



# **CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.**

“Tesis que como Requisito para obtener el Grado de Maestro en Ciencias en Ciencia de los Materiales presenta: Funcionalización de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> con sales de oxoamonio (halógeno-nitróxido) y su uso en la síntesis de injertos de poliestireno sobre su superficie”

**Alumno:**

Uriel Márquez Lamas

**Director de tesis:**

Dr. José Bonilla Cruz

Apodaca, Nuevo León, Noviembre de 2012

# Índice de contenido

	Página	
Índice de contenido	I	
Índice de figuras	III	
Índice de tablas	V	
Resúmen	VI	
Capítulo 1		
1	Introducción	1
1.1	Polimerización radicalica controlada (CRP)	5
1.2	Síntesis de injertos poliméricos sobre NPSiO <sub>2</sub> mediante FPR	10
1.3	Síntesis de injertos poliméricos sobre NPSiO <sub>2</sub> empleando las técnicas de CRP	11
1.3.1	ATRP	11
1.3.2	RAFT	13
1.3.3	NMP	13
1.3.3.1	Funcionalización de NPSiO <sub>2</sub> empleando sales de oxoamonio	16
Capítulo 2		
2	Hipótesis, Justificación y Objetivos	18
2.1	Hipótesis	18
2.2	Justificación	18
2.3	Objetivos	19
2.3.1	Objetivo general	19
2.3.2	Objetivos particulares	19
Capítulo 3		
3	Parte experimental	21
3.1	Materiales y equipos	21
3.2	Síntesis de sales de oxoamonio (Br-TEMPO)	22
3.3	Funcionalización de NPSiO <sub>2</sub> con grupos TEMPO empleando sales de oxoamonio (Br-TEMPO)	24
3.4	Síntesis de injertos controlados desde la superficie de las NPSiO <sub>2</sub> funcionalizadas con grupos TEMPO (NPSiO <sub>2</sub> -TEMPO)	28
3.5	Degrafteo de injertos poliméricos	29

Capítulo 4		
4	Resultados y discusión	31
4.1	Funcionalización de NPSiO <sub>2</sub> con sales de oxoamonio (Br-TEMPO)	32
4.1.1	Evidencia cualitativa de funcionalización vía FT-IR	34
4.1.2	Evaluación del nivel de funcionalización mediante análisis termogravimétricos (TGA)	42
4.2	Crecimiento controlado de injertos de poliestireno sobre la superficie de las NPSiO <sub>2</sub> empleando química de nitróxidos	54
4.2.1	Evaluación de la injercción polimérica mediante FT-IR	54
4.2.2	Estudio cinético de injercción polimérica	56
4.2.3	Cromatografía de permeación en gel	57
4.2.4	Evidencia morfológica de injercción	60
	Conclusiones	62
	Referencias	64

# Índice de figuras

Figura 1.1	Representación esquemática de las rutas para la injercción de polímeros sobre superficies	4
Figura 1.2	Mecanismos de reacción de las tres principales técnicas en CRP.	6
Figura 1.3	Estructuras químicas de algunos nitróxidos empleados en NMP.	8
Figura 3.1	Metodología empleada para la síntesis de sales de oxoamonio (Br-TEMPO).	24
Figura 3.2	Representación esquemática de la reacción de funcionalización de NPSiO <sub>2</sub> con grupos TEMPO empleando sales de oxoamonio (Br-TEMPO).	25
Figura 3.3	Degrafteo de injertos poliméricos de la superficie de NPSiO <sub>2</sub>	30
Figura 4.1	Representación esquemática de la funcionalización de NPSiO <sub>2</sub> con sales de oxoamonio (Br-TEMPO) y su uso en la síntesis de injertos controlados de PSt.	33
Figura 4.2	Espectros de FT-IR de las NPSiO <sub>2</sub> A) sin funcionalizar (A200 Degussa), y funcionalizadas: B) NPF1, C) NPF3 y D) NPF5 con 1, 3 y 5 gramos de SO, respectivamente	35
Figura 4.3	Espectros de FT-IR de las NPSiO <sub>2</sub> A) sin funcionalizar (A200 Degussa), y funcionalizadas: B) NPF3a (2 °C, 4 h), C) NPF3b (2 °C, 12 h), D) NPF3c (30 °C, 4 h) y D) NPF3d (30 °C, 12 h) .	38
Figura 4.4	Espectros de FT-IR de las NPSiO <sub>2</sub> A) sin funcionalizar (A200 Degussa), y funcionalizadas en condiciones diluidas: B) NPF3e (2 °C, 4 h), C) NPF3f (2 °C, 12 h), D) NPF3g (30 °C, 4 h) y D) NPF3h (30 °C, 12 h)	40
Figura 4.5	Espectros de FT-IR de las NPSiO <sub>2</sub> A) sin funcionalizar (A200 Degussa), y funcionalizadas a 2 °C y 4 h de reacción: B) NPF3e, C) NPF3a, D) NPF3i (condiciones concentradas).	41
Figura 4.6	Termogramas comparativos de las NPSiO <sub>2</sub> vírgenes y funcionalizadas variando la cantidad en peso de sal de oxoamonio (Br-TEMPO).	44
Figura 4.7	Incremento del porcentaje de funcionalización al	48

	aumentar la concentración de sales de oxoamonio.	
Figura 4.8	Resultados obtenidos al variar las condiciones de tiempo y temperatura.	49
Figura 4.9	Grafica comparativa del incremento de funcionalización para la serie de experimentos en condiciones "diluidas".	50
Figura 4.10	Comportamiento del porcentaje de funcionalización con respecto a la concentración de reactivos	51
Figura 4.11	Resumen del porcentaje de funcionalización obtenido para todos los casos presentados en este trabajo.	52
Figura 4.12	Espectros infrarrojos A) NPSiO <sub>2</sub> funcionalizadas (NPF3), B) NPSiO <sub>2</sub> con injertos poliméricos de PSt a un tiempo de reacción de 30 min y C) 120 min.	55
Figura 4.13	Gráfica comparativa de las cinéticas de inserción de poliestireno realizadas en este trabajo.	57
Figura 4.14	Resultados obtenidos para de la muestra F3G02 a tiempos de reacción de 1 y 2 Hrs. La gráfica muestra un desplazamiento de las curvas hacia altos pesos moleculares.	59
Figura 4.15	Resultados obtenidos para de la muestra F3G02 a tiempos de reacción de 1 y 2 Hrs. La gráfica muestra un desplazamiento de las curvas hacia altos pesos moleculares.	59
Figura 4.16	Morfología obtenida de las NPSiO <sub>2</sub> con injertos de poliestireno.	61

