



JORNADAS DE DESARROLLO E INNOVACION

OCTUBRE 2000

Materiales

Precompetitivo

Desarrollo Tecnológico

Curado de resinas poliéster con solución de estireno y silsesquioxanos

Patricia Eisenberg (1) Juan C. Lucas (1), Roberto J.J. Williams (2).

(1) CITIP, INTI e INDEMAT, UNSAM: e-mail citip@inti.gov.ar.
(2) INTEMA, Universidad de Mar del Plata, CONICET J

INTRODUCCION



Figura 1

Los polisilsesquioxanos (SSQO) son compuestos obtenidos por reacción de condensación hidrolítica de monómeros organosilicio trifuncionales (RSiX₃). El término polisilsesquioxano describe estructuras de oligómeros poliédricos totalmente condensados ([RSiO_{1.5}]_n, con n= número entero par), y estructuras abiertas, productos de reacción parcialmente condensados ([RSiO_{1.5-x}(OH)_{2x}]_n). Si R contiene grupos funcionales polimerizables, materiales híbridos orgánico-inorgánicos pueden ser obtenidos.

En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización de un material híbrido derivado de la condensación hidrolítica del (3-metacrilopropil)trimetoxisilano (Figura 1), seguida de la reacción de copolimerización del SSQO funcionalizado con grupos vinilo, con estireno y una formulación de estireno - resina poliéster insaturada.

SILSESQUIOXANO (SSQO)

REACCIÓN DE CONDENSACIÓN HIDROLÍTICA

La síntesis del silsesquioxano (SSQO) funcionalizado con grupos metacrílicos fue realizada por reacción de condensación hidrolítica de (3-metacrilopropil)trimetoxisilano (Dow-Corning Z-6030). La reacción se llevó a cabo utilizando ácido fórmico 98-100%, a 50°C, durante 2 días. El mecanismo de reacción propuesto por Sharp se muestra en la Figura 2.

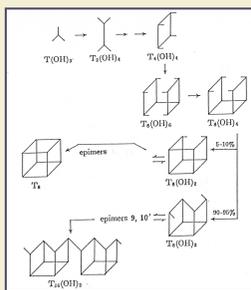
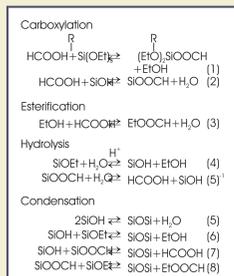


Figura 3

Estructuras condensadas propuestas por Brown para la policondensación de fenilsilanotriol.

CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN POR SEC

La distribución de masas molares de los productos de la reacción de condensación hidrolítica fue analizada por cromatografía por exclusión (SEC) (Shimatzu GPC 80, detector índice de refracción, THF 1 ml/min, curva de calibración de masa molares empleando estándares de poliestireno.) (Figura 4).

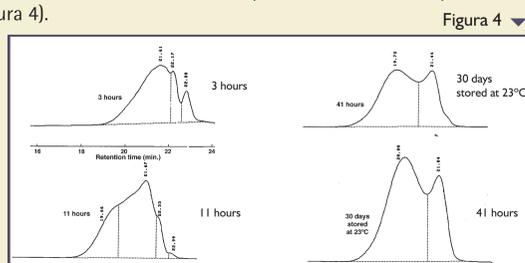


Figura 4

Al cabo de 2 días de reacción a 50°C se obtuvo una distribución bimodal. El primer pico cromatográfico fue asignado a especies que contienen alrededor de 8 átomos de Si (n= 8): T₈(OH)_m. El segundo pico cromatográfico presenta una masa molar el doble de la correspondiente al primer pico. Se asignó entonces a especies centradas alrededor de n=16: T₁₆(OH)_m. Una de las estructuras posibles se muestra en la Figura 5.

