

*Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007*

## **SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS POLIMERICOS A PARTIR DE ARCILLAS ORGANICAMENTE MODIFICADAS**

*Norkis Salazar Serge<sup>1</sup>, José L. Feijoo<sup>2\*</sup>, Nery Suárez<sup>3\*</sup>, María Hernández<sup>3</sup>,  
Salvador Lo Mónaco<sup>4</sup>*

- 1) Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Apto. Postal 89000, Caracas, Venezuela.
- 2) Departamento de Ciencias de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apto. Postal 89000, Caracas, Venezuela. Correo electrónico: [jfeijoo@usb.ve](mailto:jfeijoo@usb.ve)
- 3) Departamento de Física, Universidad Simón Bolívar, Apto. Postal 89000, Caracas, Venezuela. Correo electrónico: [nsuarez@usb.ve](mailto:nsuarez@usb.ve)
- 4) Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela

### **1. INTRODUCCIÓN**

Las arcillas se han utilizado a través del tiempo como sistemas adsorbentes por su alta área superficial específica y su capacidad de adsorción de moléculas orgánicas que son solubles en agua, polares o de actividad catiónica baja; definiendo así su naturaleza hidrofílica. Los sistemas arcilla-polímero consisten en capas de silicatos, tales como montmorillonitas, de uno a pocos nanómetros de espesor y de cientos a miles nanómetros (podríamos decir varias micras o micrones de longitud en vez de colocarlos en nanómetros) de longitud. Estos sistemas, o nanocompuestos poliméricos en una dimensión, han despertado en los últimos años un gran interés científico y tecnológico debido a sus excepcionales propiedades físico-mecánicas. En un nanocompuesto polimérico el polímero puede intercalarse entre las capas de silicatos y/o las capas de silicatos pueden exfoliarse en la matriz polimérica. Para optimizar la intercalación en polímeros insolubles en agua, la arcilla debe ser modificada orgánicamente con el fin de convertir su superficie hidrofílica en organofílica. Se conocen diferentes métodos para obtener estos nanocompuestos, entre los cuales hay tres procesos principales: el proceso de exfoliación-adsorción, el de intercalación por polimerización in situ y el de fundido. El método más sencillo es el de exfoliación-adsorción porque solo requiere la mezcla en un disolvente común de la arcilla con el polímero.

Este estudio se centra en el tratamiento orgánico de una arcilla natural, la bentonita (B), compuesta por capas de silicatos que contienen fundamentalmente filosilicatos, de la familia de las montmorillonitas. A partir de la llamada “organoarcilla” u “organobentonita” (OB) obtenida, y de poli(metacrilato de metilo) (PMMA), se sintetizaron nanocompuestos

Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007

poliméricos (PMMA/OB) con diferentes concentraciones de OB en peso. Se investigaron la morfología y los movimientos moleculares o dinámica del polímero puro y de los nanocompuestos, utilizando las técnicas de difracción de rayos X (RXD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de infrarrojo con transformada de *Fourier* (FTIR), corrientes de depolarización estimuladas térmicamente (TSDC) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1. Materiales.** Se utilizó una bentonita chilena, con alto contenido de calcio, menor contenido de magnesio, potasio y sodio y una cantidad despreciable de hierro. En cuanto a la sal cuaternaria de amonio, bromuro de cetiltrimetilamonio (BCTA) y el poli(metacrilato de metilo) (PMMA) en la Tabla 1 se resume la información disponible acerca de los pesos moleculares.

Tabla 1. Pesos moleculares de los materiales utilizados.

Peso molecular	Bromuro de cetiltrimetilamonio	Poli(metacrilato de metilo)
M	364,46 g/mol	-
M <sub>w</sub>	-	120.000 g/mol

**2.2. Procedimientos experimentales.** La organobentonita se sintetizó por una reacción de intercambio catiónico con bromuro de cetiltrimetilamonio (BCTA) en solución acuosa, tomando 1 g de la bentonita y 0,4 g de la sal. La reacción se llevó a cabo con agitación y temperatura constante de 50°C durante 10 horas. A continuación se lavó varias veces con abundante agua, se secó durante 24 horas en un horno de vacío y se almacenó para su análisis.