# Índice de tablas

Tabla 3.1	Condiciones de reacción para la funcionalización de NPSiO <sub>2</sub> con grupos TEMPO empleando sales de oxoamonio.	25
Tabla 3.2	Condiciones de reacción para los experimentos con variación de temperatura y tiempo de reacción para el sistema NPF3.	27
Tabla 3.3	Condiciones de reacción variando la concentración de reactivos, tiempo y temperatura de reacción del sistema NPF3.	27
Tabla 3.4	Condiciones de injercción en reactor.	29
Tabla 4.1	Pérdida de peso, % de modificación, densidad de injercción y eficiencias de funcionalización obtenidos mediante análisis térmicos para todas las muestras.	45
Tabla 4.2	Densidad y eficiencia de injercción de diversos sistemas reportados en la literatura comparados con los sistemas representativos obtenidos en este trabajo.	53

# Resumen

Debido al gran interés que en los últimos años ha despertado la síntesis de materiales híbridos en este trabajo se presenta un estudio sistemático sobre las condiciones de reacción de funcionalización de nanopartículas de dióxido de silicio (NPSiO<sub>2</sub>) con sales de oxoamonio (Br-TEMPO), además de la generación de cadenas PSt ancladas covalentemente a la superficie de las nanopartículas con ayuda de la química de nitróxidos, evidenciando su presencia mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR). Se demuestra mediante análisis termogravimétricos (TGA) que el nivel de funcionalización es controlado variando la cantidad de sales de oxoamonio (Br-TEMPO) empleadas en la reacción de funcionalización sobre NPSiO<sub>2</sub>, además de la temperatura y el tiempo de reacción. Las NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas con grupos nitróxido (TEMPO) en presencia de monómero de estireno generan injertos controlados covalentemente anclados a la superficie. El evolución del crecimiento de las cadenas de polímero se evaluó mediante cinéticas de injercción y cromatografía de permeación en gel (GPC). Finalmente se muestran micrografías tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) en dónde se evalúa la morfología y se evidencia la presencia de nanopartículas de NPSiO<sub>2</sub>.

# Capítulo 1

## 1. Introducción

El término “nanopartícula” se refiere a una partícula con tamaño en el rango de 1 a 100 nm, en al menos en una de las tres posibles dimensiones. Las propiedades físicas, químicas y biológicas de estos materiales cambian de manera radical las propiedades de los materiales en que son aplicadas. Una característica fundamental de este tipo de materiales, es la gran área superficial que poseen; tal característica aumenta al reducir el tamaño de la nanopartícula, dando lugar a efectos cuánticos y propiedades físicas y químicas únicas. El campo de las nanopartículas ha emergido fuertemente en los últimos años debido a su naturaleza química, su forma y morfología, el medio en el que se encuentran presentes, la dispersión en el medio en que se utilizan y la posibilidad de realizar modificaciones superficiales de las nanopartículas<sup>[1]</sup>. Actualmente, existe una considerable cantidad de productos que hacen uso de nanopartículas comercialmente, algunas de las aplicaciones comerciales son en el campo de la fabricación de



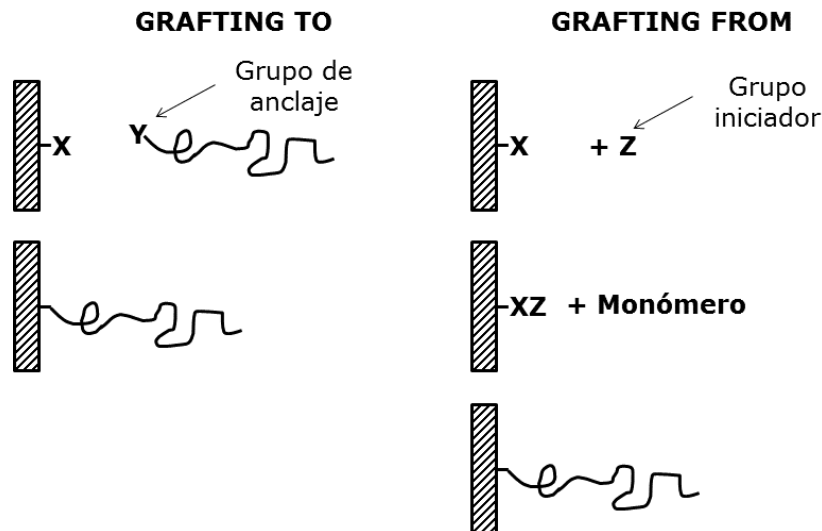
recubrimientos y pinturas, en la industria cosmética, celdas de combustible, almacenamiento de energía, biosensores y para usos terapéuticos<sup>[2]</sup>, entre otros.

