

## Síntesis y caracterización de materiales híbridos de resinas epóxicas-óxido de silicio y resinas epóxicas-óxido de titanio por el proceso sol-gel

Amanda Carrillo,\* Juan G. Osuna y Victoria Valdés

Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila. Boulevard Venustiano Carranza y José Cárdenas Valdés, CP. 25000. Saltillo, Coahuila. México.

Tel. (844) 416-92-13. Fax. (844) 439-05-11. acc.carrillo@gmail.com

**Resumen.** Se sintetizó una resina epóxica con la adición de dos materiales inorgánicos, tetraetilortosilicato (TEOS) e isopropóxido de titanio (ITi), respectivamente, por el proceso sol-gel, determinándose las propiedades químicas y fisicoquímicas de estos, caracterizándose por medio de análisis térmico, determinando pérdida de peso y reacciones de descomposición y reestructuración de la resina, así como de los híbridos obtenidos. Por espectroscopia de infrarrojo se identificaron las bandas correspondientes a la síntesis de la resina epóxica. Con respecto a los híbridos se detectaron las bandas correspondientes a Si-O-Si y Si-C para los híbridos con TEOS; para los híbridos con isopropóxido de titanio se detectaron las bandas de Ti-O-Ti y Ti-O-C. Asimismo, se caracterizó la resina y los híbridos por medio de difracción de rayos X, obteniendo en la resina una estructura amorfa al igual que los híbridos con TEOS, mientras que en los híbridos con isopropóxido de titanio se logra la obtención de un híbrido con estructura cristalina. Se determina que existe una sinergia entre el material orgánico y los dos materiales inorgánicos al compararlos con la resina, obteniendo materiales híbridos en ambos casos.

**Palabras clave:** Síntesis, resina epóxica, proceso sol-gel, materiales híbridos.

**Abstract.** A epoxy resin was synthesized with the addition of two inorganic materials, tetraethyl ortosilicate and titanium isopropoxide, respectively, by the sol-gel process. Their chemical and physicochemical properties were determined, characterized by means of thermal analysis, determining loss in weight and decomposition reaction, restructuring the resin as well as the hybrids. Infrared spectroscopy bands were detected for the synthesis of epoxy resin. With respect to the hybrid bands were detected for Si-O-Si-Si and Si-C for hybrids with TEOS, for hybrids with titanium isopropoxide bands for Ti-O-Ti and Ti-O-C were detected. Similarly the resin and hybrids were characterized by X-ray diffraction obtaining for the resin an amorphous structure like the hybrids with TEOS, while for the hybrid with titanium isopropoxide a hybrid crystal structure was achieved. It is determined that there is synergy between the organic material and the two inorganic materials compared to the resin, obtaining hybrid materials in both cases.

**Keywords:** Synthesis, epoxy resin, sol-gel process, hybrid materials.

Una resina epóxica o poliepóxido es un polímero termoestable que se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o endurecedor. Las resinas epóxicas más frecuentes son producto de una reacción entre epiclorhidrina y bisfenol-A mostrada en la figura 1 de tipo DGEBA (resina epóxica difuncional a base de bisfenol A). Las resinas son difuncionales o polifuncionales en términos del grupo epoxídico, y pueden estar basadas en estructuras alifáticas o estructuras aromáticas, pero algunas veces mezcladas con material alifático. Las resinas basadas en material alifático son frecuentemente la base de los adhesivos o los sistemas de recubrimiento, donde su flexibilidad mejorada constituye una ventaja [1].

Por otra parte, los materiales cerámicos son muy resistentes a la abrasión, corrosión y a la acción ultravioleta, por lo tanto, su uso está muy extendido como recubrimientos de una larga lista de materiales [2]. Como una forma de obtener materiales que presenten las bondades de los materiales poliméricos (resinas epóxicas) y los materiales cerámicos, se ha propuesto el desarrollo de materiales híbridos [3]. Se han clasificado los materiales compuestos orgánico-inorgánicos en los siguientes grupos:

1. Monómeros orgánico-inorgánico
2. Polímeros telequéticos orgánico-inorgánicos
3. Polímeros orgánico-inorgánicos asociados.

