

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS DE γ -ALÚMINA Y POLIMETILMETACRILATO

C. De la Cruz, L. G. Fernández y M. P. Sánchez

Departamento de Química, Universidad Nacional del Comahue, ARGENTINA.

E-mail: fernanlg@yahoo.com

RESUMEN

Debido a la trascendencia tecnológica de los materiales nanocompuestos, estamos orientados en su síntesis para generar membranas mixtas para su aplicación en la separación de gases y líquidos. Para mejorar la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, es necesario lograr interacciones específicas en la interfase del componente orgánico o inorgánico, lo cual puede lograrse modificando la superficie de las partículas con sitios activos específicos. En este trabajo se presenta la síntesis y la caracterización de una nanopartícula híbrida resultante de la funcionalización de nanopartículas de γ -alúmina de 45-50 nm de diámetro promedio con polimetilmetacrilato (PMMA).

Para lograr este objetivo debe anclarse previamente un componente a la superficie de la nanopartícula que contenga el grupo metacrilato. Como componente de anclaje se utilizó el metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo silano (TMSPMA) dando lugar a una nanopartícula funcionalizada (Al-TMSPMA) que permite la posterior polimerización.

Fueron investigadas dos rutas de polimerización vía radicales libres, generando el PMMA in situ (polimerización desde la superficie) y el injerto del polímero vivo (polimerización hacia la superficie) para dar lugar al material híbrido γ -alúmina-PMMA.

Espectroscopia infrarroja (IR) permitió identificar diferencias espectrales en las nanopartículas modificadas. Determinación de los diámetros hidrodinámicos y análisis de estabilidad en solventes de diferente polaridad permitió comprobar que existen diferencias en el comportamiento de las partículas híbridas dependiendo de la ruta de polimerización, la cual no impacta sobre el comportamiento eléctrico.

Tópico 5: Materiales Compuestos

Palabras clave: nanopartícula, γ -alúmina, PMMA.

1. INTRODUCCIÓN

Un nanocompuesto es un material sólido multifásico, en el que una fase tiene al menos una dimensión de tamaño menor a 100 nm. Los nanocompuestos más difundidos están formados por una matriz orgánica (usualmente un polímero) y una fase inorgánica dispersa en forma de partículas de dimensiones nanométricas, homogéneamente distribuidas. Debido a esta especial configuración, los nanocompuestos poliméricos tienen cualidades diferentes a las de los polímeros que los forman, sin el agregado de nanopartículas de relleno. Sólo basta agregar 3 a 6% en peso de nanopartículas [1] para mejorar la resistencia mecánica, la resistencia a la abrasión y la resistencia térmica de un polímero. También es posible modificar las propiedades ópticas, la permeabilidad de gases, resistencia al fuego, biodegradabilidad, etcétera.

Estas mejoras de las propiedades de los polímeros, hacen que los nanocompuestos encuentren nuevos usos en distintos campos, como la industria automotriz, fabricación de embalajes con buena transparencia y excelentes propiedades de barrera, construcción, recubrimientos resistentes a la abrasión, adhesivos, selladores, membranas de permeación de gases, medicina, catálisis, etcétera [1, 2,3].

Sin embargo, es un desafío lograr una adecuada dispersión de las nanopartículas inorgánicas en un polímero, ya que hay una pobre interacción entre los componentes orgánico e inorgánico y las partículas tienden a aglutinarse, formando agregados de tamaño micrométrico en la matriz polimérica. Para solucionar este problema, una posibilidad es la modificación química superficial de las partículas, de manera que éstas resulten más afines al polímero.

La modificación buscada puede lograrse por el injerto de materia orgánica en la superficie de las nanopartículas. Se ha probado que la dispersión de partículas inorgánicas ultrafinas en solventes orgánicos o matrices poliméricas puede ser mejorada por el injerto de surfactantes en su superficie, pero la unión no es lo suficientemente fuerte para mantener la estabilidad del nanocompuesto [4]. Una mejor opción es aprovechar que las partículas de alúmina, sílice o circonio tienen grupos oxhidrilos disponibles en su superficie, los que pueden ser empleados como sitios activos para lograr el injerto químico de trialcoxisilanos (usualmente trimetoxisilanos o trietoxisilanos) o triclorosilanos.

