

## Reacción del $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano ( $\gamma$ -APS) con partículas de pizarra

M<sup>a</sup> A. RODRÍGUEZ (1), J. RUBIO (2), F. RUBIO (2), M<sup>a</sup> J. LISO (1), J. L. OTEO (2)

(1) Área de Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura. Badajoz

(2) Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Arganda del Rey. Madrid.

Los agentes de acoplamiento silanos son frecuentemente utilizados para modificar superficies de fibras o partículas utilizadas como refuerzo en composites de matriz orgánica. Para comprobar la formación de enlaces resistentes entre los agentes de acoplamiento y las partículas inorgánicas se han empleado muchos métodos experimentales. En este trabajo se ha utilizado la espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FT-IR), el análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) y el análisis de la superficie específica como métodos para estudiar la reacción del agente de acoplamiento  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano ( $\gamma$ -APS) con partículas de pizarra y poder conocer la modificación que ha sufrido la superficie después del tratamiento.

*Palabras clave:* Pizarra,  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano, Interacción.

### Study of the reaction of $\gamma$ -aminopropyltriethoxy silane with slate particles

Silane Coupling Agents (SCA) are widely used in fibers or particulates reinforced polymer composites to provide a water resistant bond between these reinforcements and the polymer matrix. Many methods have been employed to study the interaction of SCA with inorganic surfaces in order to understand if a covalent bonding at the particulates and silane interface exists.

In this work it has been used Fourier Transform infrared (FT-IR) spectroscopy, differential thermal analysis (DTA-TG) and specific surface area analysis in order to study the reaction of  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane ( $\gamma$ -APS) with slate particulates and to know the surfaces changes occurring after treatment.

*Key Words:* Slate,  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane, Interaction.

### 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han realizado espectaculares progresos en el conocimiento y desarrollo de nuevos materiales. Conseguir materiales cada vez más sofisticados y especializados constituye un gran desafío, por lo que hoy día son muchas las investigaciones que se llevan a cabo sobre diseño, fabricación y utilización de materiales compuestos (1).

Los materiales compuestos son aquellos formados por más de un tipo de material, que se unen para conseguir propiedades mejores que las del material original, ya que en él se combinan las características de cada uno de los constituyentes.

Cuando los constituyentes que se unen tienen distinta naturaleza se hace necesario emplear materiales (agentes de acoplamiento) que hagan compatibles dichas superficies y mejoren la adhesión. La introducción de agentes de acoplamiento como agentes modificadores de una de las superficies no sólo mejora la adhesión, sino que modifica también otras propiedades como la mojabilidad, la reología del sistema, etc (2).

Es muy importante el estudio de la interfase que une materiales simples, puesto que la utilización óptima de los compuestos formados requiere una buena unión a través de esta interfase. Las condiciones idóneas para esta unión son difíciles de definir, ya que la simple adición por contacto entre un polímero orgánico hidrófobo (resina) y un mineral hidrófilo (que en el caso del presente trabajo es la pizarra) no es suficiente

para producir una unión resistente a la hidrólisis. Los polímeros orgánicos están formados por enlaces covalentes estables, mientras que la pizarra presenta altos porcentajes de enlace iónico, siendo, por tanto, materiales tan alejados entre sí que resulta difícil pensar que entre ellos pueda existir un enlace resistente al agua que estabilice el material final.

Hay que tener en cuenta que el mejor de los agentes de acoplamiento puede comportarse pobremente si no se aplica en las condiciones idóneas. La orientación y las propiedades físicas de las películas de agente de acoplamiento depositadas pueden ser controladas por el método de aplicación, llegando a ser tan importantes como la propia química del agente seleccionado.

Un agente de acoplamiento es un compuesto híbrido, orgánico-inorgánico, que actúa como material intermedio, y que es capaz de formar un enlace químico estable entre los grupos reactivos (grupos OH) y la superficie de la muestra que se va a estudiar. Estos agentes se clasifican en organometálicos (3,4), ortosilicatos, ortoésteres, titanatos (5,6) y silanos (7-10).

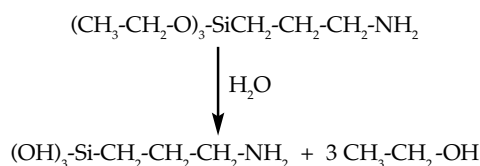
Los agentes de acoplamiento están constituidos por un elemento tetravalente (Si, Ti, Sn, etc) cuyas valencias están saturadas por cadenas orgánicas, de las que, al menos una y no más de tres, no es hidrolizable en medio acuoso; las otras valencias se hidrolizan según el rango de pH y, posteriormen-

te, pueden reaccionar con los grupos hidroxilo existentes en la superficie de la muestra sólida, permitiendo que el agente de acoplamiento quede unido a ella por un enlace químico.