Existen sistemas asociados de polímeros orgánicos-inorgánicos, en los cuales no existen enlaces covalentes entre el

polímero orgánico y la red inorgánica, sin embargo, el sistema presenta propiedades similares a los sistemas enlazados covalentemente. Esta relación puede existir debido a dos comportamientos asociativos: puentes de hidrógeno y asociación en equilibrio [4]. Una amplia variedad de polímeros contienen grupos funcionales que pueden formar puentes de hidrógeno con los grupos silanol de la red de sílica [5]. Los puentes de hidrógeno constituyen en sí una interfase entre los dos materiales orgánico-inorgánico.

#### 4. Redes interpenetradas (IPN) orgánico-inorgánicas

En las últimas décadas estos materiales surgieron como un nuevo campo de investigación en un esfuerzo por mejorar las propiedades de los materiales existentes. Existen varios tipos de materiales IPN que difieren principalmente en el tipo y número de puntos de entrecruzamiento. Un sistema lleno-IPN no covalente es aquel en que cada uno de los polímeros del sistema están independientemente entrecruzados. Un sistema semi-IPN covalente es aquel en que los dos polímeros del sistema están entrecruzados en una misma cadena.

Existe una gran variedad de polímeros con grupos funcionales para enlace hidrógeno con la fase inorgánica creando una interfase entre los materiales orgánico e inorgánico. Los híbridos orgánico-inorgánicos son considerablemente atractivos debido a que presentan propiedades como homogeneidad molecular, transparencia, flexibilidad y durabilidad [6]. Debido a este tipo de propiedades estos materiales encuentran

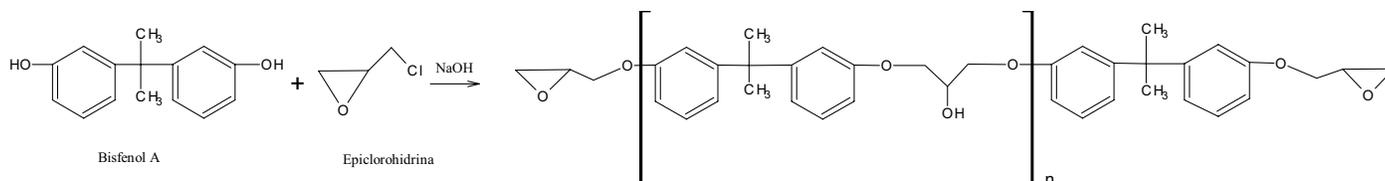


Fig. 1. Reacción de bisfenol A y epiclorohidrina.

aplicaciones en óptica, microelectrónica, mecánica y biología. Las propiedades de los materiales híbridos no son solo la suma de las contribuciones individuales de la fase inorgánica y la orgánica, sino que cae en la interfase entre ambos regiones. Estas redes orgánico-inorgánicas pueden ser obtenidas por medio del proceso sol gel ya que este proceso ha tenido últimamente gran importancia científica y tecnológica en la síntesis de polvos cerámicos, fibras y recubrimientos, debido a que ofrece ventajas y nuevas opciones sobre otros métodos [7]. La estructura final del material depende de varios parámetros, entre los cuales se encuentran el pH de reacción, la estabilidad de los reactivos, la cantidad de agua y la temperatura de reflujo. El método de vía húmeda consiste en varias etapas: hidrólisis, polimerización, gelación, secado, deshidratación y densificación. El proceso debe su nombre al incremento rápido en la viscosidad que ocurre en un punto en particular de la secuencia de las etapas. Este método en la práctica inicia a partir de sales inorgánicas, soluciones coloidales o precursores organometálicos en agua o disolventes orgánicos [8].

En este artículo se presentan los resultados obtenidos de las síntesis y caracterización de una resina epóxica de tipo DGEBA así como de los híbridos obtenidos a partir de esta resina y TEOS e isopropóxido de titanio utilizando como agente de curado 1,6-diaminohexano obtenidos por el proceso Sol-gel.

