

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOHÍBRIDOS POLIESTIRENO/SÍLICA MESOPOROSA MCM-41

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron materiales híbridos por polimerización *in situ* de estireno con nanopartículas de sílica mesoporosa MCM-41 como relleno variando su contenido entre 0-15%. Los nanohíbridos sintetizados presentaron buenas propiedades térmicas y mecánicas debido a la alta área superficial y estructura porosa organizada del relleno que puede atrapar cadenas de polímero dentro de sus poros aumentando su interacción.

Las nanosílicas mesoporosas fueron caracterizadas por adsorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido y las propiedades mecánicas, térmicas y estructurales de los nanohíbridos fueron determinadas por pruebas de dureza Shore D, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y cromatografía de permeación en gel respectivamente.

PALABRAS CLAVES: Nanohíbridos, nanopartículas, poliestireno, polimerización *in situ*, sílica mesoporosa MCM-41.

ABSTRACT

In the present work we synthesize hybrid materials by in situ polymerization of styrene with nanoparticles of mesoporous silica MCM-41 as a filler varying its content between 0-15%. The synthesized nanohybrids showed good mechanical and thermal properties due to the high surface area and organized porous structure of the filler which can trap polymer chains inside its pores increasing their interaction.

Mesoporous nanosilicas were characterized by nitrogen adsorption and scanning electron microscopy and the mechanical, thermal and structural properties of the nanohybrids were determined by Shore D hardness test, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and gel permeation chromatography respectively.

KEYWORDS: *In situ polymerization, MCM-41 mesoporous silica, nanohybrid, nanoparticles, polystyrene.*

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos son ampliamente utilizados debido a propiedades tales como fácil procesamiento, baja densidad y bajo costo en comparación con los materiales cerámicos y metálicos.

El poliestireno (PS) es un polímero termoplástico que debido a su facilidad de procesamiento, aspecto ligero y apariencia atractiva es uno de los polímeros con mayor demanda en el mercado a nivel mundial excediendo los 18 millones de toneladas por año; se prevé hacia 2014 que la producción ascenderá a 21.5 millones de toneladas al año [1]. El PS presenta múltiples aplicaciones en construcción, partes de electrodomésticos, dispositivos electrónicos, automóviles, juguetes, utensilios para el hogar, envases y componentes industriales.

Para la mayoría de las aplicaciones industriales, los polímeros no presentan propiedades mecánicas, térmicas y tribológicas intrínsecas que permitan su uso con un óptimo desempeño.

JUAN FELIPE LÓPEZ

Estudiante de Química
Grupo Ciencia de los Materiales
Universidad de Antioquia
jfelop@gmail.com

LEÓN DARÍO PÉREZ

Químico
Estudiante de Doctorado en Ciencias
Químicas
Grupo Ciencia de los Materiales
Universidad de Antioquia
leon.perez@gmail.com

BETTY LUCY LÓPEZ

Ingeniera Química, Ph. D.
Profesor titular
Coord. Grupo Ciencia de los
Materiales
Universidad de Antioquia
blopez@quimbaya.udea.edu.co

En los últimos años a consecuencia de los desarrollos logrados en el campo de la nanotecnología en cuanto a la síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados, la preparación de materiales híbridos polímero/nanopartículas ha constituido el mayor campo de crecimiento en el área de los polímeros. Las partículas más utilizadas han sido nanotubos de carbono, arcillas laminares y sílicas fumantes.

Las propiedades de los materiales compuestos dependen de las características químicas de la matriz polimérica, la naturaleza del relleno y la forma en la cual son producidos. La dispersión uniforme del relleno en la matriz polimérica es un prerrequisito general para alcanzar las características físicas y mecánicas deseadas [2].

Las sílicas mesoporosas han sido utilizadas con resultados exitosos en la síntesis de nanohíbridos debido a que presentan alta área superficial y estructura de poro organizada capaz de atrapar cadenas de polímero dentro de sus poros [3,4].

