

DISEÑO DE UN MÉTODO PARA LA MODIFICACIÓN DE ARCILLAS CON SALES DE AMINA CUATERNARIAS Y ESTUDIO DE SU POSIBLE APLICACIÓN COMO SOPORTE DE CATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO

Keiddy Gallardo¹, M. Josefina Pérez Zurita¹, Guillermo Arribas¹, Carlos Chinae^{1*}

Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas
Venezuela. Correos electrónicos: keiddygallardo6@hotmail.com; cchinae@ciens.ucv.ve

1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo muestra los resultados obtenidos al modificar una arcilla Ca-MMT para intercalar un complejo α -diimina de níquel, con el fin de polimerizar estireno y obtener poliestireno nanocomposito. La síntesis se realizó en varios pasos: i) Preparación del complejo α -diimina de níquel: bromuro de diacetil bis(α -metilbencil)imina de níquel (II); ii) Intercalación de una arcilla montmorillonita cálcica comercial (PC de American Colloid) con la sal de amina cuaternaria $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$; iii) Interacción de la arcilla modificada con el complejo α -diimina: bromuro de diacetil bis(α -metilbencil)imina de níquel (II); iv) Interacción de la arcilla modificada con MMAO y finalmente v) Interacción de este último con el complejo α -diimina: bromuro de diacetil bis(α -metilbencil)imina de níquel (II). El uso de radiación ultrasónica al tratar las arcillas con la sal de amina cuaternaria genera un leve efecto negativo sobre su estructura laminar, para tiempos cortos este efecto se ve largamente compensado por la disminución importante en el tiempo de síntesis ya que este logra disminuirse en más de un 90% manteniendo propiedades estructurales adecuadas. El poliestireno nanocomposito presentó notables mejoras en la estabilidad térmica y decrecimiento en la inflamabilidad.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales. En la Tabla 1 se da una relación de los reactivos, disolventes y gases utilizados en este trabajo de investigación, indicando su procedencia de origen.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

Reactivo/disolvente	Marca comercial
2,3 Butanodiona (C ₄ H ₆ O ₂)	Aldrich Chemical
Ácido fórmico (CH ₂ O ₂)	Aldrich Chemical
a- metil bencil amina (C ₂₀ H ₂₄ N ₂)	Aldrich Chemical
Metanol (CH ₃ OH)	Aldrich Chemical
Diclorometano (CH ₂ Cl ₂)	Aldrich Chemical
Ácido clorhídrico (HCl)	Aldrich Chemical
Sulfato de So dio (NaSO ₄)	Aldrich Chemical
Dibromuro de Níquel hidratado (NiBr ₂ .6H ₂ O)	Aldrich Chemical
Dimetoxietano (CH ₃ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃)	Aldrich Chemical
Etanol (CH ₃ CH ₂ OH)	Aldrich Chemical
Sal de amina cuaternaria (CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ ⁺ Br ⁻)	PC de American Colloid
Montmorillonita Cálca (Ca-MMT)	
Dimetilglioxima (C ₄ H ₈ O ₂ N ₂)	
Acetona (C ₃ H ₆ O)	Aldrich Chemical
Estireno (C ₆ H ₅ - CH = CH ₂)	Aldrich Chemical
Argón (Ar)	Gases Industriales de Venezuela
Nitrógeno (N ₂)	Gases Industriales de Venezuela
Tolueno (C ₆ H ₅ - CH ₃)	Aldrich Chemical
Metilaluminoxano modificado (MMAO)	Aldrich Chemical

2.2. Procedimiento.

Preparación del complejo a-diimina de níquel: bromuro de diacetil bis(a-metil bencil)imina de níquel (II). Luego de la síntesis del ligando diacetil bis(a-metil bencil) imina y la sal bromuro de níquel NiBr₂(DME) se procedió a la síntesis del complejo a-diimina. En atmósfera inerte de argón se disuelve, en un matraz tipo *Schlenk*, el ligando a-diimina en CH₂Cl₂, en otro matraz *Schlenk* se coloca la sal de níquel (F) en suspensión con CH₂Cl₂. La solución con el ligando se añade a la suspensión de la sal y se deja en agitación durante 72 horas, en atmósfera inerte y a temperatura de 25°C para que se lleve a cabo la reacción (Figura 1).

