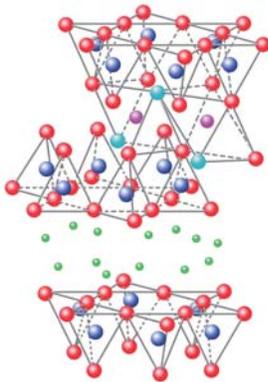


Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos

Edgar A. Franco Urquiza, María Lluïsa Maspoch Rulduà
Centre Català del Plàstic, Univesitat Politècnica de Catalunya (UPC)
edgar.adrian.franco@upc.edu, maria.lluisa.maspoch@upc.edu



RESUMEN

El presente trabajo detalla la estructura general de las arcillas, las cuales son utilizadas como fase reforzante en los nanocompuestos poliméricos. La disposición molecular de los planos atómicos que conforman las arcillas, es explicada a través de útiles esquemas que mejoran su comprensión. El entendimiento molecular de las arcillas puede facilitar la selección de los materiales a mezclar así como también mejorar las condiciones de procesado. Ambos factores son esenciales en el desarrollo de nanocompuestos poliméricos.

PALABRAS CLAVE

Nanocompuestos poliméricos, organo-arcillas, Montmorillonita.

ABSTRACT

In this work, the general structure of clay has been explained. The clays are commonly used as reinforcement in polymer nanocomposites. Molecular arrangement of clays has been schematized through atomic planes for better visualization. Molecular understanding of clays can simplify the materials selection as well as improving the processing conditions. Both are essential in the development of polymer nanocomposites.

KEYWORDS

Polymer nanocomposites, organo-clays, Montmorillonite.

INTRODUCCIÓN

Los nanocompuestos poliméricos fueron desarrollados en los laboratorios de investigación y desarrollo de Toyota. Por ello, las primeras aplicaciones de estos novedosos materiales fueron en el campo automotriz.^{1,2} Desde entonces, la importancia de la nanotecnología en polímeros ha aumentado a lo largo de los años,³⁻⁵ un hecho que se encuentra representado por la elevada cantidad de conferencias internacionales que se llevan a cabo cada año.⁶ Este ritmo de investigación está bien documentado en revistas internacionales de alto impacto, las cuales publicaron alrededor de 1200 artículos relacionados con la nanotecnología de polímeros, solamente en el 2008, según Thomson's Web of Science.⁷ Así, la nanotecnología de polímeros ha comenzado a verse como una estrategia tecnológica de gran relevancia a nivel mundial, por lo que diversos países se encuentran invirtiendo fuertemente a través de programas nacionales y

transnacionales con altas expectativas. Los analistas estiman que el mercado de productos basados en la nanotecnología podría llegar a alcanzar cifras de trillones en el 2011.⁸ Por lo que los nanocompuestos poliméricos se encontrarían involucrados en diversos sectores, especialmente en medicina, instrumentación, medio ambiente, producción de energía, alimentación, tecnología de la información, transporte, infraestructura y seguridad.

Por definición, los nanocompuestos son materiales bifásicos, donde al menos uno de ellos se encuentra dentro del rango nanométrico ($1 \times 10^{-9} \text{m}$). Los nanocompuestos poliméricos son en esencia, polímeros reforzados con partículas, las cuales pueden ser esféricas (3 dimensiones nanométricas), tubulares (2 dimensiones nanométricas) y laminares (1 dimensión en el rango nanométrico). Esta última, es la forma más adecuada para obtener un máximo rendimiento.

Cabe destacar que las partículas son generalmente arcillas minerales, también conocidas como filosilicatos o silicatos laminares. Los filosilicatos pertenecen fundamentalmente a cuatro grupos principales: caolinita, esmectita, illitas y clorita.

La arcilla esmectita del tipo montmorillonita (descubierta por Damour y Salvetat en Montmorillon, Francia) es hoy en día la arcilla mineral más extensamente utilizada como fase reforzante en matrices poliméricas. Además, se encuentra en numerosas partes del planeta, ya que en la mayoría de los casos se ha formado de la erosión de materiales de erupciones.

Es esencial entender que las partículas de arcilla no son por sí mismas partículas nanométricas, sino que están conformadas por el apilamiento de láminas, cuyo espesor mide aproximadamente 1 nm, mientras que sus dimensiones laterales pueden variar desde 30 nm hasta varias micras.