Los nanohíbridos sílica/polímero son un tipo de materiales muy promisorios que tienen potencial aplicación en materiales aeroespaciales, dispositivos electrónicos, sensores, recubrimiento de superficies, textiles, cauchos, etc. [5].

La polimerización *in situ* es uno de los métodos empleados para sintetizar materiales híbridos, dispersando las partículas de relleno en el monómero en presencia de un iniciador. La polimerización se lleva a cabo incrementando la temperatura o por el uso de radiación; esta técnica de preparación de materiales híbridos permite que cuando se usan rellenos porosos algunas cadenas de polímero crezcan desde los poros, incrementando la cantidad de polímero ligado así como la mejor dispersión de las partículas del agente reforzante [6].

En el presente trabajo se sintetiza la nanosílica mesoporosa MCM-41 la cual presentó una estructura porosa altamente organizada con canales paralelos no conectados, de tamaño nanométrico, lo cual fue logrado empleando un sistema de cosurfactantes. Posteriormente se sintetizaron los nanohíbridos de poliestireno por polimerización *in situ* de estireno en presencia de nanopartículas de sílica mesoporosa MCM-41 a diferentes concentraciones (5, 10 y 15%).

2. METODOLOGÍA

2.1. Síntesis de la sílica mesoporosa MCM-41

La síntesis de la sílica mesoporosa se realizó modificando el procedimiento descrito por Suzuki y colaboradores [7,8] utilizando tetraetil ortosilicato 98% (TEOS; Acros Organics) como fuente de silicio y bromuro de cetiltrimetilamonio 99% (CTAB; Acros Organics) como surfactante catiónico y director de la estructura porosa. Con el fin de obtener nanopartículas se utilizó el copolímero tribloque Pluronic F127 (Sigma) para estabilizar las partículas coloidales formadas inhibiendo su crecimiento.

La relación molar de los reactivos utilizada para la síntesis de la sílica fue 1TEOS: 0.424CTAB: 0.00945Pluronic F127: 99.05H₂O: 5.09NH₄OH. La síntesis se llevó a cabo mediante un proceso sol-gel, el CTAB y el Pluronic F-127 se disolvieron completamente bajo agitación en una solución acuosa de HCl (pH= 0.5); seguido por la adición gota a gota de TEOS, esta solución se mantuvo bajo agitación. Pasadas 24 horas se adicionaron 30.0 mL de hidróxido de amonio concentrado (NH₄OH). El gel resultante se mantuvo bajo agitación por 24h, se secó a 60°C en aire durante una semana y finalmente se calcinó a 600°C por 3h para eliminar los surfactantes.

2.2. Síntesis de los materiales híbridos

Los nanohíbridos se sintetizaron por polimerización en masa de estireno en presencia de nanopartículas de sílica mesoporosa MCM-41 utilizando α, α' -azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador.

El monómero estireno adquirido de una fuente comercial, fue destilado a presión reducida a una temperatura de 130°C. El iniciador AIBN se purificó por recristalización en una mezcla metanol/agua.

Se sintetizó PS en ausencia de sílica mesoporosa la cual se utiliza como referencia, para ello se tomaron 33.0 mL (30 g) de monómero estireno y 0.0750 g de AIBN. La polimerización se llevó a cabo en un reactor de vidrio de tres bocas a 67°C con atmósfera de nitrógeno y bajo agitación hasta obtener una pasta polimérica transparente. Posteriormente, el material se curó a 125°C durante 24h en atmósfera de nitrógeno seguido por un calentamiento a presión reducida a la misma temperatura durante 24h para eliminar el monómero residual.

Los nanohíbridos fueron sintetizados con 5, 10 y 15% en peso de nanopartículas de sílica. La cantidad específica de sílica en cada material compuesto fue desgasificada previamente con vacío durante 3h a 200°C con el fin de eliminar el vapor de agua y otros gases fisisorbidos. Una vez que la sílica alcanza la temperatura ambiente, se adiciona el monómero y se mantiene con agitación durante 1h para garantizar la humectación y difusión del estireno dentro de los poros de las nanopartículas de relleno. Finalmente, se adiciona el iniciador a la mezcla sílica/estireno y la reacción prosigue de acuerdo con el procedimiento antes mencionado.

