

reacción de homopolimerización tiene lugar a temperaturas superiores. Por ejemplo, en el caso de la dispersión DGEBA/C93A, esta reacción exotérmica comienza a producirse a 297°C y el pico correspondiente a la homopolimerización aparece a 307°C, temperatura muy superior a la temperatura máxima aplicada en la estufa (180°C).

Tabla 4.1: Valores de T_g^0 , T_{onset} , T_{pico} , $-\Delta H$ (referido a gramos de DGEBA) obtenidos de los termogramas de DSC correspondientes al primer barrido y T_g correspondiente al segundo para el DGEBA y las dispersiones de DGEBA con un 6% en peso de las organoarcillas C15A, C30B, C93A e I.30E.

Organoarcilla % en masa	T_g^0 * (°C)	T_{onset} * (°C)	T_{pico} * (°C)	$-\Delta H^{**}$ (J·g ⁻¹ DGEBA)	T_g 2º Barrido* (°C)
0%	-16	366	396	421†	79
6% C15A	-16	335	346	529	76
6% C30B	-16	305	315	278	88
6% C93A	-16	297	307	368	78
6% I.30E	-16	201	214	533	112

*± 0.5°C

**± 15 J·g⁻¹

†valor aproximado pues solapa con el inicio de degradación térmica de la DGEBA

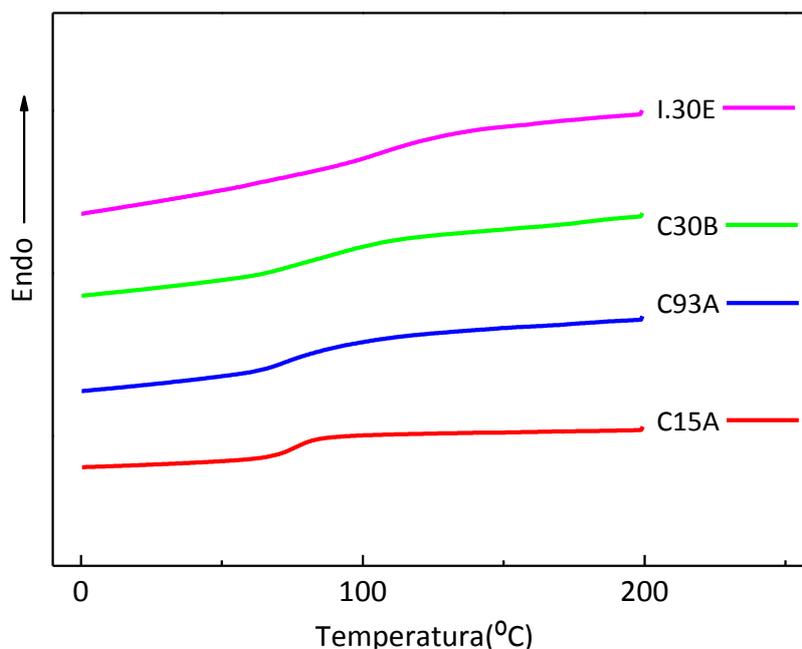


Figura 4.2: Termogramas de DSC correspondientes al segundo barrido de las dispersiones DGEBA/6% organoarcilla.

Sin embargo, las dispersiones DGEBA/I.30E muestran un comportamiento diferente. Tras haber sido sometidas al tratamiento térmico en estufa, en el termograma de DSC sólo se observa una T_g alrededor de 120°C (correspondiente al poliéter formado) y no hay presencia de pico exotérmico que evidencie la reacción de homopolimerización del DGEBA durante el barrido en DSC. El valor de la T_{onset} dado en la Tabla 4.1 para las dispersiones con I.30E es de 201°C. La organoarcilla I.30E cataliza la homopolimerización del DGEBA, y cuando estas dispersiones permanecen en la estufa durante dos horas a 180°C (no muy por debajo de 200°C), se produce la reacción de homopolimerización. Así, podría pensarse que durante el curado en estufa de estos nanocompuestos la homopolimerización podría competir con la reacción epoxi-amina (reacción de curado), sin embargo, la reacción epoxi-amina es mucho más rápida [Sbirrazzuoli 2006], de manera que tendría que quedar DGEBA en exceso para que tuviera lugar el proceso de homopolimerización epoxi/I.30E descrito. Cabe señalar que la T_g del homopolímero formado en presencia de I.30E es superior a la T_g del que forman el resto de organoarcillas. Esto indicaría que se forman estructuras distintas siendo más reticulada la catalizada con I.30E.

4.1.2. Curado de nanocompuestos epoxi/organoarcilla estequiométricos por DSC

Se estudió la reacción de curado de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla, esta vez en presencia de agente de curado, por DSC en régimen dinámico, es decir, con barridos en temperatura. La Figura 4.3 muestra, a modo de ejemplo, los termogramas obtenidos para distintas composiciones de epoxi/C93A.

Para todas las composiciones y diferentes organoarcillas se observa en primer lugar una transición vítrea (T_g^0) correspondiente a la mezcla inicial sin reaccionar seguida de un pico exotérmico que se debe a la reacción de curado. Un posterior segundo y tercer barrido muestran únicamente una T_g correspondiente al material formado tras el curado. Los termogramas obtenidos del tercer barrido de temperatura se muestran en la Figura 4.4.

Como se observa en la Figura 4.3, la T_g^0 va tomando valores superiores a medida que el porcentaje de C93A aumenta. Esto sugiere una buena interacción entre la resina sin curar y la organoarcilla [Prolongo 2010 (a)], no pudiéndose descartar la posibilidad de que haya reaccionado una pequeña fracción de DGEBA durante el proceso de preparación. Se puede apreciar también que la presencia de C93A desplaza el pico exotérmico hacia valores menores de temperatura (T_{pico}), lo que indica que la reacción de curado se acelera. Estos dos efectos se manifiestan también y de manera más pronunciada en los sistemas con I.30E, cuyos termogramas aparecen representados en la Figura 4.5. Los valores de T_g^0 , de la temperatura del pico exotérmico (T_{pico}) y de la

entalpía liberada en la reacción de curado ($-\Delta H$), calculada como el área encerrada bajo el pico exotérmico, así como los valores de T_g de los barridos posteriores se muestran en la Tabla 4.2 para los nanocompuestos reforzados con C93A e I.30E.

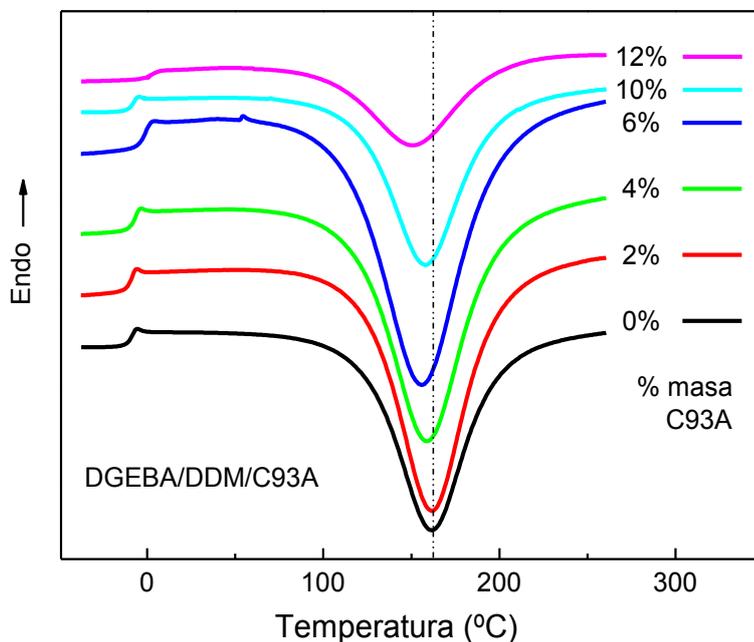


Figura 4.3: Termogramas de DSC de la mezcla DGEBA-DDM y de las dispersiones DGEBA-DDM/C93A (1^{er} barrido).

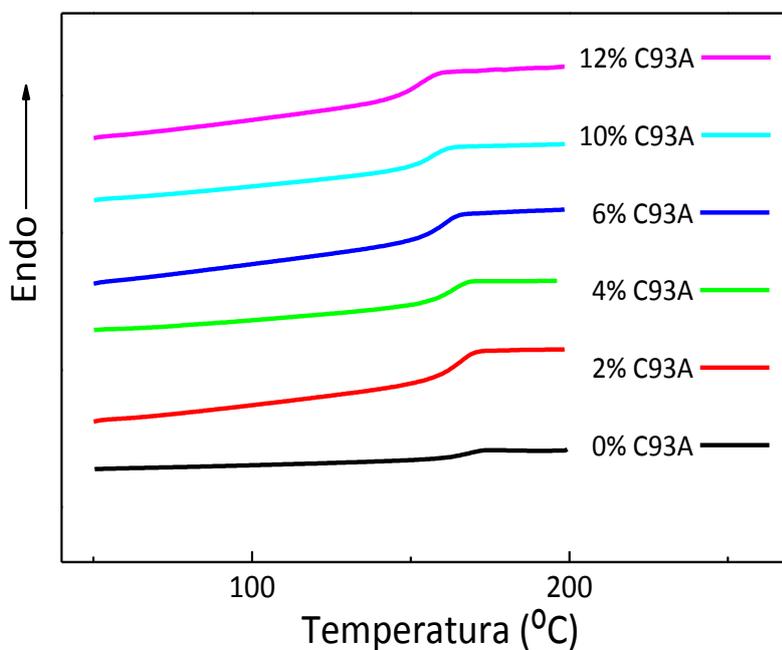


Figura 4.4: Termogramas correspondientes al tercer barrido de DSC de la mezcla DGEBA-DDM y de las dispersiones epoxi/C93A.

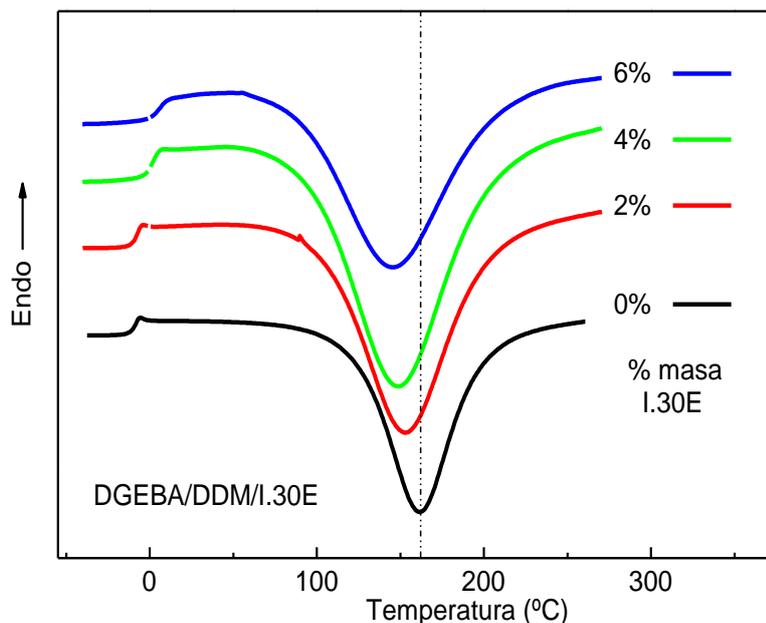


Figura 4.5: Termogramas de DSC de la mezcla DGEBA-DDM y de las dispersiones DGEBA-DDM/I.30E.

Si se observan los valores de T_{pico} mostrados en la Tabla 4.2, se deduce que la catálisis provocada por la organoarcilla en la reacción de curado se muestra más acusada en el caso de I.30E. Como se ha comentado en el apartado anterior, los iones ácidos alquilamonio primarios de I.30E (ver Tabla 3.1), catalizan tanto la reacción de homopolimerización de la epoxi (Figura 4.1) como la reacción epoxi-amina durante el curado [Sahoo 2015 (b)], mientras que el catión ternario de C93A ejerce un menor efecto catalítico sobre ambas reacciones.

En los valores de $-\Delta H$ obtenidos a partir del área del pico exotérmico (Tabla 4.2), se observa una pequeña disminución de la exotermia de la reacción de curado en presencia del refuerzo. Este efecto se manifiesta más claramente para altos contenidos de arcilla (> 10% en peso) y es aún más notable en las dispersiones epoxi/I.30E. La variación de $-\Delta H$ con el contenido de arcilla podría atribuirse a dos factores: por un lado, los distintos grados de intercalación de moléculas de DGEBA y DDM en las galerías de la arcilla, que perturbarían la estequiometría dando lugar a menores valores de $-\Delta H$ provocando la formación de redes más imperfectas [Azeez 2013]. Como la arcilla es dispersada en DGEBA, se espera que las moléculas de DGEBA se intercalen preferencialmente en la arcilla. Por lo tanto, no habría DDM suficiente para reaccionar completamente con las moléculas de DGEBA presentes dentro de las galerías, y el exceso de DGEBA dentro de las galerías no contribuiría a $-\Delta H$. Simultáneamente habrá un defecto de DGEBA respecto a la composición inicial en las zonas donde no hay presencia de arcilla. Con lo que reaccionará menos DGEBA siendo $-\Delta H$ menor que el

valor esperado para la composición inicial DGEBA-DDM sin intercalación preferencial. Por otro lado, en relación al segundo factor, no se puede descartar el hecho de que durante la preparación de las dispersiones tenga lugar en alguna medida la reacción de curado, que acelerada por la presencia y aumento del contenido en organoarcilla, puede justificar la disminución de los valores obtenidos de $-\Delta H$.

Tabla 4.2: Valores de T_g^0 , T_{pico} , $-\Delta H$ (referido a gramos de epoxi: DGEBA-DDM) y T_g del curado en régimen dinámico en DSC para la mezcla DGEBA-DDM y las dispersiones DGEBA-DDM/C93A y DGEBA-DDM/I.30E.

C93A % en masa	T_g^{0*} (°C)	T_{pico}^* (°C)	$-\Delta H^{**}$ (J·g ⁻¹ epoxi)	T_g (°C)*	
				2° Barrido	3 ^{er} Barrido
0	-10	162	409	160	160
2	-10	162	394	156	156
4	-8	159	398	153	156
6	-1	156	399	149	151
10	-9	158	392	147	147
12	2	151	326	142	144

I.30E % en masa	T_g^{0*} (°C)	T_{pico}^* (°C)	$-\Delta H^{**}$ (J·g ⁻¹ epoxi)	T_g (°C)*	
				2° Barrido	3 ^{er} Barrido
0	-10	162	409	160	160
2	-8	153	399	152	153
4	-1	149	337	144	145
6	6	146	310	141	142

*± 0.5°C **± 15 J·g⁻¹

Es también posible observar que la presencia de organoarcilla modifica el valor de la T_g de la red epoxi comparado con el obtenido para la red epoxi sin reforzar. En todos los casos se observa que la presencia de organoarcilla hace disminuir el valor de T_g , siendo esta disminución más acusada en el caso de la organoarcilla I.30E. Este comportamiento será comentado en el siguiente apartado (4.1.3).

Con objeto de profundizar en la influencia del tipo de nanorrefuerzo en el curado del termoestable epoxi, la Tabla 4.3 muestra los resultados obtenidos en el curado de los sistemas epoxi con un 4% en peso de las organoarcillas: C10A, C15A, C20A y C30B, comparados con los obtenidos para los sistemas epoxi/C93A, epoxi/I.30E y el

termoestable epoxi puro (DGEBA-DDM). La Figura 4.6 muestra los termogramas correspondientes al curado de estas dispersiones con un 4% de organoarcilla durante el primer barrido de DSC.

Tabla 4.3: Valores de T_g^0 , T_{pico} , $-\Delta H$ (referido a gramos de epoxi: DGEBA-DDM) y T_g del curado en régimen dinámico en DSC para la mezcla DGEBA-DDM y para las dispersiones DGEBA-DDM/organoarcilla con un 4% en peso de C93A, C10A, C15A, C20A, C30B e I.30E.

Organoarcilla % en masa	T_g^0 (°C)	T_{pico} (°C)	$-\Delta H^{**}$ (J·g ⁻¹ epoxi)	T_g (°C)*	
				2º Barrido	3º Barrido
0%	-10	162	409	160	160
4% C93A	-8	159	398	153	156
4% C10A	-7	158	394	149	149
4% C15A	-6	159	398	153	155
4% C20A	-7	159	387	155	156
4% C30B	-7	158	386	154	155
4% I.30E	-1	149	337	144	145

*± 0.5°C **± 15 J·g⁻¹

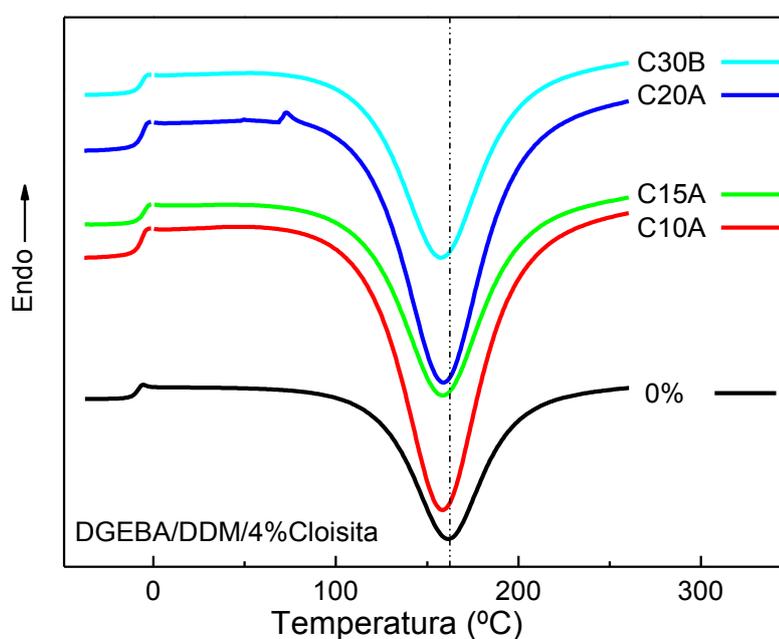


Figura 4.6: Termogramas de DSC de la mezcla DGEBA-DDM y de las dispersiones DGEBA-DDM/4%Cloisita.

De los valores mostrados en la Tabla 4.3, se observa que estas Cloisitas presentan el mismo comportamiento durante el curado que las organoarcillas antes comentadas, es decir, un aumento de T_g^0 , disminución de T_{pico} y de $-\Delta H$ en presencia del organosilicato, además de la menor T_g del nanocompuesto formado respecto a la red epoxi sin reforzar, sin encontrarse diferencias significativas de comportamiento entre ellas, siendo las dispersiones con I.30E las que presentan un comportamiento más diferenciado, lo que queda justificado por el carácter ácido del catión amonio que provoca un efecto catalítico más intenso.

4.1.3. Temperaturas de transición vítrea de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla por DSC

Para analizar el efecto de la presencia de organoarcilla en la T_g de los termoestables nanorreforzados, se prepararon nanocompuestos con C93A e I.30E siguiendo el protocolo de curado en estufa con DDM (2 horas a 120°C + 1 hora a 180°C). Los nanocompuestos una vez curados en la estufa fueron caracterizados por DSC. En todos los casos, sólo se detectó una T_g a elevada temperatura. No se detectó ningún calor residual de reacción, lo que indica que el sistema había curado completamente con el protocolo utilizado. Los termogramas son similares a los mostrados en la Figura 4.4. La Tabla 4.4 muestra los valores de T_g de los nanocompuestos curados epoxi/C93A y epoxi/I.30E.

Como se puede ver en la Tabla 4.4, los segundos y terceros barridos dan valores de T_g ligeramente más altos que los obtenidos en el primer barrido. Esto se atribuye al poscurado que tiene lugar durante los barridos previos [Al-Safy 2012]. En los poscurados se calienta a una temperatura superior a la T_g y se consigue aumentar la temperatura de transición vítrea por la reacción de los últimos grupos funcionales que hubieran quedado sin reaccionar.

De nuevo se observa que los valores de T_g de los nanocompuestos disminuyen con el contenido de arcilla, C93A e I.30E. El descenso de T_g en termoestables epoxídicos de alta T_g curados con diaminas aromáticas ha sido documentado frecuentemente [Park 2003, Nigam 2004, Becker 2005, Garea 2007, Hussain 2007]. Este hecho se atribuye a la plastificación de la red epoxi provocada por la presencia de las cadenas hidrocarbonadas de los cationes alquilamonio [Triantafillidis 2002, Park 2003, Becker 2005, Prolongo 2010 (a)], pero además se ha sugerido que la presencia de arcilla puede causar desequilibrios estequiométricos originados en la etapa de intercalación de la misma, que conducirían a la formación de redes imperfectas de menor T_g [Nigam 2004, Becker 2005, Garea 2007, García del Cid 2012]. Este comportamiento se hace más notable en el caso de I.30E, ya que su estructura (apartado 4.2.1) favorecería un desequilibrio estequiométrico más significativo y una red aún menos reticulada.

Tabla 4.4: T_g del termoestable epoxi puro y de los nanocompuestos reforzados con C93A e I.30E curados en el horno tomadas en el 1^{er}, 2^o y 3^{er} barrido del DSC.

C93A		T_g (°C)*	
% en masa	1 ^{er} Barrido	2 ^o Barrido	3 ^{er} Barrido
0	163	167	168
2	158	164	165
4	157	162	163
6	154	159	160
10	151	156	157
12	146	152	153

I.30E		T_g (°C)*	
% en masa	1 ^{er} Barrido	2 ^o Barrido	3 ^{er} Barrido
0	163	167	168
2	154	160	161
4	148	153	154
6	148	152	153

*± 0.5°C

Si se comparan los resultados de la Tabla 4.4 con los reportados en la bibliografía para los sistemas epoxi/C30B y epoxi/C15A [Prolongo 2010 (a)], se puede llegar a concluir que para nanocompuestos con bajo contenido en Cloisita ($\leq 6\%$ en peso), no existen diferencias significativas en la T_g de los nanocompuestos independientemente del tipo de nanorrefuerzo utilizado.

4.2. Estudio de la estructura y morfología de nanocompuestos Epoxi/Organoarcilla

4.2.1. Difracción de rayos X de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla

En primer lugar se caracterizaron las organoarcillas puras por WAXD, de cuyos difractogramas se obtuvieron las distancias d_{001} que fueron mostradas en la Tabla 3.1.

Los nanocompuestos curados en estufa epoxi/C93A y epoxi/I.30E se han caracterizado igualmente por WAXD. La Figura 4.7 a muestra los difractogramas obtenidos para los nanocompuestos epoxi/C93A con diferentes contenidos de organoarcilla y el correspondiente a la Cloisita C93A, mientras que la figura 4.7 b muestra los espectros correspondientes a los nanocompuestos epoxi/I.30E de diferentes composiciones y el

de la organoarcilla I.30E. La Tabla 4.5 muestra los valores de d_{001} correspondientes a los nanocompuestos epoxi/C93A, epoxi/I.30E, C93A pura e I.30E pura.

La arcilla C93A pura muestra un pico intenso a $2\theta = 3.44^\circ$, que de acuerdo con la ecuación de Bragg (ecuación 3.3) corresponde a una distancia interlamina d_{001} de 2.56 nm. Los nanocompuestos epoxi/C93A muestran picos de difracción a menores valores de 2θ , en concreto los picos aparecen a $2\theta \sim 2.6^\circ$, lo que corresponde a una distancia entre capas $d_{001} \sim 3.35$ nm, mayor que para C93A pura. La presencia de este pico de difracción en los nanocompuestos indica que poseen una estructura de tipo intercalada, ya que en morfologías predominantemente exfoliadas este pico de difracción no es visible en el difractograma puesto que aparece a $2\theta < 1.5$, que corresponde a un espaciado mayor de 6nm [Park 2003, Becker 2005].

En la Figura 4.7 b no se observa pico alguno de difracción para los nanocompuestos epoxi/I.30E, lo que significa que el espaciado entre las láminas de silicato es mayor a 6 nm, por lo que se le asigna una morfología principalmente exfoliada. Este efecto es posiblemente una consecuencia del efecto catalítico que ejercen los cationes ácidos alquilamonio de I.30E, que favorecen la reacción de la epoxi dentro de las galerías produciendo una mayor expansión de las láminas [LeBaron 1999, Messersmith 1994, Lan 1996, Wang 1998, Brown 2000, Triantafillidis 2002, Park 2003].

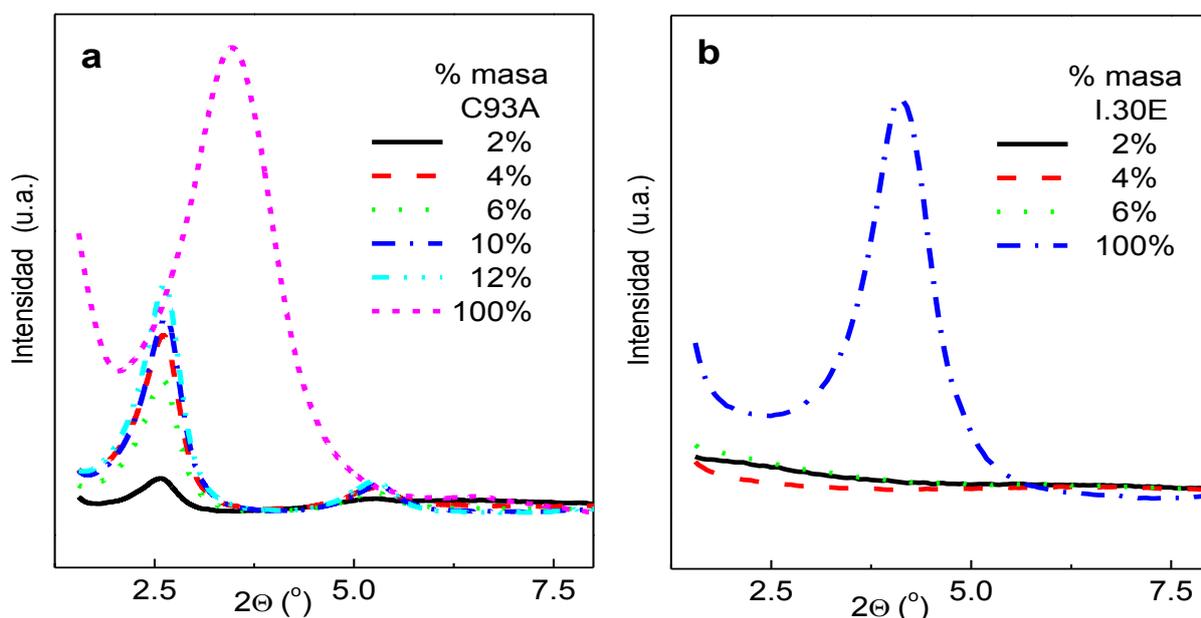


Figura 4.7: Difractogramas de: (a) C93A y nanocompuestos epoxi/C93A y (b) I.30E y nanocompuestos epoxi/I.30E.

Tabla 4.5: d_{001} de los nanocompuestos epoxi/C93A, epoxi/l.30E, C93A pura e l.30E pura.

Organoarcilla % en masa	d_{001} (nm)	
	C93A	l.30E
2	3.41	--
4	3.35	--
6	3.37	--
10	3.30	--
12	3.33	--
100	2.56	2.19

CIC (C93A) = 90; CIC (l.30E) = 95

Con el fin de estudiar la estructura morfológica de los nanocompuestos con diferentes organoarcillas, se caracterizaron también por difracción de rayos X nanocompuestos con un 4% en peso de las Cloisitas C10A, C15A, C20A y C30B. La Figura 4.8 muestra los correspondientes difractogramas obtenidos. En la tabla 4.6 se muestran los valores obtenidos de d_{001} para estos nanocompuestos. Además, se recuerdan los valores de d_{001} y CIC para las Cloisitas puras mostrados en la Tabla 3.1 del capítulo anterior.

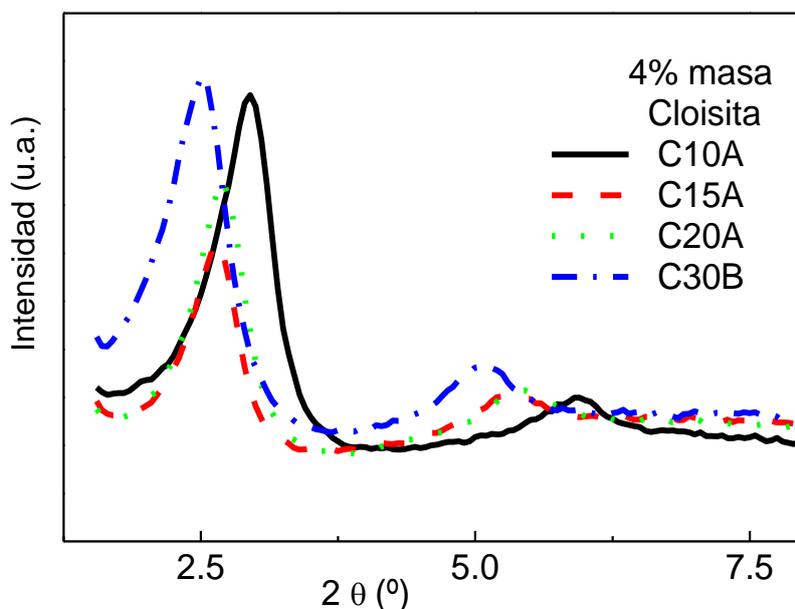


Figura 4.8: Difractogramas de nanocompuestos epoxi/Cloisita con un 4% en peso de C10A, C15A, C20A y C30B.

Tabla 4.6: d_{001} de los nanocompuestos de epoxi con un 4% de C10A, C15A, C20A y C30B, d_{001} y CIC de las Cloisitas puras.

Epoxi/4% Cloisita		100% Cloisita	
Cloisita	d_{001} (nm)	d_{001} (nm)	CIC (meq/100 g)
C10A	2.96	1.89	125
C15A	3.31	3.15	125
C20A	3.25	2.54	95
C30B	3.46	1.84	90

Como se deduce de los valores de d_{001} , todos los nanocompuestos reforzados con Cloisitas presentan estructuras intercaladas. Es interesante destacar que independientemente del espaciado interlamilar de partida, todas las Cloisitas alcanzan en los nanocompuestos valores similares de d_{001} (~ 3.3 nm). Considerando estos espaciados y las longitudes de las cadenas alquílicas de los cationes modificadores, que son similares en todas las Cloisitas, se puede deducir que la disposición de los cationes alquilamonio dentro de las galerías de las Cloisitas es similar en todos los nanocompuestos. Además, la distancia interlamilar observada es compatible con una ordenación paralela de los iones alquilamonio inclinados, es decir, orientados en las galerías formando una capa de tipo parafina que permite acomodar moléculas de epoxi [LeBaron 1999, Betega 2008, Pavlidou 2008].

En cuanto al incremento en el espaciado de los nanocompuestos respecto a las Cloisitas puras, Δd_{001} , los reforzados con C30B son los que muestran un mayor aumento en d_{001} . La secuencia observada es Δd_{001} (C30B) > Δd_{001} (C10A) > Δd_{001} (C93A) > Δd_{001} (C20A) > Δd_{001} (C15A).

La naturaleza organofílica de las Cloisitas hace posible que los monómeros epoxi puedan acceder a las galerías de arcilla separando las capas de silicato y formando estructuras intercaladas [LeBaron 1999, Paul 2008, Pavlidou 2008]. Como puede verse en la Tabla 3.1, C30B y C10A poseen una sola cadena alquílica en los cationes alquilamonio, mientras que las demás portan dos cadenas hidrocarbonadas en el modificador orgánico, por lo que tienen menos espacio disponible para la intercalación de reactivos en sus galerías. Además, la CIC (capacidad de intercambio catiónico) de C10A es mayor que el de C30B, por lo que C30B permitiría alojar más epoxi, de ahí su mayor grado de intercalación alcanzado. La influencia de la CIC se aprecia también en las Cloisitas con dos cadenas alquílicas, C93A, C20A y C15A. Los nanocompuestos que muestran un menor grado de intercalación son los reforzados con C15A como corresponde al valor más alto de CIC. En el caso de los nanocompuestos con Cloisitas C93A y C20A, con similares valores de CIC, el grado de intercalación más elevado,

correspondiente al nanocompuesto epoxi/C93A, esta situación puede ser justificada teniendo en cuenta que la existencia de procesos reactivos en los espacios interlaminares se ve, en este caso, más favorecida por la acción catalítica debido a la presencia de un hidrógeno ácido en el catión alquilamonio.

4.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión de nanocompuestos epoxi/organoarcilla

Mediante WAXD no podemos obtener información acerca de la distribución espacial de las láminas de silicato. La ausencia de un pico de difracción en un difractograma de rayos X se relaciona con una estructura preferentemente exfoliada, pero esto no significa que la estructura del nanocompuesto esté exfoliada en su totalidad, sino que pueden existir distintos grados de dispersión con estructuras combinadas intercalada-exfoliada. Combinando esta técnica con la de microscopía electrónica de transmisión, TEM, se puede obtener una información más completa de la morfología de este tipo de materiales.

En este trabajo ha parecido interesante seleccionar como objeto de estudio por TEM nanocompuestos con una estructura preferentemente exfoliada, como lo son los sistemas epoxi/I.30E en vista de los resultados obtenidos por WAXD. Para ello se han realizado medidas de TEM al sistema epoxi/I.30E con un 6% en peso de refuerzo. Por otro lado, con el fin de poder apreciar las diferencias entre diferentes grados de intercalación de los nanocompuestos, se ha seleccionado un sistema que posee una estructura intercalada previamente asignada por WAXD. Entre todos los nanocompuestos estudiados con este grado de dispersión se ha elegido el sistema epoxi/C93A, pues en él se centra gran parte de esta investigación, además del hecho de que existen menos datos en la bibliografía para este sistema en comparación por ejemplo a los nanocompuestos epoxi/C30B. Análogamente al nanocompuesto con estructura exfoliada, se ha seleccionado el sistema epoxi/C93A con un 6% en peso de refuerzo para su estudio por TEM.

Las medidas de TEM para los nanocompuestos de epoxi con un 6% en peso de I.30E se muestran en la Figuras 4.9-4.11. La Figura 4.9 muestra una distribución de la arcilla no uniforme con un 60% aproximadamente de región ocupada por el silicato. Como se ha comentado, la exfoliación no significa dispersión homogénea de las láminas de arcilla en la matriz epoxi, de hecho, en estos nanocompuestos se detectan tactoides de arcilla que conservan la orientación paralela de las láminas como se muestra en la Figura 4.10 con imágenes obtenidas a mayores aumentos.

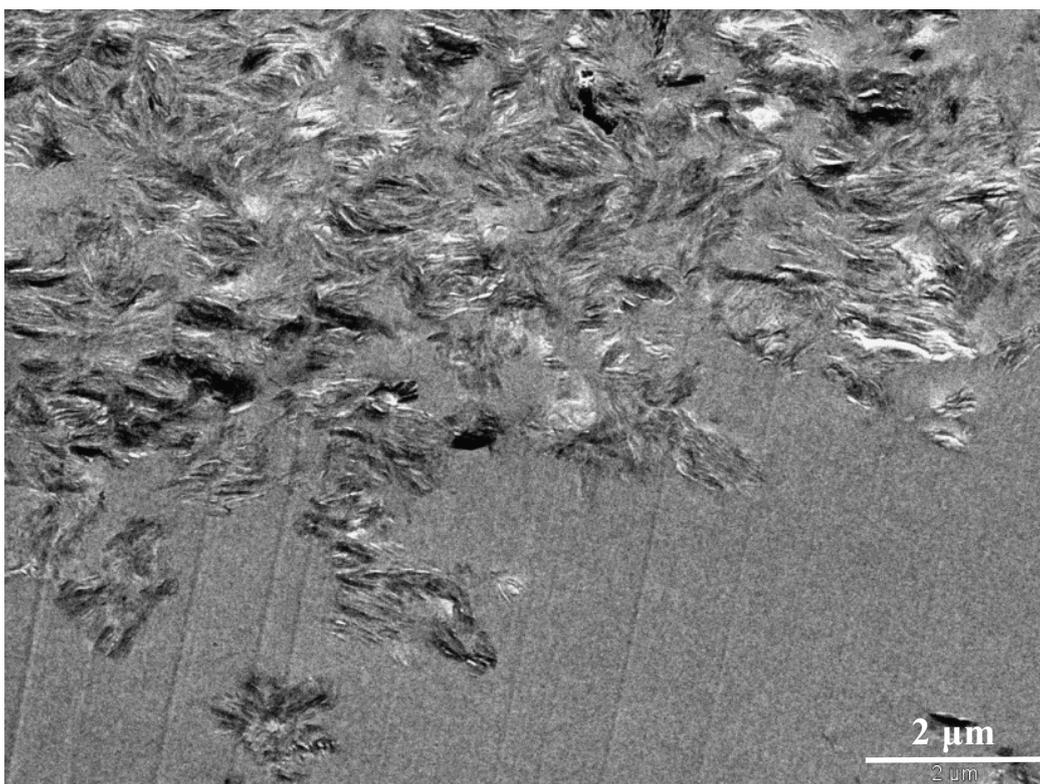


Figura 4.9: Micrografía de TEM del nanocompuesto epoxi/6% I.30E.

A partir de las micrografías mostradas en la Figura 4.10 es posible evaluar el espaciado entre las láminas de organoarcilla I.30E dispersa en el nanocompuesto. En la Figura 4.11 se aprecia en detalle la separación interlaminar obtenida para el nanorrefuerzo I.30E. A través del software del equipo se pudo estimar un valor medio de $\sim 13 \pm 2$ nm. Este valor está en consonancia con los resultados obtenidos por WAXD, pues una distancia interlaminar superior a 6-8 nm se manifiesta como una ausencia de pico de difracción.

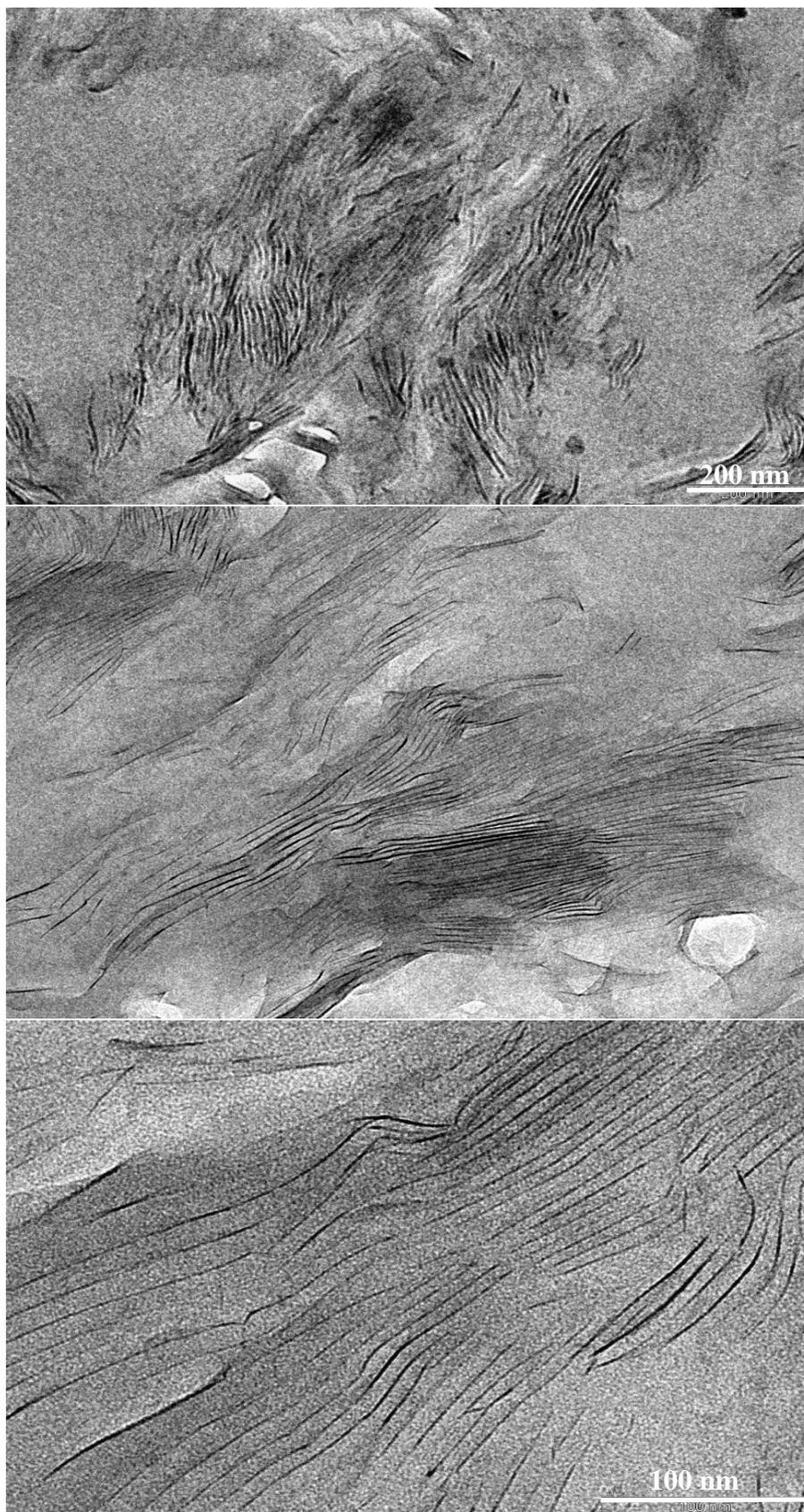


Figura 4.10: Micrografías de TEM del nanocompuesto epoxi/6% I.30E a diferentes aumentos.

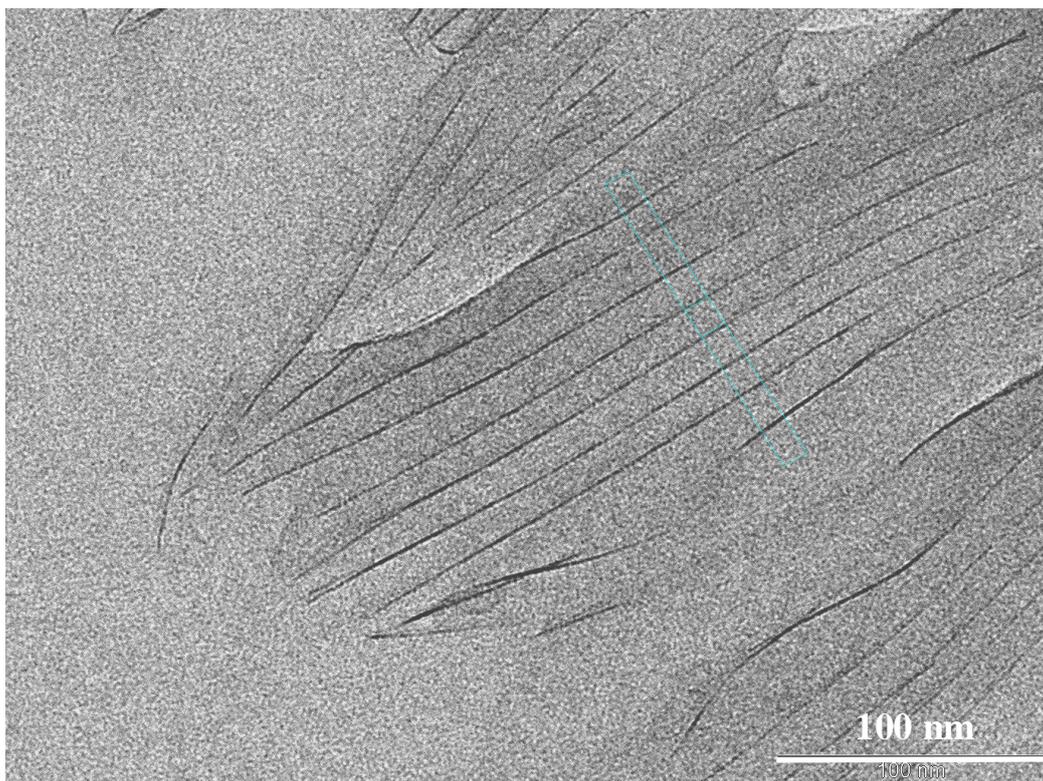


Figura 4.11: Detalle de la separación interlaminar en una micrografía de TEM del nanocompuesto epoxi/6% I.30E.

El mismo análisis morfológico realizado para el nanocompuesto epoxi/I.30E de estructura preferentemente exfoliada se ha realizado para el nanocompuesto epoxi/C93A con un 6% en peso de refuerzo de estructura preferentemente intercalada. La Figura 4.12 aporta las micrografías obtenidas a diferentes aumentos. Se observa que el silicato presenta una distribución no homogénea formando tactoides y que las micrografías obtenidas a mayores aumentos muestran una disposición paralela de las láminas de silicato pero con un espaciado interlaminar menor que el correspondiente al de la organoarcilla I.30E, como corresponde a este tipo de estructura preferentemente intercalada. No se ha considerado necesario obtener las micrografías mediante TEM para el resto de nanocompuestos estudiados, pues los resultados obtenidos por WAXD indican que el nivel de dispersión de las distintas organoarcillas en la matriz epoxi será muy similar al mostrado en la Figura 4.12 para el nanocompuesto epoxi/C93A.

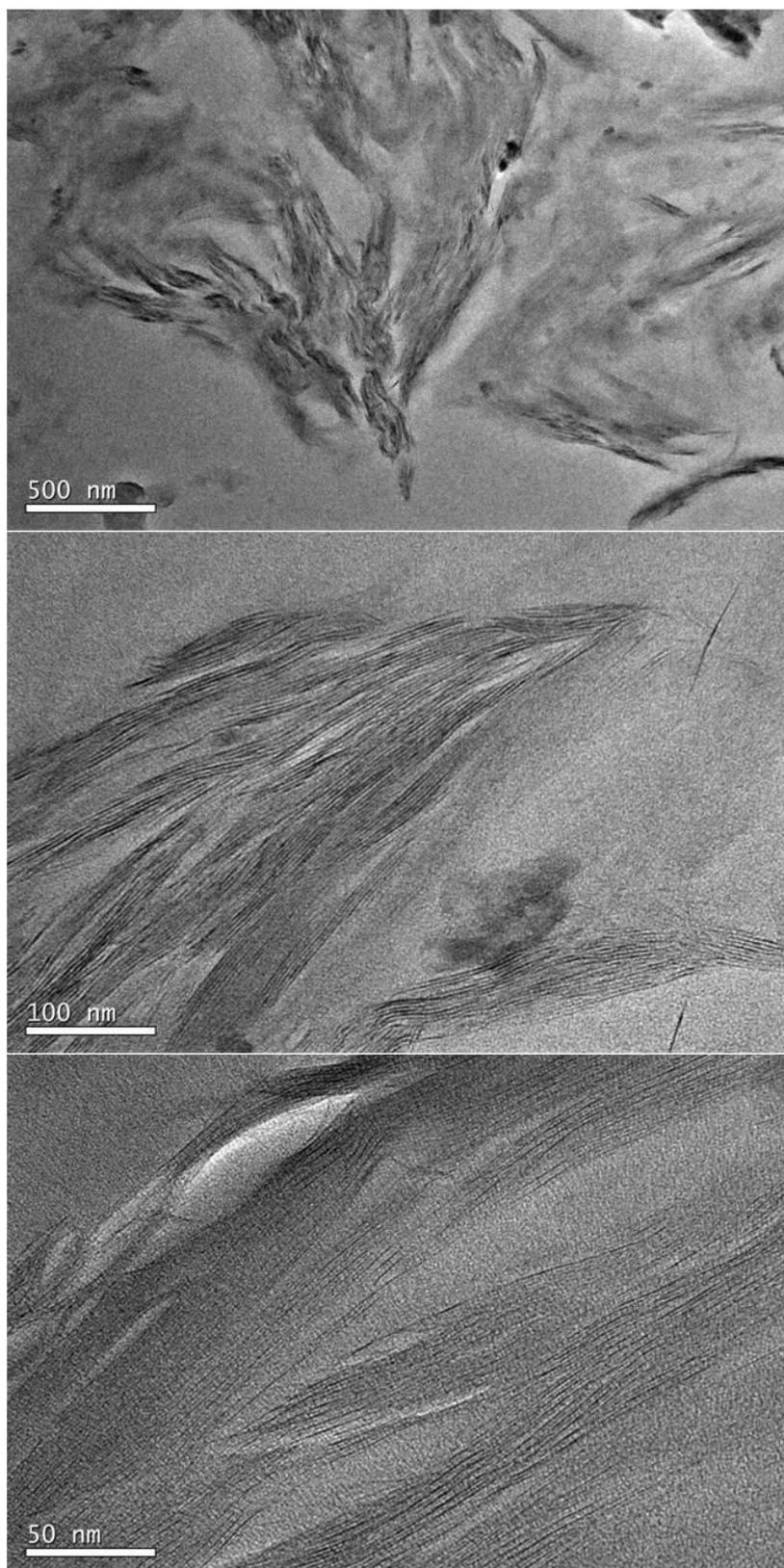


Figura 4.12: Micrografías de TEM del nanocompuesto epoxi/6% C93A tomadas a diferentes aumentos.

4.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido de nanocompuestos epoxi/organoarcilla

Es conocido que las resinas epoxídicas muestran un comportamiento a la fractura típicamente frágil [Kinloch 2002]. Con el objetivo de analizar la influencia de la presencia de silicatos laminares como refuerzo de este tipo de nanocompuestos en su morfología, y su influencia en las propiedades de fractura, se ha utilizado la técnica de microscopía electrónica de barrido, SEM, que permite examinar la superficie de fractura de dichos materiales con distintos detectores y a diferentes aumentos. Tanto en el análisis del termoestable epoxídico puro como de los nanocompuesto se ha empleado la técnica ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy), donde la superficie de las muestras no ha sido metalizada. Los resultados serán mostrados y analizados a continuación.

La Figura 4.13 muestra las micrografías del termoestable epoxi puro sin modificar. Se puede observar una superficie de fractura suave con líneas bien dirigidas, de naturaleza frágil típica de termoestables epoxi [Kinloch 2002]. En la imagen de la izquierda a menores aumentos (Figura 4.13a) pueden apreciarse escalones y cambios de nivel. Estas líneas llamadas marcas de pluma, son causadas por las bifurcaciones que aparecen en las grietas debido al exceso de energía asociada al crecimiento relativamente rápido de la grieta. En materiales rígidos como éste, las repetidas bifurcaciones y la superficie de naturaleza multiplanar son vías de absorción de ese exceso de energía [Johnsen 2007]. En la imagen de la derecha a mayor aumento (Figura 4.13b) pueden verse estas líneas de fractura con más detalle.

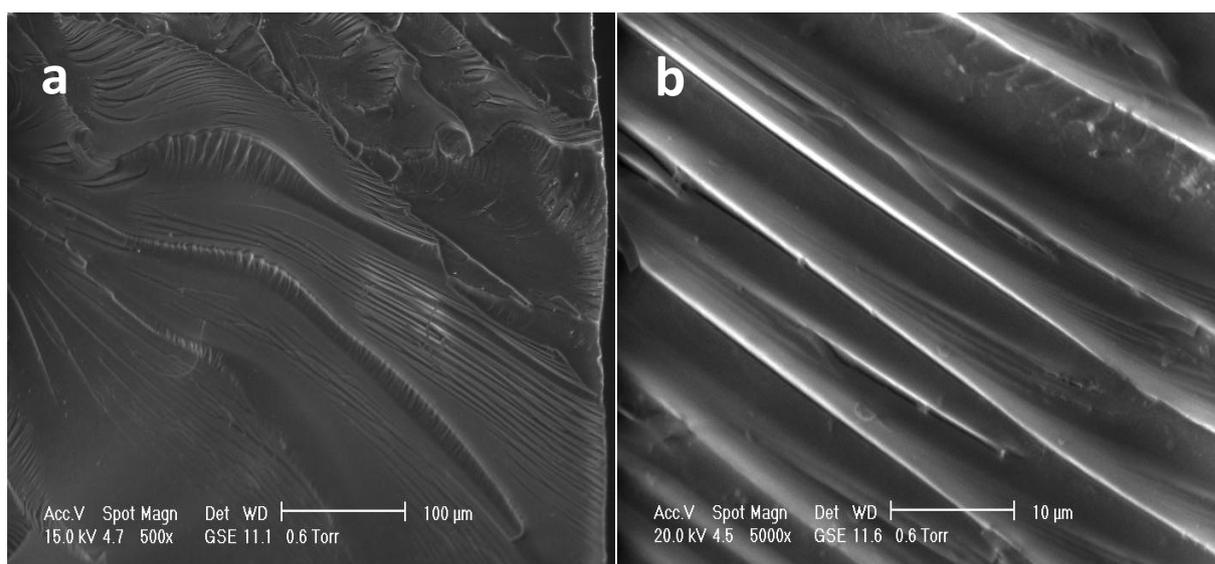


Figura 4.13: Micrografías ESEM de la superficie de fractura de la red epoxi pura (DGEBA-DDM) a diferentes aumentos: (a) 500x, (b) 5000x [Prolongo 2010 (a)].

En la Figura 4.14 se muestran las micrografías del nanocompuesto epoxi/6%C93A a diferentes aumentos y detector BSE. En ellas se aprecia a mayores aumentos (Figura 4.14b) la presencia de aglomerados de arcilla. Las observaciones obtenidas para el sistema epoxi/6%C93A por SEM están de acuerdo con las obtenidas para el sistema epoxi/6% C30B, cuyas micrografías se muestran en mayor detalle en la Figura 4.15 y se analizan a continuación.

La Figura 4.15 muestra las micrografías del nanocompuesto epoxi con un 6% en peso de Cloisita 30B obtenidas con diferentes aumentos y detectores, GSE y BSE. En este último detector, de electrones retrodispersados (backscattered electrons), la intensidad de emisión aumenta con el número atómico del átomo implicado en la colisión, de manera que las zonas más claras que aparecen en la micrografía corresponden a elementos de mayor peso molecular. A menores aumentos (Figura 4.15 a y b) se observa una morfología aparentemente homogénea, en la que no pueden distinguirse aglomerados de arcilla a este nivel de resolución. A mayores aumentos (Figura 4.15 c y d) se aprecia una morfología más heterogénea, en la que es posible distinguir la organoarcilla agrupada formando aglomerados. La superficie de fractura se muestra más rugosa apreciándose líneas de fractura con numerosas bifurcaciones que contrasta con el termoestable sin modificar (Figura 4.13). Si esta diferente superficie de fractura observada corresponde a una rotura más tenaz, debería ser confirmado en las medidas de tenacidad realizadas a través de los ensayos de tracción uniaxial (apartado 4.4). En las imágenes con detector BSE (b y d), como se ha comentado, las zonas brillantes más claras corresponden a elementos de mayor peso molecular, en este caso Silicio, indicándonos la presencia de silicato, que se aprecia más claramente a mayores aumentos (Figura 4.15 d), donde pueden observarse aglomerados interconectados.

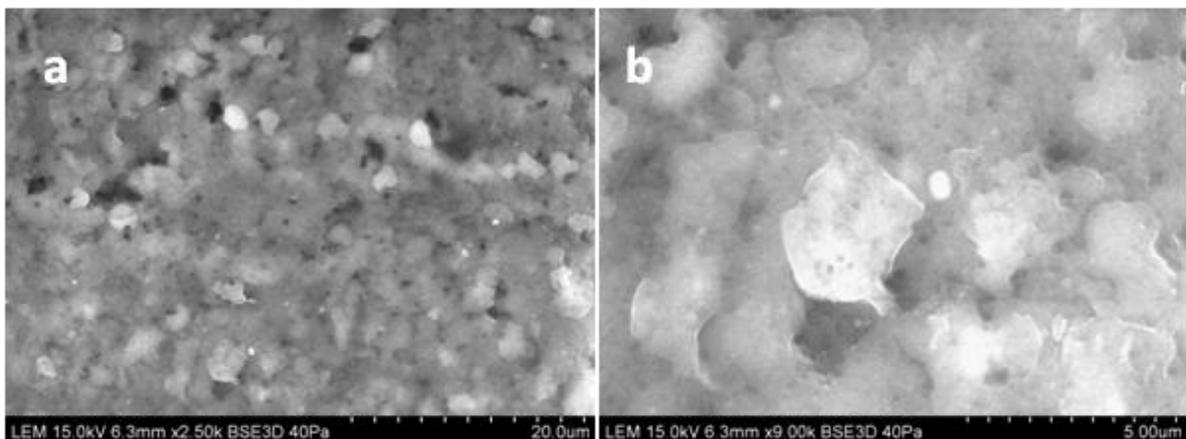


Figura 4.14: Micrografías ESEM de la superficie de fractura del nanocompuesto epoxi/6%C93A.

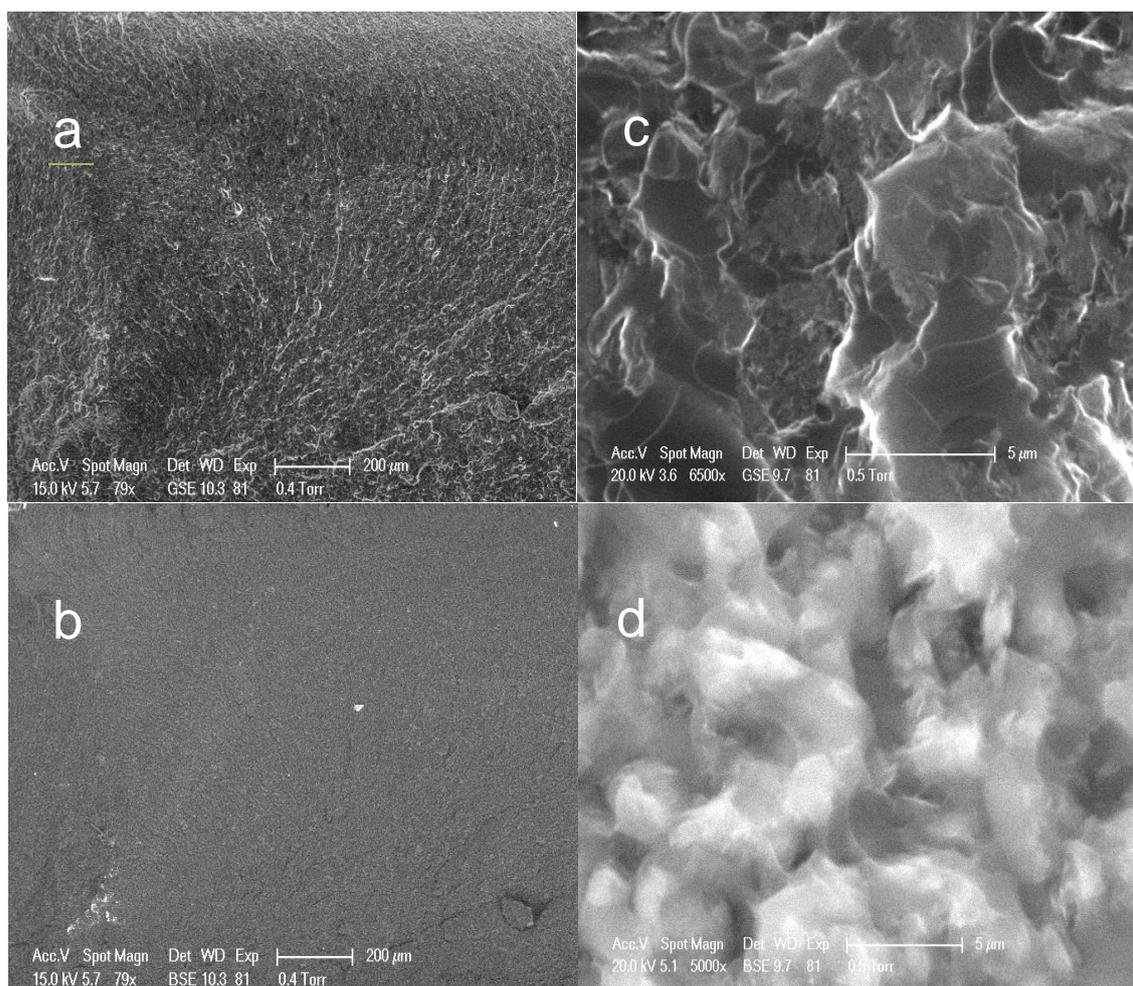


Figura 4.15: Micrografías ESEM de la superficie de fractura del nanocompuesto epoxi/6%C30B a diferentes aumentos: (a) y (b) 79x, (c) 6500x y (d) 5000x. (a) y (c) usando detector GSE y (b) y (d) usando detector BSE [Prolongo 2010 (a)].

4.3. Estudio dinámico-mecánico de los nanocompuestos Epoxi/Organoarcilla

Después de caracterizar la morfología de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla, en este apartado se comentarán los resultados obtenidos del estudio de las propiedades dinámico-mecánicas mediante la técnica de DMTA.

Esta técnica permite obtener información acerca de las diferentes transiciones térmicas que es capaz de experimentar un material analizando el cambio que experimentan sus propiedades viscoelásticas con la temperatura. Cuando un material es sometido a calentamiento se alcanza la zona de la relajación α , correspondiente a la transición vítrea que es caracterizada mediante la determinación de la T_g . En dicha

región se observará una caída brusca del módulo elástico o de almacenamiento, E' , y la presencia de un máximo en el módulo de pérdida, E'' y en la tangente de pérdida, $\tan \delta$. La caída del módulo E' viene provocada por el cambio de comportamiento que experimenta el material en la zona de la transición vítrea. A temperaturas suficientemente alejadas de la región de relajación el valor de E' permanece constante, como corresponde a un comportamiento de sólido rígido en la región de bajas temperaturas y muy flexible en la región de temperaturas elevadas. Los valores de E' son elevados cuando el material se encuentra en la región de comportamiento vítreo donde los movimientos de cadena se encuentran restringidos a temperaturas anteriores a la T_g . Para valores de temperatura superiores a la T_g el valor de E' desciende considerablemente a causa de la existencia de movimientos moleculares de las cadenas de polímero que abarcan toda la longitud molecular.

Antes y después de la transición vítrea, los valores de E'' y $\tan \delta$ se mantienen bajos presentándose un máximo en ambas propiedades en la región de temperaturas correspondiente a la T_g . La determinación de la temperatura de transición vítrea, T_g , se realiza, normalmente, mediante la localización de la temperatura correspondiente al máximo detectado en $\tan \delta$.

4.3.1. Estudio de la relajación α

La Figura 4.16 a muestra la dependencia de $\tan \delta$ con la temperatura a la frecuencia de 1Hz para los nanocompuestos epoxi/C93A en función de la concentración de organoarcilla. Se puede observar que el pico de $\tan \delta$ se desplaza hacia temperaturas más bajas y por tanto los valores de temperatura correspondientes al máximo en $\tan \delta$ disminuyen a medida que aumenta el contenido de arcilla. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por DSC (Tabla 4.4), aunque en este caso, como es ya sabido, los valores de la temperatura del máximo en $\tan \delta$ y por tanto los valores de T_g son superiores a los valores de la T_g calorimétrica [Johnsen 2005, Montserrat 2005].

La Figura 4.16 b aporta los resultados de los nanocompuestos epoxi/I.30E para contenidos de arcilla del 4% y 6% en peso observándose un comportamiento similar al de los nanocompuestos epoxi/C93A. Por último, la Figura 4.17 muestra la variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el resto de los nanocompuestos estudiados. En este caso el contenido de organoarcilla se ha limitado al 4% en peso.

Las Tablas 4.7 y 4.8 incluyen los valores de T_g determinados a partir de los máximos en $\tan \delta$ detectados en todos los sistemas estudiados y mostrados en las Figuras 4.16 y 4.17 en función del contenido y del tipo de nanorrefuerzo utilizado.

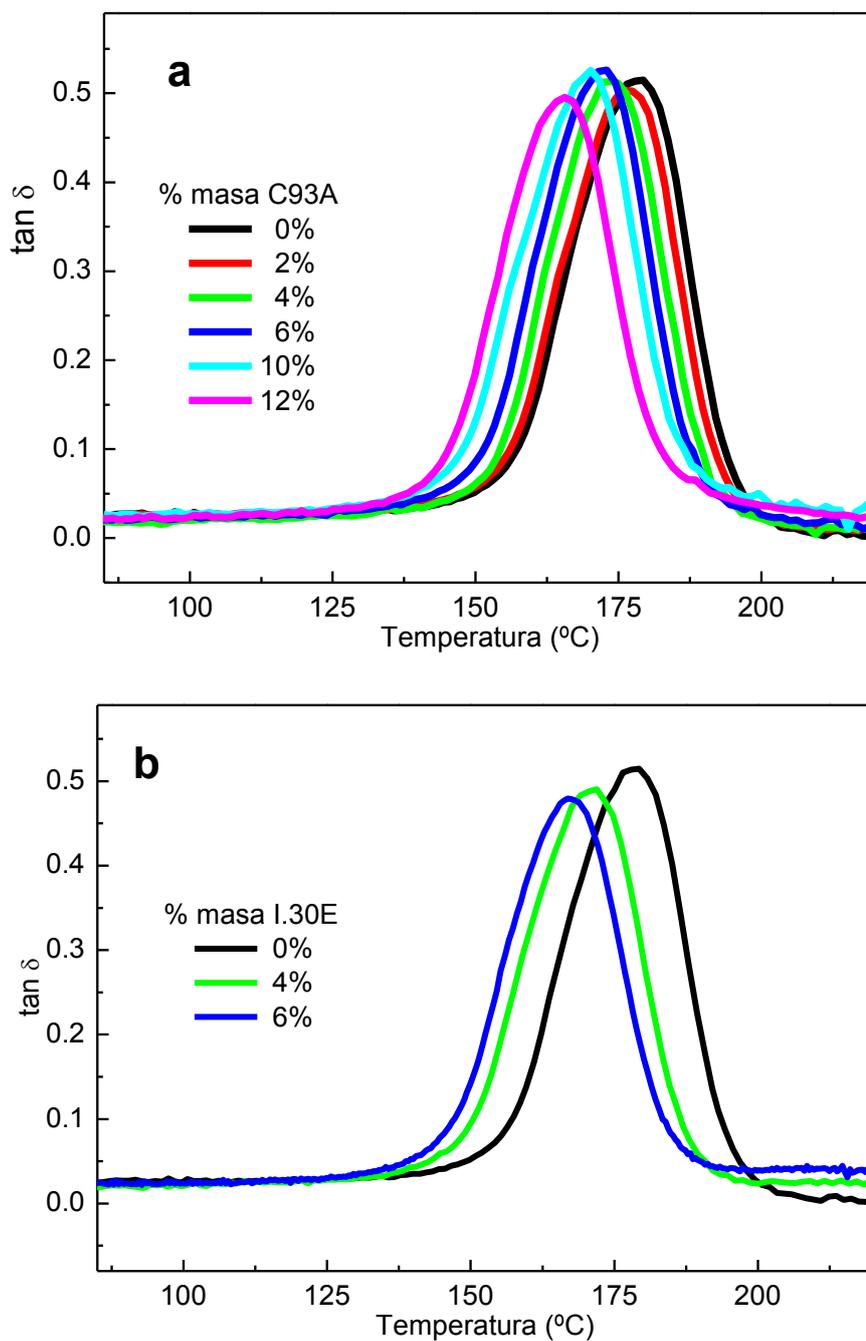


Figura 4.16: Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro, nanocompuestos epoxi/C93A (a) y nanocompuestos epoxi/l.30E (b).

Tabla 4.7: Valores de T_g tomadas como el máximo en $\tan \delta$ para el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos epoxi/C93A y epoxi/l.30E.

Organoarcilla % en masa	$T_{max \tan \delta}$ (°C)*	
	C93A	l.30E
0	179	179
2	176	--
4	174	169
6	173	167
10	170	--
12	166	--

*± 0.5°C

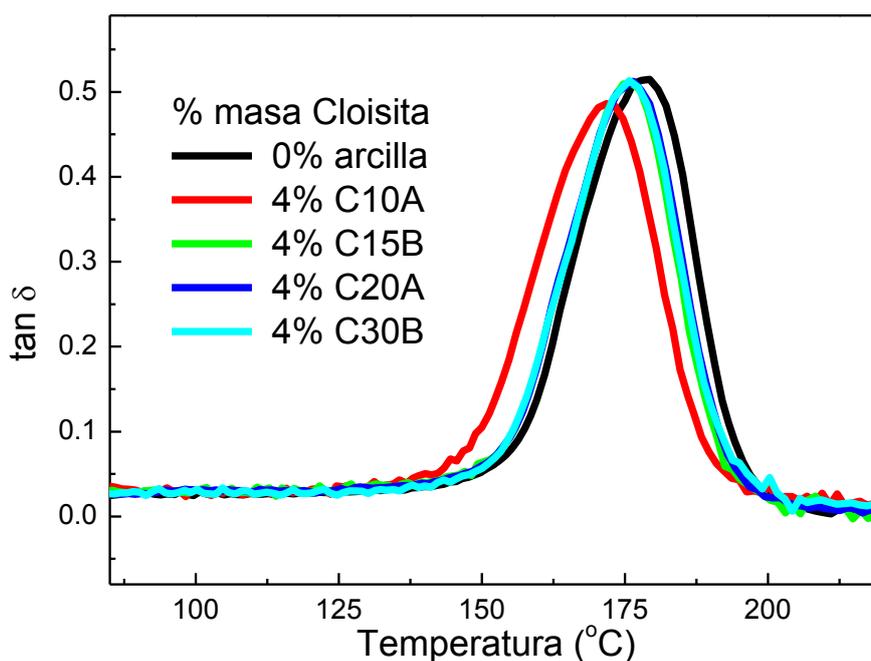


Figura 4.17: Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro y nanocompuestos epoxi/4% Cloisita.

Tabla 4.8: Valores de T_g tomadas como el máximo en $\tan \delta$ para el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos reforzados con C10A, C15A, C20A y C30B.

Organoarcilla % en masa	$T_{max} \tan \delta$ (°C)*			
	C10A	C15A	C20A	C30B
0	179	179	179	179
4	172	176	176	176
6	--	170	--	171

*± 0.5°C

Como comentario general se puede afirmar que todos los nanocompuestos muestran una reducción en la T_g que depende del contenido de arcilla independientemente de la morfología alcanzada. Este comportamiento en principio puede considerarse extraño, dado que la presencia de organoarcillas dispersas en la red epoxi supone la creación de puntos de interacción entre las láminas de silicato y la red epoxi localizados en la interfase, los cuales actuarían como puntos de entrecruzamiento que limitarían los movimientos moleculares y por tanto contribuirían a un aumento de los valores de T_g . Lo cierto, sin embargo, es que la variación de T_g en nanocompuestos de epoxi/organoarcilla ha sido ampliamente investigada en trabajos anteriores habiéndose reportado tanto aumentos como disminuciones del valor de la T_g de los nanocompuestos respecto al de la red epoxi pura [Park 2003, Nigam 2004, Becker 2005, Garea 2007, Hussain 2007].

En relación con lo comentado en el párrafo anterior, podría pensarse que no existe una buena interacción en la interfase matriz-silicato, sin embargo, como ya se ha discutido en el apartado 4.1.3, el descenso de la T_g de los nanocompuestos en relación con la T_g del termoestable epoxi puro también puede estar motivado por la confluencia de varios factores. Por un lado, existe el factor relacionado con la presencia de largas cadenas hidrocarbonadas en los cationes modificadores alquilamonio, que puede provocar un efecto plastificante en el termoestable epoxídico debido a un aumento del volumen libre en la red. Intentando dilucidar en qué nanocompuestos puede hacerse más patente este efecto, los valores de T_g mostrados en las Tablas 4.4 y 4.5 permiten distinguir diferencias en función de la estructura del nanocompuesto. Es decir, para los nanocompuestos reforzados con Cloisitas, de estructura preferentemente intercalada, no se aprecian diferencias significativas en los valores de T_g . Sin embargo, para los nanocompuestos epoxi/I.30E, de estructura preferentemente exfoliada, la disminución de T_g es algo más pronunciada. Esto indicaría que a pesar de que el catión modificador de I.30E tiene una sola cadena hidrocarbonada frente a otros modificadores que

tienen dos, la estructura exfoliada y por tanto un mayor espaciado interlaminar, provoca que los grupos orgánicos modificadores queden más expuestos en la red, potenciando este efecto.

Por otro lado, el segundo factor a tener en cuenta guarda relación con el desequilibrio estequiométrico producido en la etapa de intercalación de las organoarcillas debido a una intercalación preferente del prepolímero DGEBA en los espacios interlaminares frente al agente de curado dando lugar a redes imperfectas de menor T_g [García del Cid 2012]. Nuevamente, en los nanocompuestos epoxi/I.30E, este efecto puede ser más notable ante la capacidad de intercalar una mayor cantidad de prepolímero entre las láminas de silicato que están más espaciadas, favoreciendo así este desequilibrio estequiométrico. Por último, y como tercer factor no se puede olvidar la posibilidad de que se produzcan reacciones de homopolimerización en el caso de nanocompuestos epoxi/I.30E (apartado 4.1.1), que generaría redes menos reticuladas de menor T_g . En definitiva, es difícil identificar qué factor de los citados ejerce una mayor influencia en la disminución de la T_g observada, siendo más correcto afirmar que el comportamiento observado puede deberse a una confluencia de todos los factores citados.

Otra propiedad estudiada a través de esta técnica y que se relaciona con la relajación α es el módulo de pérdida, E'' . La variación de E'' con la temperatura es similar a la observada para $\tan \delta$, y por tanto de la temperatura correspondiente al máximo en E'' es posible obtener del mismo modo el valor de la T_g .

En la Figura 4.18 se representa E'' frente a la temperatura para el termoestable epoxi puro y para los nanocompuestos reforzados con C93A (Figura 4.18 a) y con I.30E (Figura 4.18 b), en función de la concentración de organoarcilla. De acuerdo con los datos obtenidos a partir de $\tan \delta$ frente a la temperatura, se observa que la adición de refuerzo a la red epoxi pura desplaza la posición del pico en E'' hacia menores valores de temperatura, ya sea en presencia de C93A o de I.30E. También puede verse que cuanto mayor es la cantidad de refuerzo en el nanocompuesto, menor es la temperatura correspondiente al máximo en E'' y por tanto menor es el valor de T_g . La Figura 4.19 muestra un comportamiento similar para el resto de Cloisitas estudiadas en este caso a concentración constante de organoarcilla.

Los resultados de E'' en función de la temperatura son análogos a los obtenidos para la variación de $\tan \delta$ con la temperatura, por lo que el análisis realizado en relación con la variación de la T_g de los nanocompuestos en función de la concentración y del tipo de nanorrefuerzo a partir de estos resultados es igualmente válido para justificar los cambios observados en las curvas de E'' con la temperatura.