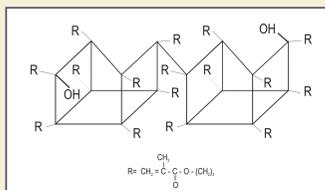


Figura 5

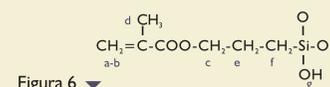
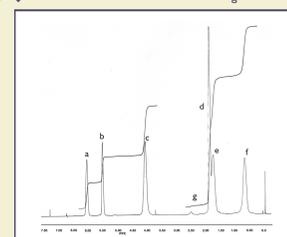


Figura 6



ESPECTRO RMN

²⁹Si NMR Bruker AM 500, SF=99,36; acetone D

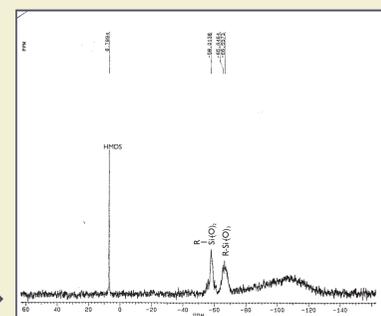


Figura 7

La Figura 6 muestra el espectro ¹H RMN del SSQO funcionalizado. Las señales corresponden al grupo funcional R. Puede observarse un ensanchamiento de las bandas, indicativo de la presencia de especies de alto peso molecular funcionalizadas. A 2.53 y 2.20 ppm, se observa la presencia de dos picos minoritarios, asignados a HO-Si, no involucrados en interacciones puente hidrógeno con otros grupos silanoles. La fracción de protones asociada corresponde a 0.16 SiOH/Si. Esto implica que 16% de los átomos de Si iniciales se encuentran unidos a grupos hidroxilos, mientras que el 84% restante forman parte de estructuras condensadas. La Figura 7 muestra el espectro ²⁹Si RMN (Bruker AM 500), realizado en acetona deuterada.

SSQO - MODIFICADOS

SSQO ESTIRENO

CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

El material polimérico fue obtenido por copolimerización vía radicales libres del grupo metacrílico (R), presente en el SSQO, con estireno (S) (10-90% p/p). La reacción de copolimerización fue seguida por DSC (Mettler TA 23000, DSC-20, 10°C/min), utilizando peróxido de benzoilo como iniciador (2%).

El calor de reacción (Figura 8) para formulaciones con valores superiores al 60% de estireno (2.56 equivalentes de grupos vinilo) fue constante e igual al valor publicado para la homopolimerización de estireno (68.5-73 kJ/mol). Se puede concluir entonces, que la reacción entre las insaturaciones de estireno y el grupo vinilo del sustituyente R en el SSQO, alcanza durante la corrida por DSC, conversión total. Para formulaciones conteniendo valores inferiores al 60% de estireno, el valor del calor de reacción disminuye, no alcanzándose la conversión total, probablemente debido restricciones topológicas o vitrificación del sistema.

TMA

La temperatura de transición vítrea (Tg) del material híbrido obtenido fue determinada por TMA (Mettler TMA-40, modo dinámico, fuerza estática 0.02 N, fuerza dinámica 0.01 N, 10°C/min).

El valor de Tg para el estireno puro es 100°C y aumenta hasta 140°C para formulaciones conteniendo 60% de estireno. Las muestras conteniendo cantidades inferiores de estireno no mostraron ninguna transición térmica (Tg) hasta 300°C (Figura 9).

TGA

El análisis termogravimétrico (TGA, Mettler TG50) se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, a 10°C/min, hasta 800°C. A esta temperatura el nitrógeno fue reemplazado por oxígeno, hasta 900°C, obteniéndose de esta manera el porcentaje de SiO₂ residual. Los resultados obtenidos indican que la temperatura de descomposición aumenta de 418°C para muestras conteniendo 80% de estireno, a 431°C para muestras conteniendo 10% de estireno.

El rendimiento cerámico en SiO₂ (en oxígeno a 900°C) obtenido para las formulaciones estudiadas, se corresponde con el valor teórico, dentro del error experimental. (Figura 10).

Figura 10

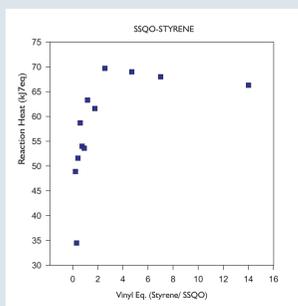
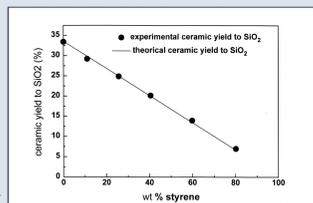


Figura 8

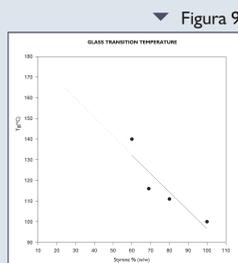


Figura 9

PROPIEDADES MECÁNICAS

Dureza Barcol

La dureza Barcol fue determinada sobre probetas de 100x100x2 mm, utilizando un durómetro Barcol portátil (Barber-Colman, modelo GYZJ 934.1). Se observó un aumento importante en la dureza al disminuir el contenido de estireno en la formulación (Figura 11).

