

OBTENCIÓN DE NANOCOMPOSITOS CON POLÍMEROS SULFOBETAÍNICOS

J. Cardoso^{1*}, J. Rojas¹, A. Huanosta-Tera², M. R. Estrada², R. Montiel¹

¹Departamento de Física, CBI, UAM-I, Apartado Postal 55-534, México, D.F. 09340, México-
jcam@xanum.uam.mx, luar@xanum.uam.mx

²Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM-huanosta@servidor.unam.mx-
mirna@servidor.unam.mx

Abstract– Los nanocompositos formados por polímeros y arcillas de silicatos del tipo montmorilonita (MLS) han encontrado una amplia variedad de aplicaciones debido al mejoramiento de propiedades mecánicas, térmicas y de barrera. La alta hidrofobicidad de los silicatos puede tener ventaja sobre los polímeros sulfobetáinicos, ya que la interacción entre ambos ayudará a mejorar la dispersión de estos sistemas. Al difundirse el monómero dentro de las galerías del silicato, se evitará la agregación de los grupos zwitteriónicos con una mejora en la conductividad iónica. Se sintetizaron dos monómeros (MBS y MPS), cuaternizando al N,N-dimetilaminoetilmetacrilato con 1,4-butano y 1,3-propanosultona, respectivamente. Se obtuvieron los nanocompositos intercalados en proporciones del 3-50% en peso de MLS para ambos monómeros. Empleando WAXS se constató la intercalación de las galerías del silicato utilizando la señal (001) con cambios de espaciamentos de 10 Å. Se realizó la polimerización radicalica en vacío a 70°C durante 48 h, abatiéndose notablemente la velocidad de polimerización. Se caracterizaron por Rayos-X, FT-IR, TGA, DSC. Los resultados muestran cambios importantes en la Tg para sus nanocompositos y sus temperaturas iniciales de descomposición fueron de 300°C, dependiendo del contenido de arcilla. Actualmente se están realizando las medidas de conductividad empleando la técnica de Espectroscopía de Impedancias AC.

Introducción

Los nanocompositos formados por polímeros y arcillas de silicatos del tipo montmorilonita (MLS) han encontrado una amplia variedad de aplicaciones debido al mejoramiento de propiedades mecánicas, térmicas y de barrera [1]. Las capas de montmorilonita tipo smectico, es un mineral hidratado de alúmina y silicato, cuyas lamelas son construidas de capas de alúmina octahédrica conformadas entre dos capas tetrahédicas de silicato. Este arreglo presenta una carga negativa en la superficie de la lamela, la cual absorbe cationes tales como iones sodio [2]. La alta hidrofobicidad de las lamelas de la MLS puede tener ventaja al intercalar los polímeros sulfobetáinicos, ya que existen interacciones iónicas entre ambos, las cuales ayudarán a mejorar la dispersión entre estos sistemas, sin necesidad de modificar la arcilla. Al difundirse el monómero dentro de las galerías del silicato, también se podría evitar la típica agregación de los grupos zwitteriónicos [3], esperándose una mejora en la conductividad iónica. Wang y colaboradores [2] han demostrado que la conductividad iónica y la constante dieléctrica de pérdida en películas de PSAN se incrementaron conforme el contenido de arcilla se incrementaba, atribuyendo esta mejora al contenido de sodio de las arcillas utilizadas.

De acuerdo a lo anterior, el objetivo de este trabajo es producir nanocompositos con polímeros sulfobetáinicos con composiciones de 3-50% de arcilla MLS, caracterizar físicoquímicamente los productos obtenidos y determinar sus propiedades dieléctricas.