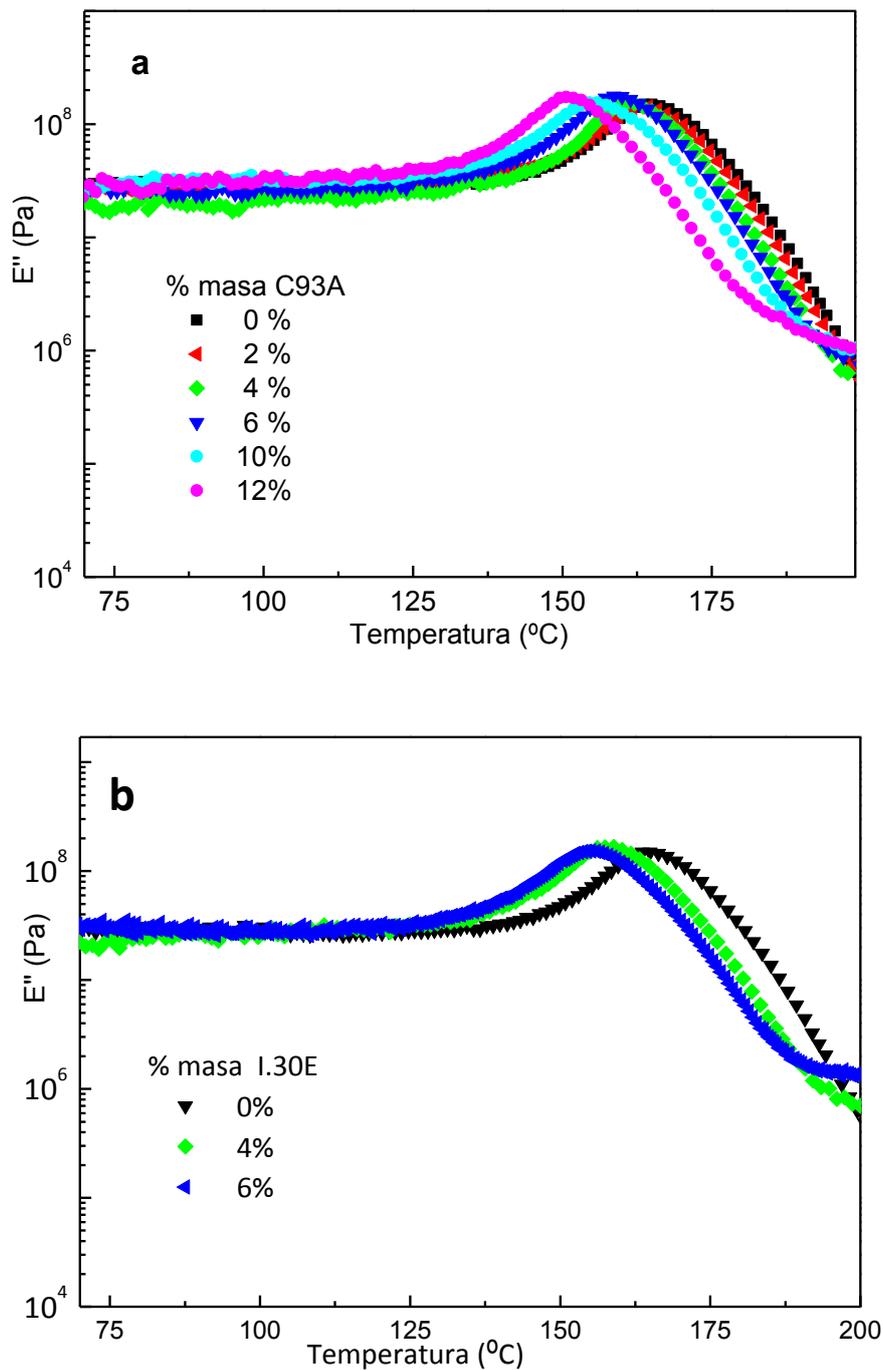


Figura 4.18: Representación de E'' frente a la temperatura para el termoestable epoxi puro y para los nanocompuestos reforzados con (a) C93A y (b) I.30E.

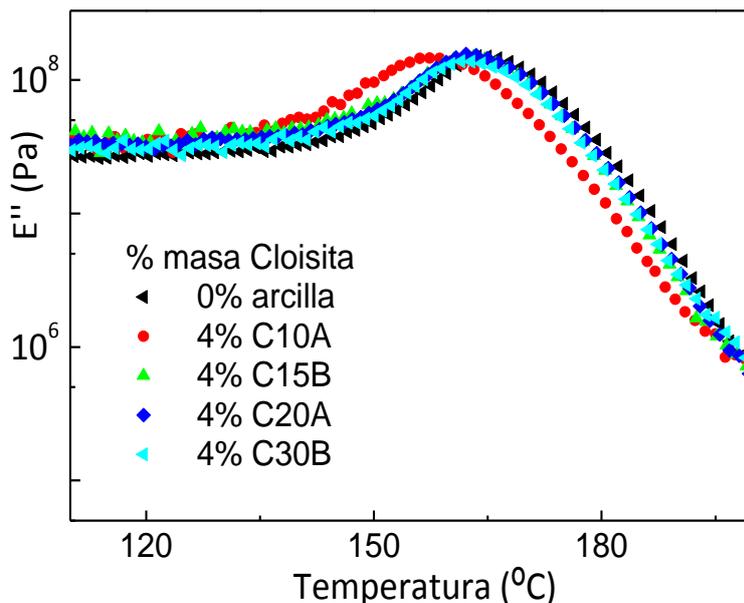


Figura 4.19: Representación de E'' frente a la temperatura para el termoestable epoxi puro y para los nanocompuestos reforzados con un 4% en peso de diferentes Cloisitas.

4.3.2. Módulo de almacenamiento de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla por DMTA

Al igual que en el resto de las propiedades viscoelásticas comentadas, el análisis de los resultados de E' comienza comparando el comportamiento de nanocompuestos epoxi/C93A, epoxi/C10A, epoxi/C15A, epoxi/C20A y epoxi/C30B de naturaleza preferentemente intercalada con el de nanocompuestos epoxi/I.30E de naturaleza exfoliada con el fin de analizar la influencia de la estructura.

La Figura 4.20 muestra la variación de E' con la temperatura para los nanocompuestos epoxi/C93A con distintos contenidos de nanorrefuerzo. Puede observarse en la Figura 4.20 a, en la que se representa E' en escala lineal, que en el intervalo de 70°C hasta 130°C ($T < T_g$), en el que todas las muestras se encuentran en estado vítreo, el valor de E' obtenido a cualquier concentración de nanorrefuerzo es mayor que el valor de E' para el termoestable epoxi puro, detectándose un aumento progresivo de E' con el contenido de arcilla. La misma afirmación puede realizarse para temperaturas superiores a la T_g (Figura 4.20 b con E' en escala logarítmica).

La Tabla 4.9 recoge los valores de E' en función del contenido de C93A a $T = 100^\circ\text{C}$, que representa la situación en la región de comportamiento vítreo, y a $T = 195^\circ\text{C}$, que representa la situación en la región de comportamiento elastomérico. En ambas regiones, se observa que cuantitativamente el valor de E' aumenta al aumentar el contenido de organoarcilla. Dicho aumento se hace más significativo para el

nanocompuesto con un contenido del 12% de C93A. En concreto, el aumento relativo de módulo respecto a la red epoxi pura ($E'_{\text{nanocompuestos}}/E'_{\text{epoxi puro}}$) para esta concentración permite detectar un aumento del 29% tanto en la zona de comportamiento vítreo como en la de comportamiento elastomérico.

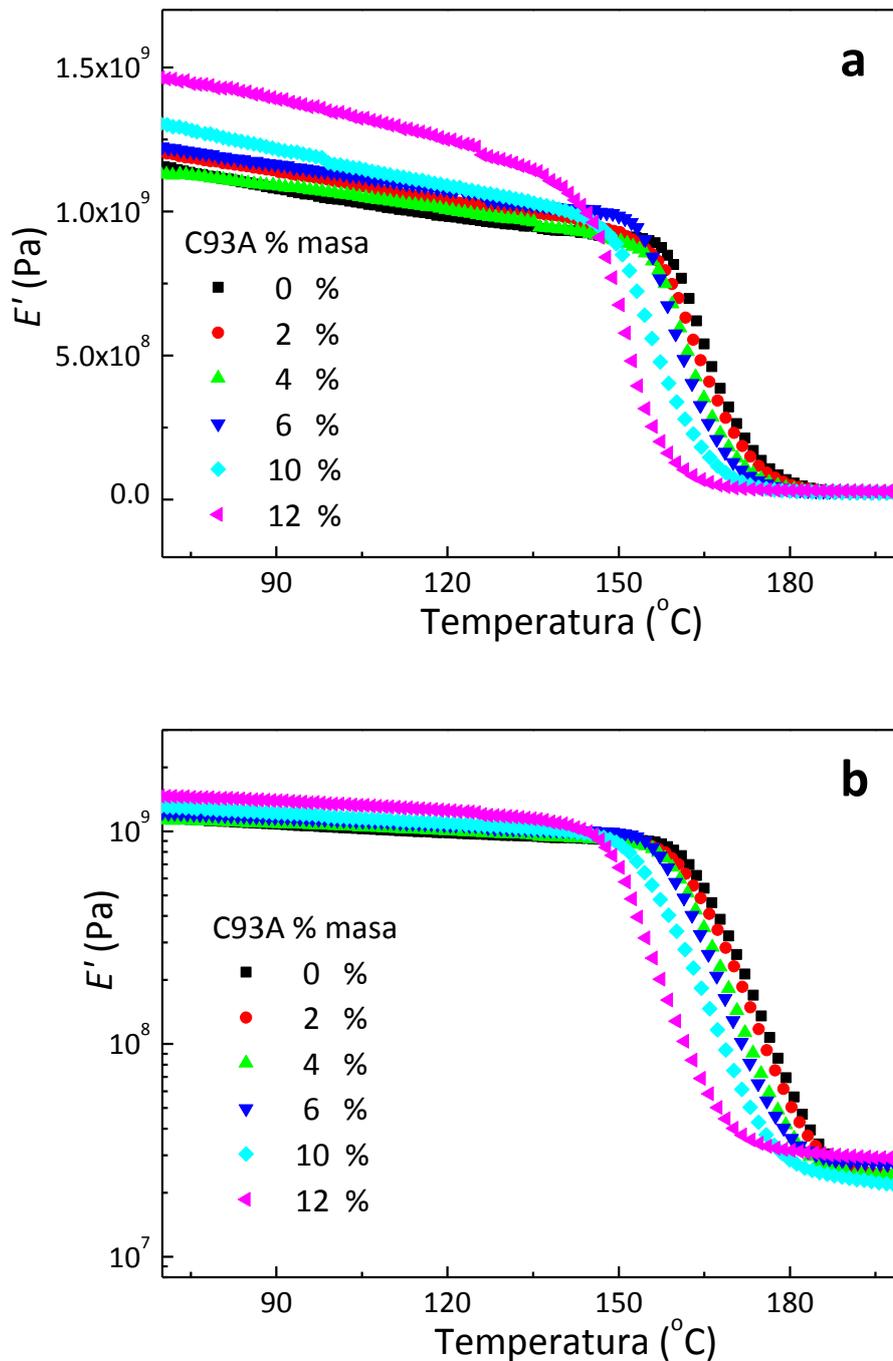


Figura 4.20: Variación de E' con la temperatura para nanocompuestos epoxi/C93A (a) escala lineal, (b) escala logarítmica.

Tabla 4.9: Valores de E' y de E' nanocompuesto / E' epoxi puro a 100°C (estado vítreo) y a 195°C (estado elastomérico), para el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos epoxi/organoarcilla.

C93A % en masa	E' (10^9 Pa) (100°C)	E'_{NC}/E'_{EP} (100°C)	E' (10^7 Pa) (195°C)	E'_{NC}/E'_{EP} (195°C)
0	1.04	1	2.29	1
2	1.10	1.06	2.45	1.07
4	1.06	1.02	2.67	1.17
6	1.14	1.10	2.76	1.21
10	1.16	1.12	--	--
12	1.34	1.29	2.95	1.29

C30B % en masa	E' (10^9 Pa) (100°C)	E'_{NC}/E'_{EP} (100°C)	E' (10^7 Pa) (195°C)	E'_{NC}/E'_{EP} (195°C)
0	1.13	1	2.12	1
4	1.18	1.04	2.60	1.23
6	1.27	1.12	2.83	1.33

Cloisita % en masa	E' (10^9 Pa) (100°C)	E'_{NC}/E'_{EP} (100°C)	E' (10^7 Pa) (195°C)	E'_{NC}/E'_{EP} (195°C)
0	1.13	1	2.12	1
4% C10A	1.18	1.04	2.90	1.37
4% C15A	1.26	1.12	2.76	1.30
4% C20A	1.17	1.04	2.72	1.28

I.30E % en masa	E' (10^9 Pa) (100°C)	E'_{NC}/E'_{EP} (100°C)	E' (10^7 Pa) (195°C)	E'_{NC}/E'_{EP} (195°C)
0	1.13	1	2.12	1
4	1.22	1.08	3.03	1.43
6	1.20	1.06	3.35	1.58

De manera análoga, la Figura 4.21 representa E' frente a la temperatura para los nanocompuestos de epoxi con un contenido del 4% en peso de las Cloisitas C10A, C15A, C20A y C30B, que al igual a los sistemas epoxi/C93A poseen una estructura intercalada. En todos los casos se observa un comportamiento análogo al anterior sin

hallar diferencias significativas entre los distintos refuerzos, detectándose valores de E' más altos para los nanocompuestos que los correspondientes a la red epoxi pura tanto en la zona de comportamiento vítreo como en la zona de comportamiento elastomérico.

La Tabla 4.9 recoge los valores de E' para los nanocompuestos con un 4% y 6% en peso de C30B, y un 4% en peso de C10A, C15A, C20A y C30B a las temperaturas antes indicadas. Llegado este punto se ha de señalar que en la Tabla 4.9 aparecen citados valores diferentes de E' para la red epoxi pura, dependiendo del conjunto de nanocompuestos a los que se haga referencia. Esto es debido a que a lo largo de la investigación se han utilizado dos resinas epoxídicas diferentes en cuanto a remesa o lote comercial, con distinto valor del equivalente epoxi. Esta situación provoca que puedan obtenerse valores ligeramente diferentes de E' , aunque las variaciones están casi dentro del error experimental. No obstante dicha circunstancia no impide la comparación de valores de E' entre los diferentes nanocompuestos si se recurre a comparar los aumentos relativos de E' para cada nanocompuesto calculados respecto a E' para la red epoxi pura ($E'_{\text{nanocompuesto}}/E'_{\text{epoxi pura}}$). Como es posible observar en la Tabla 4.9, los sistemas con estructura intercalada y un 4% en peso de refuerzo, muestran pequeños aumentos de E' en estado vítreo que oscilan entre un 2% y un 12%. En el estado elastomérico, el aumento de E' es más significativo y se sitúa entre un 23% y un 37%, dependiendo del nanorrefuerzo considerado.

Por último, haciendo un análisis de E' para nanocompuestos con estructura exfoliada (epoxi/I.30E) y con el fin de comparar los resultados obtenidos con sistemas de estructura intercalada, la Figura 4.22 muestra E' frente a la temperatura para los nanocompuestos epoxi/I.30E con un 4 % y 6% en peso del nanorrefuerzo. Cualitativamente, las curvas muestran el mismo comportamiento que las Figuras 4.20-4.21. Los valores de E' para estos nanocompuestos y los valores relativos de E' respecto a la red epoxi pura a $T = 100^{\circ}\text{C}$ y a $T = 195^{\circ}\text{C}$ se recogen en la Tabla 4.9. La adición de I.30E supone aumentos de E' en estado vítreo similares a los obtenidos para los nanocompuestos de estructura intercalada. Sin embargo, en el estado elastomérico, el porcentaje de aumento de E' es ligeramente superior al obtenido para los nanocompuestos de estructura intercalada, alcanzándose valores del 43% de aumento para un 4% en peso de I.30E e incluso de un 58% para un 6% en peso de I.30E.

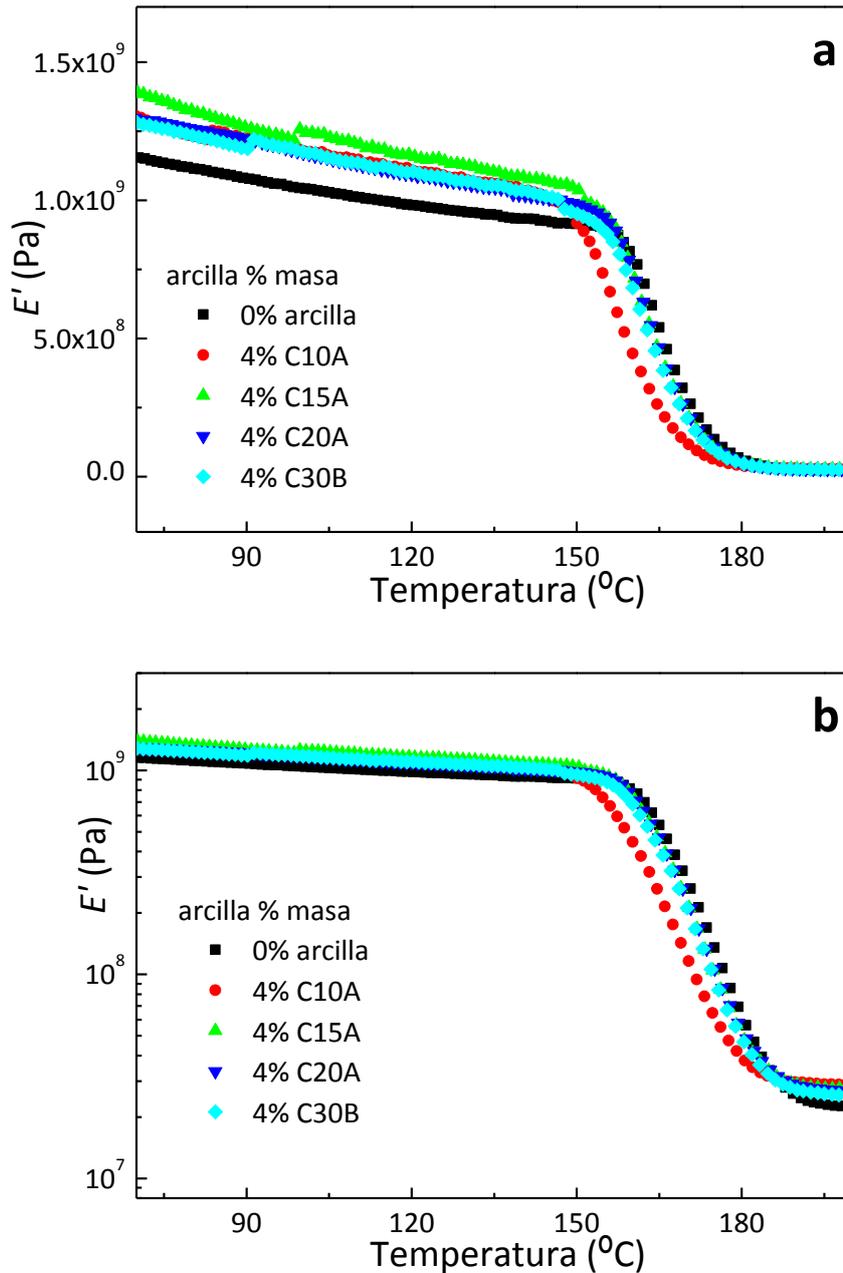


Figura 4.21: Variación de E' con la temperatura para nanocompuestos epoxi/4% Cloisita C10A, C15A, C20A y C30B, (a) escala lineal, (b) escala logarítmica.

En vista de las Figuras 4.20-4.22 y de todos los resultados mostrados en la Tabla 4.9, puede afirmarse que la adición de un 4 ó un 6% en peso de organoarcilla supone un aumento pequeño de E' en la región de comportamiento vítreo, siendo el valor medio de incremento $\sim 7\%$ independientemente del tipo de arcilla utilizada y de la estructura del nanocompuesto. También puede observarse que para la organoarcilla C93A, los aumentos de E' son más significativos para contenidos de refuerzo superiores al 10% en peso, siendo por ejemplo este incremento relativo de un 29% para un contenido de

C93A de un 12% en peso. En cuanto a la región de comportamiento elastomérico, la presencia de organoarcilla supone un aumento medio de $E' \sim 30\%$, la mejora en el módulo es incluso superior para los nanocompuestos con I.30E, que alcanzan incrementos $\sim 50\%$.

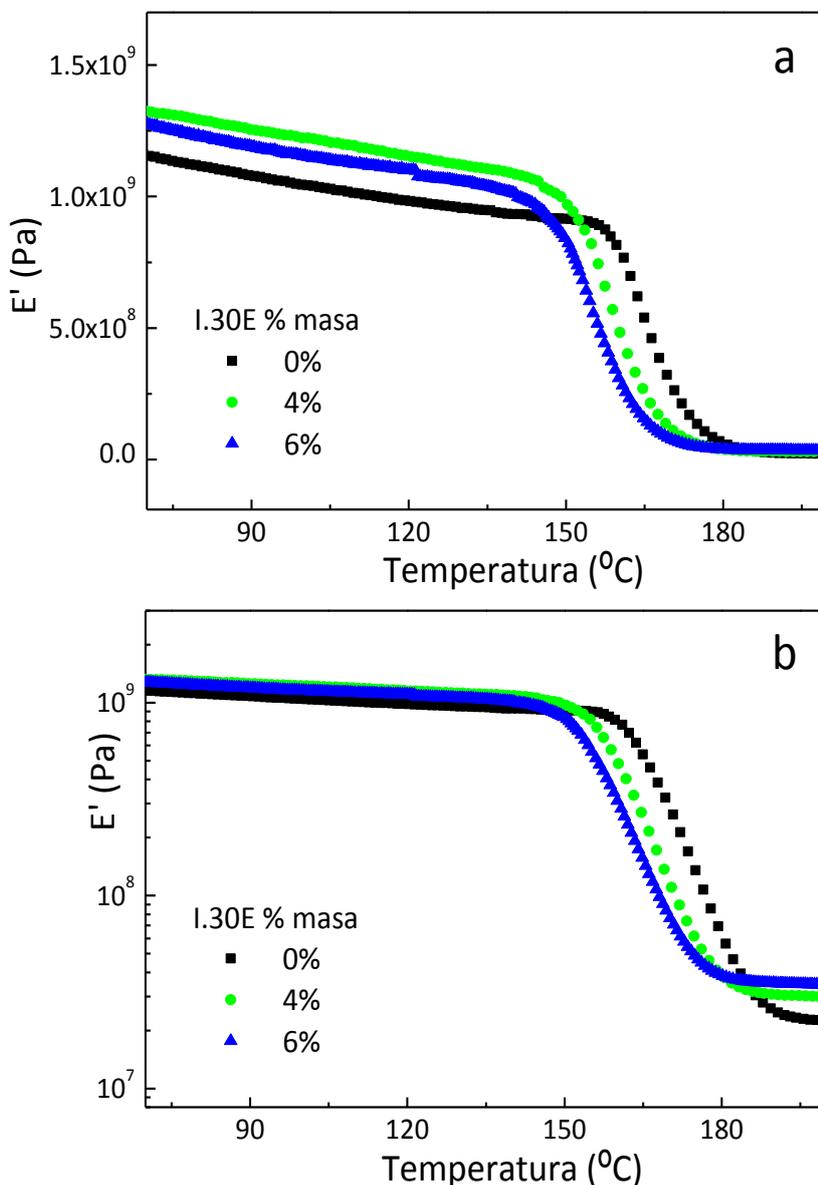


Figura 4.22: Variación de E' con la temperatura para nanocompuestos epoxi/I.30E (a) escala lineal, (b) escala logarítmica.

Las diferencias de comportamiento en lo referente al aumento relativo de E' en las regiones de temperatura correspondientes a los comportamientos vítreo y elastomérico pueden ser justificadas si se tiene en cuenta que es difícil aumentar la rigidez de un nanocompuesto de matriz epoxídica con una elevada densidad de

entrecruzamiento cuando se encuentra a una temperatura inferior a la correspondiente a la transición vítrea, sin embargo el aumento de flexibilidad de la matriz epoxi a temperaturas superiores a la T_g , en la región de comportamiento elastomérico, hace que el efecto de los nanorrefuerzos sea más evidente y por tanto los aumentos de E' sean más significativos. [Lan 1996, Kornman 2001, Triantafillidis 2002, Wang 2006, Zhou 2006].

Valores de E' publicados anteriormente para sistemas epoxi reforzados con C15A y C30B [Prolongo 2010 (a)] están en consonancia con los hallados en este estudio, pues muestran valores de E'_{NC} / E'_{EP} de 1.02 y 1.05 para 4% de C15A y C30B respectivamente a 40°C, y de 1.29 y 1.5 para 4% de C15A y C30B respectivamente a 200°C.

4.3.3. Energías de activación de dispersiones Epoxi/organoarcilla por DMTA

A partir de las curvas de $\tan \delta$ en función de la temperatura realizadas a varias frecuencias es posible determinar la energía de activación aparente asociada a la relajación α de los distintos nanocompuestos estudiados. A medida que se aumenta la frecuencia de oscilación aplicada en el ensayo, la posición del máximo en $\tan \delta$ se desplaza hacia valores superiores de temperatura. A pesar de que la variación con la temperatura de la relajación α sigue la ecuación de Williams, Landel y Ferry [Pascault 2002], una buena aproximación en el rango de frecuencias estudiado para obtener la energía de activación aparente, a fin de analizar si existe diferencia entre los sistemas estudiados, es utilizar la ecuación de Arrhenius, que conduce a una relación lineal entre el logaritmo de la frecuencia y el inverso de la temperatura, según la ecuación:

$$\ln \nu = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{pico}} \right) \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

Donde E_a es la energía de activación aparente asociada al proceso de relajación α , R es la constante de los gases, A es un factor preexponencial y T_{pico} es la temperatura correspondientes al máximo del pico de $\tan \delta$ a la frecuencia ν .

Un ejemplo de curvas de $\tan \delta$ frente a la temperatura a diferentes frecuencias se muestra en la Figura 4.23 para el nanocompuesto epoxi/6% C93A, en la que puede observarse el desplazamiento de la posición del máximo en $\tan \delta$ a mayores temperaturas.

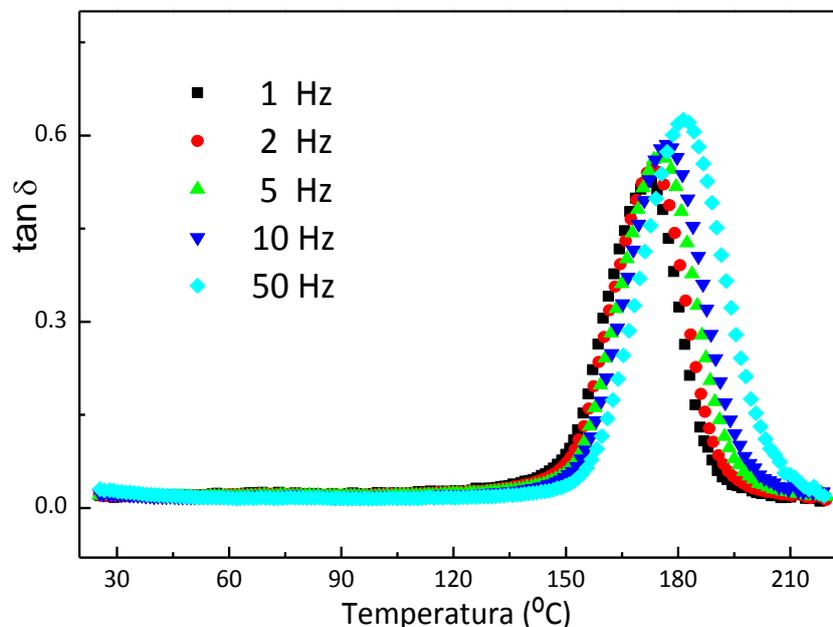


Figura 4.23: Curvas $\tan \delta$ - temperatura a diferentes frecuencias para el nanocompuesto epoxi/6% C93A.

La variación del $\ln \nu$ frente al inverso de la temperatura junto con los ajustes realizados aparecen representados en la Figura 4.24 para los nanocompuestos epoxi/C93A, en la Figura 4.25 para los nanocompuestos epoxi/l.30E, y en la Figura 4.26 para los nanocompuestos epoxi/4% Cloisita. Se puede observar que en el intervalo de frecuencias estudiado todas las representaciones se ajustan a un comportamiento lineal, lo cual indica que todos los sistemas se ajustan a un comportamiento tipo Arrhenius y que la Ecuación 4.1 es válida para calcular la energía de activación aparente asociada a la transición α en el rango de frecuencias estudiado. De la pendiente del ajuste lineal se ha obtenido el valor de la energía de activación aparente, que se detalla en la Tabla 4.10 para todos los sistemas estudiados.

A pesar de que la presencia de nanorrefuerzos en contacto con la red epoxi provoca la aparición de interfases que pueden actuar como puntos de anclaje y por tanto dificultar los movimientos moleculares, los valores de la energía de activación aparente calculados para todos los sistemas son similares. Así es posible afirmar que la presencia del refuerzo no produce cambios significativos en el proceso de relajación respecto a la red epoxi pura, siendo independiente de la concentración y del tipo de nanorrefuerzo utilizado.

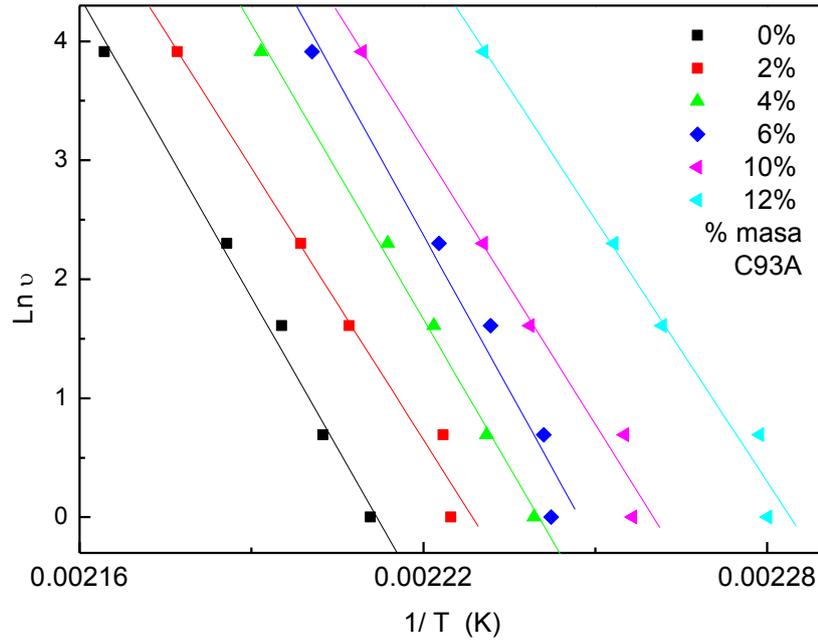


Figura 4.24: Datos experimentales y ajustes tipo Arrhenius para la relajación α de la red epoxi pura y nanocompuestos epoxi/C93A.

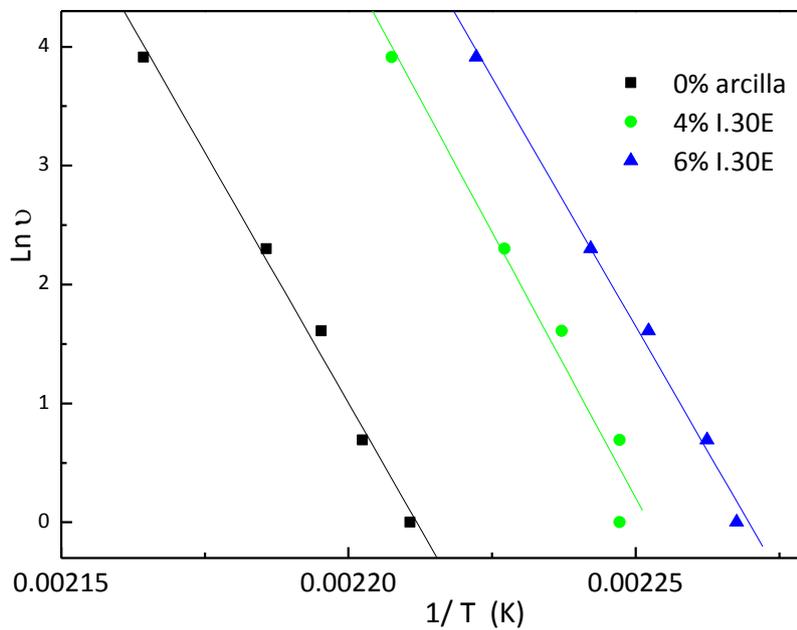


Figura 4.25: Datos experimentales y ajustes tipo Arrhenius para la relajación α de la red epoxi pura y nanocompuestos epoxi/I.30E.

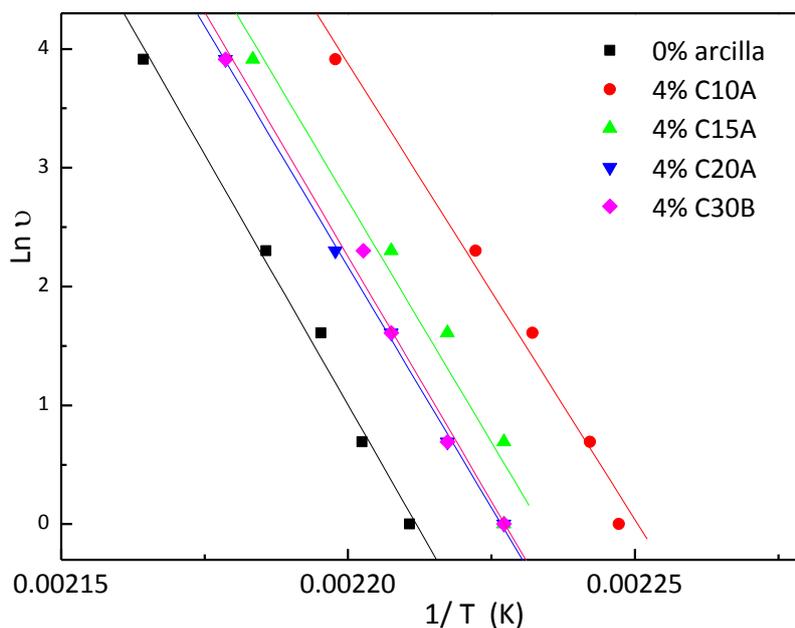


Figura 4.26: Datos experimentales y ajustes tipo Arrhenius para la relajación α de la red epoxi pura y nanocompuestos epoxi/Cloisita.

Tabla 4.10: Energía de activación aparente asociada a la relajación α para termoestable epoxi puro y nanocompuestos epoxi/organoarcilla.

C93A % en masa	E_a (kJ·mol ⁻¹)	I.30E % en masa	E_a (kJ·mol ⁻¹)	Cloisita 4% en masa	E_a (kJ·mol ⁻¹)
0	670 ± 60	0	670 ± 60	0	670 ± 60
2	630 ± 50	--	--	C10A	640 ± 40
4	690 ± 30	4	740 ± 80	C15A	675 ± 80
6	720 ± 80	6	695 ± 30	C20A	675 ± 10
10	640 ± 50	--	--	C30B	685 ± 40
12	610 ± 50	--	--	--	--

4.4. Ensayos de tracción uniaxial de nanocompuestos Epoxi/Organoarcilla

Las resinas termoestables epoxídicas son materiales rígidos de alta T_g que debido a su buen comportamiento mecánico son elegidas en aplicaciones que requieren unas buenas prestaciones. Los silicatos laminares son materiales muy rígidos, con valores de módulo elástico de ~ 180 GPa [Thostenson 2005], por tanto se espera que en general, propiedades mecánicas del nanocompuesto como el módulo de Young o la resistencia a tracción mejoren respecto al termoestable epoxi puro, aunque también se han reportado bajadas en los valores de deformación en la fractura y tenacidad, si bien es cierto que se han publicado tanto mejoras como descensos en dichas propiedades [Azeez 2013]. Es conocido también que el grado de dispersión de los nanocompuestos ejerce una importante influencia en el comportamiento mecánico del material, pues una buena dispersión de las láminas de silicato supone un aumento de la superficie de contacto entre la matriz y el refuerzo, que favorecería la transferencia de carga cuando un material se somete a un determinado esfuerzo. En este sentido, y en vista de los resultados obtenidos en la caracterización estructural y morfológica de los nanocompuestos (apartado 4.2), podríamos esperar que de los nanocompuestos epoxi/l.30E, de estructura exfoliada, obtengamos los mejores resultados.

Con el fin de determinar la influencia que puede ejercer en las propiedades mecánicas la adición de las organoarcillas en el termoestable epoxi se han realizado ensayos de tracción uniaxial. Los sistemas ensayados han sido el termoestable epoxídico puro y los nanocompuestos epoxi/C93A y epoxi/l.30E, de estructuras diferentes, intercalada y exfoliada respectivamente, ambos con un contenido de arcilla de un 4% y 6% en peso. Además, se han ensayado probetas de epoxi/C30B con un 6% en peso de nanorrefuerzo que presenta estructura intercalada al igual que el sistema epoxi/C93A pero con un mayor grado de intercalación, lo que permitirá estudiar la influencia de este factor sobre el comportamiento mecánico. Las condiciones de ensayo y mecanización de las probetas se han detallado anteriormente en los apartados 3.2.2 y 3.3.3.

Las curvas tensión-deformación (σ - ε) de la red epoxi pura y de los nanocompuestos se representan en las Figuras 4.27-4.29. Estas curvas aportan los valores de resistencia a la tracción, y deformación en la fractura. La resistencia a la tracción corresponde a la tensión máxima que un material puede soportar a tracción, y la deformación en la fractura nos da idea de la ductilidad de dicho material, obtenida a partir del alargamiento que experimenta la probeta durante el ensayo hasta su rotura. En el punto en el que se produce la rotura de la probeta se toman los valores de la resistencia a la tracción y deformación en la fractura. De la pendiente de dichas curvas

en su parte inicial, donde el comportamiento del material es elástico y se cumple la ley de Hooke ($\sigma = E \cdot \varepsilon$), se obtiene el módulo de Young, que nos da idea de la rigidez del material. Teniendo en cuenta los valores de E' en la zona vítrea obtenidos por DMTA se espera que el módulo de Young aumente con la adición del nanorrefuerzo. Conviene señalar que los valores de E' obtenidos por DMTA no son coincidentes con los obtenidos a partir de ensayos mecánicos de tracción, sino que muestran valores menores. Esto es debido a que a pesar de que ambos son medidas de la rigidez del material, se obtienen a partir de técnicas distintas en las que se aplican diferentes condiciones de ensayo, y además existen otras importantes consideraciones como es la distinta geometría de las probetas ensayadas en cada caso [Deng 2007]. Dado que, como es conocido, uno de los inconvenientes que poseen los termoestables epoxídicos es su fragilidad, también a través de estos ensayos se evaluará la influencia de la presencia de la organoarcilla en la tenacidad de los nanocompuestos. Como puede verse en las curvas tensión-deformación, el esfuerzo de tracción al que son sometidas las probetas aumenta de manera continua sin apreciarse ningún máximo hasta que se produce la rotura del material, además, la velocidad de deformación es baja, de manera que la tenacidad puede evaluarse como el área bajo la curva tensión-deformación [Callister 1996, Bucknall 2000].

En todos los casos, las curvas tensión-deformación mostradas en las Figuras 4.27-4.29 corresponden a probetas seleccionadas como más representativas de los valores medios de las propiedades mecánicas del sistema en cuestión.

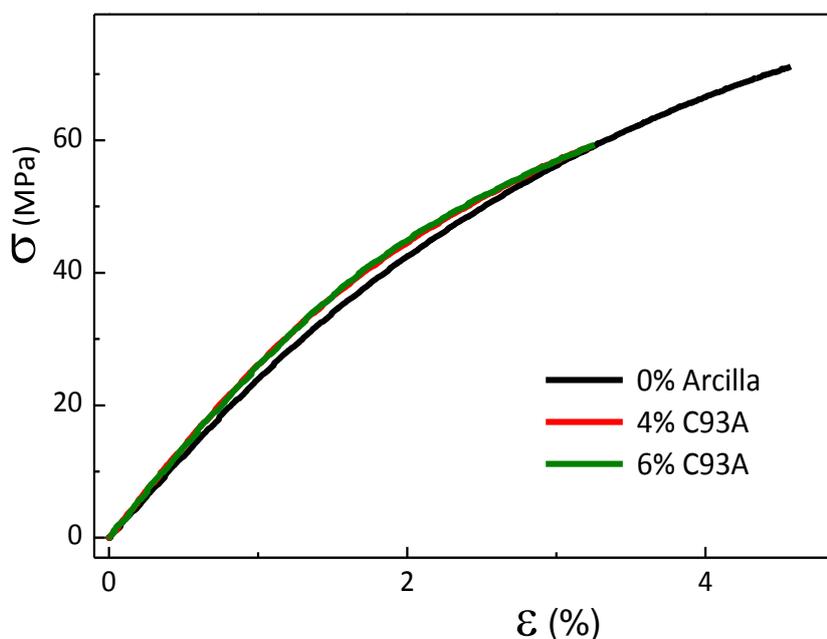


Figura 4.27: Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro y nanocompuestos epoxi/C93A.

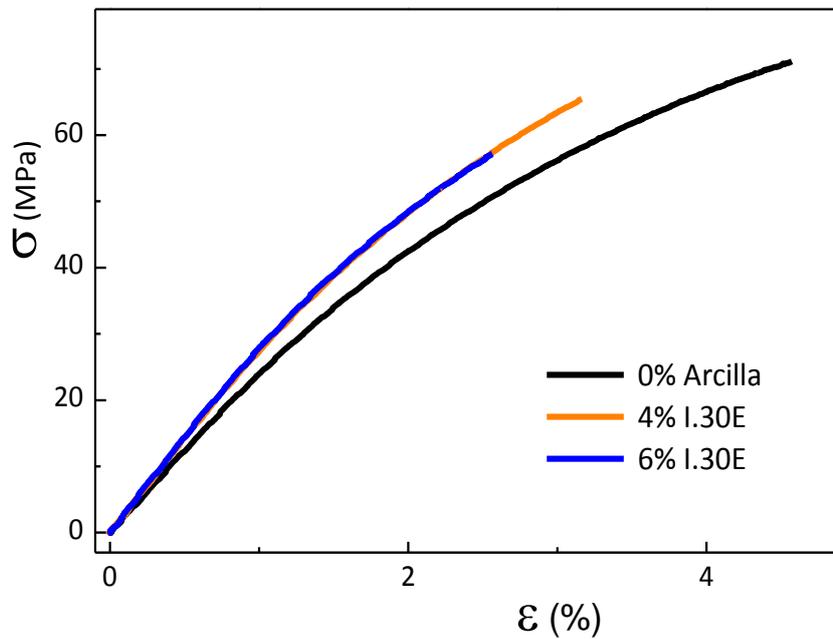


Figura 4.28: Curvas tensión-deformación para el termoes table epoxi puro y nanocompuestos epoxi/I.30E.

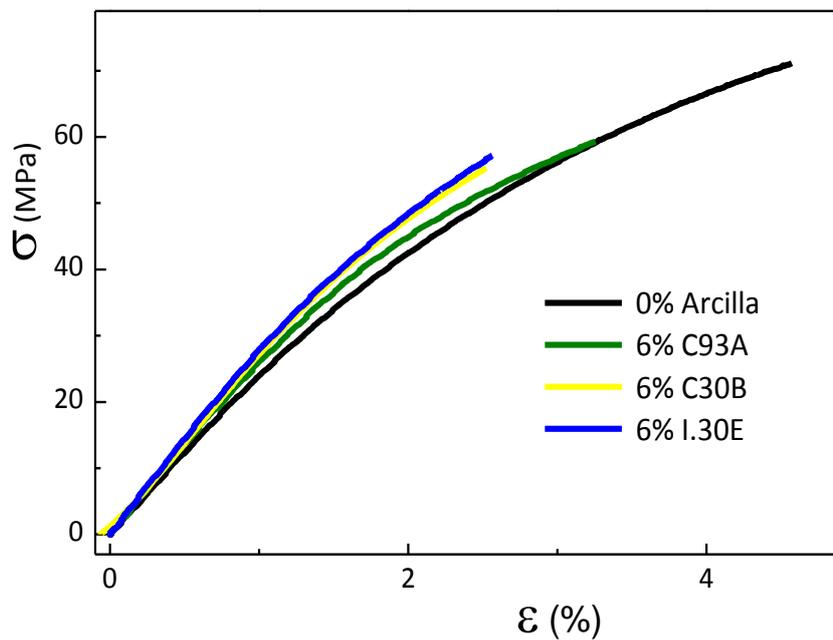


Figura 4.29: Curva tensión-deformación para el termoes table epoxi puro y nanocompuestos epoxi/6% organoarcilla.

Los resultados obtenidos a partir de las curvas tensión-deformación de los sistemas estudiados, resistencia a la tracción, deformación en la fractura, módulo de Young y área bajo la curva, se detallan en la Tabla 4.11. Estos valores corresponden al valor

medio del total de probetas ensayadas y en todos los casos aparece citada la desviación estándar obtenida. La Figura 4.30 muestra una comparación de las propiedades mecánicas en función del contenido y tipo de organoarcilla empleada en la formación de los nanocompuestos.

Tabla 4.11: Propiedades mecánicas para termoestable epoxi puro y nanocompuestos epoxi/organoarcilla.

Organoarcilla % en masa	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación en la fractura (%)	Área bajo la curva (MJ·m ⁻³)
0%	2.5 ± 0.1	72 ± 5	4.6 ± 0.6	1.84 ± 0.35
4% C93A	2.8 ± 0.2	61 ± 5	3.4 ± 0.4	1.24 ± 0.26
4% I.30E	2.8 ± 0.1	65 ± 6	3.2 ± 0.5	1.24 ± 0.33
6% C93A	2.8 ± 0.1	59 ± 4	3.2 ± 0.4	1.17 ± 0.21
6% I.30E	2.9 ± 0.1	58 ± 6	2.6 ± 0.5	0.87 ± 0.27
6% C30B	2.9 ± 0.1	55 ± 6	2.5 ± 0.4	0.82 ± 0.25

En vista de los valores mostrados en la Tabla 4.11 y en la Figura 4.30, se puede observar que el módulo de Young, como era esperado a partir de los valores de E' en estado vítreo obtenidos por DMTA, aumenta en todos los casos con la adición del refuerzo y por tanto de su rigidez, puesto que estas láminas de silicato poseen un elevado valor de módulo elástico en comparación con el termoestable epoxi puro. A pesar de ello, no suponen un aumento muy elevado (12-16%), al igual que los observados para E' , pues como ya se ha comentado en el apartado 4.3.2, las resinas epoxi muy entrecruzadas solo experimentan mejoras moderadas en cuanto a rigidez en la región de comportamiento vítreo [Wang 2006].

En cuanto a la resistencia a tracción se puede observar que disminuye en presencia del organosilicato respecto a la red epoxídica pura (disminución del 10% para contenidos del 4% de refuerzo y disminución del 20% para un 6% de refuerzo), pareciendo este descenso ligeramente más acusado para un mayor contenido de organoarcilla, aunque teniendo en cuenta los márgenes de error no puede apreciarse diferencias entre los nanocompuestos con diferente estructura. El descenso de la resistencia a la tracción está relacionado con la aparición de defectos provocado por la adición de la organoarcilla. Estos defectos pueden surgir además en la fase experimental, ya que al adicionar el silicato se produce un aumento en la viscosidad del medio, lo que provoca heterogeneidad y microhuecos originados por la formación de burbujas que probablemente quedan atrapadas y no son adecuadamente eliminadas en la

preparación de las probetas [Azeez 2013]. En cuanto a la dispersión del refuerzo, como se ha visto en las micrografías de SEM (apartado 4.2.2), la presencia de aglomerados formados por la arcilla hace que éstos puedan actuar como concentradores de tensiones en la matriz e iniciar una grieta sometidos a carga, además de provocar una disminución de la superficie de contacto matriz-refuerzo [Hussain 2007].

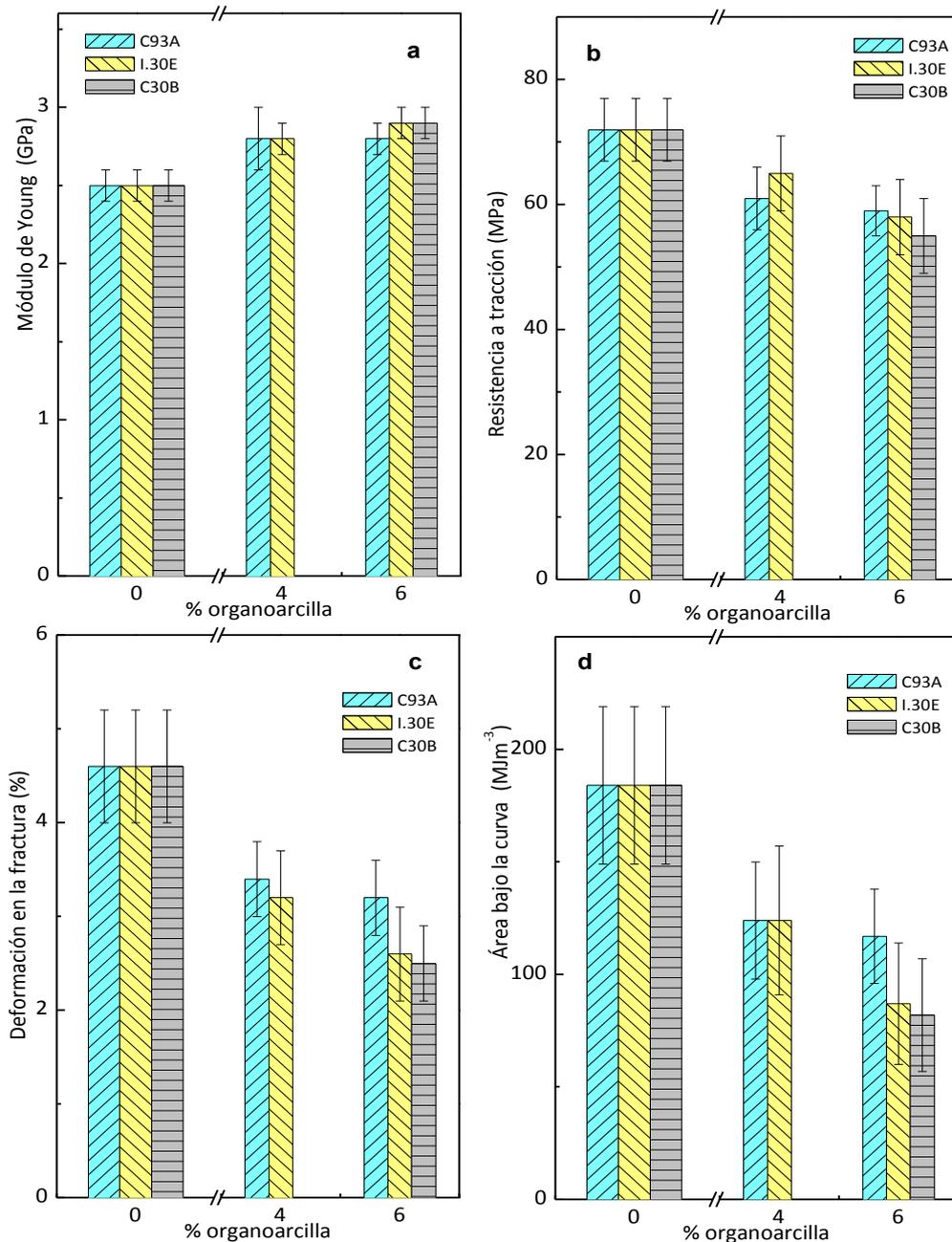


Figura 4.30: Comparación de las propiedades mecánicas en función del contenido y tipo de organoarcilla empleada en los nanocompuestos: (a) módulo de Young, (b) resistencia a tracción, (c) deformación en la fractura y (d) área bajo la curva.

De manera análoga podemos observar una disminución significativa en la deformación en la fractura de los nanocompuestos respecto a la red epoxi pura (~ 40-50% para un 6% de nanorrefuerzo y ~ 30% para un 4% de nanorrefuerzo), que puede justificarse por la adición de un refuerzo muy rígido que reduce la ductilidad de la matriz epoxi.

Por último, el área bajo la curva tensión-deformación, tomado como una medida de la tenacidad, disminuye en presencia del refuerzo respecto al termoestable epoxi puro de forma similar a la deformación en la fractura, lo que concuerda con las micrografías de SEM para nanocompuestos, donde no se aprecia una superficie de fractura que evidencie ser más tenaz. Para contenidos del 4% de nanoarcilla, la disminución es del 30%, para contenidos mayores la disminución es mayor llegando al 50% de pérdida de tenacidad para nanocompuestos con un 6% de I.30E y C30B.

En resumen, tras estudiar los resultados obtenidos en los ensayos de tracción se puede concluir que la adición de las organoarcillas a la red epoxi para formar el nanocompuesto produce variaciones en las propiedades mecánicas del material. Tanto la resistencia en la tracción, la deformación en la fractura y el área bajo la curva tensión-deformación disminuyen con la adición del nanorrefuerzo respecto al termoestable sin reforzar, mientras que el módulo de Young experimenta una mejora en los nanocompuestos. Las diferencias encontradas respecto a la red epoxi pura son moderadas, y no se aprecian significativas diferencias en cuanto a las diferentes organoarcillas teniendo en cuenta los márgenes de error, a pesar de sus diferentes estructuras o grados de intercalación y exfoliación. De manera contraria a lo que se esperaba, el grado de exfoliación alcanzado por la organoarcilla I.30E no se ha reflejado en una mejora notable y diferenciada en los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas, quizás todo ello afectado por la ya mencionada presencia de defectos en el material y aglomerados del nanorrefuerzo.

Capítulo 5

Efecto de la estequiometría en el curado y propiedades de nanocompuestos epoxi/organoarcilla

La estequiometría del termoestable epoxi es un factor determinante de la estructura y propiedades del mismo [Skourlis 1996, d'Almeida 1997, Vanlandingham 1999, Wingard 1990, Palmese 1992, Meyer 1995]. La estequiometría se puede definir como $r =$ relación hidrógenos amino/grupos epoxi. $r = 1$ corresponde a la relación o composición estequiométrica, mientras que $r \neq 1$ corresponde a una relación no estequiométrica en la que puede haber un exceso de grupos epoxi ($r < 1$) o un exceso de grupos amino ($r > 1$). La estequiometría de los sistemas epoxi-amina ha sido estudiada en numerosas ocasiones, tanto con exceso de grupos amino como con exceso de grupos epoxi [Keenan 1979, Gupta 1985, Wingard 1990, Vallo 1991, Palmese 1992, Mondragon 1998]. La estequiometría determina la densidad de entrecruzamiento del termoestable epoxi, y consecuentemente, sus propiedades térmicas y mecánicas. Estudios publicados anteriormente coinciden en que cuando se varía la estequiometría de los sistemas epoxi-amina se alcanza la mayor densidad de entrecruzamiento en torno a la composición estequiométrica [Gupta 1985, Meyer 1995, Winward 1990, Strehmel 1994, Mafi 2009, Umboh 2013, Li 2016].

A pesar de ser numerosos los estudios llevados a cabo sobre la estequiometría para sistemas epoxi-amina, son escasos cuando la matriz está reforzada formando un nanocompuesto [Pandini 2011, Umboh 2013, Nguyen 2015], por lo que este estudio tiene especial interés. Como se ha comentado en el capítulo anterior, la presencia de una organoarcilla como refuerzo en un nanocompuesto de matriz epoxi puede provocar un desequilibrio estequiométrico que da lugar a la formación de redes imperfectas [Nigam 2004, Becker 2005, Garea 2007].

Con el objeto de estudiar la influencia del cambio de estequiometría en el curado y en las propiedades térmicas y mecánicas del termoestable epoxi puro y de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla, se han preparado sistemas variando la relación epoxi-amina. Se han obtenido sistemas estequiométricos con $r = 1$ (estudiados en el capítulo anterior), y sistemas no estequiométricos, es decir, con $r > 1$, que implica un exceso de amina (DDM) y con $r < 1$, que implica un exceso de epoxi (DGEBA), variando el valor de r de 0.85 a 1.15. La relación de sistemas preparados se ha detallado anteriormente en la Tabla 3.2. Al igual que para los nanocompuestos estequiométricos, se han estudiado las propiedades térmicas y mecánicas de los sistemas no estequiométricos a través de las técnicas DSC, DMTA y de ensayos de tracción. Su grado de intercalación ha sido determinado por DRX. Todos los resultados obtenidos y su análisis se discutirán a lo largo de este capítulo.

5.1. Difracción de rayos X de los nanocompuestos Epoxi/Organoarcilla en función de la estequiometría

Para analizar la influencia de las organoarcillas en la T_g de la red termoestable epoxídica y en la entalpía de la reacción de curado debe conocerse la estructura de los nanocompuestos. Para ello se ha llevado a cabo en primer lugar el estudio de la estructura a través de difracción de rayos X (WAXD) de los nanocompuestos no estequiométricos una vez curados en estufa (protocolo apartado 3.2.2). La Figura 5.1 muestra los difractogramas obtenidos por WAXD para los nanocompuestos epoxi/organoarcilla no estequiométricos con C93A (Figura 5.1a), C30B (Figura 5.1b) e I.30E (Figura 5.1c) con diferentes valores de r . Como puede observarse, los difractogramas obtenidos en el caso de las Cloisitas (Figura 5.1 a y b) son análogos a los mostrados en la Figura 4.7a y Figura 4.8 del capítulo anterior. La presencia de máximos de difracción es indicativa de una estructura preferentemente intercalada. Los nanocompuestos que contienen dichas Cloisitas presentan picos de difracción a valores de ángulo $2\theta \sim 2.6^\circ$, que según la Ley de Bragg (ecuación 3.3) supone una distancia interlaminar del refuerzo en el nanocompuesto de ~ 3.3 nm, superior a la separación entre láminas de la arcilla pura (ver Tabla 3.1). En cuanto a los nanocompuestos no estequiométricos epoxi/I.30E, los difractogramas representados en la Figura 5.1c son análogos a los mostrados en la Figura 4.7b, donde se observa un máximo de difracción intenso correspondiente a la organoarcilla I.30E pura, pero ausencia de máximos de difracción en los nanocompuestos para valores de 2θ superiores a 1.5° (correspondiente a $d_{001} \sim 6$ nm) indicativo de una estructura preferentemente exfoliada. Los valores hallados de d_{001} en los nanocompuestos para todos los valores de r estudiados se detallan en la Tabla 5.1.

Si ahora ponemos atención en las diferentes estequiometrías que se muestran en la Figura 5.1, se observa que para todos los valores de r estudiados en los nanocompuestos epoxi/C93A y epoxi/C30B se obtienen morfologías de tipo intercalada. En el caso de los nanocompuestos epoxi/I.30E, todos muestran una morfología principalmente exfoliada. Por tanto, podríamos afirmar que las estructuras alcanzadas en los diferentes nanocompuestos según la organoarcilla presente son independientes de la estequiometría, sea cual sea el valor de r .

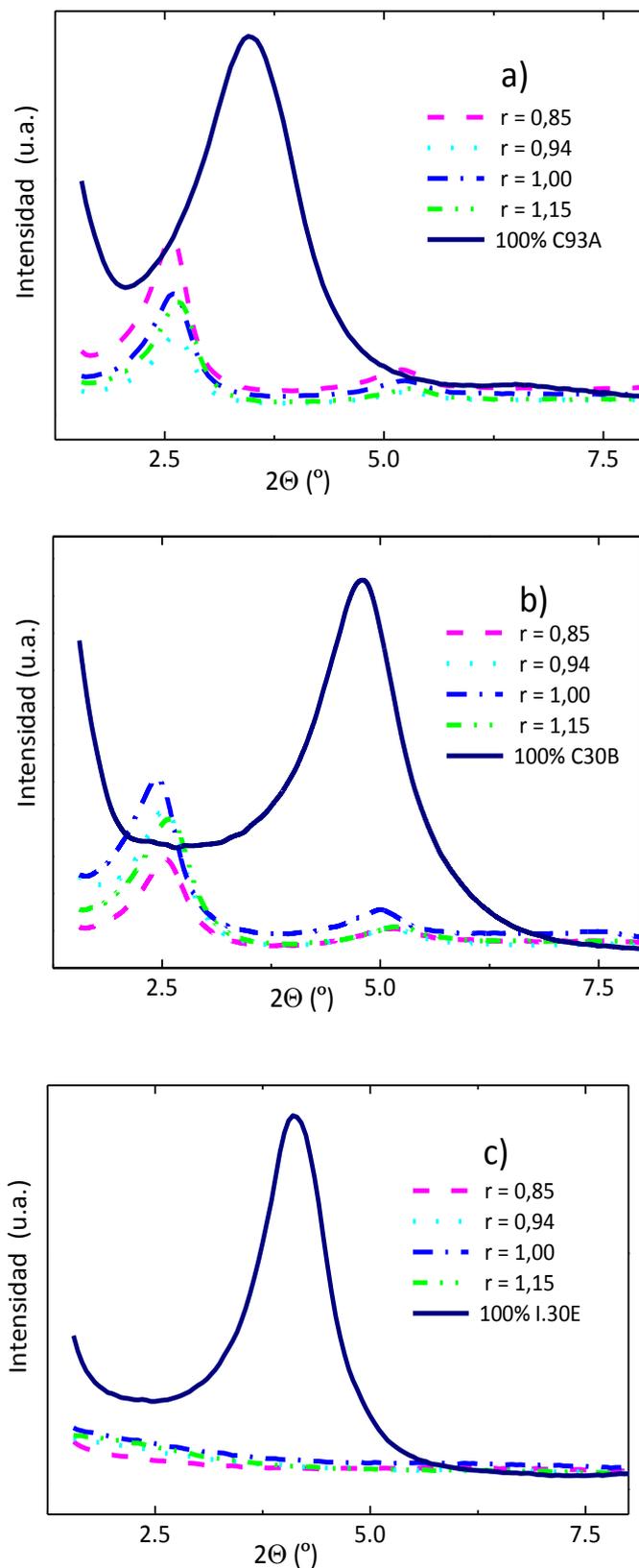


Figura 5.1: Difractogramas WAXD de arcillas puras y nanocompuestos conteniendo un 6% de organoarcilla con diferentes valores de r para: (a) C93A pura y epoxi/C93A, (b) C30B pura y epoxi/C30B y (c) I.30E pura y epoxi/I.30E.

Tabla 5.1: Valores de d_{001} en los nanocompuestos epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/I.30E para diferentes valores de r .

Epoxi/6% organoarcilla	d_{001} (nm)			
	$r = 0.85$	$r = 0.94$	$r = 1$	$r = 1.15$
6% C 93A	3.39	3.34	3.37	3.27
6% C 30B	3.47	3.43	3.55	3.33
6% I.30E	$d_{001} > 6$ nm			

d_{001} (C93A) = 2.56 nm; d_{001} (C30B) = 1.84 nm; d_{001} (I.30E) = 2.19 nm

De acuerdo a los valores mostrados en la Tabla 5.1, se puede destacar que para los nanocompuestos con estructuras intercaladas, el cambio en la estequiometría de los sistemas no afecta a la ordenación paralela de las cadenas alquílicas tipo parafina, comentada en el capítulo anterior y compatible con los valores de d_{001} obtenidos, puesto que nuevamente alcanzan valores de $d_{001} \sim 3.2-3.5$ nm. Para los nanocompuestos epoxi/I.30E también se mantiene su estructura denominada exfoliada, la cual no implica que haya una dispersión homogénea de las láminas, ya que existen zonas libres de arcilla y zonas con una alta concentración de la misma como se ha comprobado por TEM (apartado 4.2.2). En cuanto al incremento en el espaciado de los nanocompuestos epoxi/C30B y epoxi/C93A respecto a las organoarcillas puras, Δd_{001} , al igual que lo observado en el capítulo anterior para $r = 1$, Δd_{001} (C30B) es mayor que Δd_{001} (C93A) con independencia del valor de r . Esto se justifica ya que, teniendo igual CIC, la Cloisita 30B posee una sola cadena hidrocarbonada en el modificador orgánico frente a las dos que posee C93A, lo que le permite alojar más reactivos en sus galerías.

5.2. Estudio de nanocompuestos Epoxi/Organoarcilla en función de la estequiometría por DSC

5.2.1. Influencia de la estequiometría en el curado de nanocompuestos epoxi/organoarcilla por DSC

Se ha estudiado por DSC el curado de las dispersiones de organoarcilla en DGEBA-DDM y de las mezclas DGEBA-DDM con diferentes estequiometrías. En primer lugar ha de decirse que los termogramas obtenidos para estequiometrías con $r \neq 1$ tienen una forma similar a los mostrados en el capítulo anterior para $r = 1$. Como ejemplo la Figura

5.2 muestra los termogramas obtenidos para los nanocompuestos epoxi/C93A con diferentes estequiometrías. Se observa la T_g^0 de la mezcla inicial seguida de un pico exotérmico que corresponde a la energía liberada durante la reacción de curado. En barridos sucesivos se obtiene una única T_g que corresponde a la de la red formada tras el curado.

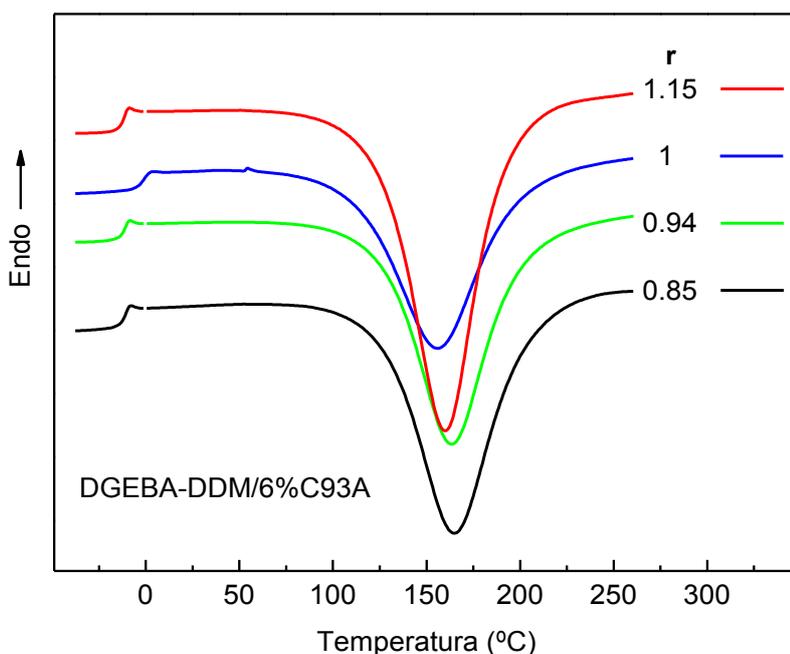


Figura 5.2: Termogramas de DSC de las dispersiones epoxi/6% C93A para valores de r de 0.85 a 1.15.

El estudio del curado de las muestras no estequiométricas revela efectos catalíticos similares de la arcilla a los encontrados en los sistemas estequiométricos (apartado 4.1.2). La Tabla 5.2 muestra los valores obtenidos de T_{pico} para las mezclas DGEBA-DDM y las dispersiones de organoarcillas en DGEBA-DDM en función de r . En la Figura 5.3 se representa la dependencia de la temperatura del pico exotérmico (T_{pico}) con la estequiometría ($r = \text{moles de H amino} / \text{moles de grupos epoxi}$). Puede observarse que para cada valor de r , T_{pico} de la mezcla DGEBA-DDM es mayor que T_{pico} de las dispersiones DGEBA-DDM/arcilla, es decir, tanto para sistemas estequiométricos como no estequiométricos las arcillas ejercen un efecto catalítico acelerando la reacción de curado epoxi-amina, y este efecto es más acusado para I.30E que posee un catión modificador ácido alquil amonio primario (NH_3R^+) como ya se ha comentado en el capítulo anterior.

Por otra parte, puede verse que los valores de T_{pico} disminuyen con el incremento de r , es decir, la reacción se vuelve más rápida al aumentar el contenido de amina. Este comportamiento se ha observado en otro sistema DGEBA-diamina [Zvetkov 2008], y podría ser una consecuencia del efecto del cambio de concentración de los reactivos. Si hay exceso de amina reaccionarán preferentemente los hidrógenos amino primarios ya que son más reactivos y la reacción global se hará más rápida, a lo que habría que añadir el posible efecto catalizador de los grupos amino terciarios (Figura 2.8) [Pascault 2002, Pascault 2010].

Tabla 5.2: Valores de T_{pico} obtenidos de los termogramas de DSC para los distintos valores de r correspondientes al primer barrido para las mezclas DGEBA-DDM y para las dispersiones con un 6% de arcilla: DGEBA-DDM-C93A, DGEBA-DDM-C30B y DGEBA-DDM-I.30E.

r	T_{pico} (°C)*			
	0%	6% C93A	6% C30B	6% I.30E
0.85	166	162	163	150
0.94	166	160	164	146
1	162	156	161	146
1.15	161	160	159	143

*± 0.5 °C

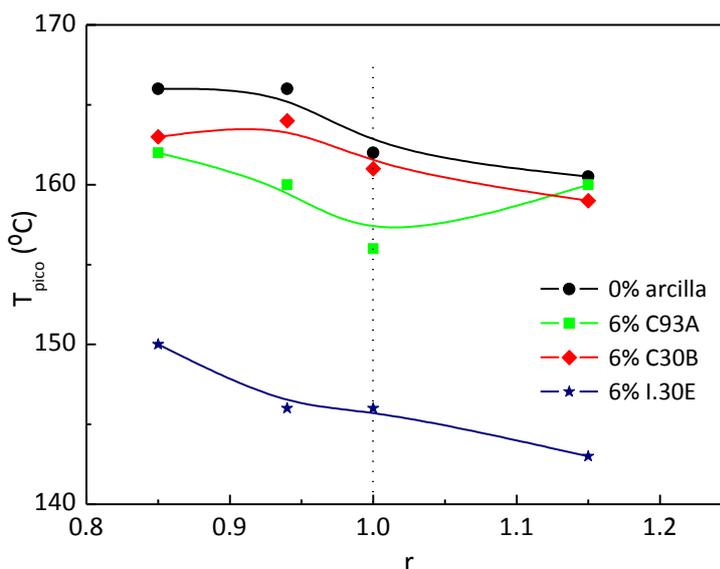


Figura 5.3: T_{pico} del curado en barrido de temperatura en DSC en función de la estequiometría para DGEBA-DDM y para las dispersiones con un 6% de arcilla: DGEBA-DDM-C93A, DGEBA-DDM-C30B y DGEBA-DDM-I.30E.

Las entalpías de reacción ($-\Delta H$), expresadas como $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ de DGEBA, se han calculado integrando el área del pico exotérmico (de ~ 50 a 260°C). La Tabla 5.3 recoge los valores de $-\Delta H$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ de DGEBA) en función de la estequiometría para el termoestable epoxídico puro y para los nanocompuestos con C93A, C30B e I.30E. La Figura 5.4 representa la variación de $-\Delta H$ con la estequiometría. Se puede observar que $-\Delta H$ aumenta con r y alcanza un valor constante a valores de $r \geq 1$ (exceso de grupos amino). Este resultado era esperado ya que para $r = 1$ se supone que todos los grupos epoxi han reaccionado y al aumentar r (exceso de grupos amino) $-\Delta H$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ de DGEBA) no se modifica permaneciendo constante. También puede observarse que el valor de $-\Delta H$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ de DGEBA) es menor en presencia de arcilla que en las mezclas DGEBA-DDM. Esto indica que la arcilla impide en alguna medida la reacción de los grupos epoxi-amina. La arcilla puede haber inducido cambios en la estequiometría. En concreto, DGEBA y DDM podrían haber sido intercalados en diferente extensión dentro de las galerías de la arcilla, produciendo desequilibrios en la estequiometría (dentro y fuera de las galerías) que conducirían a disminuir $-\Delta H$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ de DGEBA).

Como la arcilla es dispersada en DGEBA, se espera que las moléculas de DGEBA se intercalen preferencialmente en la arcilla. Por lo tanto, no habría DDM suficiente para reaccionar completamente con las moléculas de DGEBA presentes dentro de las galerías (intragallery), y el exceso de DGEBA dentro de las galerías no contribuiría a $-\Delta H$. Simultáneamente habrá un defecto de DGEBA respecto a la composición inicial en las zonas donde no hay presencia de arcilla. Con lo que reaccionará menos DGEBA siendo $-\Delta H$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ de DGEBA) menor que el valor esperado para la composición inicial DGEBA-DDM sin intercalación preferencial. Esta disminución desaparecerá a un cierto valor de la composición r' ($r' < 1$), es decir, en r' los valores de $-\Delta H$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ de DGEBA) para DGEBA-DDM y para las dispersiones DGEBA-DDM/organoarcilla coincidirán. En esta composición r' ($r' < 1$) la cantidad de DGEBA que queda sin reaccionar dentro de las galerías coincidirá con el exceso de DGEBA (correspondiente al valor de r' con respecto a $r = 1$). Se puede ver en la Figura 5.4 que esta situación se produce a un valor de $r' = 0.85$.

En el caso de las dispersiones DGEBA-DDM/I.30E, podemos ver una dependencia similar de $-\Delta H$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ de DGEBA) frente a r , es decir, $-\Delta H$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ de DGEBA) aumenta con el aumento de r . Sin embargo, la disminución de $-\Delta H$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ de DGEBA) en presencia de arcilla respecto a la epoxi pura es significativamente más acusada que en el resto de nanocompuestos. Al tener I.30E en el nanocompuesto un mayor espaciado interlamilar ($\Delta d_{001} > 6\text{nm}$, Tabla 5.1) que las Cloisitas C93A y C30B en sus respectivos nanocompuestos la arcilla ofrecería mayor impedimento a la reacción de grupos epoxi-amina y el desequilibrio estequiométrico producido por I.30E puede ser mayor, ya que se alojaría más DGEBA dentro de las galerías. Al producirse un mayor desequilibrio estequiométrico, el exceso de DGEBA necesario para compensar la cantidad de DGEBA que queda sin reaccionar dentro de las galerías ha de ser mayor que en el caso de las

Cloisitas C93A y C30B, por tanto, el punto en el que el valor de $-\Delta H$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ de DGEBA) de epoxi/I.30E coincide con el de la epoxi pura se dará para un valor de $r' < 0.85$, como se deduce de la Figura 5.4.

Tabla 5.3: Valores de $-\Delta H$ en $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ DGEBA, obtenidos de los termogramas de DSC con los distintos valores de r para las dispersiones DGEBA-DDM y para las dispersiones con un 6% de arcilla: DGEBA-DDM/C93A, DGEBA-DDM/C30B y DGEBA/DDM-I.30E.

r	$-\Delta H$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ DGEBA)*			
	0%	6% C93A	6% C30B	6% I.30E
0.85	472	467	468	438
0.94	533	503	518	464
1	552	512	531	490
1.15	558	535	542	493

* $\pm 15 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$

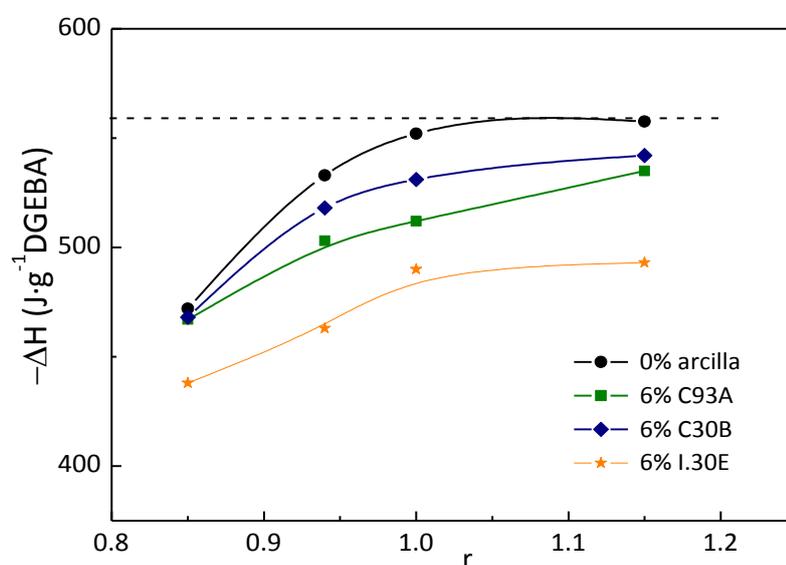


Figura 5.4: $-\Delta H$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ DGEBA) en función de la estequiometría para DGEBA-DDM y para las dispersiones con un 6% de arcilla: DGEBA-DDM/C93A, DGEBA-DDM/C30B y DGEBA-DDM/I.30E.