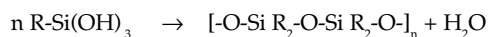
Los agentes de acoplamiento del tipo silano (como el  $\gamma$ -APS) poseen tres radicales hidrolizables y uno que no lo es, este último es el encargado de interactuar con el polímero (11).

Conocer la estructura del silano en solución acuosa, que es el medio en el que normalmente se realiza la reacción, es fundamental, pues tanto la estructura como la composición de los agentes de acoplamiento adsorbidos dependen del pH al que se encuentra dicha solución (12).

La estabilidad del agente de acoplamiento  $\gamma$ -APS en agua es limitada, ya que se hidroliza dando lugar a:



El producto de la reacción puede condensarse lentamente para formar cadenas poliméricas del tipo:



La formación de estos polímeros y la velocidad de polimerización dependen del pH de la solución y del tipo de disolvente (10,13), de la concentración inicial de silano (monómero) y del tiempo de hidrólisis (14,15). Se ha comprobado que durante una hora se hidroliza alrededor de un 60% del  $\gamma$ -APS (16).

El  $\gamma$ -APS, al hidrolizarse, puede dar lugar también a compuestos cíclicos en los que el átomo de nitrógeno interactúa con el átomo de silicio o con uno de los silanoles (17). Estas estructuras fueron confirmadas mediante técnicas espectroscópicas por algunos autores (6,8,18,19).

Chiang y Koenig (20) estudiaron las distintas formas de unión del  $\gamma$ -APS con superficies vítreas y observaron que parte de la cadena aminopropílica no interactuaba con la superficie, quedando libre para su reacción con el polímero.

Este agente de acoplamiento ( $\gamma$ -APS) ha sido ampliamente estudiado en materiales compuestos de matriz orgánica reforzados con fibras (19-22).

Actualmente los polvos de pizarra son un residuo que se genera en la producción de pizarras para el uso de revestimientos, tejados, etc. El interés, por ello, de su uso como material de refuerzo facilitaría su aprovechamiento (23). El objeto de este trabajo es estudiar la posibilidad de incorporar polvo de pizarra a una resina poliéster. Al tratarse de productos tan distintos, inorgánico y orgánico respectivamente, es preciso modificar la superficie de la pizarra mediante una serie de reacciones que faciliten su unión a la resina. Para dicha modificación se ha empleado un agente de acoplamiento silano,  $\gamma$ -aminopropiltrióxidosilano ( $\gamma$ -APS), producto intermedio que, unido a la superficie de la pizarra, la prepara para su posterior reacción de unión con la resina.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las partículas de pizarra empleadas en este trabajo han sido cedidas por Pizarras Villar del Rey, S.A. (Badajoz). Las placas recibidas fueron molidas y posteriormente tamizadas por debajo de 37 $\mu$ m. La caracterización química, física y menera-

lógica de dichas partículas de pizarra ha sido realizada en un trabajo previo (24). De cualquier forma, en la Tabla I se recoge la composición química media analizada sobre diez muestras que posteriormente fueron molidas y utilizadas para la realización del presente trabajo.

TABLA I. COMPOSICIÓN QUÍMICA MEDIA

Componente	% en peso
SiO <sub>2</sub>	58,77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,72
TiO <sub>2</sub>	2,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,95
CaO	0,27
MgO	1,87
Na <sub>2</sub> O	0,53
K <sub>2</sub> O	1,96
SO <sub>3</sub>	0,17
MnO	0,10
P. Calcinación (1100 IC)	5,54

Para la organofilización de las partículas de pizarra se eligió el agente de acoplamiento silano  $\gamma$ -aminopropiltrióxidosilano ( $\gamma$ -APS) suministrado por Union Carbide, el cual fue utilizado en las sin mayores purificaciones. Las condiciones óptimas para el proceso de organofilización se obtuvieron experimentalmente probando diversas concentraciones de silano (0,5, 1, 3 y 5% en peso), tiempos de reacción (1, 3, 5, y 10 minutos) y temperaturas de organofilización (25, 35 y 50°C). El pH elegido para esta reacción fue 6.

Cuando este agente de acoplamiento se pone en contacto con soluciones acuosas se obtienen medios alcalinos, con un pH denominado pH natural, cuyo valor es de 9,6. Esto es debido a la presencia del grupo amino del agente de acoplamiento, por lo tanto, una vez alcanzado el pH natural se acidificó la solución con HCl para conseguir el pH elegido para la reacción (pH = 6). Los silanos se mantuvieron en disolución acuosa durante una hora y con agitación vigorosa para favorecer el proceso de hidrólisis. Las reacciones de organofilización se llevaron a cabo en un reactor de teflón provisto de una tapa que cuenta con tres orificios superiores para acoplar el electrodo del pH-metro, el eje del agitador y la adición de las partículas de pizarra. Cuando la temperatura y el pH de la solución organofilizante son constantes, y una vez conseguida la hidrólisis, se añade la pizarra, comenzando entonces a contar el tiempo de contacto. El volumen de la solución fue de 100 cm<sup>3</sup>, y la cantidad de pizarra utilizada fue la adecuada para mantener una relación S/V=200 cm<sup>-1</sup> (siendo S la superficie total de las partículas, y V el volumen de la solución). Las soluciones resultantes se filtraron y las muestras recogidas se lavaron varias veces con agua destilada y posteriormente se secaron en estufa a 50°C para su posterior análisis. Estas partículas fueron caracterizadas posteriormente mediante espectroscopía infrarroja (IR), análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG). También se determinó la superficie específica (SE).

