Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1191-1195

INTERACCIÓN MOLECULAR INORGÁNICA-ORGÁNICA ENTRE OLIGOESTIRENOS Y SÍLICE GEL EN RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS

O. Gutiérrez A.[1], S. R. Vásquez G.[1], N. Flores R.[2], J. D. Fernández Q.[1]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1191-1195

INTERACCIÓN MOLECULAR INORGÁNICA-ORGÁNICA ENTRE OLIGOESTIRENOS Y SÍLICE GEL EN RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS

O. Gutiérrez A.[1], S. R. Vásquez G.[1], N. Flores R.[2], J. D. Fernández Q.[1]*

[1]Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Edificio M, Cd. Universitaria, 58060, Morelia, Michoacán, México. Tel. (443) 3 27 35 84
[2]Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, (UMSNH), C.U., Morelia, Mich.

E-mail: omar_ga_79@hotmail.com

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

El siguiente trabajo plantea la fabricación de un recubrimiento híbrido (monolito de dióxido de silicio-película de poliestireno; $MSiO_2$-PPS) para vidrio convencional, con el propósito de mejorar su aislamiento al flujo de calor y evitar un alto consumo de electricidad proveniente de los sistemas de aire acondicionado ubicados en recintos domésticos. Bajo este contexto; se sintetizó vía radicales libres un poliestireno (PS) de bajo peso molecular (M_n = 70345 g/mol). Este PS fue disuelto en tolueno, con la finalidad de dar origen a PPS (proceso de adhesión) de diferentes espesores (1130, 2385, y 3703 nm) soportadas en $MSiO_2$ de espesor estándar (0.2, 0.4, y 0.6 cm) preparados anteriormente a través del proceso sol-gel. La síntesis, el proceso de adhesión y el proceso sol-gel, se llevaron acabo a condiciones controladas de operación. Se determinó el comportamiento de la temperatura en función del tiempo en estado transitorio (dT/dt) del $MSiO_2$ con y sin PPS a través del arreglo experimental por el método del Disco de Lee. Sin embargo; se identificaron un pico y una banda característicos del grupo fenilo y del enlace O-H a 700 cm^{-1} y 3392 cm^{-1} respectivamente en el $MSiO_2$ con PPS, esto a través de la FT-IR.

Palabras Claves: Película de poliestireno, Monolitos de dióxido de silicio, Proceso de adhesión

Abstract

The next work discusses the production of an hybrid coating (silicon dioxide monolith-polystyrene film; $MSiO_2$-PPS) for conventional glass to ameliorate its insulation to the heat flux and to avoid a high consumption of electricity from of air-condition systems in buildings. In this context, a low molecular weight polystyrene (M_n = 70345 g/mol) was synthesized by free radicals (PS). This PS was dissolved in toluene, in order to originate PPS (adhesion process) of different thicknesses (1130, 2385, and 3703 nm) supported on $MSiO_2$ of a standard thickness (0.2, 0.4, and 0.6 cm) previously prepared through sol-gel process. The synthesis, adhesion process, and sol-gel process were carried out under controlled operating conditions. Besides, temperature behavior depending on the time in a transitory state (dT/dt) of $MSiO_2$ with and without PPS was determined by experimental arrangement through Lee's Disk method. Nevertheless, a peak and a band typical of phenyl group and of O-H chemical bond to 700 and 3392 cm^{-1} were identified respectively in the $MSiO_2$ with PPS, this through FT-IR spectrum.

Keywords*: Polystyrene film, Silicon dioxide monolith, Adhesion*

1. INTRODUCCIÓN

Establecimientos y oficinas ubicados en diferentes partes del mundo tienen cantidades considerables de ventanas de vidrio instaladas en el exterior de estas construcciones; las cuales generan la conexión física y visual con el entorno, tal y como lo realizan las incubadoras invernaderos, automóviles, entre otros. Sin embargo; las ventanas de vidrio actúan como el medio en la admisión de la radiación solar, para posteriormente convertirse en ganancia de calor dentro de los inmuebles. En diversos casos, estos inmuebles (automóviles, casas e invernaderos) son proveídos de aire acondicionado, y generalmente consumen demasiada energía en estos sistemas [1]. Por lo que el medio para modificar este inconveniente es la regulación en la admisión de la radiación solar o modificando las propiedades térmicas de las ventanas de vidrio sin modificar sus propiedades ópticas; esto mediante la adherencia de la película delgada o recubrimiento al vidrio [2].