Sección Experimental

Síntesis de los monómeros sulfobetáinicos

Se empleó el monómero N,N-dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEM)(Aldrich, 98% de pureza), previamente purificado por destilación a presión reducida (84°C y 15 mm Hg) sobre CaH₂ y 1,3 dinitrobenzoceno como inhibidor de radicales. Los agentes cuaternizantes fueron: 1,3-propanosultona (Aldrich, Te: 156°C y 15 mmHg) y el 1,4-butanosultona (Aldrich, 186°C, 15 mmHg), los cuales fueron purificados por destilación

a presión reducida. La reacción de cuaternización se realizó de acuerdo a [4]. La 1,3-propanosulfona (14.64 g, 120 mmol) fue adicionada a una solución de DMAEM (17.14 g, 109 mmol) y m-dinitrobenceno en acetonitrilo seco (100 ml). La mezcla de reacción fue calentada a 70 °C en nitrógeno por 24 h. Rend: 94%. El producto fue etiquetado como MPS. El disolvente fue eliminado con vacío y el producto fue lavado con acetona. Para eliminar el inhibidor. De la misma forma se procedió con la 1,4-butanosulfona (12.02g, 88 mmol) y el DMAEM (12.6 g, 80 mmol). El tiempo de la reacción fue de 8 días. Rend: 91%. El producto fue etiquetado como MBS.

Formación de los nanocompositos

La arcilla de silicato del tipo montmorilonita (MLS) empleada tiene un grado de intercambio iónico de 135 meq/100g (Aldrich). La arcilla se dispersó en 10 ml de agua destilada y se adicionó lentamente el monómero cuaternizado correspondiente, dejando el sistema con agitación, a temperatura ambiente, hasta obtener una mezcla homogénea. Se eliminó el agua en una estufa a 40°C hasta peso constante. El material resultante fue molido y caracterizado por Rayos X (WAXS, Philips PW1140/60 con un generador de alta estabilidad). La polimerización de los productos obtenidos se realizó mezclándolos con el ácido 4,4'-azobis(4-cianoaléico) (ACVA), previamente disuelto en una solución del 1% de NaOH, en una relación estequiométrica de 1:500. La reacción se realizó en masa en un horno de vacío a una temperatura de 70 °C por 48 h. Los nanocompositos tal como fueron sintetizados se molieron en un mortero de ágata para su caracterización.

Caracterización de los materiales

La estructura de los monómeros MPS y MBS fue verificada por $^1\text{HMRN}$ en 5-10% en peso de solución de D_2O con la sal sódica de 3-(trimetilsilil)-1-propanosulfónico como referencia interna. El Análisis Elemental fue utilizado para verificar la composición química de los monómeros. Los espectros de los materiales sintetizados fueron obtenidos con un aparato de FTIR (Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System Model 1600), en pastillas de KBr. El comportamiento térmico fue determinado por un aparato DSC (TA Instrument) unido a un microprocesador Thermal Analyzer 2100y una Termobalanza (Perkin Elmer modelo Pyris 1 TGA) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo un flujo de nitrógeno de 50 ml/min. El análisis de Rayos X fue realizado en un difractómetro Philips PW1140/ utilizando la radiación de $\text{Cu}_{K\alpha}$ a 40 kV y 50 Ma.

Resultados y Discusión

En la Tabla I se reportan las condiciones de síntesis y su caracterización por Análisis Elemental de los monómeros y los polímeros PMPS y PMBS sin arcilla que servirán como referencia. El análisis químico muestra una buena concordancia con la estructura propuesta (ver Figura 1). Los polímeros son higroscópicos y absorben del 3 al 10% en peso de agua. Para el Análisis Elemental se secaron previamente, por lo que las muestras contenían un 3% de humedad, cantidad calculada equivalente a 0.5 moles de agua por cada mol de unidades repetitivas para ajustar los valores teóricos.

En la Figura 2 se muestran los espectros de IR para los monómeros y polímeros de la MPS y MBS. Se observa un ensanchamiento en las señales de los polímeros. Las principales señales que caracterizan a los materiales son: el carbonilo en 1720 cm^{-1} , la señales del grupo sulfonato (SO_3^-) de estiramiento asimétrico en 1306 y 1321 cm^{-1} para el MPS y MBS, respectivamente. La desaparición de las bandas de 3035 y 3102 cm^{-1} y la disminución en intensidad de la banda a 1636 cm^{-1} en PMBS y PMPS, asociada al estiramiento en $\text{C}=\text{C}$ debido a la reacción de polimerización y la señal alrededor de 3400 se asocia al agua libre.

Tabla I. Condiciones de síntesis y caracterización fisicoquímica de los materiales sin arcilla estudiados.