Merece la pena comentar que en el curado con DDM, no se produce la homopolimerización de la DGEBA para $r \geq 1$ (exceso de amina). La reacción DGEBA-DDM es significativamente más rápida que la homopolimerización de la resina epoxi, así la homopolimerización podría sólo ocurrir cuando hay DGEBA en exceso ($r < 1$)

[Macan 2005, Sherman 2008] y a muy altas temperaturas (ver apartado 4.1.1). Sin embargo, las reacciones de eterificación epoxi-OH (Figura 2.8c) pueden influir en los valores de $-\Delta H$ en muestras con exceso de epoxi.

5.2.2. Temperaturas de transición vítrea de nanocompuestos epoxi/organoarcilla en función de la estequiometría por DSC

Para analizar los efectos de la presencia de arcilla y de la rotura de la estequiometría sobre la T_g de las redes epoxídicas (resinas curadas), se prepararon muestras como se ha descrito en el apartado 3.2.3, las cuales fueron curadas a través del primer barrido de temperatura en DSC (de -50 a 320°C a 10°C/min) o en estufa según el protocolo de curado señalado anteriormente (2 h a 120°C + 1 h a 180°C). Después de ser curadas las muestras se analizaron en DSC (de 25 a 250°C a 10°C/min), y en todos los casos se observó una única T_g que corresponde a la red epoxídica entrecruzada, además, en ningún caso se observó entalpía residual, lo que indica que el curado ha sido completo.

La Tabla 5.4 muestra los valores de T_g del segundo y tercer barrido de DSC del termoestable puro y de los nanocompuestos curados durante el primer barrido de DSC. Se observa que la diferencia de T_g entre el segundo y tercer barrido es muy pequeña (~ 1 -2°C). Este pequeño aumento es consistente con el poscurado que se produce durante el segundo barrido en DSC. Es decir, en los poscurados se calienta a una temperatura superior a la T_g y se consigue aumentar la temperatura de transición vítrea por la reacción de los últimos grupos funcionales que hubieran quedado sin reaccionar [Al-Safy 2012 (a)].

Para ver cómo afecta el cambio de la estequiometría a la T_g del termoestable epoxídico puro y de los nanocompuestos, en la Figura 5.5 se representa la T_g del segundo barrido en DSC frente a r . Como puede verse, los valores de T_g dependen fuertemente de la estequiometría. Se sabe que la densidad de entrecruzamiento de los termoestables epoxi-amina depende significativamente de la estequiometría, y la mayor densidad de entrecruzamiento se obtiene a la composición estequiométrica [Gupta 1985, Palmese 1992, Meyer 1995, Munz 2005]. La densidad de entrecruzamiento puede ser calculada como densidad de nudos a partir del módulo E' . Se ha llevado a cabo este cálculo que será discutido más adelante (5.3.4).

Los nanocompuestos epoxi/organoarcilla también muestran una fuerte dependencia de la T_g con la estequiometría (Figura 5.5), la presencia de arcilla disminuye significativamente la T_g para $r \geq 0.94$, pero la T_g aumenta en presencia de arcilla si $r \leq 0.85$, y el máximo en T_g para los nanocompuestos se obtiene para $0.94 \leq r < 1$. Este comportamiento se analizará más adelante junto con los resultados de $\tan \delta$ obtenidos

de las medidas de DMTA, pues primero se va a analizar la diferencia entre las T_g s obtenidas de los curados dinámicos en DSC e isotermos en estufa.

Tabla 5.4: T_g en función de la estequiometría para DGEBA-DDM y para las dispersiones con un 6% de arcilla: DGEBA-DDM/C93A, DGEBA-DDM/C30B y DGEBA-DDM/I.30E, curadas en el primer barrido de DSC y obtenidas del segundo y tercer barrido.

r	T_g (°C)*			
	2º barrido/3º barrido			
	0%	6% C93A	6% C30B	6% I.30E
0.85	133 / 134	142 / 144	138 / 140	137 / 139
0.94	152 / 153	151 / 154	148 / --	142 / 143
1	160 / 160	151 / 152	148 / 149	138 / 139
1.15	145 / 145	136 / 137	135 / 136	129 / 130

*± 0.5 °C

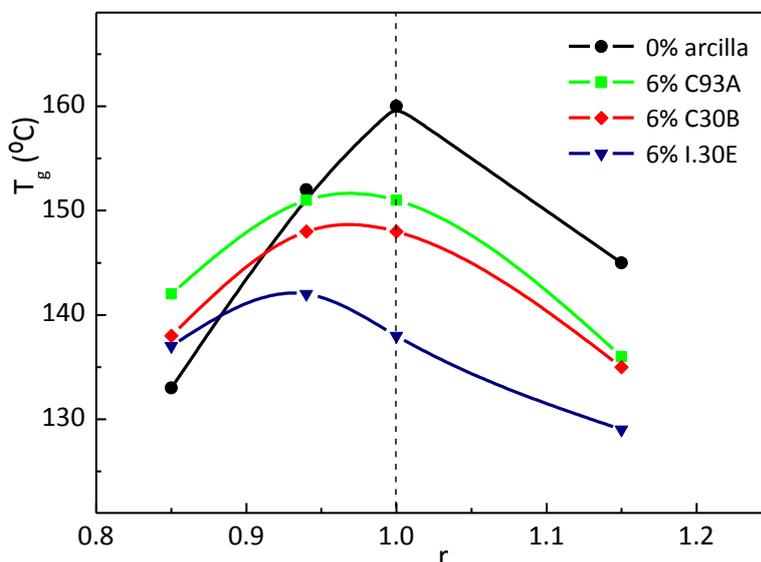


Figura 5.5: T_g en función de la estequiometría para DGEBA-DDM y para las dispersiones con un 6% de arcilla: DGEBA-DDM/C93A, DGEBA-DDM/C30B y DGEBA-DDM/I.30E, curadas en el DSC.

La Tabla 5.5 muestra los valores de T_g obtenidos en el primer, segundo y tercer barridos de DSC del termoestable epoxi puro y de los nanocompuestos previamente curados en estufa. Para este tipo de curado, la T_g alcanzada durante el primer barrido es significativamente menor que la obtenida en los barridos sucesivos. Esto indica que el poscurado producido al calentar hasta 250°C en el primer barrido (sobrepasando la T_g) consigue terminar la reacción dando redes de T_g similar en el segundo y tercer barrido.

Tabla 5.5: Valores de T_g obtenidos en los barridos de DSC para el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos curados previamente en estufa.

r	T_g (°C)*			
	1 ^{er} barrido/2 ^o barrido/3 ^{er} barrido			
	0%	6% C93A	6% C30B	6% I.30E
0.85	118 / 124 / 125	124 / 130 / 132	124 / 131 / 132	131 / 134 / 136
0.94	144 / 149 / 150	156 / 161 / 162	153 / 156 / 157	154 / 158 / 159
1	163 / 167 / 168	154 / 159 / 160	--	148 / 152 / 153
1.15	153 / 155 / 155	147 / 149 / 149	146 / 149 / 150	142 / 145 / 146

*±0.5 °C

Observando las Tablas 5.4 y 5.5, se puede apreciar que los dos tipos de curado dan lugar a redes con diferente valor de T_g . Para analizar la eficiencia de los dos tipos de curado (dinámico, durante el primer barrido en el DSC, e isoterma, en estufa) se ha comparado el segundo barrido de las muestras curadas en el DSC con el primer barrido de las muestras curadas en estufa (2^o barrido de la Tabla 4.4 con el 1^o de la Tabla 5.5), y el tercer barrido de las muestras curadas en el DSC con el segundo barrido de las muestras curadas en estufa (3^o barrido de la Tabla 5.4 con el 2^o de la Tabla 5.5). Esta comparación se muestra en la Tabla 5.6 en forma de incrementos de T_g entre las muestras curadas en estufa y en DSC.

En primer lugar se puede señalar que la parte izquierda de la Tabla 5.6 (T_g primer barrido de muestras curadas en estufa - T_g segundo barrido de muestras curadas en el DSC, ΔT_{g1-2}) corresponde a muestras que no han sufrido un poscurado, mientras que la parte derecha de la Tabla 5.6 (T_g segundo barrido de muestras curadas en estufa - T_g tercer barrido de muestras curadas en el DSC, ΔT_{g2-3}) corresponde a muestras que han sufrido un poscurado durante el barrido previo en DSC. Dicho esto, se puede observar que el comportamiento de ΔT_g en las muestras sin poscurado (parte izquierda de la Tabla 5.6) y en las muestras poscuradas (parte derecha de la Tabla 5.6) es similar.

Tabla 5.6: Valores de ΔT_g entre curados en estufa y en DSC para DGEBA-DDM y nanocompuestos (T_g curado en estufa - T_g curado en DSC).

<i>r</i>	ΔT_g (°C)*							
	ΔT_{g1-2}				ΔT_{g2-3}			
	0%	6% C93A	6% C30B	6% I.30E	0%	6% C93A	6% C30B	6% I.30E
0.85	-15	-18	-14	-6	-10	-14	-9	-5
0.94	-8	5	5	12	-4	7	--	15
1	3	3	--	10	7	7	--	13
1.15	8	11	11	13	10	12	13	15

*± 0.5 °C

Los valores de ΔT_g obtenidos nos hacen concluir que la estructura del termoestable obtenido depende del tipo de curado y que es además función de la estequiometría.

En primer lugar analizaremos el comportamiento de ΔT_g para el termoestable epoxi puro (Tabla 5.6, 0% organoarcilla). Se observa que para $r \geq 1$ la T_g del termoestable curado en la estufa es mayor que la T_g del termoestable curado en el DSC, mientras que para $r < 1$, la T_g del termoestable curado en el DSC es mayor que la T_g del termoestable curado en la estufa. Para justificar este comportamiento se ha de tener en cuenta los siguientes efectos:

1.- Las reacciones entre grupos epoxi y grupos -OH (reacciones de eterificación) (ver Figura 2.8c) se producen a altas temperaturas [Mijovic 1994]. Así es más probable que ocurran durante el curado en DSC que en el curado en estufa, puesto que en el DSC se alcanza una temperatura de 320°C, mientras que en el curado en estufa $T = 180^\circ\text{C}$.

2.- Las reacciones de eterificación se producen preferentemente cuando hay un exceso de grupos epoxi.

3.- Las reacciones epoxi-amina son más rápidas que las reacciones de eterificación, por lo que se producirán de manera preferente.

4.- Al alcanzar durante el curado en DSC altas temperaturas ($T = 320^\circ\text{C}$) se pueden producir reacciones de degradación.

Por tanto, teniendo en cuenta lo anterior, para valores de $r < 1$, es decir, con exceso de grupos epoxi, las reacciones de eterificación se producirían durante el curado en DSC y conducen a muestras con una T_g mayor que las correspondientes curadas en la estufa. Si $r \geq 1$, no se producirían estas reacciones de eterificación (no hay exceso de epoxi), y

las reacciones de degradación que se alcanzan durante el curado en DSC a altas temperaturas, hacen que este curado sea menos eficiente que el curado en la estufa.

En el caso de los nanocompuestos, ΔT_g tiene un comportamiento similar para $r \geq 1$ al del termoestable epoxídico puro, es decir, el curado en estufa sigue siendo más eficiente respecto a obtener termoestables con mayores T_g s. Sin embargo, el efecto del desequilibrio estequiométrico provocado por la presencia de la arcilla se pone de manifiesto para valores de $r < 1$. Mientras que para el termoestable puro el exceso de grupos epoxi ($r = 0.94$ y $r = 0.85$) suponía una mayor eficacia del curado en DSC frente al curado en estufa debida a la reacción de eterificación, para los nanocompuestos esta situación se da en $r = 0.85$ y no para $r = 0.94$. En $r = 0.94$, para las muestras con presencia de arcilla, la T_g del curado en la estufa es mayor que la T_g del curado en el DSC. Se necesita un mayor exceso de grupos epoxi para que tenga lugar la eterificación debido a la cantidad de DGEBA que la arcilla aloja en el interior de sus galerías y que no reacciona, obteniendo aquí valores de ΔT_g similares a los de $r = 1$.

La Figura 5.6 muestra la variación de la T_g con r , obtenida durante el segundo barrido en el DSC de las muestras curadas en la estufa, tanto para el termoestable epoxi puro como para los nanocompuestos.

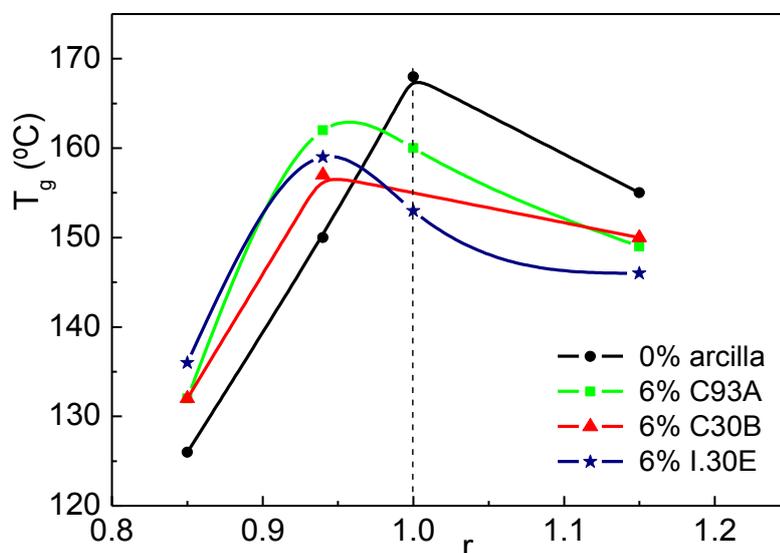


Figura 5.6: T_g en función de la estequiometría para el termoestable epoxi puro y para los nanocompuestos con un 6% de arcilla: epoxi/C93A, epoxi /C30B y epoxi /I.30E, curados previamente en la estufa.

En la Figura 5.6 se puede observar que la dependencia de la T_g con la estequiometría es análoga a la mostrada en la Figura 5.5, excepto para $r = 0.94$, que como se acaba de comentar, el resultado en este punto está influenciado por el tipo de curado al que

han sido sometidas las muestras. Para las muestras curadas en la estufa, la T_g del nanocompuesto es mayor que la de la epoxi pura en $r = 0.94$, mientras que para muestras curadas en DSC la T_g es menor en los nanocompuestos.

La variación $T_g - r$ se analizará en el siguiente apartado con los resultados de $\tan \delta$ obtenidos por DMTA.

5.3. Propiedades dinámico-mecánicas de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla en función de la estequiometría

Se llevaron a cabo medidas de DMTA para el estudio de las propiedades dinámico-mecánicas de muestras de termoestable epoxi y nanocompuestos epoxi/organoarcilla con diferentes estequiometrías curadas en estufa. En este apartado se comentarán los resultados obtenidos centrándonos en la influencia que ejerce la estequiometría en dichas propiedades junto con la presencia de organoarcillas.

En primer lugar se ha de comentar que, independientemente de la estequiometría, las curvas del módulo elástico de almacenamiento, E' , módulo de pérdida, E'' , y la tangente de pérdida, $\tan \delta$, frente a la temperatura siguen la misma tendencia en todos los casos que las mostradas en el apartado 4.3 del capítulo anterior para $r = 1$, es decir, en el caso de las curvas de E' frente a la temperatura, a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea, E' toma valores aproximadamente constantes y elevados, del orden de 10^9 Pa, correspondientes a la zona vítrea. Al alcanzar la temperatura la zona próxima a la T_g , E' experimenta una caída brusca hasta volver a tomar valores constantes en torno a dos órdenes de magnitud menores, correspondientes a la zona elastomérica. Las curvas de E'' y $\tan \delta$ frente a la temperatura muestran un máximo en la zona de la transición vítrea, manteniendo valores constantes antes y después de dicha zona.

5.3.1. Estudio de la relajación α

La Figura 5.7 muestra las curvas $\tan \delta$ frente a la temperatura a una frecuencia fija de 1 Hz para el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos epoxi/organoarcilla con un 6% de los refuerzos C93A, C30B e I.30E, con diferentes estequiometrías: $r = 0.85$ en la Figura 5.7a, $r = 0.94$ en la Figura 5.7b, $r = 1$ en la Figura 5.7c y $r = 1.15$ en la Figura 5.7d. Se observa que todas las curvas muestran un máximo en $\tan \delta$ frente a la temperatura. La Tabla 5.7 detalla los valores de T_g tomados como el máximo en $\tan \delta$ para el

termoestable epoxi puro y para los nanocompuestos reforzados con un 6% de C93A, C30B e I.30E, en función de los diferentes valores de r estudiados. Como es habitual, el valor de T_g obtenido por DMTA es mayor que el determinado por DSC (ver Tabla 5.5) [Sánchez-Cabezudo 2010].

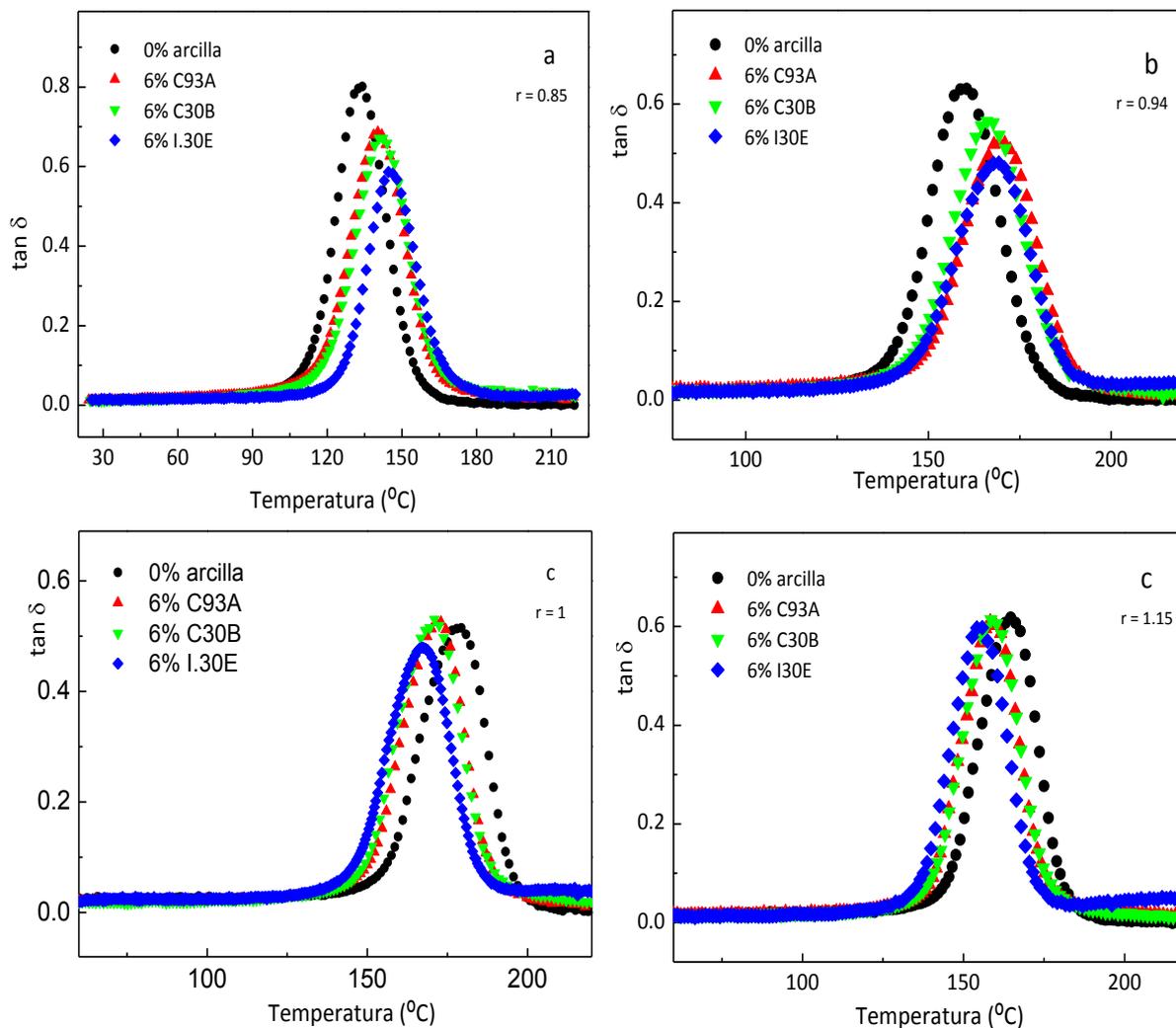


Figura 5.7: Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para nanocompuestos epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/I.30E conteniendo un 6% de arcilla y para el termoestable epoxi puro, con: $r = 0.85$ (a), $r = 0.94$ (b), $r = 1$ (c) y $r = 1.15$ (d).

Como se ha podido observar en la Figura 5.7, la presencia de arcilla desplaza el máximo del pico en $\tan \delta$ a mayores o menores valores de temperatura en función de r . Para analizar este comportamiento en la Figura 5.8 se muestra la variación de la temperatura del máximo del pico de $\tan \delta$ ($T_{\tan \delta_{max}}$) en función de la estequiometría para todas las composiciones estudiadas. Como se esperaba, las Figuras 5.6 y 5.8 muestran un comportamiento similar.

Tabla 5.7: Valores de T_g tomadas como el máximo en $\tan \delta$ para la epoxi pura y para los nanocompuestos epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/I.30E para los diferentes valores de r .

r	$T \tan \delta_{max} (^{\circ}C)^*$			
	0%	6% C93A	6% C30B	6% I.30E
0.85	134	140	142	145
0.94	160	171	166	169
1	179	173	171	168
1.15	165	158	159	156

* $\pm 0.5^{\circ}C$

En primer lugar se va a analizar el comportamiento del termoestable epoxi puro. Como se observa en la Figura 5.8, el termoestable epoxi puro presenta el valor más alto de $T \tan \delta_{max}$ para la composición estequiométrica ($r = 1$), es decir, el termoestable estequiométrico presenta la máxima T_g . Cuando se modifica la estequiometría la T_g disminuye. La disminución de T_g al romper la estequiometría ($r \neq 1$) se justifica por obtener redes menos entrecruzadas.

Para $r < 1$ (exceso de grupos epoxi), todos los hidrógenos amino han reaccionado y los grupos epoxi en exceso quedan en segmentos de cadena como grupos terminales sin reaccionar. Estos grupos epoxi pueden reaccionar con grupos hidroxilo en reacciones laterales de eterificación (Figura 2.8c) produciendo otros segmentos tipo poliéter. Todos estos segmentos: epoxi terminales y poliéter, tienen una mayor movilidad que los segmentos en la red epoxi-amina estequiométricos, lo que conduce a una bajada en el valor de T_g [Galy 1986].

Cuando $r > 1$ (exceso de grupos amino), se da preferencialmente la reacción entre grupos epoxi e hidrógenos amino primarios [Pascault 2002, Pascault 2010] y cuando estos últimos se han consumido, se dará la adición de las aminas secundarias con los grupos epoxi. En definitiva, al quedar sin reaccionar grupos amino secundarios se forman segmentos de cadena más largos y lineales, menos ramificados que en el caso de exceso de grupos epoxi [Traina 2012]. Así, el peso molecular promedio entre nudos es mayor. Estas cadenas requieren menos energía para moverse que los segmentos más cortos de la red estequiométrica altamente reticulada (menor peso molecular promedio entre nudos), lo que resulta en una T_g menor para $r > 1$ respecto a la composición estequiométrica [Galy 1986]. Además, al ser las cadenas menos ramificadas el descenso de T_g para $r > 1$ es menor que para $r < 1$, o lo que es lo mismo, para $r < 1$ hay más cadenas terminales con grupos epoxi sin enlazar, y su descenso de

T_g es mayor que para $r > 1$, como se ha observado en otros sistemas epoxi [Meyer Mondragón 1995].

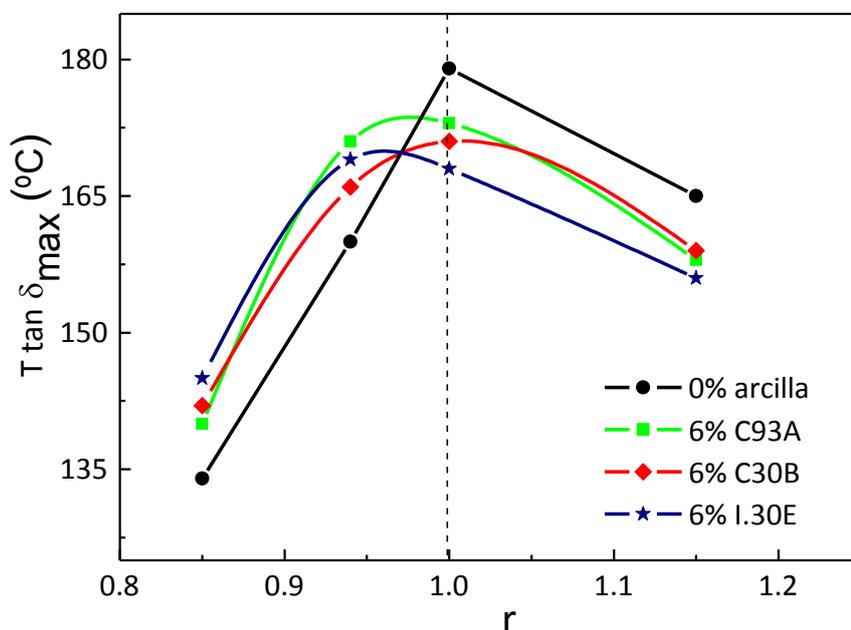


Figura 5.8: Temperatura de $T \tan \delta_{max}$ en función de la estequiometría para DGEBA-DDM y para las dispersiones con un 6% de arcilla: epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/l.30E.

Una vez estudiado el comportamiento del termoestable epoxi puro, se va a analizar la variación $T_g - r$ de los nanocompuestos. Para ellos, cuando $r = 1$, la T_g es menor a la del termoestable epoxi puro. Ya se comentó la existencia de dos efectos que pueden contribuir a la disminución de la T_g de la red epoxi en los nanocompuestos para la composición estequiométrica: el efecto plastificante de las cadenas alquílicas de los iones amonio que interaccionan con la red epoxi [Triantafillidis 2002, Park 2003, Becker 2005, Prolongo 2010 (a)], y el desequilibrio de la estequiometría provocado por la intercalación preferencial de la DGEBA en la arcilla [Nigam 2004, Becker 2005, Garea 2007].

En cuanto al comportamiento de los nanocompuestos según el tipo de organoarcilla, se puede apreciar en la Figura 5.8 que para $r \geq 1$, las dispersiones epoxi/l.30E presentan los menores valores de T_g debido al mayor desequilibrio estequiométrico que provocan. Las dispersiones epoxi/C93A y epoxi/C30B tienen valores semejantes de T_g , ya que la presencia de dos cadenas alquílicas en C93A y el mayor grado de intercalación de C30B hacen que ambos efectos, que rebajan la T_g , puedan estar

compensados. Para $r < 1$ no se observa distinción en la T_g con el tipo de organoarcilla presente en el nanocompuesto, pues al haber un exceso de grupos epoxi, el efecto del desequilibrio estequiométrico que diferenciaba a las dispersiones con I.30E queda compensado.

Si se presta atención ahora a los nanocompuestos respecto al termoestable epoxídico puro, se pueden observar dos comportamientos diferentes en la variación $T_g - r$. Para $r \geq 1$, es decir, composiciones estequiométricas y con exceso de grupos amino, se han encontrado valores inferiores de T_g en los nanocompuestos respecto al termoestable epoxi puro. Sin embargo, para $r \leq 0.94$, es decir, con exceso de grupos epoxi, se da la situación contraria, la T_g de los nanocompuestos es mayor a la del termoestable sin reforzar.

En la Figura 5.8 se puede observar para los nanocompuestos que el máximo de T_g se encuentra desplazado a valores de $r < 1$ ($0.94 \leq r < 1$), al igual que ocurría en la representación de T_g frente a r de las muestras curadas en estufa (Figura 5.6). El efecto plastificante de los cationes alquilamonio podría explicar que los nanocompuestos no alcancen el valor de T_g de la red epoxi pura con composición estequiométrica ($r = 1$). Sin embargo, esto no explica el desplazamiento del máximo en la T_g a menores valores de r en los nanocompuestos. Para explicar el desplazamiento del máximo es necesario recurrir al segundo efecto presente en los nanocompuestos y que se corresponde con el desequilibrio estequiométrico. La intercalación preferencial de DGEBA en los espacios interlaminares desplaza la composición estequiométrica ($r = 1$) del medio exterior a valores de $r < 1$ y por tanto en estas condiciones la red con mayor densidad de entrecruzamiento y más alta T_g será obtenida a $r < 1$ como se observa en la Figura 5.8. C93A, C30B e I.30E inducen cambios en la estequiometría que conducen a formar redes de mayor T_g y densidad de entrecruzamiento para valores de r inferiores a 1, $r \approx 0.94$.

Para $r \geq 0.94$, la T_g de los nanocompuestos es menor que la del termoestable epoxi puro debido al efecto plastificante y al desequilibrio estequiométrico. Por otro lado, para $r \leq 0.94$, los valores de T_g de los nanocompuestos son mayores que los valores de T_g del termoestable epoxídico puro. Además de lo comentado anteriormente hay que considerar que en las muestras con exceso de DGEBA ($r < 1$), se espera que la homopolimerización de la DGEBA, y la reacción entre grupos hidroxilo de la red epoxi y los grupos epoxi (Figura 2.8c), tengan lugar en presencia de arcilla [Lan 1996, Messersmith 1994, Sherman 2008]. Estas reacciones pueden contribuir a explicar el aumento de la T_g respecto al termoestable epoxi puro a $r = 0.85$, reacciones más favorecidas en presencia de I.30E con sustituyente ácido amino primario.

Al iniciar este trabajo eran pocos los estudios realizados sobre nanocompuestos variando la estequiometría. Estudios simultáneos realizados sobre la influencia de la

estequiometría en nanocompuestos de epoxi-nanotubos de carbono [Gude 2011], revelan que el comportamiento del termoestable epoxi puro (DGEBA-DDM) es similar al encontrado en este trabajo. Sin embargo, el efecto de los nanotubos de carbono en la T_g de la epoxi es diferente, específicamente para $r > 1$, los nanocompuestos epoxi-nanotubos muestran mayores valores de T_g que el termoestable epoxi puro.

En la Figura 5.9 se ha representado $\tan \delta$ en función de la temperatura para los sistemas estudiados. La magnitud del pico de $\tan \delta$ (altura) es indicativa de la capacidad de disipar energía en la T_g . Las composiciones con $r = 0.85$, tanto en el termoestable epoxi puro como en los nanocompuestos presentan la mayor disipación de energía, estos serían los materiales que mejor se comportarían para amortiguar vibraciones a estos valores de temperatura. Por el contrario, la composición estequiométrica es la que menos energía disipa, pues presenta en todos los casos la menor altura de $\tan \delta$. Un comportamiento similar se ha presentado para otro sistema epoxi modificado con partículas de sílice aunque no ha sido justificado [Umboh 2013].

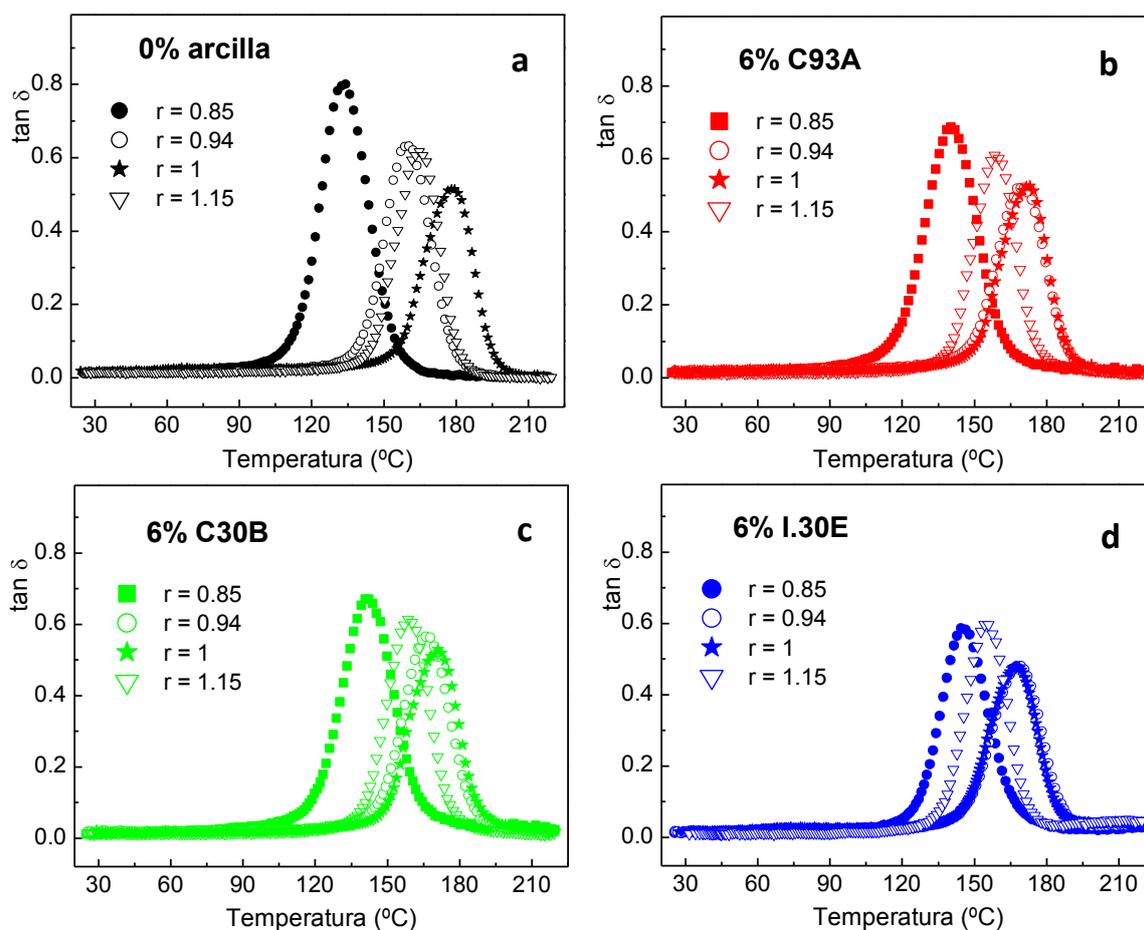


Figura 5.9: Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable DGEBA-DDM (a), y nanocompuestos con un 6% de arcilla: epoxi/C93A (b), epoxi/C30B (c) y epoxi/I.30E (d), para todas las estequiometrías estudiadas.

En cuanto a E'' , relacionado también con la relajación α , aparece un máximo en las curvas de E'' frente a la temperatura en la zona de la transición vítrea. Los valores de temperatura a los que aparecen estos máximos en E'' son inferiores al máximo en $\tan \delta$ [Riande 2000]. La Figura 5.10 muestra la variación de E'' frente a la temperatura para los sistemas epoxi pura, epoxi/6% C93A, epoxi/6% C30B y epoxi/6% I.30E con $r \neq 1$, en concreto $r = 0.85$ (Figura 5.10 a), $r = 0.94$ (Figura 5.10 b), $r = 1$ (Figura 5.10 c) y $r = 1.15$ (Figura 5.10 d). Como puede observarse las curvas siguen la misma dependencia en función de la presencia de organoarcilla y de la estequiometría que las mostradas para $\tan \delta$, por lo que la discusión de resultados comentados para $\tan \delta$ son igualmente válidos para E'' .

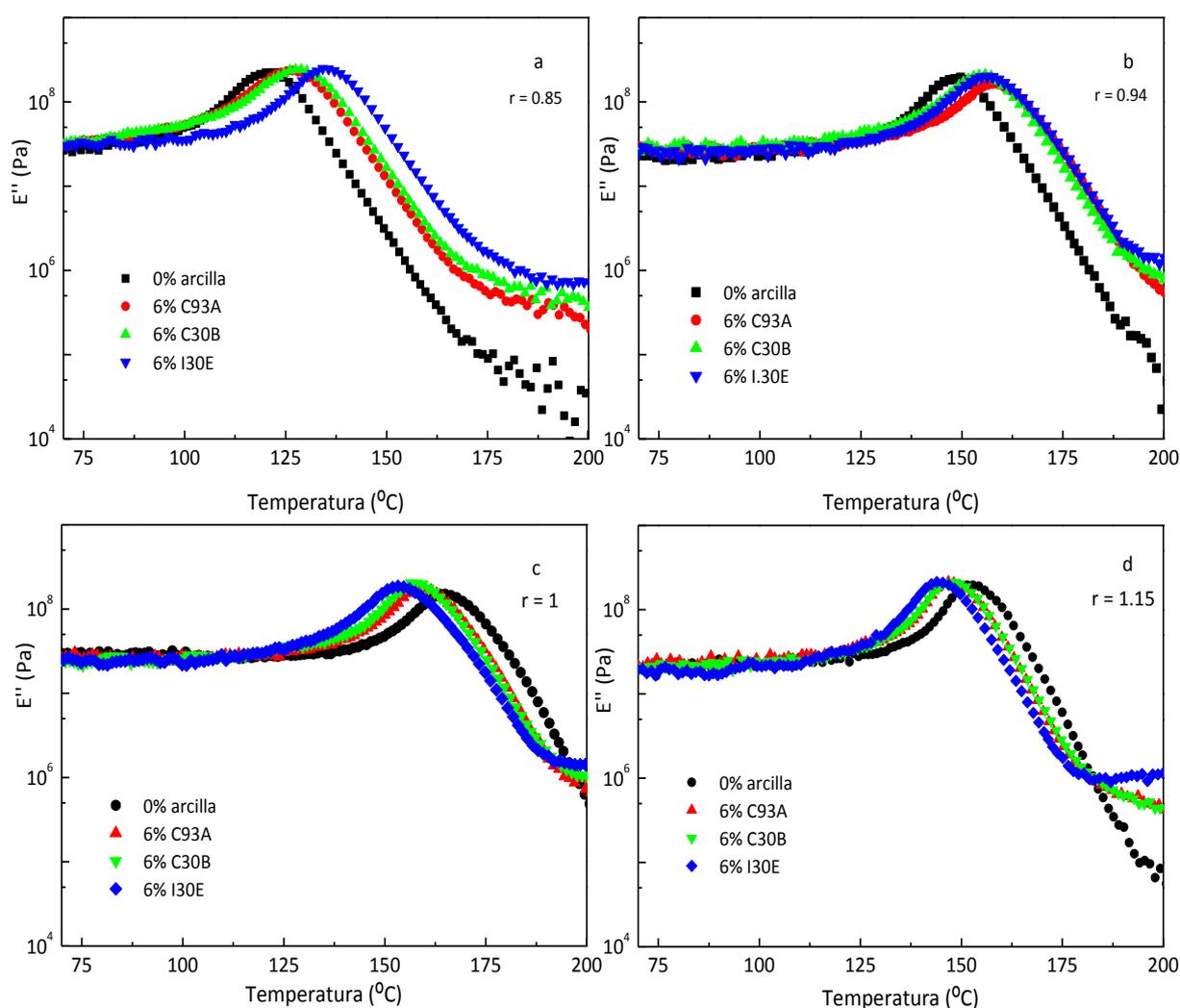


Figura 5.10: Variación de E'' con la temperatura para nanocompuestos epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/I.30E conteniendo un 6% de arcilla y para DGEBA-DDM, con estequiometría: $r = 0.85$ (a), $r = 0.94$ (b), $r = 1$ (c) y $r = 1.15$ (d).

5.3.2. Predicción de la T_g en sistemas epoxi-amina no estequiométricos

Basándose en datos experimentales de T_g de redes epoxi-amina publicados en la literatura, Nielsen propuso una ecuación [Nielsen 1969] para obtener la T_g de polímeros reticulados epoxi en condiciones no estequiométricas:

$$T_g = T_{g0} + k v \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

Donde $v = (1/M_c)$, es la concentración de cadenas elásticas expresado en $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ y M_c es la masa molecular promedio entre nudos. T_{g0} es la temperatura de transición vítrea del polímero no entrecruzado expresada en grados Kelvin y k es una constante empírica determinada a partir de los diferentes datos experimentales cuyo valor es $k = 3.9\cdot 10^4$.

Vallo y colaboradores [Vallo 1991], partiendo de la idea de que en redes poliméricas rígidas la concentración de cadenas elásticas es el principal factor estructural relacionado con la transición vítrea, realizaron un análisis estadístico del cálculo de la concentración de cadenas elásticas que permite predecir el valor de la T_g de redes epoxi en condiciones no estequiométricas, utilizando la ecuación de Nielsen (Ecuación 5.1) y el valor experimental de la T_g de la red estequiométrica. Este análisis se puede aplicar a sistemas epoxi-amina de alta T_g [Vallo 1991]. Para ello T_{g0} es determinado mediante:

$$T_{g0} = T_g^\infty - \frac{k/2}{(PE_{ep} + PE_{am})} \quad (\text{Ecuación 5.2})$$

Donde T_g^∞ es la temperatura de transición vítrea de la red entrecruzada para $r = 1$. PE_{ep} es el peso equivalente epoxi y PE_{am} es el peso equivalente amino.

Para obtener v se aplica la ecuación:

$$v (\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}) = [3/2 X_3 + 4/2 X_4] A_4 \quad (\text{Ecuación 5.3})$$

A_4 son los moles por unidad de masa de diamina, y se obtiene de:

$$A_4 (\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{0.25r}{(PE_{ep} + r PE_{am})} \quad (\text{Ecuación 5.4})$$

r es la relación hidrógenos amino/grupos epoxi, es decir, la estequiometría, en nuestro estudio $r = 0.85$, $r = 0.94$, $r = 1$ y $r = 1.15$.

X_3 y X_4 son las fracciones de unidades de A_4 con tres y cuatro ramas reaccionadas con grupos epoxi respectivamente. Ha de decirse que se considera como una unidad de entrecruzamiento una molécula amina completamente reaccionada, por lo que para

$r=1$, donde se obtiene la máxima densidad de entrecruzamiento, $X_3 = 0$ y $X_4 = 1$. Para las diferentes estequiometrías:

$$X_3 = 4P(1 - P)^3 \quad (\text{Ecuación 5.5})$$

$$X_4 = (1 - P)^4 \quad (\text{Ecuación 5.6})$$

Tomando P valores que dependen de la estequiometría:

Para $r < 1$ todos los hidrógenos amino han reaccionado y la diferencia en cuanto a la reactividad de aminas primarias y secundarias no es relevante, siendo P :

$$P = \left(\frac{1}{r} - 0.75\right)^{1/2} - 0.5 \quad (\text{Ecuación 5.7})$$

Para $r > 1$ se hace la suposición de que no hay efectos de sustitución y la distinta velocidad de las aminas no es tomada en cuenta:

$$P = (r - 0.75)^{1/2} - 0.5 \quad (\text{Ecuación 5.8})$$

En primer lugar se intenta predecir el comportamiento de la T_g con la estequiometría en nuestro sistema DGEBA/DDM de las muestras curadas durante el primer barrido en DSC. Se ha tomado como T_g^∞ ($r = 1$, $T_g^\infty = 160^\circ\text{C}$) valores experimentales correspondientes al segundo barrido en DSC para los distintos valores de r (primera columna Tabla 5.4). Para cada valor de r se ha calculado P (ecuaciones 5.7 ó 5.8). Con el valor de P se ha calculado X_3 y X_4 , y con la ecuación 5.4 se ha calculado A_4 . Esto permite obtener un valor teórico de v , el cual sustituido en la ecuación de Nielsen (ecuación 5.1) predice la T_g de un sistema no estequiométrico a partir de la T_g para $r = 1$ (T_g^∞ , junto con PE_{ep} y PE_{am} en la ecuación 5.2).

La Figura 5.11 muestra los valores de T_g experimentales y en trazo rojo la predicción teórica de Nielsen-Vallo. Como puede verse, para $r < 1$ hay un buen ajuste a los datos experimentales, por lo que sería posible predecir los valores de T_g . Sin embargo, para $r > 1$, la ecuación 5.1 con $k = 3.9 \cdot 10^4$ no se ajusta bien al sistema, de manera que ha sido calculada la constante que ajustaría nuestros datos experimentales para $r > 1$, siendo $k = 9.1 \cdot 10^4$, como se representa en trazo azul en la Figura 5.10. Así, la ecuación de Nielsen para $r > 1$ quedaría como:

$$T_g = T_{g0} + 9.1 \cdot 10^4 v \quad (\text{Ecuación 5.9})$$

Se ha realizado el mismo cálculo para predecir la T_g de las muestras curadas en estufa. Para ello se han tomado como datos experimentales los valores de T_g obtenidos por DSC de las muestras curadas en estufa (primera columna Tabla 5.5, primer barrido), y $T_{g^\infty} = 163^\circ\text{C}$. Dicha predicción se muestra en la Figura 5.12 junto con los datos experimentales. En trazo rojo se representa la predicción teórica de Nielsen-Vallo con $k = 3.9 \cdot 10^4$. En este caso, no hay un buen ajuste a datos experimentales para ningún valor de r . Para predecir los valores de T_g en función de la estequiometría se ha calculado el valor de k que mejor ajusta los datos experimentales, siendo éste $k = 7.1 \cdot 10^4$. La predicción de Nielsen-Vallo con este nuevo valor de k se representa en trazo azul, y la ecuación de Nielsen quedaría para todo r de la siguiente manera:

$$T_g = T_{g0} + 7.1 \cdot 10^4 v \quad (\text{Ecuación 5.10})$$

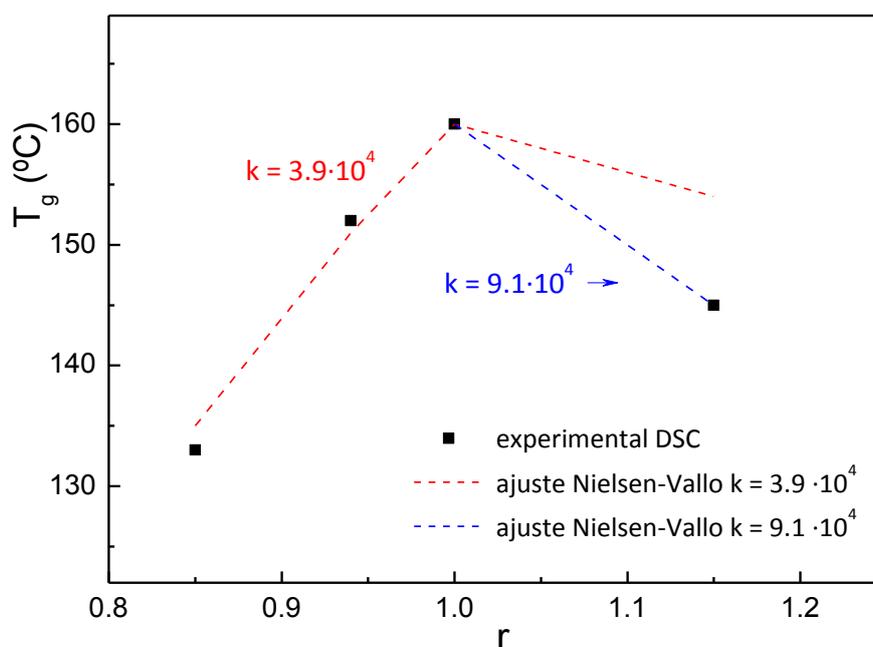


Figura 5.11: T_g del termoestable epoxi puro curado en DSC en función de r . Predicción de Nielsen-Vallo con diferentes valores de k .

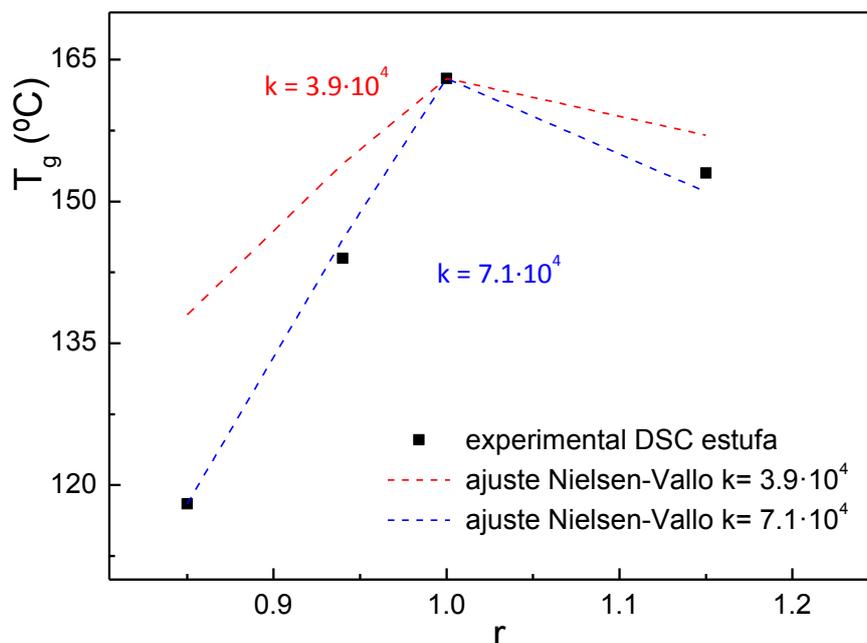


Figura 5.12: T_g del termoesable epoxi puro curado en estufa en función de r . Predicción de Nielsen-Vallo con diferentes valores de k .

Además, se han tomado como datos experimentales los valores de T_g obtenidos mediante DMTA del termoesable epoxi puro para los distintos valores de r (primera columna Tabla 5.7, y $T_g^\infty = 179^\circ\text{C}$ para $r = 1$) y se han realizado los cálculos de la misma forma que para los datos de DSC. La predicción se muestra en la Figura 5.13 junto con los datos experimentales. Se puede observar en trazo rojo, que utilizando en la ecuación de Nielsen $k = 3.9 \cdot 10^4$, no hay un buen ajuste a los datos experimentales. Se ha calculado el valor de la constante que mejor ajusta los datos y que permite predecir el valor de la T_g en función de la estequiometría, siendo $k = 7.9 \cdot 10^4$. En la Figura 5.13 se representa en trazo azul la predicción teórica de Nielsen-Vallo utilizando este nuevo valor de constante, de manera que la ecuación resultante sería:

$$T_g = T_{g0} + 7.9 \cdot 10^4 v \quad (\text{Ecuación 5.11})$$

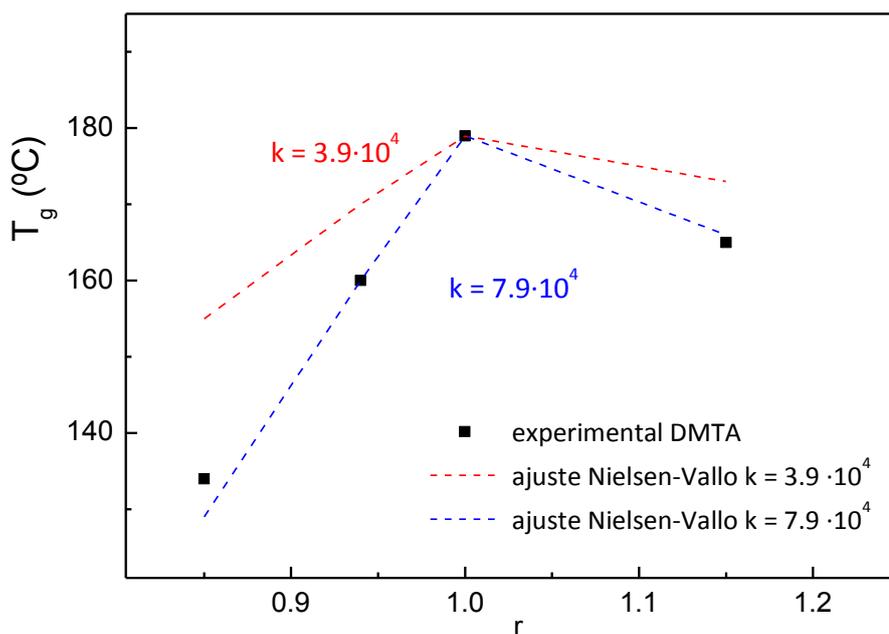


Figura 5.13: T_g del termoes estable epoxi puro (temperatura de $T \tan \delta_{max}$) en función de r . Predicción de Nielsen-Vallo con diferentes valores de k .

El buen ajuste de los datos experimentales con el tratamiento de Nielsen-Vallo apoya la teoría de que la concentración de cadenas elásticas es el principal factor estructural asociado a la variación de la T_g con la estequiometría en una red rígida [Vallo 1991].

Este sistema epoxi-amina curado en estufa (dos tramos isoterms a baja temperatura), muestra la ventaja de que con una sola constante k es posible ajustar los resultados experimentales en todo el rango de r . Además, las constantes para el ajuste de los datos de T_g obtenidos por DSC y los obtenidos por DMTA no son muy diferentes.

En el caso de las muestras curadas en DSC, el ajuste de los datos experimentales necesita dos constantes diferentes, una para $r < 1$ y otra para $r > 1$, lo que también ha sido reportado para otros sistemas epoxi-amina (DGEBD-DDM) [Vallo 1991], e indicaría que los curados rápidos en el DSC alcanzando altas temperaturas dan lugar a redes que no se pueden describir con el sencillo tratamiento estadístico de Vallo, que sólo considera reacciones epoxi-amina.

5.3.3. Módulo de almacenamiento de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla en función de la estequiometría

En esta sección se estudian los resultados obtenidos para E' por DMTA en función de la estequiometría del termoes estable epoxi y de los nanocompuestos.

La Figura 5.14 muestra la dependencia E' -temperatura para el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos epoxi-arcilla con un 6% de organoarcilla (C93A, C30B e I.30E). En esta figura se representa E' para todas las estequiometrías estudiadas, $r = 0.85$, $r = 0.94$, $r = 1$ y $r = 1.15$, en escala lineal (Figura 5.14 a, b, c y d) y en escala logarítmica (Figura 5.14 a', b', c' y d'). Se observa que el módulo de almacenamiento en el estado elastomérico ($T > T_g$) aumenta significativamente con la presencia de arcilla para los distintos valores de r , como puede verse en escala logarítmica (Figura 5.14 a', b', c' y d'). En el estado vítreo ($T < T_g$) también aparecen aumentos de E' menos acusados (Figura 5.14 a, b, c y d).

Para realizar el análisis cuantitativo de estos aumentos en la Tabla 5.8 se muestran los valores de E' a $T_g - 50^\circ\text{C}$ (estado vítreo) y $T_g + 30^\circ\text{C}$ (estado elastomérico). Puesto que según la estequiometría los valores de T_g pueden ser muy diferentes y por tanto el intervalo de temperaturas que define el estado vítreo o elastomérico, se ha fijado como criterio para obtener los valores de E' aquellos tomados en la temperatura de $T_g - 50^\circ\text{C}$ para el estado vítreo y $T_g + 30^\circ\text{C}$ para el estado elastomérico, a diferencia de los tomados en el capítulo anterior para $r = 1$ a temperaturas fijas. La Tabla 5.8 también recoge el aumento relativo de E' respecto al termoestable epoxi puro, expresado como E' (nanocompuesto) / E' (termoestable epoxi puro), ($E'_{\text{NC}}/E'_{\text{EP}}$). Observamos que en general la presencia de I.30E, que forma nanocompuestos de estructura exfoliada, produce aumentos de E' mayores que los correspondientes a los nanocompuestos que contienen las Cloisitas 93A y 30B, y que forman nanocompuestos de estructura intercalada (ver apartado 4.2). Como ya se comentó en el capítulo anterior, los aumentos de E' son más significativos en el estado elastomérico, debido a la flexibilidad de la matriz epoxi en esta zona ($T > T_g$). La adición de un refuerzo rígido (alto módulo elástico de las nanoarcillas ~ 180 GPa) es más efectiva en rigidizar el nanocompuesto cuanto más flexible (menor E') tenga la matriz polimérica. Por ejemplo, la adición de un 6% de I.30E con $r = 0.85$ supone un aumento relativo de E' de un 33% respecto al termoestable epoxi puro en el estado vítreo, y de un 191% en el estado elastomérico, o la adición de un 6% de I.30E con $r = 1.15$ supone un aumento relativo de E' de un 10% respecto al termoestable puro en el estado vítreo, y de un 49% en el estado elastomérico.

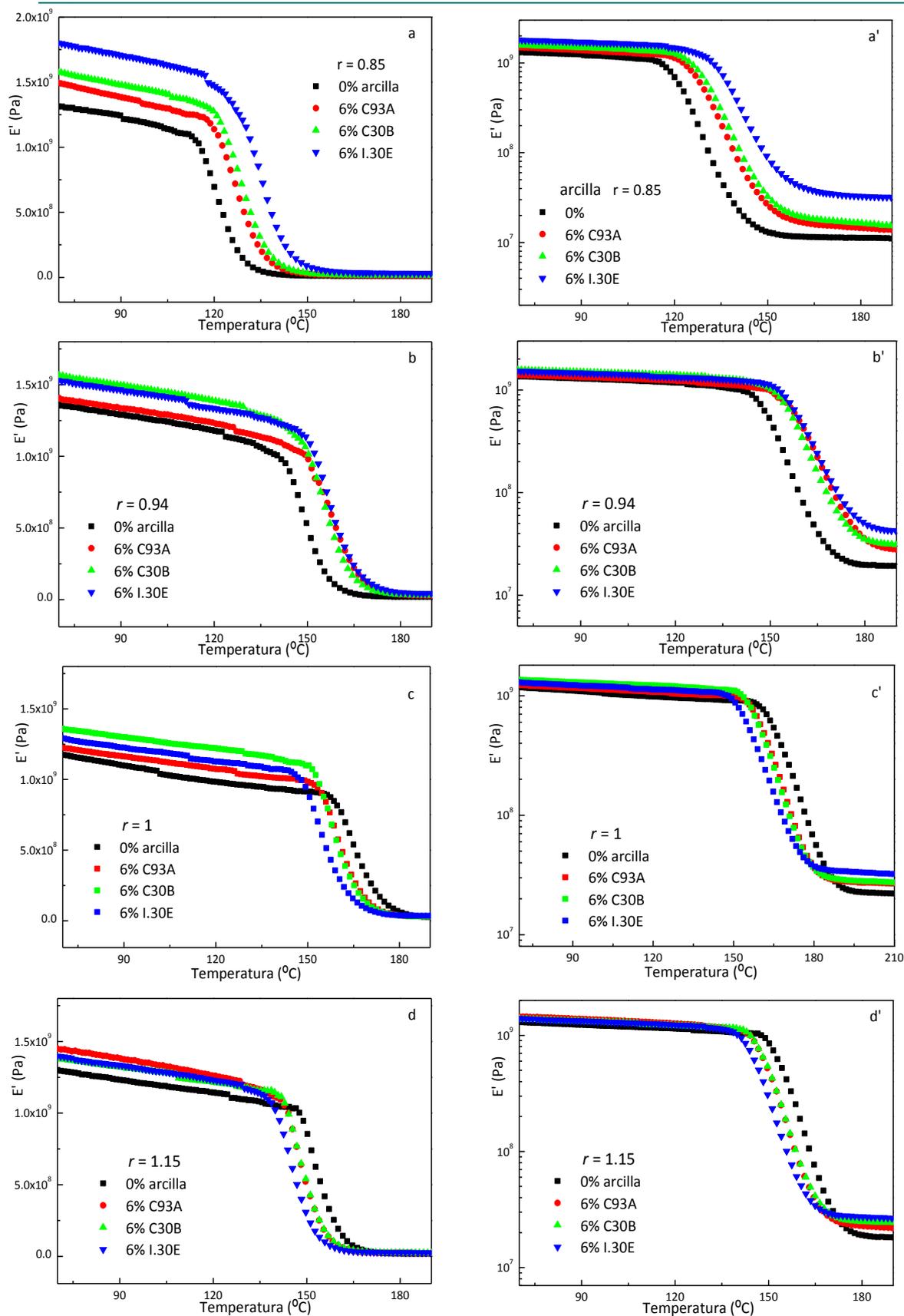


Figura 5.14: Variación de E' con la temperatura para nanocompuestos epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/I.30E conteniendo un 6% de arcilla y para el termoestable DGEBA-DDM, con estequiometría $r = 0.85$ (a), $r = 0.94$ (b), $r = 1$ (c) y $r = 1.15$ (d) en escala lineal y $r = 0.85$ (a'), $r = 0.94$ (b'), $r = 1$ (c') y $r = 1.15$ (d') en escala logarítmica.

Tabla 5.8: Valores de E' a $T_g - 50^\circ\text{C}$ (estado vítreo) y a $T_g + 30^\circ\text{C}$ (estado elastomérico), y E' nanocompuesto/ E' epoxi puro para el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos epoxi/organoarcilla para $r = 0.85$, $r = 0.94$, $r = 1$ y $r = 1.15$

$r = 0.85$	$E' (10^9 \text{ Pa})$ ($T_g - 50^\circ\text{C}$)	$E'_{\text{NC}}/E'_{\text{EP}}$ ($T_g - 50^\circ\text{C}$)	$E' (10^7 \text{ Pa})$ ($T_g + 30^\circ\text{C}$)	$E'_{\text{NC}}/E'_{\text{EP}}$ ($T_g + 30^\circ\text{C}$)
0 %	1.26	1	1.15	1
6% C93A	1.38	1.10	1.54	1.33
6% C30B	1.47	1.17	1.71	1.49
6% I.30E	1.68	1.33	3.35	2.91
$r = 0.94$	$E' (10^9 \text{ Pa})$ ($T_g - 50^\circ\text{C}$)	$E'_{\text{NC}}/E'_{\text{EP}}$ ($T_g - 50^\circ\text{C}$)	$E' (10^7 \text{ Pa})$ ($T_g + 30^\circ\text{C}$)	$E'_{\text{NC}}/E'_{\text{EP}}$ ($T_g + 30^\circ\text{C}$)
0 %	1.22	1	1.93	1
6% C93A	1.23	0.93	2.74	1.42
6% C30B	1.40	1.15	3.05	1.58
6% I.30E	1.34	1.10	4.04	2.09
$r = 1$	$E' (10^9 \text{ Pa})$ ($T_g - 50^\circ\text{C}$)	$E'_{\text{NC}}/E'_{\text{EP}}$ ($T_g - 50^\circ\text{C}$)	$E' (10^7 \text{ Pa})$ ($T_g + 30^\circ\text{C}$)	$E'_{\text{NC}}/E'_{\text{EP}}$ ($T_g + 30^\circ\text{C}$)
0 %	0.96	1	2.22	1
6% C93A	1.07	1.11	2.71	1.22
6% C30B	1.22	1.27	2.81	1.27
6% I.30E	1.13	1.18	3.32	1.50
$r = 1.15$	$E' (10^9 \text{ Pa})$ ($T_g - 50^\circ\text{C}$)	$E'_{\text{NC}}/E'_{\text{EP}}$ ($T_g - 50^\circ\text{C}$)	$E' (10^7 \text{ Pa})$ ($T_g + 30^\circ\text{C}$)	$E'_{\text{NC}}/E'_{\text{EP}}$ ($T_g + 30^\circ\text{C}$)
0 %	1.16	1	1.80	1
6% C93A	1.31	1.13	2.20	1.22
6% C30B	1.24	1.07	2.44	1.36
6% I.30E	1.28	1.10	2.69	1.49

En la Tabla 5.8 se observa que el módulo de almacenamiento E' varía significativamente al modificar la estequiometría. La Figura 5.15 representa la variación de E' en función de la estequiometría para el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos con un 6% de C93A, C30B e I.30E, en estado elastomérico (Figura 5.15 a) y en estado vítreo (Figura 5.15 b).

En la Figura 5.15 a se puede ver que la variación E' (elastomérico) - r muestra un máximo en todos los sistemas. El módulo en estado elastomérico es una medida de la densidad de entrecruzamiento de una red polimérica [Meyer 1995, Pandini2011]. El termoestable epoxídico puro en estado elastomérico presenta el mayor módulo para $r = 1$ (Figura 5.15 a). Esto es debido a que la composición estequiométrica tiene la mayor densidad de entrecruzamiento y los nudos o reticulaciones actúan como puntos de restricción al movimiento de las cadenas, lo que se manifiesta como un valor de módulo de almacenamiento máximo para $r = 1$ [Gupta 1985]. Cabe resaltar que la composición estequiométrica es la que presenta mayor T_g (apartado 5.3.1). Así, para el termoestable epoxi puro la máxima T_g corresponde con el máximo valor de E' (elastomérico) y con la mayor densidad de entrecruzamiento. La variación E' elastomérico - r es similar a la encontrada para $T_g - r$, esto se justifica ya que tanto E' como T_g a $T > T_g$, aumentan con la densidad de entrecruzamiento. Para otro sistema epoxi (DGEBA-diamino difenil sulfona) se ha reportado un comportamiento similar [Meyer 1995].

En estado vítreo todos los sistemas presentan un mínimo en E' (Figura 5.15b). En el termoestable epoxi puro el valor mínimo de módulo en estado vítreo aparece en $r = 1$. Este comportamiento es conocido [Gupta 1985, Palmese 1992, Meyer 1995, Munz 2005], y se explica como una consecuencia del bajo empaquetamiento molecular de las redes epoxídicas con composición estequiométrica y la influencia de la relajación β de la red epoxídica que ocurre alrededor de -50°C , la cual se minimiza en los sistemas no estequiométricos [Gupta 1985, Palmese 1992, Lan 1994, Messersmith 1994, Meyer 1995, Lan 1996, Wang 1998, Brown 2000, Triantafillidis 2002, Park 2003, Nigam 2004, Munz 2005, Garea 2007, Hussain 2007].

En relación al empaquetamiento en las redes cabe señalar que la composición estequiométrica es la más entrecruzada, y esto origina redes poco empaquetadas. La rotura de la estequiometría produce redes menos entrecruzadas pero más empaquetadas: para $r < 1$, por la presencia de segmentos terminales con grupos epoxi no reaccionados que tienen movilidad y que ocupan huecos en la red, y para $r > 1$, por la presencia de segmentos de cadena más largos y lineales, menos ramificados, flexibles, con grupos amino secundarios sin reaccionar que ocupan también huecos en la red y que contribuyen a aumentar el empaquetamiento respecto a $r = 1$, pero menos que para $r < 1$.

El módulo E' en estado vítreo depende del número de enlaces o interacciones que hay que superar para estirar el material, de manera que cuanto más empaquetada está la red mayor será el número de interacciones y el módulo elástico.

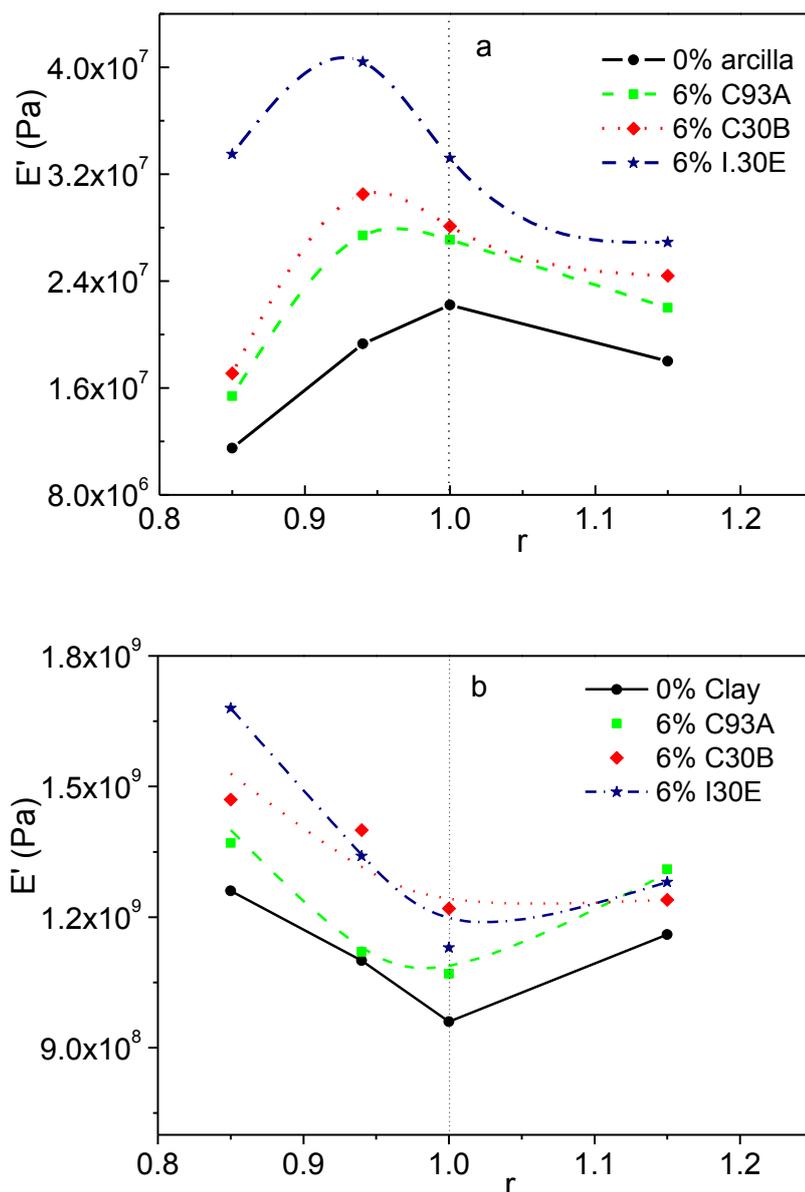


Figura 5.15. E' en función de la estequiometría para el termoestable DGEBA-DDM y para los nanocompuestos con un 6% de arcilla: DGEBA-DDM-C93A, DGEBA-DDM-C30B y DGEBA-DDM-I.30E: (a) estado elastomérico ($T_g + 30^\circ\text{C}$) y (b) estado vítreo ($T_g - 50^\circ\text{C}$).

Los nanocompuestos muestran una tendencia semejante al termoestable epoxídico puro. Sin embargo, en el estado elastomérico (Figura 5.15a), los nanocompuestos muestran un máximo en E' alrededor de $r = 0.94$, desplazado hacia estequiometrías con un exceso de epoxi respecto al termoestable puro. Este desplazamiento era esperado, pues se ya se había encontrado que el máximo valor de T_g se obtiene en los nanocompuestos para este valor de r ($r = 0.94$), lo que estaría relacionado con que la mayor densidad de entrecruzamiento se alcanza en esos nanocompuestos a $r \sim 0.94$, lo

que implica un mayor módulo E' . En el estado vítreo los nanocompuestos presentan un valor mínimo de E' en la composición estequiométrica, de manera similar al termoestable epoxídico puro, indicando que a $T < T_g$ el empaquetamiento molecular en los nanocompuestos es similar al alcanzado en el termoestable epoxi puro, y que la arcilla no lo modifica significativamente.

5.3.4. Densidad de entrecruzamiento en sistemas epoxi-amina en función de la estequiometría

Como se ha comentado, el módulo en estado elastomérico es una medida de la densidad de entrecruzamiento de una red polimérica y está relacionado con el peso molecular promedio entre nudos, M_c . A través de la teoría de la elasticidad se puede evaluar la densidad de entrecruzamiento mediante la ecuación:

$$E' = 3 d R T / M_c = 3 n R T \quad (\text{Ecuación 5.12})$$

donde d y T son la densidad de la red y la temperatura (K) respectivamente, R es la constante de los gases y n es la densidad de nudos. Aunque esta ecuación es una aproximación para redes muy entrecruzadas, supone un elemento útil para definir tendencias. Así, el uso del módulo elástico como una medida del peso molecular promedio entre nudos, y por tanto de la densidad de entrecruzamiento, supone una herramienta válida a efectos comparativos [Meyer 1995].

Los valores de densidad de nudos, n , expresados en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, han sido calculados para el termoestable epoxídico puro utilizando la Ecuación 5.12 y se muestran en la Tabla 5.9. Para ello se ha tomado el módulo de almacenamiento E' en estado elastomérico a un valor de temperatura de $T_g + 30^\circ\text{C}$ expresado en $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$. La densidad de entrecruzamiento de la matriz en los nanocompuestos no se puede estimar directamente a partir de su módulo elástico en estado elastomérico ya que no se puede cuantificar el efecto reforzante que ejerce la organoarcilla [Pandini2011]. Sin embargo, se puede considerar como una aproximación, que la densidad de entrecruzamiento del nanocompuesto sea igual a la de la matriz sin reforzar para un valor dado de r [Pandini2011].

En el termoestable epoxídico puro se obtiene la red con mayor grado de entrecruzamiento para $r = 1$, por tanto n toma un valor máximo, mientras que para $r < 1$, es decir, con exceso de grupos epoxi, adopta los valores más bajos.

Cabe señalar que en la zona donde aparecen los máximos valores de E' en estado elastomérico se encuentran los menores valores de E' en estado vítreo. Puede pensarse que exista una relación entre E' en estado vítreo y la densidad de nudos

(calculada a partir de E' en estado elastomérico). Para ver esta relación en la Figura 5.16 se representan los valores de E' en estado vítreo tomados a una temperatura de $T_g - 50^\circ\text{C}$ frente a la densidad de nudos n . Se observa una tendencia general tanto para el termoestable epoxi puro como para los nanocompuestos en la que E' en estado vítreo disminuye al aumentar la densidad de nudos. Este comportamiento es similar al encontrado para un sistema epoxi flexible (baja T_g) y su nanocompuesto con arcilla [Pandini 2011].

Tabla 5.9: Valores de n expresados en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ para el termoestable epoxídico puro con diferentes valores de r .

r	$n\cdot 10^3$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)
0.85	0.89
0.94	1.20
1	1.85
1.15	1.54

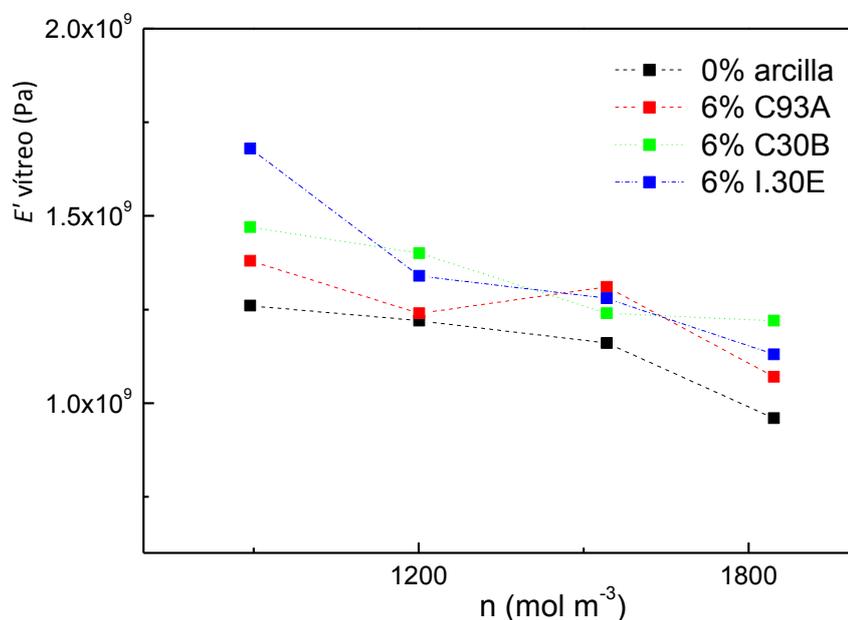


Figura 5.16: E' en estado vítreo en función de n para DGEBA-DDM y para los nanocompuestos con un 6% de arcilla C93A, C30B e I.30E.