Se prepararon una serie de nanocompuestos al 1, 2, 5, 10 y 15% de organobentonita (OB) con PMMA mediante el siguiente procedimiento: se tomaron 2 g de poli(metacrilato de metilo) en tolueno, que es el disolvente más soluble y con bajo riesgo químico para su manipulación; se le añadió la cantidad correspondiente de la bentonita organomodificada con agitación a una temperatura constante de 50°C durante 14 horas; se evaporó el disolvente por

Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007

evacuación en un horno a temperatura constante de 50°C durante 24 horas; finalmente, se almacenó para su análisis.

Los experimentos de rayos X fueron realizados con un difractómetro *Brucker*, y para los experimentos de difracción se utilizó la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu ( $\lambda = 1,5406$  Angstrom).

En los experimentos de TEM se utilizó un microscopio electrónico de transmisión modelo Jen – 1220 con una aceleración de 100,0 kV.

El equipo de DSC utilizado fue un *Perkin-Elmer* DSC-7, bajo ambiente de nitrógeno de alta pureza, el intervalo de temperatura fue de 0 a 120°C. Se realizaron barridos dinámicos de primero y segundo calentamiento a 20 grados/minuto. El equipo fue previamente calibrado con indio y hexatricontano, se tomaron muestras de 7,0 – 8,0 mg.

Los experimentos de TSDC fueron realizados en un sistema descrito con anterioridad [1]. Se utilizaron campos de polarización típicos de  $3 \times 10^6$  V/m y una razón de calentamiento de 0,1 grado/s. Las temperaturas de polarización fueron escogidas de acuerdo al rango de temperatura de observación.

Para la espectroscopia de infrarrojo las muestras se procesaron en un espectrofotómetro infrarrojo con transformadas de *Fourier*, marca *Nicolet*, modelo Magna 750. La resolución empleada fue de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , el número de barridos igual a 32 y se uso un detector DTGS KBr con separador de haz (“*beamsplitter*”) de KBr. El equipo fue calibrado con una película de poliestireno (PS) utilizando las bandas de absorción características del polímero.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de rayos X de la bentonita original y la organomodificada. Se observa un ensanchamiento de aproximadamente 22 Å entre las láminas de la bentonita original y modificada. Este ensanchamiento promedio se debe a un proceso de adsorción-intercalación debido a la difusión de las moléculas de bromuro de cetiltrimetilamonio en la galería de la arcilla, producto de una reacción de intercambio catiónico de los iones calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) de la bentonita con los iones amonio de la sal. Con este resultado se puede afirmar que el método diseñado para realizar la modificación con la sal cuaternaria de amonio es el adecuado para promover el proceso de adsorción-intercalación, ya que se pudo verificar por medio del espectro de rayos X, la obtención de un incremento en la separación parcial de las láminas de la bentonita de 22 Å.

Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007

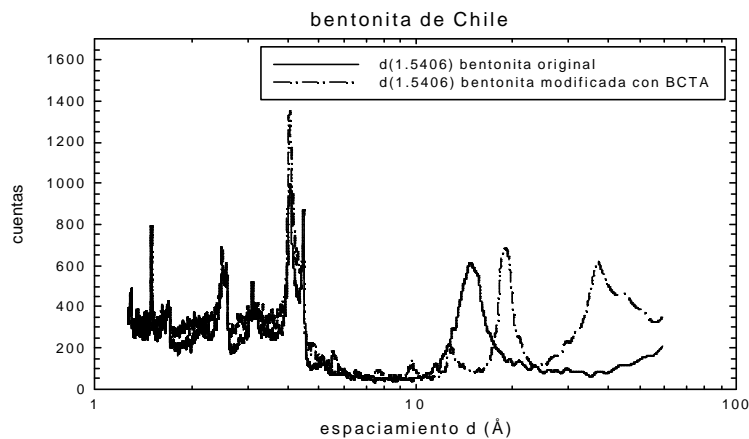


Figura 1. Espectro de rayos de la bentonita antes y después de la modificación.

