

## **Estudio de la degradación térmica de nanocompuestos de poliuretanos segmentados y montmorillonitas comerciales utilizando TGA/FTIR**

Cauich-Rodríguez J.V.<sup>1</sup>, Cervantes-Uc J.M.<sup>1</sup>, Ávila-Ortega A.<sup>2</sup>, Vázquez-Torres H.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Unidad de Materiales, Mérida, Yucatán

<sup>2</sup>Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa. Depto. De Física

E-mail<sup>1</sup>: jvcr@cicy.mx

### **1. Resumen**

La degradación térmica de nanocompuestos de poliuretanos segmentados (SPU) y montmorillonitas comerciales organofuncionalizadas (Cloisites<sup>®</sup>) fue estudiada mediante Termogravimetría acoplada a Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (TGA/FTIR). Los poliuretanos segmentados fueron preparados utilizando poli(tetrametilen glicol éter), 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato) y 1,4 butanodiol. Las montmorillonitas utilizadas fueron Cloisites<sup>®</sup> de Na<sup>+</sup>, 15A y 30B al 4, 6 y 10% en peso. Todas las muestras, tanto los SPU sin carga como los que contenían las arcillas, exhibieron dos pérdidas de peso en atmósfera de nitrógeno, siendo la primera atribuida a la descomposición de los segmentos duros y la segunda a la de los segmentos suaves. Los espectros de IR mostraron que en la primera etapa se generó principalmente dióxido de carbono y agua, aunque también se observaron bandas atribuidas a compuestos alifáticos, aminas y a enlaces tipo éter de los grupos uretano. En contraste, en la segunda etapa se observaron bandas de compuestos alifáticos y vibraciones del grupo éter del poli(tetrametilen glicol éter), así como bandas de grupos éster y la ausencia de señales de dióxido de carbono. No se observaron bandas asociadas a grupos isocianato.

### **2. Introducción**

Es un hecho conocido que la incorporación de arcillas de escala nanométrica a matrices poliméricas puede, en ciertos casos, incrementar la estabilidad térmica de los materiales preparados con ellas. Lo anterior es muy importante en polímeros que no son muy estables térmicamente, como es el caso de los poliuretanos segmentados (polímeros termoplásticos que contienen segmentos duros y suaves), en donde su desempeño a altas temperaturas depende en gran medida del tipo de isocianato y el extendedor de cadena presente en los segmentos duros [1]. En la literatura existen un número considerable de trabajos que reportan la obtención y caracterización de nanocompuestos utilizando poliuretanos como matriz polimérica [2-6], aunque si se toma en cuenta el número de reportes que involucran a poliuretanos segmentados (SPU's), y de entre éstos, a los que utilizan el 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato) como uno de los reactivos, el número se reduce considerablemente. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue el estudiar la degradación térmica de nanocompuestos elaborados con SPU's y tres tipos diferentes de nanoarcillas, utilizando TGA/FTIR.

### 3. Condiciones Experimentales

#### 3.1 Materiales

Se utilizaron una montmorillonita natural (Cloisite® Na<sup>+</sup>) y dos montmorillonitas modificadas orgánicamente (Cloisites® 15A y 30B) de Southern Clay Products, Inc. Para la preparación de los poliuretanos segmentados (SPU) se utilizó poli(tetrametilen glicol éter), PTMG, de la marca Lyondell con un P.M.=2000 g/mol; 4,4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato), (HMDI); 1,4-butanodiol (BD) y DMF como disolvente, los tres últimos de la marca Aldrich. El catalizador fue octanoato de estaño (OSn) de Polysciences.

#### 3.2 Preparación de los SPU's

La preparación de los poliuretanos se realizó en atmósfera inerte a 60°C mediante la reacción en DMF del PTMG, HMDI y 0.15% de OSn. Después de 2 h, se añadió una solución del BD en DMF y se dejó reaccionar por dos horas más para obtener el polímero. El producto obtenido fue precipitado en agua destilada, lavado y secado. La estructura química del SPU se presenta en la Figura 1.