Los nanocompuestos poliméricos se obtienen con pequeñas cantidades de arcilla, y sus propiedades exhiben marcadas diferencias en comparación con polímeros no reforzados, por lo cual son de gran interés académico e industrial. En este sentido, la adición de organo-arcilla (alrededor de un 3 % en peso) aumenta considerablemente tanto las propiedades térmicas del ácido poli-láctico (PLA) así como su tenacidad a la fractura.⁹ Además, las arcillas

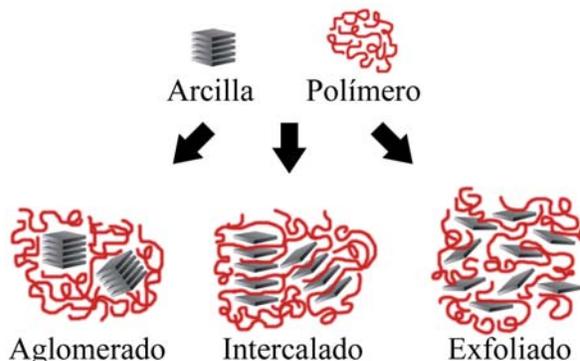


Fig. 1. Tipos de nanocompuestos poliméricos.

reducen la permeabilidad a los gases y aumentan las propiedades mecánicas, como es el caso de los copolímeros etileno-alcohol vinílico (EVOH),¹⁰ comúnmente utilizados en la industria de envasado de alta barrera.

No obstante, el mayor inconveniente es que la mezcla física entre un polímero convencional y las partículas de arcilla no forma a priori un nanocompuesto. Dependiendo de la naturaleza de los componentes, se pueden obtener tres tipos básicos de nanocompuestos,¹¹⁻¹³ los cuales se presentan en la figura 1.

Los nanocompuestos aglomerados ocurren cuando el polímero es incapaz de intercalarse entre las láminas de la arcilla, obteniéndose una fase separada. En los nanocompuestos intercalados, la difusión del polímero promueve el desarrollo de una morfología de multilaminas muy ordenadas. Mientras que la tercera clasificación corresponde a los nanocompuestos exfoliados, donde las láminas de la arcilla se encuentran totalmente dispersas y desordenadas dentro de la matriz polimérica.

En varias investigaciones, las láminas de la arcilla no se encuentran totalmente exfoliadas dentro de la matriz, lo cual se atribuye a diversos factores tales como: la ausencia de compatibilidad molecular, la excesiva cantidad de partículas de arcilla o bien, a la degradación del modificador durante el procesado.¹⁴

Uno de los factores clave en el desarrollo de nanocompuestos poliméricos es la afinidad entre los sistemas, por lo que resulta indispensable conocer la constitución molecular de las arcillas.

Por lo tanto, el objetivo principal de este trabajo es explicar de una manera totalmente esquemática

el arreglo molecular de las arcillas. Además de presentar la importancia de factores que facilitan la exfoliación de las láminas, con lo cual se favorece la acción reforzante de las arcillas dentro de la matriz polimérica.

ARCILLAS

Las arcillas minerales empleadas en la elaboración de nanocompuestos pertenecen a la familia estructural conocida como filosilicatos 2:1 (figura 2).

En su aspecto primario, las partículas de arcilla se componen de la asociación de varias láminas apiladas, las cuales forman agregados irregulares,^{15,16} tal como se presenta en la figura 3.

A gran escala, cada lámina posee una elevada relación de aspecto, alrededor de 100 a 200 nm de longitud y 1 nm de espesor (figura 3), con lo cual se logran alcanzar altos rendimientos en comparación con los polímeros no reforzados.

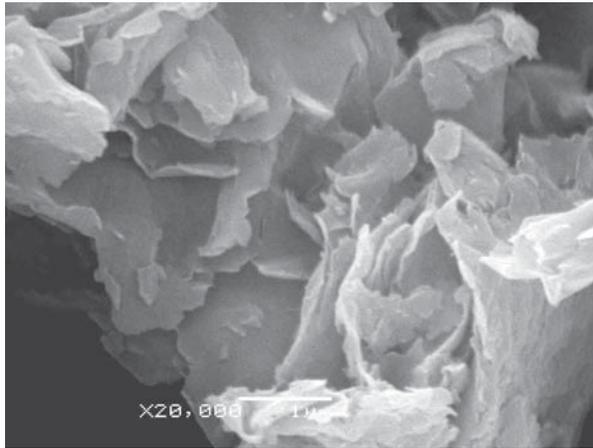


Fig. 2. Micrografía SEM de una montmorillonita comercial (Cloisite®30B).