La convención utilizada para representar las muestras se hizo anotando en paréntesis el contenido de sílica.

2.3. Caracterización

2.3.1. Sílica mesoporosa MCM-41

La distribución de tamaño de poro, área superficial y volumen de poro fueron determinados por adsorción de nitrógeno a -196°C en un equipo ASAP 2010 Micromeritics. El área superficial fue calculada por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el tamaño de poro obtenido aplicando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

La morfología, tamaño de partícula y dispersabilidad de las nanopartículas de sílica fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio electrónico JEOL modelo JSM 5800.

2.3.2. Nanohíbridos PS/MCM-41

La estabilidad térmica de los materiales compuestos fue determinada mediante análisis termogravimétrico (TGA) en dos atmósferas diferentes, aire y nitrógeno, desde 30 hasta 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un equipo TA Instruments Q500. El estudio de las transiciones térmicas de los nanohíbridos se realizó por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el rango

0-180°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min empleando un equipo TA Instruments Q100.

Las distribuciones de peso molecular de los nanohíbridos, disueltos previamente en THF, fue obtenida por cromatografía de permeación en gel (GPC) en un equipo HPLC Waters™ 600 con una columna Styragel HT6E y un detector de índice de refracción.

Las propiedades mecánicas de los materiales fueron determinadas por pruebas de dureza Shore D de acuerdo con la norma ASTM D2240.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de las nanopartículas de sílica

La figura 1 muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de poro de las nanopartículas de sílica mesoporosa MCM-41. El área superficial BET fue de 870.7 m²/g y el volumen de poro específico fue 0.98 cm³/g.

De acuerdo con la distribución de tamaño de poro mostrado en la figura 1, la muestra presenta dos tipos de porosidad, estructural y textural. La porosidad estructural (poros alrededor de 1.5 nm) es debida al surfactante CTAB el cual actúa como director de la estructura porosa. La distribución de tamaño de poro centrada alrededor de 24 nm, es debida a espacios intersticiales generados por la aglomeración de las nanopartículas.

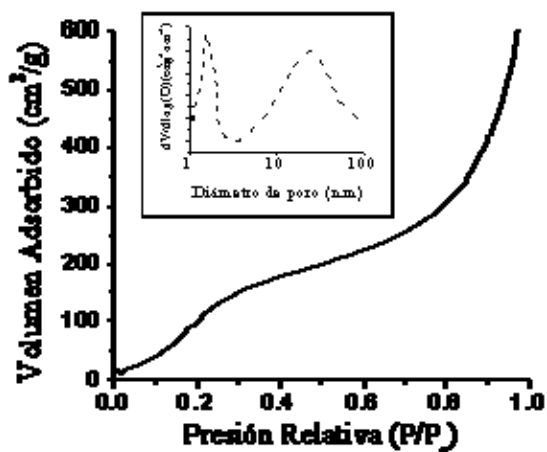


Figura 1. Isoterma de adsorción de N₂ y distribución de tamaño de poro de la sílica mesoporosa MCM-41.

La figura 2 muestra una micrografía SEM de la sílica mesoporosa MCM-41 en la cual puede observarse nanopartículas con diámetro promedio de 73±23 nm formando aglomerados los cuales dan lugar a la porosidad textural observada en el análisis de distribución de tamaño de poro mostrada en la figura 1. El uso de un sistema de cosurfactantes permitió la obtención de nanopartículas de sílica con una estructura superficial que permiten su utilización como agentes reforzantes.