Los espectros infrarrojos fueron obtenidos por la técnica de dilución en KBr, utilizando 10<sup>-3</sup> g de muestra por 0,3 g de dilu-

yente. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Perkin-Elmer Mod. 1760 X, con una resolución de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Cada espectro es la media de diez medidas siendo en cada una de ellas restado el espectro de fondo del compartimento de medida. Los análisis térmicos se realizaron en un equipo Netzch STA-409 EP, con una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , temperatura máxima de  $1000^\circ\text{C}$ , crisol de Pt, referencia de alúmina calcinada y sensibilidades del ATD y TG de  $200 \text{ mV}$  y  $10 \text{ mg}$  respectivamente. Las medidas de superficie específica fueron realizadas en un equipo desarrollado en el laboratorio y basado en el método de un solo punto de Nelsen-Eggertsen (25), el cual es de muy buena sensibilidad para muestras con baja superficie específica. Este equipo utiliza una mezcla de  $\text{He}/\text{N}_2$  adecuada para alcanzar una presión parcial de  $0,35$  del adsorbato. La temperatura de medida fue la correspondiente a la de ebullición del nitrógeno líquido. Como área de la molécula de  $\text{N}_2$  se utilizó  $0,16 \text{ nm}^2$ . Al menos 7 medidas experimentales fueron realizadas para la obtención de un valor medio de superficie específica, de todas formas el error no superó el  $7\%$ .

Los silanos se mantuvieron en disolución acuosa durante una hora y con agitación vigorosa para favorecer el proceso de hidrólisis. Las reacciones de organofilización se llevaron a cabo en un reactor de teflón provisto de una tapa que cuenta con tres orificios superiores para acoplar el electrodo del pH-metro, el eje del agitador y la adición de las partículas de pizarra. Cuando la temperatura y el pH de la solución organofilizante son constantes, y una vez conseguida la hidrólisis, se añade la pizarra, comenzando entonces a contar el tiempo de contacto. Las soluciones resultantes se filtraron y las muestras recogidas se lavaron varias veces con agua destilada y posteriormente se secaron en estufa a  $50^\circ\text{C}$  para su posterior análisis.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar, se ha analizado el espectro infrarrojo del agente de acoplamiento  $\gamma$ -APS, el cual se muestra en la figura 1. Dicho espectro es típico de un compuesto orgánico, presentando dos bandas de absorción débiles a  $3381$  y  $3315 \text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a las tensiones asimétrica y simétrica del grupo N-H, respectivamente. A una frecuencia de  $1615 \text{ cm}^{-1}$  aparece una banda de intensidad débil debida a la vibración de flexión de dicho grupo.

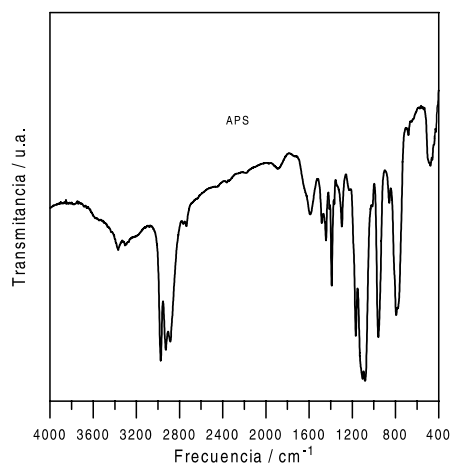


Figura 1. Espectro infrarrojo del agente de acoplamiento silano  $\gamma$ -APS.

La tensión C-H asimétrica del grupo metilo aparece a  $2974 \text{ cm}^{-1}$  mientras que la simétrica lo hace a  $2894 \text{ cm}^{-1}$ . En la región espectral comprendida entre  $1200$ - $700 \text{ cm}^{-1}$  aparecen las tensiones Si-O-C, Si-O, C-O, C-N y C-Si, existiendo solapamiento entre algunas de ellas. Así, el enlace C-N posee una banda de tensión alrededor de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  solapada con las correspondientes a los grupos Si-O-C y C-O, situadas a  $1102$  y  $1077 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La banda intensa que aparece a  $1190 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la tensión de balanceo del grupo  $\text{CH}_3$  y la correspondiente al grupo  $\text{CH}_2$  lo hace a  $812 \text{ cm}^{-1}$  (26). Finalmente, el grupo etóxido muestra dos fuertes bandas a  $1115$  y  $961 \text{ cm}^{-1}$ .