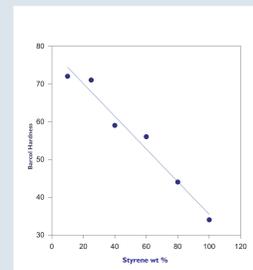


Figura 11

SSQO-RESINA POLIÉSTER INSATURADA

Se prepararon formulaciones de SSQO funcionalizado con una resina poliéster insaturada comercial (US). La misma fue caracterizada por ¹H RMN, obteniéndose la siguiente composición: anhídrido ftálico= 25 moles; anhídrido maléico= 75 moles y propilenglicol= 100 moles. La masa calculada de US por mol de insaturación fue 285.7 g.

Se realizó el análisis dinámico termo-mecánico (DMTA IV, Rheometric Scientific) en modo single cantilever, a 3°C/min, 1Hz, 0.1% de deformación, sobre probetas obtenidas a partir de placas curadas del material.

Los materiales resultantes mostraron una variación significativa en sus propiedades mecánico-dinámicas, dependiendo del contenido de SSQO en la formulación (Figura 12).

Se observó un incremento significativo en Tg y módulo elástico en estado goma, para formulaciones de bajo y medio contenido de SSQO. En el caso de altas fracciones máxicas de SSQO (43.5 %) el comportamiento mecánico-dinámico puede explicarse asumiendo que el sistema se separó en fases durante el proceso de curado: una fase rica en UP/S presumiblemente dispersa en otra fase compuesta por SSQO/S. La fase UP/S presentó el comienzo de disminución del módulo elástico (asociado a la transición vítrea, Tg) alrededor de 125°C, mientras que la fase SSQO/S no devitrificó hasta la temperatura de descomposición.

Dada la presencia de grupos polares silanoles (SiOH) en la molécula de SSQO, las formulaciones de UP/S modificadas con el SSQO funcionalizado pueden ser convenientemente utilizadas en sistemas conteniendo refuerzos inorgánicos como sílica o fibra de vidrio, mejorando así la interacción a través de uniones covalentes entre matriz y refuerzo (UP/S/SSQO-Si-OH---HO-Si-refuerzo).

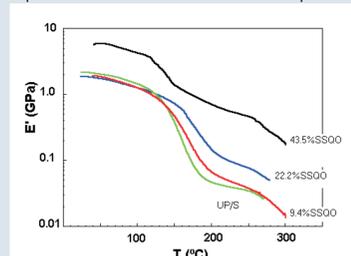


Figura 12

CONCLUSIONES

- El procedimiento seleccionado para la síntesis de SSQO funcionalizado (ácido fórmico en masa, 50°C) da lugar a productos de alta estabilidad y libres de contaminación. A través del análisis por espectroscopia de resonancia magnética nuclear no se detectó presencia de restos de catalizador o subproductos de reacción. El análisis cromatográfico (SEC) de los productos de reacción mostró una distribución bimodal, asignada a especies T₈(OH)_m y sus productos de condensación.
- Los materiales poliméricos obtenidos de la copolimerización de los grupos vinilo del SSQO funcionalizado con estireno mostraron en aumento significativo en la temperatura de transición vítrea (Tg), estabilidad térmica y dureza Barcol, al aumentar el contenido de SSQO.
- Los materiales obtenidos por terpolimerización de SSQO, UP y S mostraron un comportamiento dinámico-termo-mecánico distintivo en función del contenido de SSQO. En formulaciones de bajo contenido en SSQO, se observó un aumento en Tg y en el módulo elástico en estado goma, al aumentar el contenido de SSQO. A partir de un valor crítico de SSQO se observa un proceso de separación de fases, evidenciado por un valor de Tg cercana al correspondiente al sistema puro UP/S, y un aumento en el módulo elástico al aumentar la temperatura.