## Parte experimental

**Preparación de la resina epóxica.** Se realizó mediante la relación molar de 0.135-0.033 (B2), de epiclorohidrina y bisfenol A, respectivamente.

**Preparación de los híbridos de resinas epóxicas.** En la síntesis de los híbridos de resinas epóxicas se denomina R1

a los híbridos con tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio y R2 a los híbridos con isopropóxido de titanio (Iti) como fuente de titanio, se agregó la relación anterior B2, TEOS e isopropóxido de titanio, respectivamente, en cinco diferentes proporciones molares las cuales se muestran en la tabla 1.

**Procedimiento de preparación de la resina epóxica.** a) Se pesa la cantidad correspondiente de bisfenol A y se coloca en un frasco de vidrio. b) Se mide la cantidad correspondiente de epiclorohidrina y se añade al frasco con bisfenol A. c) Se coloca el frasco ya con los reactivos de partida en baño maría a 80 °C y se pone en agitación a 5 rpm, añadiéndole hidróxido de sodio 0.1M. d) Después de unos min se obtiene una solución incolora, a esta se le agrega 1,6-diaminohexano para el curado de la resina y se deja en agitación por 6 h, en este tiempo se obtiene un gel. e) Se deja enfriar a temperatura ambiente. f) Se deja secar en la estufa a 60 °C por 24 h.

**Preparación de los híbridos de resinas epóxicas.** a) Se pesa la cantidad correspondiente de bisfenol A y se coloca en un frasco de vidrio. b) Se mide la cantidad correspondiente de epiclorohidrina y se añade al frasco con bisfenol A. c) Se coloca el frasco ya con los reactivos de partida en baño maría a 80 °C y se pone en agitación a 5 rpm, añadiéndole hidróxido de sodio 0.1M. d) Después de unos min se obtiene una solución incolora, a esta le agregamos TEOS o el isopropóxido de titanio dependiendo de el experimento, estos deben estar ya previamente solubilizados en etanol con una relación molar de 1:4. e) Después de unos min se obtiene una solución homogénea, a esta se le agrega 1,6-diaminohexano para el curado y se deja en agitación por 6 h, en este tiempo se obtiene un gel. f) Se deja enfriar a temperatura ambiente. g) Se deja secar en la estufa a 60 °C por 24 h.

Tabla 1. Relación de experimentos.

Mol de Epiclorohidrina	Mol de Bisfenol A	Mol de TEOS	Experimento con TEOS	Mol de ITi	Experimento con ITi
0.135	0.033	0	Resina epóxica B2	0	Resina epóxica B2
0.135	0.033	$4.8 \cdot 10^{-3}$	R1-B2a	$3.518 \cdot 10^{-3}$	R2-B2a
0.135	0.033	$9.6 \cdot 10^{-3}$	R1-B2b	$7.036 \cdot 10^{-3}$	R2-B2b
0.135	0.033	0.014	R1-B2c	0.010	R2-B2c
0.135	0.033	0.019	R1-B2d	0.014	R2-B2d
0.135	0.033	0.024	R1-B2e	0.017	R2-B2e

Resultados y discusión

**Análisis termogravimétrico.** En la figura 2 se muestran los resultados obtenidos en análisis termogravimétrico de la resina epóxica y de los híbridos sintetizados. La descomposición de la resina epóxica se produce en un rango de temperaturas de 220 °C-480 °C, mientras que en los híbridos se observa en 260 °C-500 °C. La resina epóxica muestra una pérdida en peso de 95%, que al compararla con todos los híbridos, es la que presenta mayor pérdida. Analizando los híbridos obtenidos con TEOS en la figura 2(a) se nota que al aumentar la cantidad de TEOS en las distintas formulaciones, se aprecia que la pérdida en peso de estos se ve disminuida teniendo en el híbrido R1-B2e una pérdida en peso del 83%, siendo este el híbrido compuesto con TEOS el que presenta menor pérdida. Los híbridos compuestos con isopropóxido de titanio R2-B2 mostrados en la figura 2(b) en sus distintas relaciones presentan un comportamiento térmico similar a los híbridos con TEOS, ya que al aumentar la cantidad de isopropóxido de titanio, también la pérdida de estos se ve disminuida, pero en este caso, los híbridos en todas sus relaciones presentan menor pérdida en peso. Al comparar los híbridos con TEOS, es el híbrido R2-B2e el que tiene menor pérdida en peso (71%).