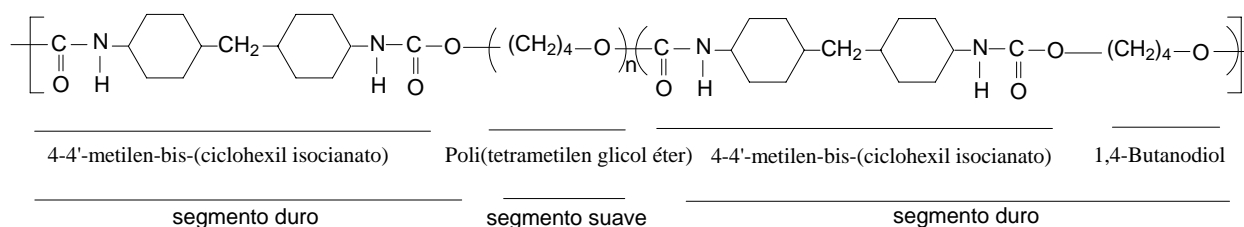


Figura 1. Estructura química del poliuretano segmentado sintetizado en este trabajo

#### 3.2 Preparación del nanocompuesto

Los nanocompuestos fueron obtenidos mediante la mezcla directa de una solución del SPU y una suspensión (4, 6 y 10% en peso) de montmorillonita en THF. Posteriormente se vertió la solución en un molde de teflón para obtener el nanocompuesto en forma de película.

#### 3.4 Estudio de degradación térmica

Los estudios de degradación se llevaron a cabo utilizando Termogravimetría acoplada a Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier en un TGA Pyris 1, a 10°C/min en un

intervalo de temperatura de 50 a 600°C, acoplado a un FTIR GX System de Perkin Elmer. La línea de conducción y la celda de gases del FTIR se mantuvieron a 250°C para prevenir la condensación de los productos y se utilizó nitrógeno como gas acarreador. Los espectros de IR fueron obtenidos en un intervalo de 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y un promedio de 8 barridos. En total se obtuvieron 38 espectros para cada muestra.

#### 4. Resultados y discusión.

En la Figura 2 se muestran los DTGA's obtenidos para los tres sistemas estudiados. Como se puede apreciar, en todos ellos aparecen dos pérdidas de peso importantes, la primera cerca de 295°C, asociada a la descomposición de los segmentos rígidos (SR) y la segunda cerca de los 380°C, asociada con los segmentos suaves (SS), tal y como ha sido reportado previamente [7-8]. Los gráficos Gram-Schmidt de todas las muestras (no se presentan), exhibieron la misma tendencia que los termogramas, es decir, la presencia de dos emisiones de gases.

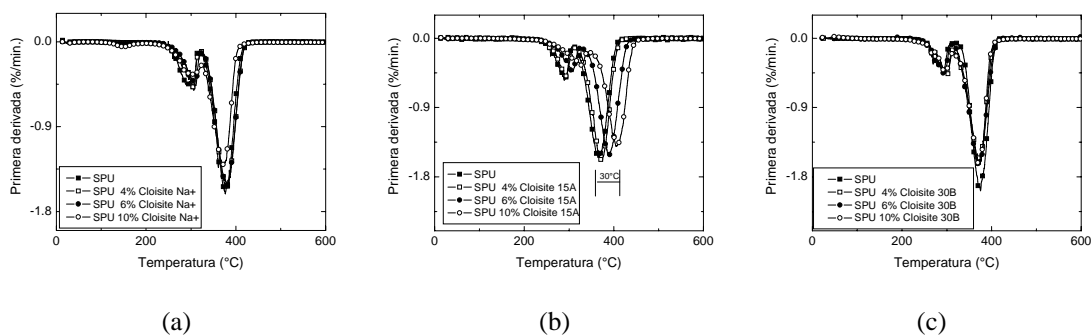


Figura 2. DTGA de los nanocompuestos de SPU con diferentes arcillas.  
(a) Cloisite® Na<sup>+</sup>; (b) Cloisite® 15A; y (c) Cloisite® 30B.

En la Figura 2 también se puede observar que sólo los nanocompuestos elaborados con el Cloisite® 15A exhibieron un aumento significativo en la estabilidad térmica del material, siendo éste de hasta 30°C cuando la arcilla se añadió en un 10%, tal y como ha sido reportado por otros autores [6].