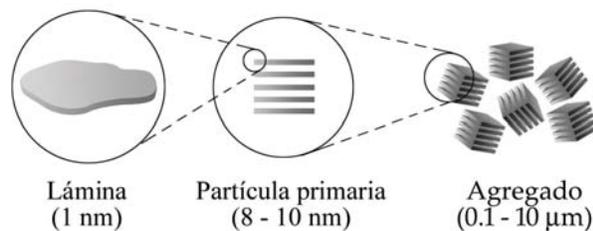


Fig. 3. Microestructura laminar de las arcillas.

ESTRUCTURA

Las láminas de las arcillas presentan una estructura molecular basada en el apilamiento de capas. La primera capa está conformada por cristales regulares cuya unidad básica es el tetraedro de silicio y oxígeno (figura 4a). Este tetraedro se encuentra eléctricamente descompensado, ya que el silicio aporta cuatro cargas positivas (Si^{4+}) frente a las ocho cargas negativas de los cuatro oxígenos presentes en los vértices, por lo que debe unirse a otros cationes para neutralizar sus cargas. Para ello, cada vértice de la cara basal pertenece a dos tetraedros vecinos, ya que cada oxígeno está en coordinación con dos silicios, formando capas tetraédricas que se distribuyen bajo la configuración de hexágonos (figura 5).

La segunda capa está constituida por octaedros de magnesia o alúmina, cuyos vértices están conformados por oxígenos. Similar a los tetraedros, los octaedros se encuentran eléctricamente descompensados, ya que se tienen dos cargas positivas (si el catión es Mg^{2+}) o bien, tres cargas positivas (si el catión es Al^{3+}) frente a las doce cargas negativas aportadas por sus seis vértices. Para neutralizarse, los vértices tienen que compartirse entre sí formando una capa octaédrica, tal como se aprecia en la figura 4b.

Los octaedros se disponen apoyados en una de sus caras, la cual representa al plano basal octaédrico.

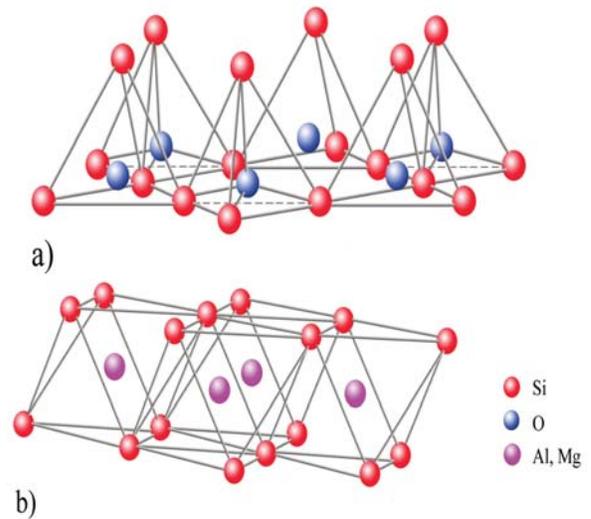


Fig. 4. Estructuras básicas de arcillas: a) capa tetraédrica y b) capa octaédrica.

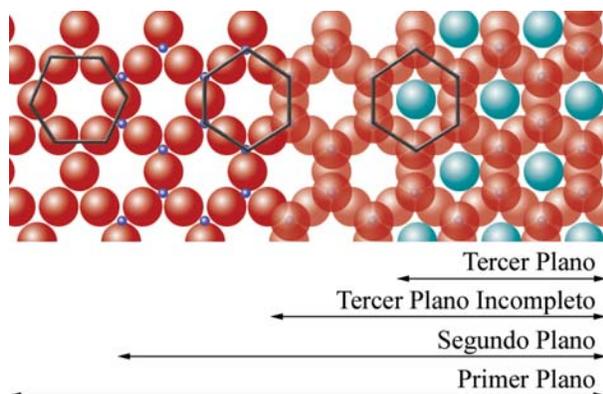


Fig. 5. Vista superior de los planos formados por la unión de capas tetraédrica y octaédrica.

