

Influencia de la estructura química del surfactante en la degradación térmica de nanoarcillas modificadas orgánicamente

Cervantes-Uc J.M.¹, Cauich-Rodríguez J.V.¹, Vázquez-Torres H.²

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Unidad de Materiales

²Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa. Depto. de Física

e-mail ¹:manceruc@cicy.mx

1. Resumen

La Termogravimetría acoplada a Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (TGA/FTIR) fue utilizada para estudiar los productos gaseosos emanados durante la descomposición térmica de algunas nanoarcillas organomodificadas, comercializadas bajo el nombre de Cloisites®. Los resultados obtenidos indican que la introducción de un grupo benzilo en la estructura del surfactante conduce a una menor estabilidad térmica en la nanoarcilla. Asimismo, se observó que el tipo de anión presente en ellas juega un papel importante no sólo en los productos de degradación sino también en la estabilidad térmica de las mismas. Entre los productos de degradación se identificaron agua, aldehídos, ácidos carboxílicos, compuestos alifáticos y, en algunos casos, dióxido de carbono y compuestos aromáticos.

2. Introducción

En los últimos años, los nanocompuestos constituidos de polímeros y arcillas han despertado un gran interés porque éstos exhiben mejores propiedades mecánicas, térmicas, a la flama, etc., que los materiales compuestos tradicionales. Las arcillas utilizadas en estos materiales son aquellas denominadas “organoarcillas”, las cuales son complejos catiónicos en donde los cationes metálicos (Na^+ , Ca^{2+}) superficiales de las arcillas naturales son intercambiados con surfactantes catiónicos orgánicos. Estos últimos, al poseer características orgánicas y ser menos hidrófilos, permiten que las arcillas inorgánicas se dispersen mejor en los polímeros orgánicos [1,2].

Los nanocompuestos son preparados por técnicas como: evaporación del solvente de sus soluciones (“solvent casting”), polimerización “*in situ*”, en “fundido”, entre otras. La técnica del “fundido” es la más atractiva para obtener nanomateriales basados en polímeros termoplásticos; debido a esto, la estabilidad térmica de las nanoarcillas se vuelve un factor importante en procesamientos a temperaturas *ca.* 180°C, donde éstas comienzan a descomponerse. Asimismo, los productos de degradación de las nanoarcillas pueden afectar las propiedades finales del nanocompuesto, así como su desempeño a largo plazo. Por lo tanto, resulta conveniente identificar los productos de descomposición de las nanoarcillas para entender cómo se degradan y, prevenir o retardar estos procesos [3]. Con base en estos antecedentes, el objetivo de este trabajo fue estudiar la degradación térmica de varias nanoarcillas comerciales utilizando

TGA/FTIR, y evaluar la influencia que tiene la estructura del surfactante sobre los productos emanados durante la descomposición.

3. Condiciones Experimentales

3.1 Materiales

En este estudio se utilizaron una montmorillonita natural (Cloisite[®] Na⁺) y varias montmorillonitas modificadas orgánicamente (Cloisites[®] 10A, 15A, 20A, 25A, 30B y 93A) de Southern Clay Products, Inc. Las estructuras químicas de los surfactantes se muestran en la Figura 1, en donde N⁺ representa una sal cuaternaria de amonio, y las letras T y HT denotan radicales alquilo provenientes del sebo y sebo hidrogenado, respectivamente, los cuales consisten de ~65% C18; ~30% C16; ~5% C14, según el fabricante.

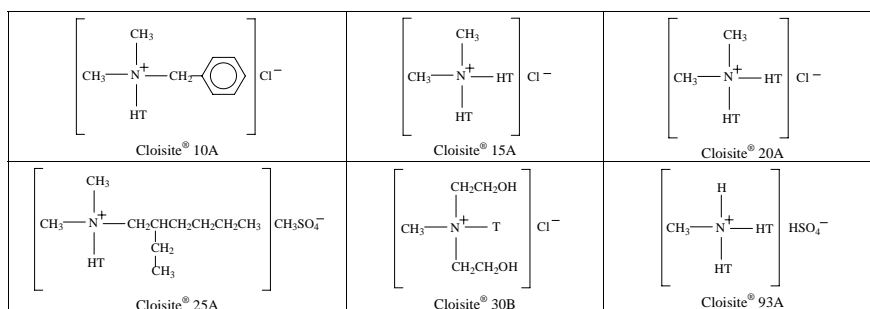


Figura 1. Estructura química de los surfactantes utilizados en la fabricación de nanoarcillas.

