

Síntesis y Caracterización del Poli(butil acrilato-co-etilen-trimetoxisilano) con Redes de SiO₂ Preparadas por la Técnica Sol-Gel

Carrera-Figueiras, C.¹, Gómez-Contreras, J. J.¹, González-Canché, N.¹

¹Facultad de Ingeniería Química

Universidad Autónoma De Yucatán

Av. Juárez No. 421 Ciudad Industrial. CP. 97288, Mérida Yuc., Méx.

cristian.carrera@uady.mx

1. Resumen

En el presente trabajo se obtuvieron polímeros híbridos orgánico-inorgánicos con cúmulos de SiO₂. La síntesis se llevó a cabo mediante polimerización en masa de Butilacrilato y Vinil-trimetoxisilano, obteniéndose copolímeros al azar de Poli(butilacrilato-co-etilen-trimetoxisilano) con diferentes concentraciones de Vinil-trimetoxisilano. Posteriormente, se promovió la formación de redes de SiO₂ por hidrólisis y condensación del grupo pendiente Trimetoxisilano con Tetraetilortosilicato mediante la técnica sol-gel. Los copolímeros obtenidos se caracterizaron mediante Espectroscopía de Infrarrojo (IR), comprobando la presencia de enlaces de Si-O y C-C, de igual manera, a través de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Mecánico-Dinámico (DMA), se observó el efecto de la concentración de SiO₂ sobre sus propiedades, donde se puede destacar que conforme aumenta la concentración de SiO₂ se rigidiza la estructura de los copolímeros.

2. Introducción

En la actualidad, el desarrollo acelerado de nanotecnología de materiales se enfoca hacia la obtención de materiales con aplicaciones de tipo tecnológico [1]. En este sentido, los materiales nanoestructurados más sobresalientes en la última década son los polímeros híbridos orgánicos-inorgánicos (PHOI's) [2]. Los PHOI's se obtienen por técnicas de polimerización híbrida, la técnica más utilizada es la de sol-gel, que emplea alcóxidos metálicos, ofreciendo un acceso versátil al diseño de materiales híbridos que exhiben nuevas propiedades tanto orgánicas como inorgánicas, resultado de la hibridación a nivel nanométrico, haciéndolos prometedores en muchos campos de aplicación como la óptica, recubrimientos, electrónica, catálisis, etc. [1,3].

Los PHOI's se han obtenido con diversos huéspedes inorgánicos [4,5], sin embargo, cuando se emplea sílica de baja densidad y alta rugosidad a escala nanométrica, se caracterizan por la formación de películas, alta flexibilidad, así como propiedades térmicas y mecánicas mejoradas [1,6].

El poli(butil acrilato) (PBA) es un polímero atractivo debido a su temperatura de transición vítrea baja, lo cual en un principio puede otorgar flexibilidad al polímero híbrido, sin embargo, el

PBA exhibe poca interacción con grupos hidroxilo generados por las reacciones de sol-gel de un alcóxido debido a su naturaleza hidrofóbica [2]; debido a esto, es necesario copolimerizar con monómeros hidrofílicos como el vinil-trimetoxisilano (VTMOS). Este monómero concede compatibilidad orgánica con el PBA por medio del grupo vinilo polimerizable, y compatibilidad inorgánica mediante los grupos alcoxi, los cuales permiten el entrecruzamiento entre sí mismo o con otro alcóxido metálico [7].

El objetivo de este estudio fue determinar el efecto de la concentración de cúmulos de SiO₂ sobre las propiedades térmicas de los copolímeros de butilacrilato (BA) y VTMOS preparados a diferentes concentraciones empleando tetraetilortosilicato (TEOS) como agente entrecruzante.

3. Materiales y métodos

BA (+99 %) y VTMOS (97 %) como monómeros, Peróxido de Benzoílo (BPO) (97 %), TEOS (97 %) y THF (99.9 %). Todos los reactivos fueron provistos por Aldrich y se utilizaron como se recibieron, excepto el BA, fue necesario remover el inhibidor con NaOH al 2%.

La primera etapa de la síntesis fue la polimerización en masa BA, en un matraz de tres bocas se mezclaron 35 mmol de BA y 0.035 mmol de BPO. La mezcla se agitó y calentó a 80°C bajo atmósfera de N₂, hasta obtener el polímero. Bajo las mismas condiciones de reacción se prepararon los copolímeros al azar de BA y VTMOS (10, 20 y 50 % mol).

La segunda etapa es la formación de redes a través de la técnica sol-gel. Los copolímeros obtenidos se disolvieron en THF, posteriormente se adicionó TEOS y se mezcló mediante agitación mecánica. Las soluciones obtenidas se depositaron en moldes de teflón y se pusieron a secar durante 48 hrs, para obtener películas.

Con el fin de conocer las propiedades físicas, químicas y térmicas, los PHOI's fueron caracterizados a través de IR, DSC, TGA y DMA.

4. Resultados y discusiones

Los copolímeros obtenidos poseen una estructura como la que se muestra en la Figura 1, cuya composición molar se muestra en la Tabla 1.

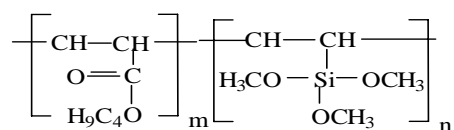


Fig. 1. Estructura de los copolímeros de BA y VTMOS

Tabla 1. Composición molar y propiedades térmicas de los copolímeros híbridos.