DISPOSICIÓN ATÓMICA

La disposición de ambas capas puede comprenderse mejor si es representada a través de planos atómicos, tal como se esquematiza en la figura 6.

El primer plano corresponde al plano basal de la capa tetraédrica. En el segundo plano se colocan los átomos de silicio, ocupando parte del espacio que deja la cara basal de cada tetraedro. En un tercer plano, los oxígenos sin compartir (llamados también oxígenos apicales) se sitúan justo por encima del silicio, terminando de ocupar el espacio restante (figura 5).

El plano de unión entre las capas tetraédrica y octaédrica se compone de los oxígenos apicales, unidos a un Mg^{2+} o a un Al^{3+} octaédrico. Sin embargo, no todos los vértices del plano basal octaédrico, conformado en parte por los oxígenos apicales, estarían compartiéndose con los átomos de silicio contenidos en los tetraedros, por lo que para compensar su carga se unen a un hidrógeno (H), con lo cual se forman grupos hidroxilo (OH), tal como se representa en la figura 6.

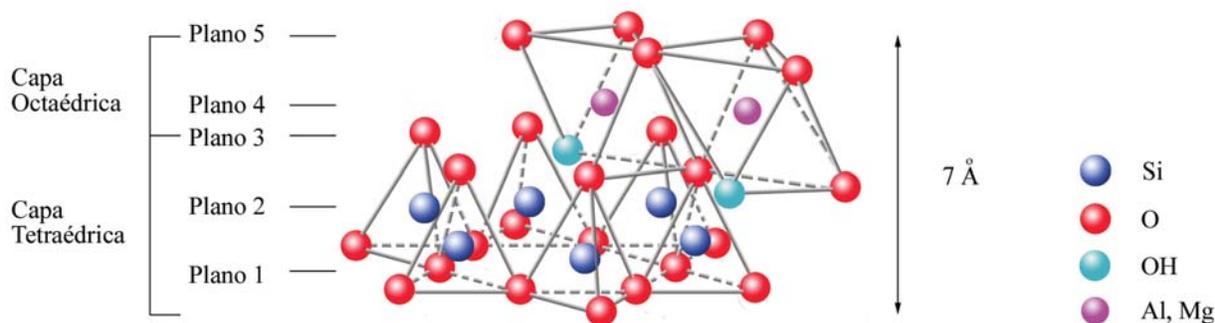
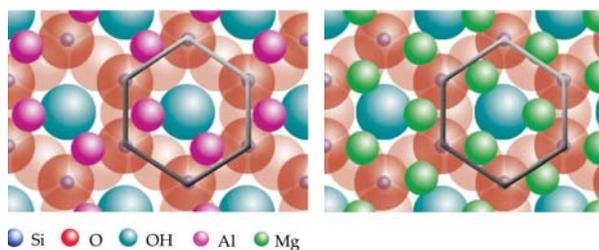


Fig. 6. Estructura final correspondiente a la lámina 1:1.

Así, el plano basal del octaedro forma parte del plano superior de los tetraedros y completan el tercer plano. Cabe destacar que todos los planos representan a una red hexagonal, mientras que el tercer plano completo (plano de unión) forma una red hexagonal centrada, tal como se encuentra esquematizado en la figura 5.

El cuarto plano se encuentra constituido por la disposición de iones Mg^{2+} y/o Al^{3+} octaédricos, los cuales se sitúan en los pequeños espacios libres que dejan cada dos oxígenos apicales y un OH, tal como se muestra en la figura 7.



a) b)
Fig. 7. Vista superior de los planos a) trioctaédrico y b) dioctaédrico.

Con el Mg^{2+} todas las posiciones estarían ocupadas; por lo que se le denomina plano trioctaédrico, ya que ocupa tres espacios de tres disponibles (figura 7a). Pero si el catión es Al^{3+} , algunas posiciones de la red quedarían vacías debido a la mayor carga que posee. De esta manera, el Al^{3+} ocuparía dos posiciones de tres posibles, denominándose plano dioctaédrico (figura 7b).