Transcurridas 72 horas se deja sedimentar el compuesto color crema obtenido y se extrae la solución remanente con una pipeta para así proceder a realizar lavados con diclorometano hasta observar la solución transparente. Finalmente se evapora el diclorometano al vacío

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

obteniéndose el complejo a-diimina de níquel.

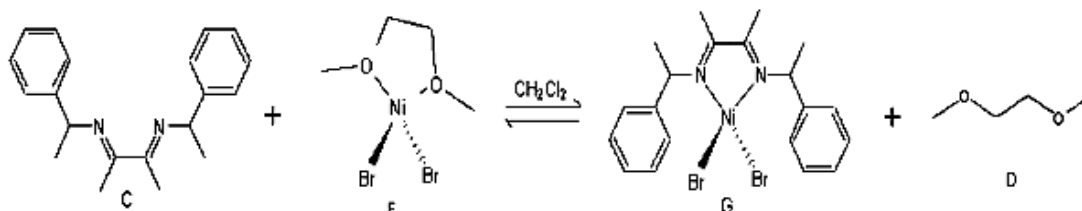


Figura 1. Reacción para la formación del complejo a- diimina de níquel.

Tratamiento de la arcilla intercalada con la sal de amina cuaternaria $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$. Para la intercalación de la arcilla Ca-MMT, se pesan aproximadamente 6 g de arcilla y se realiza un estudio sistemático de algunas condiciones de síntesis. La primera síntesis realizada se hace siguiendo el método convencional que consiste en poner en contacto a la arcilla con una mezcla etanol/agua bajo reflujo por 2 horas para solvatarla y, a continuación, se añade aproximadamente 4,5 g de la sal de amina cuaternaria disuelta en una mezcla etanol/agua para llevar a cabo la intercalación en reflujo por 24 horas mas. Al sólido resultante se le denominó KLM_{CONV} . Las variantes que se estudian de esta metodología son:

- i) Estudio del efecto del uso de radiación ultrasónica en sustitución del reflujo en la etapa de intercambio, resultando el sólido KLM_{US} ,
- ii) Estudio del efecto del uso de agitación en lugar de reflujo en la etapa de solvatación. A este sólido se le llamo KLM_{USA} , y
- iii) Estudio del tiempo de intercambio usando radiación ultrasónica. Estos sólidos se llamaron KLM_{USAt} , donde t es el tiempo de intercambio.

La Tabla 2 resume las cantidades y parámetros estudiados en estas síntesis.

Una vez realizado el intercambio establecido para cada arcilla, se lavan tantas veces como sea necesario con mezclas de etanol/agua (1/1 v/v) con la finalidad de eliminar posibles restos de sal de amina no intercalada en el proceso. La separación de los sólidos del líquido sobrenadante se realiza mediante centrifugación. Las arcillas obtenidas se secaron en la estufa a 70°C durante 48 horas.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

Tabla 2. Procedimientos utilizados para intercalar Ca-MMT con $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$.

Arcilla obtenida	Solvatación	Intercambio
KLM_{CONV}	Reflujo 2 h	Reflujo 24 h
$\text{KLM}_{\text{US}A2}$	Agitación 30 min	Ultrasonido 2 h
$\text{KLM}_{\text{US}A3}$	Agitación 30 min	Ultrasonido 3 h
$\text{KLM}_{\text{US}A4}$	Agitación 30 min	Ultrasonido 4 h
KLM_{US}	Reflujo 2 h	Ultrasonido 3 h

Tratamiento de $\text{KLM}_{\text{US}A3}$ con el complejo a-diimina: Bromuro de diacetil bis(a-metil bencil)imina de níquel (II) para la obtención de G- $\text{KLM}_{\text{US}A3}$. Se coloca en el Ultrasonido por 15 minutos (en atmósfera inerte de Argón) 0,3689 g del complejo a-diimina de níquel (equivalente a una relación de 0,7 mmol de Ni/g de arcilla) en acetona para ayudar a disolver. Se pesan 1,0542g del sólido $\text{KLM}_{\text{US}A3}$, y se añaden a la solución del complejo a-diimina de níquel. La mezcla se deja en radiación ultrasónica por 2 horas a temperatura ambiente.