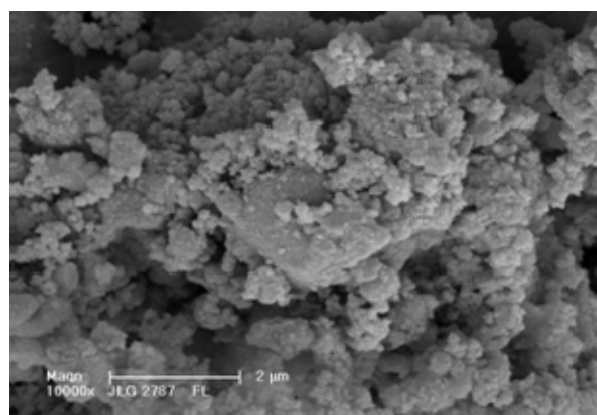


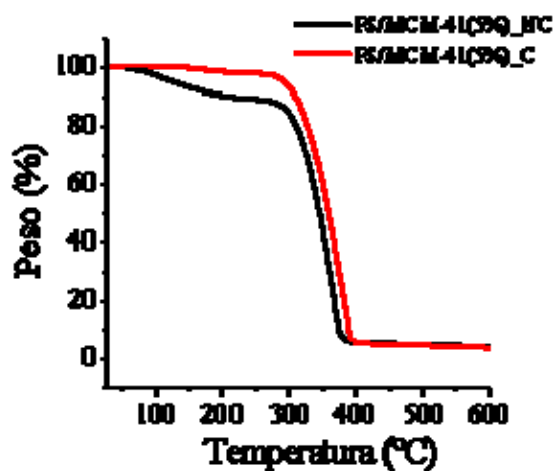
Figura 2. Micrografía SEM de la sílica mesoporosa MCM-41.

3.2. Caracterización de los nanohíbridos

3.2.1. Efecto del curado sobre las propiedades térmicas

La figura 3A muestra el análisis termogravimétrico de la muestra PS/MCM-41 (5%) antes y después del curado. La muestra no curada presenta dos pérdidas de peso, la primera a 115.13 °C (11.41%) correspondiente a monómero residual y otra a 359.30 °C (84.58%) correspondiente a la degradación del polímero, el mismo material curado presenta una sola pérdida a 387.73 °C (93.87%) y no presenta pérdidas debidas al monómero residual. El curado incrementa la estabilidad térmica del polímero en 28°C, lo cual se debe al incremento en el peso molecular del poliestireno.

La figura 3B muestra el análisis por calorimetría diferencial de barrido de la muestra PS/MCM-41 (5%) antes y después del curado. El curado incrementa la temperatura de transición vítrea del poliestireno en los nanohíbridos (tabla 1), lo cual se debe a que durante el curado el monómero se polimeriza e incrementa el peso molecular.



(A)

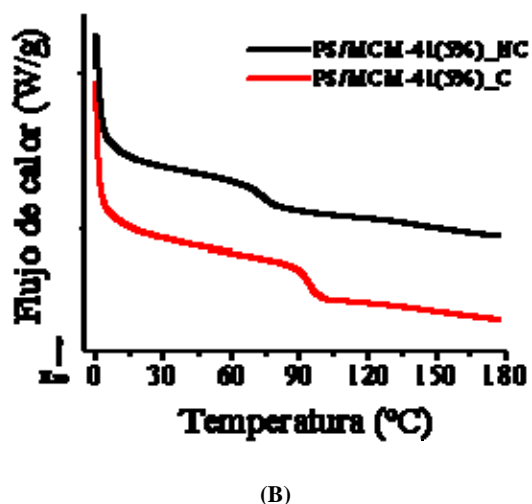


Figura 3. Comportamiento térmico para la muestra curada y no curada del nanohíbrido PS/MCM-41(5%), C=curada, NC= antes del curado. (A) TGA en aire. (B) DSC a 10°C/min.

3.2.2. Efecto del contenido de relleno sobre las propiedades térmicas del material reforzado.

La figura 4 muestra el termograma diferencial de barrido para las muestras preparadas con diferentes contenidos de sílica. La única transición observada corresponde a la transición vítrea (T_g) del PS, lo cual indica que es completamente amorfo. La tabla 1 muestra los valores de T_g para los materiales con diferente contenido de sílica MCM-41. Para todas las composiciones se observa un incremento en T_g cuando se compara con el PS no reforzado: para el composite PS-MCM-41(5%) aumenta en 3.43°C, para PS-MCM-41(10%) en 14.89°C y para PS-MCM-41(15%) en 12.20°C.

