

# ADSORCIÓN DE METIL METACRILATO EN SÍLICES MESOPOROSAS TIPO SBA-15 Y SBA-16 Y PREPARACIÓN DEL HÍBRIDO PMMA/SBA-16

## METHYL METHACRYLATE ADSORPTION ON SBA-15 AND SBA-16 MESOPOROUS SILICAS AND PREPARATION OF THE PMMA/SBA-16 HYBRID

LORENA GÓMEZ

*Estudiante Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, lgozmez@unalmed.edu.co*

ELIZABETH PABÓN GÉLVES

*Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, epabon@unalmed.edu.co*

BETTY LUCY LÓPEZ

*Universidad de Antioquia, blopez@quimbaya.udea.edu.co*

ALEJANDRO RAMÍREZ VÉLEZ

*Universidad de Antioquia, alrave8@gmail.com*

Recibido para revisar Noviembre 24 de 2008, aceptado Agosto 25 de 2009, versión final Septiembre 24 de 2009

**RESUMEN:** En este trabajo se reporta la síntesis del material híbrido polimetilmetacrilato (PMMA)/sílice mesoporosa SBA-16. El monómero metacrílico es adsorbido por la sílice y posteriormente polimerizado mediante tratamiento térmico, empleando como iniciador peróxido de benzoilo. El porcentaje en peso adsorbido es determinado empleando espectroscopia ultravioleta y su conversión a PMMA es seguida mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. La disminución en el área superficial y en los diámetros de poro, además de la ausencia de una temperatura de transición vítrea, confirman que las macromoléculas se encuentran ocluidas en los canales del sólido. La inserción del polímero al interior de la estructura mesoporosa, origina una red orgánica-inorgánica interpenetrada, convirtiendo a este compuesto molecular en un potencial agente reforzante para matrices poliméricas basadas en metacrilatos.

**PALABRAS CLAVE:** materiales híbridos, sílice mesoporosa, PMMA.

**ABSTRACT:** This work reports the synthesis of the polymethylmethacrylate (PMMA)/SBA-16 mesoporous silica hybrid material. The methacrylic monomer is adsorbed by the silica and subsequently polymerized by means of thermal treatment using benzoyl peroxide as initiator. The adsorbed weight percentage is determined using ultraviolet spectroscopy and its conversion to PMMA is followed by Fourier transform infrared spectroscopy. The decreasing in the surface area and the pore diameters, besides the absence of a glass-transition temperature, confirm that macromolecules are occluded into the channels of the silica. The insertion of the polymer inside the mesoporous structure, creates an interpenetrate organic-inorganic network, turning this molecular compound into a potential strengthening for polymeric matrices based on methacrylates.

**KEY WORDS:** hybrid materials, mesoporous silica, PMMA.

## 1. INTRODUCCIÓN

Mediante la incorporación mecánica de un relleno, bien sea en forma de partículas o fibras, es posible en muchos casos mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de un material polimérico [1]. Estos materiales, conocidos como materiales compuestos, son empleados en diferentes artículos de uso cotidiano, tales como: llantas, partes de automotores, prótesis dentales, entre otros [2-4]. Entre los rellenos inorgánicos más utilizados están el negro de humo, la fibra de carbono, el gel de sílice, la fibra de vidrio y las arcillas [5-9]. La eficiencia del refuerzo está sujeta a una buena dispersión y compatibilidad de la fase inorgánica y la matriz polimérica. Ambas características son fuertemente dependientes del tamaño, porosidad, área superficial y naturaleza química de la superficie del relleno. Buscando mejorar la dispersión y la adhesión interfacial, en los últimos diez años se han desarrollado nuevas técnicas para la obtención de materiales compuestos, las cuales involucran síntesis sol-gel e intercalación química de monómeros para la formación *in-situ* de las partículas inorgánicas y/o el polímero respectivamente [10-12]. Estos materiales con microestructura controlada, son conocidos como materiales compuestos moleculares o materiales híbridos orgánicos-inorgánicos.