Para toda aplicación la dispersión de las nanopartículas en una matriz es una parte fundamental; sin embargo, debido a la alta área superficial de las nanopartículas provoca que las mismas tengan elevada reactividad y tiendan a formar agregados o aglomerados. Se han estudiado métodos para prevenir estos efectos mediante *estabilización electrostática*, éste método se basa en el cambio de la energía superficial de una partícula cuando es sumergida en disolventes polares o electrolitos; esto provoca que las energías superficiales inviertan su polaridad o se neutralicen previniendo la formación de aglomerados. Otro método es la *estabilización estérica*, también conocida como estabilización polimérica, la cual consiste en la unión química o adsorción de cadenas poliméricas sobre la superficie de la nanopartícula<sup>[3]</sup>. La estabilización estérica es uno de los mejores métodos para evitar la formación de agregados; además, permite la síntesis de materiales híbridos (inorgánico-orgánico), un ejemplo son los materiales del tipo núcleo-coraza, en donde el núcleo generalmente esta constituido por una parte inorgánica que es recubierta con un material del tipo polímero o fase orgánica.

En la literatura, existe una amplia variedad de trabajos en donde se han utilizado distintos tipos de nanopartículas inorgánicas para la síntesis de materiales híbridos debido a la mejora en las propiedades mecánicas<sup>[4]</sup>, estabilidad térmica<sup>[5]</sup>, resistencia a la corrosión<sup>[6]</sup> y retardantes de flama<sup>[7]</sup> que pueden ser obtenidos. Algunas de las nanopartículas más usadas como reforzantes son: el dióxido de silicio (NPSiO<sub>2</sub>), dióxido de titanio (NPTiO<sub>2</sub>), alúmina (NPAI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de zinc

(NPZnO) y algunas arcillas tal como la montmorillonita<sup>[8]</sup>. Entre todos ellos, las NPSiO<sub>2</sub> son uno de los reforzantes mas usados en la industria del plástico. Se han encontrado muchas mejoras en las propiedades de los materiales al incorporar nanopartículas de SiO<sub>2</sub> (NPSiO<sub>2</sub>), tales como la resistencia a la abrasión<sup>[9]</sup> y la estabilidad térmica<sup>[10]</sup>.

Por otra parte, se encuentran dos técnicas principales para el anclaje de cadenas poliméricas sobre superficies de materiales inorgánicos. La primera de ellas llamada injercción sobre ("*grafting to*"), la cual consiste en la funcionalización de la cadena polimérica que se va a anclar a la superficie del material como se ilustra en la Figura 1.1. Dicho grupo funcional debe reaccionar con grupos químicos previamente anclados a la superficie de la nanopartícula<sup>[11]</sup>. Éste es un método simple, sin embargo, la densidad de injerto es baja debido a la difusión de las cadenas poliméricas y a su impedimiento estérico para anclarse en la superficie de las partículas<sup>[12]</sup>. La segunda llamada injercción desde ("*grafting from*"), es un método, en donde grupos orgánicos en particular grupos iniciadores son anclados sobre la superficie del material, los cuales pueden iniciar la polimerización *in situ* en presencia de monómero. A diferencia del método anterior, en éste método la difusión del monómero es más sencilla, la densidad de injerto es determinada por la densidad de grupos iniciadores anclados y generalmente se puede lograr con este método una alta densidad de injerto<sup>[13-14]</sup>.



**Figura 1.1** Representación esquemática de las rutas para la injercción de polímeros sobre superficies.

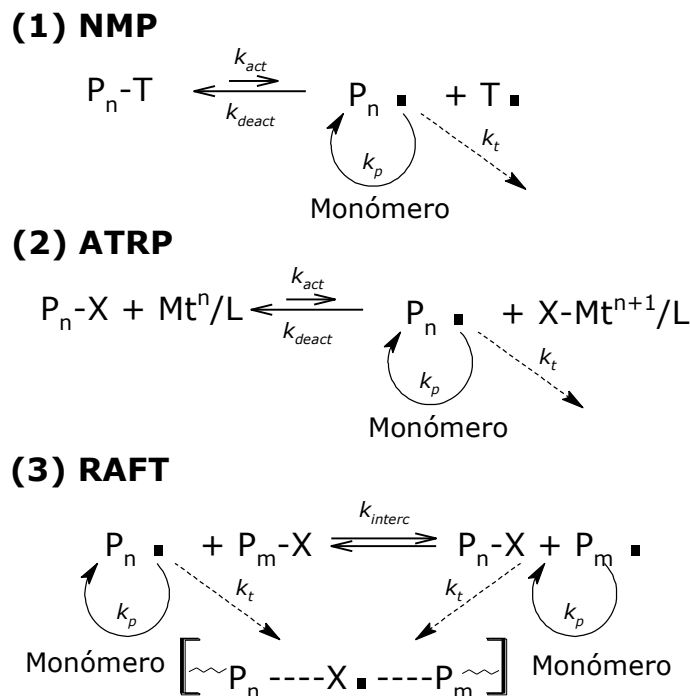
Se han utilizado técnicas de polimerización tales como la polimerización radicalica convencional o mejor conocida como polimerización por radicales libres (FPR, por sus siglas en inglés)<sup>[15]</sup>, catiónica<sup>[16]</sup>, aniónica<sup>[17]</sup>, de anillo abierto<sup>[18]</sup> y las técnicas de polimerización radicalica controlada (CRP, por sus siglas en inglés) para la injercción de polímero sobre la superficie de diversas nanopartículas inorgánicas. Entre todos estos métodos CRP ha demostrado algunas ventajas debido a que es posible controlar el crecimiento del peso molecular y su distribución o polidispersidad (PD) en comparación con la polimerización radicalica convencional; además, en algunos sistemas vía CRP las reacciones no requieren de condiciones extremas de reacción en comparación con las polimerizaciones iónicas o vivientes.

La polimerización con radicales libres<sup>[19-21]</sup> ha sido utilizada como recurso para injertar y hacer crecer cadenas poliméricas sobre superficies inorgánicas. Esta técnica produce injertos no controlados con amplias distribuciones de pesos moleculares, aunque es posible variar la

concentración de los grupos iniciadores en la superficie del material<sup>[22-24]</sup>. FPR no requiere rigurosas condiciones de reacción y es posible homopolimerizar una amplia cantidad de monómeros, sintetizar copolímeros aleatorios y además de que muchos de los polímeros comerciales se sintetizan mediante esta técnica<sup>[25]</sup>; sin embargo, la mayor limitación de FPR es el pobre control sobre algunos aspectos importantes como el diseño preciso de polímeros con pesos moleculares controlados, polidispersidad estrecha, composición y arquitectura.