Los silanos son injertados a través de un proceso químico conocido como silanización. Durante la silanización, los silanos se unen a los sitios activos de las partículas inorgánicas mediante uno o más de sus grupos alcóxido o cloro (grupos de anclaje), quedando unidos mediante un enlace covalente y dejando un grupo funcional orgánico expuesto.

Como el objetivo de este trabajo es mejorar la compatibilidad de nanopartículas de óxido de aluminio (γ -alúmina) con un polímero, para poder posteriormente sintetizar membranas mixtas para separar gases y líquidos, éstas fueron silanizadas con metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (TMSPMA), como muestra la Figura 1. Este silano deja expuesto un grupo funcional metacrilato, el cual permite injertar cadenas de polimetilmetacrilato (PMMA) en una etapa posterior. De esta manera, se mejora la compatibilidad entre las partículas y los polímeros o solventes orgánicos.

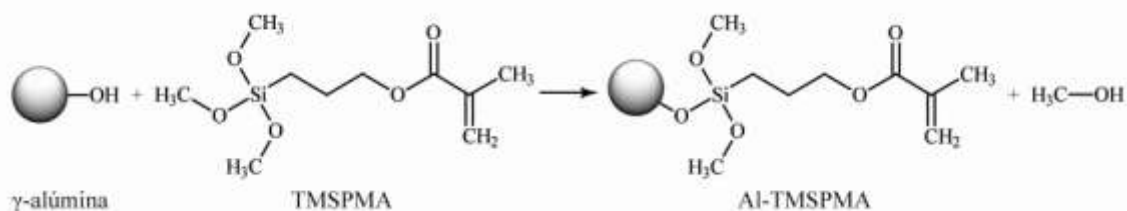


Figura 1. Reacción de silanización de γ -alúmina con TMSPMA.

Se investigó la polimerización de las nanopartículas funcionalizadas (Al-TMSPMA) con PMMA mediante dos rutas de síntesis vía radicales libres: (1) polimerización desde la superficie, generando el PMMA *in situ* y (2) polimerización hacia la superficie, en la que se injerta el polímero vivo. En ambas rutas se utilizó el monómero metilmetacrilato (MMA) y la reacción fue iniciada con peróxido de benzoilo (BPO). Las Figuras 2 y 3 muestran dichas rutas de síntesis. A los productos obtenidos se los denominó Al-PI y Al-IP para la polimerización desde y hacia la superficie, respectivamente.

Se modificaron nanopartículas de óxido de aluminio (Sigma-Aldrich, CAS 1344-28-1), las cuales son de diámetro inferior a 50 nm (BET), según informa el fabricante. En una primera etapa, fueron modificadas por injerto de metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (Aldrich, CAS 2530-85-0), dando origen al producto denominado Al-TMSPMA. Como solvente de reacción se utilizó una mezcla de isómeros de xileno (Fluka 95690). La silanización se llevó a cabo en un reactor a 140°C, durante 6 horas, con agitación. El producto de reacción fue lavado varias veces con acetona, para eliminar restos de silano y metanol, que es el subproducto de la reacción. Luego, las partículas fueron secadas en superficie extendida, a temperatura ambiente.

Posteriormente, las partículas de Al-TMSPMA fueron polimerizadas con PMMA. Los reactivos utilizados fueron el monómero MMA (Aldrich, CAS 80-62-6) y peróxido de benzoilo (Cicarelli, CAS 94-36-0) como catalizador. Como solvente de reacción se utilizó tolueno (Dewar, CAS 108-88-3). Para la polimerización desde la superficie, una mezcla de Al-TMSPMA, MMA y BPO en tolueno se dejó reaccionar durante 3 horas a 80°C, con agitación, obteniéndose Al-PI. Para la polimerización hacia la superficie se requirieron dos etapas: (1) se sintetizó PMMA colocando el monómero y el iniciador en tolueno en un reactor a 80°C durante 3 horas y (2) a la solución de PMMA obtenida se le agregó Al-TMSPMA y BPO y se agitó la mezcla a 80°C durante 3 horas para permitir la formación de Al-IP. Ambos productos fueron lavados con acetona y se los secó a temperatura ambiente en superficie extendida.