El siguiente plano, el quinto, corresponderá al plano superior de los octaedros. Si la estructura terminara en este plano, las arcillas estarían conformadas por dos capas, una tetraédrica (T) y otra octaédrica (O), denominándose T:O, también

conocidas como estructuras *1:1* (figura 6). Ahora bien, si se añade una capa tetraédrica formando una estructura tipo *sándwich* -donde una capa octaédrica se encuentra flanqueada por dos capas tetraédricas- se formaría una estructura T:O:T denominada estructura *2:1*, tal como se esquematiza en la figura 8.

A la unidad formada por la unión de capas tetraédricas y octaédricas se le denomina lámina. La lámina *1:1* tiene un espesor de 7 Å, mientras que la lámina *2:1* posee un espesor de 9 Å aproximadamente.

Así, las láminas de las arcilla se originan por el apilamiento de planos alternos de iones (O y OH) y cationes (Si^{4+} , Mg^{2+} y Al^{3+}).

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

La capacidad de absorber una cantidad determinada de cationes y retenerlos en un estado intercambiable es conocida como la capacidad de intercambio catiónico (CEC). Esta se expresa generalmente en términos de miligramos equivalentes de hidrógeno por 100 g de coloide (meq/100g).¹¹⁻¹³

La importancia de conocer el CEC, es que las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones isomorfas, donde los cationes como el Si^{4+} son sustituidos por otros de menor carga (Al^{3+}), por lo que se genera un exceso de carga negativa. En este caso, el balance de carga se mantiene por la presencia de cationes individuales intercambiables en el espacio interlamina, que es el espacio existente entre dos láminas consecutivas, también conocido como galerías (figura 9a).

Entre los cationes interlaminares más frecuentes se encuentran los alcalinos (Na^+ y K^+) y los alcalinotérreos (Mg^{2+}). Por otra parte, si los cationes interlaminares estuvieran en coordinación con grupos OH, se formaría una capa octaédrica dentro del espacio interlamina, desarrollando estructuras de tipo T:OT:o ó *2:1:1*, tal como se representa en la figura 9b. El número 2 representa a las dos capas tetraédricas mientras que el *1:1* indica que las capas de los octaedros difieren entre sí, ya que los octaedros interlaminares no comparten vértices con los tetraedros.

Las fuerzas de enlace que unen a las diferentes unidades estructurales (lámina más la interlámina) son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo las arcillas tienen una clara dirección paralela de exfoliación.

AGENTES COMPATIBILIZANTES

En principio, las arcillas no modificadas (Na^+ o K^+) solamente pueden ser miscibles con polímeros hidrofílicos. Por lo tanto, es necesario el uso de agentes de acoplamiento para compatibilizar ambas fases. Estos agentes son fundamentalmente moléculas constituidas por una funcionalidad hidrofílica (afín a las arcillas) y por una funcionalidad organofílica (afín al polímero), lo que facilita la dispersión de las láminas de la arcilla dentro de la matriz polimérica.

Los primeros agentes compatibilizantes utilizados en la síntesis de nanocompuestos fueron los aminoácidos.¹ En la actualidad, los agentes de acoplamiento más populares son los iones de alquilamonio, ya que pueden intercambiarse

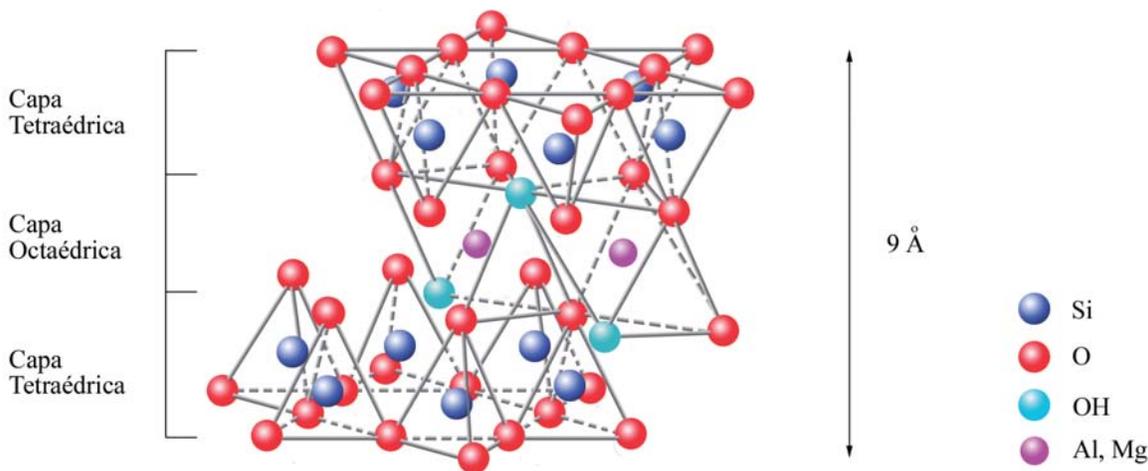


Fig. 8. Estructura final correspondiente a la lámina *2:1*.