## **1.1 Polimerización radicalica controlada (CRP)**

La polimerización radicalica controlada (CRP por sus siglas en inglés) ha atraído considerable interés académico e industrial. CRP combina la robustez de la química de FRP (tolerancia a impurezas, versatilidad en polimerizar y copolimerizar variados tipos de monómeros, facilidad de llevarse a cabo en casi cualquier tipo de proceso de polimerización: masa, suspensión, emulsión, extrusión reactiva, etc.), con las características químicas de las polimerizaciones vivientes (capacidad de definir el grado de polimerización, polímeros funcionalizados terminalmente, monodispersidad de pesos moleculares). Al combinar lo mejor de ambas técnicas, CRP permite polimerizar una amplia gama de monómeros con distribuciones estrechas de pesos moleculares, sintetizar materiales híbridos y el anclaje de copolímeros en bloque sobre superficies<sup>[26]</sup>.



**Figura 1.2** Mecanismos de reacción de las tres principales técnicas en CRP.

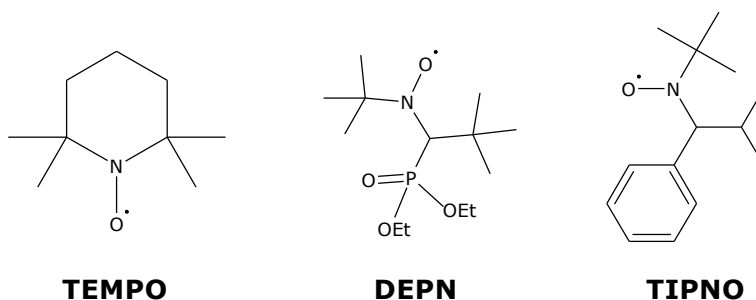
Dentro de CPR encontramos tres técnicas principales como se muestra en la Figura 1.2, mismas que han sido estudiadas y han demostrado ser prometedoras en cuanto al control del peso molecular, éstas son: polimerización por radicales libres estables (SFRP, por sus siglas en inglés) o mejor conocida como polimerización mediada por nitróxidos<sup>[27]</sup> (NMP, por sus siglas en inglés), polimerización radicalica por transferencia de átomo<sup>[28]</sup> (ATRP, por sus siglas en inglés) y polimerización por transferencia de cadena adición-fragmentación reversible<sup>[29]</sup> (RAFT, por sus siglas en inglés). A diferencia de FRP en dónde existen reacciones de activación y terminación a velocidades muy altas ( $\sim 1$  s), CRP se basa en la formación de especies "activas o vivientes" y especies "inactivas o durmientes" que generan un equilibrio dinámico en la reacción. En dicho equilibrio dinámico, las especies pueden ser capturadas reversiblemente en un proceso de

activación/desactivación (en el caso de NMP y ATRP) o pueden estar envueltas en un proceso de intercambio degenerativo (para el caso de RAFT).

El control del peso molecular es debido a un efecto nombrado como *efecto del radical persistente*<sup>[30]</sup>. Éste efecto es una característica peculiar en los sistemas de CRP el cual provee de un efecto autoregulatorio. Para el caso de nitróxidos<sup>[31]</sup> (Esquema (1), Figura 1.2), los radicales  $P_n\bullet$  o especies propagantes son capturados por un radical persistente ( $N\bullet$ ) tal como el 2,2,6,6, tetrametil-1-piperidinil-1-oxil (o mejor conocido con el nombre de TEMPO), convirtiéndose en una especie durmiente ( $P_n-T$ ) con una constante de desactivación ( $k_{deac}$ ). Las especies durmientes pueden ser activadas (con una constante de activación  $k_{act}$ ) y permitir la entrada de especies propagantes. El valor de la constante de propagación ( $k_p$ ) en estos sistemas es varios órdenes de magnitud menor que la constante de desactivación:  $k_{deac} \gg k_p$ , permitiendo que una cadena activa (propagante) interrumpa temporalmente su crecimiento mientras permanece "dormida", por tanto, los radicales propagantes sólo aparecen en cortos períodos de tiempo antes de combinarse con los radicales persistentes<sup>[32]</sup>. Durante la reacción los radicales se pueden propagar ( $k_p$ ) pero también terminar ( $k_t$ ) eventualmente terminan en forma irreversible por mecanismos de terminación por combinación.

En 1993, Georges<sup>[33]</sup> reportó la polimerización de monómero de estireno (St) en presencia de peróxido de benzoilo (BPO, por sus siglas en inglés) utilizando TEMPO como radical libre estable en la reacción de polimerización. Los resultados fueron que los pesos moleculares con respecto a la conversión crecieron linealmente y la polidispersidad definida como el cociente del peso molecular promedio en peso respecto

al peso molecular promedio en número ( $\overline{M_w}/\overline{M_n}$ ) era de alrededor de 1.3. Éste fue el primer caso de éxito de NMP, aunque el TEMPO solo puede controlar la polimerización de monómeros derivados del estireno. Como se demostró, las polimerizaciones basadas en el uso de controladores, tal como el TEMPO, pueden controlar efectivamente la polimerización de estireno. Así, han sido desarrollados diferentes tipos de nitroxidos tales como el DEPN<sup>[34]</sup> (también conocido como SG-1) y TIPNO<sup>[35]</sup> como lo esquematiza la Figura 1.3, a fin de contrarrestar las limitaciones que el TEMPO tiene.