Dado que la hidrólisis del agente de acoplamiento  $\gamma$ -APS no es completa al cabo de una hora, el espectro infrarrojo de la muestra de pizarra organofilizada (P-APS) poseerá tanto las bandas del  $\gamma$ -APS como las del  $\gamma$ -APS hidrolizado, por lo tanto, aparecerán nuevas bandas correspondientes a los grupos silanoles formados (Si-OH), disminuirán en intensidad las bandas debidas a los grupos  $\text{CH}_3$  y C-O, y permanecerán inalteradas las correspondientes al Si-C, C-N y Si-O. Si, además tenemos en cuenta que la unión del  $\gamma$ -APS sobre superficies de sólidos inorgánicos se considera una adsorción de tipo físico, ésta debe aumentar con la concentración de silano y con el descenso de temperatura, sin embargo, no ocurre así, tal y como puede observarse en la figura 2, donde se muestran distintos espectros de muestras de pizarra organofilizadas con este agente de acoplamiento a la menor temperatura empleada ( $25^\circ\text{C}$ ) y a diversas concentraciones de silano. En los espectros infrarrojos de las muestras modificadas no se observan las bandas correspondientes al silano, únicamente las debidas a la pizarra. Este hecho ha sido también constatado por diversos investigadores (16,27), y se atribuye a la escasa reacción de este silano con sólidos de baja superficie específica (fibras de vidrio, micas, etc).

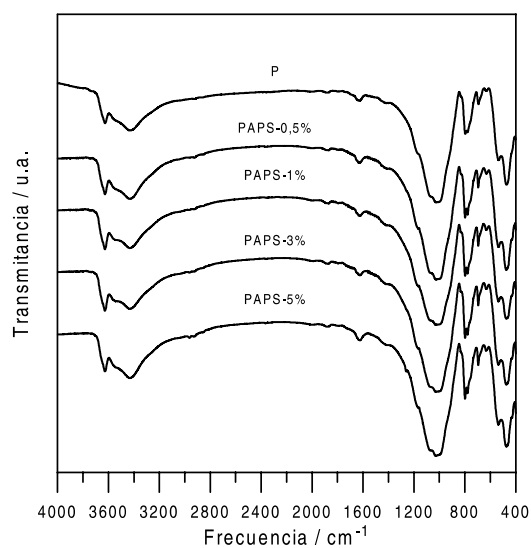


Figura 2. Espectros infrarrojos de una muestra de pizarra sin modificar (P) y de las muestras de pizarra organofilizadas con  $\gamma$ -APS (diversas concentraciones) a  $25^\circ\text{C}$  y un tiempo de reacción de 3 minutos.

Debido, por tanto, a la pequeña cantidad de agente de acoplamiento depositado en la superficie de la pizarra, no es posible visualizar mediante espectroscopía infrarroja la modificación que el silano  $\gamma$ -APS produce sobre este sólido inorgánico.

Con el fin de comprobar la adsorción de este silano sobre la superficie de la pizarra se efectuaron los análisis térmicos diferenciales (ATD) de la muestra original y de las modificadas. En la figura 3 se muestran los termogramas de la pizarra original (P) y de las tratadas con una solución al 5% en peso de  $\gamma$ -APS a las tres temperaturas de tratamiento utilizadas, 25°C (P-25), 35°C (P-35) y 50°C (P-50). En estos últimos se observan algunos cambios con respecto al de la pizarra original; el pico exotérmico de la pizarra a 630°C se deforma ligeramente hacia temperaturas mayores, siendo más ancho en las muestras tratadas con el silano y aparecen dos nuevos picos exotérmicos, uno a 250°C aproximadamente, y otro más ancho y de poca intensidad alrededor de 770°C, ambos van acompañados de una pérdida de peso, como puede apreciarse en la figura 4, la cual muestra las curvas TG correspondientes a la pizarra original (P) y a la organofilizada a 50°C (P-50).

La curva TG de la muestra de pizarra original disminuye paulatinamente desde los 50°C hasta los 500°C, donde tiene lugar una caída brusca, mientras que en las muestras organofilizadas dicha pérdida es nula hasta aproximadamente 200°C, donde empieza a caer hasta los 500°C (figura 4). Esto parece indicar que el silano adsorbido "protege" a la pizarra impidiendo que se produzca la pérdida de ciertos compuestos (presumiblemente agua adsorbida) desde el comienzo del tratamiento térmico en el análisis ATD-TG.

A la vista de estos resultados puede concluirse que el silano  $\gamma$ -APS sí se adsorbe sobre la superficie de la pizarra, sin embargo la cantidad adsorbida debe ser muy pequeña puesto que los picos aparecidos en los registros ATD son de pequeña intensidad.