Transcurrido este tiempo se deja sedimentar la arcilla para extraer con una pipeta la solución, que es evaporada al vacío para ver si quedan restos de complejo, luego se realizan lavados con acetona para disolver el complejo a-diimina de níquel no intercalado. Para asegurar que el complejo no intercalado es eliminado de la arcilla se le añade a cada uno de los lavados dimetilglioxima en etanol hasta completa desaparición del precipitado rojo correspondiente al complejo Ni(DMG) (Figura 2), esto garantiza que el único complejo presente es el intercalado en $\text{KLM}_{\text{US}A3}$.

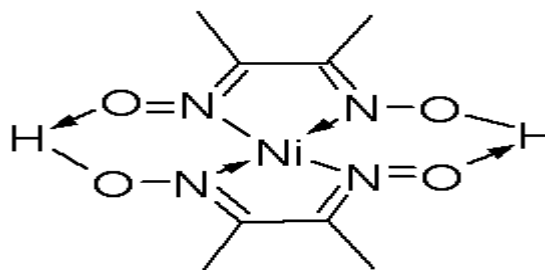


Figura 2. Estructura molecular del complejo Ni(DMG).

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

Una vez que la arcilla esté libre de complejo no intercalado se procede a evaporar la acetona al vacío obteniéndose la G- KLM_{US}A3.

Tratamiento de KLM_{US}A3 con MMAO para la obtención de M-KLM_{US}A3. Se prepara una solución con 1 mL de (MMAO) (equivalente a una relación 1,1 mmol de Al/g de arcilla) en 10 mL de tolueno en atmósfera inerte de argón. Se añade a esta solución 2,5032 g de KLM_{US}A3 y se deja en reflujo por 24 horas a una temperatura de 110°C.

Transcurridas las 24 horas se deja sedimentar la arcilla y con una pipeta se extrae la solución sobrenadante. Se realizan varios lavados con tolueno para asegurar que en la arcilla queda solo el MMAO intercalado. Se evapora el tolueno utilizando vacío para obtener M-KLM_{US}A3 seca.

Tratamiento de M-KLM_{US}A3 con el complejo a-diimina de níquel: bromuro de diacetil bis(a-metil bencil)imina de níquel (II) para la obtención de GM-KLM_{US}A3. Se pesan 0,3576 g de complejo a- diimina de níquel (equivalente a una relación de 0,7 mmol de Ni/g de arcilla), se disuelven en acetona colocándose durante 15 minutos en el ultrasonido en atmósfera de argón. Luego se añaden 1,4510 g de M-KLM_{US}A3 y se coloca la mezcla en el ultrasonido por dos horas adicionales.

Al pasar el tiempo requerido se retira la mezcla del ultrasonido, se deja sedimentar la arcilla para extraer con una pipeta la solución y se realizan lavados con acetona para disolver el complejo a-diimina de níquel no intercalado. Cabe destacar que a la primera solución extraída de la arcilla se le añadió dimetilglioxima en etanol, sin que se observe la formación del precipitado rojo correspondiente al complejo Ni(DMG). Finalmente se procede a evaporar la acetona utilizando vacío, obteniendo la GM- KLM_{US}A3.

Polimerizaciones homogéneas. Se preparan soluciones en atmósfera de argón, de 20 mL de tolueno y MMAO, utilizando un matraz *Schlenk*. A continuación se añaden 20 μmoles de complejo a-diimina de níquel. Se deja en agitación por 10 minutos para formar la especie activa del catalizador, se añaden 2 mL de estireno y se deja que la reacción de polimerización se lleve a cabo por 24 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se añade esta solución a un matraz con metanol y ácido clorhídrico.

Todos los polímeros se obtuvieron con aspecto de goma y color crema debido al color del complejo, por lo que se procede a purificar los mismos disolviéndolos en CH₂Cl₂, se filtra luego

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

en pliegues, para finalmente añadir metanol a la solución filtrada, viendo la aparición del polímero color blanco con aspecto de goma, el cual se filtra por succión, obteniendo así el polímero pulverizado una vez seco. En la tabla 3 se reportan las cantidades de reactivos utilizados.

Tabla 3. Cantidades de reactivos utilizados y actividad del catalizador.

Relación Al/Ni	MMAO mL ^a	Complejo μ moles ^b	Estireno mL
100/1	0,7	20	2
500/1	3,55	20	2
1000/1	7,1	20	2
500/1*	3,55	20	2

a) Cantidad de MMAO añadida a 20 mL de tolueno seco; b) Se pesan 0,0409 g de complejo a-diimina de níquel y se disuelven en 20 mL de tolueno seco (el mismo es parcialmente soluble). De esta solución se toman 5 mL para obtener 20 μ moles de complejo. *) Estudio de reproducibilidad de la reacción más activa.