**Análisis térmico diferencial.** En la figura 3 se muestran los resultados del análisis térmico diferencial de la resina epóxica y de los distintos híbridos.

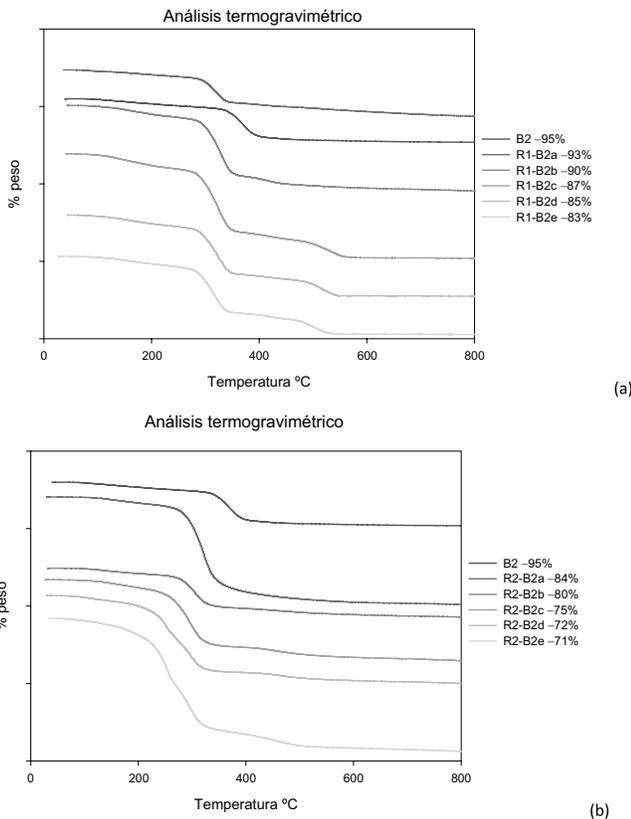


Fig. 2. Análisis termogravimétrico de la resina epóxica B2 y de la relación de híbridos R1-B2 (a) y R2-B2(b).