Utilizando el método sol-gel, investigadores de la Mobil sintetizaron en 1992 una nueva familia de sílices mesoporosas a la que llamaron M41S [13]. Estas sílices poseen un arreglo periódico de los poros y una estrecha distribución de sus diámetros, lo que les confiere una gran área superficial. En los últimos años se han reportado algunas investigaciones relacionadas con el uso de miembros de esta familia para la preparación de híbridos. Los más estudiados son los materiales MCM-41 y MCM-48. Moller y colaboradores [14] prepararon filamentos de polimetilmetacrilato (PMMA) en el interior de los poros de ambos sólidos mediante exposición a vapores del monómero. Estos mismos autores reportan la polimerización de metilmetacrilato (MMA) adsorbido en los canales de una sílice MCM-41, cuya superficie ha sido modificada previamente por una variación del procedimiento

estándar de síntesis, la cual involucra co-condensación de TEOS y 3-trimetoxisilil propil metacrilato [15]. Diferentes compuestos moleculares basados en sílices MCM-41, PMMA, poliestireno y polibutilacrilato fueron preparados en 2005 por Wang [16]. Los monómeros y el iniciador fueron incorporados a la estructura silícea con la ayuda de CO<sub>2</sub>.

Después de la incorporación, se libera el gas y se calienta el sistema para iniciar la polimerización. Recientemente, Run [17] y colaboradores prepararon materiales compuestos mediante polimerización en masa de metil metacrilato en presencia de MCM-48. Los híbridos presentan mayor estabilidad térmica y resistencia a tensión en comparación con el PMMA puro. De acuerdo con los autores, el incremento en las propiedades es originado por la formación de una red orgánica-inorgánica interpenetrada. También utilizando sílice mesoporosa MCM-48, Pérez y colaboradores [18] prepararon en 2007 híbridos de polimetilacrilato y evaluaron sus propiedades mecánicas y termofísicas.

En este trabajo se presenta la preparación del material híbrido PMMA/sílice mesoporosa SBA-16, la cual posee una estructura de poros interconectados al igual que MCM-48, pero con mayores diámetros de poro. El monómero es introducido en los canales de la sílice mediante exposición del sólido a vapores de MMA, por lo que se lleva a cabo un seguimiento del porcentaje adsorbido en función del tiempo. El mismo comportamiento de adsorción es obtenido para una sílice SBA-15. La polimerización es inducida por peróxido de benzoilo y tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Un aumento en estabilidad térmica, asociado con un mayor grado de polimerización, es observado a medida que aumenta la temperatura de polimerización en el rango estudiado.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Las sílices mesoporosas son sintetizadas de acuerdo con procedimientos previos reportados por Sierra y colaboradores [19]. El cosurfactante

bromuro de cetiltrimetilamonio (BrCTMA, 99% Acros) y el surfactante Pluronic F127 ( $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$   $M_{\text{promedio}}=12600$ , Sigma) o Pluronic P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$   $M_{\text{promedio}}=5800$ , Sigma), usados para obtener SBA-16 y SBA-15 respectivamente, son disueltos en agua a 10 °C utilizando agitación moderada. Se incrementa la velocidad de agitación y se adiciona lentamente tetraetilortosilicato (TEOS 98%, Aldrich) a la solución a temperatura ambiente. En la mezcla de síntesis de SBA-16 se adiciona además fluoruro de sodio. Se permite policondesación por dos días a 40 °C y dos días a 95 °C para SBA-16 o cinco días a 95 °C para SBA-15. Las composiciones molares del gel de síntesis para SBA-16 y SBA-15 son: TEOS : 0.020BrCTMA : 0.0019F127 : 3.3HCl : 0.017NaF : 150.8H<sub>2</sub>O y TEOS : 0.020BrCTMA : 0.012P123 : 3.4HCl : 397.1H<sub>2</sub>O respectivamente. Estos materiales se recuperan por filtración, se secan en una estufa a 60°C y se calcinan incrementando la temperatura a una velocidad de 1.5 °C/min, desde 25 °C hasta 540 °C y manteniendo esta temperatura por 2 horas.

