

Estudio Reológico de Formulaciones Basadas en TEOS Catalizadas por DBTL

Salazar C.¹, Cervantes J.¹, Alonso S.², Calixto S.³

¹Facultad de Química, Universidad de Guanajuato Noria Alta S/N CP 36050 Guanajuato, Gto. ²CIATEC, Omega 201, Fracc.Delta C.P.37545, León Guanajuato.

³CIO, León Guanajuato.

e-mail: carmen11@quijote.ugto.mx, jauregi@quijote.ugto.mx

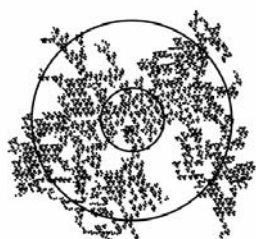
Resumen

En este trabajo se presenta un seguimiento por reología de la polimerización del TEOS catalizado por DBTL en diferentes disolventes (etanol y mezclas de acetona con metil-etilcetona (MEK), MEK/EtOH). Se estudiaron los mecanismos de agregación y polimerización observando la conducta visco-elástica cerca del punto de gelación (PG). Se determinó el exponente de escalamiento (Δ) considerando la expresión de $\omega^\Delta = G' \approx G''$. El análisis de este exponente empleando la teoría de fractales, permite determinar la dimensión fractal (df) de la unidad estructural de los geles obtenidos.

Introducción

El proceso *sol-gel* es un procedimiento que permiten la síntesis a bajas temperaturas de diferentes materiales (cerámicos, vidrios, membranas, fibras, materiales ópticos, etc.)[1,2]. Mediante este método se controlan propiedades tales como la porosidad, morfología y tamaño de partícula del gel sintetizado. Por lo cual es necesario estudiar los mecanismos de polimerización y agregación de las partículas sol cerca del punto de gelificación (PG), tiempo en el cual se comienzan a formar y a estructurar el gel sólido.

El PG se define como la transición de un líquido (sol) a sólido (gel) y se determina como el tiempo donde la viscosidad de la solución sol sufre un cambio abrupto. En la literatura se han reportado diferentes métodos para la determinación exacta del PG. Uno de ellos es el conocido como el criterio de Chambon-Winter (CW). En este método, el PG se considera como aquel punto donde el factor de Damping ($\tan \delta$) es independiente de la frecuencia [3]. En dicho punto se observa una estructura auto-similar o fractal, que se le conoce como gel crítico (figura 1).



$$\Delta = \frac{d(d+2-2df)}{2(d+2-df)} \text{ -----(1)}$$

donde $d = 3$

Figura 1. Unidad de un fractal con radio de esfera R [4]

Para el gel crítico se tiene que el módulo complejo $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ sigue una ley de potencia $G(\omega) \sim \omega^\Delta$, donde Δ es el exponente de escalamiento o visco-elástico. El valor experimental de Δ se puede relacionar con la dimensión fractal, df de acuerdo con la ecuación (1) [4,5].

Para precursores tipo alcóxidos como el tetraetóxidosilano (TEOS), son bien conocidos los mecanismos de polimerización y las propiedades que se generan si se emplean catalizadores ácidos o bases [1]. Sin embargo, es poco lo que se ha reportado sobre el mecanismo de polimerización que promueven catalizadores organometálicos como el n-dibutildilaurato de estaño (DBTL). El uso del DBTL tiene un interés particular en la polimerización de TEOS dentro del campo de la conservación de materiales pétreos, por lo que en este trabajo se realizó un estudio reológico de los mecanismos de polimerización del TEOS catalizado por DBTL en diferentes disolventes.

2.- Condiciones Experimentales

Síntesis de las soluciones sol

Se sintetizaron 3 soluciones sol, que consisten en una mezcla de TEOS (Aldrich) en diferentes disolventes. Se les adicionó DBTL (Gelest) como catalizador de policondensación con una concentración del 2% en peso del alcóxido y una cantidad de agua de hidrólisis de $h=2$ (mol de agua/mol de alcóxido).