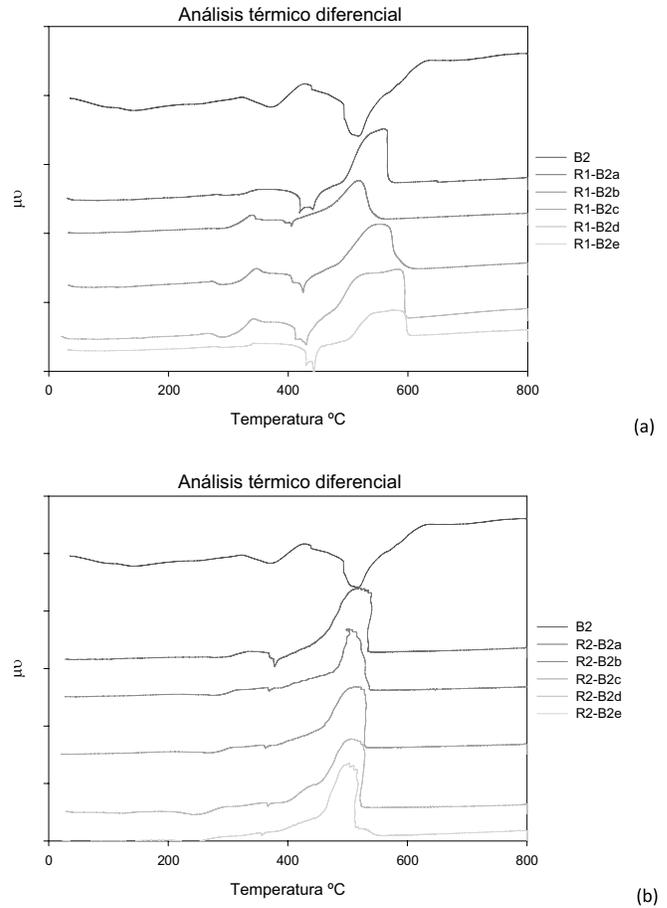


Fig. 3. Análisis térmico diferencial de la resina epóxica B2 y de la relación de híbridos R1-B2 (a) y R2-B2 (b).

La resina epóxica B2, presenta una pequeña caída a 220 °C correspondiente al inicio de la descomposición de la resina, en 400 °C se muestra una reestructuración de la misma mostrándose por un pico exotérmico, para después terminar en una descomposición a 480 °C. En los híbridos compuestos con TEOS figura 3(a), se observa un comportamiento térmico similar entre sí, pero a diferencia de las resina epóxica, estos a 460 °C presentan un pico exotérmico amplio referente a la reestructuración del híbrido que se extiende hasta 535 °C, lo que indica la sinergia que existe entre la parte orgánica y la parte inorgánica de los híbridos de resinas epóxicas con TEOS. De igual manera, los híbridos compuestos con isopropóxido de titanio muestran un comportamiento similar entre sí y similar también a los compuestos con TEOS, observándose las mismas reacciones, pero a diferencia de los híbridos con TEOS, los híbridos con titanio (figura 3(b)), en el pico exotérmico referente a la reestructuración, este es un poco más definido, lo que explica que estos tengan menor pérdida en peso, ya dicho en TGA, así se confirma la contribución de propiedades de los componentes de los materiales híbridos, los componentes orgánicos y los diferentes componentes inorgánicos.

**Espectroscopia de infrarrojo.** En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos en espectroscopia de infrarrojo de la

**Tabla 2.** Identificación de bandas de infrarrojo para B2'.

Tipo de vibración	Grupo	cm <sup>-1</sup>
Amina		
v alargamiento	C-H	2910 Y 2850
δ flexión	N-H	1620
δ flexión	CH <sub>2</sub>	1458
v alargamiento	C-N	1063
Aromático		
v alargamiento	C-H	3060, 3030 Y 3000
v alargamiento	C-H metilo	2950, 2835
Región de sobretono	C-C	2000 Y 1650
v alargamiento anular	C-C	1590480
v <sub>as</sub> alargamiento asimétrico	C-O-C	1245
v <sub>s</sub> alargamiento simétrico	C-O-C	1030
ω flexión fuera de plano	C-H	800-740
δ flexión anular	C-C	680
Alcano de la amina		
v alargamiento	C-H de CH <sub>2</sub>	2926 y 2853
δ flexión	CH de CH <sub>2</sub>	1465
oscilación	CH <sub>2</sub>	620
Alcohol		3330
v alargamiento	OH	
v alargamiento	C-H	2907
δ flexión	C-H	1460 y 1361
v alargamiento	C-O	1101

resina epóxica y de los distintos híbridos. En el espectro de Infrarrojo de la resina epóxica se infiere que la resina epóxica efectivamente se sintetiza. La resina que se toma como base para tal descripción es la de la relación B2', ya que este espectro se obtuvo por ATR para suavizar las bandas y lograr una mejor interpretación, ya que en general, todos los espectros se obtienen en una placa de KBr, y en el caso de las resina no era necesario este tratamiento.

En el análisis de los híbridos con TEOS se analizó también por espectroscopia de infrarrojo a este marcado en la figura 4(a) como TEOS esto con el fin de ubicar de la mejor manera las bandas correspondientes a la parte inorgánica que se esta adicionando en las resina epóxica y en la Tabla 3 se presenta su interpretación.