**Figura 1.3** Estructuras químicas de algunos nitroxidos empleados en NMP.

Las reacciones en NMP pueden ser iniciadas de dos maneras, una de ellas se basa en la presencia de iniciadores para generar radicales, en dónde al mismo tiempo se encuentran las especies persistentes, esto es también conocido como “*método bimolecular*”. Por otra parte, se pueden fabricar materiales que contengan especies durmientes en su superficie o al final de una cadena polimérica, mismas que son usadas como iniciadores de la reacción, a esto se le conoce como “*método monomolecular*”<sup>[36]</sup>

Por otra parte, ATRP (Esquema (2), Figura 1.2) consiste en el uso de especies con metales de transición ( $Mt^n$ , que pueden expandir su esfera de coordinación y aumentar su número de coordinación) un

complejo ligante (L) y un contraion que pueden formar un enlace iónico o covalente con el centro metálico. El halógeno proveniente de la especie durmiente (X) se une reversiblemente al complejo metálico ( $Mt^n/L$ ) incrementado se estado de oxidación en una unidad ( $Mt^{n+1} X/L$ ) y generando radicales propagantes ( $P_n\bullet$ ) bajo una constante de velocidad de activación  $k_a$ . La forma oxidada de los complejos metálicos toman el rol de radicales persistentes o metaloradicales, los cuales no se propagan ni terminan entre ellos, mientras que los radicales propagantes pueden terminar irreversiblemente o seguir propagándose en presencia de monómero<sup>[37]</sup>. Algunos de los metales empleados en ATRP son Ti, Mo, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Co, Ni, Pd y Cu. Se ha demostrado que los complejos con Cu han sido los más eficientes debido a la cantidad de monómeros que pueden ser polimerizados, además todos de la disponibilidad comercial de todos los reactivos para llevar a cabo este tipo de reacción. ATRP, aunque produce materiales monodispersos, es inoperante para los monómeros que pueden contaminar el catalizador (por ejemplo, el ácido acrílico) y además la eliminación de iones metálicos de los polímeros es una cuestión sin resolver a escala industrial<sup>[38]</sup>.

Finalmente RAFT<sup>[29, 39-40]</sup> se basa en procesos de transferencia degenerativa lo cual provoca que RAFT opere de una manera distinta a comparación de ATRP y NMP. Los procesos de RAFT no obedecen el efecto del radical persistente que se presenta en ATRP y NMP. Tal como en FRP, en RAFT existe una cierta concentración de iniciadores para generar reacciones de iniciación y terminación. En estos procesos, se somete una pequeña cantidad de radicales ( $P_n\bullet$ ) a un intercambio degenerativo con las especies durmientes ( $P_m-X$ ) mediante un proceso de transferencia bimolecular. Este intercambio puede provenir de un átomo o grupo de transferencia (X). Algunos de los iniciadores



empleados en RAFT, al igual que en FRP, son aquellos basados en peróxidos y diacenos. Los agentes de transferencia juegan un papel importante ya que dan el control del peso molecular y la polidispersidad, algunos de ellos incluyen ciertos tiocarbonatos, xantatos, ditiocarbonatos, entre otros. La efectividad de los agentes de transferencia depende del monómero a polimerizar. La preparación de los correspondientes agentes de transferencia de cadena tienen inconvenientes tales como el uso del disulfuro de carbono o yodo, dos reactivos tóxicos, que en ciertas ocasiones dan color y mal olor a los materiales que se sintetizan mediante esta técnica.

Debido a las características y beneficios que CRP puede proveer, se ha explorado el uso de estas técnicas para la modificación de superficial de materiales inorgánicos. Esta modificación consiste en el anclaje de moléculas utilizadas en CRP a su superficie, de tal forma que estas moléculas funcionan como iniciadores y controladores de la polimerización "in situ".

## **1.2 Síntesis de injertos poliméricos sobre NPSiO<sub>2</sub> mediante FPR**

En la literatura existen trabajos sobre la injercción de cadenas poliméricas sobre la superficie de materiales inorgánicos mediante técnicas de polimerización, específicamente sobre NPSiO<sub>2</sub>. Uno de los métodos más conocidos fue el reportado por Prucker y Rühle<sup>[22-23]</sup> en 1998. Mediante este método se emplea un iniciador del tipo azo compuesto que se enlaza covalentemente a la superficie del material. Posteriormente, las NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas con grupos iniciadores en

presencia de monómero, inician la polimerización por radicales libres en donde es posible generar cadenas covalentemente unidas desde la superficie del material con densidades de injercción y pesos moleculares altos. Las ventajas de este método estriban en que se puede variar fácilmente la cantidad de grupos iniciadores sobre la superficie, y que los materiales pueden ser preparados con relativa facilidad. Sin embargo, aunque este método fue bastante popular, el uso de FRP limita la síntesis de copolímeros en bloque y la síntesis precisa de polímeros.

Agudelo *et al.*<sup>[41]</sup> investigaron la síntesis de copolímeros aleatorios sintetizados mediante FRP basados en trietoxivinilsilano y poliestireno (PSt) para posteriormente ser injertados a la superficie las NPSiO<sub>2</sub>. Mediante el uso de *grafting to*, es decir, teniendo una cadena que pueda reaccionar con la superficie del material a incorporar, se logró hacer reaccionar los grupos alcoxisilano del copolímero con los grupos silanol presentes en la superficie de las NPSiO<sub>2</sub>, obteniendo así cadenas poliméricas sobre la superficie de la nanopartícula.

## **1.3 Síntesis de injertos poliméricos sobre NPSiO<sub>2</sub> empleando las técnicas de CRP**

### **1.3.1 ATRP**

Las técnicas de CRP han despertado un gran interés en los últimos años ya que como se ha mencionado anteriormente, estas técnicas ofrecen las ventajas de la FRP y además, la posibilidad de generar copolímeros en bloque y el control sobre la estructura de las cadenas poliméricas. Para el caso de ATRP, en el año 2000 Böttcher *et al.*<sup>[42]</sup>

reportaron el uso del (11'-Clorodimetilsililundecil)-2-cloro-2-fenilacetato como agente iniciador ATRP anclado sobre la superficie de las NPSiO<sub>2</sub> para la síntesis de injertos poliméricos. En este trabajo se estudió el nivel de funcionalización variando la cantidad del agente ATRP obteniendo como mayor resultado 2  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  del agente anclado a la superficie, además de que lograron incorporar cadenas de dos especies poliméricas diferentes, es decir, la síntesis de copolímeros en bloque sobre la superficie de las NPSiO<sub>2</sub>. La desventaja de este método, como la mayoría de los procesos de ATRP, es la gran cantidad de pasos de síntesis y purificación necesarios para la funcionalización, además de la dificultad de retirar las especies metálicas derivadas de la reacción.