Monómeros										
Muestra	[M] [sultona]	%C±0.5		%H±0.5		% N±0.5		Tg±1 (°C)	%±2 H ₂ O	Td±1 (°C) ^b
MPS	1.1	47.3	--	7.5	--	5.0	--	-	5	300
MBS	1.1	49.1	49.4	7.8	7.7	4.8	5.0	-	-	294
Polímeros										
	[M] [I]	%C±0.5 ^a		%H±0.5 ^a		% N±0.5 ^a		Tg±1 (°C)	%±2 H ₂ O	Td±1 (°C) ^b
PMPS	500	45.8	46.0	7.6	7.6	4.9	5.0	-	2	300
PMBS	500	47.7	47.5	8.0	8.1	4.6	4.7	261	10	295

a. Cada muestra fue analizada dos veces y corregida por su contenido de agua de acuerdo a TGA.; b Td temperatura inicial de descomposición obtenida por TGA.

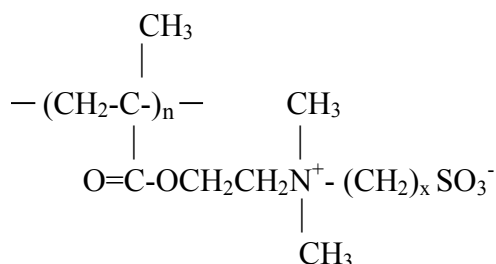


Figura 1. Estructura de los polímeros sintetizados con X= 3 es PMPS y X=4 es PMBS

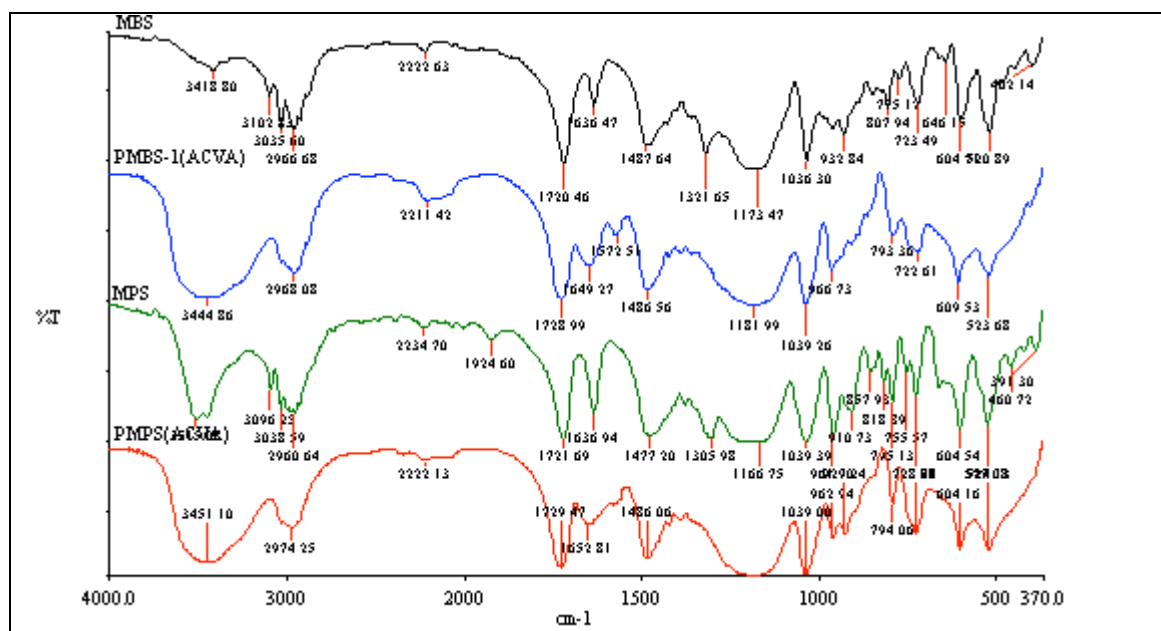


Fig. 2. Espectros de FT-IR para los monómeros y polímeros de la MPS y MBS.