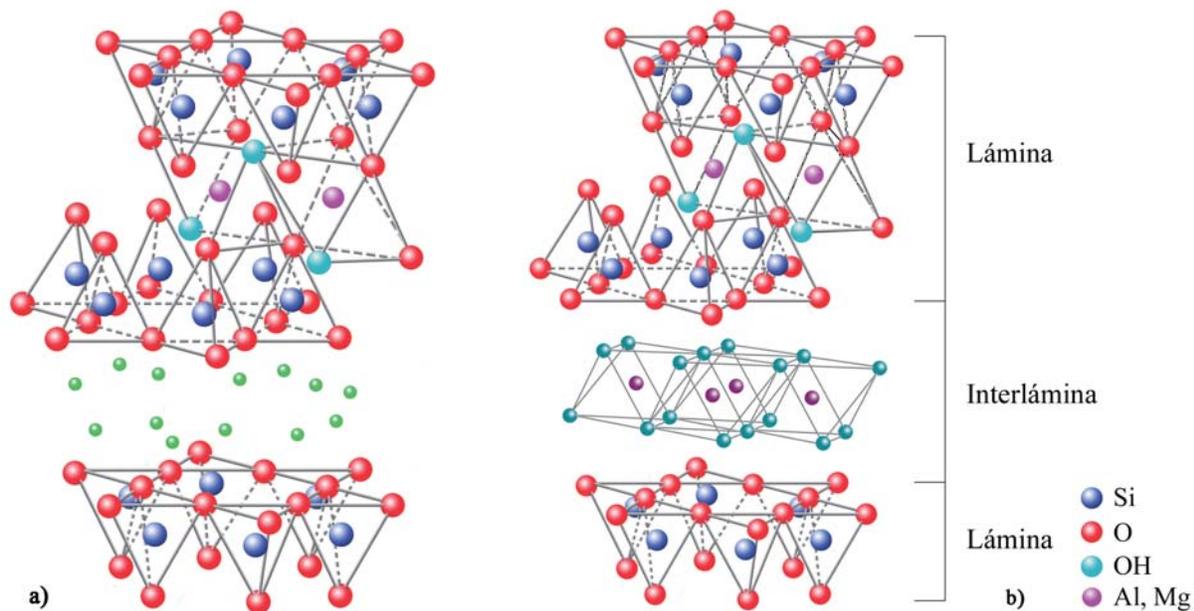


Fig. 9. Balance de carga de las láminas por: a) cationes intercambiables y b) interlámina.

fácilmente con los cationes situados en las galerías.¹⁷ Además, la naturaleza no polar de su cadena reduce las interacciones electrostáticas entre las láminas, lo que resulta en un amplio espacio interlaminar, el cual facilita la difusión polimérica.

Los iones de alquilamonio más empleados se basan en alquilaminas primarias. Su fórmula básica es $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3^+$, donde n representa la longitud de cadena, la cual oscila entre 1 y 18 carbonos. Lan *et al* demostraron que la exfoliación laminar se ve favorecida cuando se emplean iones con una longitud de cadena superior a 8 átomos de carbono; mientras que con cadenas más cortas, se conducía a la formación de estructuras aglomeradas.¹⁸

Dentro de las galerías, los iones de alquilamonio se acomodan de diversas formas en función de la densidad de carga de la arcilla. Así, los iones adoptan formas monocapa, bicapa, o monocapas tipo parafina,¹⁹ tal como se esquematiza en la figura 10.

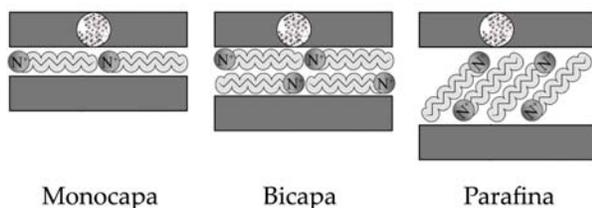


Fig. 10. Configuración de los iones de alquilamonio dentro de las galerías de las arcillas.

