

Efecto de las condiciones de hidrofobización de una arcilla natural sobre su distribución y dispersión en mezclas de poliestireno/polibutadieno/estireno

Ida González*, Haydée Oliva, Ysabel Cedeño, Helen Inicarte, Diana Soto y Eliezer Velásquez

Laboratorio de Polímeros y Reacciones. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia.
Sector Grano de Oro. Edificio de Petróleo y Química.
Maracaibo, Estado Zulia. Venezuela.

* Correo del autor de correspondencia: igonzalez@fing.luz.edu.ve

Recibido: 04-07-2014 Aceptado: 07-07-2015

Resumen

Se estudió el efecto de las condiciones en la modificación orgánica de una arcilla natural del tipo montmorillonita (MMT-Na⁺) sobre su distribución y dispersión en mezclas incompatibles de poliestireno/polibutadieno/estireno (PS/PB/S). Se emplearon como modificadores orgánicos el cloruro de vinil-bencil-trimetilamonio (VBTMA) y el bromuro de hexadecil-trimetilamonio (HDTMA). Las arcillas organofílicas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (XRD) y las cantidades de arcilla en las fases separadas de las mezclas fueron determinadas gravimétricamente, luego de la calcinación de las muestras. Se comparó el reparto entre las fases de una arcilla hidrofobizada con HDTMA con el de una arcilla comercial (Cloisite 10A). El grado de intercalación obtenido para la montmorillonita sódica fue mayor con la sal de amonio alifática (HDTMA) que con la sal de amonio aromática (VBTMA) debido a la rigidez y a los efectos estéricos del anillo aromático. En las mezclas con mayor cantidad de PS (15% de conversión simulada de S), las organoarcillas MMT-HDTMA y Cloisite 10A se concentraron preferentemente en la fase rica en PB y se comportaron como compatibilizantes en la polimezcla. Se propusieron dos mecanismos diferentes para explicar su acción, en función de la naturaleza de las fases continua y dispersa.

Palabras clave: Modificación orgánica, arcilla montmorillonita, dispersión, poliestireno, polibutadieno.

Effect of the hydrophobization conditions of a natural clay on its distribution and dispersion in polystyrene/polybutadiene/styrene blends

Abstract

The effect of conditions in the organic modification of a natural montmorillonite clay (MMT-Na⁺) on its distribution and dispersion in incompatible blends of polystyrene/polybutadiene/styrene (PS/PB/S) was studied. Vinylbenzyl-trimethylammonium chloride (VBTMA) and hexadecyl-trimethylammonium bromide (HDTMA) were used as organic modifiers. The organophilic clays were characterized by X-ray diffraction (XRD), while the fraction of the clay in each separated -phases from the incompatible blends were determined gravimetrically after the calcination of the samples. The distribution between the phases of a hydrophobized clay with HDTMA and commercial clay (Cloisite 10A) was compared. The intercalation for the sodium montmorillonite was higher

with the aliphatic ammonium salt (HDTMA) than with the aromatic ammonium salt (VBTMA) due to the rigidity and steric effects of the aromatic ring. In blends with the highest fraction of PS (15% simulated conversion of S), the MMT-HDTMA and Cloisite 10A organoclays preferred the PB rich- phase. They behaved as compatibilizers in the investigated polyblends. Depending on the nature of the continuous and dispersed phases, two different mechanisms for explaining its action were proposed.

Key words: Organic modification, montmorillonite clay, dispersion, polystyrene, polybutadiene.

Introducción

Las arcillas son usadas en un gran número de aplicaciones debido a sus altas capacidades de intercambio catiónico, de hinchamiento y adsorción y su gran área superficial. Una aplicación importante de estos minerales es en la preparación de nanocompuestos poliméricos, materiales que poseen un gran potencial debido a las mejoras sustanciales que presentan en sus propiedades mecánicas, térmicas y de permeabilidad a los gases cuando se comparan con el polímero virgen o con compuestos que contienen rellenos de tamaño mili o micrométrico.

Estas propiedades únicas de los nanocompuestos se logran cuando se incorporan y dispersan homogéneamente pequeñas cantidades de silicato de escala nanométrica en la matriz del polímero. Sin embargo, las nanocapas de arcilla no se separan ni dispersan fácilmente en la mayoría de los polímeros debido a la incompatibilidad intrínseca entre las capas del silicato, altamente hidrófilas, y la matriz de polímero, generalmente hidrófoba, razón por la cual se requiere una modificación previa de la polaridad de la arcilla por intercambio iónico de los cationes inorgánicos de la intercapa por surfactantes catiónicos orgánicos, tales como sales de alquilamonio, alquilsulfonio o alquilsulfonio.

Se han generado varias investigaciones dirigidas a desarrollar un método eficaz para dispersar arcillas minerales en matrices de polímeros hidrófobos mediante el uso de modificadores orgánicos [1-4]; sin embargo, el proceso de modificación depende de diversos factores que afectan el grado de exfoliación de la arcilla y por consiguiente, las propiedades finales del material. Por esta razón, los resultados obtenidos para un sistema en particular algunas veces no son reproducibles.