Resumiendo, los nanocompuestos tienen mayor módulo elástico que el termoestable epoxi puro, ambos en el estado vítreo y elastomérico. En los nanocompuestos en estado elastomérico, el valor máximo de E' se alcanza para $r = 0.94$, que coincide con la estequiometría a la cual se alcanza el valor máximo de T_g . Además, se ha encontrado una correlación inversamente proporcional entre E' en estado vítreo y la densidad de entrecruzamiento.

5.4. Energías de Activación de la relajación α en función de la estequiometría

Se ha calculado la energía de activación aparente asociada a la relajación α de los sistemas estudiados en este capítulo: el termoestable epoxídico puro y los nanocompuestos reforzados con un 6% de C93A, C30B e I.30E, para las estequiometrías $r = 0.85$, $r = 0.94$, $r = 1$ y $r = 1.15$. Todos ellos fueron medidos por DMTA obteniendo las curvas de $\tan \delta$ a las frecuencias de 1, 2, 5, 10 y 50Hz. Como ya se comentó en el capítulo anterior (apartado 4.3.3), en este rango de frecuencias existe una relación lineal entre el inverso de la temperatura del máximo en $\tan \delta$ y el logaritmo de frecuencia, ν , de manera que se puede utilizar como una aproximación para el cálculo de la energía de activación una ecuación tipo Arrhenius. La Figura 5.17 muestra los datos experimentales y los ajustes tipo Arrhenius en función de la estequiometría y del tipo de refuerzo. Como puede verse en estas gráficas, los puntos se aproximan bien al ajuste. Se ha empleado la ecuación 4.1 para obtener la energía de activación aparente asociada a la relajación α de los sistemas estudiados. Estos valores están recogidos en la Tabla 5.10. La Figura 5.18 representa los valores de energía de activación aparente frente a la estequiometría para los sistemas estudiados.

La Tabla 5.10 nos muestra para el termoestable epoxi puro un máximo de E_a para la composición estequiométrica coincidiendo con resultados publicados para un sistema epoxi similar (DGEBA-mezcla de aminas aromáticas) [Wingard 1990]. Este máximo puede atribuirse a una mayor restricción del movimiento de cadenas debido al mayor grado de entrecruzamiento. Los valores de E_a obtenidos en función de r sugieren que al romper la estequiometría se facilita de algún modo el movimiento cooperativo de los segmentos de cadena implicados en la transición α , y de manera más notable para $r < 1$, es decir, con exceso de grupos epoxi. Para esta estequiometría, este comportamiento podría atribuirse a la presencia de segmentos de cadena enlazados sólo por un extremo, segmentos con grupos epoxídicos terminales sin reaccionar, que suponen un aumento del volumen libre y a la vez una red menos entrecruzada, efectos

que favorecen el movimiento de los segmentos de cadena implicados en la relajación α .

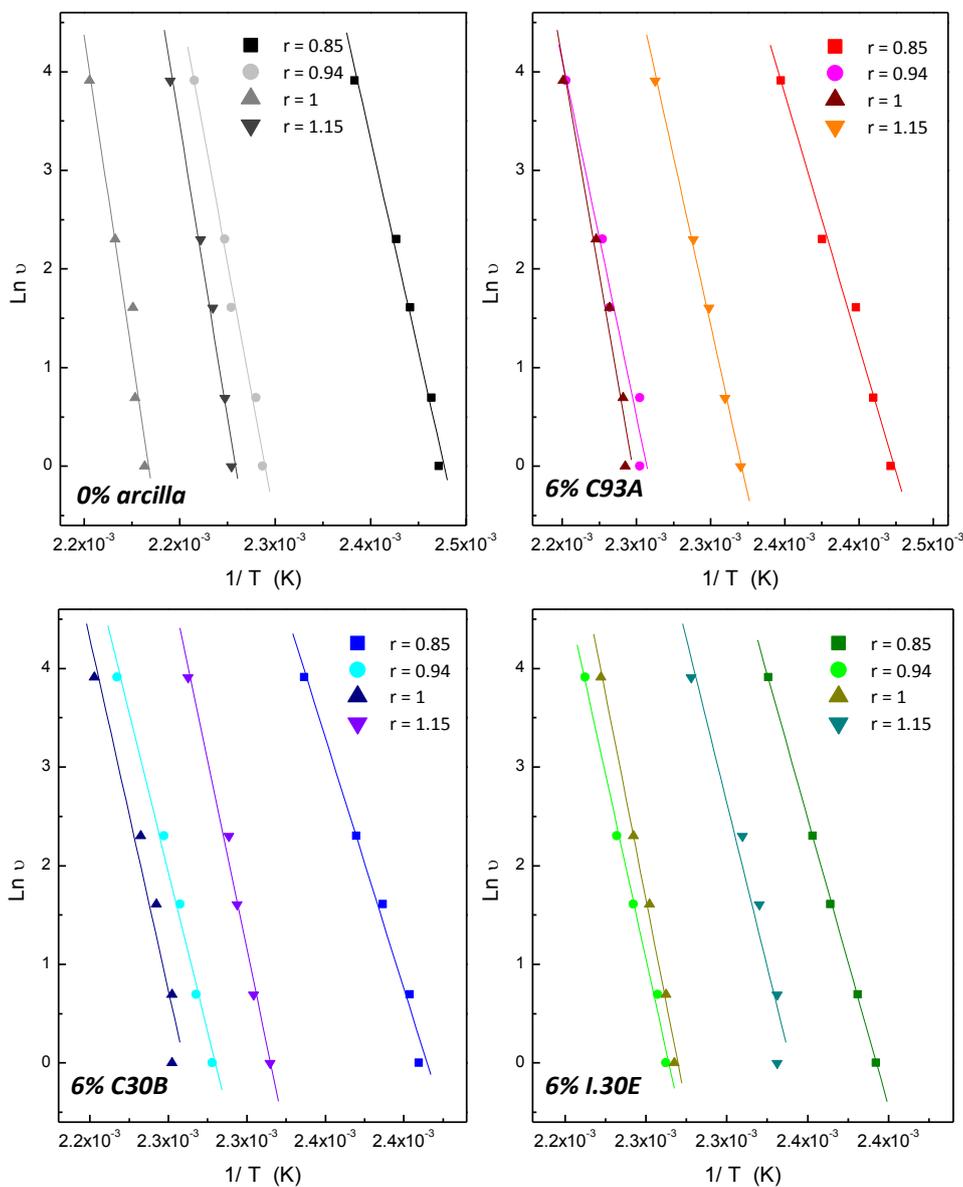


Figura 5.17: $\ln v$ frente a $(T \tan \delta_{max})^{-1}$ y ajustes tipo Arrhenius para la relajación α del termoestable epoxi puro y de los nanocompuestos.

Tabla 5.10: Energía de activación aparente asociada a la relajación α para el termoestable epoxi puro y nanocompuestos epoxi/organoarcilla para todos los valores de r .

r	E_a (kJ·mol ⁻¹)			
	0%	6% C93A	6% C30B	6% I.30E
0.85	450 ± 30	425 ± 30	420 ± 30	485 ± 5
0.94	545 ± 40	600 ± 60	540 ± 35	620 ± 30
1	670 ± 85	720 ± 80	660 ± 85	695 ± 35
1.15	620 ± 45	570 ± 20	635 ± 40	555 ± 80

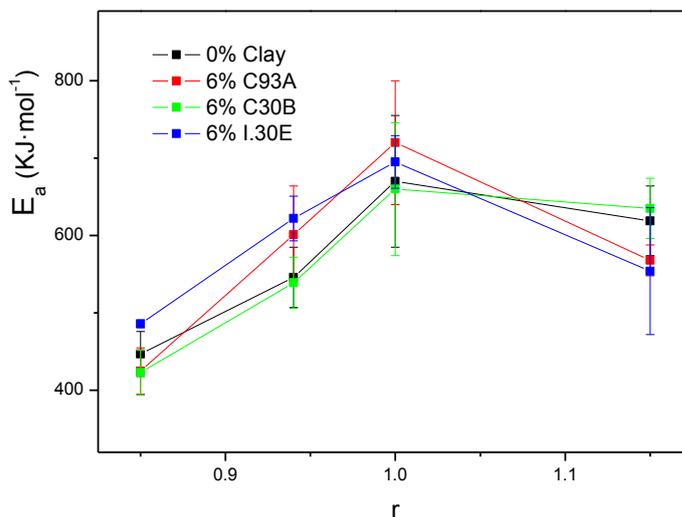


Figura 5.18: Energía de activación aparente en función de r para DGEBA-DDM y para los nanocompuestos con un 6% de arcilla C93A, C30B e I.30E.

En el caso de los nanocompuestos, en vista de los valores de desviación obtenidos, no se pueden apreciar diferencias significativas con respecto al termoestable epoxídico puro. Podemos ver en la Figura 5.18 el comportamiento similar de todos los sistemas. Esto hace pensar que la organoarcilla ejerce como refuerzo eficaz sin perturbar el movimiento de las cadenas. En definitiva, la energía de activación se ve afectada por la estequiometría pero no por la adición de la organoarcilla.

5.5. Ensayos de tracción uniaxial de nanocompuestos epoxi/organoarcilla en función de la estequiometría

Para estudiar la influencia de la estequiometría en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos y del termoestable epoxídico puro se han realizado ensayos de tracción uniaxial a dichos sistemas con valores de $r = 0.85$, $r = 0.94$, $r = 1$ y $r = 1.15$, a temperatura ambiente ($T = 22^\circ\text{C}$). Los nanocompuestos han sido reforzados con un porcentaje fijo de organoarcilla, en concreto un 6% de las Cloisitas C93A y C30B.

Las Figuras 5.19-5.22 representan las curvas tensión-deformación representativas (σ - ε) de los sistemas estudiados, de donde se toman en el punto de rotura los valores de la resistencia a la tracción y deformación en la fractura. El análisis de la rigidez del material mediante este tipo de ensayos se hace a partir del módulo de Young, que se obtiene de la pendiente de las curvas σ - ε en su parte inicial, donde el comportamiento del material es elástico cumpliéndose la ley de Hooke. Podremos ver si se reproduce el comportamiento mostrado en la Figura 5.15 b para el módulo de almacenamiento E' obtenido por DMTA, aunque como ya se comentó en el capítulo anterior, estos valores no han de ser coincidentes pues se obtienen a partir de técnicas y condiciones de ensayo diferentes. La tenacidad se evaluará como el área bajo la curva tensión-deformación.

La Figura 5.23 muestra las curvas tensión-deformación representativas en función de la estequiometría para el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos citados más arriba. Cabe señalar que las Figuras 5.19-5.23 muestran las probetas que mejor representan los valores medios de las propiedades mecánicas de cada sistema.

La Tabla 5.11 recoge los valores de módulo de Young, resistencia a la tracción, deformación en la fractura y área bajo la curva de los sistemas estudiados con diferentes estequiometrías, que se han obtenido de las correspondientes curvas tensión-deformación. En ella se dan los valores medios de las probetas ensayadas junto con la desviación obtenida.

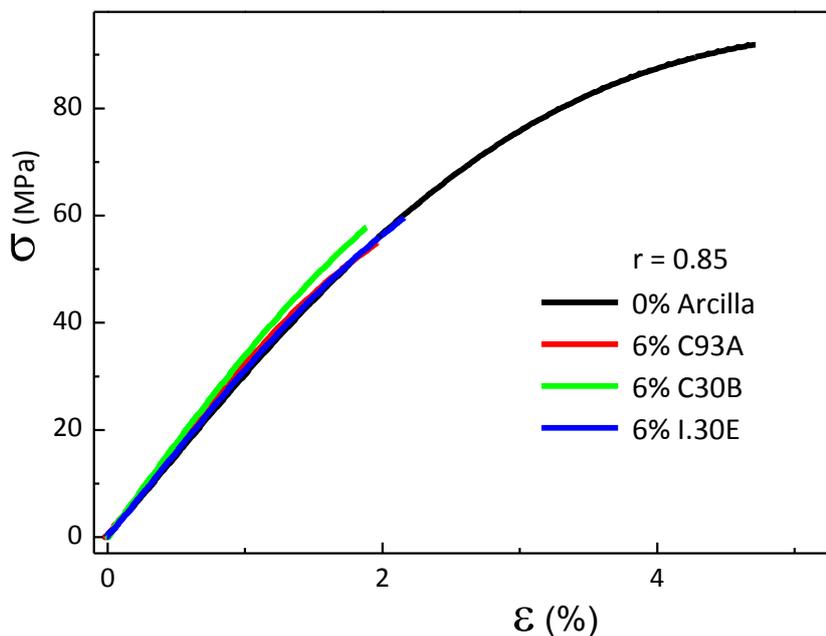


Figura 5.19: Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro y nanocompuestos reforzados con un 6% de C93A, C30B e I.30E para $r = 0.85$.

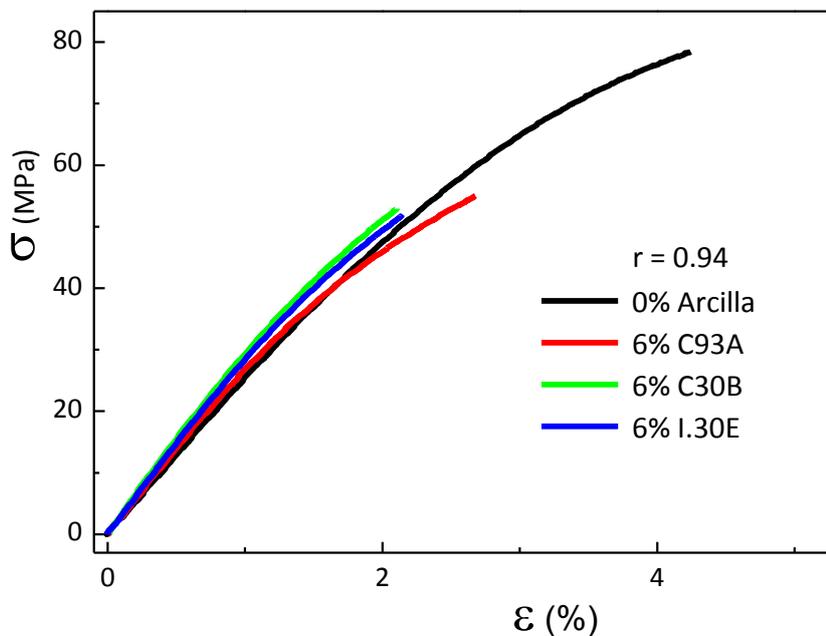


Figura 5.20: Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro y nanocompuestos reforzados con un 6% de C93A, C30B e I.30E para $r = 0.94$.

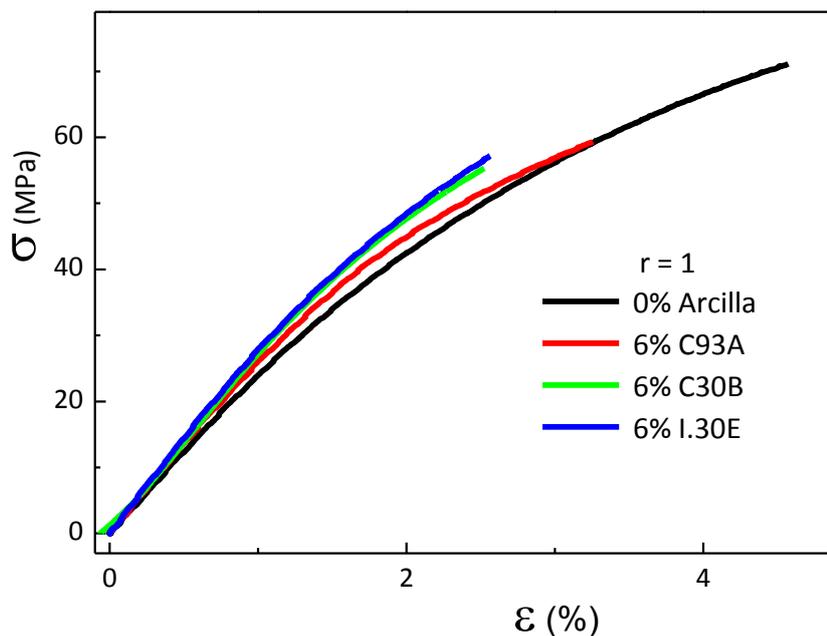


Figura 5.21: Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro y nanocompuestos reforzados con un 6% de C93A, C30B e I.30E para $r = 1$.

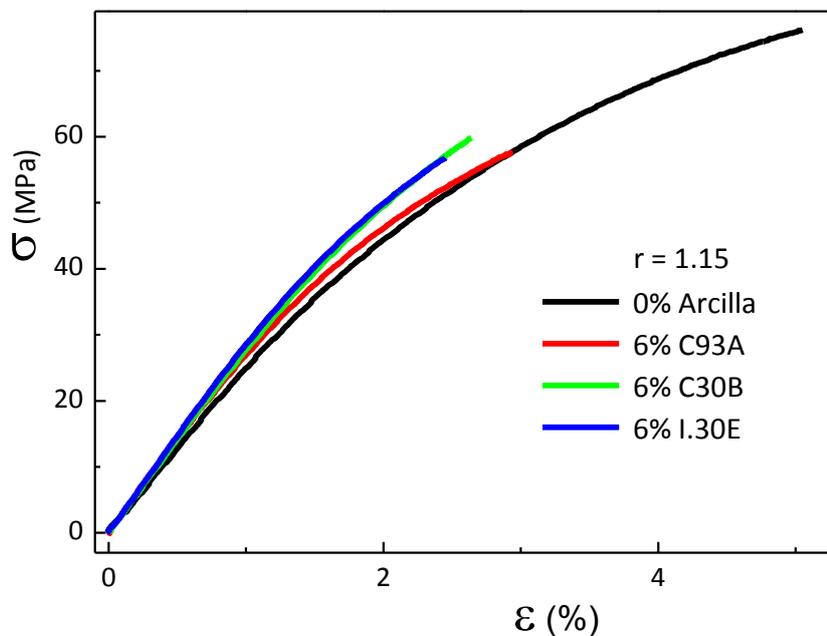


Figura 5.22: Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro y nanocompuestos reforzados con un 6% de C93A, C30B e I.30E para $r = 1.15$.

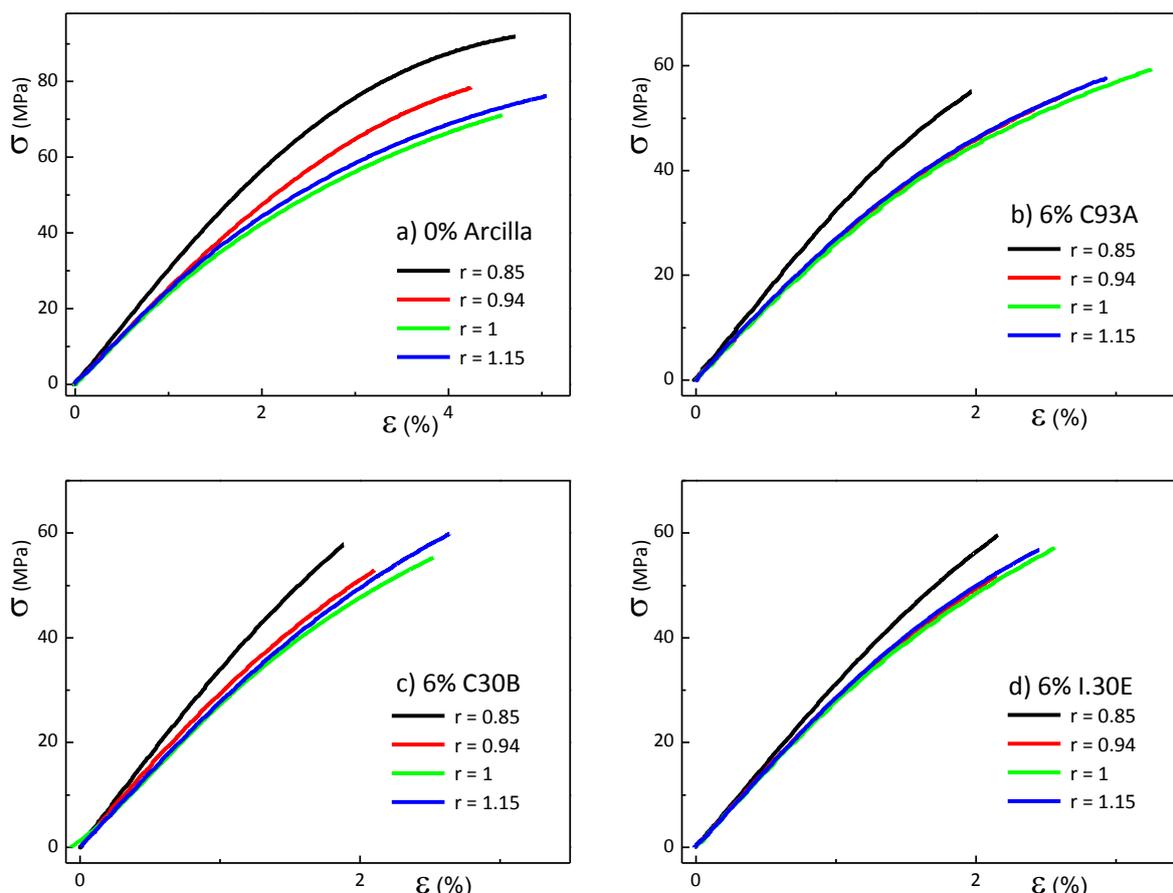


Figura 5.23: Curvas tensión-deformación en función de la estequiometría para: a) termoestable epoxi puro, b) epoxi/C93A, c) epoxi/C30B y d) epoxi/I.30E.

Las Figuras 5.24 y 5.25 muestran la representación de los valores medios y su desviación estándar del módulo de Young, resistencia a la tracción, deformación en la fractura y área bajo la curva recogidos en la Tabla 5.11 en función de la estequiometría.

Para el termoestable epoxi puro, a partir de los valores mostrados en la Tabla 5.11, se observa que el módulo de Young muestra una variación similar al módulo de almacenamiento E' en estado vítreo, mayor para $r < 1$, lo que se justifica en base a la densidad de empaquetamiento, que es más alta para estos valores de r . En el caso de los nanocompuestos para las diferentes estequiometrías, la adición de un refuerzo de elevada rigidez supone una mejora del mismo, como era de esperar y de manera análoga a lo que ocurre con los valores de E' en estado vítreo obtenidos por DMTA. Si nos fijamos en la Figura 5.24 a, que representa los valores de módulo de Young en función de la estequiometría, vemos que muestra una tendencia similar a la observada en la Figura 5.15 b. La densidad de empaquetamiento es el factor predominante en el valor del módulo a temperatura ambiente (estado vítreo) [Gupta 1985]. Como se ha

comentado en el apartado 5.3.2., la red epoxídica de composición estequiométrica tiene un empaquetamiento menor que las redes con composiciones no estequiométricas.

Tabla 5.11: Propiedades mecánicas a temperatura ambiente para termoestable epoxi puro y nanocompuestos epoxi/organoarcilla con diferentes estequiometrías.

<i>r</i>	organoarcilla % en masa	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación en la fractura (%)	Área bajo la curva (MJ·m ⁻³)
0.85	0% Arcilla	3.1 ± 0.05	87 ± 6	4.4 ± 0.7	234 ± 40
	6% C93A	3.5 ± 0.2	60 ± 8	2.3 ± 0.5	82 ± 29
	6% C30B	3.5 ± 0.1	65 ± 6	2.2 ± 0.3	82 ± 21
	6% I.30E	3.3 ± 0.1	58 ± 3	2.1 ± 0.2	66 ± 10
0.94	0% Arcilla	2.7 ± 0.1	72 ± 7	3.8 ± 0.9	183 ± 44
	6% C93A	2.9 ± 0.1	55 ± 4	2.7 ± 0.3	88 ± 19
	6% C30B	2.9 ± 0.2	49 ± 5	2.0 ± 0.4	55 ± 22
	6% I.30E	3.0 ± 0.1	51 ± 5	2.1 ± 0.3	61 ± 14
1	0% Arcilla	2.5 ± 0.1	72 ± 5	4.6 ± 0.6	184 ± 35
	6% C93A	2.8 ± 0.1	59 ± 4	3.2 ± 0.4	117 ± 21
	6% C30B	2.9 ± 0.1	55 ± 6	2.5 ± 0.4	82 ± 25
	6% I.30E	2.9 ± 0.1	58 ± 6	2.6 ± 0.5	87 ± 27
1.15	0% Arcilla	2.6 ± 0.05	77 ± 6	6.0 ± 0.7	317 ± 60
	6% C93A	2.8 ± 0.1	55 ± 6	2.7 ± 0.5	89 ± 26
	6% C30B	2.8 ± 0.1	58 ± 5	2.5 ± 0.3	83 ± 19
	6% I.30E	2.9 ± 0.05	56 ± 4	2.4 ± 0.2	77 ± 15

En la Figura 5.26 se representa cada propiedad mecánica frente al tipo de refuerzo para todas las estequiometrías estudiadas. En ella puede verse fácilmente cómo para $r = 0.85$ se obtienen los valores más altos de Módulo de Young, coincidiendo con los resultados obtenidos de E' en estado vítreo por DMTA mostrados en la Figura 5.15 b.

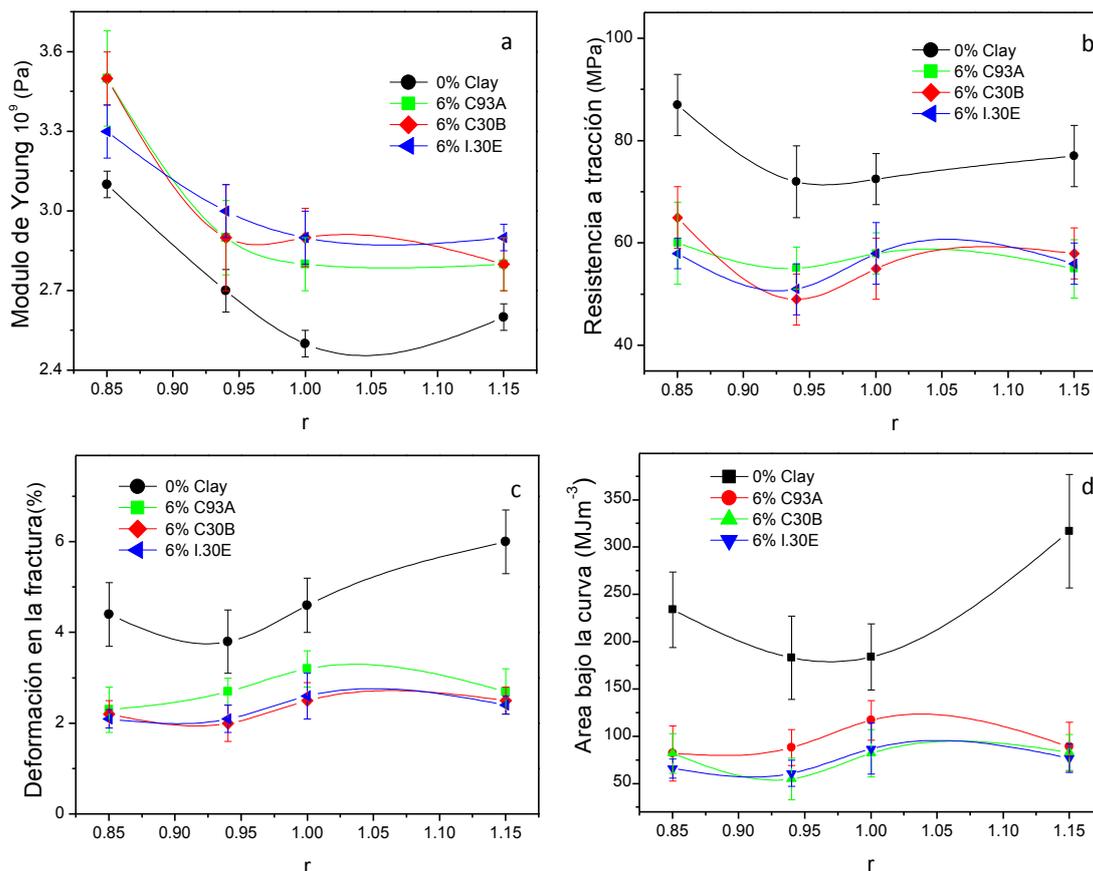


Figura 5.24: Comparación de las propiedades mecánicas en función de la estequiometría del termoestable epoxi puro y los nanocompuestos epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/I.30E: (a) módulo de Young, (b) resistencia a tracción, (c) deformación en la fractura y (d) área bajo la curva σ - ε .

En cuanto a la resistencia a tracción (ver Figuras 5.24 b y 5.25 b), el termoestable epoxi puro muestra valores máximos para $r \neq 1$, especialmente para $r < 1$, ya que se forman redes menos entrecruzadas y más empaquetadas con lo que se minimiza la aparición de defectos. Para los nanocompuestos (Figura 5.26 b) se puede observar que independientemente de la estequiometría, la resistencia a la tracción disminuye cuando es añadido el organosilicato para todos los valores de r (Figuras 5.24 b y 5.25 b). El descenso de la resistencia a tracción está relacionado con la aparición de defectos que provoca la adición de las organoarcillas en los nanocompuestos, es decir, se pueden formar microhuecos en la estructura del material durante la preparación y pueden quedar aglomerados de organoarcilla que actúan como concentradores de tensiones (apartado 4.4). Además, teniendo en cuenta el valor de desviación de cada medida no se pueden apreciar diferencias entre los distintos organosilicatos, ya sean nanocompuestos de estructura preferentemente intercalada o exfoliada. Si evaluamos ahora la resistencia a tracción en función de la estequiometría, podemos ver en la Figura 4.24 b que las diferencias son mínimas entre los nanocompuestos.

La deformación en la fractura (Figuras 5.24 c y 5.25 c) para el termoestable epoxi puro es mayor para $r = 1.15$. Se forman redes con alto peso molecular promedio entre nudos, segmentos de cadena entre nudos más largos y lineales que son susceptibles de una mayor deformación. En los nanocompuestos (Figuras 5.24c, 5.25c y 5.26c), la deformación en la fractura para cada valor de r muestra el mismo comportamiento que el descrito en el capítulo anterior para $r = 1$, es decir, disminuye con la presencia del organosilicato, pues la ductilidad se ve afectada por la adición de un refuerzo muy rígido. Igual que para la resistencia a la tracción, en los nanocompuestos no se observa dependencia con la estequiometría.

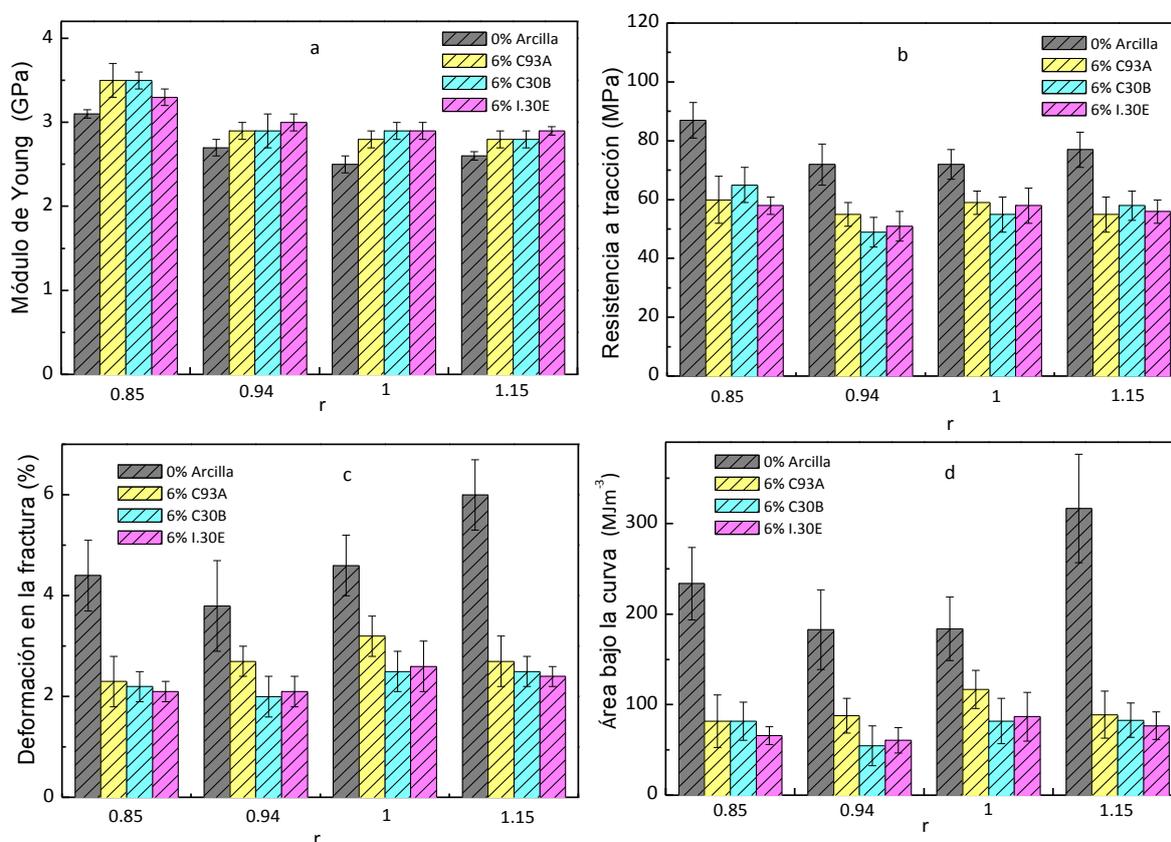


Figura 5.25: Diagrama de barras de las propiedades mecánicas en función de la estequiometría del termoestable epoxi puro y los nanocompuestos epoxi/organoarcilla: (a) módulo de Young, (b) resistencia a tracción, (c) deformación en la fractura y (d) área bajo la curva σ - ϵ .

La variación de la tenacidad, evaluada como el área bajo la curva σ - ϵ , se muestra para cada valor de r en la Figura 5.24 d. Al estar la tenacidad relacionada con la ductilidad y resistencia, presenta una variación similar a la de la resistencia a tracción y a la deformación en la fractura. Para el termoestable epoxi puro la tenacidad es mayor

cuando $r \neq 1$, ya que el material es más tenaz cuanto mayor es la resistencia a la tracción y la deformación en la fractura (como consecuencia de tener menos defectos y ser las redes más deformables). La presencia de cadenas con extremos epoxi no reaccionados parece ser eficaz a la hora de absorber energía durante la deformación. Los nanocompuestos presentan un comportamiento similar independientemente de la nanoarcilla utilizada, siendo mucho más frágiles que el termoestable epoxi puro, como consecuencia de su menor resistencia y ductilidad. Su comportamiento es tan frágil que no se encuentra una tendencia definida en función de r .

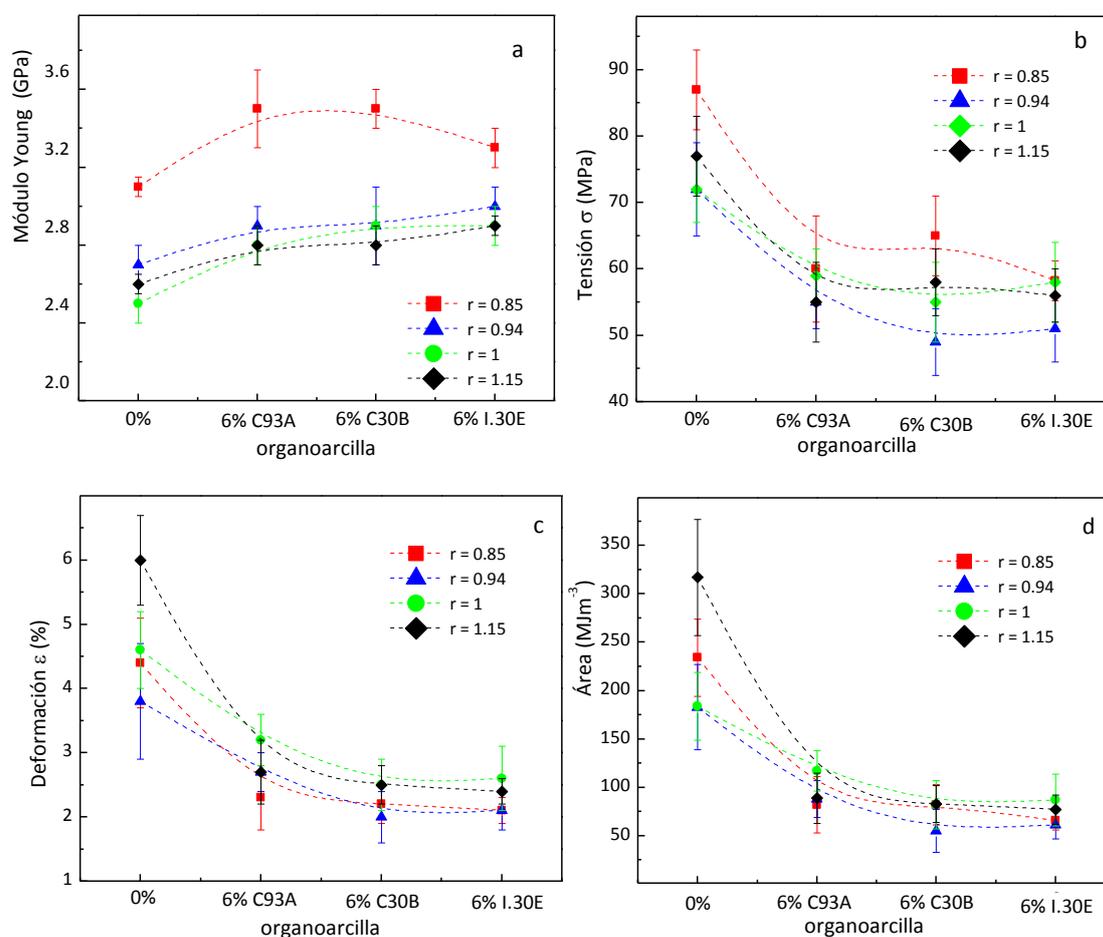


Figura 5.26: Propiedades mecánicas frente al tipo de refuerzo para todas las estequiometrías estudiadas: (a) módulo de Young, (b) resistencia a tracción, (c) deformación en la fractura y (d) área bajo la curva σ - ε .

En resumen, independientemente del valor de r (0.85-1.15) la adición de cualquiera de las organoarcillas a la resina epoxi (ya sea originando una estructura intercalada o exfoliada) supone un aumento del valor del módulo de Young, disminución del área

bajo la curva σ - ε (tenacidad a tracción), disminución del valor de la resistencia a la tracción y disminución de la deformación en la fractura. En cuanto al comportamiento de cada sistema en función de r , la composición estequiométrica muestra valores mínimos del módulo en el termoestable epoxi puro y las composiciones próximas a la estequiométrica presentan los menores valores de resistencia mecánica, ductilidad y tenacidad. El cambio de estequiometría en los nanocompuestos no conduce a variaciones significativas de las propiedades excepto para el módulo de Young, que presenta un comportamiento similar al termoestable epoxi puro.

Capítulo 6

Comportamiento adhesivo de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla

6.1. Introducción

6.1.1. Uniones adhesivas

Una unión adhesiva es aquella en la que se utiliza una sustancia denominada adhesivo, que normalmente es un polímero, para unir dos materiales. Un adhesivo es una sustancia que aplicada sobre las superficies de dos materiales permite crear una unión resistente entre ellos. Por otro lado, los materiales a unir se denominan sustratos o adherentes, de manera que una unión adhesiva está formada por el adhesivo y los adherentes.

Las uniones adhesivas tienen numerosas ventajas frente a las uniones tradicionales con tornillos y remaches [Kinloch 1990]: facilidad para realizar uniones entre materiales diferentes, capacidad de unir láminas delgadas de material, mejor distribución de tensiones en la unión, amortiguación de vibraciones, se reduce el número de componentes y el peso de la estructura, flexibilidad de diseño, mejor aspecto superficial, aislamiento eléctrico, los adhesivos actúan como sellantes, etcétera. Sin embargo, las uniones adhesivas también presentan algunos inconvenientes [Kinloch 1990]: requieren la realización de tratamientos superficiales, son difíciles de desmontar, difíciles de inspeccionar y poseen baja durabilidad en ambientes húmedos.

Las propiedades de una unión adhesiva dependen de diferentes variables, como son las propiedades del adhesivo, la geometría de la unión, las condiciones ambientales durante la realización de la unión y el acondicionamiento previo de los sustratos.

En la unión adhesiva se distinguen dos etapas: mojado y endurecimiento. En el mojado, el adhesivo ha de pasar por fase líquida para mojar al sustrato y formar las interacciones en la interfase. Un requisito necesario, para obtener una buena unión adhesiva, es que el adhesivo moje completamente el sustrato (Figura 6.1). La mojabilidad se determina a través de la medida del ángulo de contacto del adhesivo líquido sobre la superficie del sustrato. Se dice que un líquido moja completamente un sólido cuando el ángulo de contacto es 0° . La capacidad de un líquido para mojar una superficie depende tanto de las características del líquido como de las del sólido. Un líquido mojará de forma espontánea a un sólido cuando la energía o tensión superficial del líquido sea inferior a la energía superficial del sustrato. Los sustratos metálicos y cerámicos tienen alta energía superficial (>100 mN/m), por ello los polímeros con tensión superficial baja (< 100 mN/m) son buenos adhesivos para estos materiales. Las resinas epoxi tienen una tensión superficial baja (35-55 mN/m).

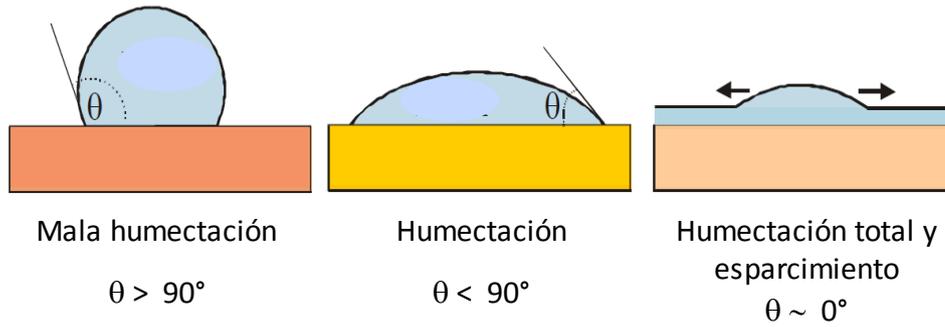


Figura 6.1: Ángulo de contacto del adhesivo líquido sobre la superficie del sustrato.

En la segunda etapa, el endurecimiento, el adhesivo aumenta su viscosidad y se hace resistente a las tensiones de cizalla o cortadura (Figura 6.2). El endurecimiento puede realizarse por evaporación del disolvente (adhesivos en disolución y en suspensión), enfriamiento (adhesivos fundidos “hot-melt”) o por reacción química. En el caso de los adhesivos epoxídicos la mezcla epoxi-entrecruzante moja las superficies y el endurecimiento involucra el curado de termoestable.



Figura 6.2: Tensiones de cizalla o cortadura.

Las uniones adhesivas con adhesivos poliméricos sufren envejecimiento por acción del agua o humedad atmosférica. De acuerdo a razonamientos termodinámicos, el agua desplazará de forma espontánea al adhesivo, ya que posee una tensión superficial de ~ 73 mN/m, mayor que la tensión superficial de los polímeros.

6.1.2. Tratamientos superficiales para sustratos metálicos

Para lograr una adecuada adhesión es necesario que las superficies a unir presenten propiedades superficiales favorables. La principal condición es que la superficie esté limpia. Si se utilizan sustratos metálicos, éstos pueden llevar restos de grasa del mecanizado, en tal caso la superficie expuesta al adhesivo tendrá baja energía superficial y la humectación no será total con lo que las uniones no serán resistentes y al someterse a esfuerzos pequeños se producirá fallo adhesivo, es decir, separación de la interfase adhesivo-sustrato.

Los objetivos que se persiguen con los tratamientos superficiales son [Kinloch 1990]:

- Eliminar las capas débiles de la superficie, tales como óxidos, aceites y otros contaminantes.
- Creación de una topografía superficial apropiada aumentando la rugosidad del sustrato para que tenga lugar el anclaje mecánico, que aumente la adhesión y dificulte el envejecimiento por la humedad.
- Maximizar las posibles interacciones químicas entre el adhesivo y el sustrato para obtener una buena durabilidad de las uniones.

La abrasión es la técnica más simple para mejorar la adhesividad de una superficie. Se puede llevar a cabo de forma manual con papel de lija o de forma automática empleando granallado con diferentes partículas. Un método sencillo es utilizar tejido de fibras de nylon con bolitas de acero (Scotch-Brite). Tras realizar un tratamiento abrasivo, se debe proceder a una limpieza con disolvente para asegurar la eliminación de contaminantes y partículas generadas durante la abrasión.

El tratamiento con disolventes permite eliminar restos de contaminantes orgánicos. El tratamiento con un baño alcalino hidroliza los restos de grasas convirtiéndolas en jabones. Estas etapas del tratamiento superficial del sustrato mejoran la humectación.

Finalmente los tratamientos químicos y anodizados producen la formación de una capa de óxido adherente en las superficies metálicas y dificulta el envejecimiento por agua, lo que proporciona una mayor durabilidad.

6.1.3. Adhesivos epoxi

Existe una gran variedad de adhesivos, que se pueden clasificar atendiendo a diferentes criterios: aplicación, estabilidad a alta temperatura, método de endurecimiento, etc.

Entre los diferentes adhesivos que se utilizan con aplicaciones estructurales, destacan las resinas epoxi por su buena combinación de propiedades mecánicas, resistencia térmica y química, buena adhesión a muy diferentes sustratos y una elevada resistencia adhesiva siempre que la temperatura de servicio sea menor que su T_g . Además, experimentan baja contracción durante el curado y presentan elevada resistencia a fluencia. Estos polímeros termoestables se usan como adhesivos de uno o dos componentes, según curen a alta temperatura o a temperatura ambiente.

Los adhesivos epoxi sin modificar son frágiles, actualmente se busca no solo conseguir uniones adhesivas resistentes, sino también mejorar la durabilidad y mejorar su baja tenacidad. La adición de partículas elastoméricas provoca importantes aumentos de la

resistencia a impacto de los adhesivos epoxi, pero disminuyen significativamente su módulo elástico [Kinloch 1990]. También se ha reportado que partículas inorgánicas, como la sílice o el caolín, pueden aumentar la tenacidad de los adhesivos epoxi y las uniones adhesivas [Kinloch 1990].

6.2. Resistencia a cizalla de uniones adhesivas epoxi/organoarcilla

Las uniones adhesivas en solape sencillo se utilizan generalmente para los estudios comparativos de adhesivos. El objetivo de este capítulo es estudiar la resistencia a cizalla de uniones adhesivas en solape sencillo no solo utilizando como adhesivo el termoestable epoxídico puro, sino también los nanocompuestos epoxi/organoarcilla, con el fin de estudiar el efecto del refuerzo en este tipo de prestación del material.

Como ya se ha comentado, las resinas epoxi son muy buenos adhesivos para sustratos metálicos y cerámicos y materiales compuestos de fibra de carbono por la buena humectación del sustrato por la resina líquida, siendo el valor de energía superficial de la resina epoxi $\sigma \sim 45$ mN/m, además el trabajo de adhesión, es decir, la energía necesaria para separar la unidad de área de la unión adhesiva es tanto mayor cuanto mayor es la tensión superficial del adhesivo, y las resinas epoxi al ser compuestos polares tienen mayor energía superficial que otros adhesivos orgánicos (poliacetato de vinilo, polietileno...). Por otro lado, al ser el agua un líquido con energía superficial mayor que las resinas epoxi ($\sigma \sim 73$ mN/m), inevitablemente con el tiempo el agua va desplazando la resina epoxi de la unión.

Son escasos los estudios de resistencia de uniones adhesivas utilizando adhesivos epoxi modificados con nanoarcillas. Ilyin y colaboradores han estudiado uniones adhesivas de sistemas similares, con adhesivos epoxi reforzados con arcillas tipo montmorillonita [Ilyin 2015, Brantseva 2016]. Al-Safy y colaboradores [Al-Safy 2012 (b)] han estudiado las propiedades de adhesivos epoxi de baja T_g modificados con organoarcillas utilizados en uniones de hormigón con material compuesto. Por tanto, ha parecido interesante estudiar el comportamiento adhesivo de la resina epoxi reforzada con nanoarcillas para analizar la influencia de la presencia de arcilla en el comportamiento de la unión adhesiva. Para el estudio del comportamiento adhesivo de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla se ha determinado la resistencia de uniones adhesivas en solape sencillo siguiendo la norma UNE-EN-ISO 1465 para los adhesivos epoxi puro, y para los nanocompuestos epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/I.30E con un 4% de organoarcilla. Como sustrato se ha empleado una aleación de aluminio (Magnealok 25), pues como ha sido comentado, su elevado valor de

energía superficial le hace adecuado para la unión adhesiva con un adhesivo polimérico. Además de ensayarse uniones adhesivas recién preparadas también se han estudiado solapes sometidos a un envejecimiento hidrotérmico, ya que ha parecido también interesante estudiar si la presencia de nanoarcillas ralentiza el proceso de envejecimiento por agua en las uniones adhesivas.

6.2.1. Tratamiento superficial del sustrato y unión del solape

En primer lugar se realizó un tratamiento de la superficie de los sustratos de aluminio. La preparación superficial del sustrato es un factor fundamental en la humectación, resistencia y la durabilidad de la unión, siendo el aspecto más influyente en la calidad de la unión. Este pretratamiento implicó:

1. Abrasión con Scotch-Brite y aclarado con agua destilada. Esta limpieza mecánica elimina posibles contaminantes que no se puedan suprimir por otros métodos.
2. Desengrasado con metil etil cetona (MEK) a temperatura ambiente y enjuagado con agua destilada. Elimina grasas y aceites de la superficie de la pieza solubles en líquidos polares.
3. Inmersión en baño alcalino ($100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH) a 60°C durante 1 minuto y enjuagado con agua destilada. Elimina los aceites de tipo orgánico no mineral por reacción química.
4. Tratamiento de oxidación en ácido (P2): inmersión en una solución acuosa de $146 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $185 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Produce una nueva capa de óxido bien anclada y uniforme, adecuada para posteriores operaciones de encolado.
5. Aclarado en agua destilada y secado con aire caliente.

La preparación del adhesivo se realizó como se describe en el apartado 3.2.2. Después del tratamiento superficial, los sustratos de aluminio (aleación Magnealtok 25) de medidas $100\times 25\times 2 \text{ mm}^3$, se unieron en solape sencillo con una longitud de superposición de 12.5 mm como se muestra en la Figura 6.3. Se prepararon siete réplicas para cada composición de adhesivo. El espesor del adhesivo se controló a $0.30 \pm 0.10 \text{ mm}$. Las dimensiones del solape en las muestras fueron $25\times 12.5 \text{ mm}^2$. La geometría del solape es otro factor importante en la adhesión. Un espesor adecuado puede reducir la probabilidad de que se agriete la capa de adhesivo y aparezcan tensiones internas o aumente la porosidad. El incremento de la anchura del solape aumenta la resistencia de la adhesión [Kinloch 1990].

A continuación, las uniones se curaron en un horno siguiendo el protocolo de curado descrito en el apartado 3.2.2.

Ha de señalarse que las uniones que se iban a someter a envejecimiento hidrotérmico se prepararon de la misma manera y una vez curadas fueron sumergidas en agua durante 170 horas a una temperatura de 75°C.

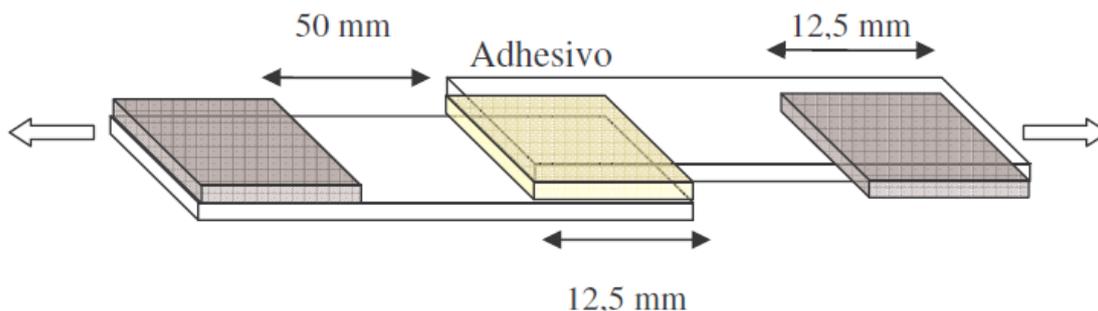


Figura 6.3: Disposición de la unión de solape sencillo en los sustratos de aluminio.

6.2.2. Resultados del ensayo de resistencia a cizalla

Una vez preparadas las uniones se determinó la resistencia a cizalla en uniones recién preparadas y en uniones envejecidas hidrotérmicamente. La resistencia del adhesivo se expresa como la carga máxima soportada dividida por el área de solape. Los experimentos de resistencia a cizalla se realizaron a la temperatura de 26°C en una máquina de ensayos universal Amsler de 10 tonelada-fuerza para ensayos rápidos modelo 10Z1032. La escala de carga empleada fue de 1000 Kg·fuerza con un error de ± 1 Kg·f. Los resultados obtenidos de resistencia a cizalla, tanto para uniones recién preparadas como envejecidas, se recogen en la Tabla 6.1 que muestra los valores medios de las uniones ensayadas y la desviación estándar. Estos resultados se representan en la Figura 6.4.

Las uniones recién preparadas con adhesivo epoxi puro presentan la mayor resistencia a cizalla, con adhesivo epoxi/C30B mantienen valores similares, mientras que con adhesivo epoxi/C93A y con epoxi/I.30E la resistencia es aproximadamente un 10% y 20% menor respectivamente. Se puede concluir que la presencia de nanoarcilla no mejora la resistencia de la unión adhesiva y que cuando se utiliza como refuerzo las organoarcillas C93A e I.30E, la resistencia disminuye significativamente.

Podemos apreciar que la resistencia a cizalla de las uniones adhesivas se comporta como la resistencia a tracción de los nanocompuestos, es decir, las uniones adhesivas tienen una resistencia a cizalla y una resistencia a tracción menor que la del termoestable epoxi puro.

Tabla 6.1: Resistencia a cizalla de uniones con adhesivo epoxi puro, epoxi/4%C93A epoxi/4%C30B y epoxi/4%I.30E en uniones recién preparadas y uniones envejecidas en agua.

Adhesivo	σ (MPa)	
	Recién preparadas	Envejecidas en agua a 75°C
Epoxi puro	16.6 ± 2.4	7.9 ± 1.3
Epoxi/4% C93A	14.3 ± 1.6	---
Epoxi/4% C30B	15.9 ± 1.8	5.6 ± 1.2
Epoxi/4% I.30E	13.5 ± 1.8	8.9 ± 0.3

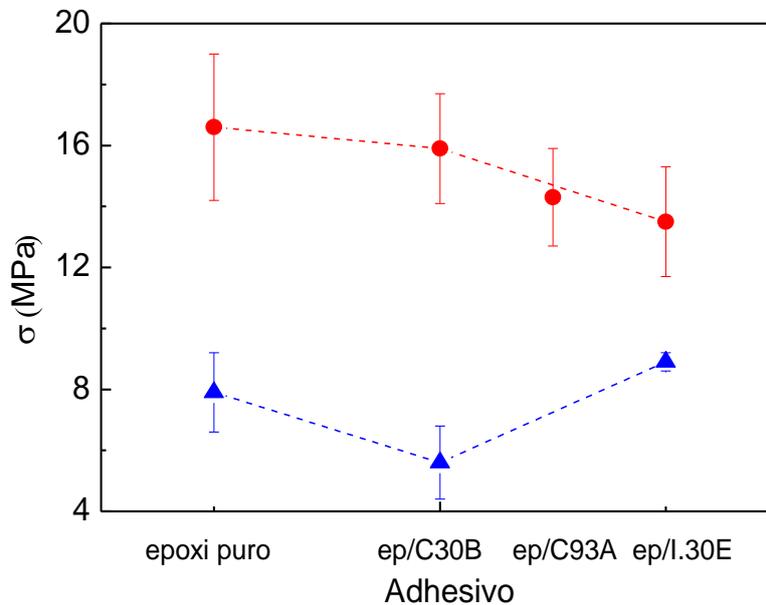


Figura 6.4: Resistencia a cizalla de uniones con adhesivo: epoxi, epoxi/4%C93A, epoxi/4%C30B y epoxi/4%I.30E. Uniones recién preparadas (●) y uniones envejecidas en agua (▲).

Para uniones bien preparadas (humectación total) en la que se produce una unión sustrato-adhesivo perfecta, la rotura de la unión procede de forma cohesiva (se rompe el material más débil, el adhesivo) quedando las interfases adhesivo-sustrato intactas. En este caso la resistencia a cizalla es función de las propiedades del adhesivo, como ocurre en nuestros sistemas. La menor resistencia a cizalla de las uniones con adhesivo nanorreforzado en relación a las mismas con adhesivo epoxi puro se puede relacionar

con la menor resistencia y tenacidad de los nanocompuestos en relación al termoestable epoxídico puro (capítulo 4).

Por lo tanto se puede concluir que la presencia de aglomerados que constituyen las láminas de organoarcilla pueden considerarse defectos que actúan como concentradores de tensiones, lo que resulta en una disminución de la resistencia a cizalla respecto del adhesivo epoxi puro [Ilyin 2015]. A pesar de que los nanocompuestos epoxi/I.30E poseen una estructura preferentemente exfoliada, como muestra su análisis por WAXD (apartado 4.2.1), en ellos también aparecen zonas heterogéneas con presencia de aglomerados donde las láminas de arcilla mantienen su orientación paralela, como ha sido observado a través de TEM en el apartado 4.2.2.

Sin embargo, al observar las superficies después de la rotura aparentemente toda la lámina de adhesivo queda adherida a uno de los sustratos, y no se evidencia de forma clara la presencia de adhesivo en la otra superficie, es decir, no podemos afirmar que la rotura sea cohesiva.

El valor de resistencia a cizalla en uniones recién preparadas para el adhesivo epoxi/C93A es intermedio entre epoxi/C30B y epoxi/I.30. Se ha decidido someter al envejecimiento hidrotérmico los adhesivos epoxi/organoarcilla más diferentes, esto es, con C30B y con I.30E. La Figura 6.5 muestra la variación en la resistencia a cizalla de los adhesivos estudiados tanto en las uniones recién preparadas como en las envejecidas hidrotérmicamente. En las uniones adhesivas que han sido sometidas a envejecimiento hidrotérmico (170 horas a 75°C), a pesar del tratamiento superficial realizado a los sustratos de aluminio, la resistencia a cizalla de las uniones disminuye un 50% y un 60% con adhesivo epoxi puro y con epoxi/C30B respectivamente respecto a las uniones no envejecidas, sin embargo, con el adhesivo epoxi/I.30E la pérdida de resistencia es menor (30%), siendo estas uniones las que presentan mayor resistencia tras el envejecimiento.

Además, se sumergieron en agua uniones adhesivas con adhesivo epoxi puro, epoxi/4% C30B y epoxi/4% I.30E a una temperatura de 36°C durante un mayor periodo de tiempo, 552 horas. Se obtuvieron valores de resistencia a cizalla de 8.3 ± 0.6 MPa, 8.0 ± 0.3 MPa y 6.7 ± 1.3 MPa respectivamente, sin encontrar diferencias significativas entre ellos teniendo en cuenta los márgenes de error, y próximos a los de las uniones envejecidas a mayor temperatura mostrados en la Tabla 6.1, por lo que el efecto tiempo es similar al efecto aumento de temperatura.

La justificación de los valores obtenidos tras el envejecimiento a alta temperatura se puede realizar en base a la polaridad del adhesivo, cuanto mayor sea más favorecida estará su interacción con la superficie del sustrato de aluminio y mayor será la resistencia de la unión al ataque del agua. Las organoarcillas pueden modificar la polaridad del adhesivo debido a dos efectos opuestos: por un lado provocan un

aumento de la polaridad por introducir grupos OH y por otro lado la disminuyen por la presencia de las cadenas apolares alquílicas de los organocaciones. El comportamiento no muy diferente de los adhesivos epoxi puro y epoxi/C30B indicaría que estos dos efectos están compensados en el adhesivo con C30B. La menor T_g de los adhesivos epoxi/C30B (Tabla 4.3 y 4.8) podría justificar la mayor facilidad para la difusión del agua y los valores de resistencia ligeramente inferiores que con adhesivo epoxi puro tras el envejecimiento. La mayor resistencia del adhesivo epoxi/I.30E tras el envejecimiento se justificaría por la dificultad de difusión del agua a través de la estructura preferentemente exfoliada del nanocompuesto donde las láminas están más separadas.

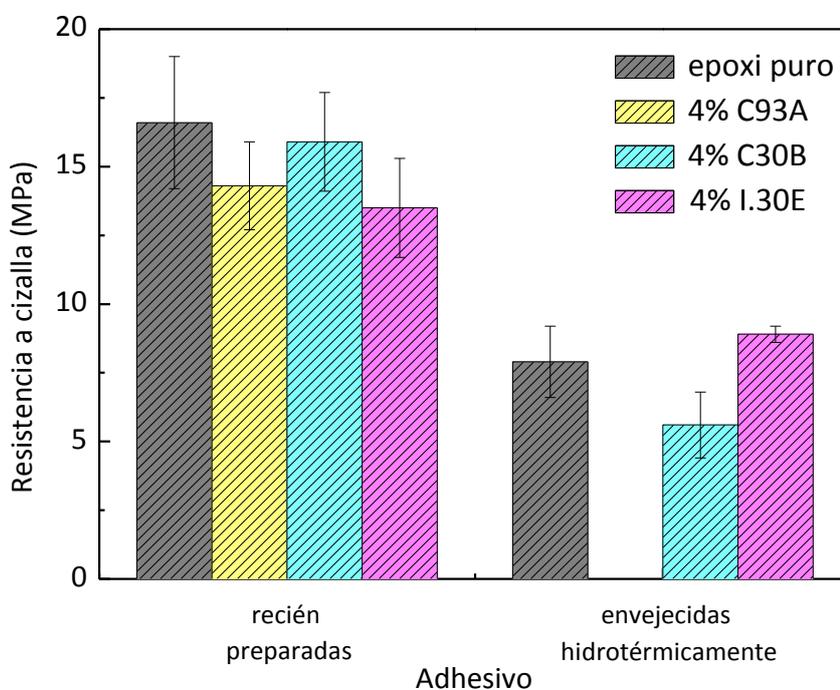


Figura 6.5: Diagrama de barras de la resistencia a cizalla de uniones recién preparadas y uniones envejecidas hidrotérmicamente (170 horas a 75°C) para los adhesivos epoxi puro, epoxi/C93A, epoxi/C30B y epoxi/I.30E.

Capítulo 7

Nanocompuestos epoxi/PBzMA/organoarcilla

En este capítulo se estudia la reacción de curado, la estructura y morfología, y las propiedades térmicas y mecánicas de sistemas basados en una matriz epoxi modificada con un polímero termoplástico, el poli(metacrilato de bencilo) (PBzMA), y reforzados con una organoarcilla, la Cloisita 93A.

La incorporación de polímeros termoplásticos o elastómeros constituye una estrategia para aumentar la tenacidad de termoestables epoxídicos ya que son materiales frágiles [Pascault 2002, Pascault 2010]. Para muchos sistemas, la mezcla inicial termoestable-termoplástico es miscible, pero a medida que tiene lugar la reacción de curado se produce una separación de fases, denominada separación de fases inducida por reacción química. La morfología resultante depende del contenido de termoplástico y de la temperatura de curado, y es determinante de las propiedades del material formado [Pascault 2002, Giannotti 2005, Pascault 2010, Sánchez-Cabezudo 2010, Prolongo 2010 (b)].

La adición de una organoarcilla al sistema termoestable-termoplástico presenta interés, ya que la adición de nanopartículas puede afectar a la separación de fases y a la morfología del material [Lipatov 2006, Fenouillot 2009]. Además, estas nanopartículas pueden favorecer la compatibilidad de polímeros [Lipatov 2006]. Varios son los estudios que se centran en sistemas ternarios epoxi/termoplástico/nanoarcilla, empleando resinas epoxi tipo DGEBA, polímeros termoplásticos como PMMA, PCL, ABS PES..., y silicatos orgánicamente modificados como C30B e I.30E [Isik 2003, Park 2003 (b), Peng 2005, Hernandez 2007, Asif 2009, Hernandez 2010, Mirmohseni 2010, Wang 2011, Bashar 2012, Rotrekl 2012], pero sólo algunos se centran en la influencia que tiene la nanoarcilla en la morfología generada durante la reacción de curado en función del contenido de termoplástico [Mirmohseni 2010, Rotrekl 2012].

Los sistemas binarios epoxi/PVAc y ternarios epoxi/PVAc/Cloisita han sido estudiados en trabajos previos [Sánchez-Cabezudo 2010, Sánchez-Cabezudo 2016], utilizando las Cloisitas C30B y C93A. En dichos estudios se ha encontrado que el mejor balance de propiedades térmicas y mecánicas se obtiene para morfologías combinadas con un 10% de PVAc y C30B como refuerzo. El PVAc es un polímero termoplástico de baja T_g ($\sim 40^\circ\text{C}$) que posee grupos éster.

La elección del PBzMA para adicionar al termoestable epoxi significa emplear un polímero de mayor T_g ($\sim 66^\circ\text{C}$) que el anterior, por lo que se evitarían en mayor medida efectos plastificantes. El PBzMA posee grupos éster (ver Figura 3.4) como el PVAc, que interaccionan de manera favorable con el DGEBA para dar mezclas inicialmente miscibles [Arribas 2006]. A diferencia del PVAc, el PBzMA posee anillos aromáticos que pueden tener también buena interacción con los anillos aromáticos del DGEBA y DDM.

En trabajos previos basados en los sistemas binarios epoxi/PBzMA [Arribas 2006, Prolongo 2010 (b)] se ha encontrado que la adición de termoplástico ralentiza la reacción de curado aunque el mecanismo de reacción permanece inalterado, siendo éste autocatalítico. La mezcla inicial epoxi/PBzMA es miscible, pero durante la reacción de curado se produce una separación de fases: una de ellas es rica en termoplástico mientras que la segunda está enriquecida en epoxi. Como resultado se observan dos T_g s correspondientes a cada una de las fases, aunque estas temperaturas son diferentes a las de los polímeros puros debido a una incompleta separación de fases durante el curado. La influencia del contenido de PBzMA se manifiesta en el cambio de morfología de los sistemas. Para bajos contenidos de PBzMA el material presenta una morfología nodular, en la que se segregan partículas o nódulos de fase rica en termoplástico en una matriz enriquecida en termoestable epoxi. A medida que aumenta el contenido de termoplástico, se segrega una nueva morfología en la que aparece la fase invertida, existiendo ambas de manera combinada. La fase invertida está formada por partículas esféricas enriquecidas en epoxi y ligadas entre sí por una capa continua de termoplástico. Cuando la proporción de PBzMA supera cierta cantidad, todo el material presenta morfología invertida.

En este capítulo se han estudiado los sistemas binarios epoxi/PBzMA y los sistemas ternarios epoxi/PBzMA/C93A. En concreto, las composiciones de termoplástico preparadas han sido un 5%, 10% y 15% en masa respecto a la masa de epoxi. Las composiciones de organoarcilla (C93A) preparadas han sido 2% y 4% en masa. El proceso de preparación de las muestras se detalla en el apartado 3.2.5, así como el protocolo de curado, el cual se ha establecido de acuerdo a trabajos previos [Prolongo 2010 (b)]. Sus propiedades térmicas y mecánicas se estudiarán mediante DSC, DMTA y ensayos de tracción uniaxial. El estudio de la estructura y morfología de los nanocompuestos se hará a través de DRX y SEM.

7.1. Caracterización estructural y morfológica de los sistemas epoxi/PBzMA y epoxi/PBzMA/C93A

7.1.1. Caracterización estructural por Difracción de rayos X

Los nanocompuestos epoxi/PBzMA/C93A han sido caracterizados por WAXD. Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figuras 7.1-7.3. La distancia interlaminar d_{001} de cada nanocompuesto se recoge en la Tabla 7.1.

Una vez más, independientemente del contenido de PBzMA, podemos ver en la Tabla 7.1 que los valores de distancia interlaminar para todos los nanocompuestos alcanzan valores de ~ 3.4 nm, lo que denota una estructura intercalada. Se puede afirmar por

tanto que la presencia del termoplástico no afecta a la estructura de la arcilla en cualquiera de las composiciones, 5%, 10% o 15% de PBzMA.

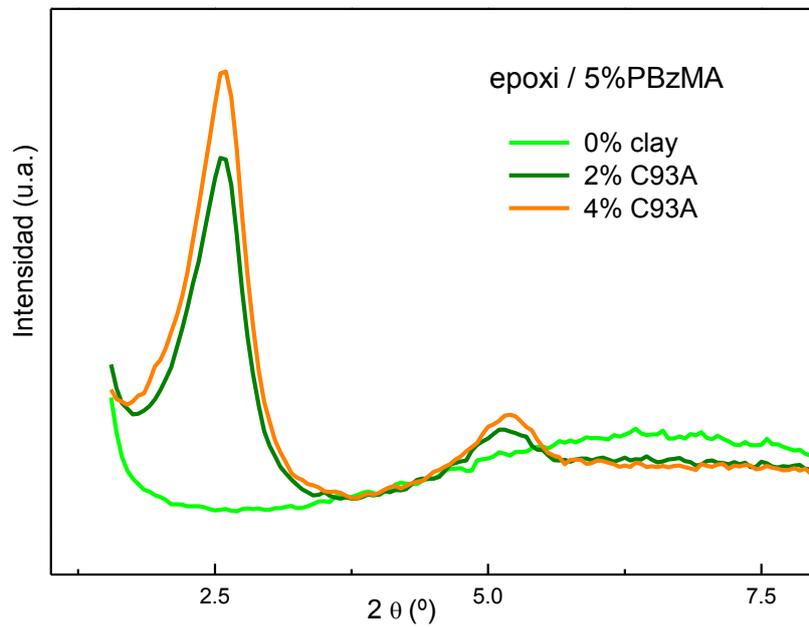


Figura 7.1: Difractogramas de epoxi/5%PBzMA y de los nanocompuestos epoxi/5%PBzMA con 2% y 4% de C93A.

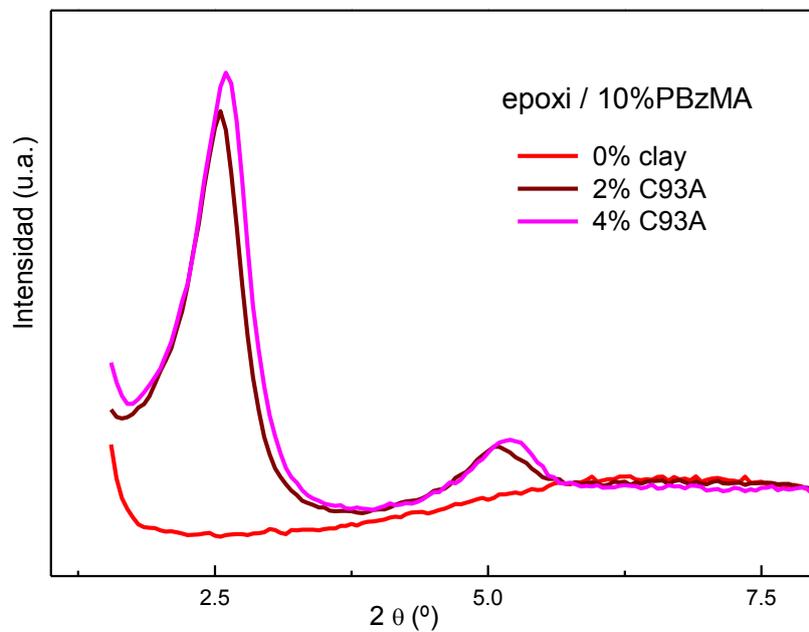


Figura 7.2: Diffractogramas de epoxi/10%PBzMA y de los nanocompuestos epoxi/10%PBzMA con 2% y 4% de C93A.

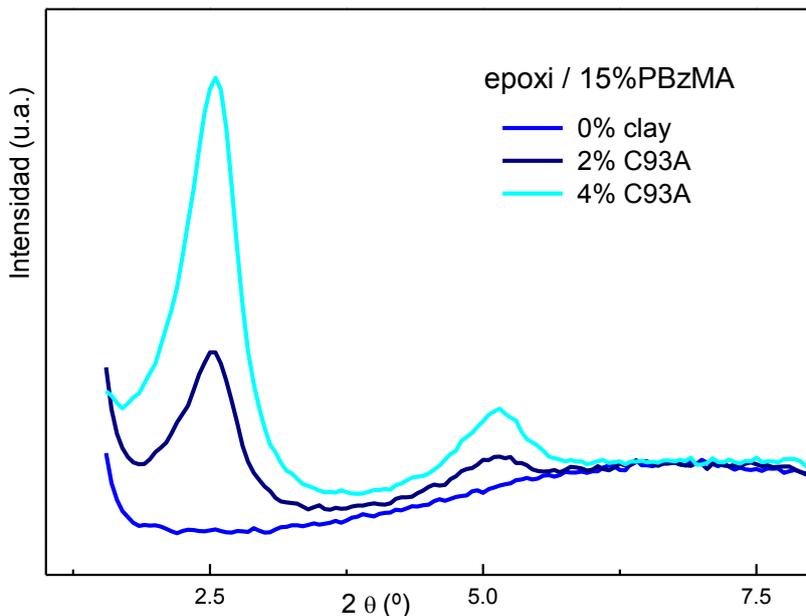


Figura 7.3: Difractogramas de epoxy/15%PBzMA y de los nanocompuestos epoxy/15%PBzMA con 2% y 4% de C93A.

Tabla 7.1: d_{001} de los nanocompuestos epoxy/C93A y epoxy/PBzMA/C93A.

PBzMA %	d_{001} (nm)	
	2% C93A	4% C93A
0	3.41	3.35
5	3.39	3.38
10	3.43	3.34
15	3.48	3.43

7.1.2. Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido

Se ha realizado el estudio de la morfología de los sistemas binarios y ternarios a través de SEM. De las micrografías se obtiene valiosa información sobre el tipo de morfología de cada sistema en función del contenido de PBzMA. Resulta de especial interés evaluar el efecto que tiene la presencia de organoarcilla en las diferentes morfologías formadas durante la separación de fases inducida en la reacción de curado. En la realización de estas micrografías se han empleado dos detectores diferentes, SE y BSE. El detector SE se ha empleado en aquellas muestras que no contienen organoarcilla, y

ambos detectores para las muestras que sí poseen organoarcilla, ya que el detector BSE permite obtener una imagen cualitativa de zonas de la muestra en función del distinto número atómico de los átomos presentes, donde las zonas más claras corresponden a elementos de mayor peso molecular, como el Silicio presente en las muestras con silicato (ver apartado 4.3.5).

Las Figuras 7.4-7.12 muestran una serie de micrografías a diferentes aumentos correspondientes a los sistemas binarios epoxi/PBzMA, y a los sistemas ternarios epoxi/PBzMA/C93A.

En las Figuras 7.4-7.6, correspondientes a los sistemas epoxi/5%PBzMA, epoxi/5%PBzMA/2%C93A y epoxi/5%PBzMA/4%C93A respectivamente, se observa la morfología nodular compuesta por una matriz rica en fase epoxídica en la que se distribuyen de manera homogénea pequeños nódulos esféricos ricos en PBzMA.