El dióxido de silicio (SiO_2) puede ser obtenido en forma de películas, monolitos o coloides por medio del proceso sol-gel. Este proceso involucra el uso de metales alcóxidos como precursores, los cuales sufren la reacción de hidrólisis y posteriormente la reacción de condensación para dar origen a una solución que pasara al estado de gelación, secado y densificación subsecuentemente [3]. Así; el SiO_2 conduce a la formación de una red rígida interconectada tridimensionalmente y constituida por microporos, que hacen al material ligero por su baja densidad y transparente debido a su carácter amorfo.

El poliestireno (PS) es el material prometedor en la fabricación de películas delgadas, debido a su baja densidad; lo hace ser un material muy ligero. Aunado a lo anterior, el PS presenta óptimas propiedades como aislante térmico (buena resistencia al calor y al frío) [4]. Además exhibe óptima resistencia mecánica (tracción 50 MPa); como la resistencia a la deformación, a la flexión (3.2 GPa) y al esfuerzo cortante. Así también, posee óptimas propiedades ópticas, debido a la absorción de luz visible la cual origina la óptima transparencia del material [5]. Finalmente el PS es resistente al agua debido a que es un material no higroscópico. Por otra parte; cabe mencionar que la reducción de la temperatura de transición vítrea (Tg) en la película de poliestireno (PPS) permanentemente libre es más prolongada que en la PPS soportada en el monolito de dióxido de silicio ($MSiO_2$), debido a la débil interacción molecular y a que el SiO_2 no le brinda buenas propiedades térmicas y mecánicas al PS [6].

2. PARTE EXPERIMENTAL

La obtención de los $MSiO_2$ a través del proceso sol-gel, fue llevada a cabo mediante tres etapas básicas: 1) En un vaso de precipitado de 100 ml se preparó la solución de TEOS/ETOH (solución 1) con la relación de volumen de 1/4 respectivamente. A esta solución se le depositó el agitador magnético y se colocó en aceite sobre una parilla con calentamiento y agitación continua, a 60ºC y 900 rpm. La solución 1 se dejó agitando durante 15 minutos [7], 2) En otro vaso de precipitado se preparó la solución de H_2O/HNO_3 (solución 2) con la relación en volumen de 16/0.2 respectivamente; a temperatura ambiente (18ºC). La solución 2 se adicionó a la solución 1 al término de los 15 minutos y se dejo agitando durante 60 minutos más [7], 3) Posteriormente, la solución 1 y 2 (solución inorgánica) se dejaron enfriar a 18ºC sin interrumpir el proceso de agitación durante un periodo de 20 minutos [7]. De esta manera, la solución inorgánica tendrá la capacidad de dar origen a la red o estructura tridimensional a base de SiO_2.

La solución inorgánica se depositó en frascos de plástico pequeños con tapa, en donde se realizaron pequeñas perforaciones en la superficie de esta última; con la finalidad de permitir el paso a la evaporación de H_2O y ETOH durante la reacción de hidrólisis y condensación efectuada a temperatura ambiente (18°C). Ambos procesos de reacción abrieron paso al estado de gelación de la solución inorgánica dentro de los frascos de plástico, por lo que posteriormente se depositaron en la estufa de calentamiento térmico con incrementos de temperatura de 20 a 250ºC a diferentes intervalos de tiempo. Esto, con la finalidad de eliminar la restante humedad en la solución (H_2O y ETOH) presenciada en dicho estado.