Previo a la adsorción del monómero, la sílica es activada por una hora y 20 minutos en un reactor a 120 °C en vacío, con el fin de remover el agua y los gases presentes. Luego se expone la muestra a una corriente de N<sub>2</sub> (AGA, Nitrógeno UAP, grado 5.0) saturado con metilmetacrilato (Merck) por un tiempo definido. El tiempo necesario para obtener la cantidad máxima adsorbida es determinado mediante espectroscopia ultravioleta, extrayendo el monómero con metanol y agitación magnética por una hora, inmediatamente después de 0.5, 1, 2 o 3 horas de adsorción. La suspensión se filtra y se lee la absorbancia a 210 nm. El porcentaje adsorbido se encuentra por interpolación en una curva de calibración construida con estándares de MMA/metanol de concentración conocida.

La polimerización es llevada a cabo en el reactor bajo atmosfera inerte y es inducida por la incorporación de peróxido de benzoilo sólido (10% con respecto al material silíceo) y tratamiento térmico, el cual consiste en un incremento lento de temperatura (0.05 °C/min) desde 25 °C hasta 80, 100 o 130 °C y un paso isotérmico a la temperatura final por 24 horas.

Un equipo JEOL 5910JSM es utilizado para el estudio morfológico de los materiales. El área superficial y los diámetros de poro antes y después de la polimerización son determinados a partir de las isothermas de adsorción/desorción en un equipo ASAP 2010, previa degasificación en alto vacío a 80 °C por 12 horas y 120 °C por 1 hora. Los espectros infrarrojos son tomados en un equipo Perkin Elmer Spectrum One en una cámara de reflectancia difusa, usando 16 scan y con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. La descomposición térmica del polímero atrapado en los poros es seguida utilizando un equipo TA instruments Q500. Cerca de 10-20 mg de la muestra son calentados a 5°C/min hasta 800°C en una corriente de N<sub>2</sub>. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es medida por calorimetría diferencial de barrido en un calorímetro TA Instruments Q100. Cerca de 4-5 mg de muestra son calentados a 30°C/min desde temperatura ambiente hasta 150°C y mantenidos a esta temperatura por 5 minutos con el fin de realizar un borrado térmico y eliminar agua adsorbida.

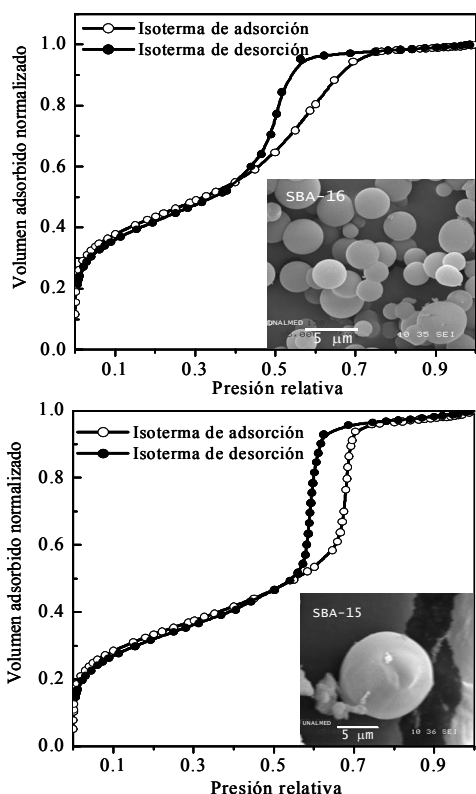
La muestra se enfría desde los 150°C hasta -10°C a una velocidad de -30°C/min. Finalmente, se obtiene el termograma por calentamiento a 3 °C/min hasta 150 °C.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 presenta las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y las microscopías electrónicas de barrido para las sílices mesoporosas sintetizadas. El diámetro de poro más frecuente y el volumen de poro, determinados por el método BJH, y el área superficial BET, para SBA-16 y SBA-15 son: 4.1 nm, 0.73 cm<sup>3</sup>/g, 791 m<sup>2</sup>/g, y 5.0 nm, 1.07 cm<sup>3</sup>/g, 871 m<sup>2</sup>/g respectivamente. Los materiales presentan morfología de partícula esférica. Estos resultados son consecuentes con los reportados por Sierra y colaboradores [19], mayor información sobre la caracterización puede ser encontrada en ese trabajo.

