

Síntesis y Caracterización de Copolímeros de Butilacrilato y Vinil-trimetoxisilano con Cúmulos de TiO₂ Preparados por la Técnica Sol-Gel

Carrera-Figueiras, C.¹, González-Canché, N.¹,
Gómez-Contreras, J. J.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 estudio se obtuvieron polímeros híbridos orgánicos-inorgánicos entrecruzados con cúmulos de TiO₂. La síntesis se llevó a cabo en dos etapas, la primera a través de una polimerización en masa de Butilacrilato y Vinil-trimetoxisilano para obtener copolímeros al azar de poli(butilacrilato-co-etilen-trimetoxisilano) con diferentes concentraciones de Vinil-trimetoxisilano. La segunda etapa consistió en la formación de redes o cúmulos de TiO₂ por hidrólisis y condensación de los grupos pendientes trimetoxisilano con Isopropóxido de Titanio por la técnica sol-gel. La presencia de enlaces de Ti-O-Si-O fue comprobada mediante FTIR. La calorimetría diferencial de barrido, (DSC), el análisis mecánico dinámico, (DMA) y el termogravimétrico (TGA) revelaron el efecto de la concentración de cúmulos de TiO₂ sobre las propiedades térmicas de los polímeros obtenidos, observándose que la rigidez del material es una propiedad que depende de la concentración de TiO₂.

2. Introducción

Actualmente la investigación en nanocompositos se ha enfocado en los polímeros híbridos orgánicos-inorgánicos (PHOI's). Los PHOI's son considerados materiales innovadores y de aplicación tecnológica prometedora en diversos campos debido a que exhiben propiedades tanto de un polímero orgánico como de un material inorgánico; así como propiedades nuevas que resultan de la hibridación de las fases orgánica e inorgánica a nivel nanométrico [1,2]. Las propiedades, características y estructura de los PHOI's dependen de factores como el tipo de monómero empleado, contenido de polímero, relación de polímero orgánico a material inorgánico, peso molecular, tamaño, tipo de grupos pendientes y concentración de enlaces covalentes; de manera que el híbrido resultante puede ser opaco o transparente, rígido o flexible, poroso o no poroso [3].

El método que ha sido útil para la preparación de PHOI's es el método sol-gel, que comprende la hidrólisis y condensación de un alcóxido metálico, generando una red de óxido metálico. [1,2, 4].

El polibutilacrilato (PBA) es un polímero atractivo debido a su temperatura de transición vítrea baja, lo cual en principio puede conferir 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. De ahí la necesidad de su copolimerización con monómeros más hidrofílicos como el viniltrimetoxisilano (VTMOS). Este monómero confiere 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 [5].

Los alcóxidos de titanio se han empleado como agentes entrecruzantes para la preparación de PHOI's, mostrando que incrementa la formación de estructuras orgánicas-inorgánicas entrecruzadas y por lo tanto la rigidez del material híbrido [1,2,4,6].

El objetivo de este trabajo fue investigar el efecto de la concentración de cúmulos de TiO_2 sobre las propiedades térmicas de copolímeros de BA y VTMOS preparados a diferentes % molares empleando Isopropóxido de titanio (IPT) como agente entrecruzante.

3. Materiales y métodos

BA (+99 %) y VTMOS (97 %) como monómeros, Peróxido de Benzoílo (BPO) (97 %), IPT (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 N_2 , 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 consistió en utilizar el método sol-gel para la formación de redes en los copolímeros obtenidos. Éstos se disolvieron en THF y posteriormente se agregó IPT mezclando con agitación mecánica. Las soluciones obtenidas se depositaron en cajas petri de teflón y puestas a secar durante 48-72 horas hasta obtener películas.

4. Resultados

La estructura de los copolímeros obtenidos se muestra en la Fig. 1; su composición molar, en la Tabla 1.

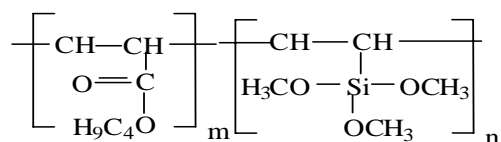


Fig. 1. Estructura de los copolímeros de BA y VTMOs.