Mediciones por reología

Se realizaron barridos de cizalla a diferentes tiempos, para determinar el PG al observar el cambio de la viscosidad con el tiempo. Cercas del PG se estudio la visco-elasticidad del gel con ensayos de oscilación utilizando el 1% de deformación constante (región lineal visco-elástica). La temperatura de medición fue constante (50°C). Las mediciones se hicieron en un Reómetro Modular Compact, Physica MCR 300 con control de temperatura Viscotherm VT2, utilizando una geometría de cilindros concéntricos.

3.- Resultados y discusión

La tabla 1 muestra el tiempo de gelificación para las 3 diferentes soluciones sol y la viscosidad de la solución sol inicial. El sol sintetizado en MEK/Acetona (disolventes apróticos), muestra un tiempo de gelificación menor, ya que gelifica en un tiempo de 260 min, mientras que en etanol ó MEK/EtOH el alcóxido gelificó después de los 320 min. La figura 2a, muestra el cambio de la viscosidad con el tiempo de las soluciones sol de TEOS. La determinación de PG usando el criterio CW no fue posible, por lo cual este se determinó mediante la observación de los cambios de G' y G'' con el tiempo (figura 2b). Comportamientos reológicos similares se observaron para los otros dos soles de TEOS (T-MA y T-ME).

Tabla 1. Valores de viscosidad y tiempo de gelificación para las soluciones sol de TEOS

	Disolvente (ml) ^a			T_{gel}^b (min)	η_0 sol (mPa·s) ^c
	Etanol	Acetona	MEK		
T-E	3	---	---	345	1.042
T-MA	---	1.5	1.5	260	1.190
T-ME	1.5	---	1.5	325	1.096

^aCantidad de disolvente usado por 3 g de TEOS. ^b tiempo de gelificación determinado al observar el cambio de G' y G'' con el tiempo. ^c η_0 se determina con el modelo de Newton, $\tau = a\dot{\gamma}$

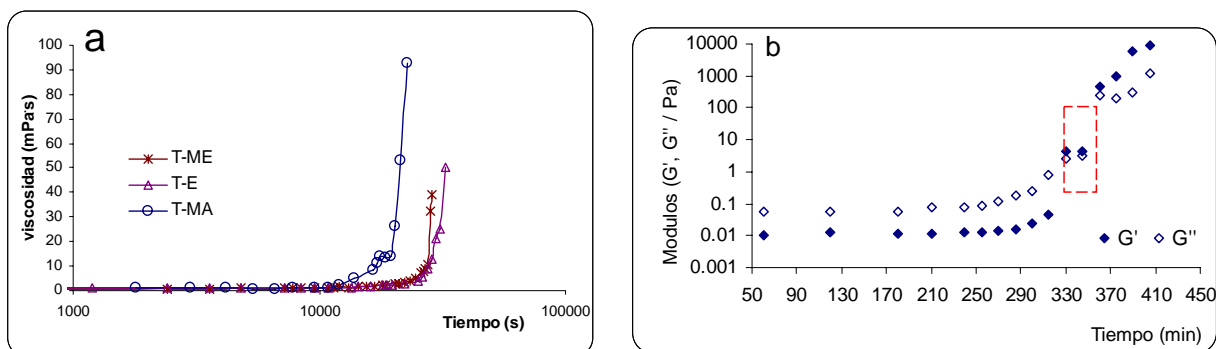


Figura 2. a) Cambio de la viscosidad con el tiempo para las diferentes soluciones sol. b) Cambio de G' y G'' con el tiempo para el sol T-E.

La figura 3a muestra G' y G'' como función de la frecuencia. Antes del PG, G'' es mayor a G' . Al acercarse al PG, los valores de los módulos se igualan y después del PG la G' es mayor a G'' . La pendiente de la curva de G' y G'' cercas de PG son casi iguales siendo este el valor de Δ (exponente de escalamiento). La figura 3b muestra la conducta de G' y G'' a los 405 min de gelificación en donde los módulos son independientes de la frecuencia. Esto indica que se ha formado por completo la estructura del sólido.