Si se observa detalladamente la superficie de fractura, se pueden apreciar agujeros o huecos debidos al desprendimiento de nódulos de PBzMA que se producirían en la fractura. En otras zonas pueden apreciarse los nódulos que han sido desprendidos de la cara opuesta de la fractura. Por tanto, los nódulos de PBzMA parecen estar débilmente unidos a la fase epoxi, lo que indicaría una interacción débil entre el PBzMA y el DGEBA, ya reportado anteriormente [Arribas 2006].

Las micrografías de las muestras que contienen organoarcilla (Figuras 7.5-7.6) muestran una superficie de fractura más irregular y rugosa, donde las líneas de fractura tienen más bifurcaciones. El tamaño de los nódulos de PBzMA es similar en las muestras epoxi/5%PBzMA con y sin arcilla, teniendo un tamaño medio de $\sim 500 \pm 100$ nm.

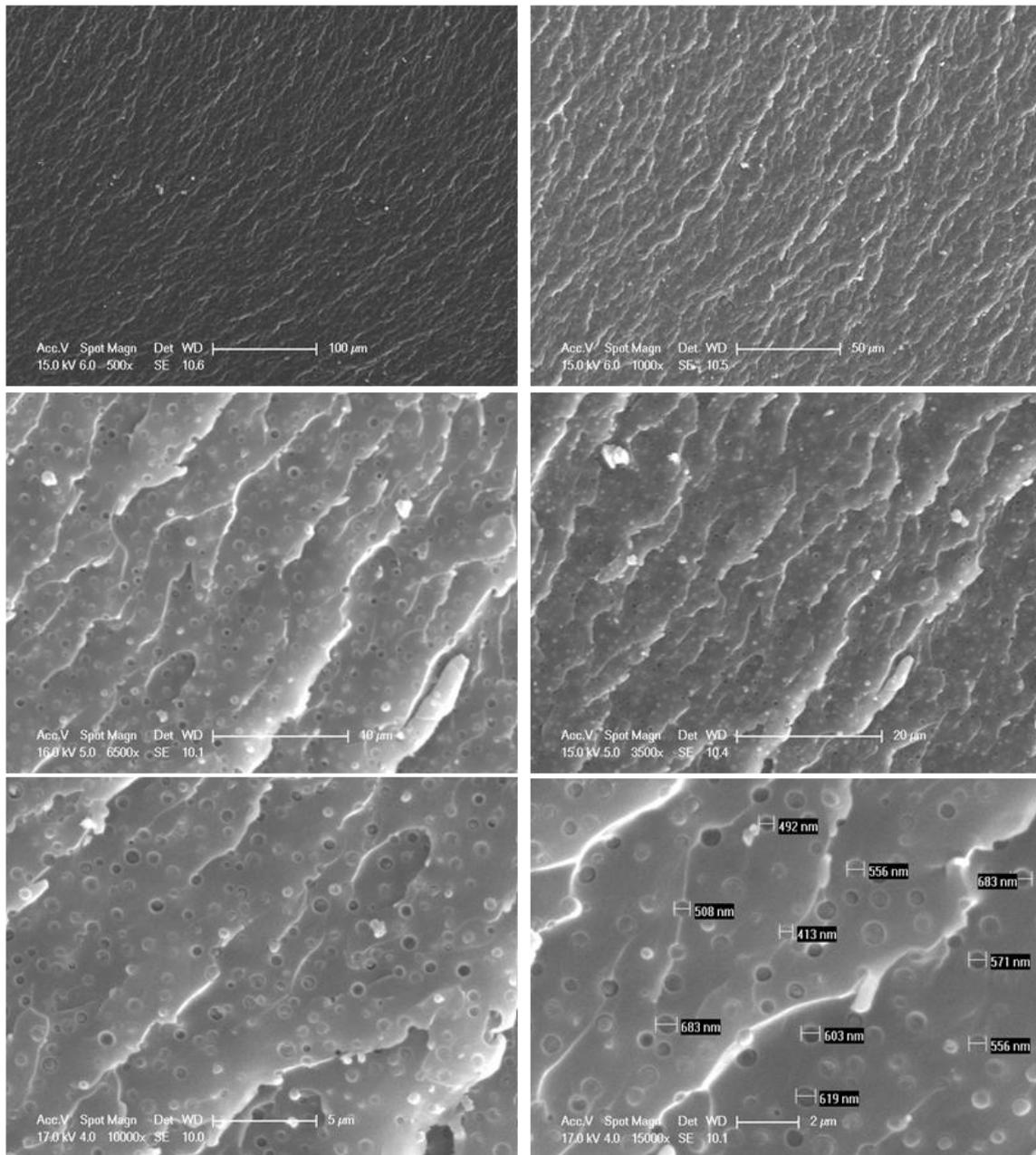


Figura 7.4: Micrográficas SEM del sistema epoxi/5%PBzMA a diferentes aumentos.

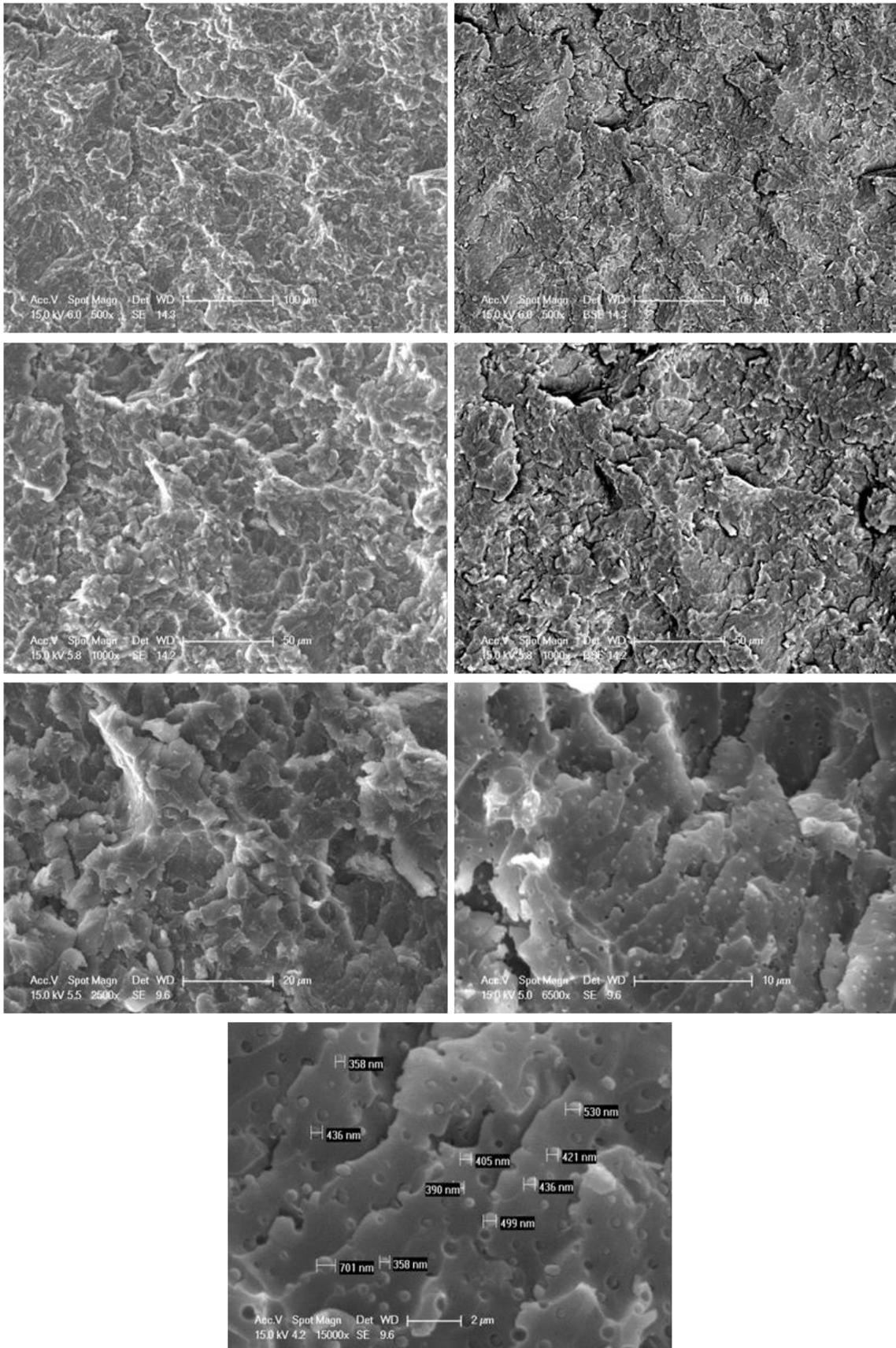


Figura 7.5: Micrografías SEM del sistema epoxi/5%PBzMA/2%C93A a diferentes aumentos.

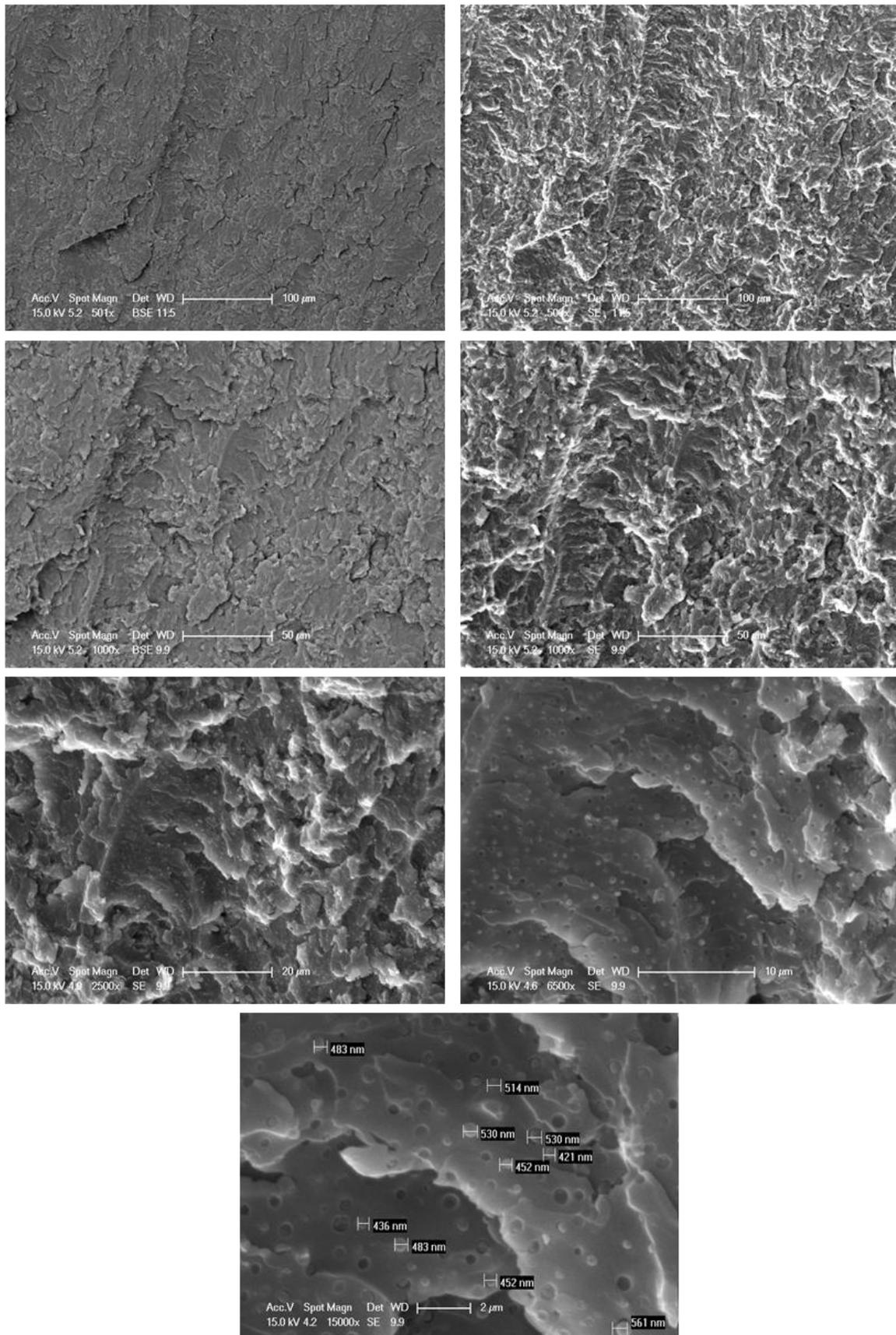


Figura 7.6: Micrografías SEM del sistema epoxy/5%PBzMA/4%C93A a diferentes aumentos.

Las Figuras 7.7-7.9 muestran las micrografías de los sistemas epoxi/10%PBzMA, epoxi/10%PBzMA/2%C93A y epoxi/10%PBzMA/4%C93A. La presencia de C93A provoca de nuevo el mismo efecto por el que la superficie de fractura aparece más rugosa que en el mismo sistema sin silicato. La Figura 7.7 (epoxi/10%PBzMA) muestra una morfología claramente nodular, en la que el tamaño medio de los nódulos ricos en termoplástico tienen un tamaño de $\sim 800 \pm 120$ nm. El sistema ternario epoxi/10%PBzMA/2%C93A (Figura 7.8) muestra una morfología nodular semejante a la anterior en la que el tamaño de los nódulos de termoplástico presenta un valor medio de $\sim 930 \pm 100$ nm, ligeramente superior aunque difícil de afirmar teniendo en cuenta los márgenes de error. Pueden detectarse también en la Figura 7.8 (abajo a la izquierda) aglomerados de arcilla de tamaño medio $\sim 2.3 \times 2.3$ μm , evidenciando que la organoarcilla no se encuentra dispersa de manera homogénea (estructura intercalada), de acuerdo con los resultados de rayos X (apartado 7.1.1). La Figura 7.9 (epoxi/10%PBzMA/4%C93A) comienza a mostrar signos de una inversión de fases aunque todavía la fase mayoritaria es de tipo nodular. Para esta composición pueden apreciarse esferas de gran tamaño que constituyen la fase invertida. En esta fase invertida, la fase rica en epoxi se encuentra formando esferas de tamaño aproximado ~ 6 μm (abajo a la izquierda), rodeadas por fase continua rica en termoplástico. Este tipo de morfología se ha reportado en otros sistemas epoxi modificados con termoplásticos [Arribas 2006, Prolongo 2007(a), Prolongo 2007(b), López 2009, Prolongo 2010 (b)]. En la morfología nodular los nódulos de PBzMA tienen un tamaño medio de $\sim 850 \pm 300$ nm (abajo a la derecha). Por tanto puede decirse que la adición de organoarcilla ejerce una influencia sobre la inversión de fases: la adición de un 4% de C93A facilita la aparición de la inversión de fases en los sistemas epoxi/10% PBzMA.

Las Figuras 7.10-7.12 muestran las micrografías de los sistemas epoxi/15%PBzMA, epoxi/15%PBzMA/2%C93A y epoxi/15%PBzMA/4%C93A. En ellas se observa una morfología claramente combinada. Con la adición de arcilla parece aumentar la proporción de fase invertida. En la morfología nodular de los tres sistemas, los nódulos de PBzMA tienen un tamaño medio de $\sim 570 \pm 90$ nm. En las zonas con morfología invertida el tamaño medio de las esferas ricas en epoxi es de ~ 7 μm .

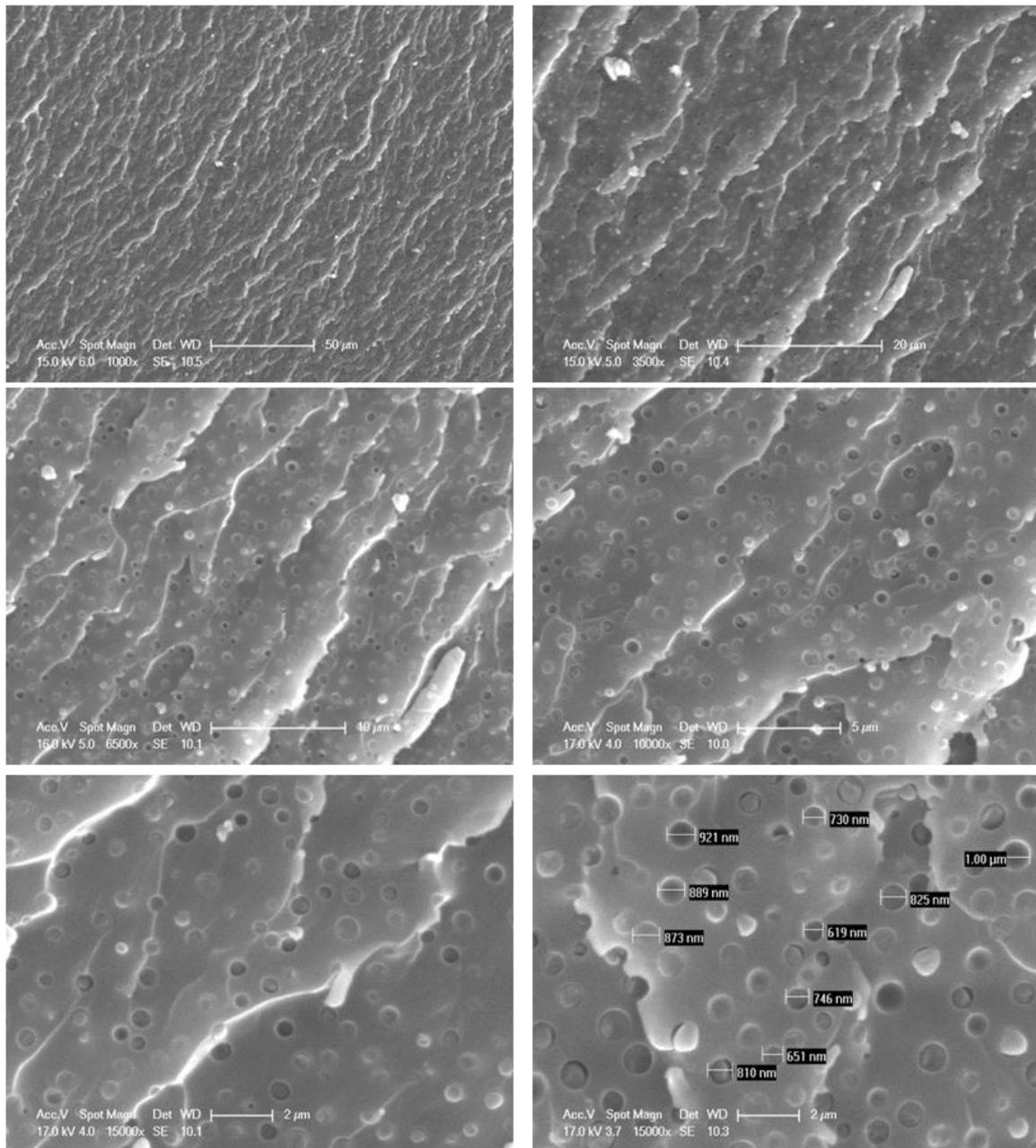


Figura 7.7: Micrografías SEM del sistema epoxi/10%PBzMA a diferentes aumentos.

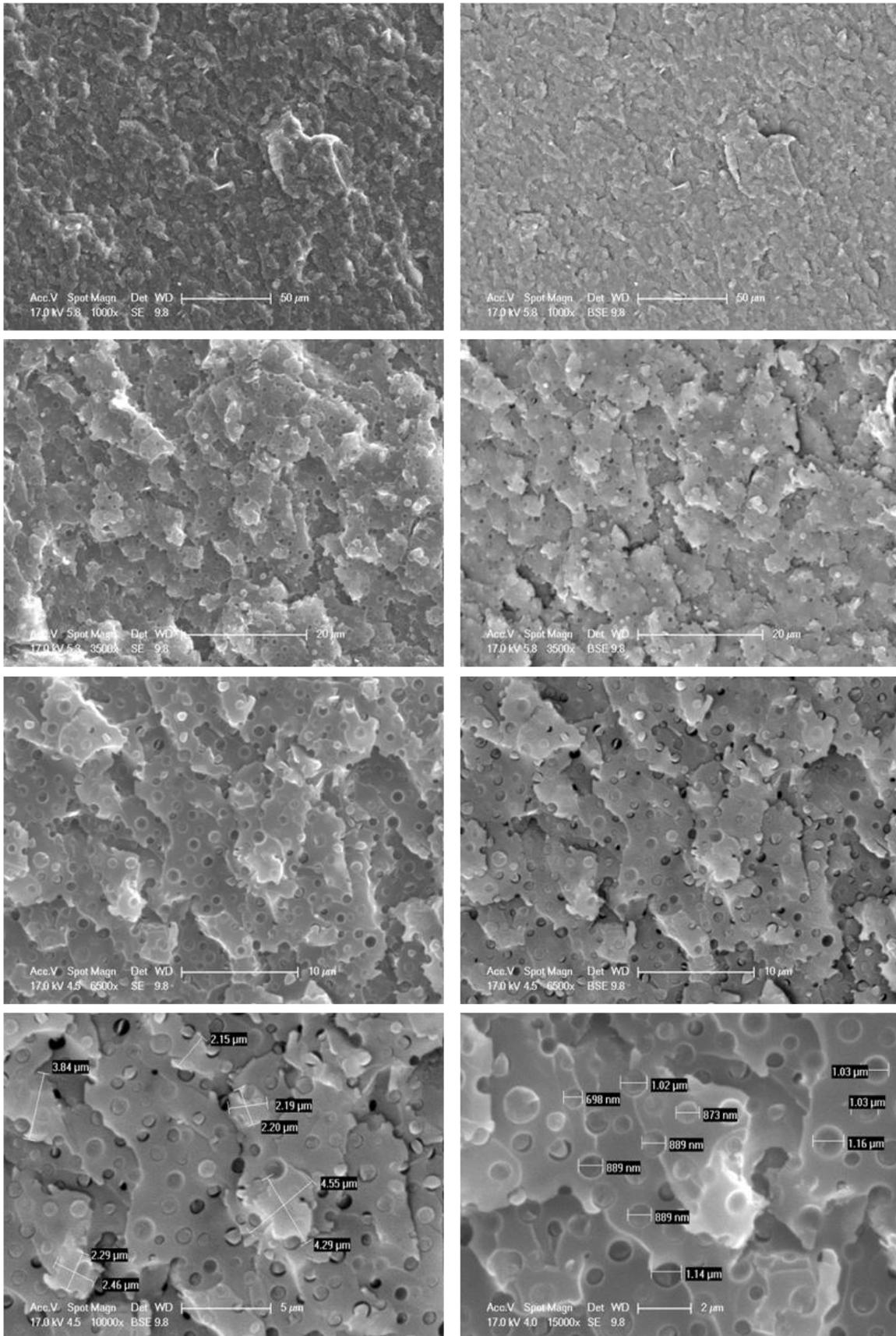


Figura 7.8: Micrografías SEM del sistema epoxi/10%PBzMA/2%C93A a diferentes aumentos.

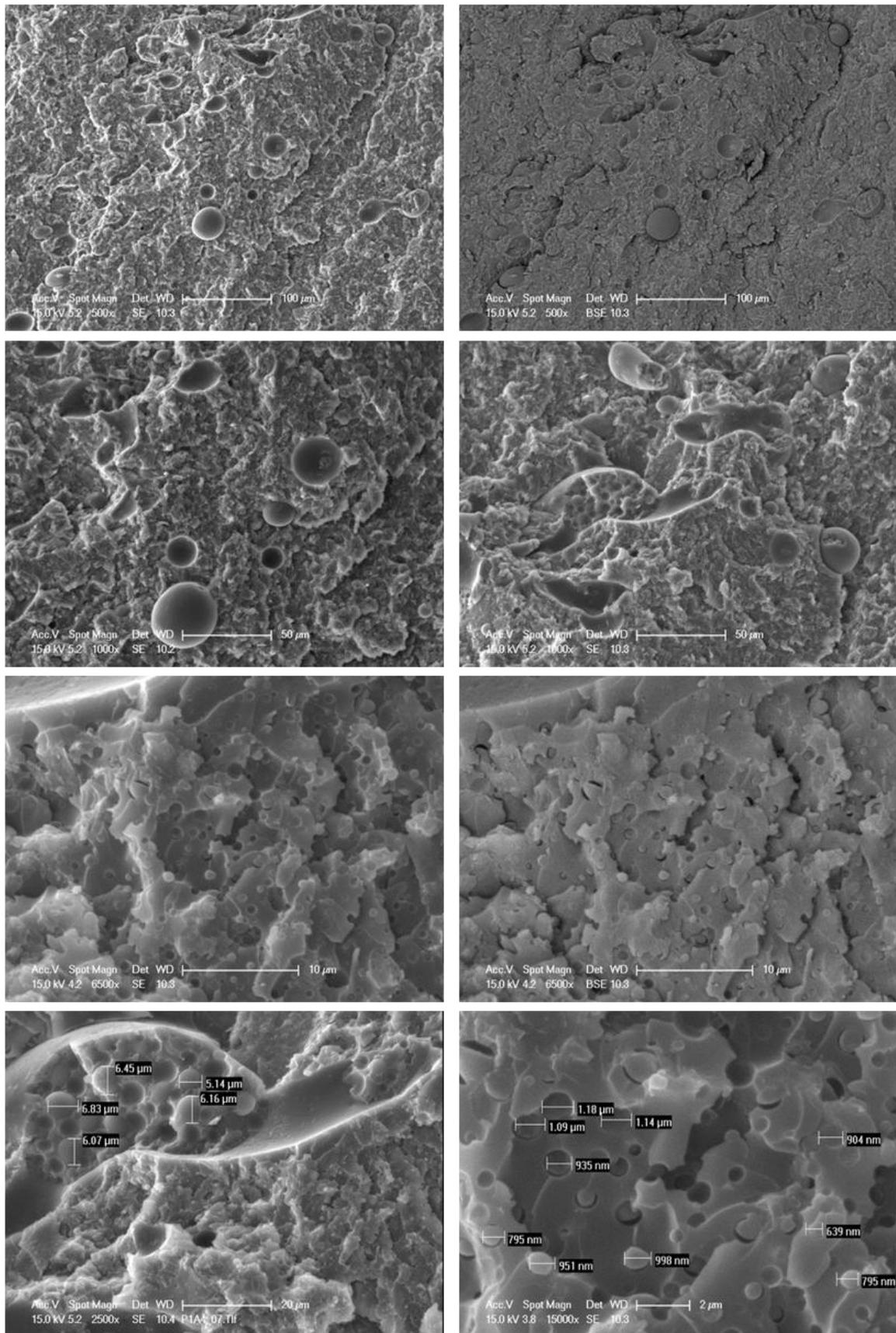


Figura 7.9: Micrografías SEM del sistema epoxi/10%PBzMA/4%C93A a diferentes aumentos.

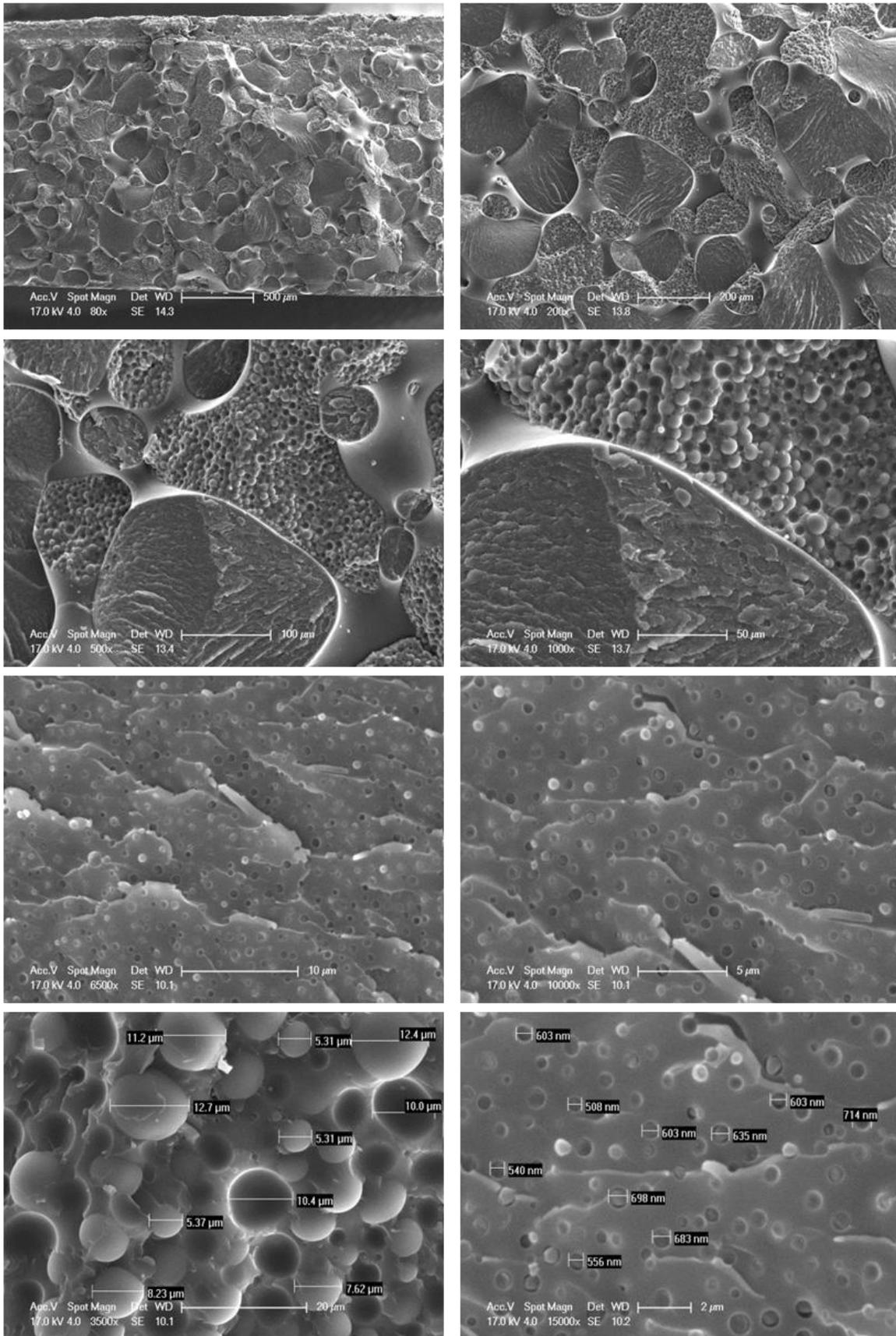


Figura 7.10: Micrografías SEM del sistema epoxi/15%PBzMA a diferentes aumentos.

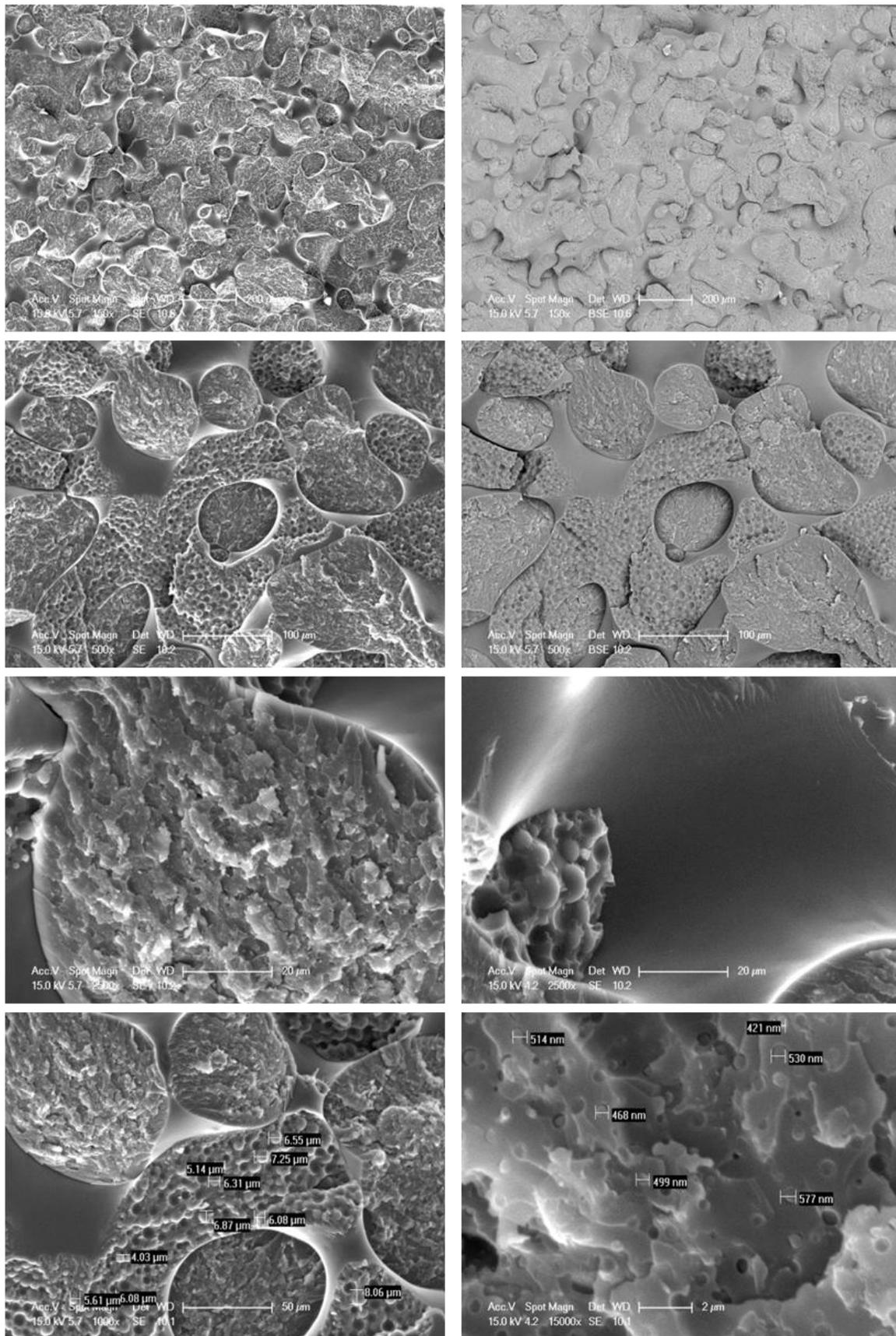


Figura 7.11: Micrografías SEM del sistema epoxi/15%PBzMA/2%C93A a diferentes aumentos.

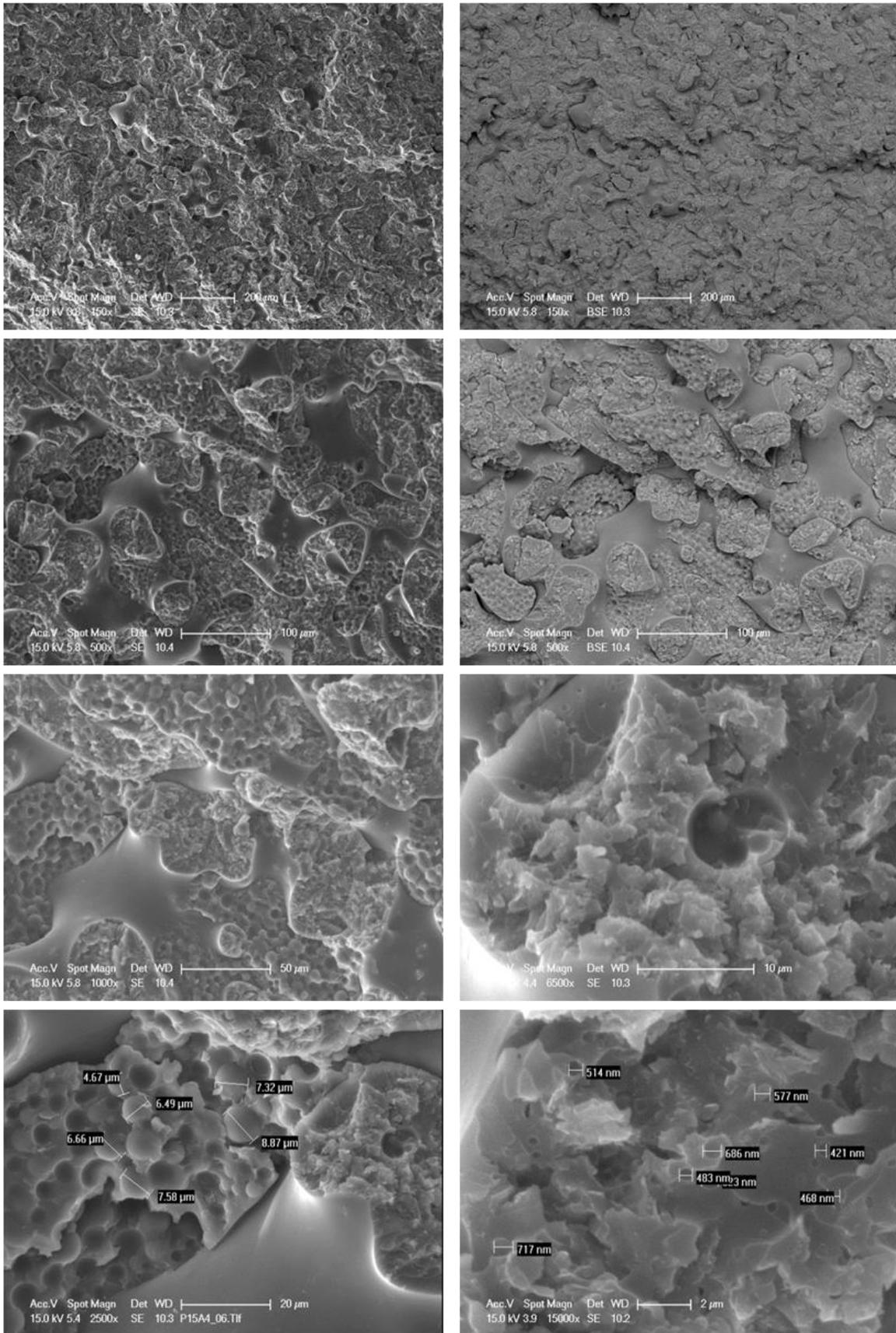


Figura 7.12: Micrografías SEM del sistema epoxi/15%PBzMA/4%C93A a diferentes aumentos.

7.2. Estudio de los nanocompuestos ternarios Epoxi/PBzMA/Organoarcilla por DSC

7.2.1. Curado de sistemas epoxi/PBzMA y epoxi/PBzMA/C93A por DSC

La reacción de curado de los sistemas binarios epoxi/PBzMA y de los nanocompuestos ternarios epoxi/PBzMA/organoarcilla ha sido estudiada por DSC con barridos en temperatura. Se ha de señalar que de acuerdo con trabajos previos [Arribas 2006], los sistemas estudiados en este capítulo se han medido en DSC a una velocidad de barrido de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Los termogramas obtenidos para dichos sistemas se muestran en las Figuras 7.13-7.15. Los valores de T_g^0 , T_{pico} , $-\Delta H$ obtenidos del primer barrido y T_g del termoestable epoxi obtenida del segundo barrido, para los sistemas con PBzMA se recogen en la Tabla 7.2 junto con los del termoestable epoxi puro y epoxi/organoarcilla.

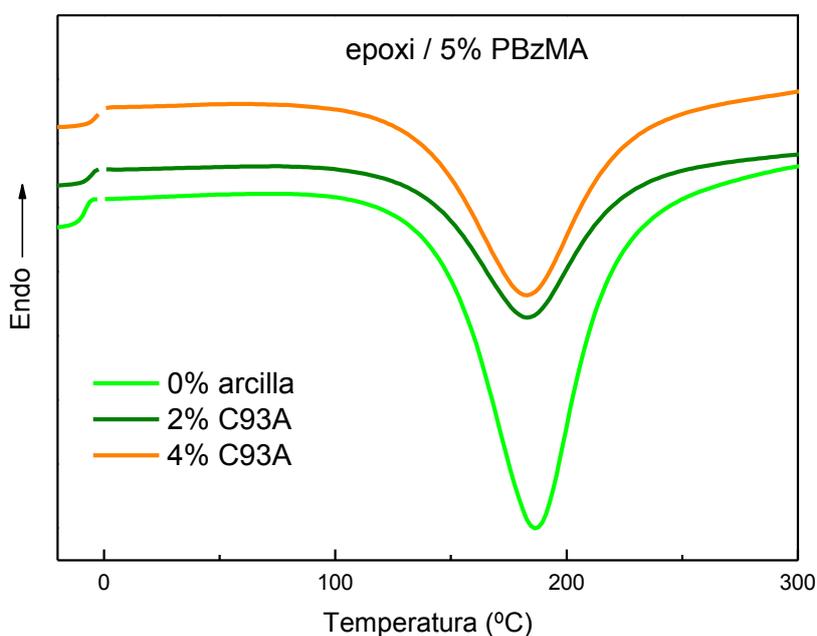


Figura 7.13: Termogramas de DSC para epoxi/5% PBzMA y las dispersiones, epoxi/5% PBzMA/2%C93A y epoxi/5% PBzMA/4%C93A.

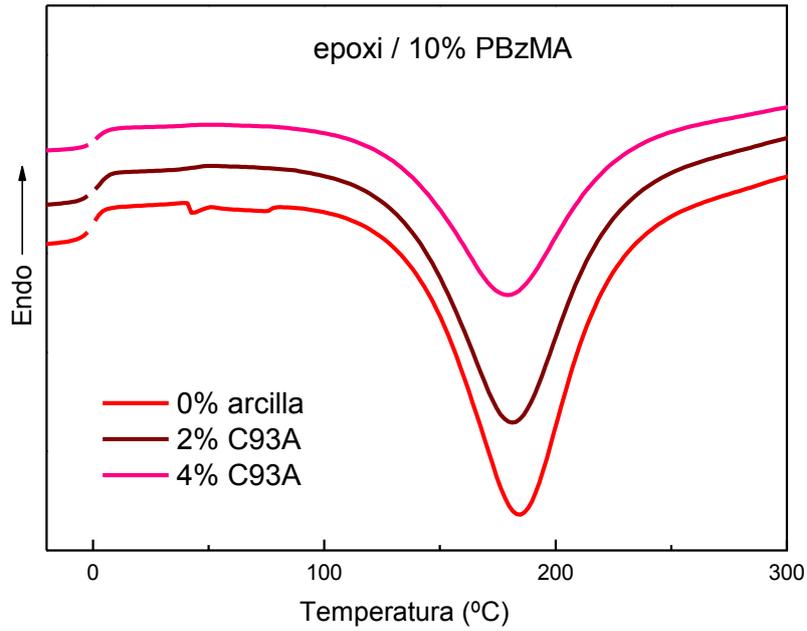


Figura 7.14: Termogramas de DSC para epoxi/10% PBzMA y las dispersiones epoxi/10% PBzMA/2%C93A y epoxi/10% PBzMA/4%C93A.

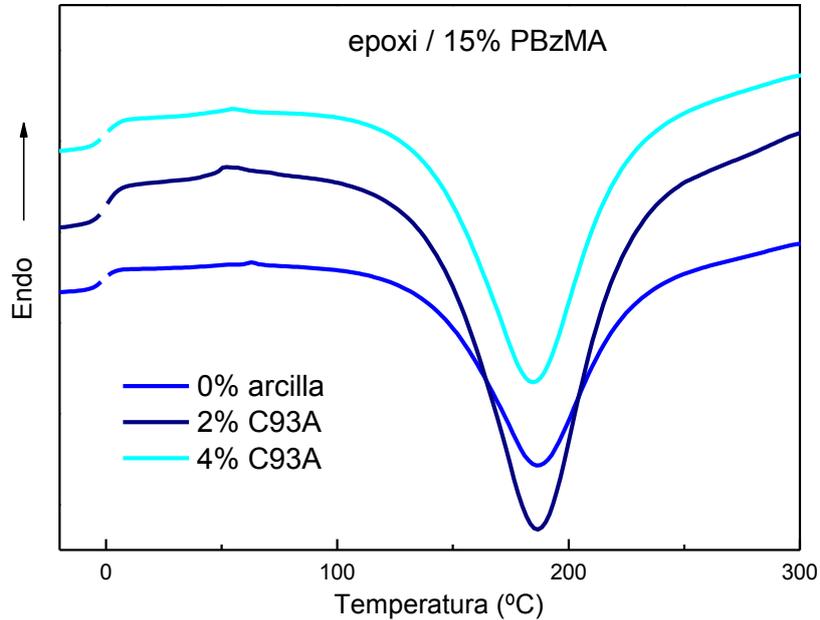


Figura 7.15: Termogramas de DSC para epoxi/15% PBzMA y las dispersiones epoxi/15% PBzMA/2%C93A y epoxi/15% PBzMA/4%C93A.

Tabla 7.2: Valores de T_g^0 , T_{pico} , $-\Delta H$ (referido a gramos de epoxi: DGEBA-DDM), T_g del segundo barrido para los sistemas con un 0%, 5%, 10% y 15% de PBzMA medidos a 20°Cmin^{-1} .

% PBzMA	T_g^0 ($^\circ\text{C}$)*			T_{pico} ($^\circ\text{C}$)*			$-\Delta H(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ epoxi)**			T_g ($^\circ\text{C}$)*		
	0%	2% C93A	4% C93A	0%	2% C93A	4% C93A	0%	2% C93A	4% C93A	0%	2% C93A	4% C93A
0	-12	--	-8	186	186	183	434	410	415	156	152	149
5	-9	-6	-3	187	183	183	429	408	420	145	147	146
10	0	2	2	185	182	179	377	381	375	141	141	139
15	-1	1	0	187	187	185	410	406	417	145	143	137

* $\pm 0.5^\circ\text{C}$

** $\pm 15 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 7.2 puede observarse que la T_g^0 de los sistemas epoxi/PBzMA/C93A es mayor que la de los sistemas binarios epoxi/PBzMA para todas las composiciones de termoplástico. Este aumento de la T_g^0 sugiere una buena interacción entre la organoarcilla y la mezcla DGEBA-DDM sin curar, al igual que sucede al comparar la T_g^0 de la resina epoxi con la T_g^0 de las dispersiones epoxi/organoarcilla en el Capítulo 4. Por otro lado, al aumentar el contenido de PBzMA los valores de T_g^0 aumentan, si bien es cierto que éstos son similares para un 10% y un 15% de termoplástico. Este comportamiento era esperado, ya que a la mezcla de DGEBA-DDM sin reaccionar de $T_g^0 = -12^\circ\text{C}$, se le está añadiendo cada vez mayor cantidad de un polímero de T_g superior ($T_g \sim 66^\circ\text{C}$). Cabe señalar que la presencia de una única T_g^0 evidencia la miscibilidad de la mezcla termoestable - termoplástico.

En cuanto a los valores de T_{pico} , si se mantiene fija la composición de termoplástico, se aprecia que ésta disminuye en presencia de arcilla, pues como ya se ha comentado en el capítulo 4, la presencia del organosilicato tiene un efecto catalizador sobre la reacción de curado. El aumento de la cantidad de PBzMA presente en las mezclas no tiene un efecto claro sobre T_{pico} . Para contenidos de PBzMA de un 5% y un 15% T_{pico} es igual o ligeramente superior al valor de T_{pico} en las mezclas sin PBzMA, lo que indicaría una ralentización de la reacción de curado. Sin embargo, para un 10% de PBzMA T_{pico} es inferior, lo que indicaría una mayor velocidad de reacción en esta composición. Por lo que se puede concluir que la presencia de PBzMA, en estas proporciones, no tiene un efecto evidente sobre la velocidad de la reacción de curado. En un trabajo anterior en el que se estudia la cinética del sistema binario epoxi/PBzMA [Arribas 2006], a través de curados isoterms a $T = 120^\circ\text{C}$, se observó que la adición del termoplástico

ralentizaba la velocidad de la reacción de curado, lo que podría atribuirse a un efecto de dilución de los reactivos.

En relación a $-\Delta H$, en el capítulo 4 se vio que al aumentar el contenido de organoarcilla en los nanocompuestos $-\Delta H$ disminuye. En este sistema, epoxi/PBzMA/C93A, con contenidos muy bajos de arcilla, la disminución de $-\Delta H$ queda casi dentro del error experimental. Asimismo, la adición de PBzMA no produce variaciones significativas en $-\Delta H$.

El segundo barrido en temperatura de DSC muestra una única T_g bien definida a altas temperaturas que corresponde a la fase epoxídica curada, sin embargo no se han encontrado evidencias claras de la presencia de una T_g a bajas temperaturas correspondiente al PBzMA para ninguna composición de termoplástico. Como ejemplo, la Figura 7.16 muestra los termogramas del segundo barrido en temperatura para los sistemas con un 15% de PBzMA (Tabla 7.2). En las muestras curadas en DSC a través de barridos dinámicos en temperatura, no se detecta la T_g de la fase termoplástica, lo que puede justificarse por las altas temperaturas alcanzadas que pueden favorecer la miscibilidad termoplástico-epoxi, e incluso, en curados dinámicos rápidos, la separación de fases podría estar inhibida.

La ecuación de Fox [Fox 1956] se utiliza para predecir T_g s de sistemas miscibles y se escribe como:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (\text{Ecuación 7.1})$$

donde T_g , T_{g1} y T_{g2} son las temperaturas de transición vítrea (grados Kelvin) de la mezcla y de las fases 1 y 2 puras, y w_1 y w_2 son las fracciones en peso de las fases 1 y 2 en la mezcla.

Aplicando la ecuación de Fox con los valores: $T_{g1} = 66^\circ\text{C}$ (ver apartado 7.2.2), y $T_{g2} = 156^\circ\text{C}$ (Tabla 7.2), la miscibilidad total entre las fases PBzMA y epoxi conduciría a valores de $T_g = 150^\circ\text{C}$ para 5% PBzMA, $T_g = 145^\circ\text{C}$ para 10% PBzMA y $T_g = 140^\circ\text{C}$ para 15% PBzMA, próximos a los valores experimentales obtenidos (Tabla 7.2). En resumen, en los curados rápidos en el DSC alcanzando altas temperaturas se favorece la miscibilidad y parece inhibirse la separación de fases.

Para las muestras con un 0% de PBzMA se observa que la adición de organoarcilla disminuye la T_g como se ha visto en los capítulos 4 y 5. Para una composición fija de organoarcilla (0%, 2% ó 4%), se observa que al aumentar el contenido de termoplástico disminuye el valor de la T_g . Este comportamiento podría justificarse en base a que en la fase epoxídica pueden quedar retenidas moléculas de PBzMA ($T_g \sim 66^\circ\text{C}$) disminuyendo su T_g (T_g epoxi puro 156°C) por un efecto plastificante, ya que se ha visto que existe miscibilidad del PBzMA en la red epoxídica. Este efecto es similar al

encontrado en el sistema epoxi/PVAc [Sánchez-Cabezudo 2016]. Por último, cuando al sistema binario epoxi/PBzMA se le añade arcilla, para las composiciones con un 5% y un 10% de termoplástico la T_g no muestra cambios significativos. Estos sistemas presentan una morfología nodular y morfología combinada (fase mayoritaria nodular) respectivamente. Sin embargo, para un 15% de PBzMA la adición de organoarcilla disminuye la T_g . Para esta composición los sistemas presentan una morfología combinada con fase invertida como fase mayoritaria (ver apartado 7.1.2). Por lo que esta variación en la T_g puede estar influenciada por la morfología de los sistemas.

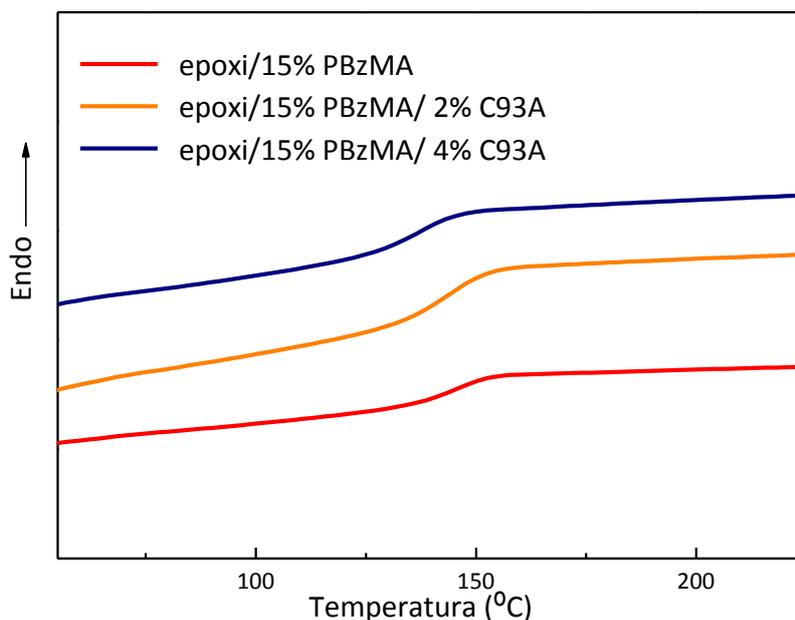


Figura 7.16: Termogramas correspondientes al segundo barrido de DSC para los sistemas con un 15% de PBzMA a $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

7.2.2. Temperaturas de transición vítrea por DSC de los sistemas epoxi/PBzMA y de los nanocompuestos epoxi/PBzMA/organoarcilla

El termoplástico PBzMA ha sido medido en DSC en barridos de temperatura a una velocidad de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para obtener su valor de T_g . La Figura 7.17 muestra los termogramas obtenidos en los que se aprecia una gran relajación estructural en la T_g del termoplástico durante el primer barrido que desaparece en los barridos sucesivos. Los valores de T_g obtenidos durante el primer, segundo y tercer barrido han sido $\sim 78^{\circ}\text{C}$, 66°C y 65°C respectivamente. Cabe destacar el alto valor de T_g del primer barrido y la diferencia de éste con los sucesivos valores de T_g . Se ha reportado que los polímeros pueden sufrir envejecimiento físico a temperaturas no muy lejanas a la T_g , durante el cual tienden a empaquetarse disminuyendo su volumen libre de manera

que elevan su valor de T_g [Riande 1995, Riande 2000]. La gran relajación estructural que muestra la T_g del primer barrido del PBzMA, indica que mientras el polímero ha estado almacenado a temperatura ambiente, se produce envejecimiento físico desprendiendo calor en el proceso de empaquetamiento. Otra evidencia de este fenómeno es el elevado valor de T_g del PBzMA durante el primer barrido respecto a los barridos sucesivos, donde la muestra ya no ha tenido tiempo de experimentar el envejecimiento tras haber sido enfriada rápidamente. En cualquier caso, la comparación entre T_g s de diferentes sistemas se hará siempre entre los valores correspondientes a barridos equivalentes.

En el apartado 7.2.1 se han presentado los valores de T_g de las muestras curadas en DSC. En este apartado se estudian las T_g s de las muestras que han sido curadas en estufa mediante un curado isoterma (2h a 120°C + 1h a 180°C).

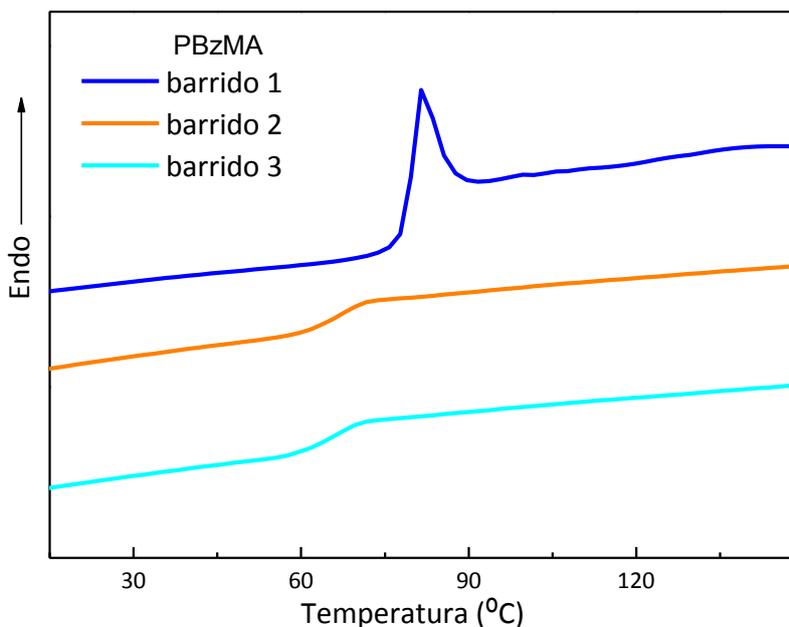


Figura 7.17: Termogramas de los barridos consecutivos en DSC correspondientes al PBzMA puro a 20°C·min⁻¹.

Los sistemas binarios epoxi/PBzMA y ternarios epoxi/PBzMA/C93A con un 4% de organoarcilla fueron preparados y curados en estufa según el protocolo descrito en el apartado 3.2.5. Después de ello, muestras de estos sistemas se midieron por DSC, en barridos de temperatura a una velocidad de 20°C/min, con el fin de evaluar su temperatura de transición vítrea. Los termogramas obtenidos del primer barrido en DSC se muestran en las Figuras 7.18-7.20, y los valores de T_g correspondientes se recogen en la Tabla 7.3.

Para todos los sistemas binarios y ternarios se detectan en el primer barrido dos T_g s correspondientes a las dos fases presentes, una a temperatura más baja, que muestra relajación estructural, que corresponde a la fase rica en termoplástico, y otra a temperaturas superiores correspondiente al termoestable epoxídico curado. Cabe señalar que durante el segundo y tercer barrido, para bajos contenidos de PBzMA (5%) no es posible apreciar la T_g del mismo. Esto puede indicar cierta miscibilidad entre el termoplástico y el termoestable al aumentar la temperatura.

Si suponemos miscibilidad total para un 5% de PBzMA (pues no se aprecia su T_g en el segundo y tercer barrido), aplicando la ecuación de Fox (ecuación 7.1) con los valores: $T_{g1} = 66^\circ\text{C}$ y $T_{g2} = 171^\circ\text{C}$ (Tabla 7.3), se predice un valor de T_g de la mezcla epoxi/PBzMA de $\sim 164^\circ\text{C}$, muy próximo al valor experimental de 165°C , lo que confirma la existencia de miscibilidad.

Para mayores contenidos de PBzMA, 10% y 15%, sí se aprecia la T_g del termoplástico en el segundo y tercer barrido aunque de manera muy tenue. En las Figuras 7.19 y 7.20 puede apreciarse en los primeros barridos la relajación estructural que presenta la T_g de la fase PBzMA (T_{g1}) para sistemas con un 10% y 15% de PBzMA. En barridos sucesivos (no mostrados en las figuras), la T_{g1} no muestra relajación.

Puede apreciarse en la Tabla 7.3 que el valor de la T_g de la fase epoxi (T_{g2}) en el primer barrido es inferior a la obtenida en el segundo y tercer barrido, las cuales son similares. Este aumento en el valor de T_g puede atribuirse a un poscurado que tiene lugar al aumentar la temperatura durante el primer barrido. También se observa que el valor de la T_g de la fase epoxi disminuye al añadir PBzMA, lo que sugiere cierta miscibilidad del termoplástico en la red epoxi. Este efecto es más notable para un 15% de PBzMA.

La T_g correspondiente al primer barrido de la fase PBzMA (T_{g1}) en las mezclas epoxi/PBzMA es menor que la T_g del PBzMA puro ($\sim 78^\circ\text{C}$). Esto puede indicar que algunas moléculas de bajo peso molecular (DGEBA y DDM) se hayan quedado ocluidas plastificando al PBzMA durante la separación de fases. Analizando el valor de esta T_g en presencia de arcilla, se observa que prácticamente no varía, es decir, la T_g de la fase rica en termoplástico en el sistema epoxi/PBzMA es similar a la del sistema epoxi/PBzMA/C93A. Este hecho indica que la presencia de organoarcilla no tiene influencia sobre la fase rica en termoplástico.

En relación al segundo y tercer barrido (Tabla 7.3), la fase PBzMA presenta una T_g mayor a la del PBzMA puro. Esto puede justificarse en base a que durante el primer barrido, en el que se alcanzan elevadas temperaturas, pueden producirse reacciones entre los grupos éster del PBzMA y grupos hidroxilo (reacciones de transesterificación).

En los sistemas epoxi/PBzMA, la T_g de la fase epoxi disminuye al añadir organoarcilla, es decir, el efecto plastificante y el desequilibrio estequiométrico (capítulo 4) que

ejerce la organoarcilla sobre el termoestable epoxídico disminuyendo su T_g , se manifiesta tanto en presencia de termoplástico como sin él.

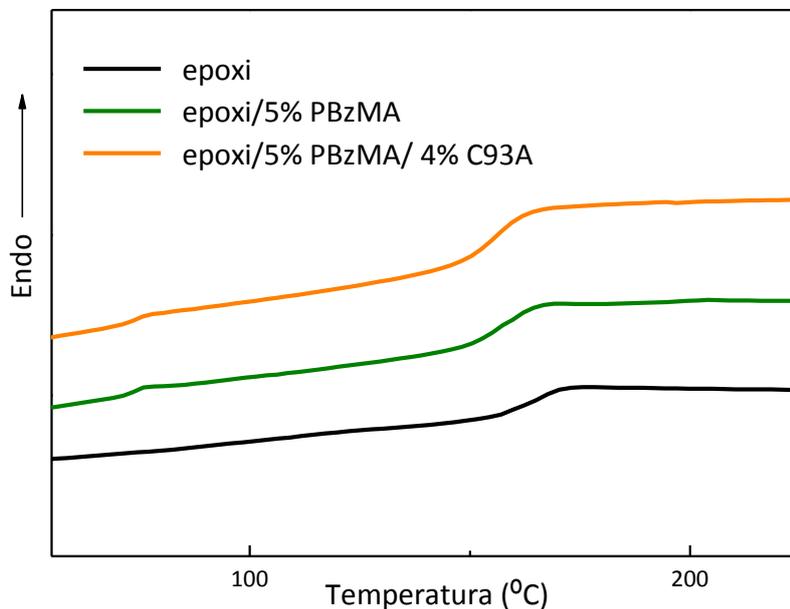


Figura 7.18: Termogramas del primer barrido en DSC de muestras curadas en estufa para el termoestable epoxi puro, epoxi/5%PBzMA y epoxi/5%PBzMA/4%C93A.

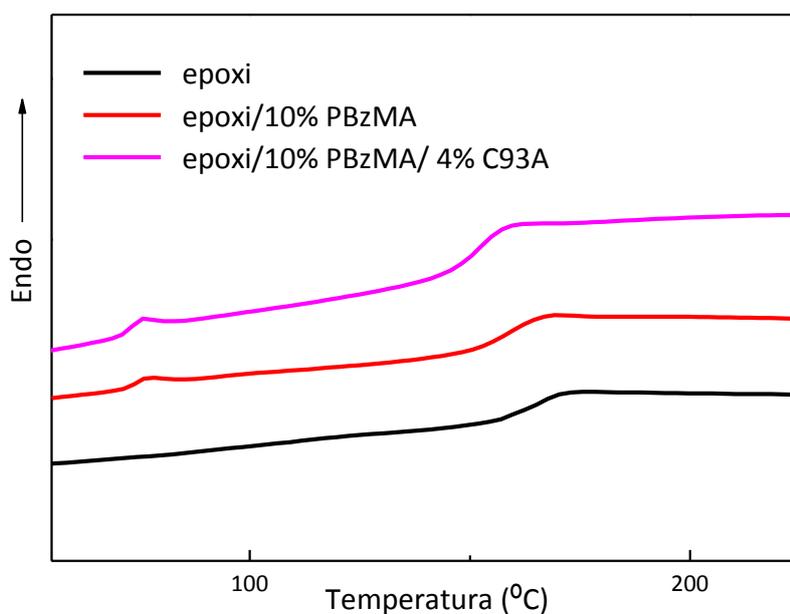


Figura 7.19: Termogramas del primer barrido en DSC de muestras curadas en estufa para el termoestable epoxi puro, epoxi/10%PBzMA y epoxi/10%PBzMA/4%C93A.

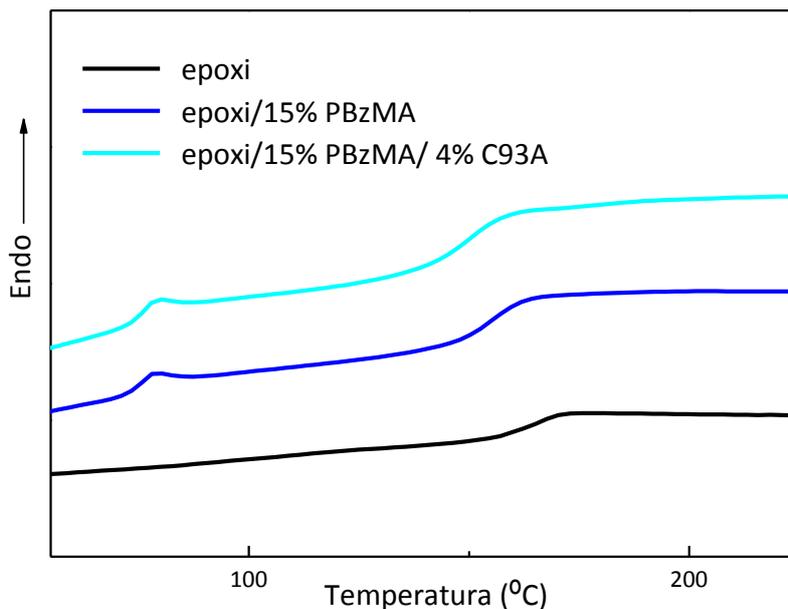


Figura 7.20: Termogramas del primer barrido en DSC de muestras curadas en estufa para el termoestable epoxi puro, epoxi/15%PBzMA y epoxi/15%PBzMA/4%C93A.

Tabla 7.3: Valores de T_{g1} (fase rica en PBzMA) y T_{g2} (red epoxídica) obtenidos por DSC a 20°C/min de muestras curadas en estufa y valor de T_{g1} para el PBzMA puro.

% PBzMA - % C93A	1 ^{er} barrido		2 ^o barrido		3 ^{er} barrido	
	T_{g1}^* (°C)	T_{g2}^* (°C)	T_{g1}^* (°C)	T_{g2}^* (°C)	T_{g1}^* (°C)	T_{g2}^* (°C)
0 - 0	--	167	--	171	--	172
5 - 0	73	157	--	165	--	165
5 - 4	74	156	--	163	--	164
10 - 0	72	158	69	165	66	164
10 - 4	72	152	67	158	67	159
15 - 0	75	155	72	161	71	161
15 - 4	75	149	72	156	73	156
100 - 0	78	--	66	--	65	--

*± 0.5°C

7.3. Estudio de sistemas epoxi/PBzMA y epoxi/PBzMA/C93A por DMTA

7.3.1. Relajación α de sistemas epoxi/PBzMA y epoxi/PBzMA/organoarcilla

La relajación α de los sistemas binarios, epoxi/PBzMA, y ternarios, epoxi/PBzMA/C93A, ha sido estudiada mediante análisis térmico dinámico mecánico a través de la variación de los máximos en $\tan \delta$ y de E'' .

Las Figuras 7.21-7.23 muestran la variación de $\tan \delta$ con la temperatura para los sistemas binarios y ternarios con un 5%, 10% y 15% de PBzMA respectivamente. Además, estas figuras recogen las curvas de $\tan \delta$ del termoestable epoxídico puro y del nanocompuesto epoxi/4% C93A. Se observa en las Figuras 7.21-7.23 que los sistemas que contienen termoplástico muestran dos máximos en $\tan \delta$, uno a bajas temperaturas, correspondiente a la T_g de la fase rica en termoplástico (T_{g1}), y otro a altas temperaturas que corresponde a la T_g de la red epoxídica (T_{g2}). Ha de destacarse que T_{g1} es más difícil de detectar para bajos contenidos de PBzMA (5%), sin embargo, para un 15% de PBzMA la presencia de esta máximo es más que notable.

La Tabla 7.4 recoge los valores de T_{g1} y T_{g2} para todos los sistemas estudiados.

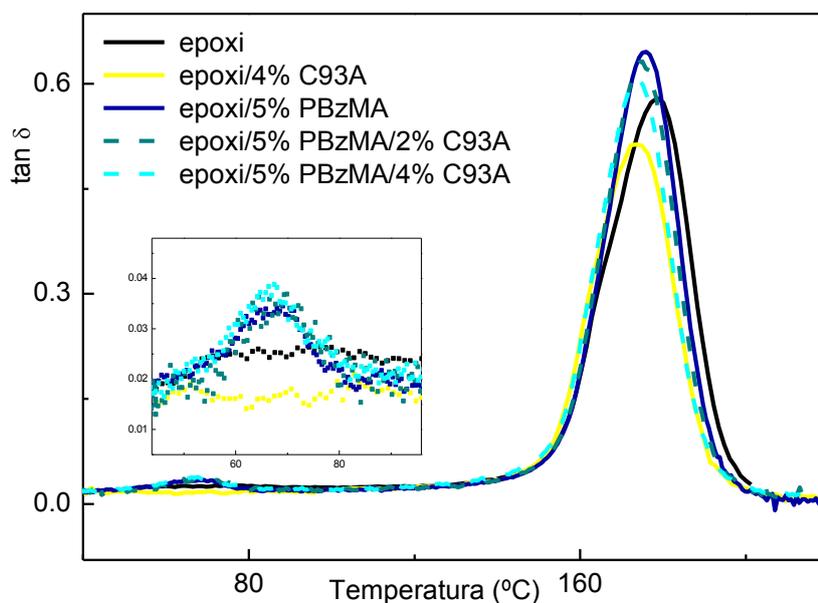


Figura 7.21: Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro, epoxi/4% C93A, y los sistemas con un 5% de PBzMA.

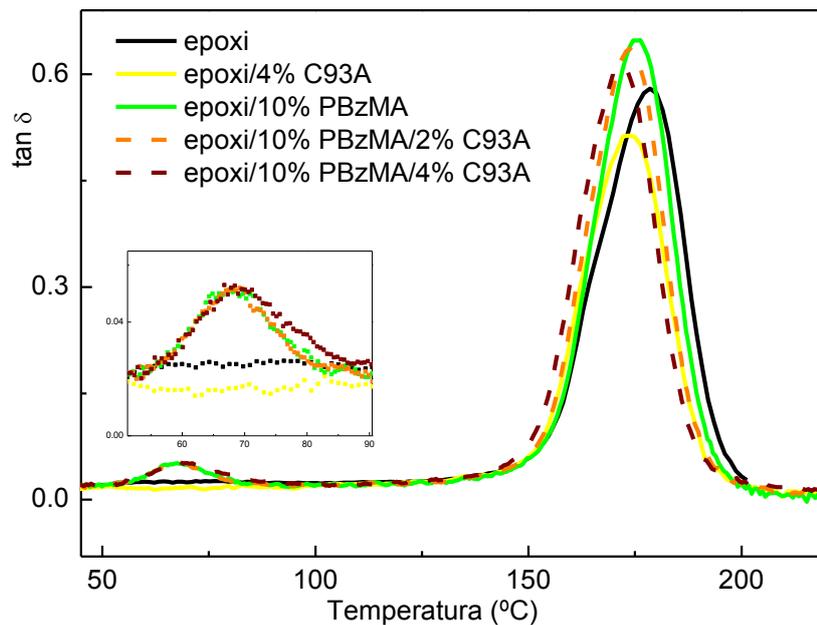


Figura 7.22: Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro, epoxi/4% C93A, y los sistemas con un 10% de PBzMA.

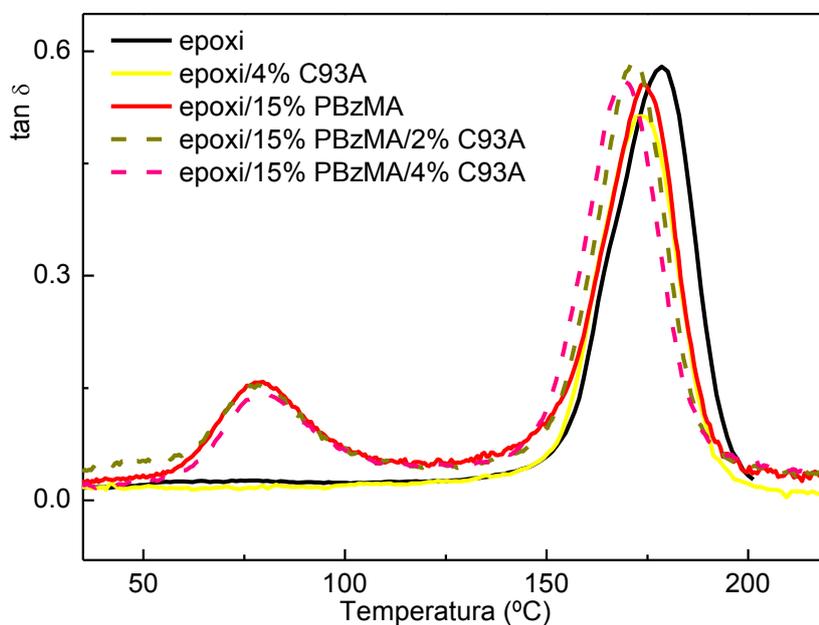


Figura 7.23: Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro, epoxi/4% C93A, y los sistemas con un 15% de PBzMA.

Tabla 7.4: Valores de T_{g1} (fase rica en PBzMA) y T_{g2} (red epoxídica) a partir de $T \tan \delta_{max}$ para el termoestable epoxi puro, epoxi/C93A, los sistemas con PBzMA y PBzMA puro.

% PbzMA - % C93A	$T \tan \delta_{max}$ (°C)	
	T_{g1}^* (°C)	T_{g2}^* (°C)
0 - 0	--	179
0 - 2	--	176
0 - 4	--	174
5 - 0	69	176
5 - 2	70	175
5 - 4	67	174
10 - 0	68	176
10 - 2	68	174
10 - 4	67	171
15 - 0	80	174
15 - 2	78	171
15 - 4	79	169
100 - 0	81	--

*± 0.5°C

La Figura 7.24 muestra la variación de T_{g1} y T_{g2} en función del contenido de termoplástico. Respecto a T_{g1} , en primer lugar puede señalarse que la presencia de C93A no tiene ningún efecto sobre la variación de la T_{g1} , pues tanto si está presente como si no, todas las curvas muestran el mismo comportamiento, el cuál es claramente dependiente del contenido de PBzMA. Para un 5% y un 10% de PBzMA, el valor de T_{g1} se mantiene aproximadamente constante (~ 68°C). Para contenidos de PBzMA de un 15% el valor de T_{g1} aumenta aproximándose al valor del PBzMA puro, marcado en la figura como una línea discontinua.

Es importante recordar la morfología de estos sistemas, pues es la que justifica dicha variación de T_{g1} :

Para sistemas con un 5% de PBzMA, la morfología es nodular, consistente en una matriz rica en fase termoestable con la presencia de nódulos formados mayoritariamente por fase termoplástica. Para un 10% de PBzMA con 0% y 2% de

C93A la morfología también es nodular (Figuras 7.7-7.8) y para un 10% de PBzMA con 4% de C93A la morfología mostrada es combinada en la que la fase mayoritaria es nodular (Figura 7.9). Para estas composiciones, en las que la morfología es nodular o mayoritariamente nodular, los valores de T_{g1} permanecen aproximadamente constantes. Ha de destacarse que estos valores son inferiores a los del termoplástico puro ($\sim 81^\circ\text{C}$). Por un lado, en la fase rica en termoplástico pueden permanecer oligómeros de epoxi que plastifican al PBzMA disminuyendo su T_g [Prolongo 2010 (b)]. Por otro lado, en este tipo de morfología, los nódulos ricos en termoplástico se encuentran tensionados debido a la diferencia existente en los coeficientes de expansión térmica entre el epoxi y el PBzMA [Prolongo 2010 (b)], es decir, al fabricar el material y enfriar a temperatura ambiente los nódulos de termoplástico se contraen más que la matriz quedando sometidos a esfuerzos de tracción, debido a que su coeficiente de expansión térmica es mayor que el de la red epoxi. Estas tensiones disminuyen la T_g de las partículas de PBzMA [Verchere 1991].