Las imágenes de TEM, como la que se muestra en la Figura 2, aportan información netamente cualitativa, la cual permite verificar si se trata de una estructura intercalada o una estructura exfoliada [2]. En la Figura 2 se observa que el nanocompuesto polimérico, PMMA/15%OB, ha sufrido tanto intercalación como exfoliación. Nos referimos a intercalación cuando las láminas de organobentonita se mantienen paralelas como en los silicatos puros y están separadas por secciones ultrafinas de poli(metacrilato de metilo), del orden de pocos nanómetros. Por el contrario, en la exfoliación las láminas de organobentonita están mucho más alejadas entre sí ( $\gg 5$  nm), perdiendo tanto la condición de paralelismo como el apilamiento entre ellas.

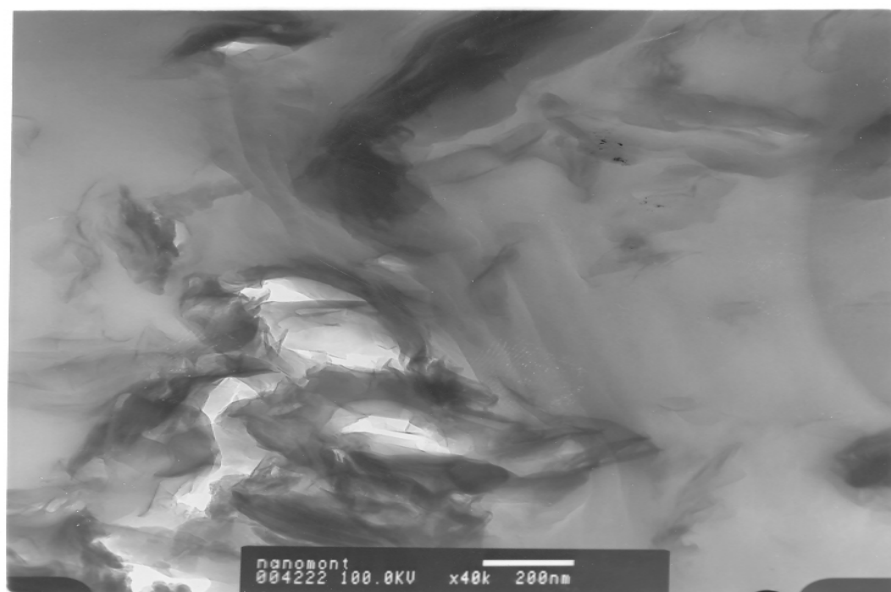


Figura 2. Imagen de TEM del nanocomuesto PMMA/OB 15%.

Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007

En la Figura 3 se muestran los espectros de FTIR en la región de estiramiento del grupo Si-O para los nanocompuestos de PMMA/OB con diferentes concentraciones de OB y para una muestra de poli(metacrilato de metilo) con 15% de bentonita natural. El gráfico muestra la presencia de un pico con intensidad creciente y un pequeño desplazamiento de su máximo hacia posiciones de mayor  $\lambda^{-1}$  en la medida en que el contenido de OB aumenta. La ausencia de este pico en la muestra de PMMA/B corrobora su asignación a grupos Si-O [3], interactuando con las moléculas del polímero. Los cambios significativos de este pico con el contenido de OB reflejan la variación en la distribución de las localidades alrededor de los grupos Si-O, evidenciando también el aumento del grado de intercalación/exfoliación.