Arora *et al.* [1] analizaron el efecto de diferentes modificadores orgánicos sobre la dispersión de las organoarcillas en la matriz de poliestireno. Los autores emplearon tres sales de amonio: bromuro de tetraetilamonio (TEAB), bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) para preparar organoarcillas por intercambio catiónico. Obtuvieron nanocompuestos de poliestireno (PS) por mezclado en fundido usando la arcilla comercial Nanolin DK4 o Nanolin DK4 modificada con las sales mencionadas anteriormente. Los análisis por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión, indicaron que las arcillas modificadas fueron intercaladas o exfoliadas dentro de la matriz de PS en una mayor extensión que la arcilla comercial sin modificar. Además, reportaron que la arcilla modificada con TBAB fue más efectiva en promover estructuras exfoliadas en la matriz de PS, lo cual demostró que la estabilidad estructural de la sal de amonio ejerce un rol fundamental durante el procesamiento de los nanocompuestos.

Por otra parte, Ranya *et al.* [2] diseñaron y sintetizaron una serie de surfactantes para usarlos como modificadores orgánicos de arcillas hidrófilas, con la finalidad de investigar el efecto de la arquitectura del surfactante sobre la morfología de nanocompuestos de PS polimerizados *in situ* por radicales libres. Se varió la estructura de los surfactantes para estudiar el efecto de: a) la posición del grupo amonio, b) la inclusión de un grupo polimerizable y c) la longitud de la cadena alquílica. Concluyeron, que los aspectos importantes en el diseño de la estructura del surfactante para lograr nanocompuestos con morfologías exfoliadas incluyen los siguientes: la localización del grupo amonio adyacente a la unidad de estireno en combinación con la mayor longitud de la cadena alquílica, la presencia de grupos que pueden polimerizar con el estireno, que el surfactante sea soluble en el monómero, y que la concentración del modificador orgánico corresponda al 100% de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla.

Existe muy poca información publicada sobre la formación de nanocompuestos basados en poliestireno de alto impacto (HIPS) y el efecto de las condiciones de la hidrofobización de las arcillas sobre las propiedades finales en este tipo de materiales. Se han reportado estudios donde se investiga la preparación de nanocompuestos de HIPS usando arcillas modificadas con sales de octadecilamonio [5], polibutadieno injertado con cloruro de vinil bencil [6] y sales de amonio de un copolímero de estireno-lauril acrilato [7], resultando en nanocompuestos con morfología intercalada. En otras investigaciones, se han reportado estructuras exfoliadas en los nanocompuestos usando una montmorillonita intercalada con un iniciador radical catiónico [8] y una sal de amonio cuaternaria de polibutadieno funcionalizada con una α -amina terciaria [9]. Por otra parte, la modificación de una montmorillonita sódica con trifenil fosfito (TPP) [10] resultó en materiales con una dispersión deficiente de la arcilla, obteniéndose una morfología tactoide.

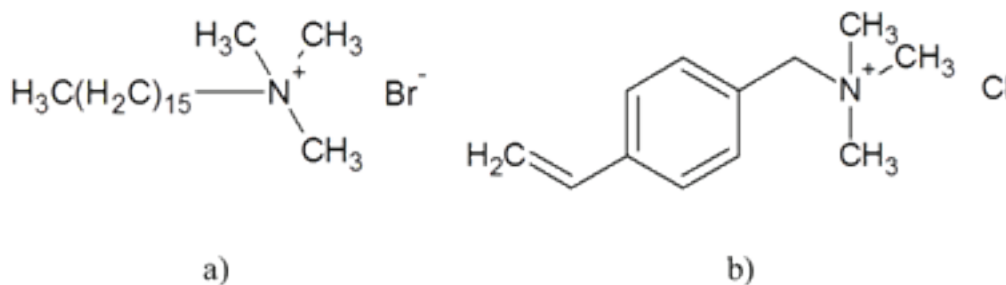
Aunque en las publicaciones anteriores se ha reportado el efecto de diferentes arcillas modificadas orgánicamente sobre las propiedades térmicas y mecánicas de nanocompuestos basados en HIPS, en la mayoría de estos trabajos no se aclaran los mecanismos responsables de la distribución de la arcilla en este sistema polimérico heterofásico y su influencia sobre la mejora en las propiedades de estos materiales. Por esta razón, el objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de las condiciones de la modificación orgánica de arcillas sobre su distribución y dispersión en mezclas de poliestireno/polibutadieno/estireno (PS/PB/S), con la finalidad de tratar de dilucidar el mecanismo que gobierna el reparto de estas arcillas hidrofobizadas entre las fases de polímeros incompatibles (PB/S y PS/S), en la búsqueda de una ruta de síntesis eficiente para la preparación de nanocompuestos de HIPS.

Parte experimental

Materiales

En este estudio se empleó una montmorillonita sódica (MMT- Na^+), recibida en su estado natural y usada sin previa purificación, con una capacidad de intercambio catiónico (CIC) de 87 mequiv/100 g de arcilla. Se emplearon dos tipos de sales amonio, el bromuro de hexadecil-trimetilamonio (HDTMA) y el cloruro de vinil-bencil-trimetilamonio (VBTMA), cuyas estructuras se muestran en la Figura 1. El monómero estireno, el poliestireno, con un índice de fluidez de 19-26 g/10 min y el caucho polibutadieno (40% cis, 50% trans, 10% vinil) fueron suministrados por Estirenos del Zulia (ESTIZULIA).

Figura 1. Estructuras químicas de los surfactantes. a) HDTMA, b) VBTMA.