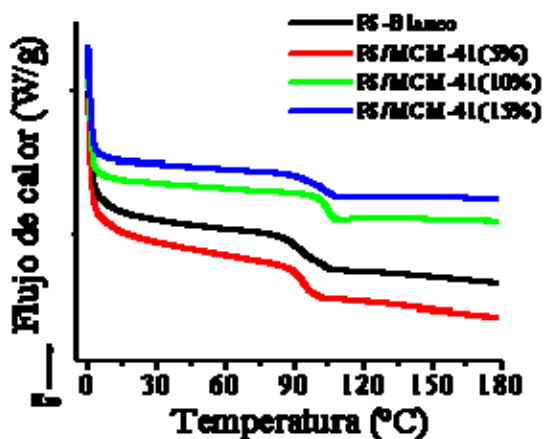


Figura 4. Termogramas DSC a 10°C/min del poliestireno puro y los nanohíbridos PS/MCM-41.

Tabla 1. Temperaturas de transición vítrea para los materiales curados y no curados.

Muestra	T_g (°C)	
	No curados	Curados
PS-Blanco	91.06	91.06
PS/MCM-41(5%)	72.8	94.49
PS/MCM-41(10%)	102.42	105.95
PS/MCM-41(15%)	103.06	103.26

Teniendo en cuenta que T_g es una medida de la movilidad promedio de las cadenas del polímero y ocurre cuando estas tienen energía cinética suficiente para superar las fuerzas atractivas entre ellas y con el refuerzo [9], se debe considerar las distintas fases que se encuentran en un polímero reforzado: partículas de refuerzo, polímero interactuando con ellas y el polímero libre. En las proximidades del relleno las cadenas poliméricas son menos móviles afectando la movilidad global del polímero mediante el mecanismo conocido como "relay race" [9]. La movilidad global en un material reforzado es reducida con el incremento de la cantidad de polímero interactuando con la superficie del refuerzo.

A 5% de contenido de relleno, las interacciones del PS con las nanopartículas mesoporosas pueden darse por la oclusión de cadenas poliméricas en los poros de la sílica y por interacciones débiles entre las cadenas del PS con silanoles de sílica a través de los grupos fenil.

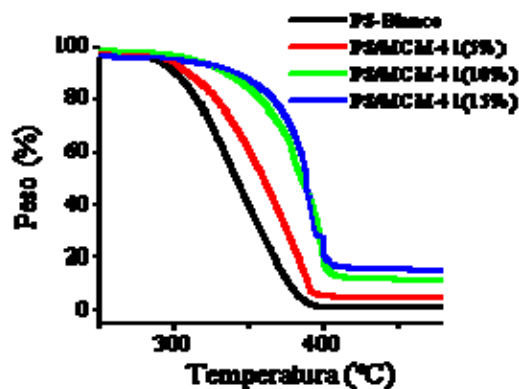
A la concentración de 10% de nanopartículas de sílica, además de presentarse las interacciones antes mencionadas, existe mayor número de grupos silanol y se pueden establecer puentes de hidrógeno formando una red interconectada a través del material de tal forma que las cadenas de polímero que se encuentran ocluidas en el retículo son menos móviles y de esta forma la movilidad global del sistema también se ve afectada, esto explica el mayor valor de T_g en este material.

A 15% de contenido de relleno se presentan los dos efectos anteriores pero probablemente las partículas se encuentren más aglomeradas lo cual reduce su área superficial efectiva y por tanto la interacción disminuyendo el incremento en T_g con respecto a 10% de relleno.