El hecho de que en las muestras organofilizadas aparezcan combustiones a diferentes temperaturas, representadas por los picos exotérmicos a 250, 460, 660 °C (solapado con el de 630 °C) y 770°C, indica que el silano se introduce en los poros de la pizarra, poros existentes en la moscovita de la misma (28). En el análisis por ATD-TG se combustiona primero el silano que se encuentra adsorbido en la superficie (pico exotérmico a 250°C) y, posteriormente, el que permanece entre las láminas o poros laminares de la moscovita presente en la pizarra. Esta última combustión tiene lugar en dos fases: la primera a 660°C, en la que se queman los grupos  $\text{CH}_2$  del  $\gamma$ -APS más retenidos, y una segunda, a 770°C, en la que el carbono formado a menores temperaturas por grafitización del  $\gamma$ -APS se oxida a  $\text{CO}_2$ .

La cantidad de silano unido a la pizarra podría determinarse conociendo el peso de la muestra de pizarra antes y después de ser tratada, de forma que todo aumento en el peso de la misma sería atribuible al silano unido. Sin embargo se ha podido constatar que estas partículas de pizarra son lixiviadas rápidamente al ponerse en contacto con disoluciones acuosas, siendo la clorita presente extraída en gran proporción, siendo esta proporción dependiente de la cantidad de silano unido. Por lo tanto, la medida del peso antes y después del proceso de organofilización no es válida para conocer la cantidad de silano unido a la pizarra (29). Es más habitual determinar la cantidad de silano unida a la pizarra a partir de las pérdidas de peso obtenidas de las curvas TG, pero sólo de forma semicuantitativa debido a la intervención de varios factores como: la pérdida de peso de la propia pizarra, que el residuo de  $\text{SiO}_2$  que se forma al quemarse el  $\gamma$ -APS puede no dar pérdida de peso, y que cuando parte del silano adsorbido sobre la pizarra

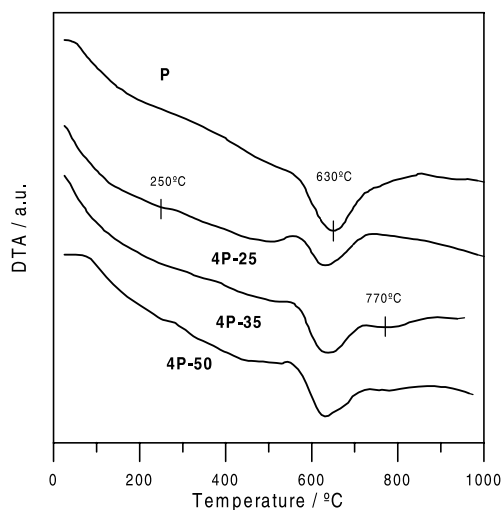


Figura 3. Termogramas ATD de la pizarra original y de las organofilizadas con una solución al 5% en peso de  $\gamma$ -APS, a diversas temperaturas.

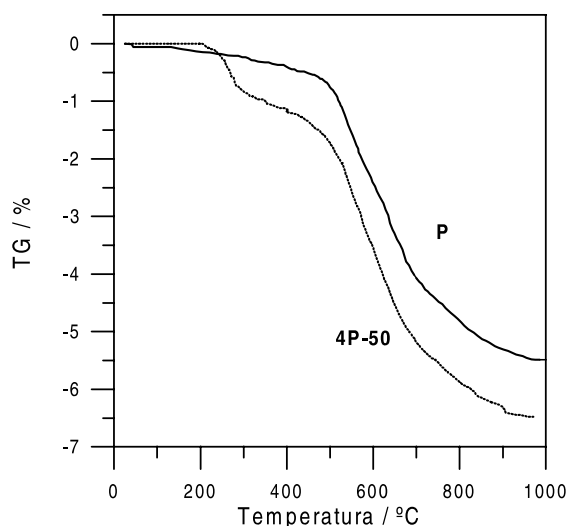


Figura 4. Curvas TG de una muestra de pizarra original y otra organofilizada con  $\gamma$ -APS.

está sin hidrolizar, su pérdida de peso será mayor que la del silano hidrolizado (28). Ambos procesos, lixiviación de clorita y posible presencia de silano sin hidrolizar en la superficie de las partículas, dan lugar a errores en la determinación de la cantidad de silano unido, errores que pueden comprobarse en la Tabla II en la cual existen valores de pérdida de peso inferiores a los que posee la pizarra original sin tratamiento. Por lo tanto no solamente la espectroscopía FT-IR no informa sobre la interacción de este agente de acoplamiento con las partículas de pizarra, sino que los resultados de análisis térmico deben ser considerados como indicativos de lo que está sucediendo en la reacción. En término general puede decirse que al aumentar la temperatura, la pérdida de peso es mayor, 5,7% para 25°C, 5,2% para 35°C y 6,1% para 50°C. Este resultado es atribuido a la formación de grandes polímeros que no pueden penetrar entre la láminas de pizarra, adsorbiéndose pues,

sobre la superficie de la misma y quemándose a más baja temperatura que las moléculas que están más fuertemente unidas.