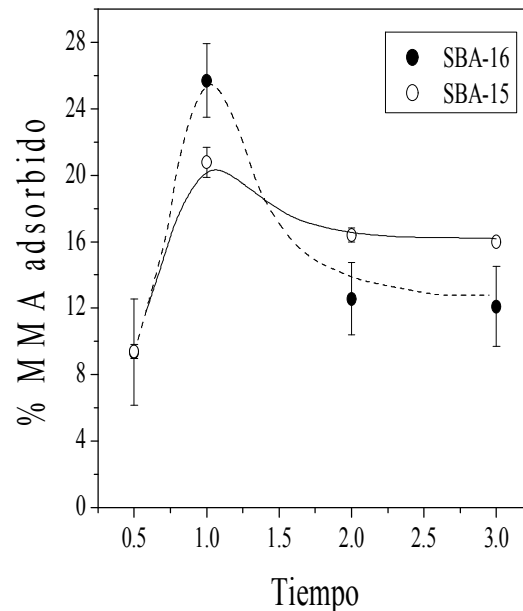
El comportamiento de adsorción de monómero en función del tiempo se presenta en la Figura 2. Cada punto de éste gráfico es obtenido por duplicado. Bajo las condiciones experimentales

utilizadas, ambos materiales alcanzan una adsorción máxima de vapores de MMA luego de una hora de exposición, el porcentaje adsorbido es de 25.7% para SBA-16 y 20.8% para SBA-15. Posteriormente, parte del monómero es desorbido hasta que se alcanza un valor constante después de dos horas y media. Las desviaciones estándar sugieren que la metodología es más reproducible en materiales SBA-15, para el que se obtuvieron valores menores de 0.9%. Un comportamiento similar es reportado por Nagaoka y colaboradores, quienes estudiaron la cinética de adsorción de hexadeciltrimetilamonio sobre una capa autoensamblada de 1-dodecanetiol [20]. Estos autores proponen un mecanismo en dos etapas que involucran: a) adsorción de un exceso de moléculas en relación con los sitios disponibles y b) desorción acompañada con un rearrreglo a monocapa ordenada, con base en este trabajo se asocia la liberación del MMA con un reordenamiento de las capas adsorbidas.



**Figura 1.** Isothermas de adsorción-desorción y microscopía electrónica de barrido para SBA-16 (arriba) y SBA-15 (abajo)

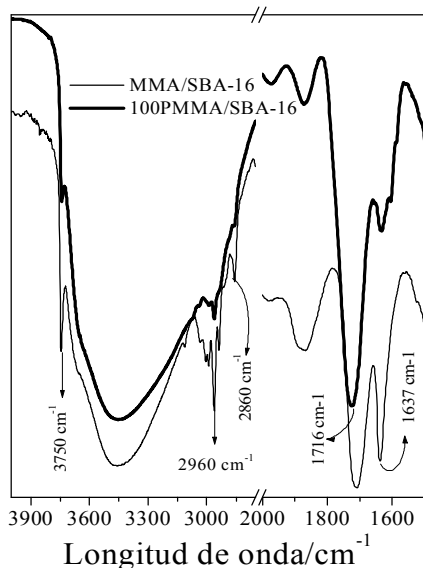
**Figure 1.** Sorption isotherms and scanning electron microscopy for SBA-16 (above) and SBA-15 (below)



**Figura 2.** Porcentaje adsorbido de MMA en función del tiempo en horas, para SBA-15 y SBA-16  
**Figure 2.** Percentage of adsorbed MMA as a function of time in hours, for SBA-15 and SBA-16