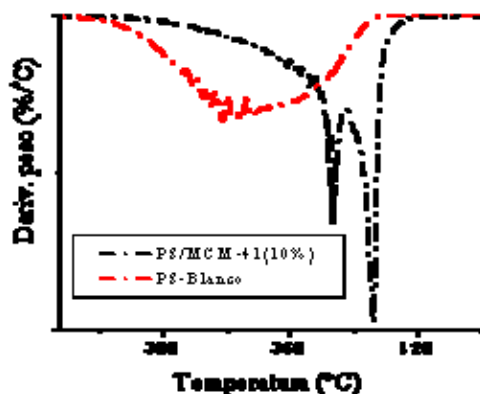
La figura 5A muestra los resultados del análisis termogravimétrico en atmósfera de aire de los nanohíbridos. Para todas las composiciones se observa un notorio incremento en la estabilidad térmica del material, la cual es debida a la reducción en la movilidad global de las cadenas del polímero tal como se determinó mediante análisis diferencial de barrido [10].

A 10% de contenido de nanopartículas de sílica se presenta el máximo incremento en la estabilidad térmica, lo cual puede explicarse por que a esta concentración hay una menor movilidad del polímero y también porque la red de partículas de nanosílica constituye una barrera física a la difusión de los vapores que se generan durante el proceso de degradación térmica.

En la figura 5B, se compara como ilustración la estabilidad térmica en aire del PS sin reforzar y reforzado con 10% de nanopartículas porosas de sílica. Para el polímero no reforzado la gráfica de derivada de pérdida de peso respecto a la temperatura solo se presenta una pérdida mientras que los materiales reforzados muestran dos pérdidas. La primera puede ser atribuible a las cadenas de polímero que interactúan débilmente con el refuerzo, la segunda degradación es atribuida a las cadenas de polímero ocluidas en las diferentes cavidades porosas [4].



(A)



(B)

Figura 5. Termogramas TGA en aire (A) poliestireno puro y los materiales nanohíbridos PS/MCM-41. (B) DTGA del poliestireno puro y el nanohíbrido PS/MCM-41(10%)

En la figura 6 se compara el termograma del PS no reforzado y del PS reforzado con 10% de sílica MCM-41 en atmósfera de nitrógeno. Se puede observar que la temperatura a la cual inicia la pirolisis del PS es incrementada por la presencia del refuerzo. Probablemente la red de nanopartículas formada dificulta la difusión de fragmentos de las cadenas desde el composite hacia el exterior.

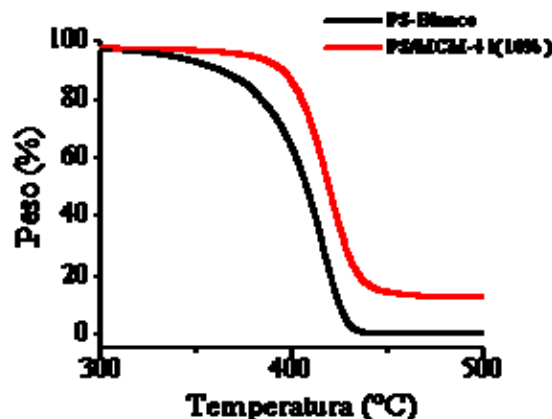


Figura 6. Termograma TGA en nitrógeno del poliestireno puro y el nanohíbrido PS/MCM-41(10%).

3.2.3 Efecto del contenido de relleno sobre el peso molecular de la matriz de PS

En la tabla 2 se muestran los resultados del análisis por GPC del PS en los diferentes nanohíbridos. La presencia de nanopartículas durante la síntesis del PS incrementa la viscosidad del sistema limitando los procesos difusionales. Por tanto en los materiales reforzados la terminación de la polimerización se da probablemente por transferencia y no por combinación y por ende los pesos moleculares son menores tal como se observa para la muestra PS/MCM-41(5%).

Con el incremento en el contenido de sílica, incrementa la adsorción de moléculas de iniciador en la superficie de la sílica mediante la formación de puentes de hidrógeno e interacciones ácido-base, lo cual disminuye el número de radicales que inician la polimerización y por ende se presenta un menor número de cadenas que se propagan pero incrementa el grado de polimerización, es así como para la muestra reforzada con 15% de sílica mesoporosa se observa un incremento en el peso molecular con respecto al PS no reforzado.