Por otra parte, esta reportada la síntesis de injertos de PSt en la superficie de NPSiO<sub>2</sub> mediante ATRP. Wang *et al.*<sup>[43]</sup> estudiaron la síntesis de estos injertos mediante la funcionalización de las NPSiO<sub>2</sub> con un agente iniciador del tipo ATRP. Posteriormente, los grupos terminales en las cadenas de PSt fueron sustituidos por grupos azido para hacerlos reaccionar con diversos grupos terminales del tipo alquino. Los análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) mostraron una estrecha distribución de pesos moleculares dando el carácter de control que las técnicas de CRP ofrecen; sin embargo, los análisis por termogravimetría arrojaron un bajo porcentaje de funcionalización de las superficies (7.8 %). Estos materiales tienen un gran potencial gracias a la presencia de los grupos terminales los cuales pueden ser utilizados para hacerlos reaccionar con otros grupos químicos en la síntesis de nuevos materiales.

### 1.3.2 RAFT

Para el caso de las polimerizaciones del tipo RAFT. Se ha modificado la superficie de las NPSiO<sub>2</sub> con un macromonómeros polimerizables (como el metil metacrilato, MMA)<sup>[44]</sup> para posteriormente llevar a cabo la polimerización (PMMA) con la ayuda de agentes RAFT. Ésta técnica de injercción es también conocida como injercción a través de (*grafting through*). Mediante esta metodología, se obtuvo como resultado 263.6 μmol/g de grupos metacrilato sobre la superficie de las NPSiO<sub>2</sub> lo que corresponde a 1.1 grupos/nm<sup>2</sup>, mediante un análisis por TGA.

También mediante el uso de agentes RAFT, a partir de trietoxisilano<sup>[45]</sup> se han polimerizado exitosamente diferentes monómeros tales como estireno (St), MMA, *n*-butil acrilato (BA) y *N*-isopropilacrilamida (NIPAM), con densidades de injerto de alrededor de 0.3 cadenas/nm<sup>2</sup>.

### 1.3.3 NMP

La polimerización mediada por nitróxidos (NMP)<sup>[31]</sup> se basa en la síntesis de alcoxiaminas que funcionan como controladores de la polimerización; sin embargo, éste método en muchos casos requiere de la síntesis de alcoxiaminas modelo que implican una gran cantidad y en ocasiones complicados pasos de síntesis y purificación, pero han demostrado tener un excelente control sobre el crecimiento de injertos poliméricos. Los nitróxidos se han usado para la síntesis de materiales

híbridos, de los cuales han demostrado tener altos niveles de funcionalización en comparación a otras técnicas basadas en CRP.

Husseman *et al.*<sup>[46]</sup> es uno de los primeros autores en reportar la síntesis de injertos de PSt sobre obleas de silicio mediante el uso de nitróxidos; con la ayuda de alcoxiaminas modelo modificadas terminalmente con grupos dimetilclorosilil y triclorosilil para posteriormente anclarlas covalentemente a la superficie haciéndolas reaccionar con los grupos silanol (SiOH) presentes sobre la superficie de las obleas de silicio para finalmente dar paso a la síntesis de injertos controlados de PSt. Existen trabajos que se basan en el método propuesto por Husseman utilizando alcoxiaminas modificadas terminalmente con grupos dimetilclorosilil y triclorosilil<sup>[47-48]</sup>.

Alternativamente para el método de síntesis de injertos sobre superficies sólidas de silicio existe el trabajo realizado por Chen *et al.*<sup>[49]</sup> en el cuál, copolímeros aleatorios de poli(4-vinilpiridina-*r*-estireno) son modificados terminalmente con grupos hidroxitempo (OH-TEMPO) los cuales son empelados como grupo de anclaje entre la superficie de silicio y los copolímeros, mediante "*spin coating*". Paralelamente se estudia la efectividad del método sintetizando materiales modelo usando NPSiO<sub>2</sub>, en donde se comprobó el mecanismo de anclaje del iniciador del tipo nitróxido.

Kasseh *et al.*<sup>[50]</sup> reportaron el uso de NPSiO<sub>2</sub> sometidas a una reacción de cloración, dando como resultado grupos clorosilil sobre las nanopartículas para posteriormente generar un grupo peróxido mediante el uso de hidroperóxido de terbutilo y HCl como subproducto de la reacción. Una vez preparada la superficie se continuó con la polimerización de acrilato de butilo, estireno y copolímeros en bloque de poli(acrilato de butilo-*b*-estireno) usando DEPN (especie química del tipo

nitróxido) para regular el crecimiento de los injertos poliméricos y permitir la generación de copolímeros en bloque. Obtuvieron una densidad de injercción del hidroperóxido de terbutilo de 0.92 moléculas/nm<sup>2</sup>, llevando la reacción a cabo durante 12 horas.

Por otra parte, Bartholome *et al.*<sup>[51]</sup> desarrollaron una alcoxiamina basada en DEPN para anclarla covalentemente sobre las NPSiO<sub>2</sub> (Aerosil A200). En este trabajo se desarrollaron dos rutas para lograr el anclaje exitoso de la alcoxiamina sobre las nanopartículas. La primera consiste en la síntesis de una alcoxiamina funcionalizada con grupos trietoxisilil para hacerlas reaccionar sobre la superficie de las nanopartículas. La segunda consiste en la síntesis *in situ* de la alcoxiamina sobre la superficie, logrando la funcionalización de nanopartículas en un solo paso. Mediante análisis termogravimétricos reportaron una densidad de injercción de 1.08 μmol/m<sup>2</sup> para la primer ruta y 0.74 μmol/m<sup>2</sup> para la segunda ruta estudiada.