Los espectros infrarrojos para la sílica SBA-16 calcinada y sometida a adsorción del monómero (MMA/SBA-16) y para el material híbrido que resulta por polimerización a 100°C (100PMMA/SBA-16) son mostrados en la Figura 3. Ambos espectros presentan una señal amplia centrada en aproximadamente 3450  $\text{cm}^{-1}$  asignada a los modos vibracionales de extensión para grupos silanol enlazados, y una señal aguda en 3750  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de los silanoles aislados. Se observan además entre 2860  $\text{cm}^{-1}$  y 3030  $\text{cm}^{-1}$  (con menor intensidad en 100PMMA/SBA-16) las extensiones simétricas y asimétricas C-H. En 1716  $\text{cm}^{-1}$  se tiene la vibración de C=O. La banda aguda en 1637  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración del enlace C=C.

Después del tratamiento térmico en presencia del iniciador, la banda en 1637  $\text{cm}^{-1}$  disminuye considerablemente, mientras que la vibración C=O permanece, sugiriendo la reacción de los dobles enlaces y que la polimerización es efectiva.



**Figura 3.** Espectros infrarrojos para el material SBA-16 y el híbrido PMMA/SBA-16

**Figure 3.** Infrared spectra for SBA-16 material and the PMMA/SBA-16 hybrid

Antes de obtener los termogramas para los híbridos, se corrió un termograma de referencia para un blanco, preparado mezclando sílice con un 10% en peso de peróxido de benzoilo y tratamiento térmico a 100 °C (Figura 4). En él se observa un porcentaje en pérdida de peso cercano al 6%, para un rango de temperatura entre 300 y 600 °C. Esta pérdida es originada por deshidroxilación de la superficie de la sílice y por los productos de descomposición del iniciador, tales como terfenilos y bifenilos, provenientes de la autoasociación de sus especies radicalarias [21]. Dos pérdidas de peso, dependientes de la temperatura de polimerización, son observadas en las curvas termogravimétricas (TG) para los híbridos, ver Figura 4 y Tabla 1. La primera es asociada con la descomposición de especies de bajo peso molecular y monómero adsorbido en los poros más internos. La segunda pérdida corresponde a la descomposición del polímero ocluido en los poros de la sílica. De acuerdo con los resultados, un aumento en la temperatura de polimerización origina una disminución en el contenido de los oligómeros. Sin embargo, no existe un incremento equivalente en la segunda pérdida, lo que sugiere que estas especies tienden a desorberse en lugar de continuar polimerizando. Por otro lado, las moléculas poliméricas ocluidas

aumentan su estabilidad térmica con la temperatura, lo que se puede atribuir a un mayor grado de polimerización. Con la información disponible no es posible indicar qué porcentaje de polímero se encuentra en los poros, ya que en presencia del monómero, se espera que la cantidad de productos de descomposición del peróxido de benzoilo en el rango de temperatura de interés sea menor que 6%.

**Tabla 1.** Porcentaje de pérdida de peso de los híbridos a diferentes temperaturas

**Table 1.** Weight loss percentage of the hybrids at different temperatures

Nombre de muestra a)	Pérdida		Pérdida	
	T (°C)	% <sup>b)</sup>	T (°C)	% <sup>b)</sup>
80PMMA/SBA-16	169	10.4	372	9.8
100PMMA/SBA-16	182	6.5	383	10.8
130PMMA/SBA-16	203	5.2	430	10.6