Las muestras de nanopartículas de alúmina no modificada, Al-TMSPMA, Al-PI y Al-IP fueron analizadas por espectroscopia infrarroja (IR), con el objeto de identificar grupos funcionales y estructuras químicas presentes, empleando un Espectrofotómetro IR Back 500 (técnica de pastillas de KBr).

Ángulos de contacto utilizando el método de deposición de gota fueron estimados utilizando una cámara digital y el software libre MBRuler, con el fin de estudiar de manera cualitativa si existe cambio en el comportamiento hidrofílico de las nanopartículas luego de las modificaciones químicas.

El comportamiento eléctrico de las nanopartículas (alúmina no funcionalizada, Al-TMSPMA, Al-PI y Al-IP) fue analizado en suspensiones acuosas a baja concentración a través de mediciones de potencial zeta (ζ) a distinto pH, sin control de fuerza iónica.

Las mediciones fueron realizadas con un equipo ZetaMaster de Malvern Instrument. Este dispositivo determina la movilidad electroforética de las partículas en movimiento debido a un campo eléctrico de alta frecuencia. Para ello analiza el corrimiento Doppler de la luz láser dispersada por las partículas. La movilidad se relaciona con el potencial Zeta mediante la ecuación de Smoluchowsky. El protocolo experimental para la medición del potencial zeta consiste en dispersar las partículas en el medio de dispersión (acuoso) por ultrasonido y ajustar el pH al valor de 2 con HCl. La variación de pH a condiciones básicas (hasta pH= 11) fue realizado por la adición de NaOH sin volver a dispersar por ultrasonidos. Las nanopartículas fueron suspendidas con un equipo de ultrasonido Ultrasonic Cleaner Testlab y los pH medidos con un Meter Denver Instrument.

El diámetro hidrodinámico de alúmina virgen, Al-PI y Al-IP suspendidas en distintos solventes fue medido por dispersión dinámica de luz (DLS). Para ello se empleó un equipo Malvern ZetaSizer 3000. Las partículas fueron suspendidas en agua, acetona y tolueno, a baja concentración, mediante agitación. Como la técnica requiere suspensiones muy estables para obtener resultados confiables, se recurrió al ultrasonido en los casos que no fue posible lograr dicha estabilidad por agitación.

Para estudiar la velocidad de sedimentación de las nanopartículas de alúmina no funcionalizada, Al-PI y Al-IP, se prepararon suspensiones con una concentración de sólido de 2 g/L en agua y tolueno. Las suspensiones fueron agitadas y sometidas a ultrasonido durante 3 minutos para asegurar una dispersión homogénea de las partículas. Luego se las dejó sedimentar. Para cuantificar la cantidad de partículas en suspensión, se hicieron medidas de turbidez de las suspensiones al

inicio de cada ensayo y a intervalos de tiempo adecuados, con el fin de poder trazar las curvas de sedimentación en función del tiempo. Para medir la turbidez se utilizó un espectrofotómetro UV/visible Macherey-Nagel Nanocolor, el cual dispone de una función para ser usado como turbidímetro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Diámetro hidrodinámico por DLS

Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 1. Puede notarse que la alúmina no funcionalizada forma agregados en todos los solventes, ya que los diámetros hidrodinámicos (Dp) son mayores a los diámetros de las partículas informados por el fabricante. El tamaño de los agregados aumenta con el carácter no polar de los solventes, ya que las partículas son muy hidrofílicas. El Dp aumenta un orden de magnitud en el solvente tolueno con respecto al agua.