Procedimiento experimental

Modificación orgánica de la arcilla hidrofílica

El procedimiento para la preparación de las organoarcillas fue el siguiente: 1 g de MMT- Na^+ se dispersó en 100 mL de agua desionizada a 25°C, usando un agitador magnético a 450 rpm por 16 h. Seguidamente, se agregó lentamente a la dispersión una solución del surfactante preparada previamente, disolviendo 0,3172 g de HDTMA ó 0,1842 g de VBTMA (equivalente a 1 CIC de la arcilla) en 50 mL

de agua desionizada. Luego de 8 h de agitación a la temperatura del experimento (25°C, 60°C y 80°C), las arcillas modificadas se filtraron al vacío y se lavaron con agua desionizada hasta que no se detectó la presencia de cloruros o bromuros, usando una solución acuosa al 5% de AgNO₃. Posteriormente, se secaron en un horno de vacío a una temperatura de 55°C hasta peso constante, se trituraron en un mortero de porcelana y se almacenaron en un desecador. Las arcillas organofílicas se caracterizaron por XRD, usando un difractómetro Rich-Sefer, JSO Debye Flex 2002 operando a 40 Kv y 40 mA, con una radiación de CuK α ($\lambda=1,5406$ Å).

Distribución de las organoarcillas en las fases separadas de PS/S y PB/S

Se prepararon mezclas de PS/PB/S/arcilla y se evaluó la distribución de la arcilla organofílica en fases separadas de PS/S y PB/S. Adicionalmente, se utilizó una organoarcilla comercial, Cloisite 10A, para propósitos de comparación. Las mezclas se prepararon empleando un agitador tipo hélice Heidolph R6L70 a una velocidad de 500 rpm a temperatura ambiente. En la Tabla 1 se presentan las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo cada uno de los experimentos.

Tabla 1. Condiciones experimentales para el reparto de las arcillas organofílicas.

Tipo de Arcilla	Conversión simulada de S (%)	% Surfactante	Masa (g)			
			arcilla	PB	PS	S
MMT-HDTMA	10	27,38	2,75	6	9,4	84,6
MMT-HDTMA	15				14,1	79,9
Cloisite 10A	10	38,82	3,42	6	9,4	84,6
Cloisite 10A	15				14,1	79,9

2% y 6% m/m para la arcilla y caucho respectivamente, para una masa total de 100 g de PS/PB/S

Las mezclas se prepararon dispersando inicialmente a la arcilla en el S durante 0,5 h. Seguidamente, se cortó la cantidad requerida del caucho PB en pequeños trozos y se procedió a su disolución agregándolo lentamente a la suspensión de arcilla-S. La dispersión se agitó durante 24 h a temperatura ambiente y en ausencia de luz para prevenir el entrecruzamiento del caucho. Posteriormente, se adicionó al matraz la masa de PS correspondiente a la conversión bajo estudio y se prosiguió la agitación hasta la completa disolución por 24 h adicionales.

Las fases de los polímeros incompatibles fueron separadas por centrifugación a una velocidad de 6000 rpm por 7 h en ciclos alternados de enfriamiento/centrifugación, con la finalidad de obtener una mayor eficiencia en la separación. Las fases se extrajeron con una jeringa de vidrio de 3 mL. Se aplicaron varios ciclos de centrifugación entre cada separación, cuando fue necesario, para prevenir la contaminación entre las fases durante la extracción. Las muestras se secaron bajo vacío a temperatura ambiente y en ausencia de luz hasta alcanzar peso constante. Para calcular la cantidad de material inorgánico presente en cada fase y evaluar la distribución de la arcilla, se procedió a su calcinación. Adicionalmente, se analizó cada fase por espectroscopia infrarrojo (FTIR) para identificar los componentes presentes.

Resultados

Modificación orgánica de las arcillas naturales

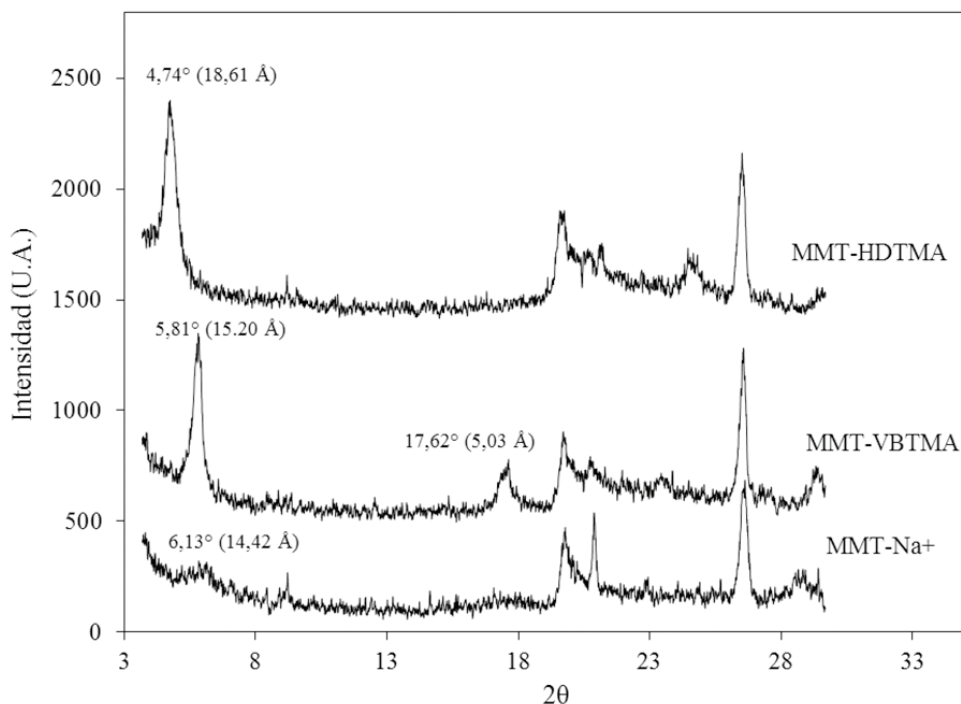
Efecto de la naturaleza del modificador orgánico