Las relaciones estequiométricas para generar los nanocompositos se muestran en la Tabla 2. La velocidad de polimerización se abatió notablemente en los productos con arcilla, ya que fue necesario incrementar al doble los tiempos de reacción. Empleando WAXS se constató la intercalación de las galerías del silicato utilizando la señal (001) tanto para el material sin polimerizar como polimerizado. Los cambios en los valores de los espaciamentos de las galerías (d_{001}) fueron calculados de la posición del pico utilizando la ley de Bragg: $n\lambda = 2d \sin\theta$, donde λ es la longitud de onda de los rayos X ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Los cambios en el espaciamento de los nanocompositos fueron de

aproximadamente 10 Å para la muestra de PMBS-50, con respecto a la MMT (ver Fig. 3). En los nanocompositos menores al 10% no se observaron las señales d_{001} , indicando que esta distancia debería de ser mayor que 44.2 Å ($2\theta < 2^\circ$). Los resultados de DSC para sus nanocompositos muestran una señal tipo escalón, que pudiera ser identificada como la Tg aunque las temperaturas son muy bajas (alrededor de 27°C) comparadas con el valor de la Tg del polímero sin arcilla de 261°C (para la PMBS). Las temperaturas iniciales de descomposición para los sistemas estudiados fueron de aproximadamente 300°C, con poca dependencia de la Td con la cantidad de MLS adicionada (ver Tabla 2). Los nanocompositos con 50% de MMT mostraron las más altas temperaturas de descomposición

Tabla 2. Condiciones de síntesis y caracterización fisicoquímica de los nanocompositos

Composito	% en peso de la arcilla	Tg±1 (°C)	%±2 H ₂ O	Td±1 (°C)
Con el monómero MPS				
PMPS-50	50	28	3	312
PMPS-43	43	-	3	309
PMPS-33	33	-	4	300
PMPS-25	25	-	3	267
PMPS-10	10	27	2	276
PMPS-5	5	27	3	283
PMPS-3	3	27	2	283
Con el monómero MBS				
PMBS-50	50	27	4	315
PMBS-43	43	24	4	293
PMBS-33	33	24	4	284
PMBS-25	25	31	5	293
PMBS-10	10	26	5	300
PMBS-5	5	26	18	294
PMBS-3	3	27	3	303

En la Figura 4 se muestran los espectros de FT-IR de tres nanocompositos con 3, 5 y 10% de arcilla con el PMBS y su comparación con el polímero sin arcilla. Adicionalmente a las bandas descritas anteriormente para la PMBS y PMPS sin arcilla se observan las siguientes bandas: la banda ancha alrededor de 3445 cm⁻¹ se identifica como agua libre, las bandas alrededor a 1100 cm⁻¹ (Si-O de alargamiento), 520 cm⁻¹ (Al-O) y 441 cm⁻¹ (Na-O) son características de la arcilla.

Actualmente se están realizando las medidas de conductividad empleando la técnica de Espectroscopía de Impedancias AC.

Conclusiones

Se obtuvieron nanocompositos con MMT y PMBS Y PMPS. Los monómeros fueron difundidos en las galerías de la arcilla, previo hinchamiento con agua. Los monómeros MBS y MBS fueron polimerizados *in situ* con ACVA, como iniciador. La velocidad de polimerización disminuyó en los nanocompositos. Las propiedades térmicas fueron modificadas, mejorando su estabilidad térmica. Se observaron cambios en la distancia interlamina de aproximadamente 10 Å.

Agradecimientos

Los autores agradecen al M. en C. Ulises Morales el apoyo técnico en la determinación del Análisis Elemental de las muestras sintetizadas.

Referencias

1. A. Ranade; N. D'Sousa; C. Thellen; J.A. Ratto *Polymer International* 2005, 54, 875.
2. H.W. Wang; K.C. Chang; H.C. Chu *Polymer International* 2005, 54, 114.
3. J. Cardoso; R. Montiel; A. Huanosta *J. Polym. Sci. PartB: Polym. Phys.* 2005, 43, 1152.
4. J. Cardoso; M. Albores; A. Huanosta *Polym. Sci. PartB: Polym. Phys.* 1997, 35, 479.