Por otro lado, las partículas modificadas por las dos rutas químicas son estables tanto en los solventes polares como apolares. Si bien, el PMMA es organofílico lo cual explica la afinidad por los solventes apolares, la presencia de grupos carbonilos permite formar puentes de hidrógeno con los solventes polares, y de esta manera ampliar la estabilidad a diferentes solventes, con respecto a la nanopartícula no funcionalizada.

La Tabla 1 muestra que sistemáticamente para los solventes seleccionados en este trabajo, el Dp resulta mayor para el sistema Al-IP que para el Al-PI. Si bien, ninguna de las técnicas aquí presentadas puede demostrarlo, es conocido el hecho que la polimerización desde la superficie da como resultado un polímero de menor índice de polidispersidad y mayor eficiencia de reacción con los grupos vinilos anclados a la superficie. Este fenómeno ha sido estudiado para la polimerización de polivinilpirrolidona sobre obleas de silicio con técnicas de microscopía de fuerza atómica (AFM) [5] y podría explicar el comportamiento observado.

Tabla 1: Diámetro hidrodinámico de alúmina, Al-PI y Al-IP en distintos solventes, medidos por DLS.

Muestra	Dp (nm)	Solvente
Alúmina	216,1 ± 0,9	Agua
Alúmina	342,9 ± 2,0	Acetona
Alúmina	1882,8 ± 20,0	Tolueno
Al-PI	301,4 ± 3,2	Agua
Al-PI	234,1 ± 1,8	Acetona
Al-PI	399,4 ± 25,2	Tolueno
Al-IP	350,2 ± 2,5	Agua
Al-IP	283,4 ± 2,2	Acetona
Al-IP	443,2 ± 12,8	Tolueno

3.2. Análisis Superficial de la modificación Química

La Figura 4 presenta los espectros IR de la alúmina y sus posteriores modificaciones. El espectro de la partícula sin modificar muestra una banda ancha a 3400-3500 cm⁻¹, debido a las vibraciones de estiramiento de grupos OH o de agua presente en la muestra. En el número de onda 1666 cm⁻¹ se aprecia una banda característica de la deformación de grupos OH de moléculas de agua adsorbida. La banda correspondiente al número de onda 1440 cm⁻¹ podría ser atribuido a grupos OH de la alúmina. Así, el espectro IR confirma la presencia de los sitios activos OH y la presencia de agua adsorbida, aspectos importantes a la hora de intentar modificarlas por silanización.

El espectro IR de las partículas Al-TMSPMA, muestra diferencias espectrales en los números de onda 2945 y 2974 cm^{-1} , atribuibles a la presencia del grupo vinilo en las partículas. El mínimo de transmitancia a 2874 cm^{-1} es característico de las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H de los grupos CH_2 y CH_3 del TMSPMA. Por último, a 1741 y 1300 cm^{-1} se observa una nueva diferencia espectral debido a las vibraciones de estiramiento de los grupos C=O y C-O-C del silano, respectivamente. Es importante notar que la intensidad del pico a 1400 cm^{-1} disminuyó en forma apreciable luego de la silanización, probablemente como consecuencia de la desaparición de grupos OH de la alúmina durante la etapa de condensación del silano que ocurre en la reacción de silanización.

Los espectros IR de Al-PI y Al-IP son muy similares a los de Al-TMSPMA, observándose los mismos picos característicos. Esto se debe a que el PMMA y el TMSPMA tienen grupos funcionales orgánicos similares, que producen las mismas bandas de absorbancia en IR. Sin embargo, puede apreciarse que el pico a 1745 cm^{-1} , atribuible a los grupos C=O, es más intenso en Al-PI y Al-IP que en Al-TMSPMA. La causa de este cambio podría ser explicada por la mayor presencia de grupos C=O en el polímero. Lo mismo ocurre con los picos del grupo C-O-C a 1283-1300 cm^{-1} .