El efecto del tipo de surfactante en la hidrofobización de las arcillas naturales se evaluó modificando MMT-Na⁺ con dos sales de alquil amonio: bromuro de hexadecil-trimetilamonio (HDTMA), el cual posee una larga cadena alquílica y el cloruro de vinyl-bencil-trimetilamonio (VBTMA), que tiene un anillo aromático en su estructura (Figura 1).

La incorporación de las sales orgánicas en la montmorillonita sódica se siguió a través de la expansión interlaminar de la arcilla, tomando como referencia el espaciamento basal d_{001} , a bajos valores de 2θ . La Figura 2 muestra los patrones de difracción de rayos X de la arcilla virgen y de las arcillas modificadas empleando una concentración de surfactante de 1 CIC y una temperatura de 60°C. Los valores del espaciamento basal d_{001} para las arcillas modificadas incrementaron debido al intercambio catiónico con los surfactantes de alquilamonio, siendo este aumento significativamente mayor al utilizar HDTMA. Este comportamiento puede atribuirse a la mayor flexibilidad de la estructura de la sal alifática que facilitaría su intercalación dentro de las galerías de la arcilla. Adicionalmente, la rigidez y los efectos estéricos de los anillos aromáticos en el VBTMA justifican el menor grado de intercalación observado con este surfactante. Resultados similares fueron reportados por Avalos *et al.* [11] quienes utilizaron sales de cloruro de trifetil-vinil-bencil-fosfonio y bromuro de tetraoctil-fosfonio como modificadores orgánicos de montmorillonita sódica. En su estudio obtuvieron una mayor expansión de las capas de arcilla al emplear la sal con la cadena alifática, lo que condujo a la formación de una estructura exfoliada al preparar nanocompuestos de caucho natural.

La arcilla modificada con VBTMA presentó una señal a $2\theta = 17,62^\circ$, correspondiente a una distancia interplanar de 5,03 Å, a diferencia de aquellas modificadas con HDTMA. Este pico de reflexión no se encuentra en la arcilla virgen (Figura 2) por lo que se infiere que es producto de un arreglo molecular del surfactante en el espacio interlaminar inherente a la presencia del anillo aromático en su estructura.

Figura 2. Patrones de difracción de rayos-X para la MMT-Na⁺ sin modificar y modificadas con HDTMA y VBTMA. [Surfactante]= 1 CIC, T=60°C.



Efecto de la temperatura en el proceso de modificación

Los espaciamentos basales obtenidos a partir de los espectros de difracción de rayos X de MMT-Na⁺ modificada con HDTMA y VBTMA a diferentes temperaturas se presentan en la Tabla 2.

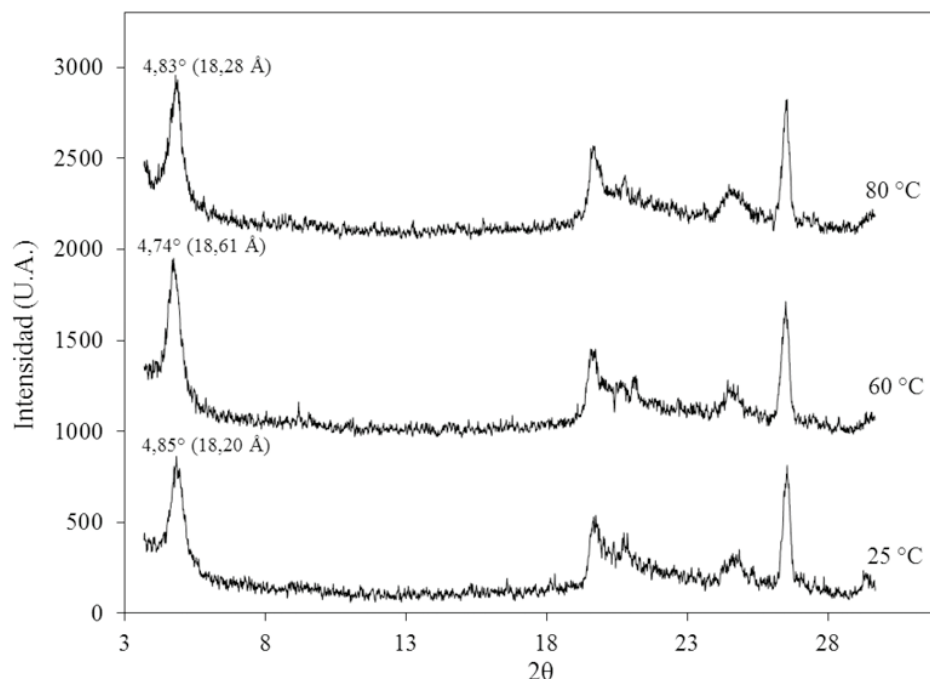
Tabla 2. Espaciamientos basales de la MMT-Na⁺ modificada orgánicamente a diferentes temperaturas.