En la tabla I se recogen los datos correspondientes a las pérdidas de peso de las muestras organofilizadas al mayor tiempo de reacción (10 minutos) y las diferentes temperaturas y concentraciones de silano empleadas. Los intervalos de temperatura dados (25-285°C, 285-510°C y 510-970°C) corresponden a las zonas en las que las curvas TG de las muestras organofilizadas en las que se aprecian mayores pérdidas de peso (Figura 4). Dichos intervalos pueden variar para cada muestra en aproximadamente 20 °C con respecto al valor dado, sin embargo se ha utilizado siempre dicho intervalo para determinar la pérdida de peso lo que da lugar a errores máximos del 10 % en los valores recogidos en la Tabla II.

En el primer intervalo (25-285°C) se observa que las pérdi-

TABLA II. PÉRDIDA DE PESO DE LAS MUESTRAS DE PIZARRA ORGANOFILIZADAS CON  $\gamma$ -APS DURANTE 10 MINUTOS A LAS TEMPERATURAS Y CONCENTRACIONES DE SILANO EMPLEADAS.

MUESTRA	% Silano	$\Delta$ TG (%)			TOTAL
		0-285°C	285-510°C	510-970°C	
1P-25	0,5	0,2	0,7	4,8	5,7
2P-25	1	0,1	0,5	4,1	4,7
3P-25	3	0,4	0,9	4,7	6,0
4P-25	5	0,3	0,8	4,4	5,5
1P-35	0,5	0,1	0,6	4,3	5,0
2P-35	1	0,2	0,7	4,5	5,4
3P-35	3	—	0,2	3,3	3,5
4P-35	5	0,1	0,9	4,2	5,2
1P-50	0,5	0,2	0,8	4,5	5,5
2P-50	1	0,0	0,5	4,0	4,5
3P-50	3	0,4	1,1	4,5	6,0
4P-50	5	0,9	1,2	4,7	6,8
P		0,2	0,6	4,7	5,5

das de peso de las muestras organofilizadas son muy similares a la mostrada por la pizarra original (0,2%), especialmente para las tratadas a 25 y 35°C, sin embargo en algunos casos la pérdida de peso asociada es mayor que la de la pizarra sin organofilizar, indicando que a esta temperatura se está quemando parte del silano. Dado que la cantidad de silano adsorbida es muy pequeña, los datos son algo dispersos, sin embargo se observa cómo a la concentración más elevada (5%), al aumentar la temperatura, aumenta la pérdida de peso en dicho intervalo, lo que supondría que el silano se está uniendo, posiblemente mediante adsorción química. Puede observarse en la Figura 4 como en dicho intervalo la pérdida de peso llega a alcanzar el 0,9% para la muestra tratada con un 5% de silano, a 50 °C y durante 10 minutos de reacción.

En el segundo intervalo (285-510°C) se observa un aumento de la pérdida de peso con respecto a la de la propia pizarra (0,6%), lo que indica que el silano continúa adsorbiéndose sobre la superficie de la misma, y esta pérdida presenta una tendencia a aumentar con la concentración y la temperatura, por lo que puede afirmarse que la mayor parte del silano se quema en este segundo intervalo.

Los aumentos observados en las pérdidas de peso al aumentar la temperatura son debidos a la polimerización del silano, dando lugar a grandes moléculas de silano que no pueden penetrar en la láminas de la pizarra, adsorbiéndose pues sobre la superficie de la misma y comburiéndose a más baja temperatura que las moléculas que están más fuertemente unidas, que lo hacen entre 285-510°C.

En el intervalo de 510-970°C todas las pérdidas de peso son

bastante similares y análogas a las de la pizarra original (4,7%), lo que indica que a estas temperaturas el silano  $\gamma$ -APS no se quema. Sin embargo, la pérdida de peso total de las pizarras organofilizadas es mayor que la de la pizarra original, por lo tanto, vuelve a confirmarse que el silano se quema en los dos primeros intervalos de temperatura.

Como la adsorción de este silano tiene lugar tanto en la superficie externa como en los poros de la pizarra, la superficie específica de ésta disminuye después de la organofilización desde 5,9 m<sup>2</sup>/g de la pizarra original hasta 1,08 m<sup>2</sup>/g en algunas de las muestras organofilizadas (Tabla III), demostrándose así, que el agente de acoplamiento  $\gamma$ -APS tapa los poros de la pizarra en la mayoría de los casos (excepción hecha para la muestra de 0,5%, 5 minutos y 35 °C, en la que se obtiene 6,23 m<sup>2</sup>/g, que es superior a la de la pizarra original).