La síntesis del PS se realizó en un frasco de reacción de 100 mL; adicionando los reactivos en el siguiente orden: 2-2' Azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador de la polimerización; 2-mercaptanoetanol (2-ME) como agente funcional de transferencia de cadena; estireno (ST) como monómero; y tolueno como solvente de la disolución orgánica. Subsiguientemente se introdujo la barra de agitación magnética al frasco de reacción y este fue sellado con una tapa de aluminio y disco de hule. El frasco se colocó en aceite sobre una parrilla con calentamiento y agitación continua. El disco de hule fue penetrado con una aguja de acero de 10 cm aproximadamente para inyectar el gas nitrógeno (N_2); conjuntamente se introdujo otra aguja para la expulsión del gas. El propósito del gas N_2 consiste en expulsar el oxigeno (O_2) situado en el interior del frasco de reacción; para evitar la interacción molecular de O_2 con los radicales libres, que inhiben el crecimiento de cadena. La velocidad de agitación y la temperatura en el interior del frasco fue 300 rpm y 70°C, respectivamente; esto, durante el periodo que se llevo acabo dicha síntesis (5 horas). Por otra parte, la relación molar de AIBN/2-ME/ST fue: $2x10^{-4}/5x10^{-3}/5x10^{-2}$ respectivamente [8]; el tolueno es independiente de la relación.

El proceso de adhesión se divide en dos rutas: proceso de inmersión y proceso de evaporación. En el primero, se llevo a cabo a través del Inmersor Digital E-ANT1, con el ciclo de operación: velocidad de inmersión, 10 cm/min; desplazamiento del $MSiO_2$ a la solución orgánica (conformada de PS y tolueno), 7 cm; tiempo de residencia del $MSiO_2$ en

la solución orgánica; 1 seg (con la finalidad de dar origen a películas delgadas) [9]. En el segundo, se realizó colocando los $MSiO_2$ con PPS en una caja Petri cubierta con papel aluminio y provista de pequeñas perforaciones; esto, con el propósito de retirar el solvente (tolueno). Posteriormente la caja Petri fue introducida en la estufa a 40ºC, durante el periodo de 24 hrs.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La solución inorgánica en la obtención de los $MSiO_2$ en estado líquido presentó apariencia completamente homogénea y transparente, y en estado de gelación mostró una consistencia blanda y viscosa, así como una superficie uniforme. De esta manera se dio origen a 4 $MSiO_2$ muy transparentes y geométricamente definidos de 0.2, 0.4 y 0.6 cm de espesor con un diámetro constante de 1.5 cm. Además; a 3 $MSiO_2$ de cada espesor se les realizó el proceso de adhesión: una vez, dos veces y tres veces; respectivamente.

Anteriormente se determinó el tamaño de poro (técnica MET-BET) del $MSiO_2$ en la eliminación de humedad (en estado de gelación) a 250ºC, el cual fue de 1.8 nm [7].

La síntesis del PS presentó dos fases disgregadas. La fase superior se trataba del solvente (tolueno) y la fase inferior del monómero (ST). Esto se debe principalmente a la diferencia de densidades tanto del solvente (0.8650 g/cm^3, tolueno) como del monómero (0.9060 g/cm^3, ST). Sin embargo; esta situación se eliminó durante los primeros segundos de agitación magnética.

Al momento de colocar el frasco de reacción en el aceite, a temperatura de 70°C, en presencia de N_2 y con la agitación continua de 300 rpm; se da inicio al proceso de reacción, en donde permanecieron estas condiciones de forma estable durante el periodo de 5 horas que se efectuó la síntesis. Siendo el producto final una disolución de apariencia incolora, consistencia ligeramente viscosa y de olor penetrante debido a la presencia de 2-ME y tolueno principalmente. Estas soluciones en el producto obtenido fueron eliminadas a través del proceso de purificación, haciendo uso de un solvente (tolueno) y un precipitante (metanol) compatible con el PS.

El peso molecular promedio del PS (M_n = 70345 g/mol) se determinó por el método analítico que involucra la concentración del AIBN, del 2-ME, y del ST [10].

