

Síntesis y Caracterización de un Recubrimiento Híbrido a Base de Acrilato de Metilo-SiO₂

A.B. Fernández-Ríos^(a) S.R. Vázquez García^{(a)*} N. Flores-Ramírez^(b)

^(a) Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana (UMSNH)

^(b) Laboratorio de Investigación en Materiales, CINVESTAV Unidad Querétaro

Ciudad Universitaria, Edificio M, Planta Alta, C.P. 58060. Morelia, Mich.

Tel. (443) 327-35-84, ext. 112. Fax. (443) 3-27-35-84. E-Mail. rvgarcia@zeus.umich.mx

Resumen

La investigación de este trabajo esta enfocada a la obtención de recubrimientos híbridos duros antirraya a base de oligómeros de acrilato de metilo (PAM) y SiO₂, para ser aplicados en sustratos inorgánicos y orgánicos, como el vidrio y el Poli(metacrilato de metilo) (PMMA) respectivamente. Este trabajo planteó el empleo de un oligomero con terminación hidroxilo a base de acrilato de metilo (AM), el cual fue injertado a una matriz inorgánica de SiO₂ obtenida por el método de Sol-gel. De esta manera se obtuvo un material híbrido con conversiones inferiores al 34 %. Este nos permitió tener un recubrimiento transparente y del alta adhesión al sustrato.

Las técnicas de caracterización empleadas fueron, FT-IR, DSC, TGA, difracción de rayos X (RX), UV-Vis, y AFM. Las cuales permitieron elucidar que la estructura del recubrimiento correspondía a un material híbrido; así mismo, se observó que los valores de las tg's se modificaron en el material híbrido respecto a sus compuestos de inicio. Los análisis por RX revelan presencia de un híbrido sustrato altamente amorfo lo que permitió obtener un sustrato recubierto altamente transparente, el cual no absorbió en la región del visible.

I. Introducción.

Las películas delgadas y recubrimientos de varios tipos, han incrementando recientemente su aplicación y demanda en la tecnología moderna, si bien, hasta hace poco tiempo la aplicación más importante de las películas delgadas se había dado en el campo de la microelectrónica, a la fecha existen numerosas y crecientes aplicaciones dependiendo de sus propiedades. El estudio y caracterización de la microestructura superficial y volumétrica de las películas delgadas, proporciona información que permite establecer correlaciones entre las propiedades mecánicas, eléctricas, químicas, magnéticas y ópticas de un material con su composición y su microestructura^[1,2]

En las películas delgadas de protección además de su adherencia al sustrato requieren estar constituidas de un soporte duro y antiabrasivo, para ello en el presente trabajo se emplea el método Sol-gel, debido a su importancia tecnológica y simplicidad en su proceso de preparación.

El proceso Sol-gel incluye la generación de alcóxidos, soles, soluciones salinas metálicas, y otras soluciones conteniendo complejos metálicos. La mayoría de los alcóxidos metálicos pueden reaccionar con agua a través de una serie de pasos de hidrólisis y condensación hasta conducir a un oxi-hidróxido metálico amorfo, el alcohol producido por la hidrólisis es fácilmente removido durante el proceso. En las reacciones intermedias de condensación se encuentra la ruta "crítica" del proceso, ya que esta posibilita que compuestos inorgánicos con terminación hidroxilo pueda reaccionar con una fracción orgánica de igual terminación para obtener un compuesto híbrido^[3,4].

En el presente trabajo se estudia la síntesis y caracterización de un material polimérico híbrido a partir de oligómeros de AM y SiO₂. La síntesis contempla el análisis a nivel laboratorio del proceso de reacción, mientras que la caracterización del material híbrido

(PAM-SiO₂), va dirigida a valorar sus propiedades como recubrimiento y evaluar su aplicación sobre sustratos inorgánicos.

El proceso Sol-gel, involucra un sistema que incluye al tetraetilortosilicato (TEOS) Si(OC₂H₅)₄, etanol, agua, y una mezcla de ácido fluorhídrico/ácido nítrico. Esta es una solución de una fase que se somete a una transición Sol-gel para formar un sistema rígido en dos fases silica sólida (SiO₂) y solventes contenido en los poros de la sílice.