Generalmente los valores de la superficie específica dismi-

TABLA III. SUPERFICIE ESPECÍFICA (m<sup>2</sup>/g) DE LAS MUESTRAS ORGANOFILIZADAS CON  $\gamma$ -APS A LAS DISTINTAS TEMPERATURAS, CONCENTRACIONES Y TIEMPOS DE REACCIÓN.

		Temperatura (°C)		
[C] (% peso)	t (minutos)	25	35	50
0,5	1	2,42	4,20	5,52
	3	3,31	4,93	4,88
	5	3,23	4,77	4,85
	10	3,03	6,23	5,70
1	1	2,68	4,31	4,55
	3	3,32	3,94	4,38
	5	3,42	4,04	4,54
	10	3,28	3,75	4,38
3	1	2,50	3,48	3,84
	3	2,40	3,44	3,68
	5	2,80	3,44	3,69
	10	2,57	3,49	3,11
5	1	2,15	3,00	2,97
	3	2,35	3,23	1,65
	5	2,01	2,97	1,08
	10	2,12	2,67	1,14

nuyen con la concentración para una temperatura dada, indicando que la cantidad de  $\gamma$ -APS adsorbido aumenta con la concentración y con la temperatura. En cualquier caso, la adsorción de este silano sobre la superficie de la pizarra es pequeña, por lo que los cambios en la superficie específica que acabamos de comentar son más significativos en las condiciones de máxima temperatura, concentración y tiempo.

Así mismo se observa que para bajas concentraciones de silano (0,5%) la adsorción es mayor (menor superficie específica) cuanto menor es la temperatura, por tanto, a bajas concentraciones y temperaturas, la adsorción del  $\gamma$ -APS es de tipo físico, mientras que para altas concentraciones y temperaturas es, sobre todo, de tipo químico. Este hecho está de acuerdo con la reactividad de los grupos hidroxilos de la pizarra, los cuales pueden reaccionar con los grupos Si-OH del silano, ya sea por puentes de hidrógeno a bajas temperaturas (adsorción física),

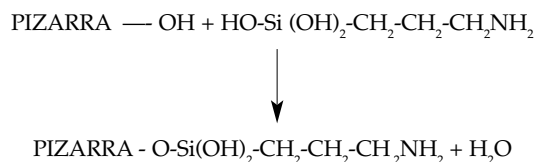
ya sea reaccionando y polimerizando a temperaturas y concentraciones mayores, induciendo a pensar que la adsorción es de tipo químico, cuando se trata, simplemente, de un proceso de polimerización sobre la superficie de la pizarra.

#### 4. CONCLUSIONES

1. El tratamiento de modificación superficial de las pizarras mediante la organofilización por medio del agente de acoplamiento  $\gamma$ -APS se lleva a cabo por un proceso de clara adsorción física, llegando a polimerizar sobre la superficie cuando aumenta la concentración de silano.

2. La disminución de la superficie específica de las muestras de pizarra modificadas con respecto a la original demuestra que este agente de acoplamiento se adsorbe sobre la superficie tapando los poros de la pizarra.

3. La mayor adsorción de  $\gamma$ -APS sobre la pizarra tiene lugar a 50°C, por lo que la adsorción de este silano no es únicamente física, sino también química, es decir:



#### BIBLIOGRAFÍA

- 1.- C. G. Dávila. "Tecnología de estructuras en NASA Langley: Reduciendo el riesgo en el uso de materiales compuestos". Actas del III Congreso Nacional de Materiales Compuestos. Ed. A. Corz y J. M. Pintado. (1.999) Pp. 15-25.
2. L.H.Lee. "Wettability and Conformation of Reactive Polysiloxanes". J. of Colloid and Interface Sci., **27**, [4], 751-760 (1968).
3. C. Bautista, J. Rubio, J.L. Oteo. "El proceso de Organofilización de Vidrios para su aplicación en Materiales Compuestos." *Bol. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio*. **30**, [11], 81 - 91, 1.991
4. E. P. Plueddemann., Silane Coupling Agents. Ed. Plenum Press, New York, 1982.
5. Sánchez, J., Rodríguez, M.A., Oteo, J.L., Martín, L. "Estudio del sistema vidrio-agente de acoplamiento-resina en materiales multicomponentes (I)". *Revista de Plásticos Modernos*, **307**, 60-66 (1982).
6. S.J. Monte, P.I. Bruins. "New Coupling Agent for filled Polyethylene". *Modern Plastic Magazine*, 68-72 (1974).
7. H. Ishida, J.D. Miller. "Substrate effects on the chemisorbed and physisorbed layers of methacryl silane modified particulate fillers". 38 th. Annual Conference Reinforced Plastics/Composites Institute. The Society of the Plastics Industry, **7** [11] 1-13 (1983).
8. H. Ishida. "A Review of Recent Progress in the Studies of Molecular and Microstructure of Coupling Agents and Their Functions in Composites, Coatings and Adhesive Joints". *Polymer Composites*, **5** [2] 101-123 (1984).
9. C.G. Pantano, T. N. Wittberg. "XPS Analysis of Silane Coupling Agents

and Silane-treated E-glass Fibers". *Surface and Interface Analyses*, **15**, 498-501 (1990).