El espesor de la PPS se determinó mediante la combinación de las relaciones: peso/densidad (del PS) y longitud.área (de un cilindro). De está manera se dio origen a espesores de PPS (1130, 2385 y 3703 nm) con respecto a la variación (una vez, dos veces y tres veces) del proceso de inmersión y evaporación [9].

A través del arreglo experimental por el método del Disco de Lee, se determinó el comportamiento de la temperatura en función del tiempo en estado transitorio (dT/dt) del $MSiO_2$ con y sin PPS (Figura 1); con la finalidad de determinar la conductividad térmica (k) del material inorgánico (SiO_2) así como del material orgánico (PS) como lo indica la Figura 2.

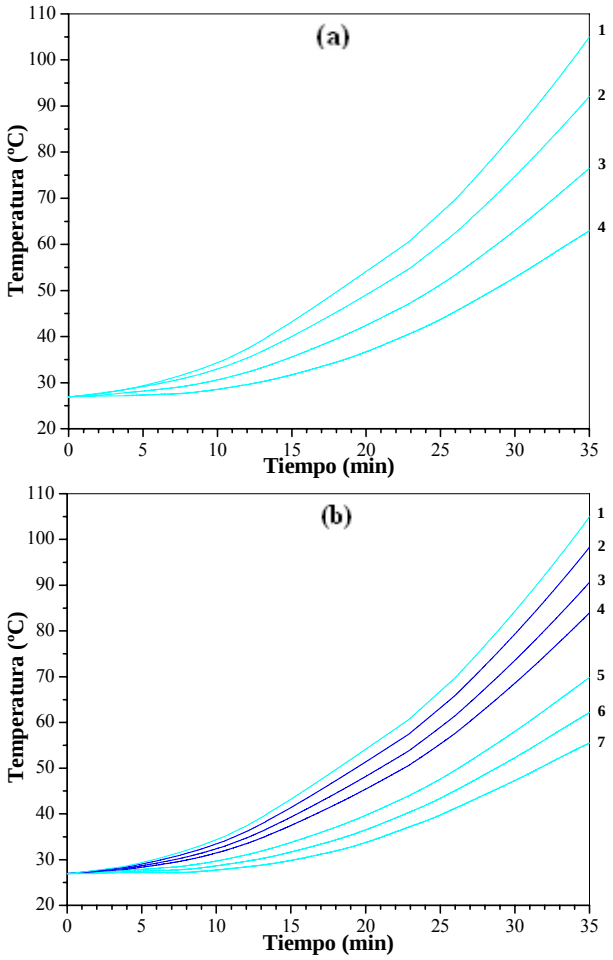


Figura 1. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo en el: **(a)** $MSiO_2$ (0.2, 0.4 y 0.6 cm de espesor) sin PPS, y **(b)** $MSiO_2$ (0.4 cm de espesor) con PPS (1130, 2385 y 3703 nm de espesor)

La temperatura que aisló el $MSiO_2$ de 0.2, 0.4 y 0.6 cm de espesor (Figura 1.a.), se encuentra comprendido del punto 1 al punto 2, del 1 al 3 y del 1 al 4 respectivamente. Así mismo, la temperatura

qué aisló la PPS de 1130, 2385 y 3703 nm de espesor, se encuentra interpretado del punto 1 al punto 2, del 1 al 3 y del 1 al 4 respectivamente (Figura 1.b.).