3.2 Caracterización de las nanoarcillas

3.2.1 Espectroscopia de IR con Transformada de Fourier

Los espectros fueron obtenidos de pastillas de KBr utilizando un equipo Nicolet Protegé 460 con una resolución de 4 cm⁻¹, 50 barridos y un intervalo de número de onda de 4000-400 cm⁻¹.

3.2.2 Análisis termogravimétrico

Este análisis se realizó utilizando un TGA-7 de Perkin Elmer en un intervalo de temperatura de 50 a 600°C, a una rapidez de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

3.3 Estudio de degradación térmica

Los estudios de degradación se llevaron a cabo utilizando un TGA Pyris 1 acoplado a un FTIR GX System de Perkin Elmer. La descomposición térmica se efectuó de 50 a 600°C, 25 mg de muestra y una rapidez de calentamiento de 10°C/min. La línea de conducción y la celda de gases

del FTIR se mantuvieron a 250°C con nitrógeno como gas acarreador. Los espectros de IR fueron obtenidos en un intervalo de 4000-650 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 8 barridos. Para cada muestra se generaron 38 espectros.

4. Resultados y discusión.

La Figura 2 muestra los resultados obtenidos durante la caracterización de las nanoarcillas sin degradar mediante FTIR (Figura 2a) y por TGA (Figuras 2b y 2c).

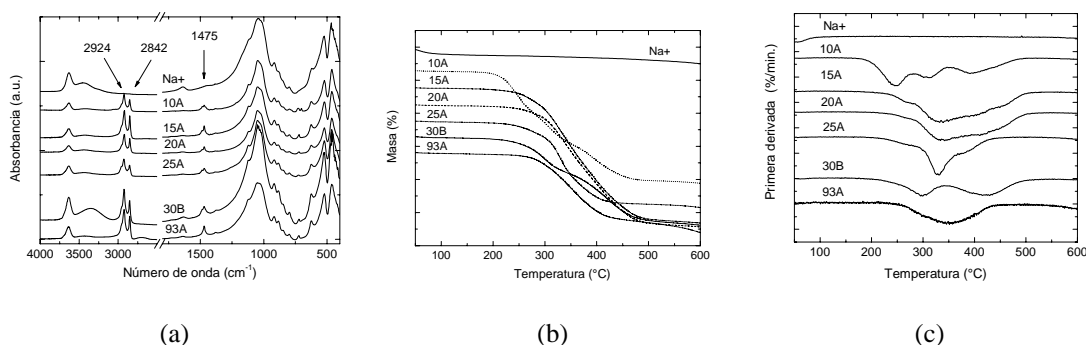


Figura 2. FTIR (a); TGA (b) y DTGA (c) de las nanoarcilla evaluadas en este estudio.

Como se puede apreciar, todos los espectros muestran bandas asignadas al estiramiento O-H del silicato y de agua (3636 y 3395 cm^{-1} , respectivamente), una banda a 1040 cm^{-1} de la vibración del grupo Si-O-Si del silicato y otra a 917 cm^{-1} de la deformación del aluminato. Además, hay bandas en los espectros de las organoarcillas (2924, 2842 y 1475 cm^{-1}) asignadas al enlace C-H de compuestos alifáticos, las cuales están ausentes en el Cloisite® Na⁺. Asimismo, se puede notar que el perfil de descomposición de los Cloisites® difiere para cada arcilla como resultado de la diferente estabilidad térmica que le confiere cada surfactante. Así, si se reemplaza el grupo benzilo del Cloisite® 10A por un HT (generándose el Cloisite® 15A ó 20A), se obtendrá una mayor estabilidad térmica, ya que el inicio de la descomposición se incrementa de 160 a 198°C. Por lo tanto, es razonable suponer que la baja estabilidad térmica del Cloisite® 10A se debe a la presencia de estructuras aromáticas. Esto fue confirmado por la presencia de bandas atribuidas a este tipo de estructuras en los espectros obtenidos durante la primera etapa de la degradación de esta arcilla (Ver Figura 3a). También se puede observar que el Cloisite® 93A exhibe una mayor estabilidad térmica que el Cloisite® 20A. Si se comparan las estructuras de los surfactantes se puede notar que ambos cationes cuaternarios de amonio poseen dos sustituyentes HT y un grupo metilo: las únicas diferencias entre ellos son que el Cloisite® 93A posee un hidrógeno y un ión