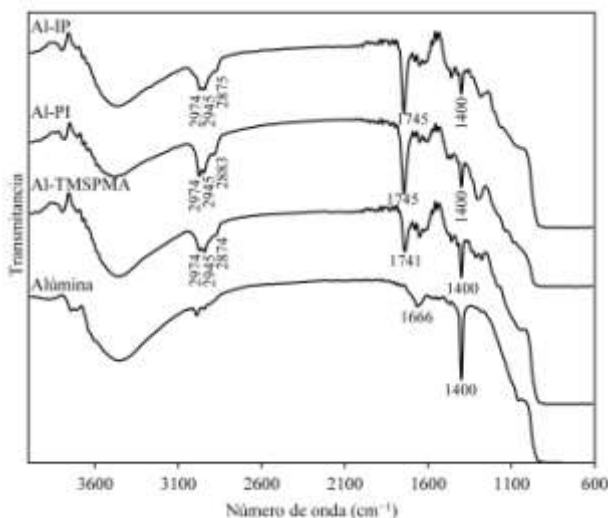


Figura 4. Espectros IR de alúmina, Al-TMSPMA, Al-PI y Al-IP.

3.3. Potencial zeta

Los grupos hidroxilos sobre la superficie de óxidos anfóteros como en el caso de la alúmina, pueden protonarse o desprotonarse dependiendo del pH del medio de dispersión. Los potenciales zeta a pH ácidos resulta muy alto y positivo (Figura 5), indicando que la repulsión electroestática que aparece en la superficie hidratada (cargada) de las nanopartículas en solución ácida domina el potencial inter-partícula. El valor del potencial zeta da idea de la cantidad de hidroxilos disponibles en la superficie. En caso que el óxido se encuentre a pH básico se desprotona y la solución consume estos protones convirtiéndose en más ácida. En el rango de pH básico, como era de esperar, el potencial zeta se hace negativo (Figura 5). Esta partícula presenta un punto isoelectrico a $\text{pH} \approx 7$.

Las partículas híbridas no presentan punto isoelectrico (Figura 5), sino que el potencial zeta es negativo en todo el rango de pH analizado. Además, el comportamiento es similar para las dos rutas de polimerización. Esto indica que efectivamente los hidroxilos de la alúmina han sido apantallados por el polímero, el cual se encuentra ionizado.

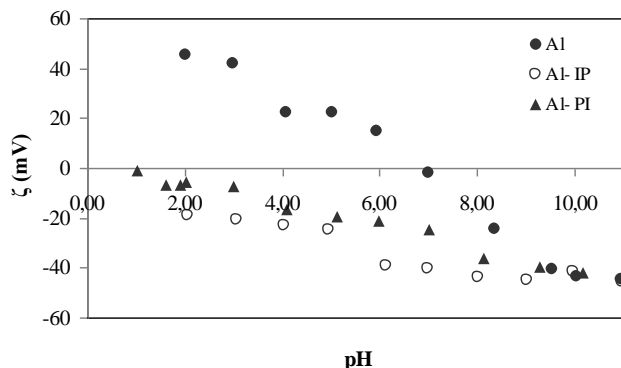


Figura 5. Potencial ζ de alúmina, Al-PI y Al-IP en función del pH.

3.4. Análisis de Estabilidad de los sistemas coloidales

La Figura 6 presenta el comportamiento en suspensión de los distintos sistemas en agua. Las partículas no funcionalizadas presentan estabilidad electroestática, permaneciendo suspendidas. Por otro lado, si bien los grupos carbonilos del PMMA permiten estabilizar al sistema un período adecuado para medir su tamaño, el carácter organofílico predomina en periodos más largos y las partículas híbridas sedimentan por la acción de fuerzas hidrofóbicas interpartículas, produciendo agregados de gran tamaño. La menor velocidad de sedimentación de Al-IP con respecto a Al-PI podría deberse a un mecanismo de estabilización estérica para el primer sistema, debido al mayor diámetro hidrodinámico.

Puede notarse en la Figura 7 que el comportamiento de sedimentación en tolueno se invierte. Las partículas no funcionalizadas son incapaces de mantenerse en suspensión debido a que no presentan afinidad por el solvente apolar, mientras que las híbridas presentan gran estabilidad independientemente de la ruta de polimerización.

