



Síntesis y Caracterización de Polímeros Porosos basados en Composites de Silica Gel y Alcohol Furfurílico

C. León¹, E. Reguera^{1,2} y Ricardo Martínez²

¹Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, Legaria 694. Colonia Irrigación, 11500 México D. F.

²Universidad de La Habana, Lab. Polímeros, IMRE, Habana 10400, Cuba

Resumen

Se llevó a cabo la síntesis de composites de silica gel (SG) y alcohol furfurílico (FA) utilizando ácido trifluoroacético (TFA) como catalizador bajo distintas condiciones de reacción.

Así mismo se llevó a cabo la caracterización de los composites por termogravimetría y la determinación de las áreas superficiales de los composites y con ello el cálculo del espesor promedio de la capa de polímero que cubre la superficie de la SG.

Se presenta un análisis de la influencia de las distintas condiciones de reacción para obtener composites con %PoliAF distintos y los espesores promedios obtenidos.

Introducción

Los polímeros furfurílicos derivados del alcohol furfurílico (FA), por su parte, son los más importantes de la serie furánica, ya que poseen una amplia gama de usos tecnológicos, en la producción de materiales resistentes a la corrosión, en la producción de composites y éstos últimos se han estudiado como adsorbentes de contaminantes del agua y en lo que respecta a estudios de adsorción y/o separación de gases, será esta aplicación donde se incursionará en el Proyecto de Tesis.

La literatura ha reportado que el mecanismo de polimerización se lleva a cabo en dos etapas. En la primera el grupo metilol se condensa con un hidrógeno del C5 y se forman cadenas lineales predominantemente.

El mecanismo de la segunda etapa no está claro aún. Un punto de vista es que el grupo metileno de una cadena lineal y el metilol terminal de otro produce ramificaciones, seguidas de una reticulación final del producto. Un enfoque más reciente, indica que la ramificación se lleva a cabo por la interacción del grupo metilol terminal con los enlaces de vinilo de las cadenas policonjugadas responsables del color de la resina.

Han demostrado que la policondensación ocurre tanto homogéneamente en el solvente como heterogéneamente en la superficie del sólido, es decir sobre la silica gel (SG). Como producto final, se obtiene un polímero reticulado sobre la superficie de la SG, el cual es unido al sólido por enlaces Si-O-C.

Procedimiento Experimental

Para preparar los composites se destiló previamente el alcohol furfurílico (FA) al vacío y se utilizaron dos tipos de silica gel (SG) diferentes: Merck 60 de 70 a 230 Mesh y Fluka de 220 a

440 Mesh.

Una solución de 4.5 ml de FA en 25 ml de DCE se agregó a 5 gr de SG previamente activada por calentamiento a 150°C durante 5 h bajo vacío. La mezcla fue acidificada con 0.5 ml de TFA en 25 ml de DCE y después de una agitación durante varios minutos, se dejó reposar la reacción durante aproximadamente 23 hr.

La polimerización fue detenida mediante la separación del composite del líquido sobrenadante por filtración. El composite fue lavado con THF, se filtraron, se extrajeron en un Soxhlet con el mismo solvente y se secaron al vacío durante 8 hr a 100°C aproximadamente.

Análisis térmico

Las mediciones de TGA fueron desarrolladas en una termobalanza Q5000 a una velocidad de calentamiento de 20°C/min para determinar el porcentaje de polímero injertado sobre la superficie de la SG. Alrededor de 12 mg de cada muestra, se calcinó bajo atmósfera de N₂ hasta 1000°C, temperatura a la cual se garantiza la eliminación total de material orgánico. Para comparar con datos de la literatura el porcentaje del polímero injertado, %PoliAF, fue calculado por la Ec.1 y PG por la Ec.2

$$\% \text{PoliAF} = \frac{\text{masa perdida en la 2da. y 3ra. descomposición}}{\text{masa del composite}} \times 100 \dots (1)$$

$$\text{PG} = \frac{(\text{masa poliAF})}{\text{masa SG}} \times 100 = \frac{m(\text{EXO}_1 + \text{EXO}_2)}{\text{masa SG}} \dots (2)$$

Determinación del área superficial específica

Las áreas superficiales de los composites fueron calculadas de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ realizadas en un Micromeritics ASAP-2050. Las muestras secas fueron desgasificadas durante 8 horas a 100°C previamente al análisis. Las áreas superficiales fueron estimadas de acuerdo al modelo de BET.

Resultados

El grado de polimerización en la superficie de la SG, es decir, la reacción de injerto que conduce al composite depende de la relación de las concentraciones de FA a ácido. Un valor máximo, según lo reportado, se alcanza a una relación de concentración alrededor de 7,5 mol/mol, ya que a una concentración mayor de ácido, la reacción en solución cobra importancia, mientras que a una concentración mayor de FA



disminuye el injerto debido a la inaccesibilidad de la superficie del polímero cubierto al monómero. Como se muestra en la **Tabla 1**, el CAF-1 no se obtuvo dado que se utilizó menor cantidad de ácido, mientras que el CAF-9 se obtuvo con un valor menor de %PoliAF con respecto al CAF-6 ya que la relación molar FA/TFA es menor en el primero y la SG utilizada para éste fue distinta cuyo tamaño de partícula es más uniforme.