bisulfato, mientras que el Cloisite[®] 20A tiene un metilo y un ión cloruro. No obstante que se ha reportado que los cationes cuaternarios con cuatro sustituyentes alquilo son más estables que los que poseen tres, y, con base en esto se podría esperar que el Cloisite[®] 20A fuera más estable que el Cloisite[®] 93A, los resultados obtenidos fueron contrarios a lo esperado. Por lo tanto, se puede concluir que, en este caso, el anión bisulfato es el responsable del incremento en la estabilidad térmica del Cloisite[®] 93A. En efecto, las Figuras 3b y 3c muestran que en el Cloisite[®] 20A comienza la emisión de compuestos antes que en el Cloisite[®] 93A, observándose en este último bandas atribuidas a sulfatos (Figura 3b). Finalmente, aunque los Cloisites[®] 15A y 20A poseen el mismo surfactante, presentaron espectros de FTIR diferentes durante su descomposición, lo que se puede explicar por el hecho de que la distancia interlaminar en el Cloisite[®] 15A es mayor que la exhibida por la 20A (31.5 vs. 24.2 Å) por lo que desorción de los compuestos orgánicos será más fácil en la arcilla que tenga una mayor distancia interlaminar.

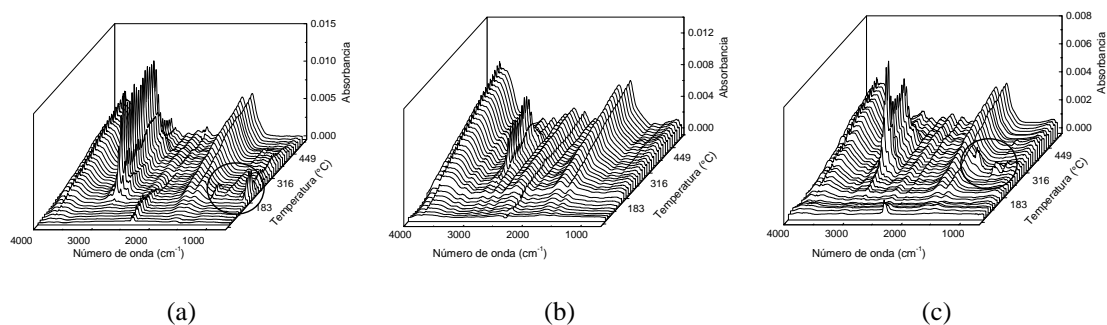


Figura 3. 3D-FTIR del Cloisite[®] 10A (a); Cloisite[®] 20A (b); Cloisite[®] 93A (c).

En general, se puede mencionar que entre los productos de degradación identificados están el agua, aldehídos, ácidos carboxílicos, compuestos alifáticos y, en algunos casos, dióxido de carbono (Cloisite[®] 10A y 30B) y compuestos aromáticos (Cloisite[®] 10A) [4].

5. Conclusiones

La introducción de un grupo benzilo en la estructura del surfactante conduce a una menor estabilidad térmica en la nanoarcilla. Además se determinó que el tipo de anión y la distancia interlaminar presentes en las arcillas juega un papel importante no sólo en los productos de degradación sino también en la estabilidad térmica de la misma. Por lo tanto, la selección de cualquiera de estas arcillas dependerá no solamente de la estructura de la matriz polimérica, sino también de la temperatura de procesamiento del nanocompuesto.

6. Referencias.

- [1]. W.H. Awad *et al.* Thermochim. Acta 409 (2004) 3-11.
- [2]. H.J.M. Hanley *et al.* Int. J. Thermoplastics 22 (2001) 1435-1448.
- [3]. T.D. Fornes *et al.* Polymer 44 (2003) 7545-7556.
- [4]. J.M. Cervantes-Uc *et al.* Thermochim. Acta 457 (2007) 92-102.