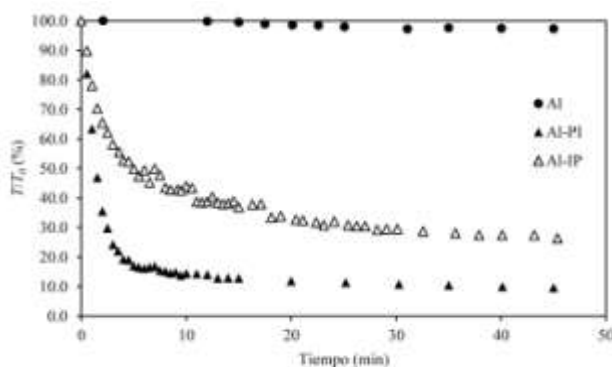


Figura 6. Curvas de sedimentación de alúmina(Al), Al-PI y Al-IP en agua.

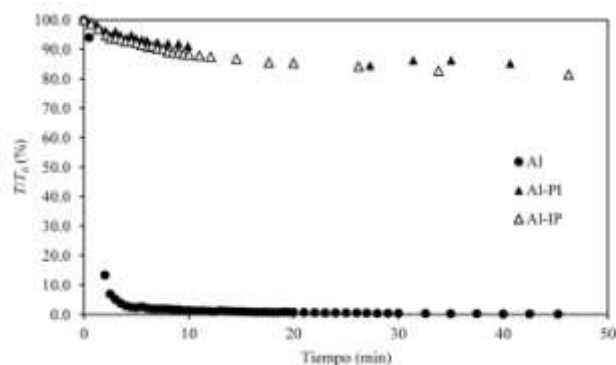


Figura 7. Curvas de sedimentación de alúmina (Al), Al-PI y Al-IP en tolueno.

Se investigó el comportamiento de las muestras de nanopartículas ya sedimentadas cuando son redispersadas. Para ello se las redispersó por agitación y ultrasonido durante 3 minutos y se estudió nuevamente la sedimentación. Todas las muestras mantuvieron el comportamiento observado durante la primera sedimentación, indicando procesos reversibles. Puede inferirse que las partículas se aglomeran físicamente durante la sedimentación, pero no se forman enlaces fuertes entre ellas.

4. CONCLUSIONES

Los dos procesos de síntesis investigados parecen efectivos para la obtención nanopartículas híbridas, conformadas por una nanopartícula de alúmina con PMMA injertado en forma covalente. Existen cambios en las propiedades interfaciales por la incorporación de diferentes grupos químicos. La estabilidad de cada sistema en solventes de distinta polaridad nos permitirá tomar decisiones en la siguiente etapa de aplicación, la síntesis de membranas mixtas.

REFERENCIAS

1. H. A. Patel, R. S. Somani, H. C. Bajaj y R. V. Jasra, Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment; *Bulletin of Materials Science*, Vol. 29 (2006), p. 133-145.
2. F. Bauer, H.J Gläsel, E. Hartmann, H. Langguth, R.Hinterwaldner, Functionalized inorganic/organic nanocomposites as new basic raw materials for adhesives and sealants Part 2; *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 26 (2006), p. 567-570.
3. F. Bauer, Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance; *Progress in Organic Coatings*, Vol. 47 (2003), p. 147-153.
4. Hongyan Li, Yan Yan, Biun Liu, Wei Chen, Shotian Chen, Studies of surface functional modification of nanosized α -alumina; *Powder Technology*, Vol. 178 (2007), p. 203-207.
5. L. Fernández, C. Soria, M. Sánchez, G. Pérez, L. Palacio, P. Prádanos, A. Hernández, Estudio del proceso de injerto de PVP sobre una superficie plana de silicio mediante AFM y ángulo de contacto, XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Química. V Congreso de Ingeniería Química. Páginas: 1-20. ISSN: 1850 3519 y 18593535. Octubre (2006). Argentina.