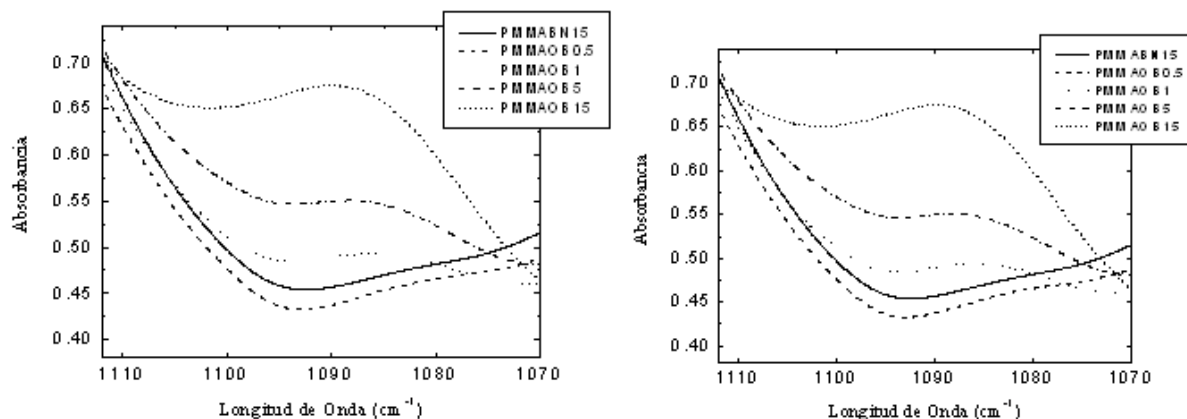


Figura 3. Curvas de FTIR curvas de PMMA/OB y PMMA/15%B.

En la Figura 4 se presentan los espectros dieléctricos de poli(metacrilato de metilo) y de los nanocompuestos poliméricos PMMA/OB. En (A) se observan una serie de relajaciones intrínsecas bien establecidas del poli(metacrilato de metilo) [4], es decir, los grupos metilo ( $g$ ), las moléculas polares de agua adsorbida ( $g'$ ), la rotación de los grupos laterales de carboximetilo ( $b$ ), el reacomodo de la cadena principal que acompaña la rotación de los grupos laterales ( $b'$ ); y en (B) se muestra la relajación asociada a los cambios conformacionales de largo intervalo de la cadena principal, es decir, el llamado pico  $a$ .

La Figura 4 (A) muestra que, al aumentar el contenido de OB, la intensidad de las relajaciones de baja temperatura disminuye en la muestra con 0,5% OB, luego aumenta hasta 5% OB, y finalmente disminuye de nuevo al 15% OB. Se observa también un corrimiento hacia más altas temperaturas en los espectros de las muestras con 2, 5 y 15% OB. Este

Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007

corrimiento, relacionado con el aumento de intensidad del proceso  $\beta'$ , podría ser explicado por la creciente exfoliación, ya que este efecto, aumenta la movilidad rotacional de las cadenas del poli(metacrilato de metilo) [5-6].