Polimerizaciones heterogéneas. Se preparan soluciones, en atmósfera de argón, de tolueno con MMAO, a esta solución se le añaden 20 μ moles de complejo a-diimina de níquel soportado en la arcilla, ya sea G-KLM_{US}A3 ó GM-KLM_{US}A3. Se deja durante 10 minutos en agitación para formar la especie activa del catalizador y se procede a añadir 2 mL de estireno para que la reacción de polimerización se lleve a cabo durante 24 horas, a 25°C.

Transcurrido este tiempo se añade esta solución a un matraz con metanol y ácido clorhídrico.

Tabla 4. Cantidades de reactivos utilizados para las polimerizaciones.

Arcilla con complejo	Relación Al/Ni	MMAO mL ^a	Porcentaje de Ni	Complejo μ moles ^b	Estireno mL
G- KLM _{US} A3	500/1	3,55	6,1	20	2
GM- KLM _{US} A3	500/1	3,55	4,9	20	2

a) Cantidad de MMAO añadida a 20 mL de tolueno seco; b) Teniendo el porcentaje de Ni soportado se calcula la cantidad de G-KLM_{US}A3 ó GM-KLM_{US}A3 que debe pesarse para obtener 20 μ moles de complejo en 5 mL de solución.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis del complejo. Se obtuvo un rendimiento del 41%. Por FTIR se observa para el ligando la señal del enlace C=N estiramiento en $1.646,8 \text{ cm}^{-1}$ y para el complejo un corrimiento hacia $1.600,4 \text{ cm}^{-1}$ atribuido a la interacción de los nitrógenos de las iminas con el níquel.

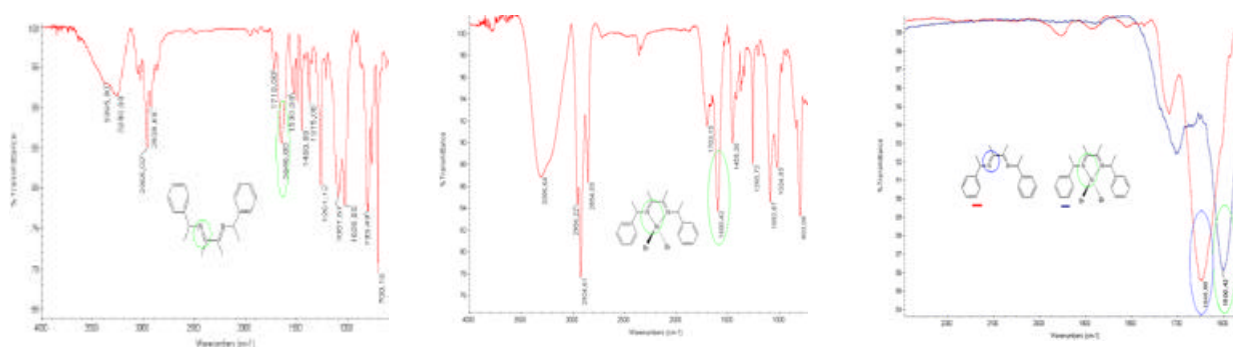


Figura 3. FTIR para el ligando, el complejo formado a partir de este, y comparación entre ambos.

Arcillas intercaladas con la sal de amina. La Figura 4 muestra los espectros de difracción de rayos X, se observa un corrimiento de la señal de las arcillas intercaladas hacia valores de 2θ más pequeños, indicando mayor espaciamento entre las láminas por la entrada de la sal de amina.