Parvole *et al.*<sup>[52]</sup> estudiaron el efecto de incorporar dos especies iniciadoras con diferentes estructuras sobre NPSiO<sub>2</sub> a las cuales posteriormente les fue anclada una alcoxiamina (DEPN). Obtuvieron densidades de injercción de 0.8 y 0.5 moléculas/nm<sup>2</sup> respectivamente para cada caso.

Finalmente, Wang *et al.*<sup>[53]</sup> desarrollaron un método para la funcionalización de NPSiO<sub>2</sub> con viniltrimetoxisilano. Mediante este método es empleado un baño ultrasónico, y mediante la vibración ejercida, los grupos viniltrimetoxisilano son anclados a la superficie. Posteriormente se incorporan grupos TEMPO para llevar a cabo la polimerización mediada por nitróxidos de copolímeros de poli(estireno-co-anhídrido maléico). La densidad de injercción de grupos viniltrimetoxisilano reportada fue de 0.59 μmol/m<sup>2</sup>.

### 1.3.3.1 Funcionalización de NPSiO<sub>2</sub> empleando sales de oxoamonio

Los nitroxidos son radicales libres estables y se adquieren comercialmente, el más estudiado es el TEMPO (2,2,6,6, tetrametil-1-piperidinil-1-oxil). Los radicales nitroxido en presencia de un contra-ión específico (p. ej. un halógeno) produce sales de oxoamonio<sup>[54]</sup> (SO). Las SO (halógeno-nitroxido) se utilizan como agentes oxidantes de alcoholes primarios y secundarios para generar aldehídos y cetonas, respectivamente<sup>[54-58]</sup>; sin embargo, en presencia de una base (p. ej. trietilamina, Et<sub>3</sub>N), la química de oxidación cambia radicalmente a una química de funcionalización. En 2007, Bonilla *et al.*<sup>[59-60]</sup> realizaron por primera vez la funcionalización de NPSiO<sub>2</sub> con grupos TEMPO empleando sales de oxoamonio, para posteriormente sintetizar exitosamente copolímeros de poli(estrieno-co-anhidrido maléico) sobre la superficie de las NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas. En éste trabajo se reportó una densidad de injerencia de 0.293  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ .

En éste trabajo de tesis de maestría se emprendió un estudio para encontrar las condiciones de reacción para producir las más altas eficiencias o porcentaje de funcionalización mediante la modificación de distintas variables durante la reacción de funcionalización reportadas anteriormente, además de que en éste trabajo se emplean métodos de purificación más eficientes con el fin de obtener resultados precisos y consistentes. Además, se realizó un estudio cinético del crecimiento de injertos de PSt sobre las NPSiO<sub>2</sub> evidenciando así un comportamiento similar al de una alcoxiamina.





# Capítulo 2

## 2 Hipótesis, Justificación y Objetivos

### 2.1 Hipótesis

El nivel de funcionalización es controlado variando la cantidad de sales de oxoamonio (Br-TEMPO) empleadas en la reacción de funcionalización sobre NPSiO<sub>2</sub>, la temperatura y el tiempo de reacción. Las NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas con grupos nitróxido (TEMPO) en presencia de monómero de estireno generan injertos controlados covalentemente anclados a la superficie generando.

### 2.2 Justificación

Debido al gran interés que en los últimos años ha despertado la síntesis de materiales híbridos en este trabajo se presenta un estudio

sistemático sobre las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción de funcionalización de NPSiO<sub>2</sub> con sales de oxoamonio (Br-TEMPO), además de la generación de cadenas PSt ancladas covalentemente a la superficie de las nanopartículas con ayuda de la química de nitróxidos. También se presenta un estudio del comportamiento cinético del crecimiento de injertos de poliestireno.

## **2.3 Objetivos**

### **2.3.1 Objetivo general**

El objetivo general de este trabajo será la modificación superficial de NPSiO<sub>2</sub> con grupos TEMPO usando sales de oxoamonio para posteriormente crecer injertos de copolímeros sobre la superficie de las nanopartículas funcionalizadas.

### **2.3.2 Objetivos particulares**

- Estudiar a detalle el efecto de la temperatura, concentración de reactivos y tiempo de reacción en la funcionalización de las NPSiO<sub>2</sub> con grupos TEMPO empleando sales de oxoamonio (Br-TEMPO) con lo cual nos permitirá conocer las condiciones de reacción óptimas para alcanzar altos niveles de funcionalización mediante esta ruta propuesta.

- Demostrar la factibilidad de generar injertos controlados de poliestireno desde la superficie de las NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas produciendo con ello partículas con injertos en su superficie.

- Evidenciar mediante cinéticas de injercción la generación de injertos mediante la evolución de sus pesos moleculares.

# Capítulo 3

## 3 Parte Experimental

En este capítulo se describen las materias primas, equipos y se detallan los procedimientos de funcionalización de nanopartículas de dióxido de silicio (NPSiO<sub>2</sub>) con grupos TEMPO empleando sales de oxoamonio (SO), así como se describe el uso de las nanopartículas funcionalizadas como promotoras del crecimiento controlado de polímero de poliestireno desde su superficie; con los objetivos de: 1.- Estudiar a detalle el efecto de la temperatura, concentración de reactivos y tiempo de reacción en la funcionalización de las NPSiO<sub>2</sub> con grupos TEMPO empleando sales de oxoamonio (Br-TEMPO) con lo cual nos permitirá conocer las condiciones de reacción óptimas para alcanzar altos niveles de funcionalización mediante esta ruta propuesta; 2.- Demostrar la factibilidad de generar injertos controlados de poliestireno desde la superficie de las NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas produciendo con ello partículas del tipo nucleo-coraza y 3-. Evidenciar mediante cinéticas de

injerción la generación de injertos mediante la evolución de sus pesos moleculares.