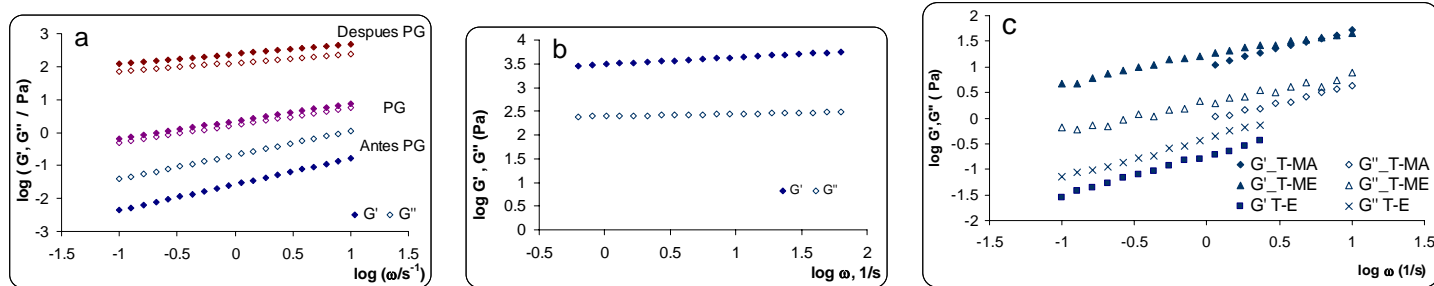


Figura 3. a) Función de G' , G'' con la frecuencia alrededor del punto de gelificación para el sol sintetizado en etanol (T-E). b) Función de G' , G'' con la frecuencia en el gel húmedo de T-E. c) Función de G' , G'' con la frecuencia para los soles de TEOS en los diferentes disolventes cerca del PG.

La figura 3c, muestra la función de G' , G'' con la frecuencia cerca del punto de gelificación para los diferentes soles de TEOS. La tabla 2 resume los valores de Δ y df determinados para los diferentes sistemas, así como los valores de G' , G'' , $\tan \delta$, η y τ_y (yield stress) que presentan los geles húmedos (cuando G' y G'' son independientes de la frecuencia).

Tabla 2. Resumen de resultados de las mediciones reológicas

	Δ	df^C	Gel Húmedo ^D				
			G' (Pa)	G'' (Pa)	δ (°)	η^*_{gel} (Pa·s)	τ_{yc} (Pa) ^E
T-E	0.56 ± 0.04	1.92	5 672	369	4	961	11.5
T-MA	0.66 ± 0.078	1.79	2 134	143	4	129	16.74
T-ME	0.52 ± 0.051	1.98	175	110	21	180	1.22
T-HCl	0.77^A	1.64	---	---	---	---	---
T-NH ₃	0.44^B	2.06	---	---	---	---	---

A, B) Datos de la ref X,Y C) Dimensión fractal determinada por la ecuación 1. D) Datos determinados para el gel húmedo, cuando G' , G'' son independientes de la frecuencia (~ 1 hr después del PG). E) Yield Stress para el gel húmedo, usando el modelo de Casson ($Y^{1/2} = a + bX^{1/2}$)

El valor de Δ determinado en los tres sistemas se encuentra entre 0.52 y 0.66. Estos valores son menores a los reportados para el TEOS catalizado por un ácido pero mayores a los observados cuando el catalizador de policondensación es una base [4,5]. La df para estos sistemas varia entre 1.79-1.98, las df reportadas para sistemas de sol-gel de sílice determinadas por SAXS van de 1.7-2.2 [4]. Los modelos reportados para los mecanismos de agregación dentro de la teoría de precolación para sistemas sol-gel se pueden dividir en dos tipos: la agregación de monómero-cluster donde una especie monomérica es adicionada a la estructura de un cluster formado y los de agregación cluster-cluster. En este último caso, se considera la formación de diferentes clusters que se comportan como partículas coloidales [4].