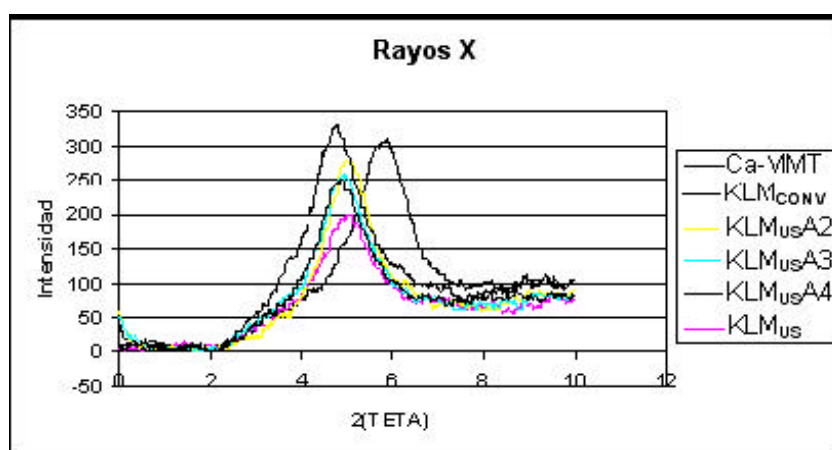


Figura 4. DRX arcillas intercaladas y Ca-MMT.

En la Figura 5 se muestran las curvas calorimétricas de TGA donde se observa el

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

porcentaje de pérdida de masa de la sal de amina y las arcillas intercaladas en el mismo intervalo de temperatura, confirmando la presencia de la sal en la Ca-MMT.

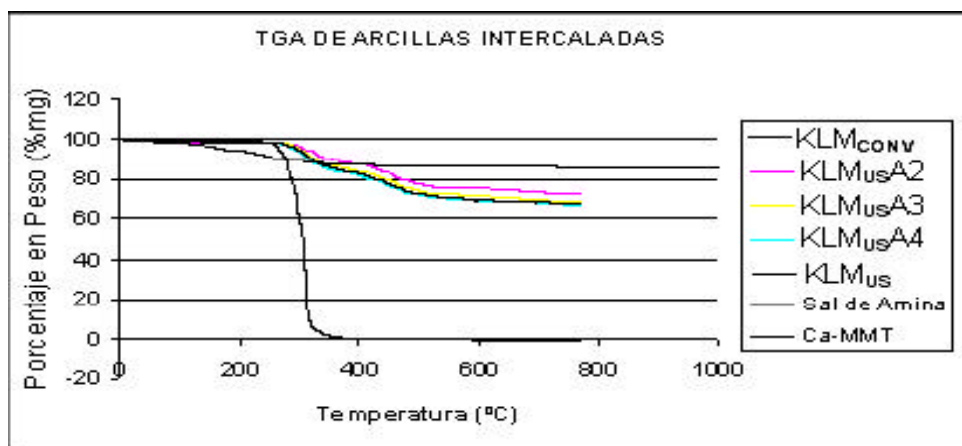


Figura 5. TGA de las arcillas intercaladas, Ca-MMT y sal de amina.

Arcillas intercaladas con complejo. La tabla 5 muestra el contenido de níquel en las arcillas intercaladas con el complejo determinado por espectroscopia de absorción atómica. Para M-KLM_{US}A3 se observa aumento en el porcentaje de aluminio por la presencia de MMAO intercalado. En el caso de GM-KLM_{US}A3 se obtuvo disminución en el porcentaje de aluminio al comparar con M-KLM_{US}A3, lo que indica intercambio de MMAO por complejo.

Tabla 5. Resultados obtenidos para las arcillas Ca-MMT, KLM_{US}A3, M-KLM_{US}A3 y GM-KLM_{US}A3.

Arcilla	Porcentaje de Ni ^A	Porcentaje de Ca ^A	Porcentaje de Al ^A	Relación Al/Ca
Ca-MMT	-	2,36	6,8	2,88
KLMUSA3	-	1,25	6,3	5,04
M-KLMUSA3	-	1,2	13	10,83
GM-KLMUSA3	4,9	0,96	9	9,37
G-KLMUSA3	6,1	1,2	6,0	5,0

A) Resultados obtenidos con absorción atómica.

La Figura 6 muestra los espectros de difracción de rayos X para las arcillas tratadas con

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

MMAO y con el complejo y en la Figura 7 se observa las comparaciones con los TGA.