10. A. Larena, M.V. de la Orden, J. Martínez. "A Thermal and Fourier Transform-Infrared Study of E-Glass Short-Fiber Functionalization with Methylvinylchlorosilane and Vinyltrichlorosilane". *J. Colloid Interface Sci.*, **149** [1] 34-39 (1992).

11. E.P. Plueddeman. "Water is Key to new theory on resin-fiber bonding". *Modern Plastic*, 92-98 (1970).

12. S. Naviroj, S.R. Culler, J.L. Koenig, H. Ishida. "Structure and Adsorption Characteristics of Silane Coupling Agents on Silica and E-Glass Fiber; Dependence on pH". *J. Interface Colloid and Interface Sci.*, **97** [2] 308-317 (1984).

13. J.W. de Haan, H.M. Van den Bogaert, J.J. Ponjee, L.J.M. Van de Ven. "Characterization of Modified Silica Powders by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Cross-Polarization Magic Angle Spinning NMR". *J. Colloid and Interface Sci.*, **110** [2] 591-600 (1986).

14. S.R. Culler, S. Naviroj, H. Ishida, J.L. Koenig. "Analytical and Spectroscopic Investigation of the Interaction of CO<sub>2</sub> with Amine Functional Silane Coupling Agents on Glass Fibers". *J. Colloid Interface Sci.*, **96** [1] 69- 79 (1983).

15. V.E. Ibáñez. "Influencia del pH en la organofilización con  $\gamma$ -APS y  $\gamma$ -MPS de vidrios sodocálcicos". Tesis Lic. Univ. Complutense. Madrid (1984).

16. H. Ishida, J.L. Koenig. "Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of the Silane Coupling Agent/Porous Silica Interface". *J. Colloid Interface Sci.*, **64** [3] 555-564 (1978).

17. E. P. Plueddeman. "Interface in polymer matrix composites". Ed. E.P. Plueddeman. Academic Press, New York (1974).

18. F.J. Boerio, L.H. Shoenlein, J.E. Greivenkamp. "Adsorption of  $\gamma$ -amino-propyltriethoxysilane Onto Bulk Iron from Aqueous Solutions". *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 203-213 (1978).

19. A. Corz, F. García, J. Pascual, J. M. Gutierrez. "Efecto de la Mesofase Fibra-Matriz en el Comportamiento Elástico de Materiales Compuestos". Actas del I Congreso Nacional de Materiales Compuestos. Ed. F. Paris y J. Cañas. 1995. Pp. 73-81.

20. C.H. Chiang, J.L. Koenig. "Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of the adsorption of multiple Amino Silane Coupling Agents on Glass Surfaces". *J. Colloid Interface Sci.*, **83** [2] 361-370 (1981).

21. S.R. Culler, H. Ishida, J.L. Koenig. "Structure of Silane Coupling Agents Adsorbed on Silicon Powder". *J. Colloid Interface Sci.*, **106** [2] 334-346 (1985).

22. S.R. Culler, H. Ishida, J.L. Koenig. "FT-IR Characterization of the reaction at the silane/matrix resin interphase of composite materials". *J. Colloid Interface Sci.*, **109** [1] 1-10 (1986).

23. Confidencial. Informe Técnico sobre "Aprovechamiento de Residuos de Pizarras". 1993.

24. M. A. Rodríguez, F. Rubio, J. Rubio, M. J. Liso y J. L. Oteo. "Caracterización Estructural y Comportamiento térmico de una muestra de pizarra Empleada como Material para la Edificación". *Bol. Geológico y Minero*. **106**, (5), 437 - 445, 1.995

25. F.M. Nelsen, F.T. Eggertsen. "Determination of Surface Area. Adsorption Measurements by a Continuous Flow Method". *Anal. Chem.* **30**, (8), 1387-1390, 1.958

26. C. Bautista. "Estudio de fibras de vidrio de sílice-alúmina para su utilización en materiales compuestos". Tesis Doctoral. Univ. Autónoma. Madrid (1994).

27. J. Rubio, M.I. Nieto, J.L. Oteo. "Characterization and modification of glass fibre surface for composite applications". *Revista della Staz. Vetro*. **6**, 159-162 (1986).

28. Rodríguez, M<sup>a</sup> A., Rubio, J., Rubio, F. Liso, M.J., Oteo, J.L. "Application of inverse gas chromatography to the study of the surface properties of slates". *Clays and clay Miner.*, **45** [5] 670-680 (1997).

29. M<sup>a</sup> A. Rodríguez. "Aprovechamiento de Residuos de Pizarra para su Utilización en Materiales Compuestos". Tesis Doctoral. Univ. de Extremadura. Badajoz. (1995).

Recibido: 17.01.00

Aceptado: 24.08.00