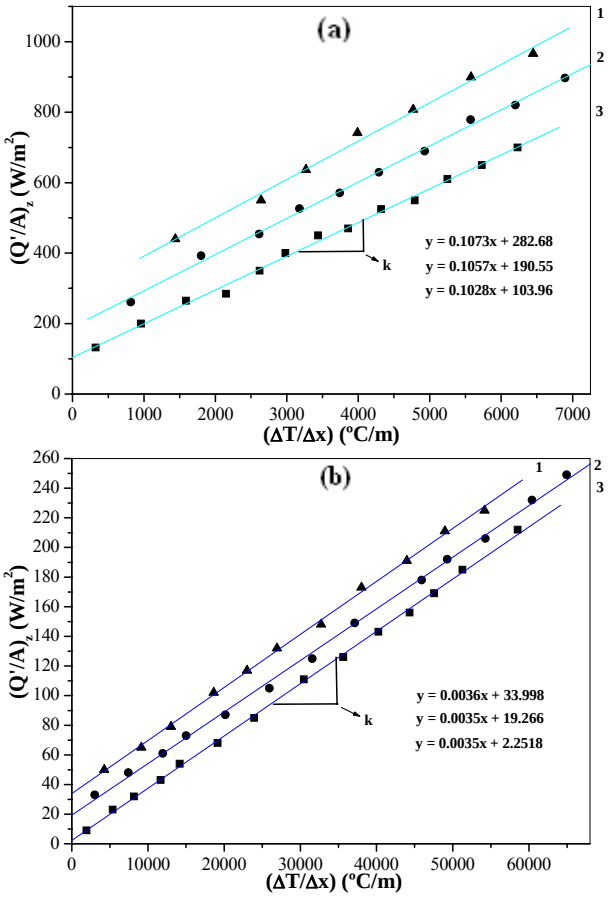


Figura 2. Comportamiento del flux de calor en función del gradiente temperatura/espesor en la determinación de la conductividad térmica: **(a)** material inorgánico (SiO_2) y **(b)** material orgánico (PS)

La línea recta en la determinación de la *k* (pendiente de la recta) del $MSiO_2$ de 0.2, 0.4 y 0.6 cm de espesor (Figura 2.a) se encuentra ubicada en el punto 3, 2 y 1 respectivamente. Así mismo, para la determinación de la *k* de la PPS de 1130, 2385 y 3703 nm de espesor, la línea recta se encuentra ubicada en el punto 3, 2 y 1 respectivamente (Figura 2.b).

De esta forma, la *k* promedio del material inorgánico (SiO_2) y orgánico (PS), posee un valor inferior (0.1053 y 0.0035 W/m ºC respectivamente) comparada con la *k* (1.46 y 0.12 W/m ºC respectivamente) proveniente de referencias bibliográficas [9].

A través del espectro FT-IR se determinó cualitativamente la estructura molecular del $MSiO_2$ con PPS (Figura 3). Por parte de la fracción orgánica: A 2800 cm^{-1} se identificó el pico con vibración de tensión simétrica (ν_s) característico del CH_3 el cual corresponde al grupo CH_3-C-. El pico con vibración de deformación (δ) particular del CH_2 proveniente del grupo -CH-S-CH_2-, se manifestó a 1449 cm^{-1}. Finalmente, a 730 cm^{-1} se localizó el pico con vibración de tensión simétrica (ν_s) característico del C_6H_5- el cual corresponde al grupo C_6H_5-CH-. Por parte de la fracción inorgánica: A 3500 cm^{-1} se localizó la banda con vibración de tensión (ν) característica del enlace O-H el cual corresponde al grupo Si-$(OH)_4$. El pico con vibración de tensión asimétrica (ν_a) particular del enlace Si-O proveniente del grupo -Si-O-Si-, se identificó a 1350 cm^{-1}. De 1800 a 500 cm^{-1}, se exhibió un alto nivel de interferencia por las interacciones intramoleculares típicas de la estructura tridimensional. Adicionalmente, se presentó el pico con vibración asimétrica (ν_a) particular del CH_2 propio de la polimerización orgánica (a 2920 cm^{-1}) y se verificó la inexistencia del pico C=C característico del ST. Así mismo, se hace evidente el pico con vibración de tensión simétrica (ν_s) particular del grupo Si-O-CH_2 (inorgánico-orgánico) a 970 cm^{-1}.