II. Metodología

La preparación del material híbrido constó de dos pasos: 1). Los soles fueron preparados en un frasco de reacción de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética. Se agregan los reactivos iniciando con el (TEOS) y el etanol en una relación molar de 1:4. Después de 15 minutos de agitación constante, se adicionan los catalizadores HF y HNO₃ con una concentración de 0.1 ml, iniciándose la reacción de hidrólisis y polimerización de manera combinada. 2). Adicionalmente se preparó una segunda solución con tetrahidrofurano (THF), oligómero con terminación hidroxilo de AM (previamente obtenido por transferencia de cadenas), y dibutil dilaureato de estaño (DLDBE) como iniciador, siendo las concentraciones de 0.9/0.8/0.1 ml, respectivamente. La solución 1 y 2 fueron homogenizadas, manteniendo la mezcla durante 40 min a 25 °C.

El proceso de recubrimiento constó de cuatro pasos: 1). Limpieza de los sustratos de vidrio con etanol, 2). El sustrato es inmerso en la solución, con una residencia 5 seg. a una velocidad de desplazamiento de 0.005 cm/min. en un solo ciclo. 3). Los recubrimientos fueron secados inicialmente a temperatura ambiente continuando con incrementos 5 °C/min. hasta alcanzar los 60 °C, a esta temperatura se mantienen durante 24 horas. 4). Finalmente el recubrimiento se somete a un proceso de sinterizado a 100 °C durante 30 min. La solución que contiene al material híbrido se dejó reposar hasta la formación de un gel. Después de 4 días el material fue pulverizado y secado a 60°C por un día con objeto de reducir el contenido de agua y alcohol intersticial.^[5,6]

Los recubrimientos y polvo obtenidos fueron sometidos a diversas técnicas para su caracterización como son FT-IR, DSC, TGA, RX y Espectroscopia UV-Vis.

III. Resultados y Discusiones

Para estimar el por ciento de conversión de la reacción del material híbrido, se toma en consideración los compuestos reaccionantes para el proceso Sol-gel y el oligómero. Los valores de conversión a diferentes concentraciones de oligómero se observan en la tabla 1. En estos valores se existe una baja conversión del material híbrido, inferior al 30 %. Observándose que en este proceso no se presenta una influencia significativa por la concentración del oligómero. Sin embargo, existe una relación directa del aumento del % de conversión respecto a un incremento en la concentración de TEOS.

	oligómero	0.1gr	0.2gr	0.3gr	0.2gr
Mezcla reaccionante.		17.0625	17.1625	17.2625	43.7
Polímero híbrido		0.4647	1.9958	0.892	14.9266
PAM-SiO ₂					
% de conversión.		2.72	11.62	5.167	34.15

Tabla 1. Valores de conversión en la obtención del material híbrido

La figura 1 muestra los resultados del análisis por DSC de una muestra polvo de material híbrido. A partir de estese observaron dos Tg's, una a 181°C y otra a 244°C, siendo estos valores superiores a los encontrados en un oligomero de PAM, donde la Tg es próxima a los 4°C. La ausencia de esta temperatura sugiere la falta de dominios por parte del oligomero de PAM. La T_m a 281°C, revela la falta de una estructura altamente definida y de alto peso molecular de la red inorgánica del SiO₂.

La presencia PMA en la muestra de polvo híbrido, se revela mediante FT-IR (figura 2). A 472 cm⁻¹ se observó la vibración correspondiente a los enlaces CH₂, otros picos localizados a 802 cm⁻¹ son asociados con vibraciones del C-H. La banda de absorción asociada con vibraciones de tensión del C=O se presentó a 1736 cm⁻¹. Finalmente las bandas a 2924 y 2854 cm⁻¹ indican la existencia de los grupos CH₃ y CH₂, respectivamente.