Los sistemas que presentan un límite de difusión monómero cluster (DLA) muestran valores de $df \approx 2.5$ y para los que muestran un límite de difusión de agregación cluster-cluster (DLCCA), la df es de 1.8 [4]. Por otro lado, Chen y Russel reportan valores de $df \approx 2.08$ para geles de sílice. Estos investigadores, introducen el modelo conocido como un límite por reacción de agregación

cluster-cluster (RLCCA)[6]. Los valores de df considerando este modelo pueden variar dependiendo de la polidispersidad de los flóculos formados ($df \approx 1.98$ para mono-dispersos y de $df \approx 2.11$ para poli-dispersos).

Los valores de df para los geles de TEOS catalizado por DBTL sugieren un mecanismo de agregación de DLCCA para el gel sintetizado en disolventes apróticos y de RLCCA para los sintetizados en disolventes próticos. T-A presenta un valor de $df=1.79$, con una superficie formada por partículas pequeñas altamente aglomeradas (figura 4b). Mientras que T-E y T-ME tienen df de 1.92 y 1.98, lo que sugiere un mecanismo de aglomeración de RLCCA de flóculos casi mono-dispersos para T-E. De igual manera para T-ME el mismo mecanismo pero formado por flóculos poli-dispersos. Las superficies de estos dos geles son similares (figura 4a y 4c).

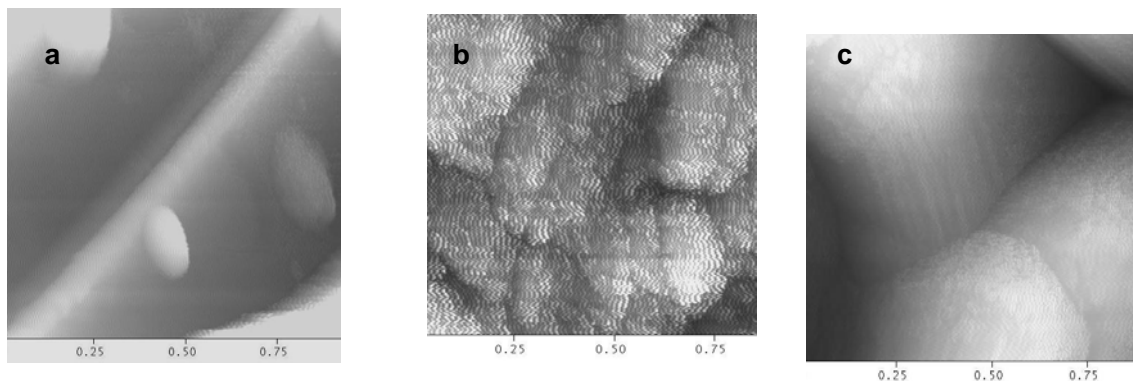


Figura 4. Microscopia de Fuerza atómica para los geles de TEOS catalizados por DBTL a) Sintetizado en etanol b) Sintetizado en MEK/acetona c) Sintetizado en MEK/EtOH

4.- Conclusiones

El DBTL promueve en el TEOS un mecanismo de agregación similar al observado en sistemas catalizados por una base. El disolvente afecta la velocidad de agregación de clusters por lo que se observaron tiempos de gelificación menor para el alcóxido sintetizado en disolventes apróticos.

5.- Referencias

- 1.- C.J. Brinker and G. E. Scherer, *Sol –Gel Science*, 1990, 1a Ed., Ed. Academic Press.
- 2.- L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 33-72.
- 3.- E.R. Payró, J.L. Llacuna, *J. Non-Cryst. Solids.*, **2006**, 352, 2220-2225.
- 4.- M. Jokinen, E. Györvary, J.B. Rosenholm, *J. Coll. Interface Sci* , **1998**, 141, 205-216.

- 5.- D.F. Hodgson, E.J. Amis, *J. Non-Cryst. Solids*, **1991**, 131, 913-920.
- 6.- M. Chen, W.B. Russel, *J. Coll. Interface Sci.*, **1991**, 141, 564