Al analizar los híbridos con este material se observa que, efectivamente, esta existiendo un tipo de interacción entre la resina y el TEOS, ya que en la región de 793 Y 1084 cm<sup>-1</sup> se nota como estas bandas se acentúan conforme se incrementa la cantidad de TEOS, esta banda corresponde a los enlaces Si-O

**Tabla 3.** Identificación de bandas de infrarrojo para TEOS.

Vibración	cm <sup>-1</sup>
A.- Si-O	793
B. Si-O-Si	1084
C. Si-C	1170

y Si-O-Si, mientras que la vibración 1170 cm<sup>-1</sup> también se ve mas acentuada. En las figura 4(b) también se identifican las bandas correspondientes a los híbridos de resinas epóxicas con isopropóxido de titanio.

En los híbridos con este material se observa que al igual que en el caso anterior con TEOS esta existiendo un tipo de interacción entre la resina y el isopropóxido de titanio ya que en la región de 850 cm<sup>-1</sup> se nota como esta banda también se acentúa conforme incrementamos la cantidad de isopropóxido de titanio, esta banda corresponde al enlace entre Ti-O-Ti, mientras que las vibraciones de 1125, 1085 y 1049 cm<sup>-1</sup> también se ven mas acentuadas y esto es debido al enlace que se forma entre la resina y el isopropóxido de titanio Ti-O-C. Para el caso del análisis de los híbridos con isopropóxido de titanio de igual manera se analizó por espectroscopia de infrarrojo a este marcado en la Figura 4(b) como Iti. En la tabla 4 se presenta su interpretación.

**Difracción de rayos X.** En la figura 5 se presenta el difracto-grama de la resina epóxica así como de los híbridos de resinas epóxicas con TEOS y con isopropóxido de titanio.

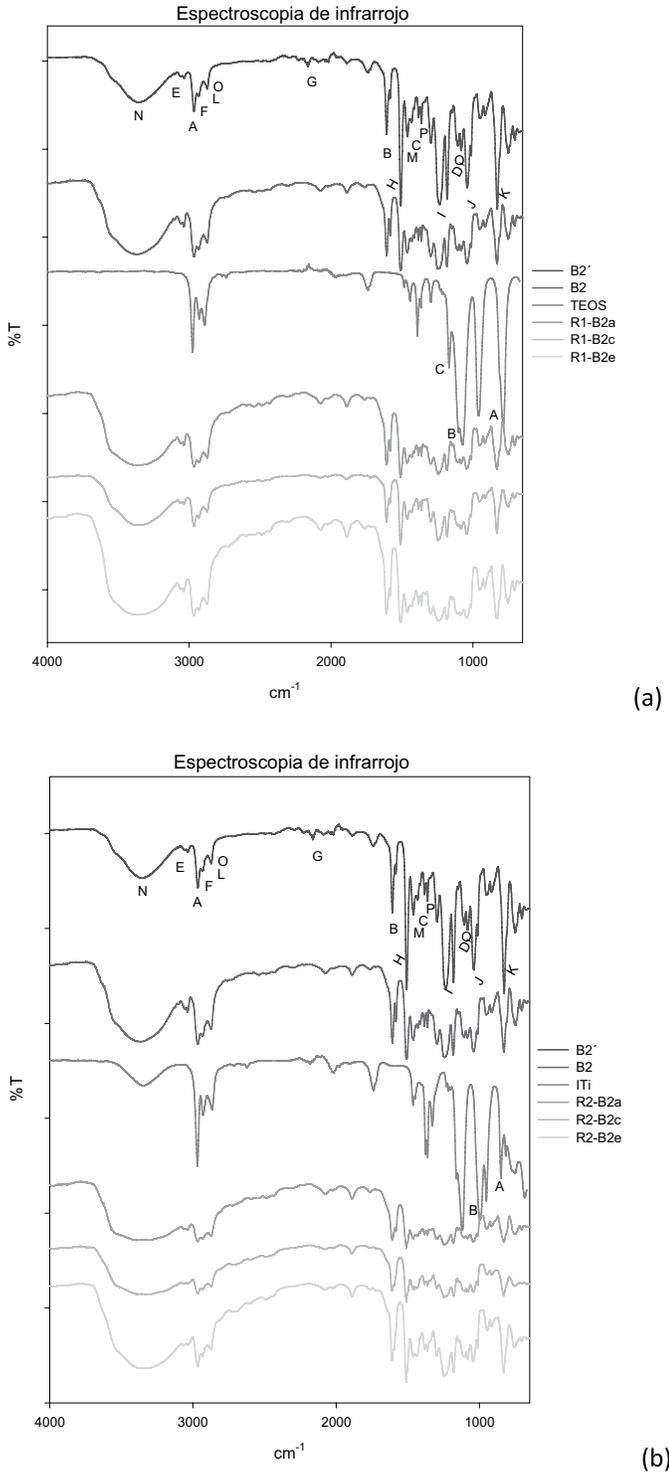
En lo que respecta a las resina epóxica B2 se nota un comportamiento amorfo con una banda amplia que va desde 13 ° a 35 °, mientras que en los híbridos de resinas epóxicas con TEOS mostrados en la misma figura 5(a) también se nota un comportamiento amorfo. Con respecto a los híbridos obtenidos con ITi figura 5(b), se observa que el híbrido R2-B2e presenta una serie de picos en 18 °, 20 °, 23 ° y otros pequeños en 40 ° lo que determina la presencia de óxido de titanio, este es el híbrido que tiene mayor cantidad de isopropóxido de titanio.