Modificador Orgánico ^a	Temperatura (°C)	Espaciamento Basal (Å)
HDTMA	25	18,20
HDTMA	60	18,61
HDTMA	80	18,28
VBTMA	25	15,32
VBTMA	60	15,13
VBTMA	80	15,13

a: [Surfactante]=1 CIC

De acuerdo a los resultados, no se evidenciaron cambios relevantes en la distancia interlamina de las capas de los silicatos con el incremento de la temperatura, en acuerdo con los resultados reportados por Pospíšil *et al.* [12]. En ese estudio, una MMT-Na⁺ fue intercalada con cationes de octadecilamonio y luego, con moléculas de octadecilamina, dodecilamina y octilamina. Estos autores no observaron cambios en el primer pico de reflexión (d_{001}) al incrementar la temperatura de 80 a 150°C.

Los patrones XRD de las organoarcillas MMT-HDTMA preparadas a las temperaturas bajo estudio, no mostraron ensanchamiento en las señales correspondientes al espaciamento basal (d_{001}) (Figura 3). Esto sugiere un arreglo ordenado de las moléculas de surfactante en el espacio interlamina de la montmorillonita, que se mantuvo constante con el incremento de la temperatura en el proceso de modificación. Adicionalmente, los valores de espaciamento basal en el orden de 18-19 Å, para las arcillas modificadas con HDTMA, reflejan un arreglo lateral de doble capa de las moléculas de surfactante de acuerdo al modelo propuesto por Bonczek *et al.* [13].

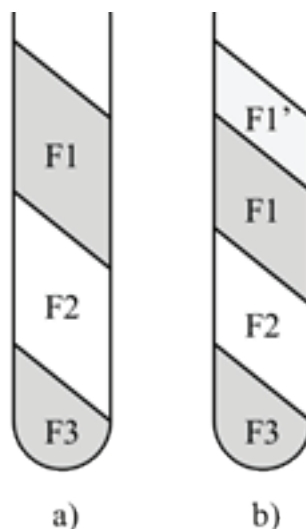
Figura 3. Patrones de difracción de rayos-X de MMT-Na⁺ modificada con HDTMA a diferentes temperaturas. [Surfactante]= 1 CIC

Distribución de las arcillas organofílicas entre las fases separadas en mezclas de PS/PB/S

Se prepararon mezclas de PS, PB, S y arcilla, simulando conversiones de S de 10 y 15%, con el objetivo de: a) analizar la distribución de las arcillas organofílicas entre las fases separadas obtenidas a partir de mezclas de los polímeros incompatibles y los aluminosilicatos y b) relacionar el reparto con la naturaleza del modificador de las arcillas bajo estudio y su afinidad con los componentes de las mezclas. Se usó la arcilla modificada con HDTMA (MMT-HDTMA), a una concentración de la sal de 1 CIC de la arcilla y a una temperatura de 60°C, ya que estas fueron las condiciones en las cuales se obtuvo una mayor intercalación del modificador orgánico. No se realizaron mezclas de PS/PB/S con las arcillas modificadas con VBTMA a causa de la deficiente funcionalización obtenida con este surfactante.

Una vez sometidas las muestras al proceso de centrifugación, se observó que para la conversión simulada del 15% se separaron tres fases y para la del 10%, cuatro fases (Figura 4). Se identificaron los componentes de cada fase mediante FTIR y se determinó el porcentaje en peso de la arcilla en base a la masa total del material contenida en el tubo.

Figura 4. Esquematización de las fases obtenidas a las conversiones simuladas de S: a) 15%, b) 10%.



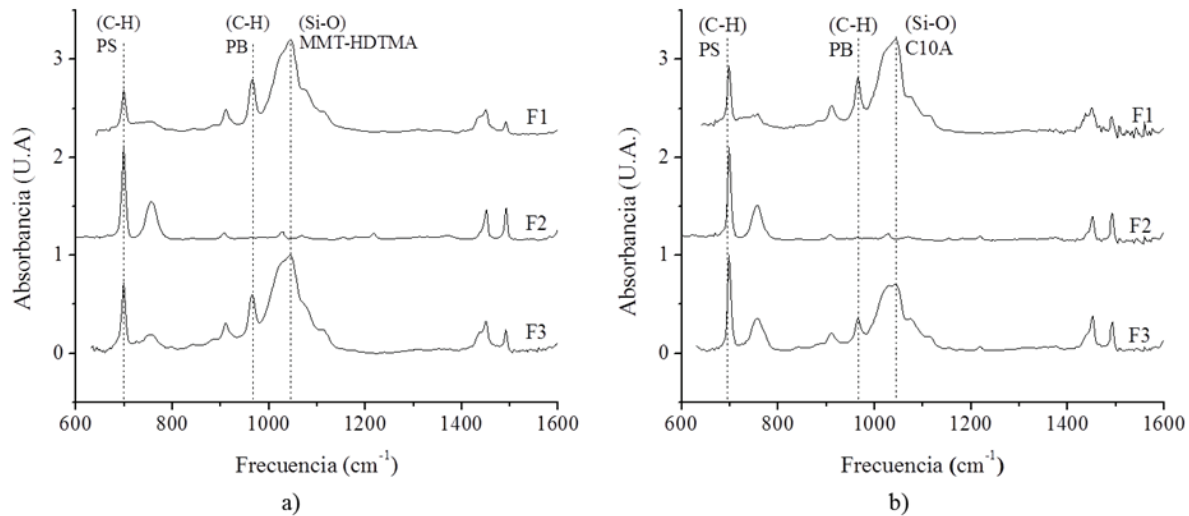
En la Figura 5 se muestran los espectros infrarrojo para las fases F1, F2 y F3 para las mezclas preparadas a una conversión simulada de S del 15%.