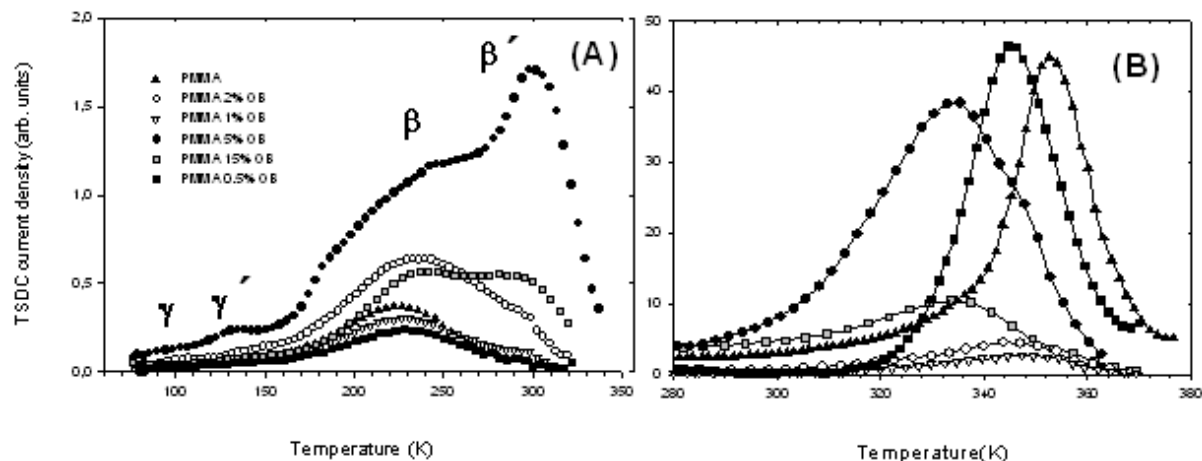


Figura 4. Espectros de TSDC de baja temperatura (A), y alta temperatura (B) de PMMA y PMMA/OB.

La Figura 4(B) muestra que la posición en temperatura de la manifestación dieléctrica de la transición vítrea es una función decreciente del contenido de OB. Una tendencia decreciente similar fue obtenida por DSC para los valores de la temperatura de transición vítrea. Este comportamiento es consistente con resultados previos [4-5] y ha sido racionalizado asumiendo que las capas de silicato reducen el tamaño de los dominios cooperativos intermoleculares, efecto que aumenta con la exfoliación. Sin embargo, las interacciones entre el polímero y las láminas de silicato pueden restringir la movilidad segmental, por lo que los resultados finales deberían de estar influenciados por la competencia entre estos dos efectos contrarios.

#### 4. CONCLUSIONES

El método diseñado para modificar la bentonita resultó eficiente, tal como lo demuestran los resultados de la difracción de rayos X donde se pudo observar que se produjo el proceso de intercalación, ya que la distancia basal de las laminillas se desplazó de 15 a 37 Å, lo cual resultó en un desplazamiento neto de 22 Å. La modificación de la bentonita se pudo también verificar cualitativamente a través de las imágenes de TEM de los nanocompuestos preparados. Los resultados de FTIR en los nanocompuestos permitieron determinar la existencia de un pico debido a la interacción del grupo Si-O de la organobentonita con las

*Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007*

moléculas de PMMA. Este pico, de intensidad creciente con el contenido de OB, es también evidencia del aumento del grado de intercalación/exfoliación. Se identificó la relajación  $b'$ , en el espectro dieléctrico de baja temperatura de los nanocompuestos, relacionada con el reacomodo de la cadena principal que acompaña la rotación de los grupos laterales. El aumento en la intensidad de esta relajación con el contenido de OB podría ser explicado por la creciente exfoliación, ya que ésta aumenta la movilidad rotacional de las cadenas poliméricas. Se observó una tendencia decreciente de la temperatura de transición vítrea (obtenida por DSC) y de la temperatura del máximo de la relajación segmental (obtenida por TSDC), con el contenido creciente de OB. Este resultado puede interpretarse por la reducción del tamaño de los dominios cooperativos intermoleculares con el aumento de la exfoliación. Este efecto parece predominar sobre la restricción de la movilidad segmental originada por las interacciones entre el polímero y las láminas de silicato.

**Agradecimientos.** N. Suárez y M.C. Hernández agradecen el apoyo recibido por el FONACIT, a través del proyecto G 2005000449 y al Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar, Caracas (Venezuela) a través del proyecto G-35.

## **BIBLIOGRAFÍA**

1. Puma M, Suárez N, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 283 (1998)
2. Wang G-A, *Polymer*, **46**, 5065 (2005)
3. Cole KC, *Macromolecules*, **41(3)** 834 (2008)
4. Kalogeras IM, Neagu ER, Vassilikou-Dova A, *Macromolecules*, **37**, 1042 (2004)
5. Davis R, Bur AJ, McBreaty M, Lee Y, Gilman JW, Start PR, *Polymer*, **45**, 6487 (2004)
6. Mijovic J, Lee H, Kenny J, Mays J, *Macromolecules*, **39(6)**, 2172 (2006)