Así mismo, de acuerdo con la literatura, si la relación de concentración $[FA] / [sílice]$ es menor que 0,28, la polimerización sólo se lleva a cabo en la superficie del sólido. El polímero no se precipita en la fase líquida homogénea.

Tabla 1. Condiciones de reacción empleadas para la síntesis de los composites de FA y %PoliAF obtenidos.

Exp.	Tipo SG	Masa SG g	FA/SG mol/g	TFA mol	FA/TFA mol/mol	% PoliAF
CAF-1	MERCK	10	0.01	0.00653	15.38	NO
CAF-6	MERCK	5	0.01	0.00653	7.97	20.71
CAF-7	MERCK	5	0.01	0.00653	7.97	8.18
CAF-9	FLUKA	5	0.007	0.00653	5.31	18.55

Se determinaron las áreas superficiales de los composites y de las SG utilizadas de acuerdo al modelo de BET como se muestra en la **Fig.1**, en donde se observa una disminución del área superficial de los composites con respecto a la de las SG originales debido a que cuando las partículas de SG son recubiertas por el polímero, el tamaño de partícula promedio crece como consecuencia del aumento de secuencias ramificadas en el polímero y con ello, la cantidad adsorbida en el material modificado disminuye.

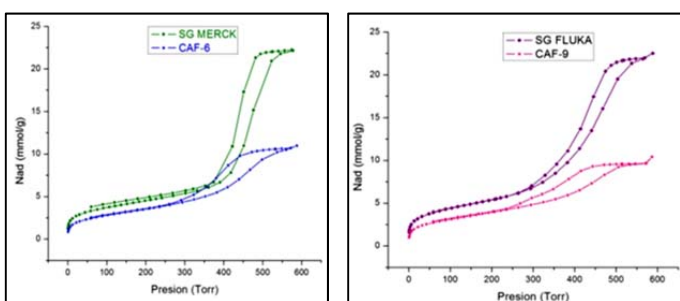


Figura 1. Áreas superficiales específicas determinadas de acuerdo al modelo de BET.

Partiendo del análisis termogravimétrico y de la determinación del área superficial tanto de los composites obtenidos como de la SG utilizada, se calculó el espesor promedio de la capa de polímero que cubre la superficie de la SG.

Según lo reportado en la literatura, el espesor de la capa de polímero que cubre completamente la superficie de los composites se encuentra entre 10 y 39 Å.

Los valores que obtuvimos bajo distintas condiciones de reacción son los presentados en la **Tabla 2**, lo que podría indicar que aun no se puede garantizar la formación de una

capa de polímero que está recubriendo completamente la superficie de la SG.

Tabla 2. Masa, Concentración superficial y espesor de la capa de PoliFA formada sobre la superficie de la SG.

Muestra	PG %	Masa pol. g	S _{SG} m ² /g	Cs mg/m ²	ρ _{Pol} g/cm ³	T _{ave} Å
CAF-6	27.65	1.71	305.5	0.90	1.2446	7.23
CAF-9	24.60	1.23	360.6	0.68	1.2446	5.46

Conclusiones

Se comprobó la influencia de parámetros como: la relación molar de AF/TFA y el tipo de SG empleada para la obtención de los composites, así como la relación del %PoliAF de los composites respecto a su capacidad de adsorción de N₂ y con ello sus respectivas áreas superficiales específicas.

Partiendo de la caracterización por termogravimetría de los composites y de su determinación de área superficial específica se obtuvieron los espesores promedios de la capa de polímero sobre la SG, siendo éste un parámetro importante, ya que el diseño del composite como adsorbente, según lo reportado, se debe enfocar en la formación de una capa de polímero delgada que cubra completamente la superficie de la SG, y la cual es formada sin la contribución de la polimerización en solución.

Referencias

- 1) Stefan Spange, B. H., Andrea Schramm (1992). "Composites from furfuryl alcohol and inorganic solids by cationic initiation, 1." *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 13: 511-515.
- 2) Stefan Spange, H. S. (1993). "Composites from furfuryl alcohol and inorganic solids by cationic initiation, 2." *Makromol. Chem.* 194: 1537-1544.
- 3) Stefan Spange, H. W., Ricardo Martínez (1993). "Composites from furfuryl alcohol and inorganic solids by cationic initiation, 3." *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 208: 125 -131.
- 4) Teresita de la C García, M. R. G., Ricardo Martínez and Cristina Alonso (2003). "Study by thermal analysis of composites prepared from silica gel, furfuryl alcohol and acetaldehyde." *Polymer International* 52: 86-91.
- 5) Francesc A. Esteve-Turrillas, M. P.-C., Teresita de la C. García, Shahla Zahedi, Agustín Pastor, Ricardo Martínez (2007). "Polyfurfuryl alcohol composite as adsorbent of polychlorinated biphenyls and pyrethroid insecticides." *Polymer Testing* 26: 587-594.
- 6) Martha Príncipe, H. S., Guillermo H. Jimenez, Ricardo Martínez, Stefan Spange (2007). "Composites prepared from silica gel and furfuryl alcohol with p-toluenesulfphonic acid as the catalyist." *Polymer Bulletin* 58: 619-626.