Para las fases F1 y F3, con ambos tipos de arcilla, se obtuvieron las siguientes señales características: a 699 cm^{-1} , que corresponde a la flexión del enlace C-H del grupo fenilo del PS; a 966 cm^{-1} , correspondiente a la flexión trans de los enlaces C-H fuera del plano del PB; alrededor de 1042 cm^{-1} , atribuible al modo de estiramiento de los enlaces Si-O en los silicatos.

Se observa que en ambas fases (F1 y F3) están presentes los dos polímeros constituyentes de la mezcla (PS y PB), por lo que se presume que la arcilla actuó como un agente compatibilizante, en la fase superior F1, entre la matriz continua de PB (polímero en mayor proporción en F1) y la fase dispersa de PS, y en la fase inferior F3, entre la fase continua rica en PS (polímero en mayor proporción en F3) y la discreta de PB.

Con respecto a la fase media (F2), solo se detectaron los picos de absorbancia característicos del PS y no se apreció la señal del silicato debido a la muy baja concentración de arcilla en esta fase (Tabla 3).

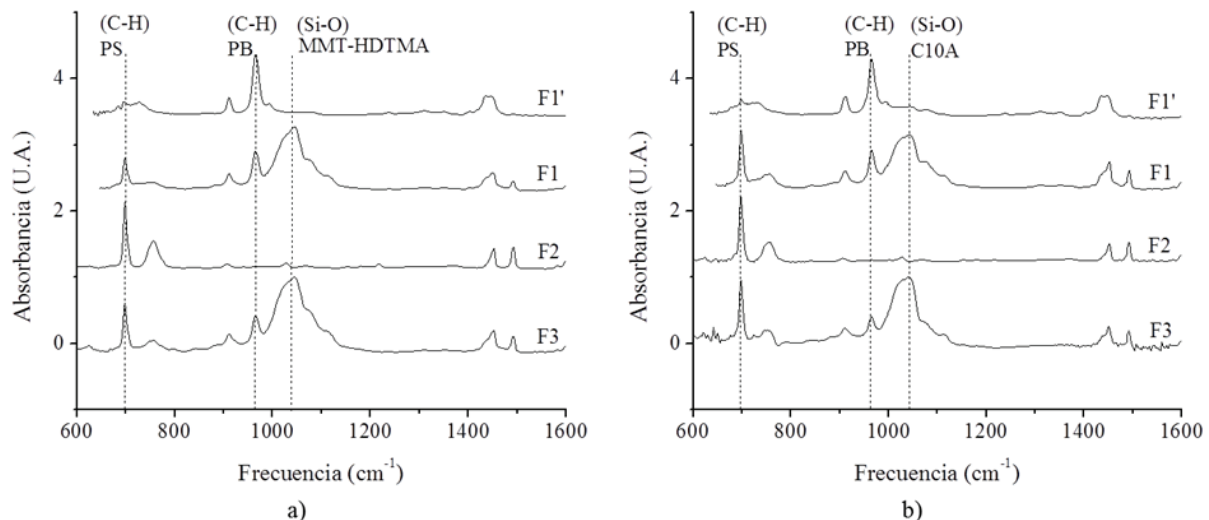
Figura 5. Espectros FTIR para las fases de la mezcla PS/PB/S/arcilla para una conversión simulada del 15%. a) MMT-HDTMA, b) Cloisite 10A.



De acuerdo a la revisión realizada por Fenouillot *et al* [14] sobre la distribución de nanopartículas en fluidos inmiscibles, se podrían proponer dos mecanismos diferentes para la compatibilización en las fases F1 y F3 donde coexisten los constituyentes de la mezcla. En la fase superior (F1), la arcilla posiblemente estaría confinada en la matriz continua de PB actuando como un obstáculo para la coalescencia de las gotas de PS/S. En la fase inferior (F3), la arcilla estaría presente en la interfase entre las gotas formadas por PB/S y la fase continua de PS/S, a una concentración tal que formarían una red rígida que inmovilizaría las gotas evitando de esta manera su coalescencia.

Como se mencionó anteriormente, cuando se prepararon las mezclas de PS/PB/S/arcilla a una conversión de S más baja (10%) se separaron cuatro fases, tal como se ilustra en la Figura 4. El espectro infrarrojo para la fase F1' mostró solo los picos de absorbancia asignables al PB (Figura 6). Los sólidos constituyentes de las fases F1 y F3 son el PB, PS y arcilla; mientras que la fase F2 sólo contuvo PS, comportamiento similar al anteriormente descrito y analizado para las fases obtenidas en las mezclas a una conversión del 15%.