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

Polímero	m (% mol)	n (% mol)	% mol IPT	Tg (°C)	Td (°C)	% Masa residual a 600 °C
BA-VTMOs10	90	10	6.98	-27	433	34
BA-VTMOs20	80	20	13.04	-24	369	58
BA-VTMOs50	50	50	27.27	-----	316	64
PBA	100	0	0	-43	450	4

Los espectros de FITR de los PHIO's obtenidos se muestran en la Fig. 2, exhiben una banda intensa en 1750 cm^{-1} la cual corresponde al grupo C=O del PBA, la banda amplia a 2950 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del enlace C-H de la cadena polimérica. En BA-VTMOs50 se observan dos bandas particulares, una a 2350 cm^{-1} que corresponde al doble enlace C=C lo que sugiere la presencia de monómero residual en el polímero y otra banda muy suave a 3500 cm^{-1} que corresponde al grupo OH producido durante la hidrólisis del sol-gel. Las bandas características principales observadas en la región de 1000 cm^{-1} - 1125 cm^{-1} corresponden a los enlaces de Si-O y Ti-O. La banda a 950 cm^{-1} corresponde al enlace Ti-O para BA-VTMOs50 cuyo % es mucho mayor.

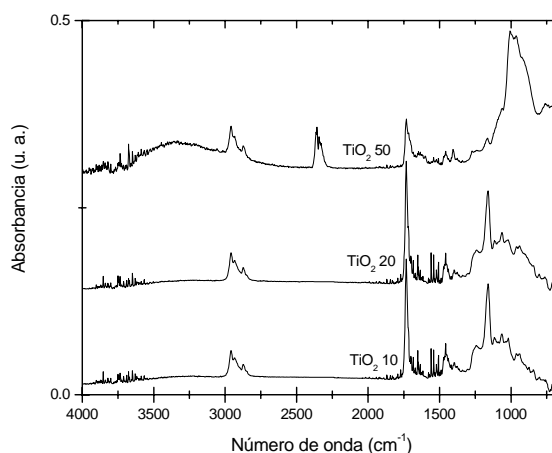


Figura 2. Espectro FITR para los híbridos obtenidos al 10, 20 y 50 % mol de VTMOs

La Tg y la Td, así como el % de masa residual a 600°C de los polímeros híbridos se muestran en la Tabla 1. La Tg no presentó cambios significativos entre los polímeros BA-VTMOS10 y BA-VTMOS20, la Tg de BA-VTMOS50 no fue posible determinarla ni por DMA ni por DSC. La Fig. 3 muestra las curvas de TGA de los PHOI's mostrando que a mayor contenido de VT MOS y de IPT la Td disminuye. El % de masa residual es mayor a medida que el contenido de monómero VT MOS y de agente entrecruzante IPT aumenta, lo que significa que existe un mayor contenido de redes de Ti-O-Si-O dentro de la matriz polimérica. En el caso del polímero BA-VTMOS50 la presencia de monómero residual confirmada por FTIR ocasiona que la pérdida de masa sea mayor.

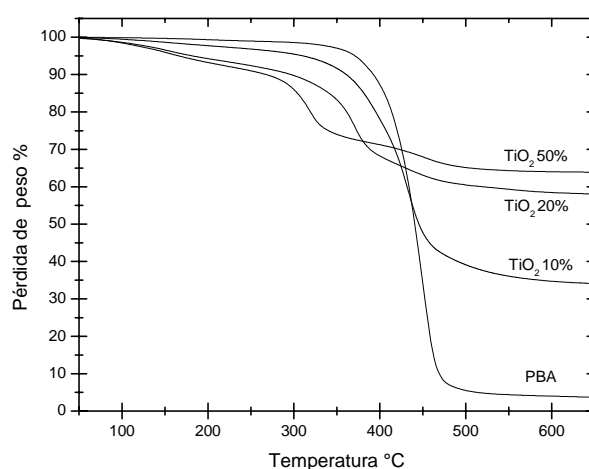


Fig. 3. Curvas TGA de copolímeros de BA y VT MOS.

5. Conclusiones

Las propiedades térmicas de los PHOI's obtenidos están en función de la concentración de monómero VT MOS y de agente entrecruzante IPT. 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 VT MOS. Se sugiere que para mejorar las propiedades tanto térmicas como mecánicas de éstos materiales será necesario disminuir la concentración de VT MOS y de IPT 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, 539-566.

- [2] Schottner, G.; 2001, *Chem Mater*, 13, 3422-3435.
- [3] Vasconcelos, W. L., Costa, R. O. y Lameiras, F. S.; 2003, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 27, 343-354.
- [4] Sayilkan, F., Asiltürk, M., Sayilkan, H., Önal, Y., Akarsu, M. y Arpaç, E.; 2005, *Turk. J. Chem.*, 29, 697-706.
- [5] Marcu, I., Daniels, E. S., Dimonie, V. L., Hagiopol, C., Roberts, J. E. y El-Aasser, M. S.; 2003, *Macromolecules*, 36, 328-332.
- [6] Téllez, L., Rubio, J., Rubio, F., Morales, E. y Oteo, J. L.; 2003, *Journal of Materials Science*, 38, 1773-1780.