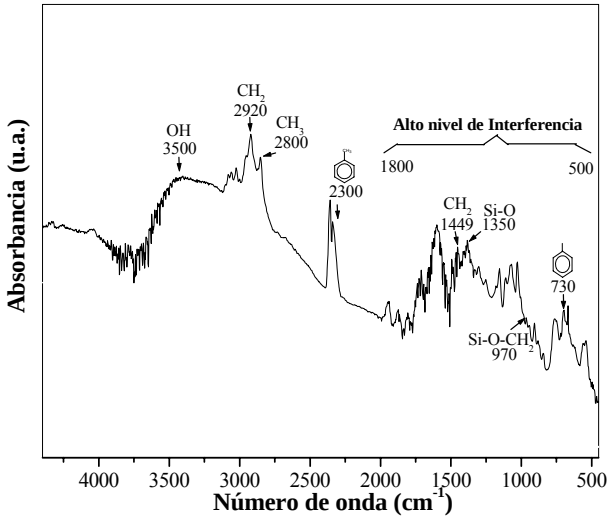


Fig. 3. Espectro FT-IR del $MSiO_2$ (0.4 cm de espesor) con PPS (2385 nm de espesor)

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron $MSiO_2$ muy transparentes y geométricamente definidos de 0.2, 04 y 0.6 cm de espesor y 1.5 cm de diámetro; esto, a través del proceso sol-gel. Esto sugiere que el método empleado es viable para obtener $MSiO_2$ con alta reproducibilidad, con lo cual el proceso puede ser escalado a nivel industrial.

Se sintetizó un PS de bajo peso molecular (M_n = 70345 g/mol) vía radicales libres. Esto es atribuido; a la interrupción en el crecimiento de la cadena polimérica y a la generación de cadenas cortas por la presencia del 2-ME en el proceso de síntesis.

A través del arreglo experimental por el método del Disco de Lee, se determinó que la *k* promedio del material inorgánico (SiO_2) y orgánico (PS) es inferior comparada con la de referencias bibliográficas. Esto se debe a la presencia de aire (0.02 W/m ºC) en los poros del $MSiO_2$, el cual actúa como buen aislante al flux de calor; además de mencionar la fuerte interacción molecular entre el polímero (PS) y el soporte (SiO_2), que incrementa las propiedades térmicas (*Tg* y *Cp*) del primero, ofreciendo mayor resistencia al flux de calor. Por lo tanto, el material híbrido ($MSiO_2$-PPS) es considerado buen aislante térmico.

A través del espectro FT-IR se identificaron los picos a 2920 y 970 cm^{-1} que confirman la presencia del PS y la interacción molecular entre la fracción inorgánica (SiO_2) y la fracción orgánica (PS), respectivamente.

5. AGRADECIMIENTOS

Al IIM-U.M.S.N.H. por facilitar el equipo necesario en la caracterización a través del arreglo experimental por el método del Disco de Lee y al CINVESTAV-Querétaro por el apoyo en la caracterización a través de la FT-IR.

6. REFERENCIAS

[1] Energy Conservation Promotion Act B.E. 2535, Department of Energy Development and Promotion (DEDP), Ministry of Science, Technology and Environment (MOSTE), Bangkok.

[2] M. Rubin, K. Von Rottkay, Windows Optics Solar Energy 62 (1998) 149-161.

[3] Sharp K. G., Michalczyk MJ. J Sol-Gel Sci Technol 1997; 8:541.

[4] Forrest, J. A.; Rowat, A. C.; Polymer Sci Part B: Polym Phys 1996, 34, 3009.

[5] Karim A., Kumar S. Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films, Singapore: World Scientific; 200.

[6] Soles, C. L.; Douglas, J. F. Macromolecules 2004, 37, 2890.

[7] N. Hinojosa. Obtención y caracterización de materiales híbridos a base de quitosano-SiO_2. Diciembre 2006. Tesis de Maestría. U.M.S.N.H.

[8] S. R. Vásquez, et al. Synthesis and characterization of ethyl acrylate-methyl acrylate oligomers with a hidroxyl end group, International Journal of Polymer, 2002.

[9] O. Gutiérrez, Síntesis y estudio de estructuras inorgánicas-orgánicas a base de SiO_2-PS obtenidas por el proceso sol-gel. Agosto 2007. Tesis de Maestría. U.M.S.N.H.

[10] G. Odian, Principles of Polymerization, Fourth Edition, Wiley-Interscience.