Figura 6. Espectros FTIR para las fases de la mezcla PS/PB/S/arcilla para una conversión simulada del 10%. a) MMT-HDTMA, b) Cloisite 10A.



En la Tabla 3 se muestran los porcentajes en peso de arcilla en cada fase en base a la cantidad de arcilla total presente en el tubo de muestra. Se determinó que para las mezclas al 15% de conversión simulada de S, la fase rica en PB (F1) posee el mayor porcentaje de arcilla y este comportamiento fue independiente del tipo de silicato usado en la mezcla.

Tabla 3. Distribución de la arcilla entre las fases de las mezclas PS/PB/S/arcilla obtenidas gravimétricamente luego de la calcinación.

Tipo de arcilla	Conversión simulada de S (%)	Reparto de arcilla (%)			
		F1'	F1	F2	F3
MMT-HDTMA	10	0,90	56,78	0,82	41,50
	15	-	82,81	0,60	16,60
Cloisite 10A	10	0,38	44,81	0,21	54,60
	15	-	91,07	0,30	8,64

Este resultado puede interpretarse en función de:

1.- La migración preferencial de las partículas de arcilla a la fase de PB debido a la afinidad entre las cadenas alquílicas del surfactante intercalado en la arcilla comercial, Cloisite 10A y en la montmorillonita sódica modificada con HDTMA y el PB. Esta suposición se fundamenta en la alta solubilidad del PB en solventes alifáticos como el hexano y el heptano.

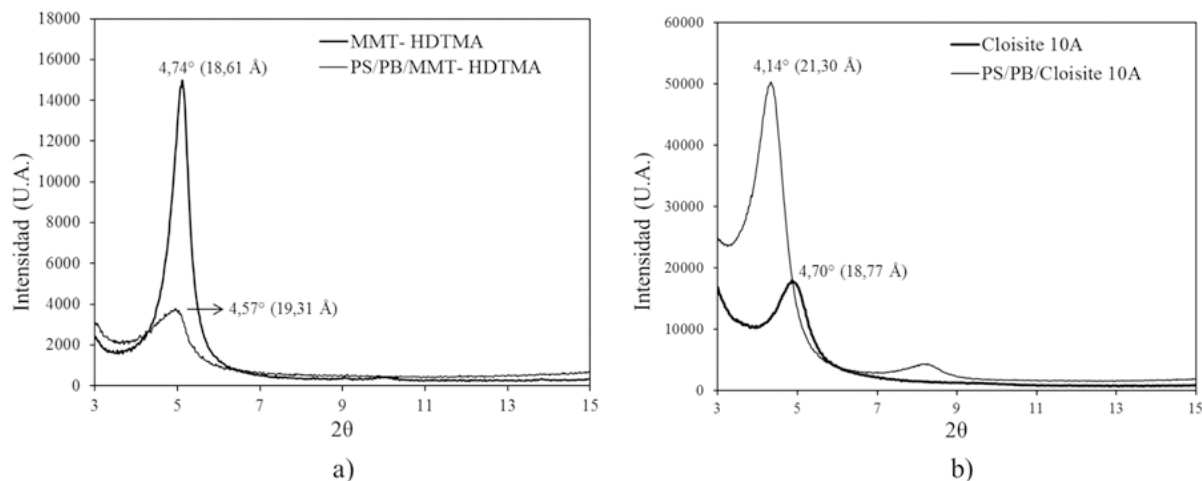
2.- La secuencia de adición de los componentes durante la preparación de las mezclas. En esta investigación el PB fue disuelto inicialmente en la dispersión de arcilla en estireno y posteriormente, fue adicionado el PS. Quizás el mayor porcentaje de arcilla obtenido en la fase rica en PB es producto de la retención del mineral en esta fase, debido a una pobre transferencia de la masa de arcilla de este medio altamente viscoso a la fase de PS/S de menor viscosidad.

Por otro lado, si bien existe similitud estructural entre el modificador orgánico empleado en la arcilla Cloisite 10A de naturaleza aromática y el PS, no se favoreció la migración de esta arcilla a la fase de PS (Tabla 3). Este comportamiento podría responder al efecto viscoso antes mencionado, o a la mayor afinidad del sustituyente aromático por el PB. Esta última afirmación es consistente con el hecho de que en las mezclas PS/PB/S, el estireno se concentra en la fase PB y no en la de PS [15], a pesar de la semejanza estructural entre el monómero y su homopolímero.

Para el caso de los ensayos con 10% de conversión simulada de S, se observó una distribución de la arcilla proporcional entre la fase rica en PB (F1) y en la fase rica en PS (F3). Es posible que este comportamiento esté influenciado por la menor viscosidad del medio que ocasiona que parte del silicato precipite durante el proceso de centrifugación.

Adicionalmente, se analizó por XRD la morfología de los nanocompuestos de PS/PB/MMT-HDTMA y PS/PB/Cloisite 10A, presentes en la fase superior (F1) de las mezclas preparadas a una conversión simulada de S del 15%. En la Figura 7, se muestran los patrones de difracción de los nanocompuestos descritos y de las arcillas MMT-HDTMA y Cloisite 10A.

Figura 7. Difractogramas XRD de los nanocompuestos: a) PS/PB/MMT-HDTMA, b) PS/PB/Cloisite 10A.