Para contenidos de PBzMA del 15%, la morfología es combinada con fase invertida como fase mayoritaria. En esta fase el valor de T_{g1} se aproxima al valor del termoplástico puro, lo que sugiere para esta composición una separación limpia del PBzMA de la fase epoxi.

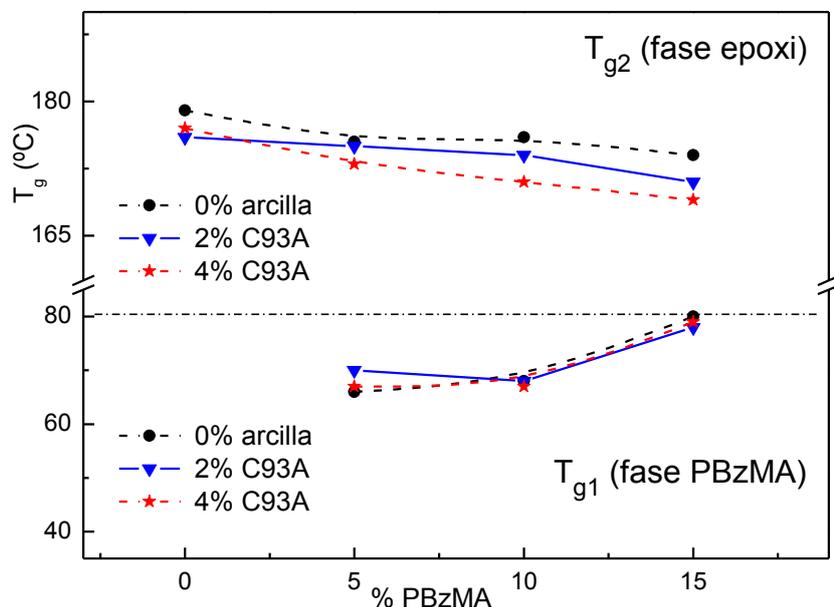


Figura 7.24: Variación de T_{g1} y T_{g2} en función del contenido de termoplástico y de organoarcilla.

La Figura 7.24 muestra también la variación de T_{g2} (red epoxi) en función del contenido de termoplástico. En este caso es posible apreciar que los valores de T_{g2} están afectados por ambos factores, el contenido de organoarcilla y el contenido de termoplástico. El aumento del contenido de PBzMA disminuye el valor de la T_g de la red epoxi, como ya se ha comentado en el apartado anterior, este descenso sugiere cierta miscibilidad del PBzMA en la red epoxídica. A partir de la ecuación de Fox (ecuación 7.1) y tomando como valores de T_g los de la Tabla 7.4, se ha calculado el porcentaje de PBzMA disuelto en la fase epoxi. Se han obtenido valores de un 2.4% para el sistema epoxi/5%PBzMA, 2.4% para epoxi/10%PBzMA y un 4.0% para epoxi/15%PBzMA. Estos valores confirman la existencia de miscibilidad, la cual aumenta para mayores contenidos de PBzMA.

Por otro lado, en la Figura 7.24 se observa que la adición de C93A disminuye el valor de T_{g2} para todas las composiciones de termoplástico. Como ya se ha visto en capítulos anteriores (capítulos 4 y 5), la presencia de arcilla provoca un desequilibrio estequiométrico que junto con el efecto plastificante de los cationes alquilamonio disminuye la T_g .

La no variación de la T_g de la fase PBzMA junto con la disminución de la T_g de la fase epoxídica en presencia de organoarcilla confirma que durante la separación de fases que tiene lugar durante el curado, la organoarcilla está presente principalmente en la fase epoxídica. Este comportamiento es similar al encontrado en sistemas epoxi/PVAc/Cloisita [Sánchez-Cabezudo 2016].

La evaluación de los máximos en E'' aportan la misma información sobre T_{g1} y T_{g2} que las curvas de $\tan \delta$ con la temperatura. Las Figuras 7.25-7.27 muestran la variación de E'' con la temperatura para el termoestable epoxi puro y los sistemas con un 5%, 10% y 15% de PBzMA. Se observa en estas figuras la presencia de dos máximos en E'' , al igual que en las figuras de $\tan \delta$, el primero a menores temperaturas correspondiente a la relajación α de la fase rica en termoplástico y el segundo correspondiente a la relajación α de la red epoxi.

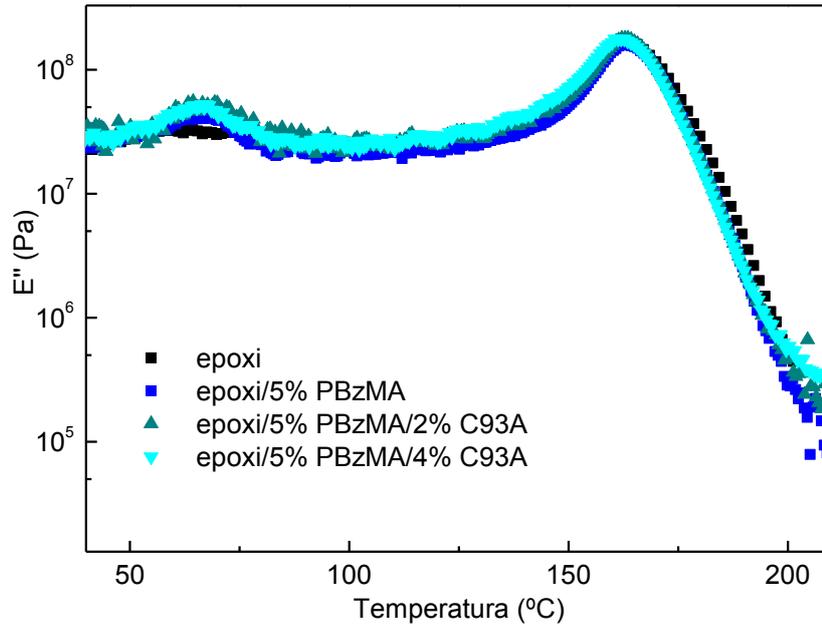


Figura 7.25: Variación de E'' con la temperatura para el termoestable epoxi puro y los sistemas con un 5% de PBzMA.

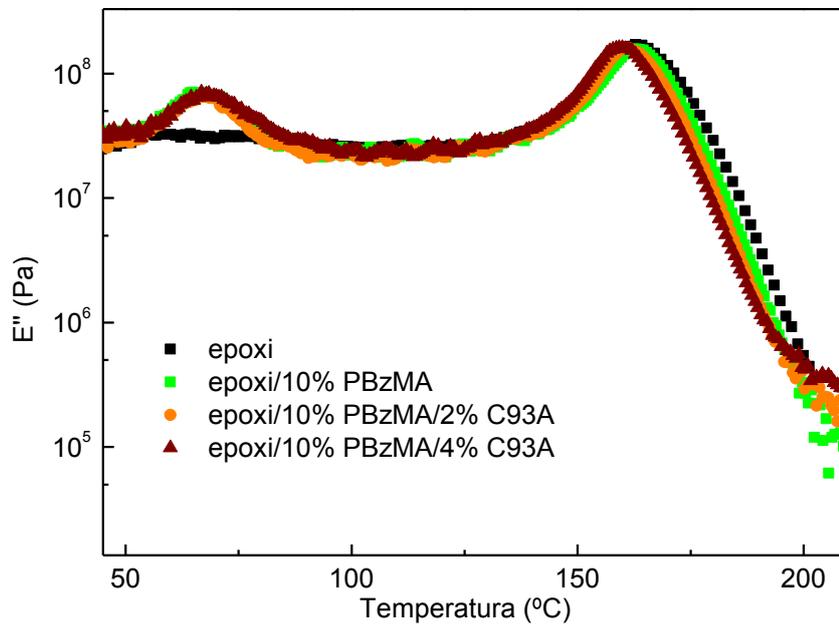


Figura 7.26: Variación de E'' con la temperatura para el termoestable epoxi puro y los sistemas con un 10% de PBzMA.

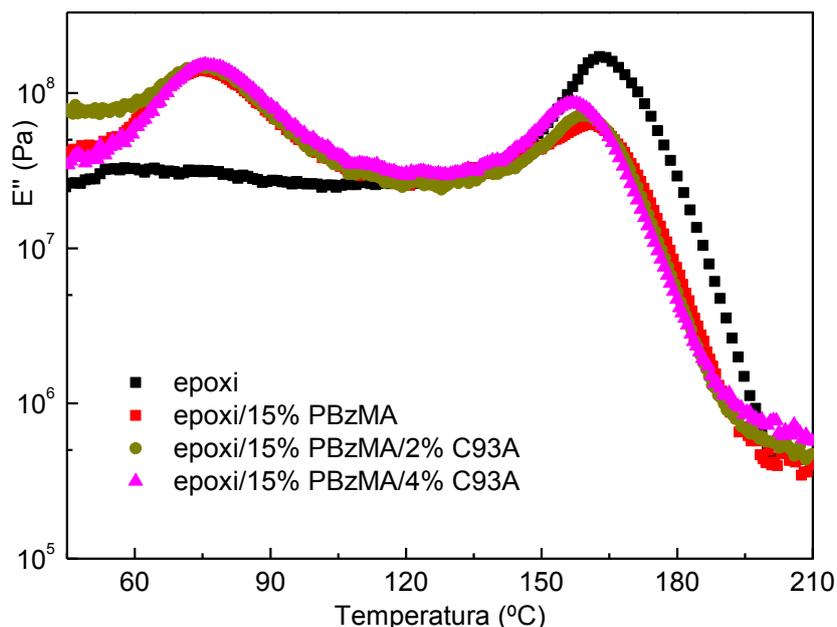


Figura 7.27: Variación de E'' con la temperatura para el termoestable epoxi puro y los sistemas con un 15% de PBzMA.

Es interesante destacar cómo la altura de estos máximos va variando, lo que está relacionado con la morfología de los sistemas binarios y ternarios. La variación de la altura de ambos máximos en función del contenido de PBzMA se encuentra representada en la Figura 7.28. Para un 5% de PBzMA, donde la morfología es nodular, el máximo en E'' correspondiente al PBzMA tiene una altura inferior al máximo en E'' correspondiente a la fase epoxi. Esta situación va cambiando hasta llegar a invertirse para contenidos de PBzMA de un 15%, con morfología combinada (mayoritariamente invertida), en el que la altura del máximo de la fase rica en PBzMA llega a superar al máximo en E'' de la fase epoxi, indicando que la morfología ha cambiado. El aumento de E'' refleja un aumento de la fricción interna que mejora la disipación de energía, así, para la relajación del PBzMA, la disipación de energía se favorece para morfologías invertidas, cuando el PBzMA constituye la matriz [Prolongo 2010 (b)].

Cabe destacar que el cruce de las líneas que muestran la variación de la altura de los máximos de E'' en la Figura 7.28 se produce a valores de composición de PBzMA ligeramente inferiores al 15%. El punto crítico que define la composición de fase termoplástica a la cual se produce la inversión de fases (φ_{PBzMA}^c) puede calcularse mediante la ecuación 7.2 de Pascault-Williams [Pascault 2000] deducida a partir de la teoría de Flory-Huggings. El valor de φ_{PBzMA}^c ha sido calculado para el sistema epoxi/PBzMA obteniéndose un valor de 8% de PBzMA [Arribas 2006]. Los resultados de E'' junto a los de SEM indican que la inversión de fases se inicia alrededor del 15% de PBzMA, esta composición es ligeramente superior al valor calculado teóricamente.

Esta diferencia se puede atribuir a que la teoría de Flory-Huggings sólo tiene en cuenta efectos combinatoriales, y la interacción PBzMA-epoxi puede tener una influencia importante en la separación de fases.

$$(\phi_{PBzMA}^c)^{-1} = 1 + \left[\frac{V_{TP}}{V_{TS}} \right]^{1/2} \frac{x_w(TP)}{(x_z(TP))^{1/2}} \quad (\text{Ecuación 7.2})$$

Puede observarse también en la Figura 7.28 que la altura de los máximos en E'' muestran tendencias similares tanto con la presencia de organoarcilla como sin ella, lo que puede indicar que la presencia del silicato no tiene influencia, excepto para epoxi/15%PBzMA, donde el máximo en E'' del sistema ternario es mayor que el del sistema binario (epoxi/PBzMA). Sin embargo, en el apartado 7.1.2 a partir de las micrografías de SEM (Figura 7.9), se ha visto que la presencia de un 4% de C93A facilita la aparición de inversión de fases para un 10% de PBzMA. Es decir, la variación de máximos en E'' sólo ha de tomarse como una indicación aproximada de la inversión de fases.

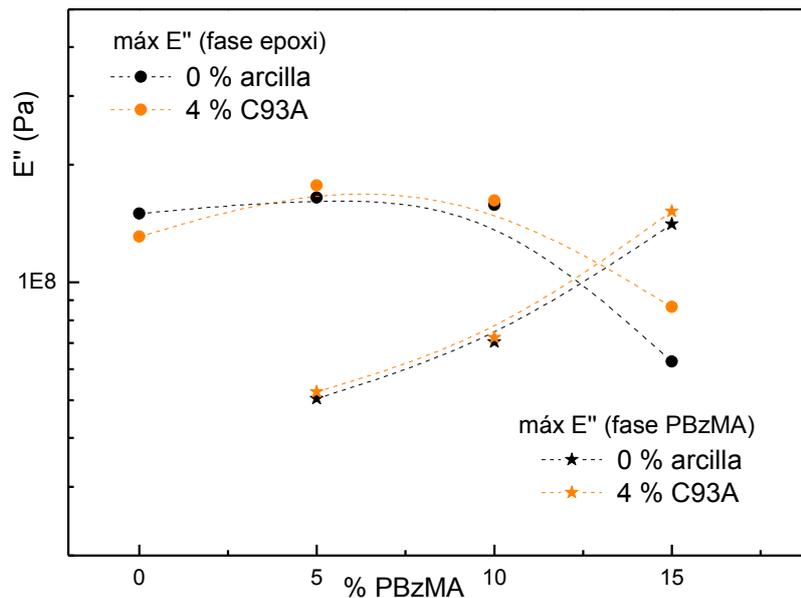


Figura 7.28: Valor de E'' en los máximos de E'' - temperatura en función del contenido de PBzMA para el termoestable epoxi puro, epoxi/4% C93A, y los sistemas epoxi/PBzMA y epoxi/PBzMA/4% C93A.

7.3.2. Módulo de almacenamiento de sistemas epoxi/PBzMA y epoxi/PBzMA/organoarcilla

En este apartado se estudia el módulo de almacenamiento de los sistemas binarios y ternarios junto con los del termoestable epoxi puro y epoxi/C93A. Las Figuras 7.29-7.31 muestran la variación de E' con la temperatura para el termoestable epoxi puro, epoxi/4%C93A, y los sistemas binarios y ternarios con un 5%, 10% y 15% de PBzMA, en escala lineal y logarítmica.

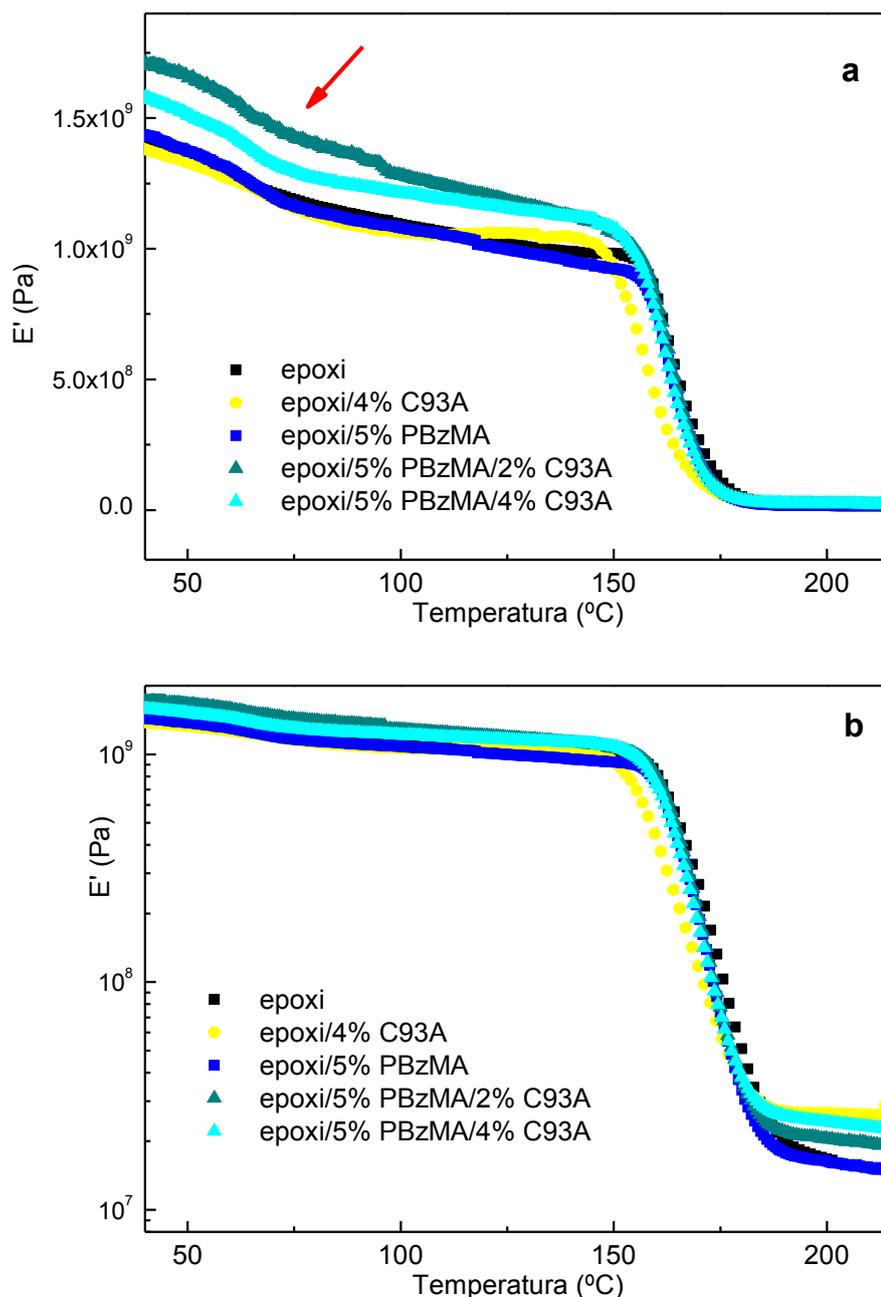


Figura 7.29: Variación de E' con la temperatura para el termoestable epoxi puro, epoxi/4% C93A, y los sistemas con un 5% de PBzMA, en escala lineal (a) y logarítmica (b). La flecha marca la relajación α de la fase PBzMA.

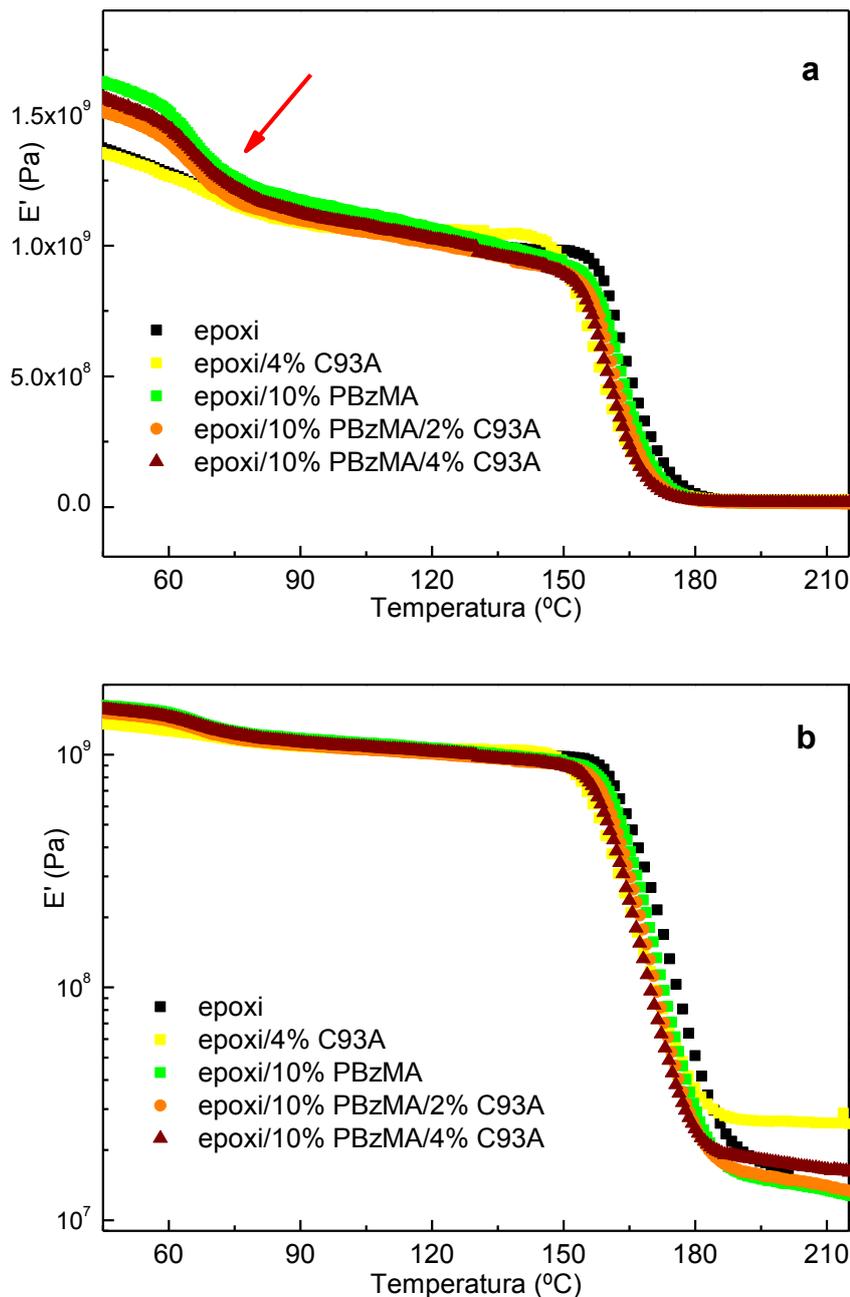


Figura 7.30: Variación de E' con la temperatura para el termoestable epoxi puro, epoxi/4% C93A, y los sistemas con un 10% de PBzMA, en escala lineal (a) y logarítmica (b). La flecha marca la relajación α de la fase PBzMA.

En las Figuras 7.29-7.31 puede apreciarse la caída que experimenta el módulo a altas temperaturas relacionado con la relajación α de la red epoxi, pero también es posible apreciar la caída del módulo asociada a la relajación α de la fase rica en termoplástico que se produce a menor temperatura (marcadas con flechas en las figuras). Cuanto mayor es el porcentaje de PBzMA, más marcada es esta transición. La Tabla 7.5 recoge

los valores de E' de los sistemas estudiados a diferentes temperaturas: 50°C (temperatura inferior a T_{g1} y T_{g2}), 200°C (temperatura superior a T_{g1} y T_{g2}) y 120°C (temperatura superior a T_{g1} e inferior a T_{g2}).

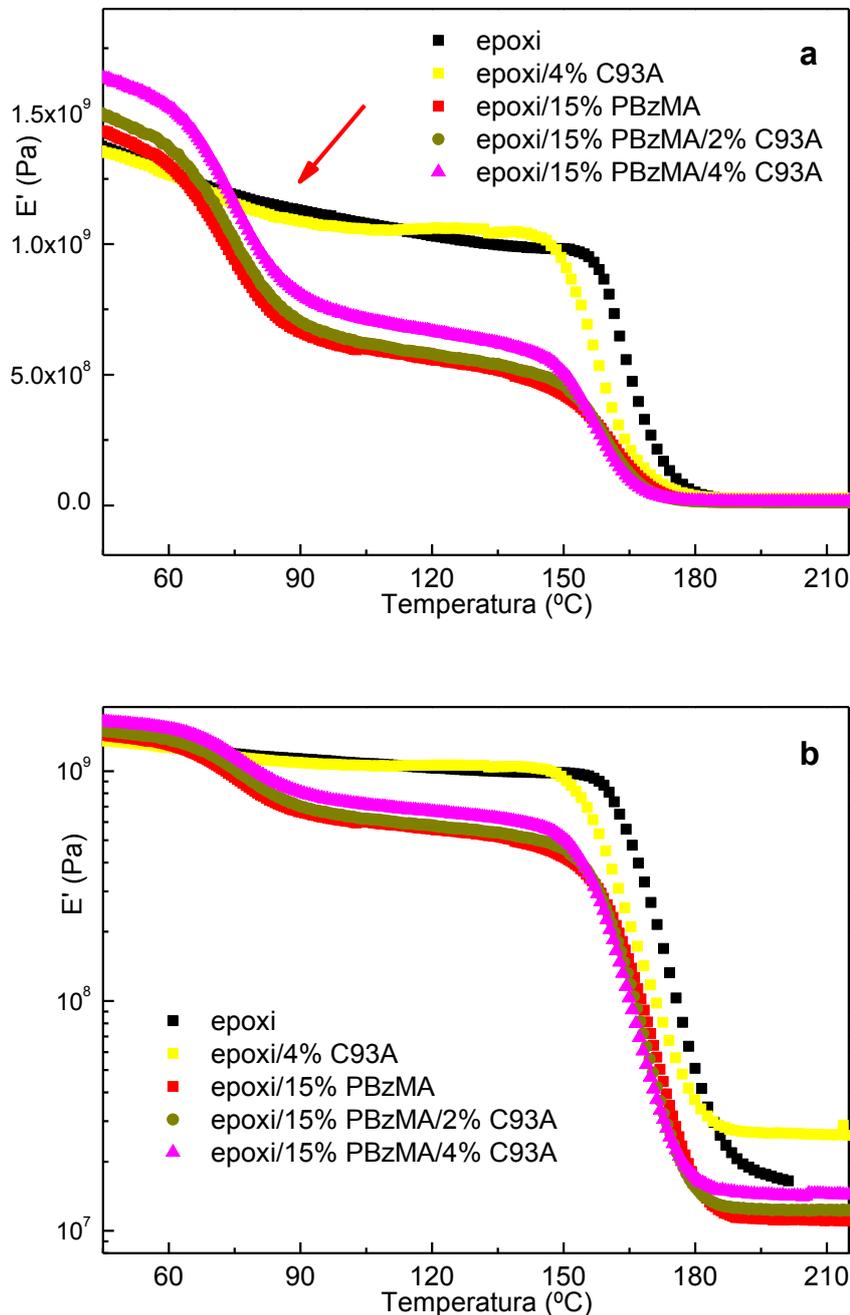


Figura 7.31: Variación de E' con la temperatura para el termoestable epoxi puro, epoxi/4% C93A, y los sistemas con un 15% de PBzMA, en escala lineal y logarítmica. La flecha marca la relajación α de la fase PBzMA.

Tabla 7.5: Valores de E' para el termoestable epoxi puro, epoxi/C93A, epoxi/PBzMA y epoxi/PBzMA/C93A a varias temperaturas.

% PBzMA - % C93A	$E' \cdot 10^9$ (Pa)	$E' \cdot 10^9$ (Pa)	$E' \cdot 10^7$ (Pa)
	50°C	120°C	200°C
0 - 0	1.28	0.98	2.26
0 - 2	1.30	1.04	2.40
0 - 4	1.33	1.06	2.66
5 - 0	1.37	1.01	1.64
5 - 2	1.65	1.20	2.05
5 - 4	1.51	1.17	2.43
10 - 0	1.37	1.07	1.44
10 - 2	1.49	1.01	1.50
10 - 4	1.53	1.02	1.75
15 - 0	1.40	0.56	1.11
15 - 2	1.46	0.58	1.24
15 - 4	1.61	0.66	1.43

Las Figuras 7.32-7.33 representan los valores de E' a 50°C y 120°C. En la Figura 7.32 se observa que los valores de E' aumentan ligeramente con el aumento de PBzMA. A 50°C las dos fases se encuentran en estado vítreo, es decir, a una temperatura por debajo de su T_g . El valor de E' del PBzMA es superior al del termoestable epoxi ($\sim 1.7 \cdot 10^9$ Pa) [Prolongo 2010 (b)], por lo que este aumento, aunque discreto, era esperado. A esta temperatura el movimiento de las cadenas se encuentra impedido y las distintas morfologías existentes en los sistemas parecen no tener un efecto relevante sobre E' . Los sistemas que contienen organoarcilla presentan valores de módulo de almacenamiento superiores a los de los sistemas sin reforzar con el silicato como se ha visto en capítulos anteriores.

La Figura 7.33 representa los valores de E' a 120°C. A esta temperatura el PBzMA se encuentra 40°C por encima de su T_g ($T_{gPBzMA} \sim 81^\circ\text{C}$), es decir, se encuentra en estado elastomérico con un valor de $E' \sim 10^6$ Pa, mientras que la fase epoxi se encuentra en estado vítreo ($E' \sim 10^9$ Pa), pues está a una temperatura aún por debajo de su T_g . En la Figura 7.33 se observan valores de E' aproximadamente constantes con el aumento de PBzMA hasta composiciones del 10%, donde la morfología es nodular o

mayoritariamente nodular, y aunque el PBzMA se encuentra en estado elastomérico, la matriz epoxídica (en estado vítreo) mantiene los valores de E' . Para un 15% de PBzMA se produce una bajada pronunciada del módulo de almacenamiento, cuando la morfología es mayoritariamente invertida. A esta temperatura la presencia de arcilla sólo aumenta E' para un 5% de PBzMA, a partir del 10% PBzMA, este efecto desaparece, lo que puede correlacionarse con la presencia de fases con morfología invertida en la que la matriz está formada por PBzMA donde no hay arcilla.

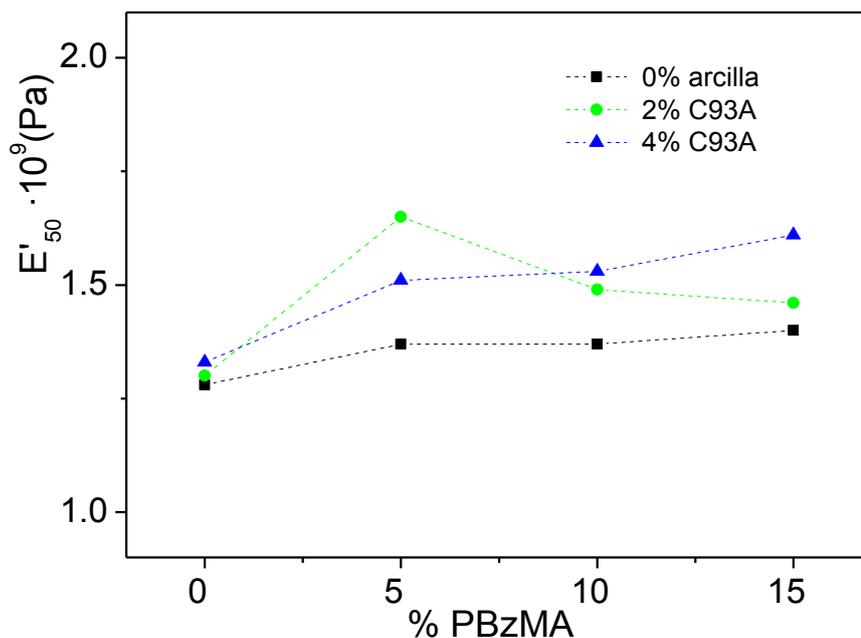


Figura 7.32: Variación de E' con el contenido de PBzMA a 50°C.

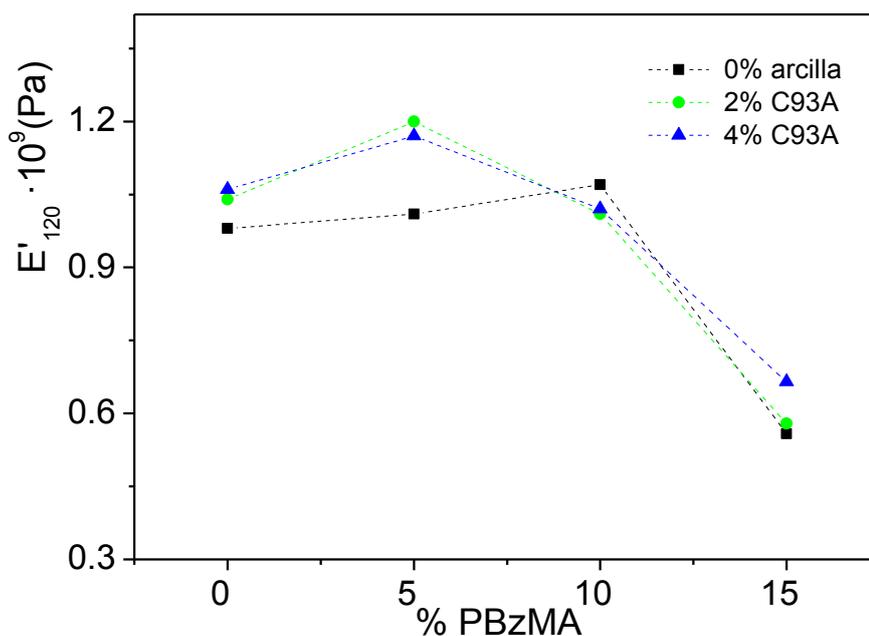


Figura 7.33: Variación de E' con el contenido de PBzMA a 120°C.

La Figura 7.34 evalúa la variación de E' con el contenido de PBzMA a 200°C, donde ambas fases están por encima de su T_g . A esta temperatura la fase rica en epoxi se encuentra en estado elastomérico, con un valor de E' de $\sim 2.2 \cdot 10^7$, mientras que el termoplástico se encuentra 120°C por encima de su T_g y su estado es de líquido viscoso, por lo que E' disminuye significativamente con el aumento del contenido de PBzMA. Como en casos anteriores, los sistemas que contienen organoarcilla poseen valores de E' superiores a los de los sistemas sin reforzar.

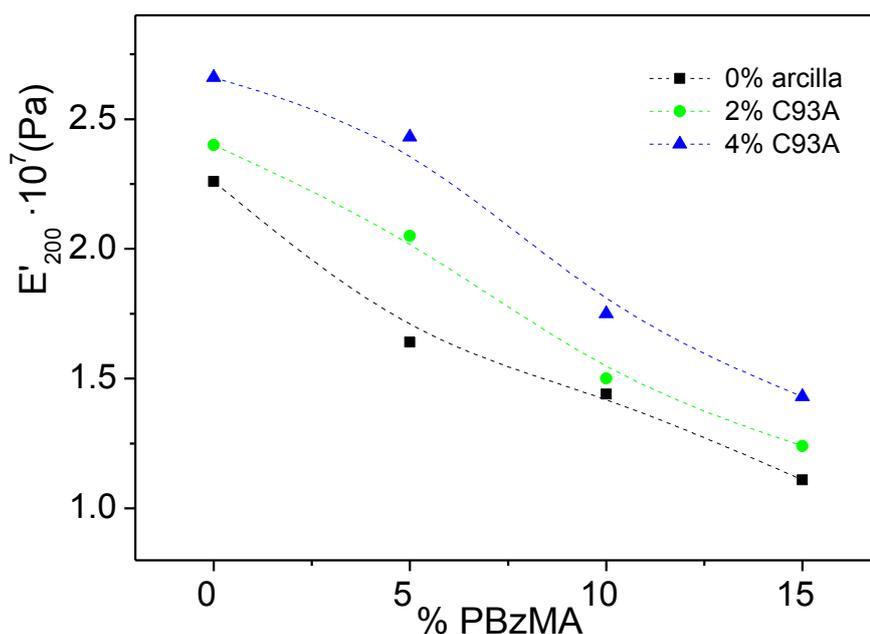


Figura 7.34: Variación de E' con el contenido de PBzMA a 200°C.

7.4. Ensayos de tracción uniaxial de sistemas epoxi/PBzMA y epoxi/PBzMA/C93A

Las propiedades mecánicas de los sistemas modificados con PBzMA han sido evaluadas a través de la realización de ensayos de tracción uniaxial. Se pretende con ello estudiar el efecto de la adición y contenido de la fase termoplástica en la red epoxídica en dichas propiedades. También es de interés analizar la influencia que ejercen de forma conjunta la presencia de PBzMA y de organoarcilla.

Ha de señalarse que la preparación de probetas de los sistemas ternarios entraña una elevada dificultad experimental por la alta viscosidad del medio. Es por ello que han sido preparados sistemas ternarios con un solo porcentaje de organoarcilla, en concreto un 4% de C93A.

Las Figuras 7.35-7.37 muestran las curvas tensión-deformación de los sistemas binarios y ternarios. En ellas se representa para cada sistema la probeta que más se ajusta al valor medio del conjunto medido. La Tabla 7.6 recoge los valores medios de las propiedades mecánicas de los sistemas estudiados junto con la desviación obtenida. Las Figuras 7.38 y 7.39 muestran la variación de las propiedades mecánicas en función de la presencia de organoarcilla y de termoplástico.

Cabe resaltar que las curvas tensión-deformación de los sistemas que contienen 15% PBzMA (Figura 7.37) son muy diferentes a las demás. En concreto la curva de epoxi/15% PBzMA experimenta un cambio brusco de pendiente cuando la tensión es sólo de ~ 20 MPa, a partir de ese punto la probeta sigue aumentando su deformación pero la tensión lo hace en menor extensión. Este comportamiento es similar al de polímeros termoplásticos cuando se encuentran a una temperatura cercana a la T_g (baja tensión y alta deformación de rotura) [Riande 2000]. En este sistema con un 15% de PBzMA, en el que la morfología es mayoritariamente invertida, el PBzMA se encuentra $\sim 60^\circ\text{C}$ por debajo de su T_g , por ello la rotura se produce a deformaciones pequeñas ($\sim 3\%$). Sin embargo, al añadir C93A al sistema, ya no se observó tal comportamiento, y la tenacidad de las probetas disminuyó notablemente.

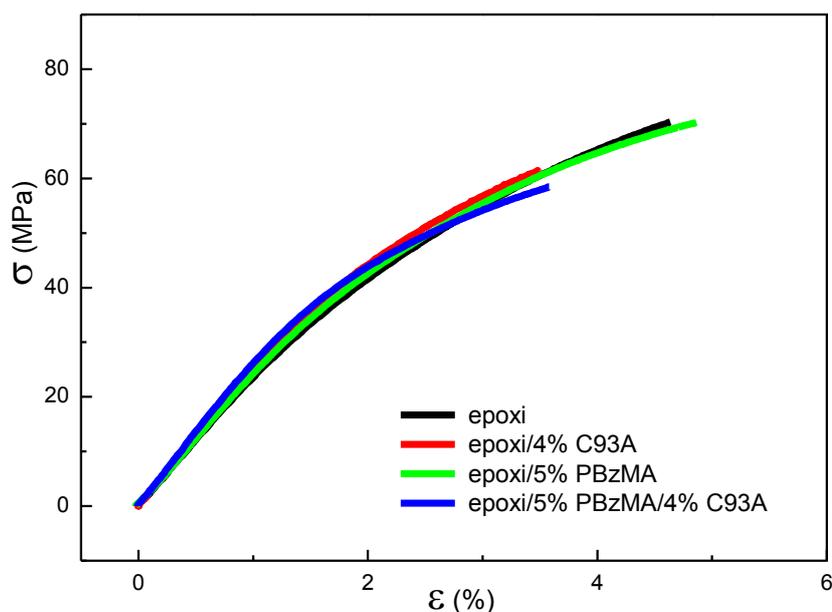


Figura 7.35: Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro, epoxi/4%C93A, y los sistemas con un 5% de PBzMA.

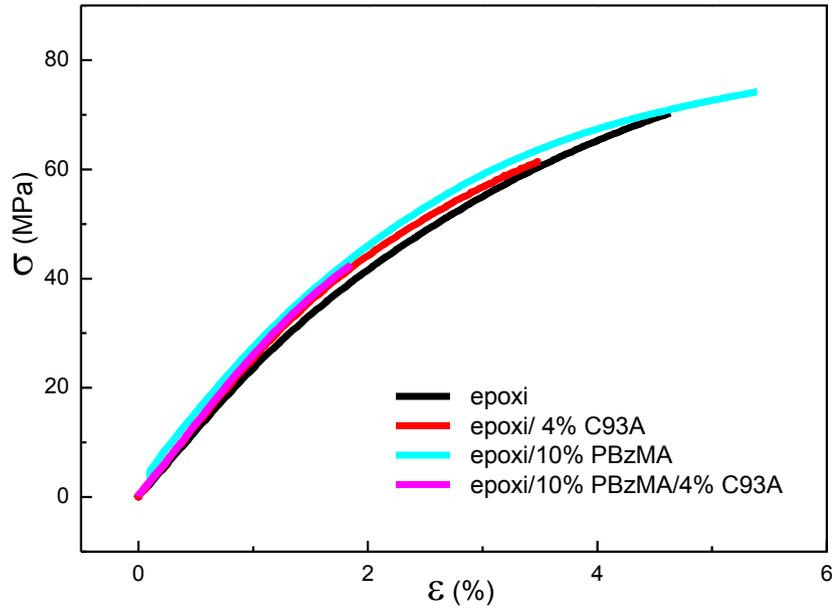


Figura 7.36: Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro, epoxi/4%C93A, y los sistemas con un 10% de PBzMA.

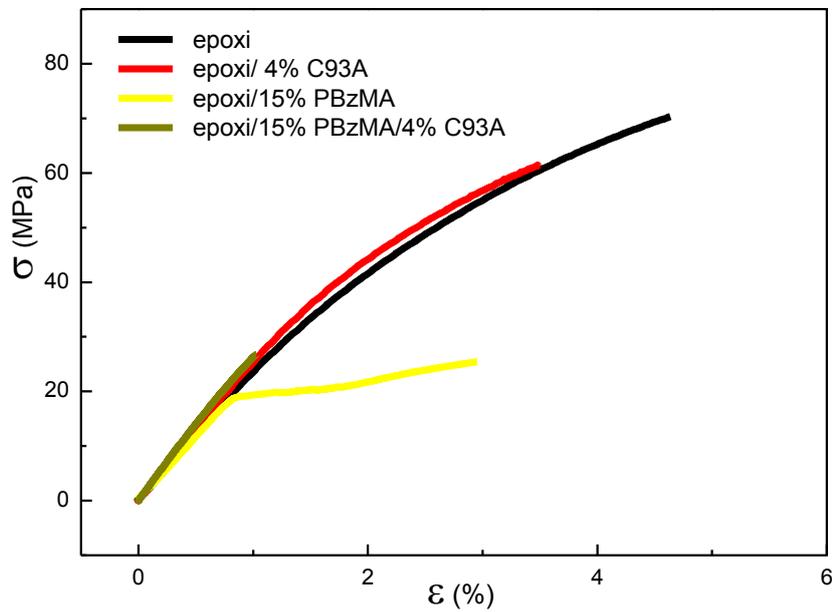


Figura 7.37: Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro, epoxi/4%C93A, y los sistemas con un 15% de PBzMA.

Tabla 7.6: Propiedades mecánicas a temperatura ambiente para termoestable epoxi puro epoxi/4%C93A, y los sistemas con 5%, 10% y 15% de PBzMA.

% PBzMA - % C93A	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación en la fractura (%)	Área bajo la curva (MJ·m ⁻³)
0 - 0	2.5 ± 0.1	69 ± 2	4.4 ± 0.4	1.82 ± 0.21
0 - 4	2.7 ± 0.1	62 ± 3	3.5 ± 0.3	1.32 ± 0.15
5 - 0	2.6 ± 0.1	70 ± 3	5.0 ± 0.4	2.23 ± 0.27
5 - 4	2.9 ± 0.2	57 ± 5	3.3 ± 0.6	1.29 ± 0.23
10 - 0	2.6 ± 0.2	68 ± 8	4.7 ± 1.3	2.08 ± 0.96
10 - 4	2.7 ± 0.3	49 ± 11	2.5 ± 1.1	0.40 ± 0.04
15 - 0	2.5 ± 0.1	27 ± 1	3.0 ± 0.2	0.59 ± 0.05
15 - 4	2.8 ± 0.2	28 ± 2	1.1 ± 0.1	0.17 ± 0.03

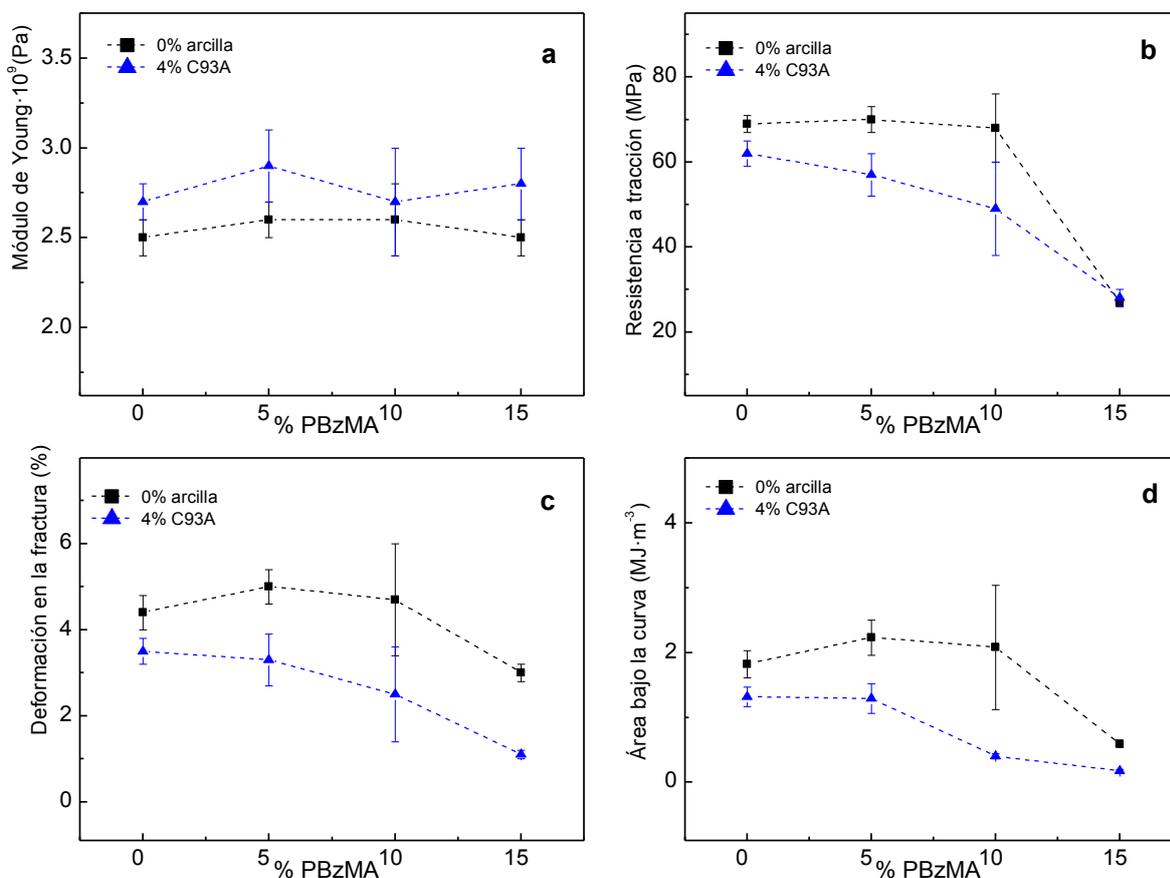


Figura 7.38: Propiedades mecánicas para el termoestable epoxi puro, epoxi/4%C93A, y los sistemas con un 5%, 10% y 15% de PBzMA.

Los valores obtenidos de módulo elástico (Tabla 7.6) muestran que éstos aumentan en todos los casos con la adición de organoarcilla, tanto en el sistema sin modificar con termoplástico (como se ha visto en capítulos anteriores), como para cualquier composición de PBzMA. Este aumento de módulo es en cualquier caso discreto (~10%), ya que las resinas epoxi de alta T_g muestran mejoras moderadas en su rigidez [Wang 2006]. Los valores del módulo elástico permanecen aproximadamente constantes con el aumento del contenido de PBzMA, como se observaba en los valores de E' en estado vítreo obtenidos por DMTA (Tabla 7.5 y Figura 7.32), el PBzMA tiene poca influencia en el módulo del sistema.

En cuanto al efecto del contenido de PBzMA en la resistencia a tracción de los sistemas binarios (Figuras 7.38-7.39), se observa que para un 5% y 10% de termoplástico, la resistencia es semejante a la del termoestable epoxídico puro. Sin embargo, para un 15% de PBzMA se produce una bajada pronunciada de la resistencia, que puede estar relacionada, por un lado, con el aumento de la viscosidad de la mezcla y por tanto de defectos, y por otro lado, con el cambio de morfología donde predomina la fase invertida (donde la matriz es PBzMA). En los sistemas ternarios, la resistencia a tracción experimenta un descenso progresivo con el aumento del contenido de PBzMA. La adición de organoarcilla disminuye la resistencia respecto al sistema sin reforzar excepto para el 15% de PBzMA, donde la matriz es mayoritariamente PBzMA y la organoarcilla se queda en la fase epoxi. La bajada en la resistencia provocada por la organoarcilla se ha discutido en los capítulos 4 y 5, dicho descenso está relacionado con la aparición de defectos en el material al añadir el refuerzo al sistema. La presencia de tactoides en la estructura del material puede actuar como puntos de concentración de tensiones donde pueden iniciarse las grietas.

La deformación en la fractura muestra un comportamiento similar al de la resistencia (Figuras 7.38-7.39). La presencia de organoarcilla produce un descenso de la ductilidad en cada sistema. En los sistemas ternarios el descenso de ductilidad se produce de manera gradual con el aumento de PBzMA. Por otro lado, la adición del 5% y 10% de PBzMA sin C93A (sistemas binarios), mantiene la ductilidad en valores semejantes al del termoestable epoxi puro teniendo en cuenta los márgenes de error, sin embargo, la adición de un 15% de PBzMA produce un descenso relacionado con el cambio de morfología.

Por último, la tenacidad evaluada como el área bajo la curva tensión-deformación, depende de la resistencia y la ductilidad, de manera que presenta un comportamiento similar a las anteriores: mientras que los sistemas ternarios muestran un descenso progresivo de la tenacidad con el aumento de PBzMA, y siempre con valores menores que los sistemas binarios epoxi/PBzMA, estos últimos experimentan un descenso en la tenacidad sólo cuando el termoplástico es añadido en un 15% (Figuras 7.38-7.39).

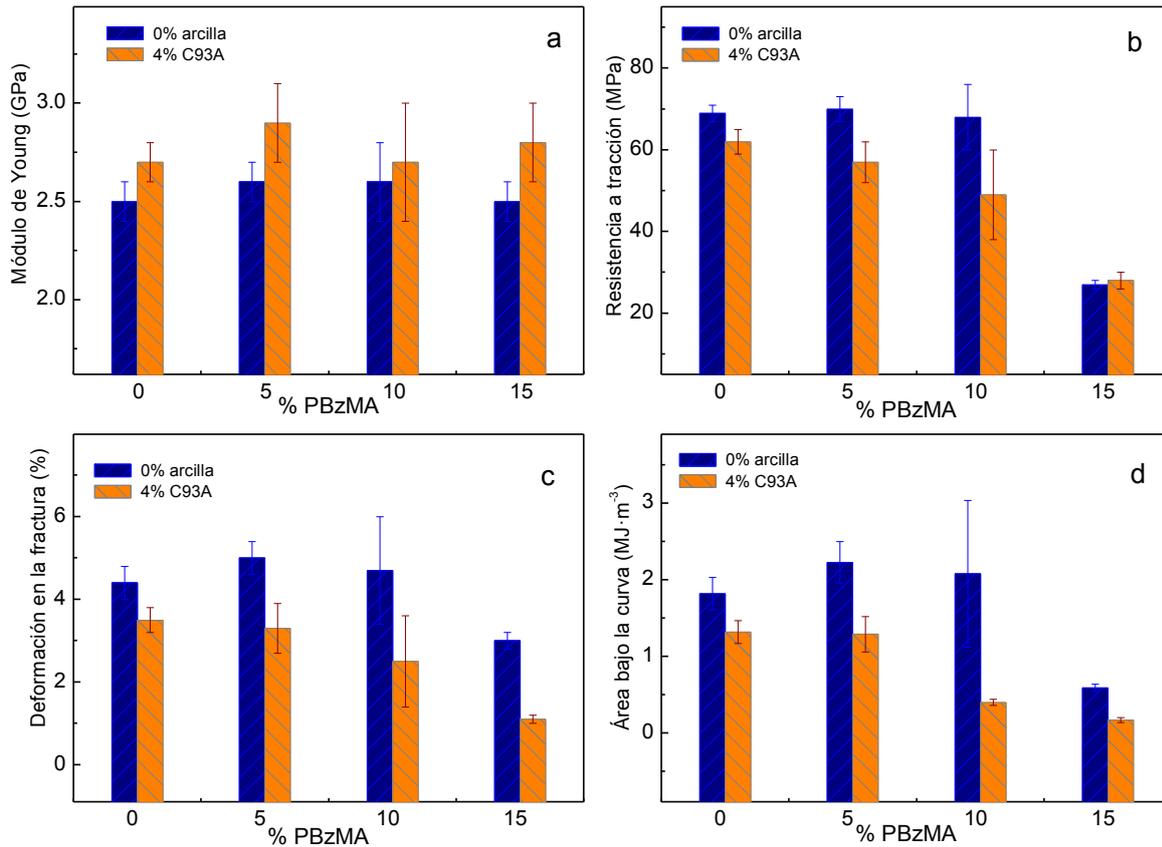


Figura 7.39: Diagrama de barras de las propiedades mecánicas para el termoestable epoxi puro, epoxi/4%C93A, y los sistemas con un 5%, 10% y 15% de PBzMA.

Como conclusión puede decirse que los sistemas binarios (epoxi/PBzMA) con morfología nodular mantienen aproximadamente constantes las propiedades mecánicas respecto del termoestable epoxi puro. En los sistemas ternarios con morfología nodular se observan mejoras en el módulo elástico, pero disminución de la resistencia, ductilidad y tenacidad respecto a los sistemas binarios. En ambos sistemas la presencia de PBzMA disminuye ligeramente la T_g de la fase epoxi, así como E' en estado elastomérico. Los sistemas tanto binarios como ternarios con morfología combinada con predominio de fase invertida (15% PBzMA) presentan las peores propiedades mecánicas y térmicas, por lo que puede afirmarse que la morfología del sistema es determinante en las propiedades térmicas y mecánicas del material.

Modificación de las organoarcillas con un agente silano. Estudio del envejecimiento hidrotérmico de nanocompuestos epoxi/organoarcilla y epoxi/organoarcilla/silano

En capítulos anteriores se han estudiado las propiedades térmicas y mecánicas de nanocompuestos con diferente estructura y morfología. Durante la preparación de los mismos se ha pretendido comparar las propiedades nanocompuestos con estructura exfoliada e intercalada.

El empleo de la organoarcilla Nanomer I.30E como refuerzo ha conducido a materiales de estructura exfoliada, a diferencia del resto de silicatos empleados, las Cloisitas C93A, C30B, C10A, C15A, C20A (ver apartado 4.2), que conducen a nanocompuestos de estructura intercalada. Sin embargo, el hecho de presentar estructura exfoliada los nanocompuestos epoxi/I.30E no se refleja en una mejora global de todas sus propiedades mecánicas. A pesar de presentar aumentos significativamente superiores de módulo elástico en estado elastomérico, no se obtiene una mejora de la ductilidad, tenacidad, resistencia a la tracción (ver apartado 4.3.2 y 4.4) respecto al resto de nanocompuestos. Esto puede ser debido a dos factores. Por un lado, como se ha dicho, se obtiene una estructura preferentemente exfoliada, pero el estudio morfológico revela la presencia de tactoides de arcilla donde las láminas de silicato conservan su ordenación paralela (ver apartado 4.2.2), si bien es cierto que la separación entre ellas es mayor que en los demás nanocompuestos. Es decir, no se alcanza una estructura totalmente exfoliada en la que las láminas de arcilla se encuentren totalmente dispersas en la matriz de manera individual y de forma homogénea. Por otro lado es posible atribuir estos resultados a una mala interacción interfacial entre la lámina de silicato y la matriz polimérica.

La modificación de la superficie de las nanoarcillas con moléculas orgánicas capaces de unirse mediante enlaces covalentes a las láminas del silicato y a la matriz epoxídica, supone una estrategia para mejorar la interfase matriz-refuerzo. Para ello se emplean alcoxi silanos, que tras hidrolizarse reaccionan con los grupos hidroxilo presentes en la superficie de las láminas del silicato quedando unidos covalentemente [Herrera 2004, Shanmugharaj 2006]. La silanización puede realizarse también con los OH del interior de las galerías, de manera que puede aumentarse la distancia interlaminar del silicato [Herrera 2004, Di Gianni 2008]. Es necesario que el silano contenga grupos reactivos capaces de reaccionar con la matriz para conseguir que las láminas de arcilla queden unidas covalentemente a la matriz [Di Gianni 2008]. Son varios los estudios publicados en los que mediante silanización, se modifican arcillas de tipo caolinita, laponita o montmorillonita [Gültek 2002, Herrera 2004, Shanmughraj 2006, Herrera 2006, Wang 2006, Ha 2007, Di Gianni 2008, Wang 2008, Park 2009, De la Orden 2010, Shanmugharaj 2012], y en algunos de estos trabajos se utilizan estas arcillas silanizadas como refuerzo de matrices epoxi [Wang 2006, Ha 2007, Di Gianni 2008]. Sin embargo son escasos los trabajos en los que se silanicen arcillas previamente modificadas orgánicamente con cationes orgánicos [Wang 2006].

En este trabajo, con el fin de mejorar la interfase matriz-refuerzo, se han modificado las organoarcillas C30B e I.30E con un agente silano que contiene grupos epoxi y se han preparado con ellas nanocompuestos. (Figura 3.3). Esta modificación se detalla en el apartado 3.2.4. Posteriormente los nanocompuestos se han caracterizado térmica y mecánicamente, para estudiar la influencia que dicho refuerzo tiene sobre las propiedades de los nanocompuestos, estos resultados se analizan en este capítulo.

Por otro lado, conocida la tendencia de los materiales de base epoxi a la absorción de agua, ha parecido interesante evaluar este fenómeno teniendo en cuenta la presencia de un silicato laminar disperso en la matriz epoxi. Las láminas de arcilla dispersas en la matriz del nanocompuesto pueden suponer un camino tortuoso que dificulta la difusión del agua. Por tanto, se ha llevado a cabo un estudio del envejecimiento hidrotérmico tanto del termoestable epoxídico puro como de los nanocompuestos, estos últimos reforzados con las arcillas orgánicamente modificadas (C30B e I.30E) y con estas arcillas silanizadas.

8.1. Modificación de la organoarcilla con agente silano. Caracterización y estudio de los nanocompuestos

Los sistemas objeto de estudio son los nanocompuestos reforzados con un 6% de las organoarcillas C30B e I.30E, pues poseen respectivamente los dos tipos de morfologías obtenidas previamente, intercalada y preferentemente exfoliada. Han sido añadidas dos cantidades del agente silano, un 2% y un 8%. Como se ha dicho, su preparación se describe en el apartado 3.2.4. Los nanocompuestos obtenidos modificados con un agente silano han sido caracterizados térmica y mecánicamente mediante las técnicas DSC, DMTA y máquina universal de ensayos. Además se ha estudiado su estructura mediante DRX. Los resultados obtenidos se han comparado con los respectivos nanocompuestos sin modificar con el agente silano y con el termoestable epoxídico puro, y serán detallados en esta sección.

8.1.1. Difracción de rayos X de los sistemas modificados con silano

Se ha llevado a cabo el estudio de la estructura de los nanocompuestos modificados con agente silano a través de difracción de rayos X (WAXD) con el objetivo de estudiar si la modificación ejerce alguna influencia sobre la estructura del nanocompuesto, además de compararla con los correspondientes nanocompuestos sin modificar. Los difractogramas obtenidos para los sistemas que poseen la organoarcilla C30B se muestran en la Figura 8.1 y los difractogramas de los sistemas con I.30E en la Figura

8.2, tanto sin silano como con un 2% y un 8% de silano. Además, los valores obtenidos de los difractogramas de distancia interlaminar d_{001} , calculados a través de la Ley de Bragg (ecuación 3.3) se recogen en la Tabla 8.1.

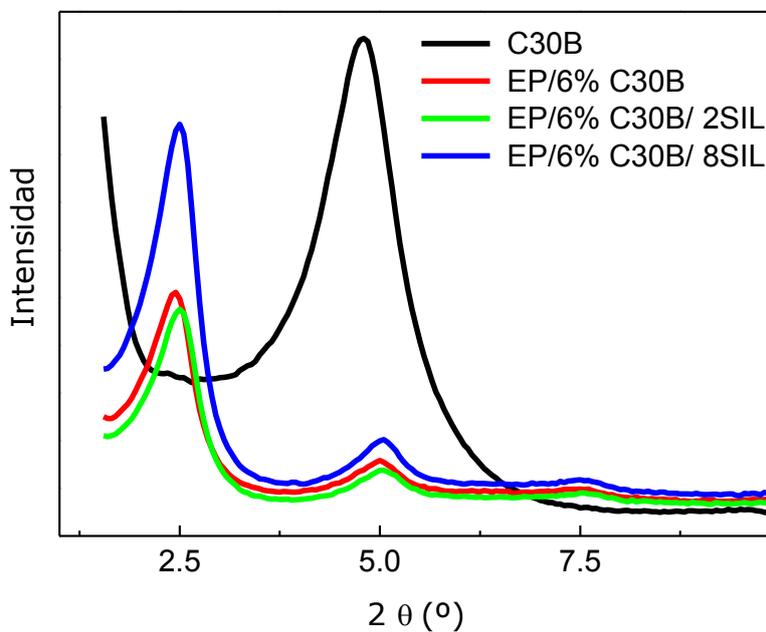


Figura 8.1: Difractogramas WAXD de C30B pura y nanocompuestos conteniendo un 6% de C30B, 6% de C30B/2% silano y 6% de C30B/8% silano.

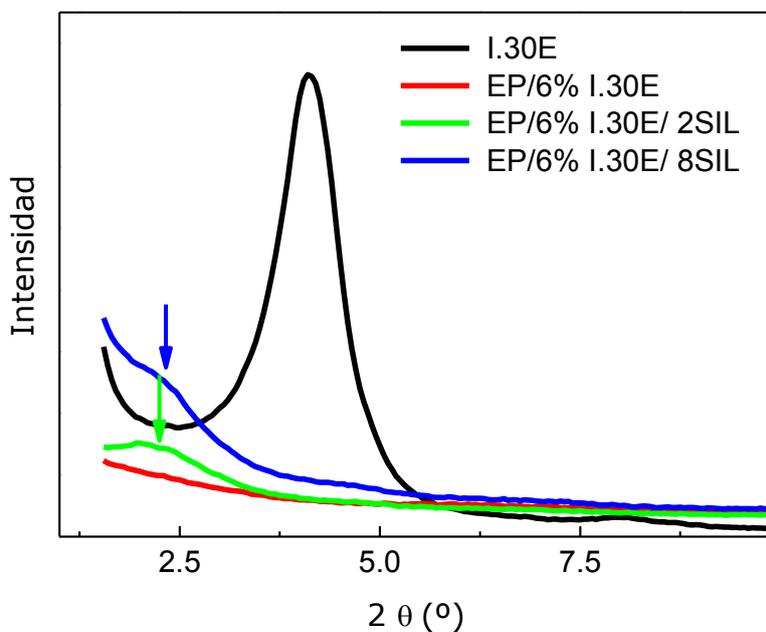


Figura 8.2: Difractogramas WAXD de I.30E pura y nanocompuestos conteniendo un 6% de I.30E, 6% de I.30E /2% silano y 6% de I.30E /8% silano.

Tabla 8.1: Valores de d_{001} de los nanocompuestos epoxi/C30B y epoxi/l.30E con y sin silano.

silano	d_{001} (nm)	
	Epoxi/6% C30B	Epoxi/6% l.30E
0% silano	3.6	$d_{001} > 6$ nm
2% silano	3.5	3.6
8% silano	3.5	3.8

Como puede verse en la Figura 8.1, la adición de agente silano (tanto un 2% como un 8%) al nanocompuesto reforzado con C30B no cambia su estructura, pues se siguen obteniendo picos de difracción a valores de $2\theta \sim 2.5^\circ$, que evidencian una separación de las láminas de organoarcilla propias de una estructura intercalada, en concreto de 3.5 nm, como se recoge en la Tabla 8.1.

En el caso de los sistemas epoxi/l.30E, la ausencia de pico de difracción indica una separación de láminas superior a 6nm, como puede verse en la Figura 8.2, propia de una estructura exfoliada. Sin embargo, la modificación de la organoarcilla l.30E con el agente silano, tanto añadiendo un 2% como un 8%, hace que los nanocompuestos correspondientes muestren un pico de difracción. Esto significa que la exfoliación que se había alcanzado para el sistema epoxi/l.30E no se ha producido al modificar el organosilicato, permaneciendo las láminas de arcilla con una orientación paralela y una distancia interlaminar de 3.6-3.8 nm. Cabe señalar que los picos de difracción de las muestras epoxi/l.30E/Silano son anchos y menos pronunciados, lo que puede indicar que la silanización no se ha producido de manera homogénea por lo que la situación mostrada en la Figura 8.3 no tiene por qué afectar por igual a todos los tactoides. Puede observarse en la Tabla 8.1 que la distancia interlaminar d_{001} para epoxi/l.30E/8SIL es ligeramente superior a la del sistema epoxi/l.30E/2SIL.

La pérdida de la exfoliación en la estructura del nanocompuesto puede ser justificada por la estructura molecular del agente silano (ver Figura 3.3). La presencia de grupos laterales trimetoxisilano puede llevar al anclaje entre sí de las láminas de silicato debido a la reacción de los grupos metoxi de una misma molécula de silano a diferentes láminas de la organoarcilla, provocando así que permanezcan unidas e impidiendo su dispersión, como se muestra a modo de ejemplo en la Figura 8.3 [Di Gianni 2008].

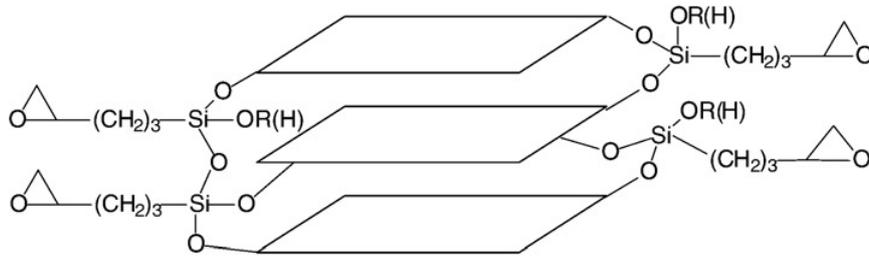


Figura 8.3: Esquema de grupos metoxi de una molécula de agente silano anclada a diferentes láminas de silicato [Di Gianni 2008].

8.1.2. Caracterización de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla/silano por DSC

Se ha estudiado por DSC la reacción de curado de los nanocompuestos epoxi/arcilla/silano así como los nanocompuestos sin silanizar, con el fin de hacer un estudio comparativo y evaluar el efecto de la adición de este modificador en la reacción de curado y en la T_g de los nanocompuestos. Para ello se han realizado barridos en temperatura (apartado 3.3.1) obteniéndose los termogramas que se muestran en las Figuras 8.4 y 8.5. La Tabla 8.2 recoge los resultados obtenidos en dichos termogramas.

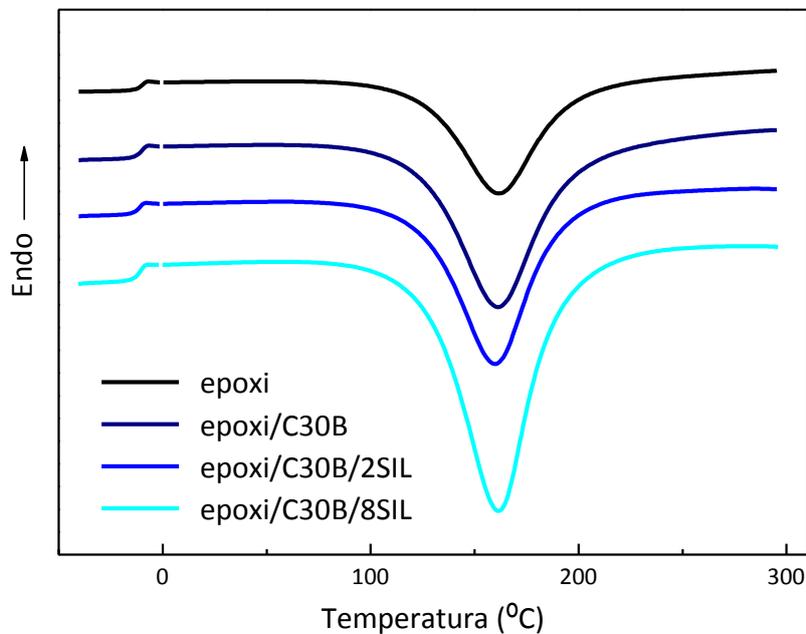


Figura 8.4: Termogramas de DSC de las dispersiones epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL y epoxi/C30B/8SIL.

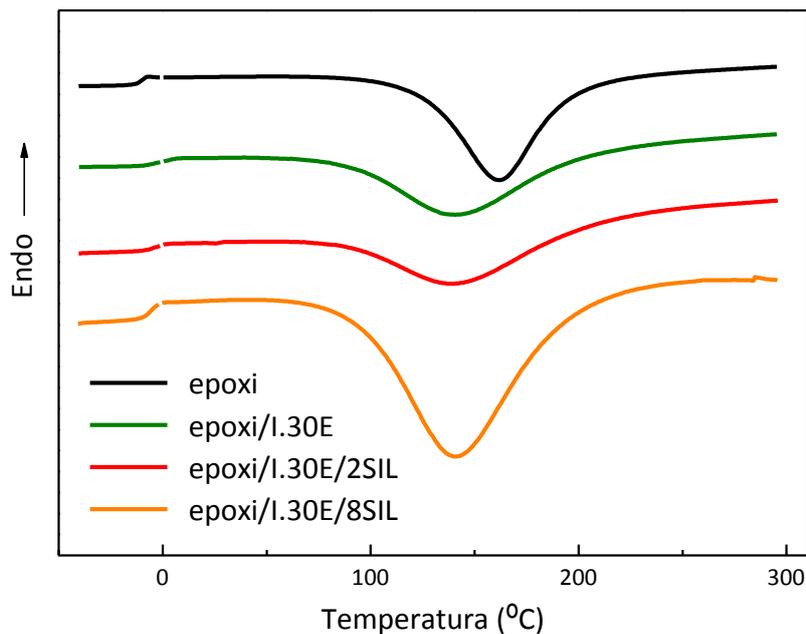


Figura 8.5: Termogramas de DSC de las dispersiones epoxi/l.30E, epoxi/l.30E/2SIL y epoxi/l.30E/8SIL.

Tabla 8.2: Valores de T_g^0 , T_{pico} , $-\Delta H$ (referido a gramos de epoxi: DGEBA-DDM) y T_g del material curado en régimen dinámico por DSC para las dispersiones DGEBA-DDM/organoarcilla con un 6% en peso de C30B e l.30E, y con un 2% y 8% de agente silano.

Nanocompuesto	T_g^0 * (°C)	T_{pico} * (°C)	$-\Delta H$ ** (J·g ⁻¹ epoxi)	T_g (°C)*	
				2º Barrido	3º Barrido
Epoxi puro	-12	163	428	155	156
Epoxi/C30B	-11	161	425	149	151
Epoxi/C30B/2SIL	-12	160	435	133	134
Epoxi/C30B/8SIL	-11	161	426	139	141
Epoxi/l.30E	-1	141	395	139	139
Epoxi/l.30E/2SIL	-4	141	379	140	139
Epoxi/l.30E/8SIL	-6	141	382	133	136

*± 0.5 °C **± 15 J·g⁻¹

Como puede verse en la Tabla 8.2, la T_g^0 de epoxi/C30B es menor que la de epoxi/l.30E. Como se comentó en el capítulo 4, en el sistema epoxi/l.30E pueden

existir buenas interacciones entre la resina sin curar y la organoarcilla, sin descartar que haya reaccionado alguna fracción de DGEBA durante la preparación por el efecto catalítico provocado por la arcilla I.30E.

La presencia de agente silano no modifica sensiblemente el valor de T_g^0 en el sistema epoxi/C30B, sin embargo, en el sistema epoxi/I.30E la presencia de silano baja la T_g^0 , esta situación podría explicarse si se tiene en cuenta que la arcilla silanizada se dispersa con mayor dificultad en la mezcla DGEBA-DDM que la arcilla sin silanizar.

El valor de T_{pico} no varía con la adición del agente silano a cada sistema, lo que puede indicar que la presencia del mismo en la organoarcilla no afecta a la cinética de la reacción de curado.

En cuanto a la variación de entalpía, $-\Delta H$, la presencia del agente silano anclado a la organoarcilla parece no tener efectos significativos. Como ya ha sido comentado (apartado 4.1.2), el descenso de la entalpía de reacción para los nanocompuestos que poseen I.30E puede ser atribuida a un efecto más acusado del desequilibrio estequiométrico provocado por el mayor grado de dispersión de la arcilla en estos sistemas.

Para evaluar la T_g de los sistemas estudiados en este apartado, estos fueron caracterizados por DSC tras haber sido curados previamente en la estufa. En todos los termogramas obtenidos se detectó una única T_g y no se observó ningún calor residual de reacción, indicativo de que la reacción de curado se ha completado. Los valores de T_g obtenidos se recogen en la Tabla 8.3 y los correspondientes termogramas se muestran en las Figuras 8.6 y 8.7. Cabe señalar que los valores recogidos en la Tabla 8.3 son diferentes a los valores de T_g mostrados en la Tabla 8.2, pues se han obtenido a través de curados diferentes, en barridos dinámicos para la Tabla 8.2 y en curados isotermos para la Tabla 8.3. Como se ha comentado en el apartado 5.2.2, ambos tipos de curado conducen a resultados diferentes.

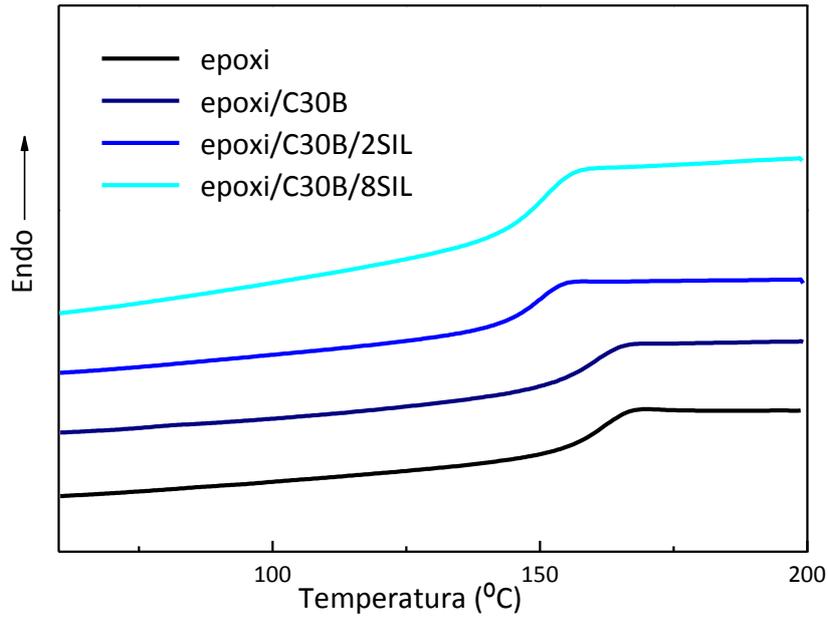


Figura 8.6: Termogramas de DSC del tercer barrido de las dispersiones epoxy/C30B, epoxy/C30B/2SIL y epoxy/C30B/8SIL curadas en horno.