Por otra parte, los resultados obtenidos en el TGA/FTIR fueron similares entre sí para todas las muestras. En ellos se pueden notar la presencia de dos zonas con espectros de IR diferentes. En la Figura 3a se presenta, a manera de ejemplo, el gráfico tridimensional de los espectros obtenidos para el SPU con un 10% de Cloisite Na<sup>+</sup>, en todo el intervalo de temperaturas; y en la Figura 3b se muestran los espectros de IR más representativos de cada etapa. Como se puede apreciar, el espectro de la etapa uno es completamente diferente al obtenido en la segunda etapa. En la

primera se pueden apreciar bandas de dióxido de carbono ( $2360\text{-}2310\text{ cm}^{-1}$ ) y compuestos alifáticos ( $2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ ), aunque también fueron detectadas pequeñas bandas a  $3733$ ,  $3345$  y  $1095\text{ cm}^{-1}$ , las cuales pueden ser atribuidas a agua, aminas y al grupo éter de los grupos uretanos. Es probable que todos estos compuestos hayan sido generados a partir de los segmentos rígidos del SPU. En contraste, en la segunda etapa se observan bandas de compuestos alifáticos, aminas, ésteres ( $1743\text{ cm}^{-1}$ ) y una banda intensa a  $1113\text{ cm}^{-1}$  atribuida al grupo éter de los fragmentos obtenidos de la degradación del PTMG.

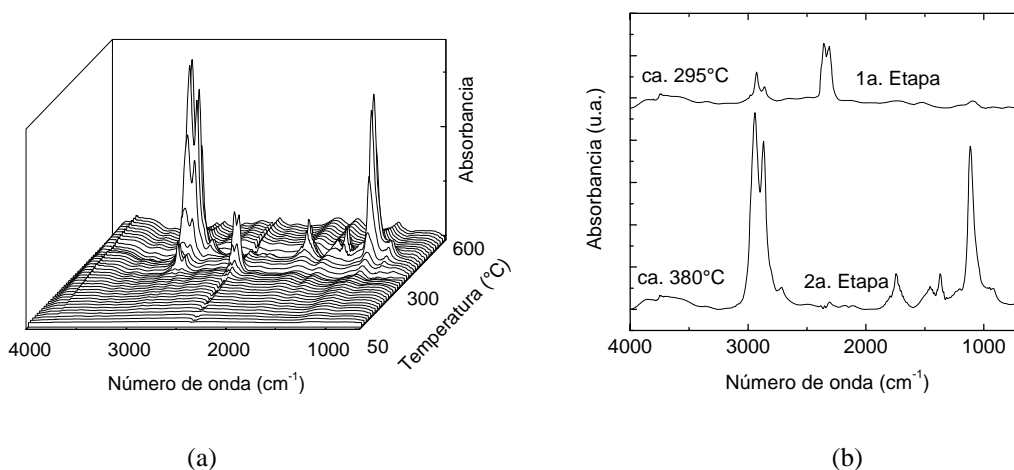


Figura 3. 3D-FTIR del SPU con 10% de Cloisite<sup>®</sup> Na<sup>+</sup> (a); espectros de FTIR obtenidos en las dos etapas de degradación (b).

## 5. Conclusiones

La estabilidad térmica de los SPU's no aumentó por la incorporación de nanoarcillas, excepto cuando se usó el Cloisite<sup>®</sup> 15A, probablemente debido a la ausencia de exfoliación. Además, la degradación de los nanocompuestos exhibió un patrón similar al obtenido para los SPU's; es decir, dos pérdidas de peso, generándose en la primera etapa: dióxido de carbono, agua, compuestos alifáticos y aminas, mientras que en la segunda, compuestos alifáticos, aminas, ésteres y grupos éter provenientes del PTMG.

## 6. Referencias.

1. Y.T. Dhieh, *et al.* J Polym Sci: Polym Chem 37 (1999) 4126-4134.
2. Z. Wang *et al.* Chem Matter 10 (1998) 3769-3771.
3. Y.I. Tien *et al.* Macromolecules 34 (2001) 9045-9052.
4. T.K. Chen *et al.* Polymer 41 (2000) 1345-1353.
5. S.Y. Moon *et al.* Eur Polym J 40 (2004) 1615-1621.

6. M. Berta *et al.* Polym Deg Stab 91 (2006) 1179-1191.
7. Z.S. Petrovic J Appl Polym Sci. 51 (1994) 1087-1095.
8. M. Herrera *et al.* Polym Deg Stab 78 (2002) 323-331.