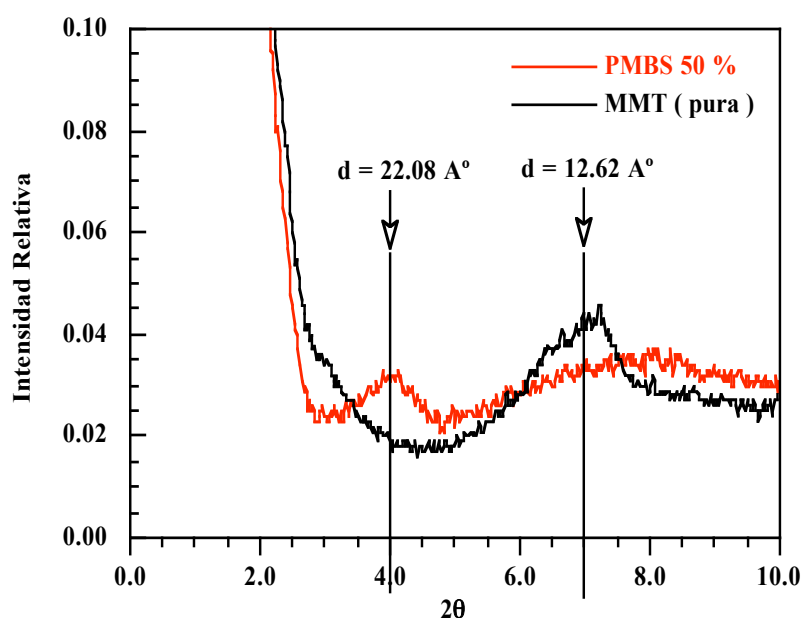


Fig3. Difractograma del nanoconposito al 50% con PMBS-4

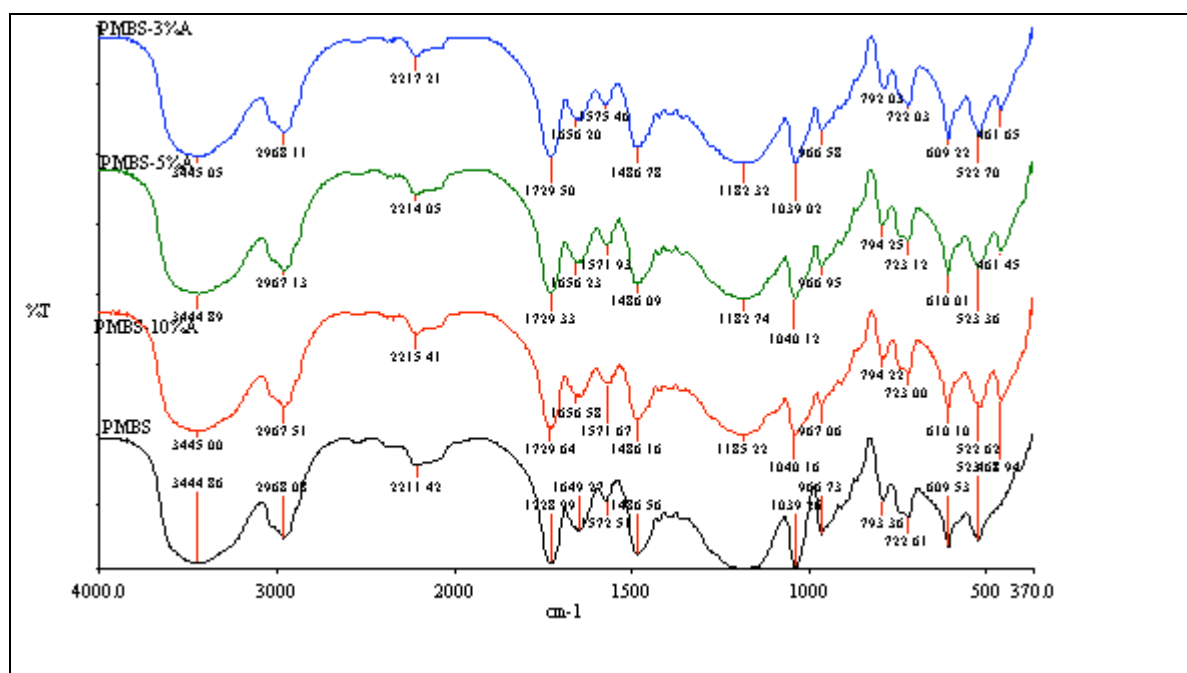


Fig. 3. Espectros de FT-IR para tres nanocompositos con PMBS