Tabla 2. Resultados GPC.

Muestra	Mn *10 ⁵	Mw *10 ⁵	Polidispersidad
PS-Blanco	1.52	6.14	4.05
PS/MCM-41(5%)	1.35	5.50	4.06
PS/MCM-41(10%)	1.44	5.57	3.88
PS/MCM-41(15%)	1.68	6.43	3.82

3.2.4 Efecto del contenido de relleno sobre la dureza de los materiales

En la tabla 3 se muestran los resultados de dureza. No se observó ninguna variación con la adición del agente reforzante, lo cual concuerda con los resultados reportados por Solomko y Nizhnik de la dureza de PS reforzado con sílicas no porosas [11]. A pesar de que las cadenas del poliestireno reforzado presentan menor

1. Las notas de pie de página deberán estar en la página donde se citan. Letra Times New Roman de 8 puntos

movilidad que las del PS no reforzado, esta reducción en la movilidad no es suficiente para incrementar la dureza debido a la alta rigidez intrínseca de este polímero.

Tabla 3. Dureza Shore D para el poliestireno puro y los materiales compuestos.

PS-Blanco	PS/MCM-41(5%)	PS/MCM-41(10%)	PS/MCM-41(15%)
84.4±0.5	85±1	82.6±1.2	84.8±1.2

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron partículas de sílica mesoporosa con tamaño nanométrico y propiedades de poro aptas para ser aplicadas en el reforzamiento del polímeros.

Los materiales nanohíbridos de poliestireno con nanopartículas de sílica mesoporosa MCM-41 presentaron propiedades térmicas mejoradas, presentándose un mayor incremento a 10% de contenido de relleno.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Centro Empresarial del Plástico, S.A. de C.V. (2006, Nov.). Poliestireno: Un plástico de lujo. [Online]. Available: http://www.ambienteplastico.com/suscriptores/articulo_653.php
- [2] S.C. Tjong, "Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites", *Mater. Sci. Eng., R*, vol. 53, pp. 73-197, 2006.
- [3] J. He, Y. Shen, D.G. Evans and X. Duan, "Tailoring the performance of polymer composites via altering the properties of the intrapore polymers of MCM-48 nanocomposites as fillers", *Composites Part A*, vol. 37, pp. 379-384, 2006.
- [4] L.D. Perez, L.F. Giraldo, W. Brostow and B. Lopez., "Poly(methyl acrylate) + mesoporous silica nanohybrids: Mechanical and thermophysical properties", *e-polymer*, (2007).
- [5] X. Ji, E. Hampsey, Q. Hu, J. He, Z. Yang and Y. Lu, "Mesoporous silica-reinforced polymer nanocomposites", *Chem. Mater.*, vol. 15, pp. 3656-3662, 2003.
- [6] J. Jordan, K.I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharif, I. Jasiuk, "Experimental trends in polymer nanocomposites – a review", *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 393, pp. 1-11, 2005.
- [7] K. Suzuki, K. Ikari and H. Imai, "Synthesis of silica nanoparticles having a well-ordered mesostructure using a double surfactant system", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, No. 2, pp. 462-463, 2004.
- [8] K. Ikari, K. Suzuki and H. Imai, "Structural control of mesoporous silica nanoparticles in a binary surfactant system", *Langmuir*, vol. 22, pp. 802-806, 2006.
- [9] Y.S. Lipatov, "Polymer Reinforcement", ChemTec Publishing, 1995.
- [10] R.O. Ebebele, "Polymer Science and Technology". University of Benin, Nigeria. CRC Press, 2000.
- [11] V.P. Solomko and V.V. Nizhnik, "Effect of fillers on the hardness and structural order of polymers", vol. 4, No. 6, Kiev Shevchenko State University, 1968, pp. 1077-1081. Translated from *Mekhanika polimerov*.