Se observa un incremento del espacio interlaminar de la arcilla en los nanocompuestos, permaneciendo un cierto orden de las partículas de arcilla, lo que sugiere una morfología intercalada del material. Sin embargo, los espaciamentos basales del plano 001, indican un bajo grado de intercalación de las moléculas de polímero entre las capas de silicato. Por otra parte, se aprecia una mayor afinidad de los polímeros por la arcilla comercial, debida probablemente a la mayor fracción másica del modificador orgánico en esta arcilla (38,82%), con respecto a la modificada en este estudio con HDTMA (27,38%) y a la naturaleza aromática del surfactante en la arcilla Cloisite 10 A.

Conclusiones

El grado de intercalación obtenido para la montmorillonita sódica fue mayor con la sal de amonio alifática (HDTMA) que con la sal de amonio aromática (VBTMA) debido a la rigidez y a los efectos estéricos del anillo aromático.

En las mezclas de PS/PB/S/arcilla con la mayor cantidad de PS, las organoarcillas MMT-HDTMA y Cloisite 10A se concentraron preferentemente en la fase rica en PB y se comportaron como compatibilizantes en la polimezcla. El mecanismo de compatibilización dependió de la naturaleza de las fases continua y dispersa.

El análisis XRD arrojó que los nanocompuestos presentes en la fase superior rica en PB, para las mezclas con una mayor conversión simulada de S, presentaron una morfología intercalada. Se apreció un mayor grado de intercalación en la mezcla preparada con la arcilla comercial Cloisite 10A con respecto a aquella preparada con la arcilla modificada con HDTMA.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES) por el apoyo económico brindado a través del proyecto CC-0520-11.

Al Instituto de Superficies y Catálisis (INSUC) por su colaboración en la realización de los FTIR de las muestras de mezclas polímero/arcilla.

Al Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT) por el análisis XRD.

Referencias bibliográficas

1. Arora A., Choudhary V. y Sharma D.K. Effect of clay content and clay/surfactant on the mechanical, thermal, and barrier properties of polystyrene/organoclay nanocomposites, *Journal of Polymer Research*, Vol. 18, (2011), 843-857.
2. Ranya S., Qiao G., Powell C. y Bateman S. Effect of surfactant architecture on the properties of polystyrene-montmorillonite nanocomposite, *Langmuir*, Vol. 26, N° 11, (2010), 9023-9031.
3. Xie W., Hwu J. M., Jiang G. J., Buthelezi T. M. y Pan W.P. A study of the effect of surfactants on the properties of polystyrene-montmorillonite nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 43, N° 1, (2003), 214-222.
4. Kurian M., Dasgupta A., Beyer F. y Galvin M. Investigation of the effects of silicate modification on polymer-layered silicate nanocomposite morphology, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 42, (2004), 4075-4083.
5. Dazhu C., Haiyang Y., Pingsheng H. y Weian Z. Rheological and extrusion behavior of intercalated high-impact polystyrene/organomontmorillonite nanocomposites, *Composites Science and Technology*, Vol. 65, (2005), 1593-1600.
6. Su S., Jiang D. y Wilkie C. Polybutadiene-modified clay and its nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 84, (2004), 279-288.
7. Zhang J., Jiang D.D., Wang D. y Wilkie C.A. Mechanical and fire properties of styrenic polymer nanocomposites based on an oligomerically-modified clay, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 16, (2005), 800-806.
8. Uthirakumar P., Hahn Y. B., Nahm K. S. y Lee Y. S. Exfoliated high-impact polystyrene/MMT nanocomposites prepared using anchored cationic radical initiator-MMT hybrid, *European Polymer Journal*, Vol. 41, (2005), 1582-1588.
9. Bagcioglu C., Sen S., Yagci Y., Nugay T., y Nugay N. Preparation of super HIPS via nanocomposite assemblies in the presence of toughener-intercalant, *e-Polymers*. Vol. 8, (2008), 1119-1130. <http://www.degruyter.com/view/j/epoly.2008.8.issue-1/epoly.2008.8.1.1119/epoly.2008.8.1.1119.xml>
10. Sánchez-Olivares G., Sánchez-Solis A. y Manero O. Effect of montmorillonite clay on the burning rate of high-impact polystyrene. *International Journal of Polymeric materials*, Vol. 57, (2008), 245-257.
11. Avalos F., Ortiz J.C., Zitzumbo R., López-Manchado M.A., Verdejo R. y Arroyo M. Effect of montmorillonite intercalant structure on the cure parameters of natural rubber, *European Polymer Journal*, Vol. 44, (2008), 3108-3115.
12. Pospíšil M., Kalendová A., Čapková P., Šimoník J., y Valášková M. Structure analysis of intercalated layer silicates: combination of molecular simulations and experiment, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 277, (2004), 154-161.
13. Bonczek J. L., Harris W. G., y Nkedi-Kizza P. Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite, *Clays and clays minerals*, Vol. 50, N° 1, (2002), 11-17.
14. Fenouillot F., Cassagnau P. y Majesté J.-C. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: morphology development in polymer blends, *Polymer*, Vol. 50, (2009), 1333-1350.
15. Ludwico W. A. y Rosen S. L. The kinetics of two-phase bulk polymerization. I. Monomer and initiator distribution, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 19, (1975), 757-768.