CONCLUSIONES

Se realizó una descripción totalmente esquemática acerca de la estructura y disposición molecular de las arcillas.

La mezcla física polímero/arcilla no otorga a priori un nanocompuesto, por lo que es necesario el uso de agentes compatibilizantes, los cuales favorecen la interacción molecular entre las fases.

La mayoría de los errores que se cometen al elaborar nanocompuestos poliméricos radican en la selección de los componentes a mezclar, razón por la cual se hace un mayor énfasis en la comprensión de las bases fundamentales de la actuación molecular de las arcillas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a Josep Palou del Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Campus en Terrassa, por su apoyo en microscopía electrónica de barrido. E. Franco-Urquiza agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) de México por la concesión de una beca pre-doctoral.

BIBLIOGRAFÍA

1. Kojima, Y., *et al.* Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with -

- caprolactam. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 1990. 31: p. 983 - 986.
2. Kojima, Y., *et al.* One-pot synthesis of nylon-6 clay hybrid. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1993. 31: p. 1755-1758.
 3. Okada, A. and A. Usuki. Twenty years of polymer-clay nanocomposites. *Macromol Mater Eng*, 2006. 291: p. 1449-1476.
 4. Zapata, P., *et al.* Preparation of nanocomposites by in situ polymerization. *J Chem Soci*, 2008. 53: p. 1358-1360.
 5. Tarkin-Tas, E., *et al.* Highly exfoliated poly(ϵ -caprolactone) / organomontmorillonite nanocomposites prepared by in situ polymerization. *J Appl Polym Sci*, 2008. 107: p. 976-984.
 6. Ton-That M-T, *et al.* Effect of crystallization on intercalation of clay-polyolefin nanocomposites and their performance. *Polymer nanocomposites 2005: third international symposium on polymer nanocomposites science and technology*. September 28-30, 2005. Boucherville (Canada).
 7. Thomson Web of Science. ISI Web. www.isiknowledge.com/, 2008.
 8. Simonis, F. and S. Schilthuizen. *Nanotechnology: Innovation opportunities for tomorrow defence*. Report TNO Science & Industry Future Technology Center www.futuretechnologycenter.nl, 2006.
 9. MasPOCH, M.L., *et al.* Fracture Behaviour of Poly(Lactic Acid) and PLA/MMT Nanocomposites. 5th ESIS TC4 conference on fracture polymers composites and adhesives. September 7-11, 2008. Les Diablerets (switzerland).
 10. MasPOCH, M.L., E. Franco-Urquiza, *et al.* Fracture behaviour of poly[ethylene-(vinyl alcohol)]/organo-clay composites. *Polym Int*, 2009. 58: p. 648-655.
 11. Dubois, P. and M. Alexandre. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci and Eng*, 2000. 28: p. 1-63.
 12. Giannelis, E., R. Krishnamoorti, and E. Manias. Polymer-silicate nanocomposites: Model systems for confined polymers and polymer brushes. *Adv Polym Sci*, 1999. 138: p. 107-147.
 13. Ray, S.S. and M. Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog Polym Sci*, 2003. 28: p. 1539-641.
 14. Krishnamoorti, R. and R.A. Vaia. Polymer nanocomposites. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2007. 45(24): p. 3252-3256.
 15. Akelah, A., *et al.* Morphological hierarchy of butadieneacrylonitrile/montmorillonite nanocomposite. *Nanostructured Mater*, 1994. 4: p. 965-978.
 16. Geoffrey S., and L. Barden. The Microstructure of Dispersed and Flocculated Samples of Kaolinite, Illite, and Montmorillonite. *Can Geotech J*, 1971. 8: p. 391-399.
 17. Heinz, H., *et al.* Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: Effect of chain length, head group structure, and cation exchange capacity. *Chem Mater*, 2007. 19: p. 59-68.
 18. Lan, T., P.D. Kaviratna, and T.J. Pinnavaia. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites. *Chem Mater*, 1995. 7: p. 2144-2150.
 19. Richard A. Vaia, Rachel K. Teukolsky, and E.P. Giannelis. Interlayer Structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chem Mater*, 1994. 6: p. 1017-1022.