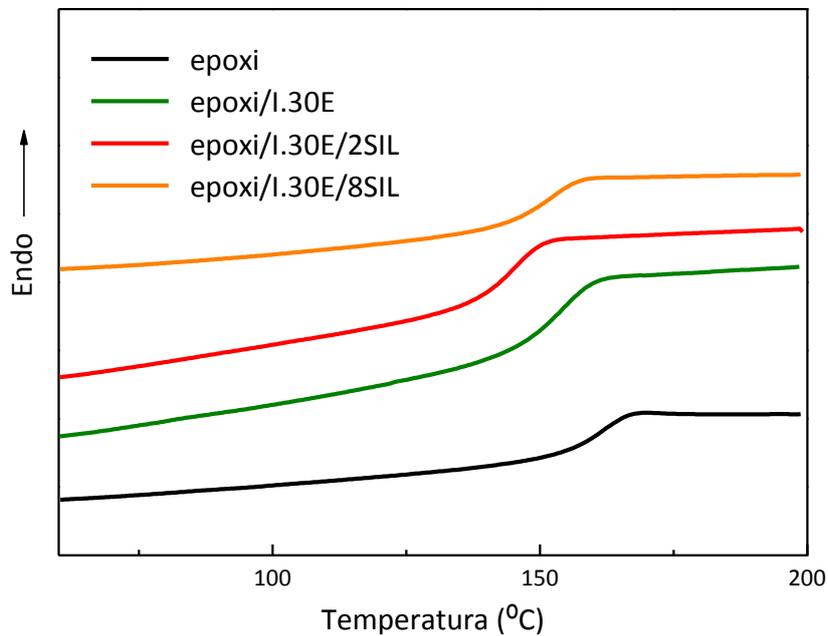


Figura 8.7: Termogramas de DSC del tercer barrido de las dispersiones epoxy/l.30E, epoxy/l.30E/2SIL y epoxy/l.30E/8SIL curadas en horno.

Tabla 8.3: Valores de T_g obtenidos en los barridos de DSC del termoestable epoxi puro y nanocompuestos con y sin silano curados previamente en estufa.

Nanocompuesto	T_g (°C)*		
	1º Barrido	2º Barrido	3º Barrido
Epoxi puro	163	167	168
Epoxi/C30B	151	158	159
Epoxi/C30B/2SIL	140	147	149
Epoxi/C30B/8SIL	142	148	150
Epoxi/I.30E	146	152	153
Epoxi/I.30E/2SIL	145	151	154
Epoxi/I.30E/8SIL	143	150	151

*± 0.5°C

Como ya se ha comentado anteriormente (ver apartado 4.1.3), se esperaría que la presencia de organoarcilla aumentase la T_g , debida a que por una buena interacción con la matriz dificultase el movimiento de las cadenas, sin embargo, la presencia del refuerzo disminuye el valor de la T_g del nanocompuesto respecto del termoestable epoxídico puro debido, por un lado, al efecto plastificante que ejercen las largas cadenas hidrocarbonadas de los cationes orgánicos modificadores, y por otro lado al desequilibrio estequiométrico que provoca la arcilla en la etapa de intercalación. Este descenso se ve acentuado cuando el nanocompuesto contiene I.30E, ya que debido a su estructura con una mayor distancia interlaminar provoca un mayor desequilibrio estequiométrico. La presencia del agente silano no hace más que acentuar esta tendencia en la disminución de la T_g , pues es añadida al sistema una molécula orgánica pequeña capaz de plastificar la red epoxídica. Por tanto, puede concluirse que la modificación de la organoarcilla con el agente silano no modifica significativamente el comportamiento térmico de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla.

8.1.3. Estudio dinámico-mecánico de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla/silano

El estudio de las propiedades dinámico-mecánicas de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla-silano se ha llevado a cabo a través de las medidas realizadas por DMTA. Este apartado tiene como objetivo analizar la influencia de la modificación de las organoarcillas C30B e I.30E con el agente silano en las propiedades dinámico-mecánicas de los correspondientes nanocompuestos, y compararlas con los mismos nanocompuestos sin modificar con el agente silano. El estudio se realizará mediante el

análisis de la evolución de la tangente de pérdida, $\tan \delta$, y del módulo de almacenamiento, E' , con la temperatura.

Estudio de la relajación α

En la Figura 8.8 y 8.9 se hayan representadas las curvas de $\tan \delta$ frente a la temperatura a una frecuencia fija de 1Hz para los nanocompuestos reforzados con C30B y con I.30E respectivamente y con agente silano. La Tabla 8.4 recoge los valores de T_g obtenidos como la temperatura del máximo del pico en $\tan \delta$ ($T_{\tan \delta_{\max}}$). Como es conocido estos valores obtenidos por DMTA a 1 Hz son ligeramente superiores a los obtenidos por DSC [Johnsen 2005, Montserrat 2005].

Se puede observar en estas figuras que la presencia de arcilla desplaza el máximo del pico de $\tan \delta$ y por tanto el valor de la T_g asociada hacia valores menores de temperatura respecto del termoestable epoxi puro independientemente de cuál sea el grado de dispersión de la organoarcilla en el nanocompuesto, como ya se había observado en capítulos anteriores (capítulos 4 y 5). La presencia de silano en las organoarcillas no hace más que acentuar esta bajada en los valores de T_g , que varía de 3°C a 6°C como puede verse en la Tabla 8.4. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por DSC (ver Tabla 8.3) y la causa de este comportamiento ha sido ya analizada al discutir dichos resultados.

Puesto que el análisis del módulo de pérdida, E'' , conduce a resultados idénticos a los obtenidos para $\tan \delta$ y proporcionan las mismas conclusiones, en este apartado no serán evaluados.

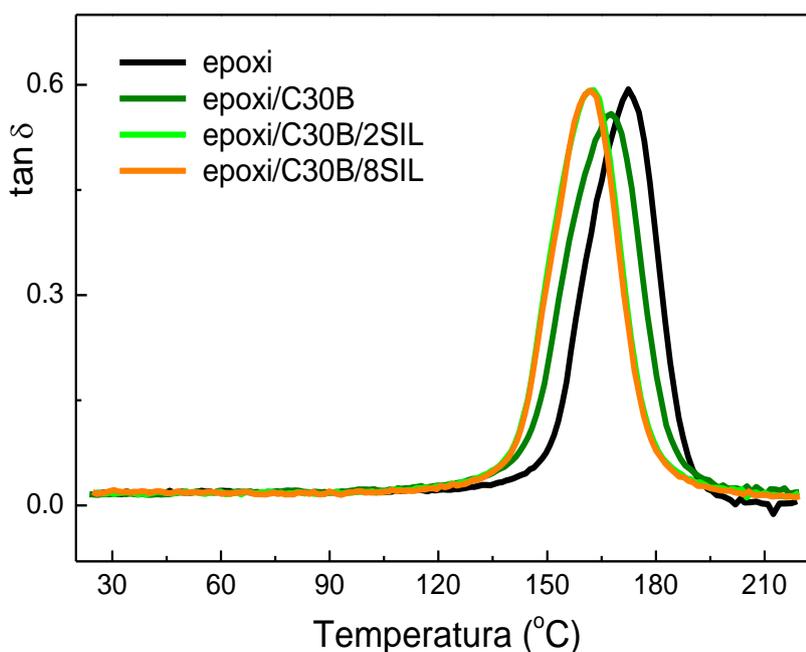


Figura 8.8: Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro, y los nanocompuestos epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL y epoxi/C30B/8SIL.

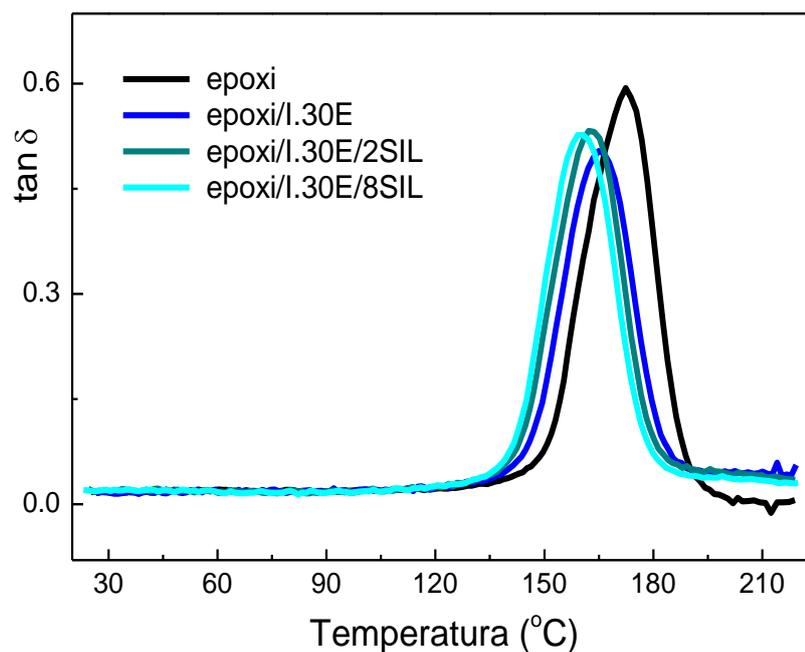


Figura 8.9: Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro, y los nanocompuestos epoxi/l.30E, epoxi/l.30E/2SIL y epoxi/l.30E/8SIL.

Tabla 8.4: Valores de T_g tomadas como el máximo del pico de $\tan \delta$ para el termoestable epoxi puro y para los nanocompuestos epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL, epoxi/C30B/8SIL, epoxi/l.30E, epoxi/l.30E/2SIL y epoxi/l.30E/8SIL.

Nanocompuesto	$T \tan \delta_{max}$ (°C)
Epoxi puro	172
Epoxi/C30B	168
Epoxi/C30B/2SIL	163
Epoxi/C30B/8SIL	162
Epoxi/l.30E	165
Epoxi/l.30E/2SIL	162
Epoxi/l.30E/8SIL	159

Módulo de almacenamiento de los nanocompuestos epoxi/organoarcilla-silano por DMTA

Las Figuras 8.10 y 8.11 muestran la variación de E' en escala lineal y en escala logarítmica con la temperatura para el termoestable epoxi puro y para los nanocompuestos estudiados en esta sección con y sin silano. La Tabla 8.5 recoge los valores de E' en estado vítreo y en estado elastomérico, así como el aumento relativo de E' respecto al termoestable epoxi puro, E'_{NC}/E'_{EP} .

En vista de los resultados obtenidos se puede afirmar que, como cabría esperar, la adición del refuerzo aumenta el valor E' respecto al termoestable epoxídico puro, tanto en estado vítreo como en estado elastomérico, con y sin la presencia de agente silano. Como se ha comentado, las organoarcillas poseen un elevado valor de módulo elástico (~ 180 GPa) además de suponer una restricción al movimiento de las cadenas.

En el caso de los nanocompuestos epoxi/C30B, el refuerzo produce aumentos de E' más discretos que en los nanocompuestos epoxi/I.30E. Este hecho puede ser justificado por la diferente estructura que presentan ambos. Como ya se ha comentado, la estructura principalmente exfoliada de los nanocompuestos con I.30E supone una mejor transferencia de carga por la mejor dispersión de las láminas de arcilla en la matriz epoxi. Es posible también apreciar que, para los dos tipos de nanocompuestos epoxi/C30B y epoxi/I30E el aumento relativo de E' respecto a la red epoxi pura es mucho más significativo en la región de comportamiento elastomérico. Esta situación puede ser debida a dos factores. En primer lugar, la diferencia entre el valor de E' correspondiente a las partículas de arcilla C30B e I30E y el valor de E' de la red epoxi pura es mucho más significativa cuando dicha red se encuentra en estado elastomérico. En segundo lugar las restricciones a los movimientos de las cadenas de polímero se hacen más patentes cuando éstas se encuentran a una temperatura superior a la T_g .

En la región de comportamiento vítreo la adición del agente silano a los sistemas epoxi/organoarcilla, provoca dos comportamientos ligeramente diferentes en función del tipo de refuerzo. Para los nanocompuestos reforzados con C30B el valor de E' aumenta ligeramente lo cual evidencia una tenue mejora de la interacción matriz-refuerzo debida a la presencia del silano. Sin embargo, en los nanocompuestos epoxi/I.30E/silano, el efecto observado es justamente el contrario. El valor de E' se mantiene o bien disminuye cuando el contenido de agente silano alcanza el 8%. Este comportamiento estaría justificado si se tiene en cuenta la disminución del grado de dispersión de la arcilla observada en estos nanocompuestos, lo cual sin duda contrarresta la mejora de la interacción matriz-refuerzo observada en los nanocompuestos epoxi/C30B/silano.

En el estado elastomérico la adición de silano supone un descenso de E' respecto a los valores de E' de los nanocompuestos epoxi/C30B y epoxi/I30E, si bien por las razones antes mencionadas el descenso observado es más patente en el caso de los nanocompuestos epoxi/I30E/SIL.

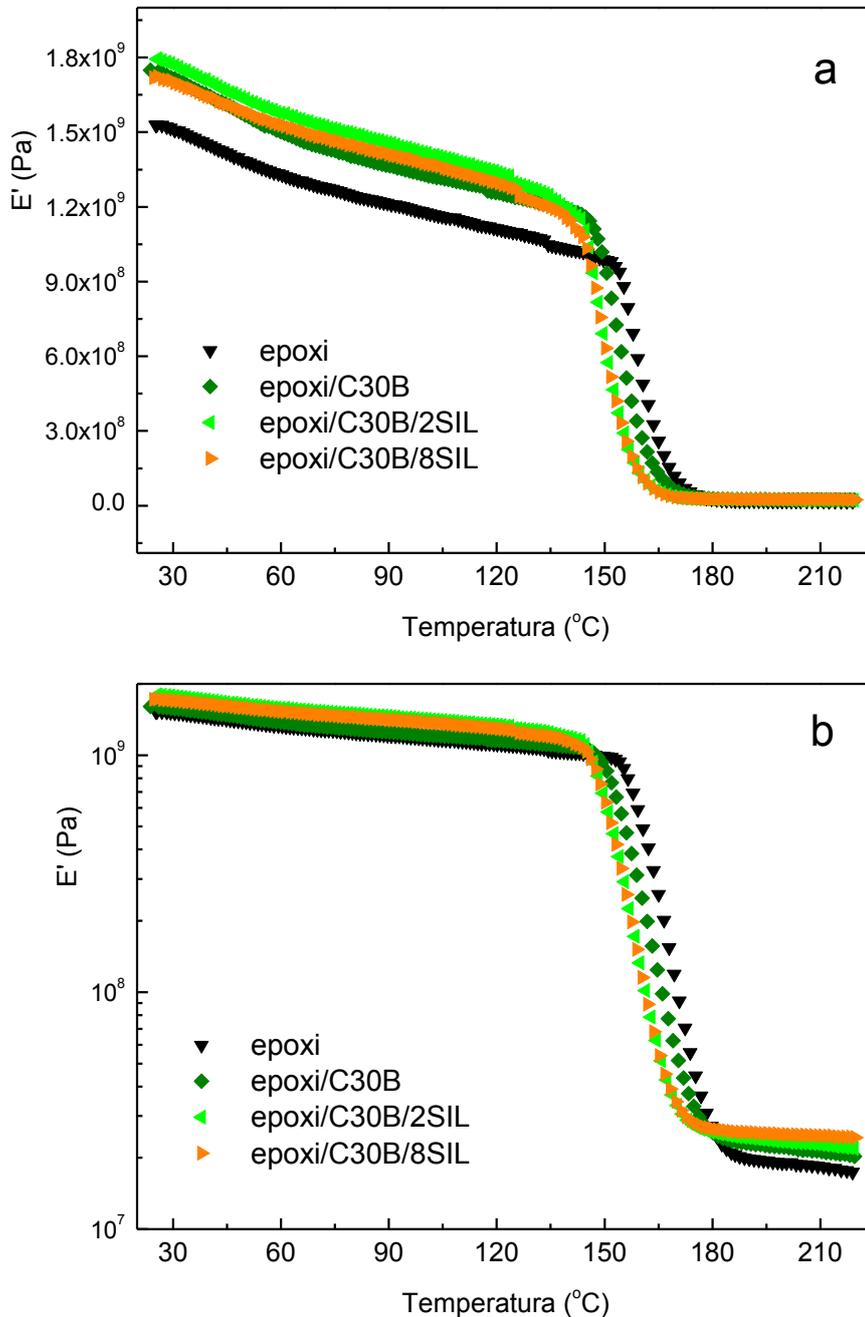


Figura 8.10: Variación de E' con la temperatura para el termoestable epoxi puro, y los nanocompuestos epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL y epoxi/C30B/8SIL en escala lineal (a) y en escala logarítmica (b).

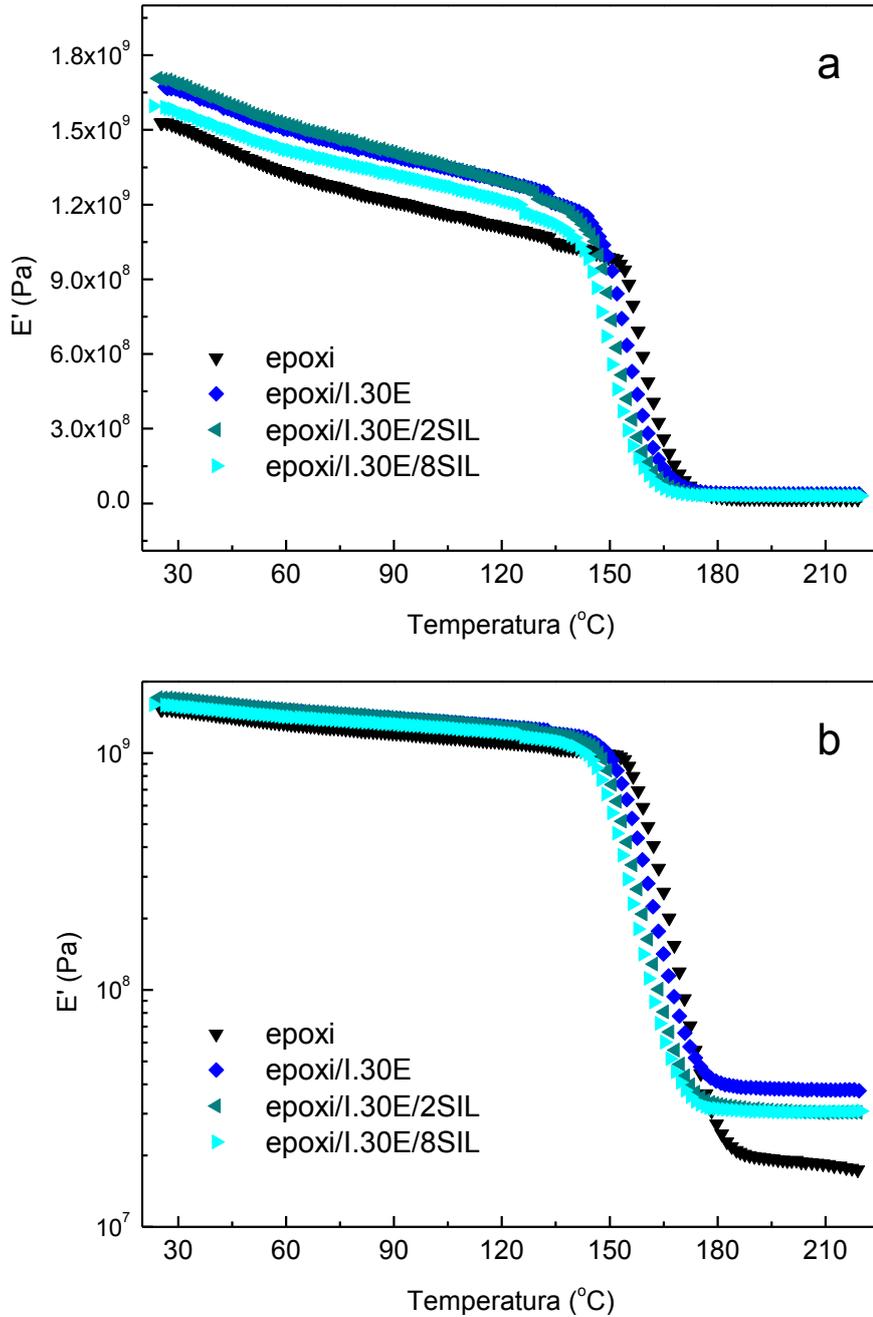


Figura 8.11: Variación de E' con la temperatura para el termoestable epoxi puro, y los nanocompuestos epoxi/l.30E, epoxi/l.30E/2SIL y epoxi/l.30E/8SIL en escala lineal (a) y en escala logarítmica (b).

Tabla 8.5: Valores de E' y de E' nanocompuesto / E' epoxi puro a 80°C (estado vítreo) y a 190°C (estado elastomérico), para el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos epoxi/organoarcilla y epoxi/organoarcilla/silano.

Nanocompuesto	E' (10^9 Pa) (80°C)	E'_{NC}/E'_{EP} (80°C)	E' (10^7 Pa) (190°C)	E'_{NC}/E'_{EP} (190°C)
Epoxi puro	1.25	1	1.98	1
Epoxi/C30B	1.40	1.12	2.63	1.33
Epoxi/C30B/2SIL	1.49	1.19	2.42	1.22
Epoxi/C30B/8SIL	1.45	1.16	2.56	1.29
Epoxi/l.30E	1.42	1.14	3.86	1.95
Epoxi/l.30E/2SIL	1.44	1.15	3.14	1.59
Epoxi/l.30E/8SIL	1.35	1.08	3.07	1.55

8.1.4. Ensayos de tracción uniaxial de nanocompuestos epoxi/organoarcilla/silano

Con el fin de evaluar la influencia de la modificación de las organoarcillas con el agente silano y estudiar si mejora de manera eficaz la interfase matriz-refuerzo, se han realizado ensayos de tracción uniaxial para los sistemas estudiados en este capítulo. La Figura 8.12 muestra las curvas tensión-deformación para el termoestable epoxídico puro y los nanocompuestos epoxi/C30B y epoxi/C30B/SIL, y la Figura 8.13 muestra estas curvas para el termoestable epoxídico puro y los nanocompuestos epoxi/l.30E y epoxi/l.30E/SIL. La Tabla 8.6 recoge los valores de módulo de Young, resistencia a la tracción, deformación en la fractura y área bajo la curva obtenidos de las curvas tensión-deformación. Además, estas propiedades aparecen representadas en función de la organoarcilla en la Figura 8.14.

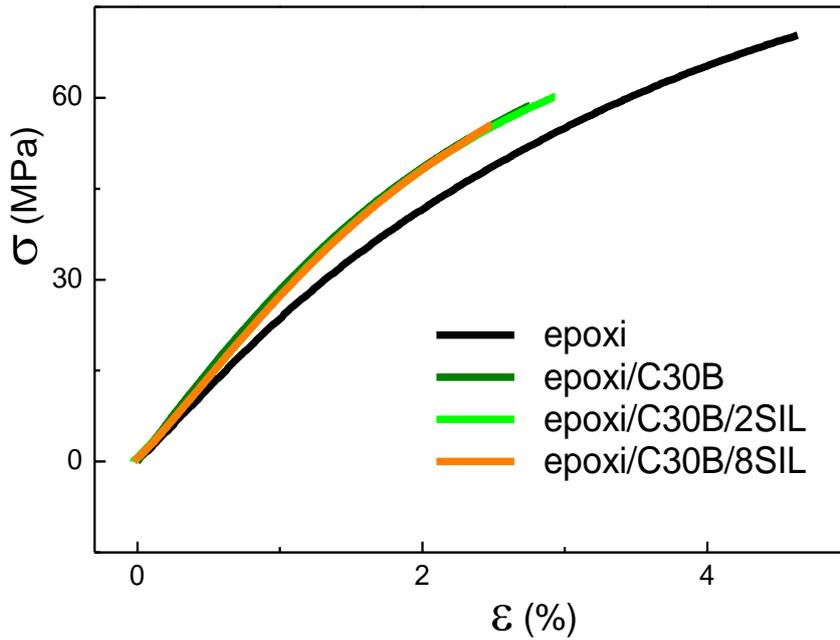


Figura 8.12: Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro y para los nanocompuestos epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL y epoxi/C30B/8SIL.

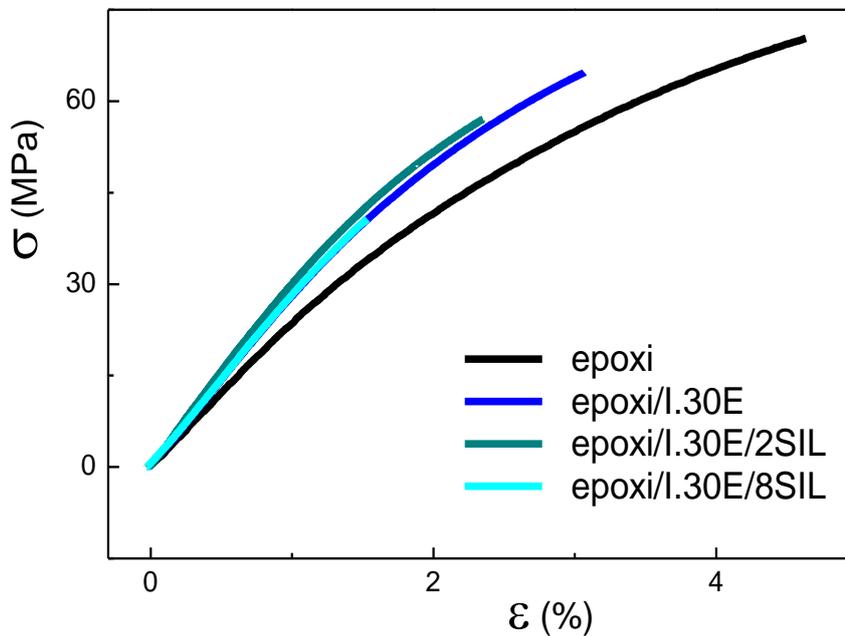


Figura 8.13: Curvas tensión-deformación para el termoestable epoxi puro y para los nanocompuestos epoxi/I.30E, epoxi/I.30E/2SIL y epoxi/I.30E/8SIL.

Tabla 8.6: Propiedades mecánicas para termoestable epoxi puro y nanocompuestos epoxi/organoarcilla y epoxi/organoarcilla/silano.

organoarcilla % en masa	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación en la fractura (%)	Área bajo la curva (MJ·m ⁻³)
Epoxi puro	2.5 ± 0.08	69 ± 3	4.4 ± 0.4	1.82 ± 0.24
Epoxi/C30B	2.9 ± 0.12	57 ± 7	2.7 ± 0.5	0.92 ± 0.28
Epoxi/C30B/2SIL	2.9 ± 0.12	60 ± 6	2.8 ± 0.4	0.99 ± 0.27
Epoxi/C30B/8SIL	2.8 ± 0.03	55 ± 1	2.4 ± 0.05	0.76 ± 0.02
Epoxi/I.30E	2.8 ± 0.03	63 ± 4	3.0 ± 0.3	1.12 ± 0.19
Epoxi/I.30E/2SIL	2.9 ± 0.14	58 ± 6	2.5 ± 0.4	0.83 ± 0.24
Epoxi/I.30E/8SIL	2.9 ± 0.05	40 ± 2	1.5 ± 0.1	0.32 ± 0.38

Los resultados recogidos en la Tabla 8.6 muestran que la modificación de la arcilla con el agente silano no produce cambios significativos en los valores del módulo de Young. En cuanto a la resistencia a la tracción, el efecto del agente silano no está claro en los nanocompuestos que poseen C30B, pues teniendo en cuenta el error podría decirse que se mantiene o bien disminuye. En el caso de los nanocompuestos que poseen I.30E, la presencia de agente silano disminuye la resistencia a la tracción, especialmente cuando el contenido del mismo aumenta hasta un 8%. La deformación en la fractura presenta el mismo comportamiento para ambos tipos de refuerzos, C30B e I.30E, es decir, la adición del agente silano disminuye la ductilidad cuando está presente en un mayor porcentaje, así como también ocurre con la tenacidad expresada como el área bajo la curva tensión-deformación.

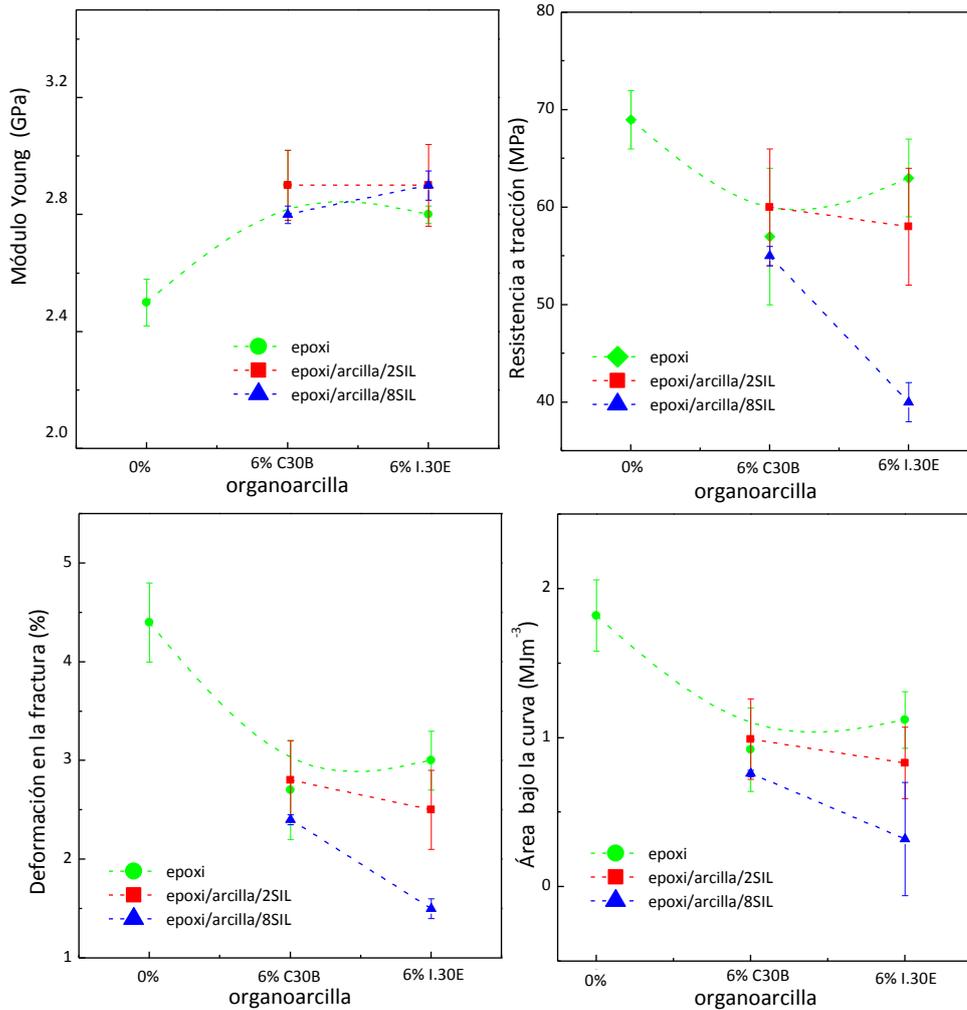


Figura 8.14: Propiedades mecánicas en función del tipo de organoarcilla para el termoestable epoxi puro y para los nanocompuestos epoxi/organoarcilla, epoxi/organoarcilla/2SIL y epoxi/organoarcilla/8SIL.

En definitiva, considerando estos resultados, junto con el análisis del comportamiento termo mecánico realizado en el apartado anterior se puede concluir que la adición del agente silano no mejora el comportamiento mecánico de los materiales estudiados. El beneficio que supone el aumento de la interacción matriz-refuerzo provocado por el anclaje químico de grupos metoxisilano a los refuerzos C30B e I30E, se ve en general contrarrestado por cambios en la estructura de los nanocompuestos debidos fundamentalmente a la dificultad para lograr un grado de dispersión de las organoarcillas similar al alcanzado en ausencia del agente silano.

8.2. Envejecimiento hidrotérmico de nanocompuestos epoxi/organoarcilla/silano

Se ha llevado a cabo el envejecimiento hidrotérmico de los sistemas citados en el apartado 3.2.4 además del termoestable epoxi puro y de los nanocompuestos epoxi/6%C30B y epoxi/6%l.30E. Ha de decirse que cada sistema se ha sometido al envejecimiento por duplicado, es decir, de cada muestra se han sumergido dos probetas, llamadas para cada caso Probeta 1 y Probeta 2.

El procedimiento experimental que se ha llevado a cabo para someter a los sistemas a dicho envejecimiento hidrotérmico se encuentra detallado en el apartado 3.2.6, así como el protocolo de pesada periódico de cada muestra para determinar gravimétricamente la ganancia de peso por la absorción de agua.

8.2.1. Modelos de difusión

En primer lugar serán comentados los modelos de difusión que se han aplicado a este estudio para determinar el máximo grado de hinchamiento (M_{∞}) y los correspondientes coeficientes de difusión (D) para cada sistema. Estos modelos son los de Fick y Langmuir y se detallan a continuación.

Modelo de Fick

El modelo de Fick es un modelo clásico que explica la difusión del agua a través de un material, ya sea un polímero o un polímero reforzado [Shen 1976, Bonniau 1981, Liu 2008]. Se basa en la premisa de que la absorción se da en una sola fase y supone que las moléculas de agua no están combinadas con la matriz. Es un modelo muy empleado debido a su sencillez y fácil tratamiento matemático, sin embargo, no representa fielmente el comportamiento de algunos materiales.

La teoría de la difusión y la ley de Fick consideran que la fuerza impulsora de la difusión es el gradiente de la concentración de agua. Para simplificar el análisis de las ecuaciones de la difusión se hacen las siguientes hipótesis [Bonniau 1981]:

- La difusividad D de la fase libre es independiente de la concentración.
- La difusión ocurre en una sola dirección perpendicular al plano longitudinal.

La primera Ley de Fick determina que el flujo de moléculas de agua J que pasan a través de un plano de superficie unitario en la unidad de tiempo es proporcional al

gradiente de concentración de moléculas de agua, dc/dx , entre el ambiente y el material hasta que se alcanza la saturación [Bonniau 1981]:

$$J = -D (dc/dx) \quad (\text{Ecuación 8.1})$$

donde D es el coeficiente de difusión.

Teniendo en cuenta las anteriores hipótesis de simplificación y la segunda Ley de Fick:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t \quad (\text{Ecuación 8.2})$$

donde c es la concentración de agua a un tiempo t en un punto a una distancia x de la superficie, es posible calcular el peso de agua absorbida, ΔM , en función del coeficiente de difusión (D), y del incremento del peso hasta la saturación (ΔM_∞) [Bonniau 1981]:

$$\Delta M = \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp\left[-(2j+1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{h^2}\right]}{(2j+1)^2} \right\} \Delta M_\infty \quad (\text{Ecuación 8.3})$$

donde $\Delta M = M_t - M_0$ y $\Delta M_\infty = M_\infty - M_0$, siendo M_t el peso de la muestra a un tiempo t , M_0 la masa inicial y M_∞ la masa final de equilibrio. h es el espesor de la muestra.

La Ecuación 8.3 se puede simplificar quedando:

$$\Delta M = \left\{ 1 - \exp\left[-7.3 \left(\frac{Dt}{h^2}\right)^{0.75}\right] \right\} \Delta M_\infty \quad (\text{Ecuación 8.4})$$

Además, para cortos periodos de tiempo, cuando $\Delta M/\Delta M_\infty$ es menor de 0.6, la Ecuación 8.4 se puede aproximar a:

$$\Delta M = \frac{4}{h} \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} \Delta M_\infty \quad (\text{Ecuación 7.5})$$

Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir es un modelo de dos fases que distingue dos comportamientos diferentes de las moléculas de agua. Por un lado, existe una fase en la que las moléculas de agua difunden libremente a través del polímero. En otra fase, estas moléculas de agua que difunden en el polímero quedan atrapadas en él.

Este modelo es más complejo matemáticamente, pero es capaz de reproducir con mayor exactitud el comportamiento de algunos materiales.

En este caso, la ganancia de peso de agua absorbida en función del tiempo, ΔM , puede ser escrita en función de cuatro parámetros: el coeficiente de difusión D , la ganancia de peso en la saturación, ΔM_∞ , la probabilidad de que una molécula de agua pase de la fase combinada a la fase libre, α , y la probabilidad de que una molécula de agua pase de la fase libre a la fase combinada, γ [Carter 1978, Gurtin 1979, Liu 2008]. Así, puede escribirse:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{\gamma}{\gamma + \alpha} e^{-\alpha t} - \frac{8}{\pi^2} \frac{\alpha}{\alpha + \gamma} \sum_0^\infty \frac{1}{(2n + 1)^2} \times \exp\left\{-\left[\frac{\pi(2n + 1)}{2h}\right]^2 Dt\right\}$$

(Ecuación 8.6)

8.2.2. Determinación del máximo grado de hinchamiento, M_∞

El máximo grado de hinchamiento es la cantidad de agua absorbida por las probetas en el equilibrio de hinchamiento. El grado de hinchamiento de cada probeta a un tiempo t se puede determinar mediante la ecuación:

$$M_t (\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100$$

(Ecuación 8.7)

donde M_t y M_0 son la masa de la probeta a tiempo t e inicialmente respectivamente.

Las Figuras 8.15-8.28 representan la variación del grado de hinchamiento, M_t (%), frente a $t^{1/2}/h$, donde t es el tiempo transcurrido y h es el espesor de la probeta. En estas figuras se representa los valores experimentales del grado de hinchamiento. Se ha realizado el ajuste de estos datos mediante los modelos de Fick y Langmuir a través de las ecuaciones 8.3 y 8.6 respectivamente, y dichos resultados aparecen representados como líneas en las Figuras 8.15-8.28.

Puede observarse que todas las Figuras (8.15-8.28) presentan un comportamiento similar independientemente del material, distinguiéndose una primera zona en la que el grado de hinchamiento varía de forma lineal con $t^{1/2}/h$. Este periodo de tiempo corresponde aproximadamente con las dos primeras semanas de la experiencia, y en esta zona ambos modelos de difusión se ajustan bien a los datos experimentales. Tras esta primera zona lineal, las curvas disminuyen significativamente su pendiente hasta hacerse el grado de hinchamiento prácticamente constante con $t^{1/2}/h$ presentando un comportamiento asintótico. Este valor constante alcanzado en la asíntota se toma como el máximo grado de hinchamiento, M_∞ , para cada probeta. Estos valores de M_∞ se recogen en la Tabla 8.7 y corresponden al valor medio de M_∞ de las Probetas 1 y 2 de cada sistema.

Puede apreciarse también en las Figuras 8.15-8.28 que en la segunda zona de las curvas, donde los datos dejan de tener un comportamiento lineal para alcanzar después un valor constante, el modelo de difusión que mejor reproduce los datos experimentales es el modelo de Langmuir. Este comportamiento será discutido en el apartado siguiente junto con los coeficientes de difusión obtenidos.

Tabla 8.7: Máximo grado de hinchamiento M_{∞} para cada sistema.

Material	M_{∞} (%)
Epoxi puro	1.80
Epoxi/C30B	1.82
Epoxi/C30B/2SIL	1.72
Epoxi/C30B/8SIL	1.74
Epoxi/I.30E	1.76
Epoxi/I.30E/2SIL	1.74
Epoxi/I.30E/8SIL	1.73

En vista de los resultados mostrados en la Tabla 8.7 puede observarse que de manera general la presencia de las arcillas C30B e I.30E disminuye el valor de M_{∞} respecto del termoestable epoxídico puro.

Esta disminución del máximo grado de hinchamiento en presencia de organoarcilla parece en principio sorprendente si se considera que las organoarcillas utilizadas poseen numerosos grupos hidroxilo en su estructura que contribuirían a aumentar el contenido de agua absorbida en el equilibrio de hinchamiento. Sin embargo la naturaleza hidrofílica de las arcillas se ve compensada por la presencia de largos grupos alquílicos de naturaleza hidrofóbica en los cationes alquilamonio que actúan como modificadores (ver tabla 3.1). Su presencia frenaría por tanto la tendencia a la absorción de agua. De hecho el valor más bajo de M_{∞} se observa en el nanocompuesto epoxi/I30E, en el que los grupos alquílicos se encuentran más accesibles debido a su estructura principalmente exfoliada.

Además la presencia de agente silano que aporta más grupos de naturaleza orgánica y por tanto hidrofóbica (ver Figura 3.3) puede también justificar que los sistemas epoxi/arcilla/silano muestren valores más bajos de M_{∞} que los correspondientes sistemas sin silanizar.

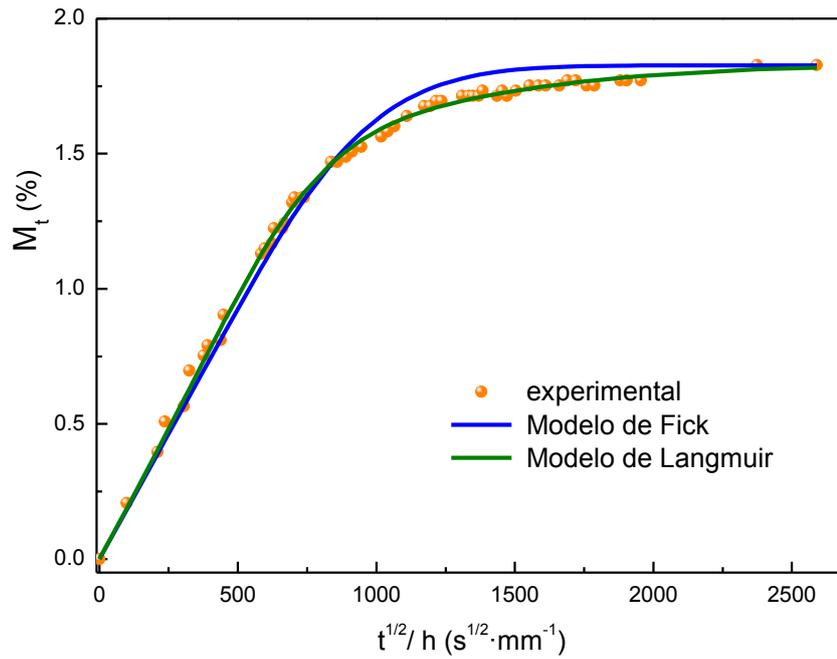


Figura 8.15: Variación del grado de hinchamiento del termoestable epoxi puro (probeta 1) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.

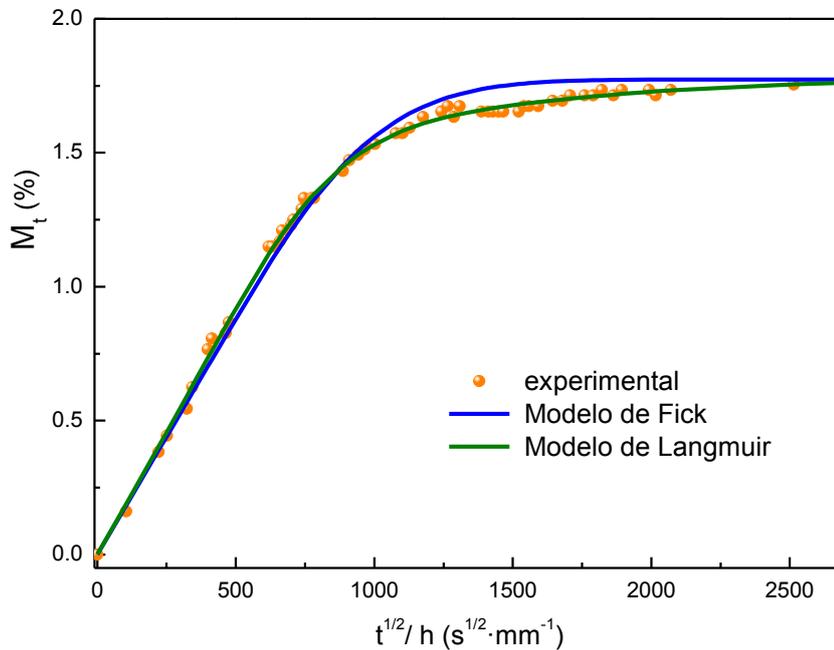


Figura 8.16: Variación del grado de hinchamiento del termoestable epoxi puro (probeta 2) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.

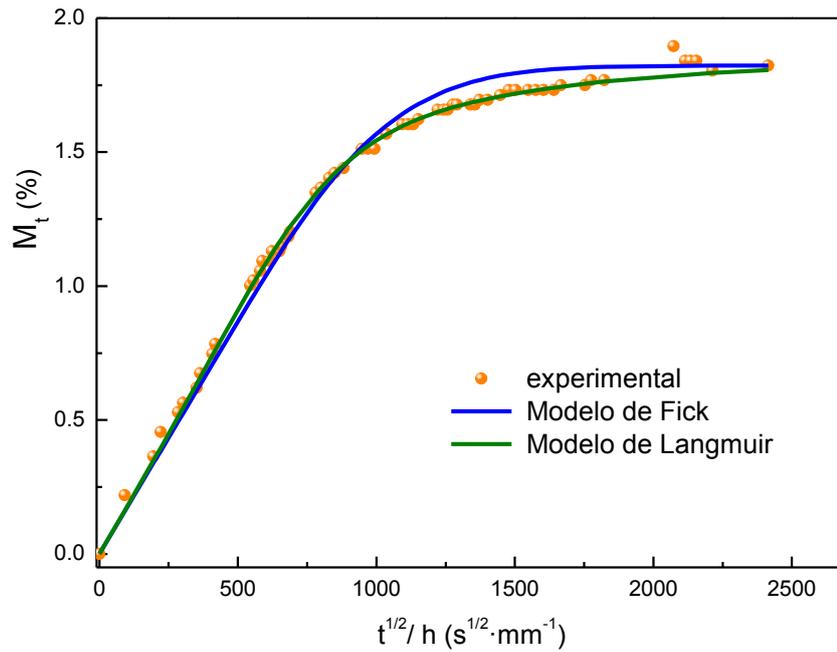


Figura 8.17: Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/C30B (probeta 1) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.

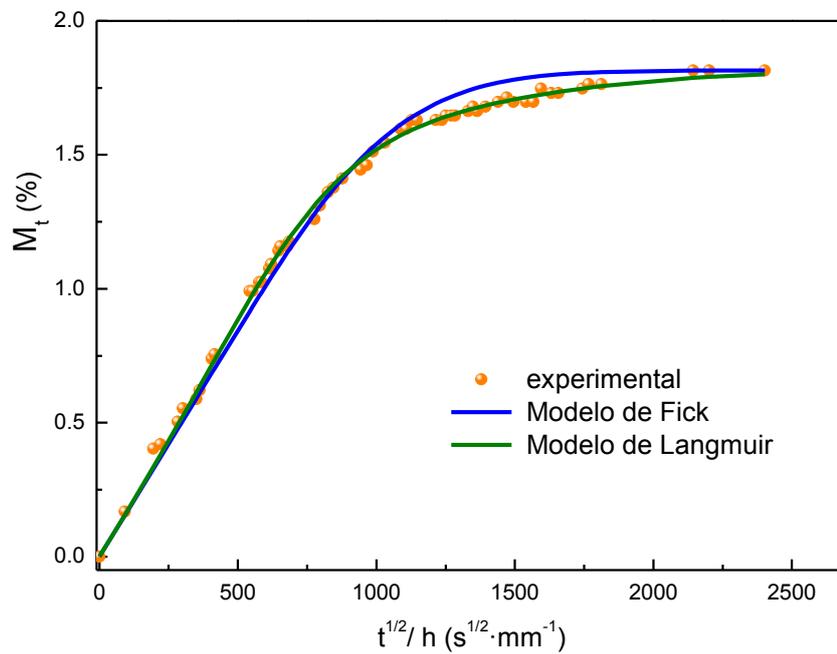


Figura 8.18: Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/C30B (probeta 2) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.

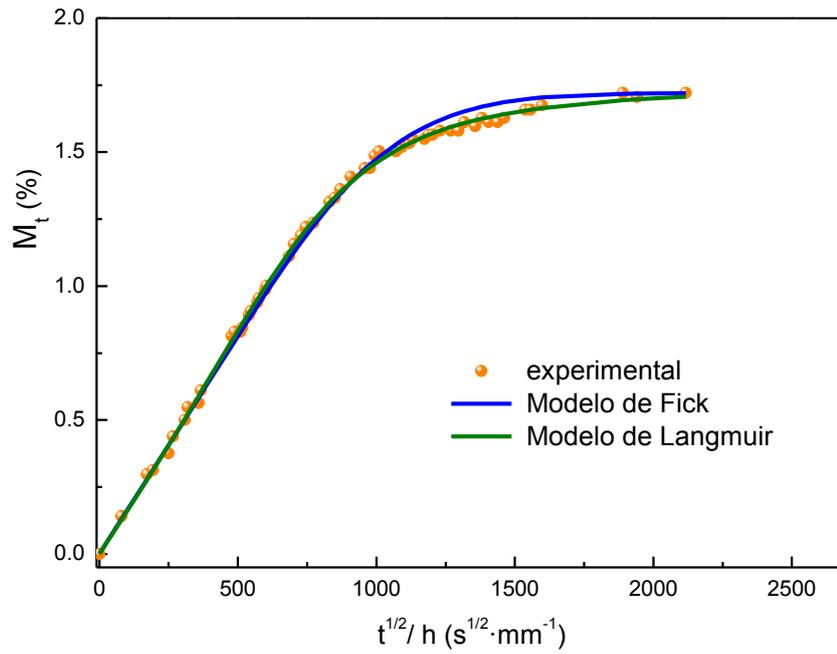


Figura 8.19: Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/C30B/2SIL (probeta 1) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.

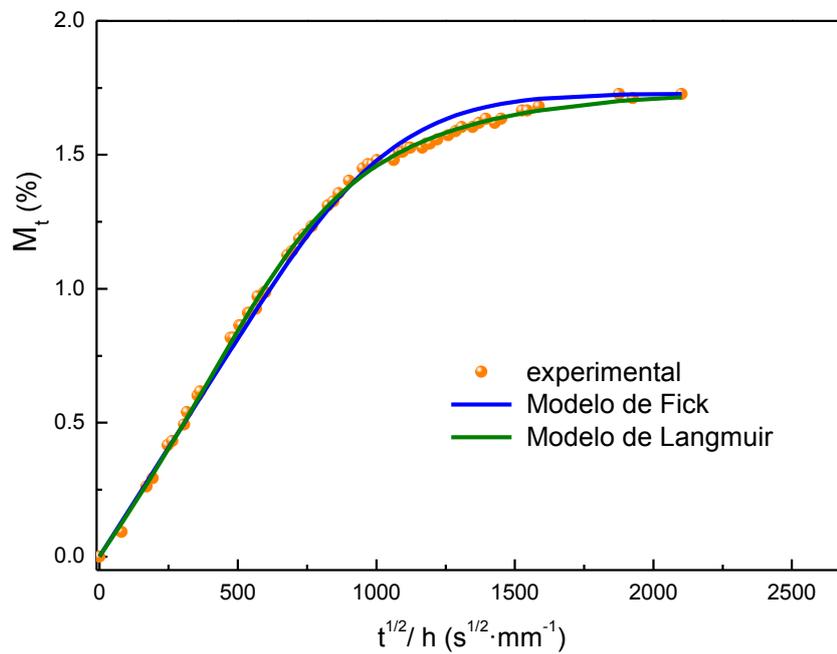


Figura 8.20: Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/C30B/2SIL (probeta 2) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.

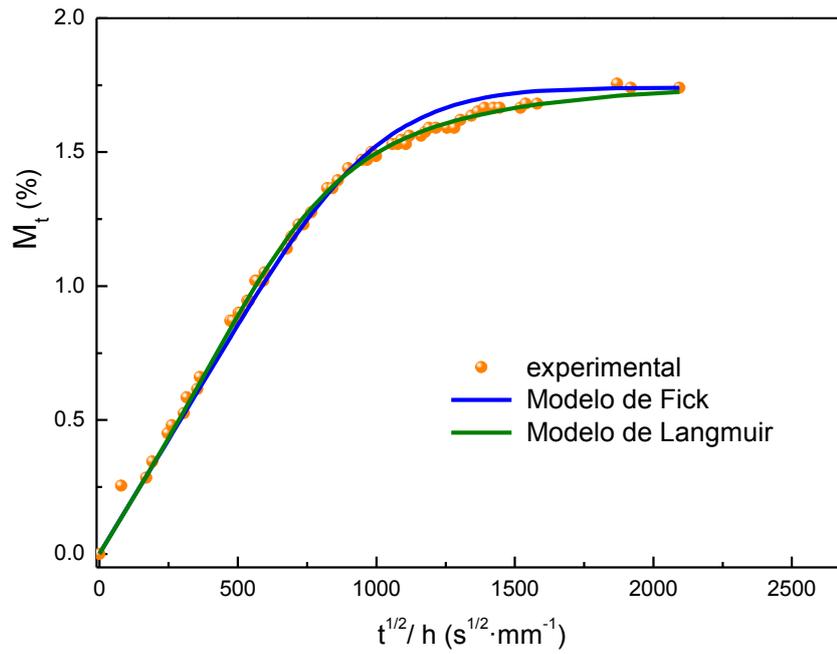


Figura 8.21: Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/C30B/8SIL (probeta 1) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.

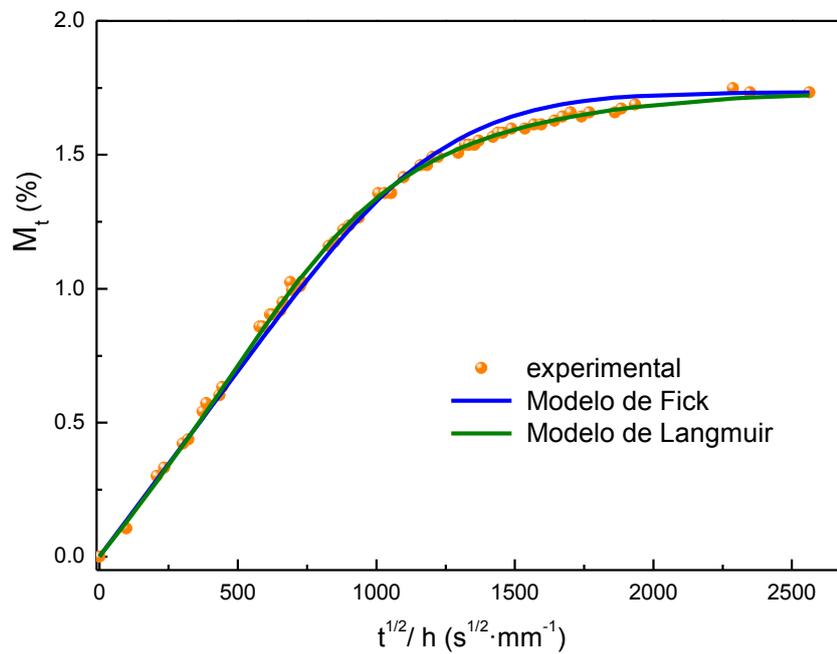


Figura 8.22: Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/C30B/8SIL (probeta 2) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.

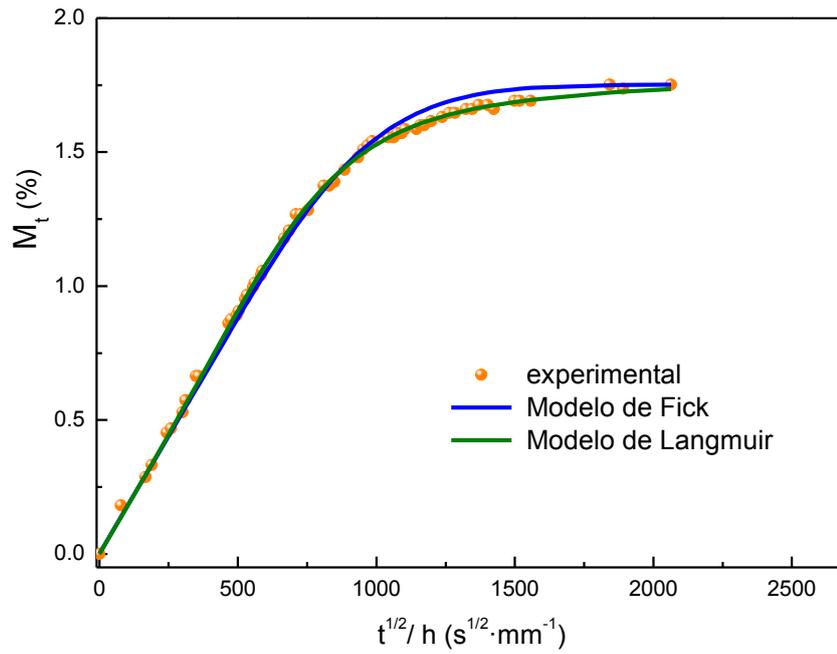


Figura 8.23: Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/l.30E (probeta 1) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.

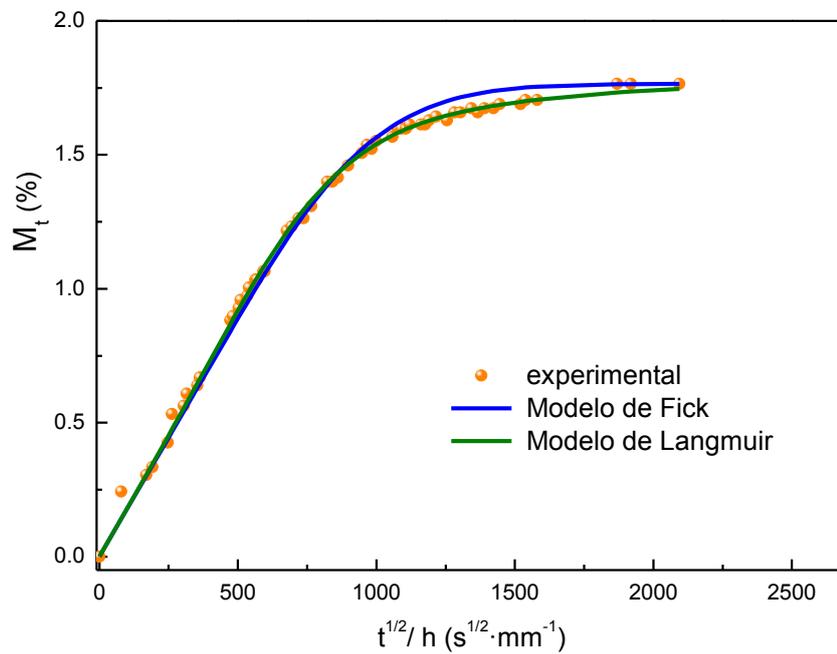


Figura 8.24: Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/l.30E (probeta 2) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.

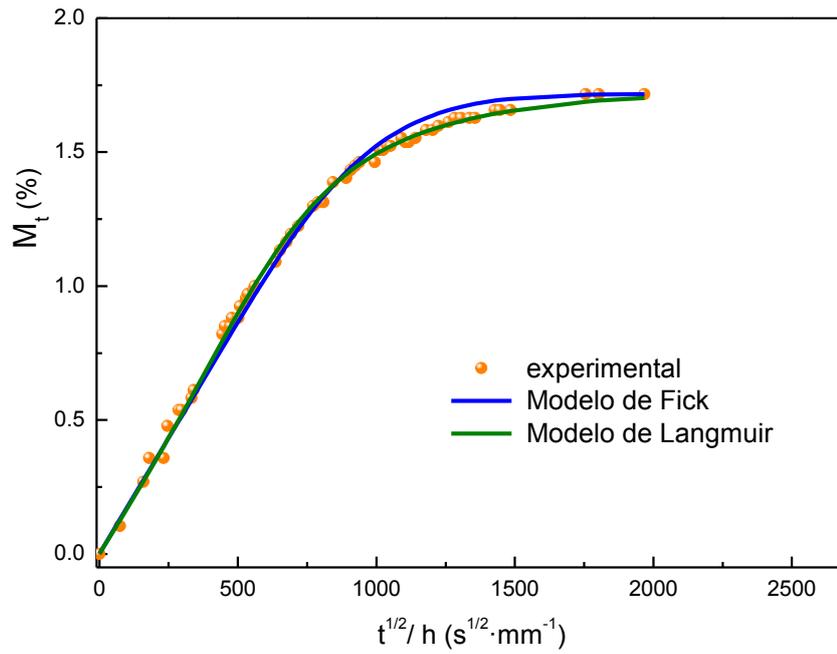


Figura 8.25: Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/l.30E/2SIL (probeta 1) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.

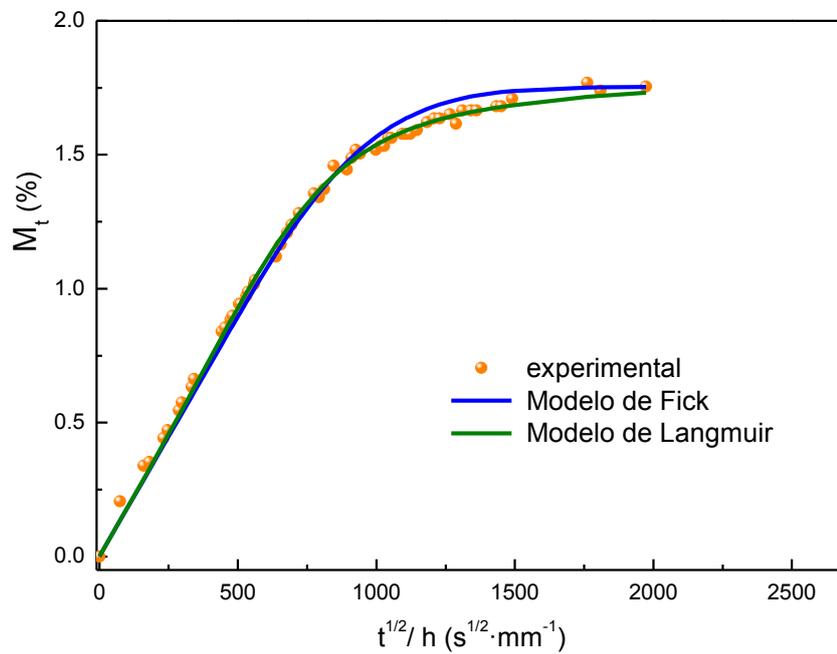


Figura 8.26: Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/l.30E/2SIL (probeta 2) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.

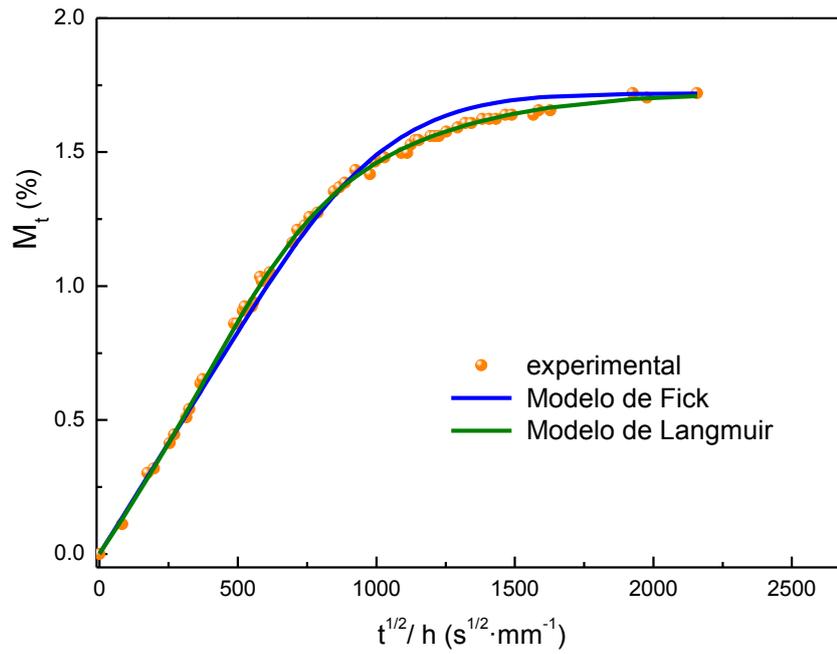


Figura 8.27: Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/l.30E/8SIL (probeta 1) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.

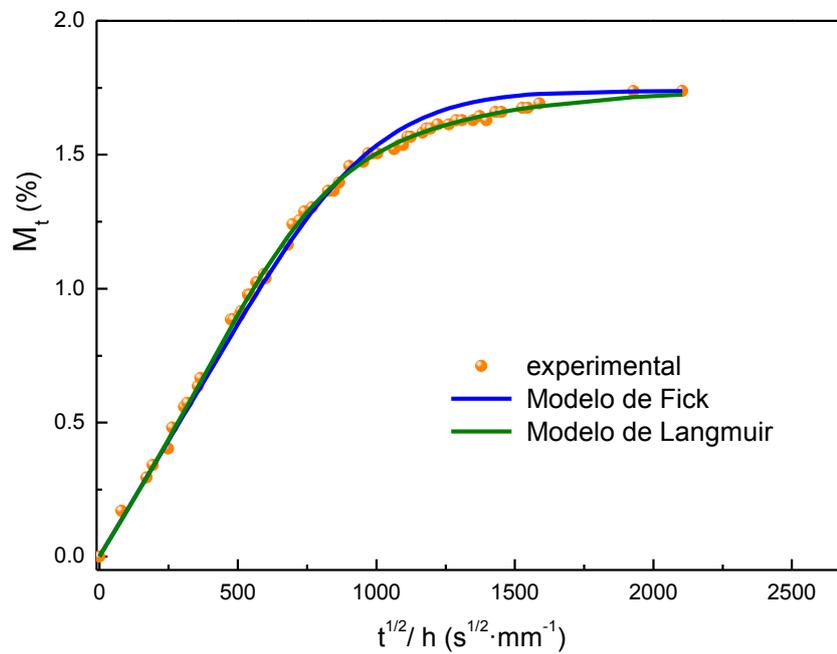


Figura 8.28: Variación del grado de hinchamiento del nanocompuesto epoxi/l.30E/8SIL (probeta 2) frente $t^{1/2}/h$ y predicción teórica de los modelos de Fick y Langmuir.

8.2.3. Determinación de los coeficientes de difusión, D

Se han calculado los coeficientes de difusión (D) para todos los sistemas estudiados en este capítulo a partir de los modelos de difusión de Fick y de Langmuir. Como se ha visto en el apartado anterior en la Figuras 8.15-8.28, el modelo de Fick reproduce fielmente los datos experimentales en la zona lineal de las curvas, sin embargo, el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento es el de Langmuir. Los coeficientes de difusión han sido calculados a partir de ambos modelos a través de las ecuaciones 8.3 y 8.6.

Se debe señalar que ambos modelos de difusión consideran que ésta se produce en una única dirección perpendicular al plano longitudinal, es decir, en la dirección transversal de las probetas (espesor), y que las otras dos dimensiones (ancho y largo) son infinitas respecto a la anterior. Las dimensiones de las probetas utilizadas no se aproximan a esta consideración, de manera que los coeficientes de difusión obtenidos de los ajustes a través de las ecuaciones 8.3 y 8.6 han sido corregidos con un parámetro β que tiene en cuenta las tres dimensiones de la probeta [Shen 1976]. En concreto, cada valor de D ha sido dividido por β , que se define como:

$$\beta = \left(1 + \frac{h}{a} + \frac{h}{b} \right)^2 \quad (\text{Ecuación 8.8})$$

donde a , b y h son el ancho, largo y espesor de cada probeta respectivamente.

Además han sido calculados para el modelo de Langmuir los parámetros ajustables α y γ . Estos valores junto con los de D para ambos modelos se recogen en la Tabla 8.8. En ella puede apreciarse que los valores de D correspondientes al modelo de Langmuir son en todos los casos superiores a los del modelo de Fick, lo que está en consonancia con sistemas similares publicados (termoestables epoxi con organoarcillas) [Liu 2008].

Además, puede decirse que la presencia de C30B e I.30E en los nanocompuestos disminuyen el valor de D respecto al del termoestable epoxídico puro en ambos modelos. La presencia de las láminas de arcilla en el material, que son impermeables al agua, pueden suponer a su vez un impedimento a la difusión en forma de camino tortuoso que dificulta que las moléculas de agua puedan difundir, como muestra a modo de ejemplo la Figura 8.29. Sin embargo, los nanocompuestos epoxi/C30B y epoxi/I.30E presentan comportamientos contrarios según el modelo, es decir, en el modelo de Fick, D para epoxi/C30B es menor que para epoxi/I.30E. Por el contrario, y como cabría esperar, según el modelo de Langmuir más elaborado, el valor de D para epoxi/I.30E es menor que para epoxi/C30B, lo que podría justificarse teniendo en cuenta la estructura de los nanocompuestos. Una estructura exfoliada, donde las láminas de silicato se encuentran más dispersas que en una estructura intercalada, puede suponer un impedimento más eficaz a la difusión del agua.

Tabla 8.8: Coeficientes de difusión D obtenidos de los modelos de Fick y Langmuir y parámetros α y γ .

Sistema	Modelo de Fick	Modelo de Langmuir		
	D (mm ² /s)·10 ⁻⁷	D (mm ² /s)·10 ⁻⁷	α ·10 ⁻⁷	γ ·10 ⁻⁸
Epoxi puro	1.44	2.10	2.85	5.24
Epoxi/C30B	1.23	1.88	2.62	6.13
Epoxi/C30B/2SIL	1.18	1.82	2.84	8.87
Epoxi/C30B/8SIL	1.12	1.78	2.95	9.77
Epoxi/I.30E	1.34	1.82	2.30	4.09
Epoxi/I.30E/2SIL	1.33	2.00	2.51	6.87
Epoxi/I.30E/8SIL	1.30	2.07	3.15	11.8

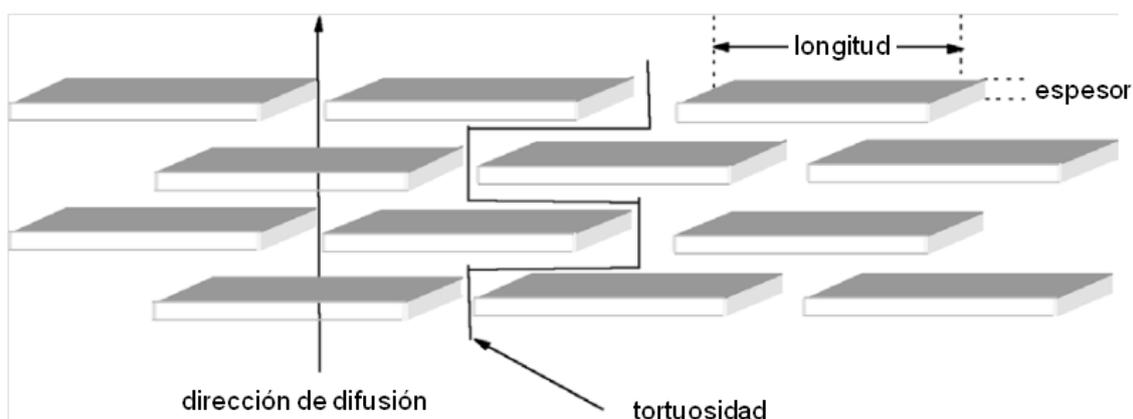


Figura 8.29: Esquema de la difusión del agua a través de un polímero con la presencia de láminas de silicato. Adaptado de [Choudalakis 2009].

En cuanto a la influencia del agente silano en el coeficiente de difusión, la adición de éste disminuye el valor de D en los nanocompuestos epoxi/C30B, y más cuanto mayor es la cantidad de agente silano añadida. Esta molécula orgánica anclada a la superficie de las láminas de arcilla puede contribuir a una peor difusión de las moléculas de agua a través del material. Este comportamiento se observa en ambos modelos.

En el caso de los nanocompuestos epoxi/I.30E, la presencia de agente silano tiene efectos diferentes según el modelo empleado. Para el modelo de Fick, la adición del

agente silano al nanocompuesto epoxi/I.30E muestra una escasa influencia sobre el coeficiente de difusión. Sin embargo, para el modelo de Langmuir, la presencia de agente silano aumenta el valor de D progresivamente hasta situarse en valores cercanos al del termoestable epoxídico puro para un 8% de silano. Si se da más fiabilidad a los resultados obtenidos a partir del modelo de Langmuir, este comportamiento podría justificarse teniendo en cuenta el cambio de estructura de principalmente exfoliada en el sistema epoxi/I30E a principalmente intercalada en los sistemas epoxi/I30E/SIL, lo cual en principio podría suponer una disminución de las barreras creadas por la arcilla. Además es posible considerar que esta situación provoque la presencia de defectos estructurales que pueden suponer una ayuda a la difusión del agua respecto al nanocompuesto epoxi/I30E.

Por último, se han de comentar los valores de α y γ obtenidos por el modelo de Langmuir, recogidos en la Tabla 8.8. Puede verse que en todos los casos, los valores de α son significativamente superiores a los de γ , lo que coincide con datos reportados en la bibliografía para sistemas similares [Liu 2008]. Este hecho indicaría que existe una probabilidad mayor de que las moléculas de agua que están combinadas con el polímero pasen a formar parte de la fase libre, y que es menos probable que las moléculas que se encuentran en la fase libre pasen a estar combinadas con la matriz.

8.2.4. Caracterización térmica de los sistemas envejecidos hidrotérmicamente por DSC

Los sistemas sometidos a envejecimiento hidrotérmico han sido caracterizados por DSC. Se han realizado barridos en temperatura (apartado 3.3.1) para obtener los valores de T_g . Los termogramas obtenidos del primer y segundo barrido en temperatura se muestran en las Figuras 8.30-8.31 y 8.32-8.33 respectivamente. En la Tabla 8.9 se recogen los valores de T_g de los sistemas envejecidos obtenidos en los correspondientes barridos en temperatura. Los datos mostrados corresponden a la Probeta 1 de cada sistema. Se muestran además los valores de T_g de los sistemas no envejecidos a fin de hacer un estudio comparativo.

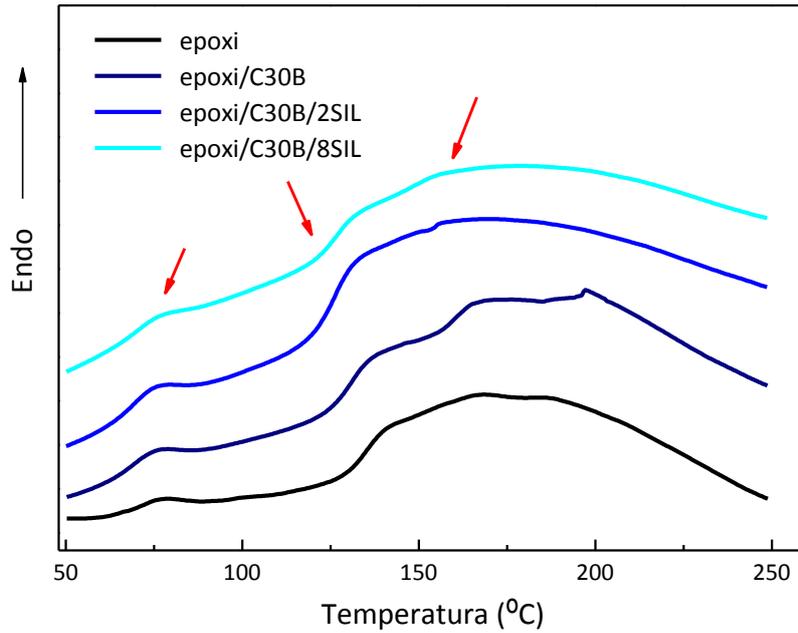


Figura 8.30: Termogramas del primer barrido de DSC de los sistemas epoxi, epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL y epoxi/C30B/8SIL envejecidos hidrotérmicamente (Probeta 1).