Polímero	m (% mol)	n (% mol)	% mol TEOS	Tg (°C)	Td (°C)	% masa residual a 600°C
BA-VTMOS10	90	10	6.98	-17	424	15
BA-VTMOS20	80	20	13.04	-2.8	423	26
BA-VTMOS50	50	50	27.27	---	350	57
PVTMOS	0	100	75	---	400	80
PBA	100	0	0	-43	450	4

En la Figura 2 se muestran los espectros de FITR de los copolímeros obtenidos; donde se puede observar una banda intensa en 1750cm^{-1} perteneciente al grupo C=O del PBA, una banda amplia en 2940cm^{-1} que corresponde al grupo C-H de la cadena polimérica. Para BA-VTMOS50 y PVTMOS se observan dos bandas particulares, la primera a 2450cm^{-1} que corresponde al doble enlace C=C lo que sugiere la presencia de monómero residual y la segunda banda a 3500cm^{-1} que corresponde al grupo OH producido durante la hidrólisis del sol-gel. Las bandas características en la región de 1000cm^{-1} - 1150cm^{-1} corresponden al enlace Si-O los cuales se intensifican a medida que aumenta la concentración de VTMOs y TEOS.

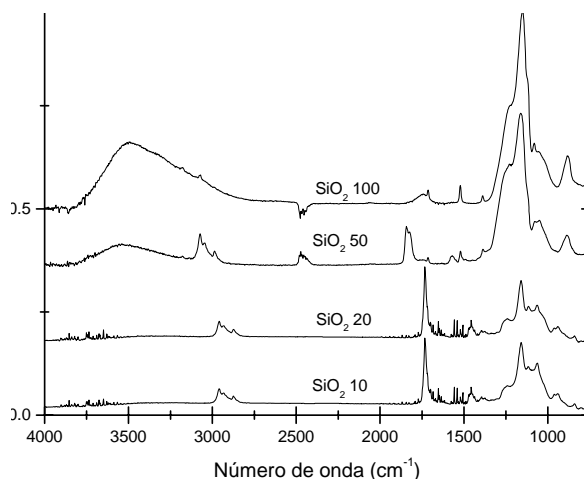


Figura 2. Espectro FITR para los híbridos obtenidos al 10, 20, 50 y 100 % mol de VTMOs

La Tg y la Td, así como el % de masa residual a 600°C de los PHOI's se muestran en la Tabla 1. La Tg presentó una diferencia significativa entre los polímeros BA-VTMOS10 y BA-VTMOS20, la Tg de BA-VTMOS50 no fue posible determinarla ni por DMA ni por DSC. La Figura 3 muestra las curvas de TGA de los PHOI's mostrando que a mayor contenido de VTMOs y de TEOS la temperatura de descomposición disminuye ligeramente con respecto a la de PBA. El % de masa residual es mayor a medida que el contenido de VTMOs y de TEOS aumenta, lo que significa que existe un mayor contenido de redes de Si-O dentro de la matriz

polimérica. En el caso de los polímeros BA-VTMOS50 y PVTMOS la presencia de monómero residual se confirmó por FTIR lo que ocasiona que la pérdida de masa sea mayor.

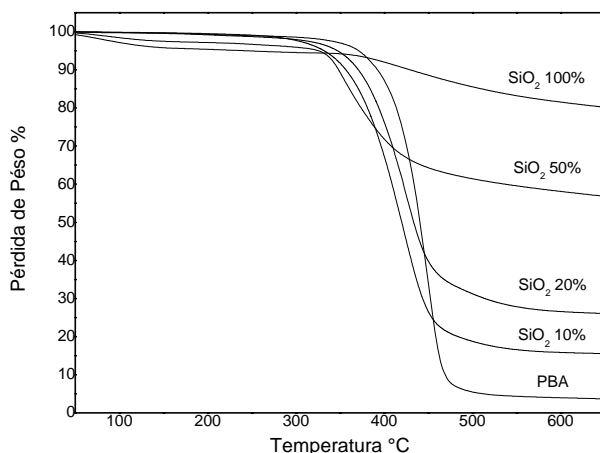


Fig. 2. Curvas TGA de copolímeros de BA y VTMO

5. Conclusiones

Las propiedades térmicas de los PHOI's obtenidos están en función de la concentración de monómero VTMO y de agente entrecruzante TEOS. A mayor contenido de ambos su temperatura de descomposición disminuye debido a la presencia de monómero residual y de posibles cadenas de bajo peso molecular producto de la baja reactividad del VTMO. Se sugiere que para mejorar las propiedades tanto térmicas como mecánicas de éstos materiales será necesario disminuir la concentración de VTMO y de TEOS lo cual propiciaría la formación de cadenas de mayor peso molecular y de una mejor distribución de la red de óxido inorgánico dentro de la matriz polimérica, generando una estructura más estable de PHOI y de posibles nanoestructuras que puedan conferir mejores propiedades.

6. Referencias

- [1] Ogoshi, T. y Chujo, Y., (2005), *Composite Interfaces*, 11, 8, 539-566.
- [2] Vasconcelos, W. L., et al. (2003), *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 27, 343-354.
- [3] Gao, Y., et al. (2001), *Chem. Mater.*, 13, 3644-3652.
- [4] Schottner, G., (2001), *Chem. Mater.*, 13, 3422-3435.
- [5] Wei, Y., y Dinardo, J., et al, (1998), *Chem. Mater*, 10, 769-772.
- [6] González-Hernández, J., Pérez-Robles, J. F., Ruiz F. and Martínez, J. R., (2000), *Superficies y Vacío*, 11, 1-16.
- [7] Marcu, I., et al., (2003), *Macromolecules*, 36, 328-332.