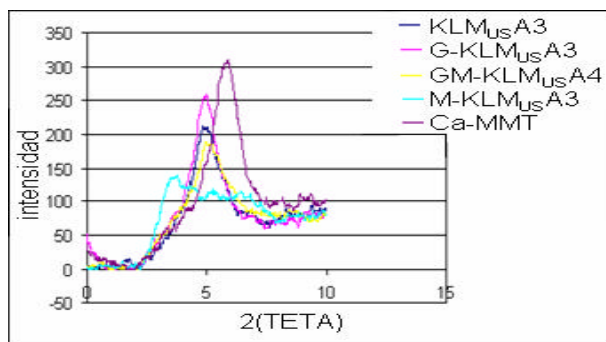


Figura 6

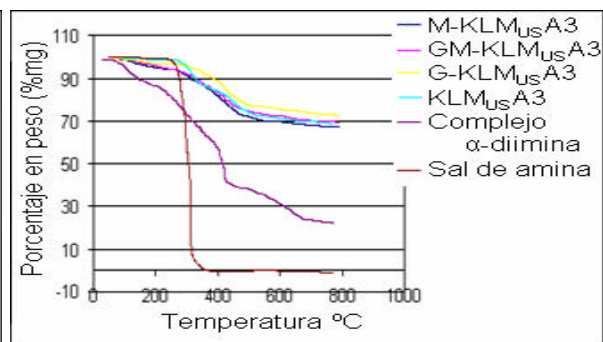


Figura 7

Polimerizaciones. Con el catalizador homogéneo se logró mayor actividad con una relación Al/Ni 500/1, obteniéndose 1510 (g/(mol.h.atm)). En el caso de los catalizadores heterogéneos la actividad disminuyó, se obtuvo 1.240 (g/(mol.h.atm)) con GM-KLM_{US}A3 y 425 (g/(mol.h.atm)) con G-KLM_{US}A3.

Se realizaron pruebas de inflamabilidad para los polímeros sintetizados, en el caso de los obtenidos vía homogénea, estos encendían rápidamente goteando continuamente polímero en llama (Figura 8), a diferencia de los sintetizados con los complejos anclados que encendían y al desprender una gota en llama se apagaban (Figura 9), en otros casos no hubo presencia de gotas en llama, pues el polímero se encendía por completo formando cenizas (Figura 10).

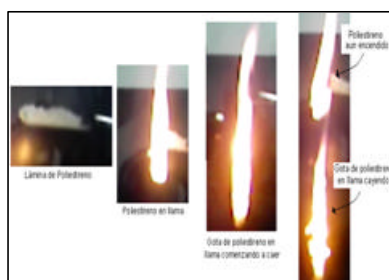


Figura 8

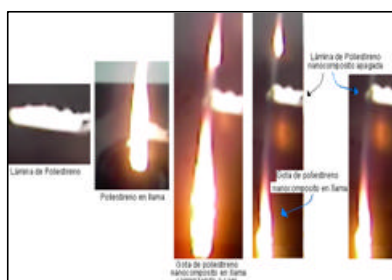


Figura 9



Figura 10

Los espectros de difracción de rayos X de los polímeros sintetizados con las arcillas mostraron solo ruido en los difractogramas indicando la delaminación de la arcilla en la matriz

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

polimérica (véase la Figura 11).

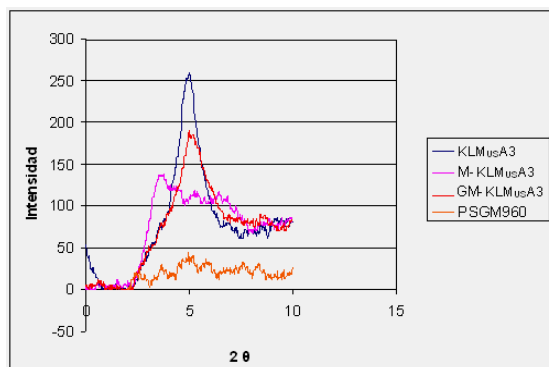


Figura 11

Agradecimientos. Los autores agradecen al CDCH de la UCV por su apoyo a través del proyecto B03-00-6059-2005.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Brookhart M, Small B, *Polym, Mater. Sci. Eng.*, **80**, 417 (1999)
- 2) Brookhart M, Johnson L, Killian C, Mecking S, Tempel D, *J. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **37(1)**, 254 (1996)
- 3) Giannelis EP, *Advances Materials*, **8**, (1996); Grim R; *Clay mineralogy*, Mc Graw Hill, Nueva York 1953
- 4) Grim RE, Guven N, *Bentonite. Major Market Review*, 1996
- 5) Jin Zhu, Wilkie ChA “*Thermal and fire studies on polystyrene-clay nanocomposites*”, *Polymer International*, **49(10)**, 1158 (2000)