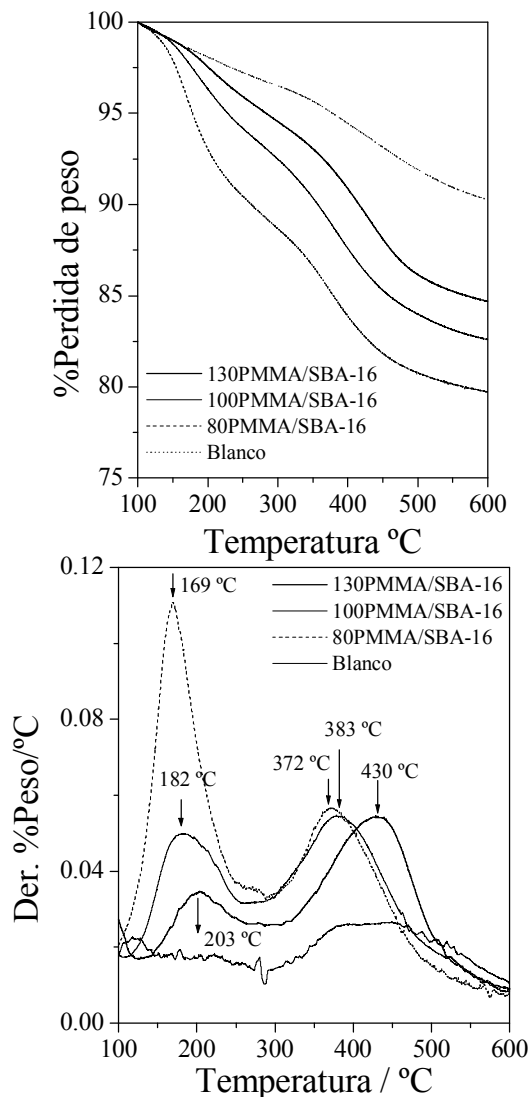
a) el primer número en el nombre de la muestra indica la temperatura de polimerización.

b) porcentaje de pérdida de peso.

El híbrido 130PMMA/SBA-16 presenta menores diámetros y volúmenes de poro, así como menores áreas superficiales (3.7 nm, 0.48 cm<sup>3</sup>/g y 420 m<sup>2</sup>/g respectivamente) en comparación con la sílice mesoporosa. El mismo comportamiento es esperado para 80PMMA/SBA-16 y 100PMMA/SBA-16. El área superficial remanente y la pequeña disminución del diámetro sugieren la formación de una película polimérica delgada sobre la pared del poro. Una temperatura de transición vítrea cercana a los 110°C es característica del PMMA. Sin embargo, en la calorimetría de barrido diferencial no se observa dicha transición. Este comportamiento es atribuido a una restricción de movimiento de las cadenas que se encuentran atrapadas dentro de los canales mesoporosos [14, 22].

#### 4. CONCLUSIONES

La máxima adsorción de metilmetacrilato en sílices mesoporosas tipo SBA-15 o SBA-16, bajo las condiciones experimentales utilizadas, se alcanza después de una hora de exposición del sólido a los vapores del monómero.



**Figura 4.** Porcentaje de pérdida de peso de los híbridos en función de la temperatura (arriba) y su derivada (abajo).

**Figure 4.** Weight loss percentage of the hybrids as function of temperature (above) and its derivative (below)

Se lograron obtener materiales híbridos de polimetilmetacrilato y sílice mesoporosa SBA-16, mediante tratamiento térmico del monómero adsorbido en presencia de peróxido de benzoílo como iniciador. Esto se demostró siguiendo la disminución en el infrarrojo de las bandas correspondientes a los dobles enlaces carbono-carbono, además de una pérdida de peso

adicional en los TG para los híbridos y una disminución de los diámetros, volúmenes y áreas superficiales en los poros de las sílices. La pequeña disminución del diámetro sugiere la formación de una película polimérica delgada adherida sobre las paredes de los poros, lo que es consecuente con la ausencia de una temperatura de transición vítrea. Esto podría verificarse en un estudio posterior mediante disolución de la sílice y obtención de microscopías electrónicas de transmisión.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia por la financiación del proyecto con código de referencia académica 30802987. Alejandro Ramírez y Betty Lucy López agradecen al programa de sostenibilidad de la Universidad de Antioquia.