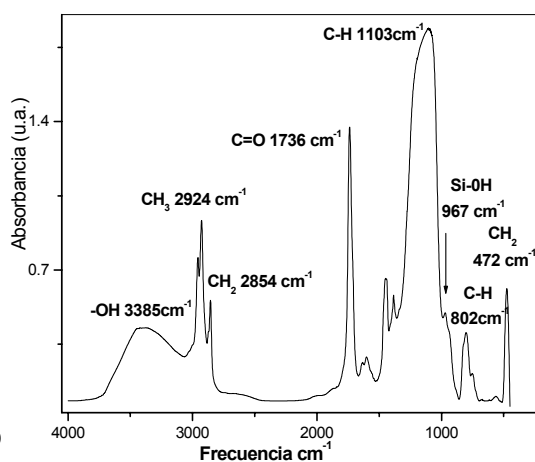
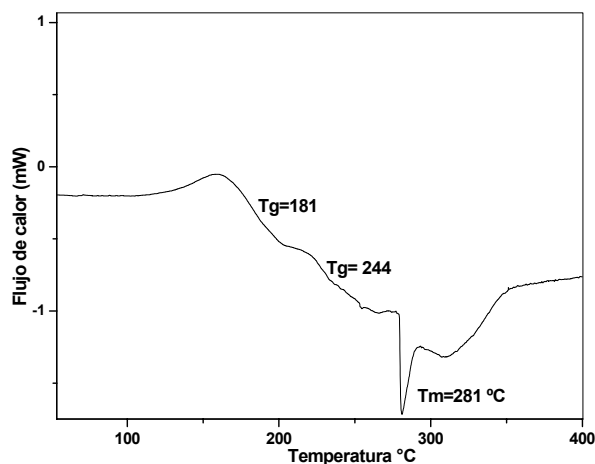


Figura 1- DSC del híbrido (PAM-SiO₂)

Figura 2- FT-IR del híbrido (PAM-SiO₂)

Respecto a la matriz inorgánica de SiO₂, la banda 3385 cm⁻¹ corresponde al grupo OH y la señal a 967 cm⁻¹ pertenece a la vibración del Si-OH. Estas vibraciones sugieren la presencia de un material inorgánico con un número importante de grupos hidroxilos. Lo cual indica que no existe una red tridimensional totalmente formada y existe presencia un importante número de grupos terminales OH.

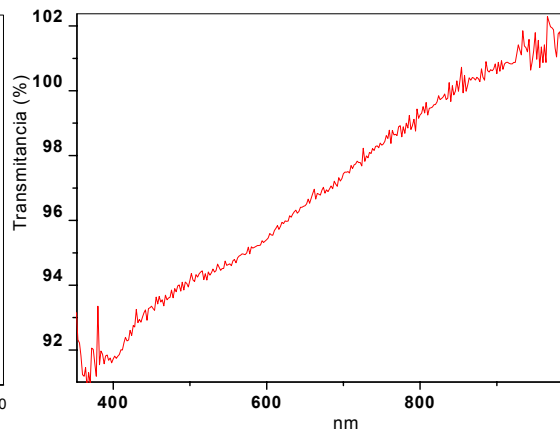
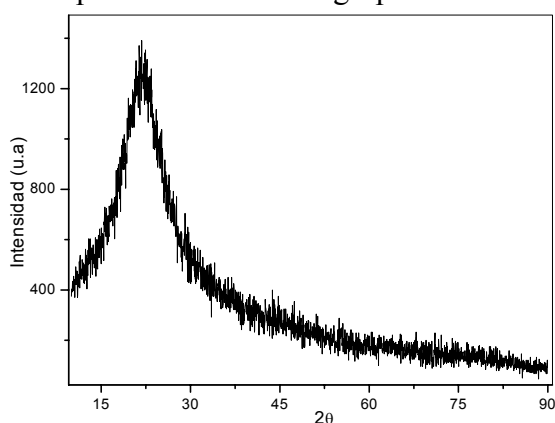


Figura 3- Difracción de rayos X. del (PAM-SiO₂).

Figura 4- Espectro UV-vis del PAM-SiO₂ sobre vidrio.