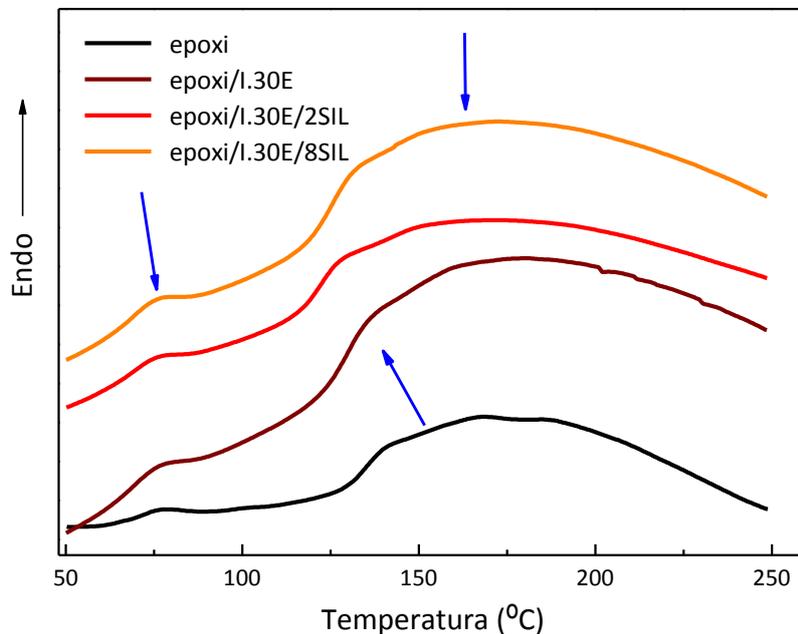


Figura 8.31: Termogramas del primer barrido de DSC de los sistemas epoxi, epoxi/I.30E, epoxi/I.30E/2SIL y epoxi/I.30E/8SIL envejecidos hidrotérmicamente (Probeta 1).

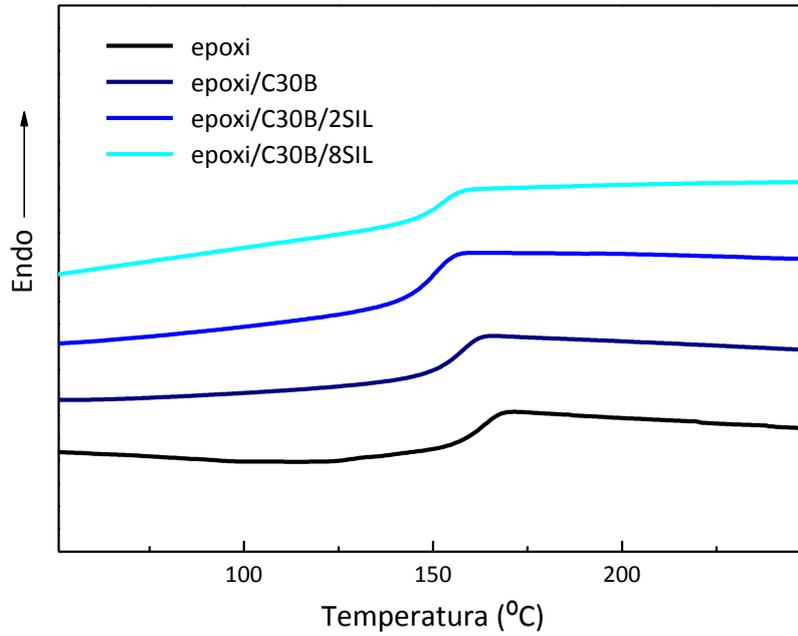


Figura 8.32: Termogramas del segundo barrido de DSC de los sistemas epoxy, epoxy/C30B, epoxy/C30B/2SIL y epoxy/C30B/8SIL envejecidos hidrotérmicamente (Probeta 1).

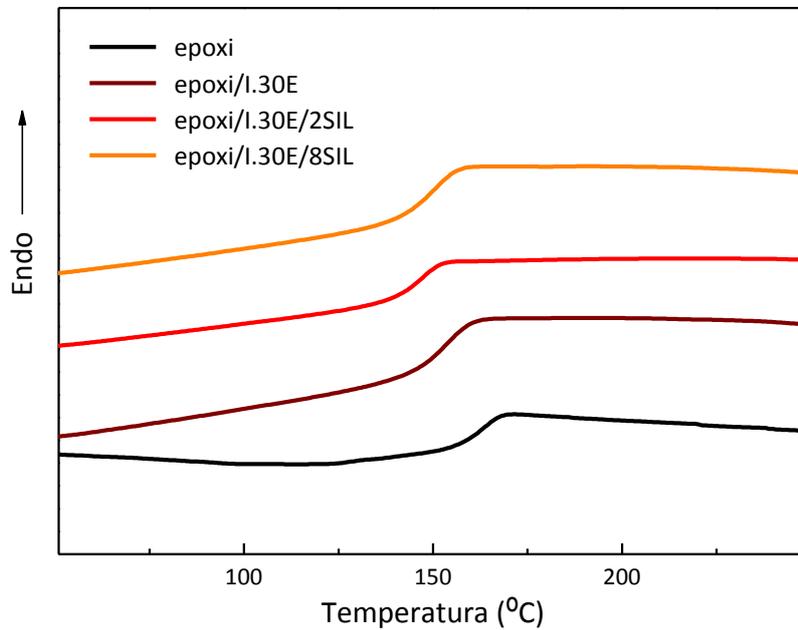


Figura 8.33: Termogramas del segundo barrido de DSC de los sistemas epoxy, epoxy/I.30E, epoxy/I.30E/2SIL y epoxy/I.30E/8SIL envejecidos hidrotérmicamente (Probeta 1).

Tabla 8.9: T_g s correspondientes al primer y segundo barrido en DSC de los sistemas no envejecidos y envejecidos hidrotérmicamente (Probeta 1).

Sistema	T_g 1º Barrido (°C)*		T_g 2º Barrido (°C)*		α
	Envejecidas		No Envejecidas	Envejecidas	
Epoxi puro	70	134	159	163	
Epoxi/C30B	68	130	158	156	
Epoxi/C30B/2SIL	68	125	147	150	
Epoxi/C30B/8SIL	69	125	148	152	
Epoxi/I.30E	69	128	152	153	
Epoxi/I.30E/2SIL	67	121	143	146	
Epoxi/I.30E/8SIL	69	124	150	152	

* ± 0.5 °C

Como se aprecia en las Figuras 8.30-8.31, todos los sistemas presentan dos T_g s marcadas con flechas, la primera alrededor de 70°C, y la segunda en el intervalo de 120-135°C. A temperaturas superiores se observa un abombamiento en las curvas de carácter endotérmico posiblemente provocado por la evaporación del agua, que se produce durante el barrido en temperatura. Por encima de 150°C, marcado en las figuras con una tercera flecha, es posible apreciar la presencia de una tercera T_g , difícil de evaluar debido a su solapamiento con el proceso endotérmico de evaporación del agua. Por lo tanto se puede decir que la presencia de dos claras T_g en cada sistema corresponde a dos entornos dentro del material heterogéneo, uno con un menor valor de T_g (~70°C) donde el agua ha penetrado más, produciendo un mayor efecto plastificante, posiblemente sean los entornos más superficiales de las probetas y una zona de mayor T_g (~120-135°C) donde el agua ha accedido menos y correspondiente a regiones situadas en el interior de las muestras. La tercera T_g estaría relacionada con zonas prácticamente secas de las probetas a las que el agua ha tenido más difícil acceso.

En el segundo barrido de DSC, mostrados en la Figuras 8.32-8.33, se observa una única T_g , indicativo de que el agua se ha evaporado y el material es homogéneo. Este valor de T_g se encuentra en el intervalo de ~145-160°C según el sistema, que son valores próximos a los de los sistemas no envejecidos hidrotérmicamente mostrados también en la Tabla 8.9, por lo que tras la evaporación del agua los materiales recuperan un valor de temperatura de transición vítrea.

8.2.5. Caracterización termomecánica de los sistemas envejecidos hidrotérmicamente por DMTA. Relajación α

Las Figuras 8.34-8.35 muestran las curvas de $\tan \delta$ frente a la temperatura a una frecuencia fija de 1Hz para los sistemas sometidos a envejecimiento hidrotérmico. Puede apreciarse en estas figuras que para todos los sistemas el pico de $\tan \delta$ se encuentra desdoblado lo que indica la existencia de dos T_g s, una en el intervalo de $\sim 130-140^\circ\text{C}$ y una segunda en el intervalo de $\sim 155-170^\circ\text{C}$. La Tabla 8.10 recoge estos valores del máximo en $\tan \delta$ para la Probeta 1 de cada sistema. En las figuras puede apreciarse también pero de una manera más tenue la presencia de otro máximo correspondiente a una tercera T_g en la zona de bajas temperaturas, marcado con una flecha a $\sim 70^\circ\text{C}$. Estos valores se detallan también en la Tabla 8.10 junto con los valores de $T \tan \delta_{max}$ de las muestras no envejecidas. La existencia de estas tres T_g s en las curvas de $\tan \delta$ está de acuerdo con los resultados obtenidos en el apartado anterior a partir de los termogramas de DSC durante el primer barrido, aunque hay que recordar que los valores de T_g obtenidos por DSC son algo menores que los obtenidos por DMTA. La existencia de varias T_g s, y la anchura de los picos de $\tan \delta$ revelan que el material es heterogéneo tras el envejecimiento y que en él se distinguen diferentes zonas en las que el agua ha penetrado y plastificado en diferente extensión, pudiéndose corresponder las T_g s más bajas a zonas más externas y expuestas al contacto con el agua, y las T_g s con valores mayores a zonas más secas donde el agua ha tenido más restringida la difusión. El máximo en $\tan \delta$ obtenido a mayores temperaturas es similar al máximo en $\tan \delta$ de los sistemas no envejecidos hidrotérmicamente. Como se ha comentado con anterioridad la existencia de esta T_g más alta se atribuye a la existencia de entornos secos en las probetas, sin embargo, este hecho es difícil de confirmar teniendo en cuenta que durante la medida se realiza un barrido en temperatura, donde ésta va aumentando progresivamente con el tiempo, y durante el cual el material sufre cambios como es la evaporación del agua, por lo que también esta T_g puede corresponderse a zonas de la probeta en las que el agua se ha evaporado durante el proceso de medida.

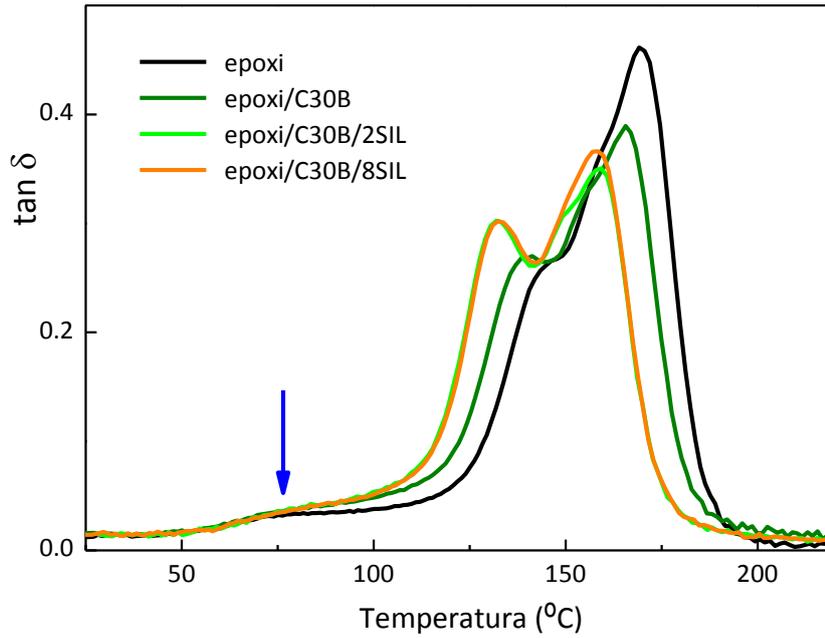


Figura 8.34: Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro, y los nanocompuestos epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL y epoxi/C30B/8SIL envejecidos hidrotérmicamente (Probeta 1).

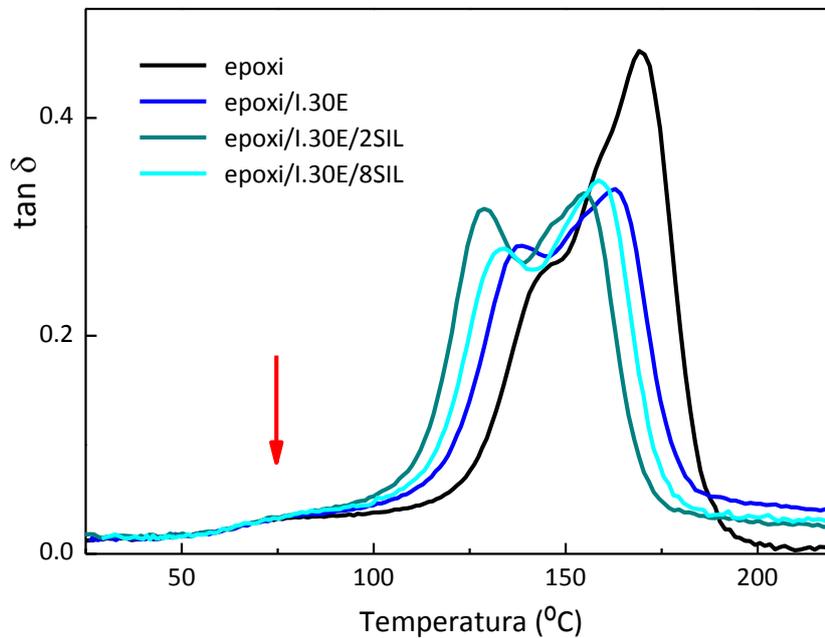


Figura 8.35: Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el termoestable epoxi puro, y los nanocompuestos epoxi/l.30E, epoxi/l.30E/2SIL y epoxi/l.30E/8SIL envejecidos hidrotérmicamente (Probeta 1).

Tabla 8.10: Valores de T_g tomadas como el máximo en $\tan \delta$ para los sistemas sometidos a envejecimiento hidrotérmico y no envejecidos (Probeta 1).

Sistema	No envejecidas		Envejecidas hidrotérmicamente	
	$T \tan \delta_{max}^*$	$T \tan \delta_{max1}^*$	$T \tan \delta_{max2}^*$	$T \tan \delta_{max3}^*$
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Epoxi puro	172	75	146	169
Epoxi/C30B	168	76	140	166
Epoxi/C30B/2SIL	163	77	132	159
Epoxi/C30B/8SIL	162	76	132	158
Epoxi/l.30E	165	77	139	163
Epoxi/l.30E/2SIL	162	77	129	155
Epoxi/l.30E/8SIL	159	75	134	159

*± 0.5 °C

8.2.6. Caracterización termomecánica de los sistemas envejecidos hidrotérmicamente por DMTA. Módulo de almacenamiento E'

Las Figuras 8.36-8.37 muestran la variación de E' frente a la temperatura para los sistemas envejecidos hidrotérmicamente, representados en escala lineal (a) y en escala logarítmica (b). La Tabla 8.11 recoge los valores de E' en estado vítreo a dos temperaturas ($T = 50$ y 80°C) y en estado elastomérico ($T = 190^\circ\text{C}$) para todos los sistemas envejecidos hidrotérmicamente. También se recogen estos mismos valores para los sistemas no envejecidos a fin de hacer un estudio comparativo.

Coincidiendo con las curvas de la variación de $\tan \delta$ puede observarse en las Figuras 8.36-8.37 que la caída del módulo relacionada con la transición α es más ancha, se da en un intervalo de temperaturas de ~ 110 - 170°C (frente a ~ 140 - 170°C de las muestras no envejecidas), lo que pone de manifiesto que el material es más heterogéneo debido a la presencia del agua. Así, el intervalo de temperatura que delimita el estado vítreo es menor. Además en el intervalo donde se produce la caída del módulo de almacenamiento se solapan las relajaciones α de los entornos más internos, correspondientes a los máximos de $\tan \delta$ detectados a mayores temperaturas.

Puede observarse también una ligera caída del módulo de almacenamiento a bajas temperaturas, en la zona de estado vítreo, marcadas en las figuras con una flecha, que no se manifiesta en los sistemas no envejecidos. Esta variación está de acuerdo con la

presencia de una T_g en torno a $\sim 75^\circ\text{C}$, detectada en el apartado anterior a través de las curvas de $\tan \delta$ y en los termogramas de las Figuras 8.30-8.31 del apartado 8.2.4.

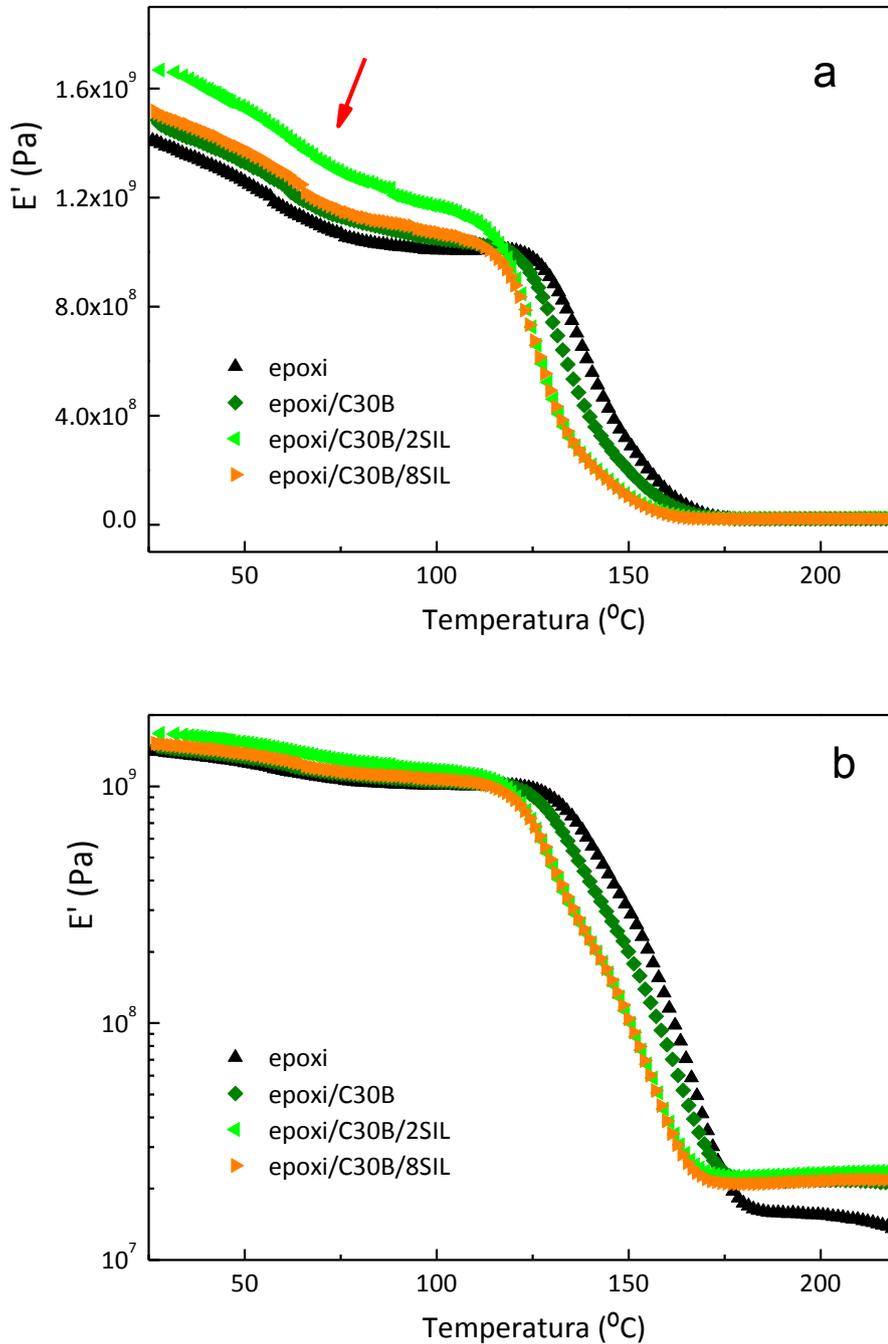


Figura 8.36: Variación de E' con la temperatura para el termoestable epoxi puro, y los nanocompuestos epoxi/C30B, epoxi/C30B/2SIL y epoxi/C30B/8SIL envejecidos hidrotérmicamente en escala lineal (a) y en escala logarítmica (b).

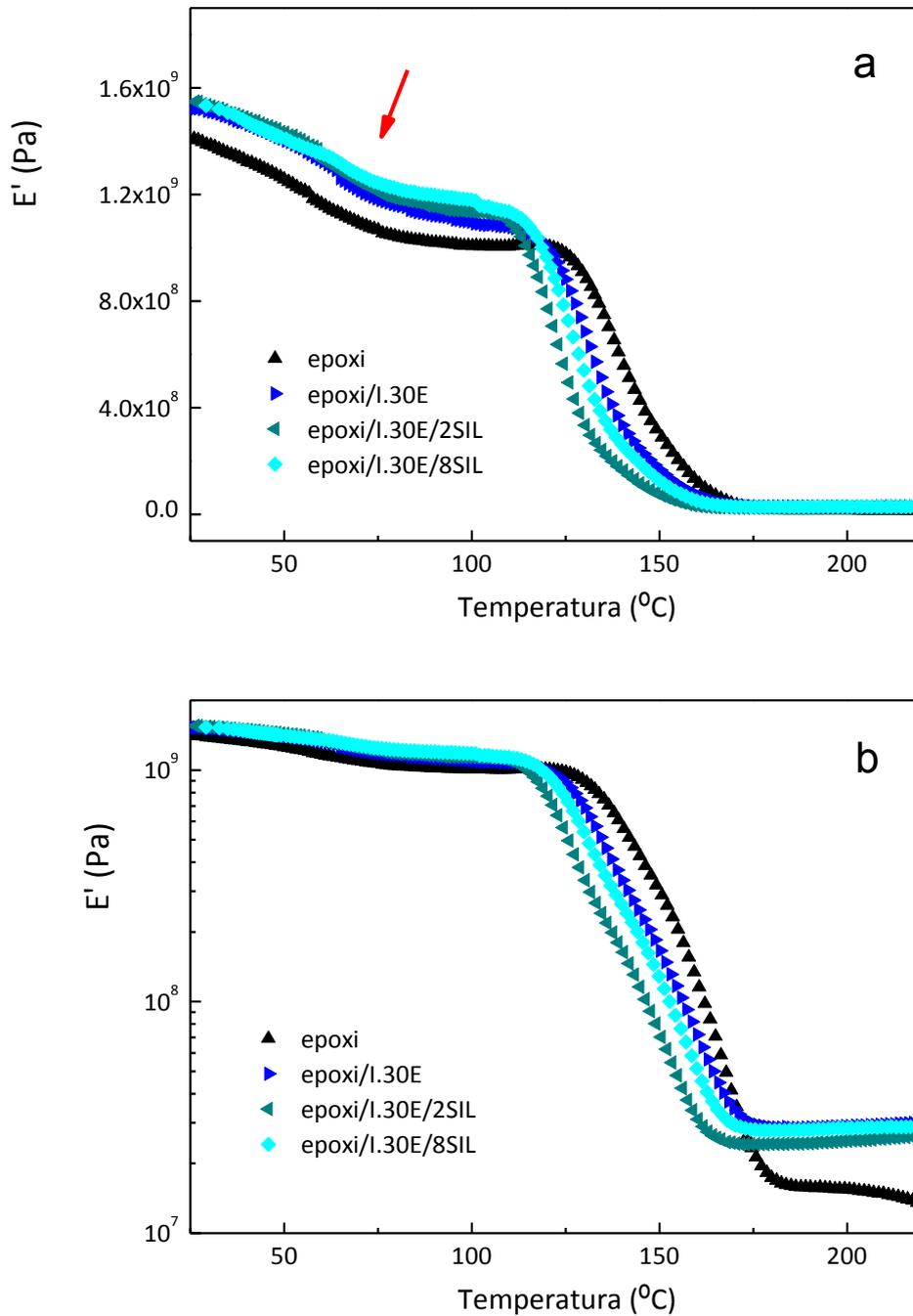


Figura 8.37: Variación de E' con la temperatura para el termoestable epoxi puro, y los nanocompuestos epoxi/l.30E, epoxi/l.30E/2SIL y epoxi/l.30E/8SIL envejecidos hidrotérmicamente en escala lineal (a) y en escala logarítmica (b).

Tabla 8.11: Valores de E' de los sistemas envejecidos a 50°C y 80°C (estado vítreo) y a 190°C (estado elastomérico), y para los sistemas no envejecidos a 80°C (estado vítreo) y a 190°C (estado elastomérico).

Nanocompuesto	Envejecidas			No envejecidas	
	E' (10^9 Pa) (50°C)	E' (10^9 Pa) (80°C)	E' (10^7 Pa) (190°C)	E' (10^9 Pa) (80°C)	E' (10^7 Pa) (190°C)
Epoxi puro	1.26	1.04	1.58	1.25	1.98
Epoxi/C30B	1.33	1.11	2.16	1.40	2.63
Epoxi/C30B/2SIL	1.53	1.26	2.28	1.49	2.42
Epoxi/C30B/8SIL	1.37	1.13	2.12	1.45	2.56
Epoxi/I.30E	1.40	1.16	2.86	1.42	3.86
Epoxi/I.30E/2SIL	1.43	1.18	2.44	1.44	3.14
Epoxi/I.30E/8SIL	1.41	1.22	1.80	1.35	3.07

Es importante volver a señalar que durante la realización de la medida se está sometiendo al material a un aumento de temperatura durante el cual el agua se evapora, lo que puede provocar cambios en la estructura del material durante el proceso. Este hecho dificulta la comparación entre materiales envejecidos y no envejecidos. No obstante se destacan algunos aspectos de carácter general que se derivan del análisis de la Tabla 8.11. En cuanto a los valores del módulo de almacenamiento, la Tabla 8.11 recoge para el estado vítreo valores de E' a dos temperaturas, antes y después de la T_g detectada en torno a $\sim 75^\circ\text{C}$. Se observa que a pesar del envejecimiento sufrido, los nanocompuestos presentan valores de E' superiores a los del termoestable epoxídico puro, tanto para epoxi/C30B como para epoxi/I.30E, y para los nanocompuestos que contienen agente silano. Los aumentos de E' causados por el refuerzo siguen siendo más acusados en estado elastomérico que en estado vítreo. Para analizar el efecto del envejecimiento hidrotérmico causado por el agua es necesario comparar estos resultados con los valores de E' de los sistemas no envejecidos. Se puede observar que tanto para el termoestable epoxi puro como para todos los nanocompuestos, con y sin agente silano, los sistemas envejecidos muestran, como cabría esperar, valores de E' significativamente menores que los de los sistemas correspondientes no envejecidos. En concreto, para el estado vítreo, estas disminuciones oscilan entre un 10% para epoxi/I.30E/8SIL y un 22% para epoxi/C30B/8SIL, y para el estado elastomérico las disminuciones varían entre un 6% para el nanocompuesto epoxi/C30B/2SIL y un 40% para el nanocompuesto epoxi/I.30E/8SIL. Los valores menores de E' de los sistemas envejecidos hacen patente

el deterioro en las propiedades que sufren los materiales por el efecto plastificante causado por la absorción de agua en su estructura.

Conclusiones

El presente trabajo permite extraer las conclusiones que se recogen a continuación:

Influencia del contenido y tipo de organoarcilla en el curado y propiedades de nanocompuestos epoxi/organoarcilla

Se han estudiado el termoestable epoxi puro (DGEBA-DDM) y los nanocompuestos formados con las organoarcillas: Cloisitas (C93A, C30A, C10A, C15A, C20A) y Nanomer I.30E.

- La adición de Cloisitas conduce a la formación de nanocompuestos con estructura intercalada, mientras que la adición de Nanomer I.30E da lugar a nanocompuestos con estructura exfoliada. Esta diferencia es atribuida a los cationes ácidos alquilamonio primarios de I.30E, que favorecen la reacción de la resina epoxi dentro de las galerías produciendo una mayor expansión de las láminas. A pesar de ello, en los nanocompuestos epoxi/I.30E no se ha alcanzado la completa dispersión de las láminas de organoarcilla en la matriz epoxi, observándose una morfología con presencia de tactoides donde las láminas conservan su orientación paralela.
- La adición de organoarcilla al termoestable epoxídico puro tiene un efecto catalizador en la reacción de curado epoxi-amina. El curado isoterma (2 horas a 120°C y 1 hora a 180°C) conduce a materiales con mayor T_g que los realizados de forma dinámica en el DSC en los que se alcanzan altas temperaturas (50-320°C).
- La T_g en todos los nanocompuestos es menor que la del termoestable epoxídico puro, acentuándose la diferencia al aumentar el contenido de arcilla. Este comportamiento se atribuye al efecto plastificante de los cationes alquilamonio de la arcilla y al desequilibrio estequiométrico provocado por la intercalación preferencial de DGEBA en las galerías de la arcilla.
- La presencia de organoarcilla aumenta el módulo elástico de la matriz epoxi, efecto especialmente significativo en estado elastomérico. Sin embargo, la resistencia a tracción, la deformación en la fractura y la tenacidad disminuyen cuando se añade el organosilicato. Estas variaciones se hacen más notables al aumentar el contenido de organoarcilla, lo que se relaciona con la presencia de aglomerados. La presencia de organoarcilla no modifica la energía de activación de la relajación α .

- No se han encontrado diferencias significativas en las propiedades del nanocompuesto en función del tipo de organoarcilla cuando está reforzado con diferentes Cloisitas. Sin embargo, los nanocompuestos con Nanomer I.30E muestran variaciones más acentuadas de algunas propiedades (aceleración de la reacción de curado, descenso de T_g , aumento del módulo elástico en estado elastomérico), lo que se correlaciona con la estructura exfoliada de la organoarcilla.

Influencia de la estequiometría en el curado y en las propiedades de nanocompuestos epoxi/organoarcilla

Se han estudiado el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos con las organoarcillas C93A, C30A e I.30E, variando r ($r = \text{H amino/grupos epoxi}$) de 0.85 a 1.15.

- La variación de la estequiometría influye en la reacción de curado que se acelera cuando hay exceso de amina. La entalpía de reacción ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ DGEBA) aumenta con r hasta alcanzar valores constantes, siendo los valores de entalpía en las dispersiones epoxi-arcilla menores que en la mezcla DGEBA-DDM.
- La estequiometría no tiene influencia sobre la estructura del nanocompuesto (intercalada o exfoliada), que queda determinada por el tipo de arcilla (Cloisita o I.30E).
- La estequiometría es un factor determinante de las propiedades del material, siendo la composición estequiométrica ($r = 1$), la más reticulada en el termoestable epoxi puro, la que presenta el máximo valor de T_g . El tratamiento estadístico de Nielsen-Vallo conduce a una buena predicción de la variación $T_g - r$ del termoestable epoxi puro.
- En los nanocompuestos, el máximo de $T_g - r$ se encuentra desplazado a valores de $r < 1$, lo que se justifica por la intercalación preferencial de DGEBA en las galerías de la organoarcilla. En la variación $T_g - r$ de los nanocompuestos se observan dos comportamientos diferentes respecto al termoestable epoxídico puro: para $r > 0.94$ presentan menor T_g que el termoestable epoxi puro, mientras que para $r \leq 0.94$ su T_g supera a la del termoestable epoxi puro. Este último comportamiento se atribuye a reacciones epoxi-hidroxilo favorecidas por la organoarcilla que compensarían el efecto plastificante de los cationes alquilamonio.
- Independientemente de la estequiometría, el módulo de almacenamiento en estado elastomérico y vítreo y el módulo de Young de los nanocompuestos es superior al del termoestable epoxi puro, especialmente en los nanocompuestos con I.30E. La variación del módulo de almacenamiento en estado elastomérico con la estequiometría es análoga a la variación $T_g - r$, ya que ambas propiedades dependen

de la densidad de entrecruzamiento. El módulo en estado vítreo (de almacenamiento y de Young), tanto del termoestable epoxi puro como de los nanocompuestos, presenta un mínimo para la composición estequiométrica y valores máximos para $r = 0.85$. Este módulo se relaciona con la densidad de empaquetamiento que es mayor para $r \neq 1$.

- La resistencia a tracción, deformación en la fractura y tenacidad en función de la estequiometría muestran valores máximos para $r \neq 1$ en el termoestable epoxi puro, pero no se observa una tendencia clara de estas propiedades con la estequiometría entre los diferentes nanocompuestos. En el rango de r estudiado, los valores de estas propiedades en los nanocompuestos son menores que las del termoestable epoxi puro.

Uniones adhesivas

Se ha estudiado la resistencia a cizalla de las uniones adhesivas con el termoestable epoxi puro y los nanocompuestos reforzados con C30B, C93A e I.30E utilizando sustratos de aluminio, en uniones recién preparadas y envejecidas hidrotérmicamente.

- La utilización de nanocompuestos como adhesivo produce uniones con menor resistencia a cizalla, lo que se correlaciona con la menor resistencia y tenacidad de los nanocompuestos en comparación con el termoestable epoxi puro.
- En las uniones envejecidas en agua, la resistencia a cizalla disminuye significativamente, siendo este descenso menor para el nanocompuesto epoxi/I.30E.

Adición de termoplástico

Se han estudiado los sistemas binario epoxi/PBzMA y ternario epoxi/PBzMA/C93A.

- La adición de PBzMA no modifica la estructura intercalada o exfoliada del nanocompuesto. En cuanto a la morfología, los sistemas epoxi/5%PBzMA, epoxi/5%PBzMA/C93A, epoxi/10%PBzMA y epoxi/10%PBzMA/C93A presentan morfología nodular (nódulos de PBzMA en matriz epoxi). Para el sistema epoxi/10%PBzMA/4%C93A comienzan a ponerse de manifiesto signos de una inversión de fases. Los sistemas epoxi/15%PBzMA y epoxi/15%PBzMA/C93A poseen una morfología combinada con fase mayoritaria invertida (matriz de PBzMA rodeando a esferas de epoxi).
- La presencia de PBzMA no tiene un efecto evidente sobre la velocidad de la reacción de curado.

- El curado dinámico en el DSC alcanzando altas temperaturas induce la miscibilidad de las fases (epoxi-PBzMA), no detectándose la T_g del PBzMA en el material curado. Los materiales curados en modo isoterma presentan separación de fases, detectándose dos T_g s correspondientes a la fase termoplástica y a la red epoxi, en todo el rango de composiciones. El calentamiento de los sistemas con un 5% de PBzMA conduce a la desaparición de la T_g de la fase termoplástica lo que sugiere cierta miscibilidad.
- La adición y aumento del contenido de PBzMA disminuye la T_g de la red epoxi, reflejando el efecto plastificante del PBzMA disuelto. La presencia conjunta de PBzMA y C93A acentúa esta disminución cuando el sistema posee una morfología mayoritariamente invertida. La organoarcilla (2% y 4%) no tiene influencia sobre la T_g del PBzMA indicando que queda retenida en la fase epoxídica. En las muestras con morfología mayoritariamente invertida, la T_g del PBzMA aumenta y se aproxima al valor de la T_g del termoplástico puro.
- En los sistemas ternarios, el módulo (de almacenamiento y de Young) en estado vítreo es superior al del termoestable epoxi puro. Sin embargo, el módulo de almacenamiento en estado elastomérico, la resistencia a tracción, deformación en la fractura y tenacidad de los sistemas binarios y ternarios son dependientes de la morfología, presentando los menores valores para contenidos de PBzMA del 15% con morfología mayoritariamente invertida.

Modificación de organoarcillas con agente silano

Se han modificado con agente silano las organoarcillas C30B e I.30E y se han estudiado sus nanocompuestos de matriz epoxídica.

- La modificación de la organoarcilla I.30E con el agente silano impide su exfoliación en el nanocompuesto, dando lugar a estructuras intercaladas.
- La presencia de agente silano acentúa el descenso de T_g observado al adicionar organoarcilla al termoestable epoxi.
- La disminución de estructuras exfoliadas en el sistema epoxi/I.30E/Silano con respecto al nanocompuesto sin silanizar da lugar a descensos en los valores de resistencia a tracción, deformación en la fractura y tenacidad.

Envejecimiento hidrotérmico

Se ha estudiado el envejecimiento hidrotérmico a 30°C del termoestable epoxi y de los nanocompuestos con C30B e I.30E silanizadas y sin silanizar.

- El máximo grado de hinchamiento disminuye con la presencia de organoarcilla, lo que se hace más notable con organoarcillas silanizadas. Los modelos de Fick y Langmuir reproducen el comportamiento de las curvas de hinchamiento, ajustándose mejor el modelo de Langmuir. El impedimento que supone a la difusión del agua la presencia de láminas de organoarcilla hace que los nanocompuestos presenten coeficientes de difusión menores que el termoestable epoxídico puro.
- En el termoestable epoxi y en los nanocompuestos envejecidos hidrotérmicamente se observan varias T_g s correspondientes a zonas en las que el agua ha penetrado y plastificado a la matriz epoxi en diferente extensión. Las medidas de módulo de almacenamiento ponen de manifiesto la heterogeneidad de los materiales envejecidos.

Bibliografía

- Al-Safy 2012 (a) Al-Safy R., Al-Mahaidi R., Simon G. P. "Investigation of thermo-mechanical properties of adhesive used for bonding CF fabrics to concrete members using post-curing techniques". *Composites: Part B* 2012; 43:2950-29-59.
- Al-Safy 2012 (b) Al-Safy R., Al-Mahaidi R., Simon G.P., Habsuda J. "Experimental investigation on the thermal and mechanical properties of nanoclay-modified adhesives used for bonding CFRP to concrete substrates". *Constr. Buil. Mater.* 2012; 28:769-778.
- Alexandre 2000 Alexandre M., Dubois P. "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials". *Mater. Sci. Eng. R.* 2000; 28:1-63.
- Arribas 2006 Arribas C., Masegosa R. M., Salom C., Arévalo E., Prolongo S. G., Prolongo M. G. "Epoxy/poly(benzyl methacrylate) blends: miscibility, phase separation on curing and morphology". *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006; 86:693-8.
- Asif 2009 Asif A., Rao V.L., Saseendran V., Ninan K.N. "Thermoplastic toughened layered silicate epoxy ternary nanocomposites – Preparation, morphology, and thermomechanical properties". *Polym. Eng. Sci.* 2009; 49:756-767.
- Azeez 2013 Azeez A.A., Rhee K.Y., Park S.J., Hui D. "Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review". *Composites: Part B* 2013; 45:308-320.
- Bailey 1980 Bailey S. W. Structures of layer silicates en: Brindley G. W., Brown G. (Eds.), *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identifications*, Monograph N°5 Mineralogical Society 1980.
- Bakar 2010 Bakar M., Kostrzewa M, Hausnerova B., Sar K., "Preparation and property evaluation of nanocomposites based on polyurethane-modified epoxy/montm orillonite systems" *Adv. Polym. Tech* 2010; 29:237-248.
- Bashar 2012 Bashar M., Sundararaj U., Mertiny P. "Microstructure and mechanical properties of epoxy hybrid nanocomposites modified with acrylic tri-block-copolymer and layered-silicate nanoclay". *Compos. Part A* 2012; 43:945-954.
- Becker 2005 Becker O., Simon G.P. "Epoxy layered silicate nanocomposites". *Adv. Polym. Sci.* 2005; 179:29–82.

- Bergaya 2013 Bergaya F., Lagaly G. "Chapter 1 - General Introduction: clays, clay minerals, and clay science". *Developments in Clay Science* 2013; 5:1-19.
- Betega de Paiva 2008 Betega de Paiva L.B., Morales A.R., Valenzuela-Díaz F.R. "Organoclays: properties, preparation and applications". *Appl. Clay Sci.* 2008; 42:8–24.
- Blanco 2009 Blanco M, López M, Fernández R, Martín L, Riccardi CC, Mondragón I. "Thermoplastic-modified epoxy resins cured with different functionalities amine mixtures. Kinetics and miscibility study". *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009;97:969-78.
- Bonniau 1981 Bonniau P., Bunsell A. "A Comparative Study of Applied to Glass Epoxy Composites". *R. Journal of Composites Materials* 1981; 15:272-278.
- Brantseva 2016 Brantseva T. V., Ilyin S. O., Gorbunova I. Y., Antonov S. V., Korolev Y. M., Kerber M. L. "Epoxy reinforcement with silicate particles: Rheological and adhesive properties – Part II: Characterization of composites with halloysite". *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2016; 68:248-255.
- Brown 2000 Brown J.M., Curliss D., Vaia R.A. "Thermoset-layered silicate nanocomposites. Quaternary ammonium montmorillonite with primary diamine cured epoxies". *Chem. Mater.* 2000; 12:3376–84.
- Bucknall 2000 Bucknall CB. "Deformation mechanisms in rubber-toughened polymers". In "Polymer Blends" Paul DR, Bucknall CB, editors. John Wiley&Sons, New York 2000.
- Calderon 2008 Calderon J.U., Lennox B., Kamal M.R. "Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays". *Appl. Clay Sci.* 2008; 40:90-98.
- Callister 1996 Callister W. D. "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales". Reverté, 1996.
- Calventus 2001 Calventus Y., Montserrat S., Hutchinson J.M. "Enthalpy relaxation of non-stoichiometric epoxy-amine resins". *Polymer* 2001; 42:7081-7093
- Camino 2005 Camino G., Tartaglione G., Frache A., Manferti C., Costa G. "Thermal and combustion behaviour of layered" *Polym. Degrad. Stabil* 2005; 90:354-362.
- Carter 1978 Carter H.G., Kibler K.G. "Langmuir type model for anomalous moisture diffusion in composite resins". *Journal of Composites Materials* 1978; 12:118-131.

- Chakradhar 2011 Chakradhar K.V.P., Venkata K., Kumar M.A., Reddy G.R. "Epoxy/polyester blend nanocomposites: effect of nanoclay on mechanical, thermal and morphological properties" *Malays. Polym. J.* 2011; 6:109-118.
- Chin 2001 Chin I.J., Thurn-Albrecht T., Kim H.C., Russell T.P., Wang J. "On exfoliation of montmorillonite in epoxy". *Polymer* 2001; 42:5947-52.
- Chiu 2014 Chiu C. W., Huang T. K., Wang Y. C., Alamani B. G., Lin . J. "Intercalation strategies in clay/polymer hybrids". *Progress in Polymer Science* 2014; 39:443-485.
- Choudalakis 2009 Choudalakis G., Gotsis A. D. "Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review". *European Polymer Journal* 2009; 45:967-984.
- Cortes 2014 Cortés P., Fraga I., Calventus Y., Román F., Hutchinson J.M., Ferrando F. "A new epoxy-based layered silicate nanocomposite using a hyperbranched polymer: study of the curing reaction and nanostructure development". *Materials* 2014; 7:1830-49.
- Crosby 2007 Crosby A.J., Lee J. "Polymer nanocomposites: the nano effect on mechanical properties". *Polymer Reviews* 2007; 47:217-229.
- d'Almeida 1997 d'Almeida J. R. M., Monteiro S. N. "The influence of the Amount of Hardener on the Tensile Mechanical Behavior of an Epoxy System". *Polymers for advanced technologies* 1997; 9:216-221.
- De la Orden 2010 De la Orden M. U., Arranz J., Lorenzo V., Pérez E., Urreaga J. M. "Study of the effects of the reaction conditions on the modification of clays with polyelectrolytes and silanes". *Journal of colloid and Interface Science* 2010; 342:185-191.
- Deng 2007 Deng S, Hou M, Ye I. "Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data". *Polym. Test* 2007;26:803-13.
- Di Gianni 2008 Di Gianni A., Amerio E., Monticelli O., Bongiovanni R. "Preparation of polymer/clay mineral nanocomposites via dispersion of silylated montmorillonite in a UV curable epoxy matrix". *Applied Clay Science* 2008; 42:116-124.
- Fenouillot 2009 F. Fenouillot, P. Cassagnau, and J.C. Majeste. "Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends" *Polymer* 2009; 50: 1333-1350.
- Fox 1956 Fox T. G., *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1956; 1:123.

- Franco Urquiza 2009 Franco Urquiza E. A., MasPOCH Rulduà M. L. Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos. Ingenierías 2009.
- Galy 1986 Galy J., Sabra A., Pascault J-P. "Characterization of Epoxy Thermosetting Systems by Differential Scanning Calorimetry" Polymer Engineering & Science 1986; 26:1514-1523
- García del Cid 2012 García del Cid M.A, Prolongo M.G. Salom C., Arribas C., Sánchez-Cabezudo M., Masegosa R.M. "The effect of stoichiometry on curing and properties of epoxy-clay nanocomposites". Journal of Thermal Analysis Calorimetry 2012; 108:741-749.
- Garea 2007 Garea S., Iovu H., Stoleriu S., Voicu G. "Synthesis and characterization of new nanocomposites based on epoxy resins and organophilic clays". Polym. Int. 2007; 56:1106–14.
- Giannelis 1996 Giannelis E.P. "Polymer layered silicate nanocomposites". Adv. Mater 1996; 8:29-35.
- Giannotti 2005 M.I. Giannotti, I. Mondragon, M.J. Galante and P.A. Oyanguren, "Morphology profiles obtained by reaction-induced phase separation in epoxy/polysulfone/poly(ether imide) systems Polym. Int. 2005; 54: 897-903
- Giraud 2001 Giraud M., Nguyen T., Gu X., VanLandingham M.R., "Effect of Stoichiometry and Epoxy Molecular Mass on Wettability and Interfacial Microstructures of a Amine-Cured Epoxies". 24th Annual Meeting of the Adhesion Society 2001; 260-262.
- Guerrero 1996 Guerrero P., De la Caba K., Valea A., Corcuera M.A., Mondragon I. "Influence of cure schedule and stoichiometry on the dynamic mechanical behaviour of tetrafunctional epoxy resins cured with anhydrides". Polymer 1996; 37:2195-2200
- Gültek 2002 Gültek A., Seçkin T., Önal Y., İçduygu M. G. "Poly(methacrylic) acid and γ -methacryloxypropyltrimethoxy silane/clay nanocomposites prepared by in-situ polymerization". Turk. J. Chem. 2002; 26:925-937.
- Gupta 1985 Gupta V.B., Drzal L.T., Lee C.Y. "The temperature-dependence of some mechanical properties of a cured epoxy resin system". Polym. Eng. Sci. 1985; 25:812–23.
- Gurtin 1979 Gurtin M.E., Yatomi C. "On a model for two phase diffusion in composite materials". Journal of Composites Materials 1979; 13:126-130.

- Ha 2007 Ha S. R., Ryu S.H., Park S.J., Rhee K.Y. "Effect of clay surface modification and concentration on the tensile performance of clay/ epoxy nanocomposites". *Mater. Sci. Eng. A.* 2007; 448: 264-68.
- Hedley 2007 Hedley C. B., Yuan G., Theng B. K. G. "Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants". *Appl. Clay Sci.* 2007; 35:180-188.
- Hernández 2007 Hernández M, Sixou B, Duchet J, Sautereau H. "The effect of dispersion state on PMMA-epoxy-clay ternary blends: In situ study and final morphologies". *Polymer* 2007; 48:4075-86.
- Hernández 2010 Hernández M, Duchet-Rumeau J, Sautereau H. "Influence of processing conditions and physicochemical interactions on morphology and fracture behaviour of a clay/thermoplastic/thermosetting ternary blend". *J. Appl. Polym. Sci.* 2010; 118:3632-42.
- Herrera 2004 Herrera N. N., Letoffe J. M., Putaux J. L., David L., Bourgeat-Lami E. "Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites". *Langmuir* 2004; 20:1564-71.
- Herrera 2006 Herrera N. N., Putaux J. L., Bourgeat-Lami E. "Synthesis of polymer/laponite nanocomposite latex particles via emulsion polymerization using silylated and cation-exchanged laponite clay platelets". *Progress in Solid State Chemistry* 2006; 34: 121-137.
- Horta 1991 Horta A. Unidades Didácticas "Macromoléculas", UNED, Madrid 1991. Vol. I y II.
- Hussain 2007 Hussain F., Chen J., Hojjati M. Epoxy-silicate nanocomposites: cure monitoring and characterization. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007; 467:445-6.
- Hutchinson 2013 Hutchinson J.M., Shiravand F., Calventus Y., "Intra-and extra-gallery reactions in tri-functional epoxy polymer layered silicate nanocomposites". *J. Appl. Polym. Sci.* 2013; 128:2961-2970.
- Ilyin 2015 Ilyin S. O., Brantseva T. V., Gorbunova I. Y., Antonov S. V., Korolev Y. M., Kerber M. L. "Epoxy reinforcement with silicate particles: Rheological and adhesive properties – Part I: Characterization of composites with natural and organically modified montmorillonites". *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2015; 61:127-136.

- Isik 2003 Isik I, Yilmazer U, Bayram G. "Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and characterization". *Polymer* 2003; 44:6371–77.
- Johnsen 2005 Johnsen BB, Kinloch AJ, Taylor AC. "Toughness of syndiotactic polystyrene/epoxy polymer blends: microstructure and toughening mechanisms". *Polymer* 2005; 46:7352-69.
- Johnsen 2007 Johnsen BB, Kinloch AJ, Mohammed RD, Taylor AC, Sprenger S. "Toughening mechanism of nanoparticle-modified epoxy polymers". *Polymer* 2007; 48:530-41.
- Kango 2013 Kango S., Kaliab S., Celli A., Njuguna J., Habibi Y., Kumar R. "Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites – A review". *Progress in Polymer Science* 2013; 38:1232-1261.
- Ke 2005 Ke Y. C., Stroeve P. *Polymer layered silicate and silica nanocomposites*. Elsevier 2005.
- Keenan 1979 Keenan J.D., Seferis J.C., Quinlivan J.T. "Effects of Moisture and Stoichiometry on the Dynamic Mechanical Properties of a High-Performance Structural Epoxy". *Applied Polymer* 1979; 24:2375-2387.
- Kelnar 2012 Kelnar I., Rotrekl J., Kapralkova L., Hromadkova J., Strachota A. "Effect of amine-terminated butadiene-acrylonitrile/clay combinations on the structure and properties of epoxy nanocomposites" *J. Appl. Polym. Sci.* 2012; 125:3477-3483.
- Kinloch 1983 Kinloch A.J., Young R.J. *Fracture Behaviour of Polymers*. Applied Science Publishers LTD. 1983.
- Kinloch 1990 Kinloch A.J. *Adhesion and Adhesives*. Science and Technology. Chapman and Hall, London 1990.
- Kornmann 2001 Kornmann X, Lindberg H, Berglund LA. "Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure". *Polymer* 2001; 42:1303-10.
- Kotal 2015 Kotal M., Bhowmick A. K. "Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges". *Progress in Polymer Science* 2015; 51:127-187.
- Lan 1994 Lan T., Pinnavaia T.J. "Clay-reinforced epoxy nanocomposites". *Chem. Mater.* 1994; 6:2216–9.
- Lan 1996 Lan T., Kaviratna P.D., Pinnavaia T.J. "Epoxy self-polymerization in smectite clays". *J. Phys. Chem. Solids.* 1996; 57:1005–10.
- LeBaron 1999 LeBaron P.C., Wang Z., Pinnavaia T.J. "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview". *Appl. Clay Sci.* 1999; 15:11–29.

- Le Pluart 2005 Le Pluart L., Duchet J., Sautereau H. "Epoxy/montmorillonite nanocomposites: Influence of organophilic treatment on reactivity, morphology and fracture properties". *Polymer* 2005; 46:12267-78.
- Li 2016 Li Y.F., Xiao M.Z., Wu Z., Peng K., Han C.M., Xiang W., Dai J.Y. "Effects of epoxy/hardener stoichiometry on structures and properties of a diethanolamine-cured epoxy encapsulant". *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2016; 137 N°1.
- Lipatov 2006 Lipatov Y.S., Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V. "Influence of solid surface on the compatibility in polymer blends produced in situ" *Eur. Polym. J.* 2006; 42:3102-3107.
- Liu 2008 Liu W., Hoa S.V., Pugh M. "Water uptake of epoxy-clay nanocomposites: Experiments and model validation". *Composites Science and Technology* 2008; 68:2066-2072.
- Llorente 1991 Llorente M.A., Horta A. *Técnicas de Caracterización de Polímeros*, UNED, Madrid 1991.
- López 2009 López J, Rico M, Ramírez C, Montero B. "Epoxy resin modified with a thermoplastic: Influence of modifier and reaction temperature on the phase separation". *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010; 99:75-81.
- Macan 2005 Macan J., Brnardic I., Ivancovic M., Mencer H.J. "DSC study of cure kinetics of DGEBA-based epoxy resin with poly(oxypropilene) diamine". *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005; 81:369-73.
- Mafi 2009 Mafi E.R., Ebrahimi M., Moghbeli M.R. "Effect of Matrix Crosslink Density, Varied by Stoichiometry and Resin Molecular Weight, on Fracture Behavior of Epoxy Resins". *Journal of Polymer Engineering* 2009; 29:293-308.
- Messersmith 1994 Messersmith P.B., Giannelis E.P. "Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites". *Chem. Mater.* 1994; 6:1719-25.
- Meyer 1995 Meyer F., Sanz G., Eceiza A., Mondragon I., Mijovic J. "The effect of stoichiometry and thermal history during cure on structure and properties of epoxy networks". *Polymer.* 1995; 36:1407-14.
- Mijovic 1994 Mijovic J., Wijaya J. "Heterification Reaction in Epoxy-Amine Systems at High Temperature". *Polymer* 1994; 35:2683-2686.
- Mittal 2009 Mittal V. "Polymer layered silicate nanocomposites: A review". *Materials* 2009; 2:992-1057.

- Miravete 2007 Miravete A. *Materiales Compuestos*, Editorial Reverté, S. A., Barcelona. 2007. Vol. I y II.
- Mirmohseni 2010 Mirmohseni A, Zavareh S. "Epoxy/acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer/clay ternary nanocomposite as impact toughened epoxy". *J. Polym. Res.* 2010;17:191-201.
- Mondragon 1998 Mondragon I, Remiro PM, Martin MD, Valea A, Franco M, Bellenguer V. "Viscoelastic behaviour of epoxy resins modified with poly(methyl methacrylate)". *Polym. Int.* 1998; 47:152-8.
- Montserrat 2005 Montserrat S, Calventus Y, Hutchinson JM. "Effect of cooling rate and frequency on the calorimetric measurement of the glass transition". *Polymer* 2005; 46:12181-89.
- Moore 1997 Moore D. M., Reynolds R. C. *X-ray diffraction and the identification analysis of clay minerals*, Oxford University Press, Oxford 1997.
- Mouloud 2012 Mouloud A., Cherif R., Fellahi S., Grohens Y., Pillin I. "Study of morphological and mechanical performance of amine-cured glassy epoxy-clay nanocomposites". *J. Appl. Polym. Sci.* 2012; 124:4729-4739.
- Munz 2005 Munz M., Sturm H., Stark W. "Mechanical gradient interphase by interdiffusion antiplasticisation effect-study and epoxy/thermoplastic system". *Polymer* 2005; 46:9097-112.
- Nguyen 2015 Nguyen V.T., Vaughan A.S., Lewin P.L. "The effect of Resin Stoichiometry and Nanoparticle Addition on Epoxy/Silica Nanodielectrics". *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 2015; 22:895-905.
- Nielsen 1969 Nielsen L. E. J. *Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.* 1969; 69:C3.
- Nigam 2004 Nigam V., Setua D.K., Mathur G.N., Kar K.K. "Epoxy-montmorillonite clay nanocomposites: synthesis and characterization". *J. Appl. Polym. Sci.* 2004; 93:2201-10.
- Nuhiji 2011 Nuhiji B., Attard D., Thorogood G., Hanley T., Magniez K., Fox B. "The effect of alternate heating rates during cure on the structure-property relationships of epoxy/MMT clay nanocomposites". *Compos. Sci. Technol.* 2011; 71:1761-8.
- Okada 1995 A.Okada, A. Usuki. "The chemistry of polymer-clay hybrids". *Mater. Sci. Eng. C* 1995; 3: 109-15.
- Palmese 1992 Palmese G.R., McCullough R.L. "Effect of epoxy-amine stoichiometry on cured resin material properties". *J. Appl. Polym. Sci.* 1992; 46:1863-73.

- Pandini 2011 Pandini S., Baldi F., De Santis R., Bignotti F. "Effect of the Resin/Hardener Ratio on Yield, Post-yield, and Fracture Behavior of Nanofilled Epoxies". *Polymer Composites* 2011; 32:1461-1472.
- Park 2003 (a) Park J., Jana S.C. "Effect of plasticization of epoxy networks by organic modifier on exfoliation of nanoclay. *Macromolecules*". 2003; 36:8391-7.
- Park 2003 (b) Park J., Jana S.C. "The relationship between nano- and micro-structures and mechanical properties in PMMA-epoxy-nanoclay composites". *Polymer*. 2003; 44:2091-2100.
- Park 2009 Park S. J., Kim B. J., Seo D.I., Rhee K. Y., Lyu Y. Y. "Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy nanocomposites". *Mat. Sci. Eng. A*. 2009; 526: 74-78.
- Pascault 2000 Pascault J. P., Williams R. J. J. "Formulation and characterization of thermoset-thermoplastic blends". In "Polymer Blends". Paul DR, Bucknall CB, editors. John Wiley&Sons, New York 2000.
- Pascault 2002 Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J., Williams R.J.J. *Thermosetting Polymers*, Marcel-Dekker Inc., New York. 2002.
- Pascault 2010 Pascault J. P., Williams R. J. J. *Epoxy Polymers*, Wiley-VCH, 2010.
- Patel 2007 Patel H. A., Somani R. S., Bajaj H. C. Jasra R. V. "Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability". *Appl. Clay Sci*. 2007; 35:194-200.
- Paul 2008 Paul D.R., Robeson L.M. "Polymer nanotechnology: nanocomposite". *Polymer*. 2008; 49:3187-204.
- Pavlidou 2008 Pavlidou S., Papaspyrides C.D. "A review on polymer-layered silicate nanocomposites". *Prog. Polym. Sci*. 2008; 33:1119-98.
- Peng 2005 Peng M, Li H, Wu L, Chen Y, Zheng Q, Gu W. "Organically modified layered-silicates facilitate the formation of interconnected structure in the reaction-induced phase separation of epoxy/thermoplastic hybrid nanocomposite". *Polymer* 2005; 46:7612-23.
- Potts 2011 Potts J.R., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Ruoff R.S. "Graphene-based polymer nanocomposites". *Polymer*. 2011; 52:5-25.

- Prolongo 2007 (a) Prolongo Mg, Arribas C, Salom C, Masegosa RM. "Mechanical properties and morphology of epoxy/poly (vinyl acetate)/poly (4-vinyl phenol) brominated system". *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007; 876:33-9.
- Prolongo 2007 (b) Prolongo MG, Arribas C, Salom C, Masegosa RM. "Phase separation, cure kinetics and morphology in epoxy/poly(vinil acetate) blends". *J. Appl. Polym. Sci.* 2007; 103:1507-16.
- Prolongo 2010 (a) Prolongo M.G., Martinez-Casado F.J., Masegosa R.M., Salom C. "Curing and dynamic mechanical thermal properties of epoxy/clay nanocomposites". *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010; 10:2870-9.
- Prolongo 2010 (b) Prolongo MG, Arribas C, Salom C, Masegosa RM. "Dynamic mechanical properties and morphology of poly(benzyl methacrylate) modified epoxy thermoset". *Polym. Eng. Sci.* 2010; 50:1820-30.
- Qiu 2011 Qiu J., Wang S. "Enhancing polymer performance through graphene sheets". *J. Appl. Polym. Sci.* 2011; 119:3670-4.
- Ray 2003 Ray S.S., Okamoto M. "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing". *Prog. Polym. Sci.* 2003; 28:1539-1641.
- Riande 1995 Riande E. Keynote lectures in selected topics of polymer science. CSIC, 1995.
- Riande 2000 Riande E., Díaz-Calleja R., Prolongo M. G., Masegosa R. M., Salom C. *Polymer Viscoelasticity*. Marcel Dekker, 2000.
- Román 2007 Román F., Montserrat S., Hutchinson J. M. "On the effect of montmorillonite in the curing reaction of epoxy nanocomposites". *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007; 87:113-18.
- Rotrekl 2012 Rotrekl J., Matejka L., Kapralkova L., Zhigunov A., Hromadkova J., Kelnar I. "Epoxy/PCL nanocomposites: Effect of layered silicate on structure and behavior". *Exp. Polym. Lett.* 2012; 6:975-986.
- Sabetzadeh 2016 Sabetzadeh M., Bagheri R., Masoomi M. "Effect of nanoclay on the properties of low density polyethylene/linear low density polyethylene/thermoplastic starch blend films". *Carbohydrate Polymers* 2016; 141: 75-81.
- Sahoo 2015 (a) Sahoo S. K., Mohanty S., Nayak S. K. "A study on effect of organo modified clay on curing behaviour and thermo-physical properties of epoxy methyl ester based epoxy nanocomposite". *Thermochimica Acta* 2015; 644:163-170.

- Sahoo 2015 (b) Sahoo S. K., Mohanty S., Nayak S. K. "Study of thermal stability and thermo-mechanical behaviour of functionalized soybean oil modified toughened epoxy/organoclay nanocomposite". *Laboratory Progress in Organic Coatings* 2015; 88: 263-271.
- Sánchez-Cabezudo 2010 Sánchez-Cabezudo M., Masegosa R.M., Salom C., Prolongo M.G. "Correlations between the morphology and the thermo-mechanical properties in poly(vinyl acetate)/epoxy thermosets". *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010; 102:1025–33.
- Sánchez-Cabezudo 2016 Sánchez-Cabezudo M., Prolongo M.G., Salom C., García del Cid M.A. "Ternary nanocomposites: Curing, morphology and mechanical properties of epoxy/thermoplastic/organoclay systems". *Polym. Comp.* 2015; 37: 2184-95.
- Saria 2016 Saria M. G., Ramezanzadeh B., Pakdel A. S., Shahbazi M. "A physico-mechanical investigation of a novel hyperbranched polymer-modified clay/epoxy nanocomposite coating". *Progress in Organic Coatings* 2016; 99:263-273.
- Sbirrazzuoli 2003 Sbirrazzuoli N., Vyazovkin S., Mititelu A., Sladic C., Vincent L. "A Study of Epoxy-Amine Cure Kinetics by Combining Isoconversional Analysis with Temperature Modulated DSC and Dynamic Rheometry". *Macromolecular Chemistry and Physics* 2003; 204:1815-1821
- Sbirrazzuoli 2006 Sbirrazzuoli N., Mititelu-Mija A., Vincent L. Alzina C. "Isoconversional kinetic analysis of stoichiometric and off-stoichiometric epoxy-amine cures". *Thermochimica Acta* 2006; 447:167-177.
- Shanmugaraj 2006 Shanmugaraj A. M., Rhee K.Y., Ryu S.H. "Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials". *J. Colloid & Polym Sci.* 2006; 298: 854-59
- Shanmugaraj 2012 Shanmugaraj A. M., Ryu S.H. "Study on the effect of aminosilane functionalized nanoclay on the curing kinetics of epoxy nanocomposites". *Thermochimica acta* 2012; 546:16-23.
- Sharifi 2017 Shafiri M., Ebrahimi M., Jafarifard S. "Preparation and characterization of a high performance powdercoating based on epoxy/clay nanocomposite". *Progress in Organic Coatings* 2017; 106:69-76.

- Sharmila 2014 Sharmila T. K. B., Ayswarya E. P., Abraham B. T., Begum P. M. S., Thachil E. T. "Fabrication of partially exfoliated and disordered intercalated cloisite epoxy nanocomposites via in situ polymerization: Mechanical, dynamic mechanical, thermal and barrier properties". *Applied Clay Science* 2014; 102:220-230.
- Shen 1976 Shen C.H., Springer G.S. *Journal of Composites Materials* 1976; 10:2.
- Sherman 2008 Sherman L.C., Zeigler R.C., Verghese N.E., Marks M.J. "Structure – property relationships of controlled epoxy networks with quantified levels of excess epoxy etherification". *J. Polymer*. 2008; 49:1164–72.
- Shiravand 2014 (a) Shiravand F., Hutchinson J.M., Calventus Y., Ferrando F., "Comparison of the Nanostructure and Mechanical Performance of Highly Exfoliated Epoxy-Clay Nanocomposites Prepared by Three Different Protocols" *Materials* 2014; 7:4196-4223.
- Shiravand 2014 (b) Shiravand F., Hutchinson J.M., Calventus Y. "Influence of the isothermal cure temperature on the nanostructure and thermal properties of an epoxy layered silicate nanocomposite" *Polym. Eng. Sci.* 2014; 54:51-58.
- Shiravand 2016 Shiravand F. Hutchinson J.M., Calventus Y. "A novel comparative study of different layered silicate clay types on exfoliation process and final nanostructure of trifunctional epoxy nanocomposites". *Polymer Testing* 2016; 56:148-155
- Skourlis 1996 Skourlis T.P., Mccullough R.L., "An Experimental Investigation of the Effect of Prepolymer Molecular Weight and Stoichiometry on Thermal and Tensile Properties of Epoxy Resins" *Applied Polymer* 1996; 62:481-490.
- Smith 1993 Smith W.F. *Foundations of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill Inc., 1993.
- Strehmel 1994 Strehmel V., Deltshewa K., Häusler K-G., Schröter K. "Effect of a curing accelerator on the glass transition temperature of non-stoichiometric epoxy amine networks" *Macromolecular Materials and Engineering* 1994; 220:99-109.
- Thostenson 2005 Thostenson E.T., Chunyu Li., Chou T.W. "Nanocomposites in context". *Review. Compos. Sci. Tech.* 2005; 65:491-516.
- Traina 2012 Traina M., Galy J., Gérard J-F., Dikic T., Verbrugge T. "Synthesis of cross-linked epoxy microparticles: Effect of the synthesis parameters". *Journal of Colloid and Interface Science* 2012; 368:158-164.

- Triantafillidis 2002 Triantafillidis C.S., LeBaron P.C., Pinnavaia T.J. "Thermoset epoxy-clay nanocomposites: the dual role of α,ω -diamines as clay surface modifiers and polymer curing agents". *J. Solid State Chem.* 2002; 167:354-62.
- Turi 1981 Turi E.A. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press Inc., Florida. 1981.
- Umboh 2013 Umboh M.K., Adachi T., Oishi K., Higuchi M., Major Z. "Mechanical properties of nano-silica particulate-reinforced epoxy composites considered in terms of crosslinking effect in matrix resins". *J. Mater. Sci.* 2013; 48:5148-5156.
- Usuki 1993 A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito "Synthesis of nylon 6-clay hybrid". *J. Mater. Res.* 1993. 8: 1179-84.
- Vaia 1994 Vaia R. A., Teukolsky R. K., Giannelis E. P. "Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates". *Chem. Mater.* 1994; 6:1017-1022.
- Vanlandingham 1999 Vanlandingham M.R., Eduljee R.F., Gillespie JR. "Relationships between Stoichiometry, Microstructure, and Properties for Amine-Cured Epoxies". *Applied Polymer* 1999; 71:699-712.
- Vallo 1991 Vallo C.I., Frontini P.M., Williams R.J.J. "The Glass Transition Temperature of Nonstoichiometric Epoxy-Amine Networks". *Polymer Physucs* 1991; 29:1503-1511.
- Verchere 1991 Verchere D, Pascault JP, Sautereau H, Moschiar SM, Riccardi CC, Williams RJJ. "Rubber-modified epoxies. II: Influence of cure schedule and rubber concentration on the generated morphology". *J. Appl. Polym. Sci.* 1991; 42:701-16.
- Wang 1998 Wang Z., Pinnavaia T.J. "Hybrid organic-inorganic nanocomposites: exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer". *Chem. Mater.* 1998; 10:1820-6.
- Wang 2006 Wang L, Wang K, Chen L, Zhang Y, He C. "Preparation, morphology and thermal/mechanical properties of epoxy/nanoclay composite". *Composites: part A* 2006; 37:1890-6.
- Wang 2008 Wang W. S., Chen H.S., Wu Y.W., Tsai T.Y., Chen-Yang Y.W. "Properties of novel epoxy/clay nanocomposites prepared with a reactive Phosphorus-containing organoclay". *Polymer* 2008; 49:4826-36.
- Wang 2011 Wang Y., Zhang B., Ye J. "Microstructures and toughening mechanisms of organoclay/polyethersulphone/epoxy hybrid nanocomposites" *Mater. Sci. Eng. A* 2011; 528:7999-8005

- Wingard 1990 Wingard C.D., Beatty C.L., "Crosslinking of an Epoxy with a Mixed Amine as a Function of Stoichiometry. II. Final Properties Via Dynamic Mechanical Spectroscopy" *Applied Polymer* 1990; 41:2539-2554.
- Xu 2011 Xu Y., Peng H., Wang X., Su S., "Comparative study of different polymerically-modified clays on curing reaction and thermal properties of epoxy resin". *Thermochim. Acta* 2011; 516:13-18.
- Zhang 2008 Zhang J., Manias E., Wilkie C. A. "Polymerically modified layered silicates: an effective route to nanocomposites". *J. Nanosci. Nanotechnol. Review* 2008; 8:1597-1615.
- Zhou 2006 Zhou Y., Pervin F., Biswas M. A., Rangari V. K., Jeelani S. "Fabrication and characterization of montmorillonite clay-filled SC-15 epoxy" *Mater. Lett.* 2006; 60: 869-873
- Zvetkov 2008 Zvetkov V.L., Krastev R.K., Samichkov V.I. "Rate equations in the study of the DSC kinetics of epoxy-amine reactions in an excess of epoxy". *Thermochim. Acta.* 2008; 478:17-27.

Anexo: Publicaciones y Congresos

El presente trabajo a dado lugar a la publicación de los artículos científicos y la presentación de comunicaciones a congresos que se citan a continuación:

Artículos en revistas científicas

Autores: García del Cid M. A., Prolongo M. G., Salom C., Arribas C., Sánchez-Cabezudo M., Masegosa R. M.

Título: "The effect of stoichiometry on curing and properties of epoxy-clay nanocomposites"

Revista: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Volumen: 108 **Páginas:** 741-749 **Fecha:** 2012

Autores: García del Cid M. A., Prolongo M. G., Salom C., Sánchez-Cabezudo M., Masegosa R. M.

Título: "Influence of different organoclays on the curing, morphology and dynamic mechanical properties of an epoxy adhesive"

Revista: The Journal of Adhesion

Volumen: 90 **Páginas:** 817-834 **Fecha:** 2014

Autores: Sánchez-Cabezudo M., Prolongo M. G., Salom C., García del Cid M. A. (Contribución 1/6 del contenido del artículo)

Título: "Ternary nanocomposites: curing, morphology and mechanical properties of epoxy/thermoplastic/organoclay systems"

Revista: Polymer Composites

Volumen: 37 **Páginas:** 2184-2195 **Fecha:** 2016

Comunicaciones a congresos

II INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED NANO MATERIALS

Autores: Prolongo M.G., Davoust A., García del Cid M.A., Masegosa R.M., Salom C.

Póster: "Curing and dynamic mechanical thermal properties of clay-epoxy nanocomposites"

Lugar: Aveiro (Portugal)

Fecha: Junio 2008

XI SIMPOSIO LATINOAMERICANO DE POLÍMEROS (SLAP)

Autores: Martínez Casado F. J., García del Cid M.A., Salom C., Masegosa R.M., Prolongo M.G.

Póster: "Dynamic-mechanical thermal properties of clay-epoxy nanocomposites"

Lugar: Lima (Perú)

Fecha: Julio 2008

EUROPEAN POLYMER CONGRESS 2009

Autores: Prolongo M.G., García del Cid M.A, Masegosa R.M., Salom C., Baselga J., Rubio R. G.

Póster: "Influence of the nature of the of clay on the thermal and mechanical properties of high T_g epoxy/clay nanocomposites"

Lugar: Graz (Austria)

Fecha: Julio 2009

V INTERNATIONAL CONFERENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY OF COMPOSITE MATERIALS COMATCOM'09

Autores: Sánchez-Cabezudo M., Masegosa R. M., Prolongo M. G., García del Cid M. A., Salom C.

Póster: "Influencia del tipo de nanosilicato en la propiedades térmicas y mecánicas de nancompuestos de matriz epox modificada con termoplástico"

Lugar: San Sebastián (España)

Fecha: Octubre 2009

EUROPEAN POLYMER CONGRESS 2011

Autores: García del Cid M.A, Prolongo M.G., Masegosa R.M., Arribas C., Salom C.

Póster: "Influence of the epoxy/amine stoichiometry on the thermo-mechanical properties of nanocomposites based on high T_g epoxy and organophilic clays"

Lugar: Granada (España)

Fecha: Junio 2011

10TH MEDITERRANEAN CONFERENCE ON CALORIMETRY AND THERMAL ANALYSIS

Autores: Prolongo M. G., García del Cid M. A., Salom C., Arribas C., Sánchez-Cabezudo M., Masegosa R. M.

Póster: "The effect of stoichiometry on curing and properties of epoxy-clay nanocomposites"

Lugar: Oporto (Portugal)

Fecha: Julio 2011

X CONGRESO NACIONAL DE MATERIALES COMPUESTOS MATCOMP13

Autores: Calvo del Valle S., Salom C., Prolongo M. G., Arribas C., García del Cid M. A., Masegosa R. M.

Póster: "Propiedades de nanocompuestos de matriz termoestable con nuevos organosilicatos laminares"

Lugar: Algeciras (España)

Fecha: Julio 2013

XIV CONGRESO DE ADHESION Y ADHESIVOS

Autores: García del Cid M. A., Prolongo M. G., Salom C., Sánchez-Cabezudo M., Masegosa R. M.

Póster: "Influencia de la adición de diferentes nanoarcillas en el curado y las propiedades mecánicas de un adhesivo epoxi"

Lugar: O Porriño (España)

Fecha: Septiembre 2013

XI CONGRESO NACIONAL DE MATERIALES COMPUESTOS MATCOMP13

Autores: Gómez A., García del Cid M. A., Prolongo M. G., Salom C., Masegosa R. M.

Póster: "Envejecimiento hidrotérmico en nanocompuestos epoxi/organoarcilla"

Lugar: Móstoles (España)

Fecha: Julio 2015

Otras Publicaciones: Capítulos en libros con ISBN (Proceedings)

Autores: Sánchez-Cabezudo M., Masegosa R. M., Prolongo M. G., García del Cid M. A., Salom C.

Título: "Influencia del tipo de nanosilicato en las propiedades térmicas y mecánicas de nanocompuestos de matriz epoxi modificada con termoplástico"

Ref. Libro: Abstracts del V International Conference on Science and Technology of Composite Materials y V Congreso Nacional de Materiales Compuestos.

Páginas: 1077-1080

Fecha: 2009

ISBN: 978-84-692-5483-7

Autores: Gómez A., García del Cid M. A., Prolongo M. G., Salom C., Masegosa R. M.

Título: "Envejecimiento hidrotérmico en nanocompuestos epoxi/organoarcilla"

Ref. Libro: Actas XI Congreso Nacional de Materiales Compuestos MATCOMP

Páginas: 921-926

Fecha: 2015

ISBN: 978-84-679-0406-6