## REFERENCIAS

- [1] SHACKELFORD, J. F. Y GUEMES, A. Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros 4<sup>a</sup> Ed, Prentice Hall, Iberia, 1998.
- [2] RODGERS, M. B. AND RUBBER, T. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Science, 8237-8242, Amsterdam, 2001.
- [3] SHERMAN, A. M., KRAUSE, A. R., FRIEDMAN, P. A., STEENKAMER, D. A. AND HOUSTON, D. Q. Automotive Body Materials, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Science, 415-421, Amsterdam, 2001.
- [4] WINTERMANTEL, E., MAYER, J. AND GOEHRING, T.N. Composites for Biomedical applications, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Science, 1371-1376, Amsterdam, 2001.
- [5] SMITH, P. A. Carbon fiber reinforced plastics-properties, Comprehensive Composite Materials, 2, 107-150, 2002.

- [7] DWIGHT, D. W. Glass fiber reinforcements, *Comprehensive composite materials*, 1, 231-261, 2000.
- [8] RAY, S. S. AND OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641, 2003.
- [9] USUKI, A. Clay-based polymer nanocomposites, *Encyclopedia of materials: Science and technology*, Elsevier Science, 1233-1236, Amsterdam, 2001.
- [10] ESTEVES, A. C., BARROS-TIMMONS, A. Y TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos, *Quim. Nova*. 27, 798-806, 2004.
- [11] KICKELBICK, G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale *Progress in Polymer Science*, 28, 83-114, 2003.
- [12] SUN, Z. Novel Sol-Gel Nanoporous Materials, *Nanocomposites and Their Applications in Bioscience* [PhD Thesis]. Philadelphia, WA: Drexel University.
- [13] BECK, J.S., VARTULI, J.C., ROTH, W.J., LEONOWICZ, M.E., KRESGE, C.T., SCHMITT, K.D., CHU, C.T-W., OLSON, D.H., SHEPPARD, E.W., MCCULLEN, S.B., HIGGINS, J.B. AND SCHLENKER, J.L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *Journal of the American Chemical Society*, 114, 10834-10843, 1992.
- [14] MOLLER, K., BEIN, T., AND FISCHER, R.X. Entrapment of PMMA Polymer Strands in Micro and Mesoporous Materials, *Chemistry of Materials*, 10, 1841-1852, 1998.
- [15] MOLLER, K., BEIN T. AND FISCHER, R.X. Synthesis of Ordered Mesoporous Methacrylate Hybrid Systems: Hosts for Molecular Polymer Composites, *Chemistry of Materials* 11, 665-673, 1999.
- [16] WANG, N., LI, M. AND ZHANG, J. Polymer-filled porous MCM-41: An effective means to design polymer-based nanocomposite, *Materials Letters* 59, 2685-2688, 2005.
- [17] RUN, M. T., WU, S. Z., ZHANG, D. Y., AND WU, G. A polymer/mesoporous molecular sieve composite: Preparation, structure and properties, *Materials Chemistry and Physics*, 105, 341-347, 2007.
- [18] PEREZ, L. D., GIRALDO, L. F., BROSTOW, W. AND LOPEZ, B.L. Poly(methyl acrylate) plus Mesoporous Silica Nanohybrids: Mechanical and Thermophysical Properties. Available: <http://www.e-polymers.org>. (2007)
- [19] SIERRA, L., MESA, M., RAMÍREZ, A., LOPEZ, B. AND GUTH, J-L. Synthesis of Micron-Sized Particles of Mesoporous Silica from Tri-Block Surfactants in Presence of Fluoride, Usable as Stationary Phases in HPLC, Recent advances in the science and technology of zeolites and related materials, *Studies in Surface Science and Catalysis, Proceedings of the 14th International Zeolite Conference.*, 154, 573-580, 2004.
- [20] NAGAOKA, H. AND IMAE, T. Analytical investigation of two-step adsorption kinetics on surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 264, 335-342, 2003.
- [21] GRAEME MOAD AND DAVID H. SOLOMON. *The chemistry of radical polymerization*, Second edition, Elsevier, 2006.
- [22] JI, X., HAMPSEY, J.E., HU, Q., HE, J., YANG, Z. AND LU, Y. Mesoporous Silica-Reinforced Polymer Nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 15, 3656-3662, 2003.