## Conclusiones

Se obtiene mediante la síntesis por el proceso sol-gel la resina epóxica en la relación molar propuesta de epiclorohidrina y bisfenol A. La descomposición de la resina epóxica se produce en un intervalo de temperatura de 220 °C-480 °C, mientras que en los híbridos se observa en un intervalo de temperatura de 260 °C-480 °C, observándose que conforme se incrementa la cantidad del compuesto inorgánico, la pérdida en peso se ve disminuida de manera significativa en comparación con la resina epóxica por si sola, siendo el híbrido R2-B2e compuesto con titanio el que presenta menor pérdida en peso en comparación con todos los híbridos. En el análisis térmico diferencial se observa una serie de reacciones de descomposición y reestructuración de los materiales tanto en la resinas epóxica como

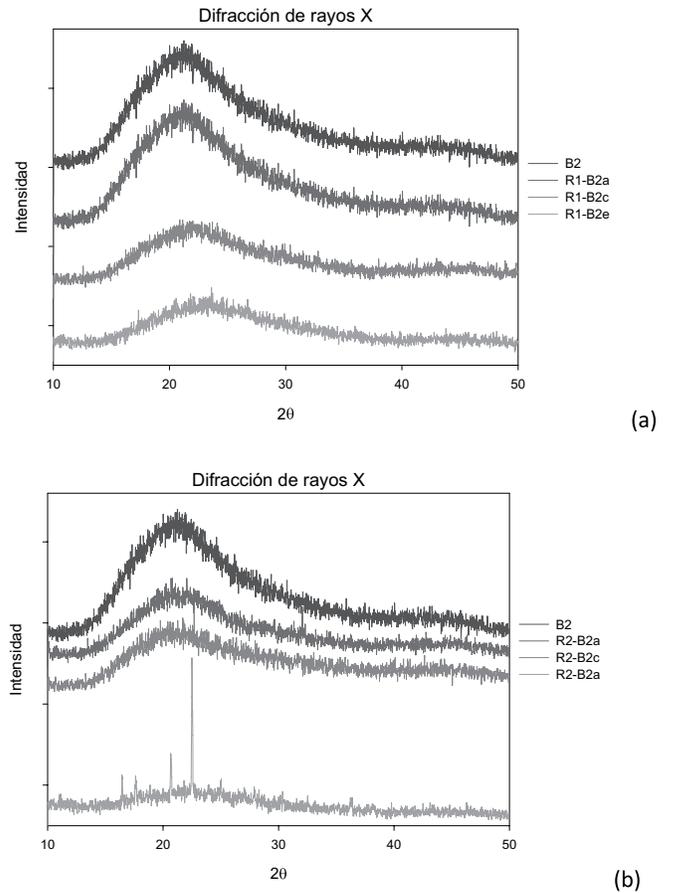
**Tabla 4.** Identificación de bandas de infrarrojo para el isopropóxido de titanio'.