En la figura 3 se observó el análisis por RX del híbrido en polvo. En este difractograma se presentó la señal característica de un material amorfo, lo cual está de asociada a la

naturaleza del SiO₂. Como resultado existe una alta transparencia del vidrio recubierto con el material híbrido.

El espectro del ultravioleta-visible (UV-vis) se muestra en la figura 4. El recubrimiento sobre vidrio exhibió una transmitancia del 90 al 100% en el rango de 400-800 nm, lo cual sugiere una buena transparencia en la región del visible.

La figura 5 muestra la curva de TGA de un material híbrido de PAM-SiO₂ bajo atmósfera de N₂. De temperatura ambiente a 200 °C se registró un 4% de pérdida en peso debido al solvente (H₂O y etanol); entre 200 y 383°C, la pérdida en peso fue del 47%, ocurriendo una descomposición relativamente rápida a 330°C. Esta pérdida en peso pudo ser debida a la depolimerización térmica del PAM y del SiO₂. Entre 380 y 500°C la pérdida de peso del 12% (máxima a 442°C) es debida a una degradación completa del PAM. Finalmente, se observa que a una temperatura cercana a los 500 °C, permanece un peso próximo al 35 %.

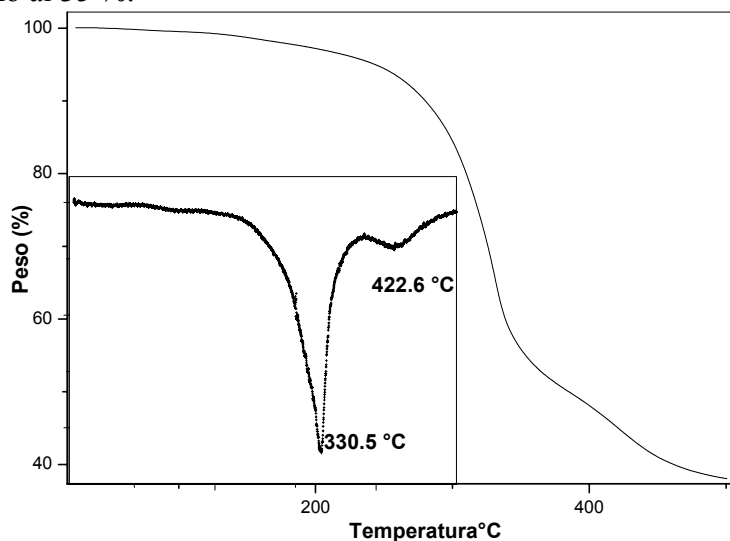


Figura 5. TGA bajo atmósfera de nitrógeno, de un polvo de polímero híbrido, a base de PAM-SiO₂.

IV. Conclusiones

El híbrido PAM-SiO₂, para ser empleado como recubrimiento en vidrio y PMMA fue preparado vía una polimerización *in situ* del Sol-gel y un oligomero de PAM. El híbrido exhibió algunas características de estructura molecular tanto del SiO₂ como del PAM. Este híbrido como recubrimiento exhibió buena transparencia, más del 90% de transmitancia en la región del visible, siendo altamente amorfo según lo muestra la difracción por RX. Por TGA se muestra que existe material arriba de los 500°C, lo cual permite concluir la presencia de entrecruzamiento químico entre el PAM y la superficie del sílice.

V. Bibliografía

- 1.- Huang, H.-H.; Orler, B.; Wilkes, G. L. *Macromolecules* 1987, 20, 1322.
- 2.- J.M. Yañez-limón et al, *J Appl. Phys.* 1994, 76, 3443.
- 3.- Simonutti, R.; Comotti, A.; Negroni, F.; Sozzani, P. *Chem Mater* 1999, 11, 822.
- 4.- Leroux F, Goward G, Power WP, Nazar L. *J Electrochem Soc* 1997, 144, 3886-95.
- 5.- JBrinker, C. J.; Scherrer, G. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic: New York, 1990, 498-506.
- 6.- Betrabet, C. S.; Wilkes, G. L. *Chem Mater* 1995, 7, 535.