Vibración	cm <sup>-1</sup>
Ti-O-Ti	850
Ti-O-C	1125,1085 y 1049



**Fig. 4.** Espectroscopia de infrarrojo de la resina epóxica B2 y de la relación de híbridos R1-B2 (a) Y R2-B2 (b).

en los híbridos notándose una gran diferencia entre estos a 460 °C, ya que la resina a esta temperatura presenta una descomposición y en los híbridos se observa un amplio pico exotérmico que se extiende desde 460 °C a 535 °C, siendo más pronunciado en los compuestos con isopropóxido de titanio, explicando así que estos híbridos presenten menor pérdida en peso, lo que



**Fig. 5.** Difracción de rayos X de la resina epóxica B2 y de la relación de híbridos R1-B2 (a) y R2-B2(b).

indica habla de la sinergia existente entre la parte orgánica y la inorgánica de la resina epoxi compuesta sintetizada con TEOS y con isopropóxido de titanio. Mediante espectroscopia de infrarrojo se logra caracterizar la resinas epóxica así como a los híbridos con TEOS y con isopropóxido de titanio, identificándose en los híbridos las bandas correspondientes de Si-O, Si-O-Si, Si-C y Ti-O-Ti, Ti-O-C, respectivamente, para cada híbrido.

Se obtiene la resina epóxica con estructura amorfa al igual que en los híbridos con TEOS, mientras que en una relación de híbridos con isopropóxido de titanio se sintetiza con estructura cristalina correspondiente al óxido de titanio.

### Referencias

1. Miravete, A. Materiales compuestos. pp. 47-60. Antonio Miravete 2000.
2. Berte, A. Nuevos vehículos para recubrimientos cerámicos quebrando la barrera entre materiales orgánicos e inorgánicos. Sociedad Argentina de Tecnólogos en Recubrimientos. <http://www.sater.org.ar/letter3.htm>.
3. Canto, C. F.; Prado, L. A. S. de A.; Radovanovic, E.; Yoshida, I. V. P. Organic-inorganic hybrid materials derived from epoxy

- resin and polysiloxanes: Synthesis and Characterization. *Pol. Eng. Science* **2008**, *48*, 141.
4. Lu, S. R.; Zhang, H. L.; Zhao, C.-X.; Wang, X.-Y. Studies on the properties of a new hybrid materials containing hyperbranched polymer and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Networks. *J. Macromol. Sci.* **2005**, *42*, 1691-1701.
  5. Lu, S. R.; Zhang, H. L.; Zhao, C.-X.; Wang, X.-Y. Preparation and characterization of epoxy-silica hybrid materials by the sol-gel process. *J. Mat. Sci.* **2005**, *40*, 1079-1085.
  6. Astruct D. Partículas dióxido de titanio formadas durante el proceso sol-gel. Química organometálica, Collection Grenoble Sciences. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires. **2004**.
  7. Reuter H, Sol-Gel procesos. *Adv Mat.* **1991**, *3*, 258-259.
  8. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-gel science*. Academic Press, Boston USA. **1990**. <http://www.smf.mx/boletin/2006/Bol-20-1/Articulos/sol-gel.htm>.
  9. Skoog, D. A.; Leary J. J.; Holler, F. J. *Principios de análisis instrumental*, 5ª Edición: McGraw-Hill., **1998**, pp. 128-150.
  10. Jaramillo, I; Morales, C.; Betancur, A.; Cruz, J. Gañán, P. *Dyna.* **2004**, *71*, 67-70.