### 3.1 Materiales y Equipos

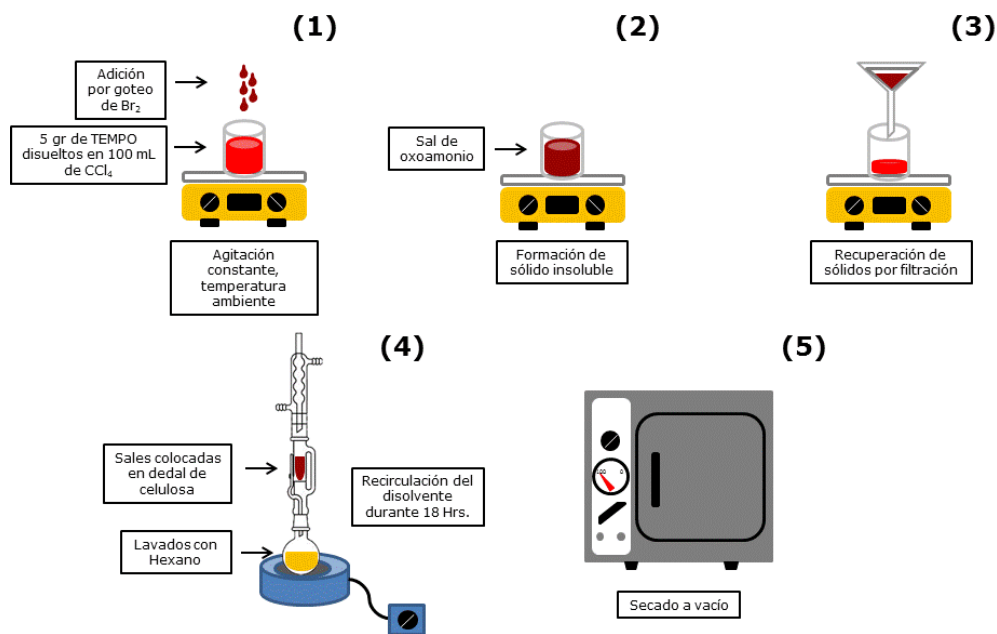
Materiales: Nanopartículas de dióxido de silicio (NPSiO<sub>2</sub>) comerciales (Degussa, Aerosil® 200, A200), bromo (Br<sub>2</sub>, 99.99%, M<sub>n</sub> = 159.82 g/gmol), monómero de estireno (St, > 99%, M<sub>n</sub> = 104,15 g/gmol), trietilamina (Et<sub>3</sub>N, ≥99.5%, M<sub>n</sub> = 101.1 g/gmol), diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>), tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF) hexano (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>), 2,2,6,6,tetrametilpiperidina-N-oxil (TEMPO, > 98%, M<sub>n</sub> = 156.09 g/gmol). Todos los reactivos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. Hidruro de calcio (CaH<sub>2</sub>, 92%) de Alfa Aesar, metanol (CH<sub>3</sub>OH) de J. T. Baker, ácido fluorhídrico (HF) de VWR. Los reactivos se utilizaron tal cual se recibieron excepto el St el cual fue destilado al vacío en presencia de CaH<sub>2</sub>.

Equipos: Cada espectro por infrarrojo se realizó en el espectrofotómetro Thermo Nicolet 6700 FTIR, con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) en un intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>, empleando 50 barridos. Los termogramas fueron realizados en el equipo TA Instruments SDT Q600, empleando crisoles de alumina de 90 microL, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en un intervalo de t.a. a 1000 °C, con un flujo a 100 mL/min de gas nitrógeno de pureza 5.0. Los análisis de cromatografía de permeación en gel, fueron llevados a cabo en un cromatógrafo de la marca Agilen Technologies modelo Infinity

1260 con una columna PL-Gel 5  $\mu\text{m}$  Mixed-D y empleando THF como fase móvil. Las micrografías fueron realizadas en un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Marca FEI, Modelo Nova NanoSEM 200.

### 3.2 Síntesis de sales de oxoamonio (Br-TEMPO)

La síntesis de la sal de oxoamonio del tipo halógeno-nitróxido (Br-TEMPO) ha sido previamente reportada por nuestro grupo de trabajo<sup>[59-60]</sup>. Brevemente se describe a continuación y se esquematiza en la Figura 3.1 la síntesis de esta sal. En un reactor de vidrio de 100 mL se colocaron 100 ml de  $\text{CCl}_4$ , en donde se disolvieron 5 g de TEMPO bajo agitación constante empleando una parrilla de agitación **(1)**. Una vez que el nitróxido se disolvió, se adicionó cuidadosamente con la ayuda de una jeringa de vidrio, 1.64 mL de  $\text{Br}_2$  divididos en tres etapas de aproximadamente 0.6 mL para llevar a cabo la reacción de síntesis de la sal de Br-TEMPO **(2)**. La relación molar TEMPO: $\text{Et}_3\text{N}$  empleada fue 1:1. Después de 5 min de reacción y bajo agitación constante, el producto fue filtrado para separar la sal formada del disolvente y proseguir con las adiciones hasta completar la cantidad total de  $\text{Br}_2$  **(3)**. La sal obtenida, se depositó en un dedal de celulosa y fue purificada en un equipo de extracción Soxhlet empleando hexano como disolvente. Este procedimiento de purificación se mantuvo por 18 h **(4)**. Finalmente, las sales fueron secadas en una estufa de vacío a temperatura ambiente y colocadas en un recipiente protegido de la luz para su almacenamiento **(5)**.



**Figura 3.1** Metodología empleada para la síntesis de sales de oxoamonio (Br-TEMPO).

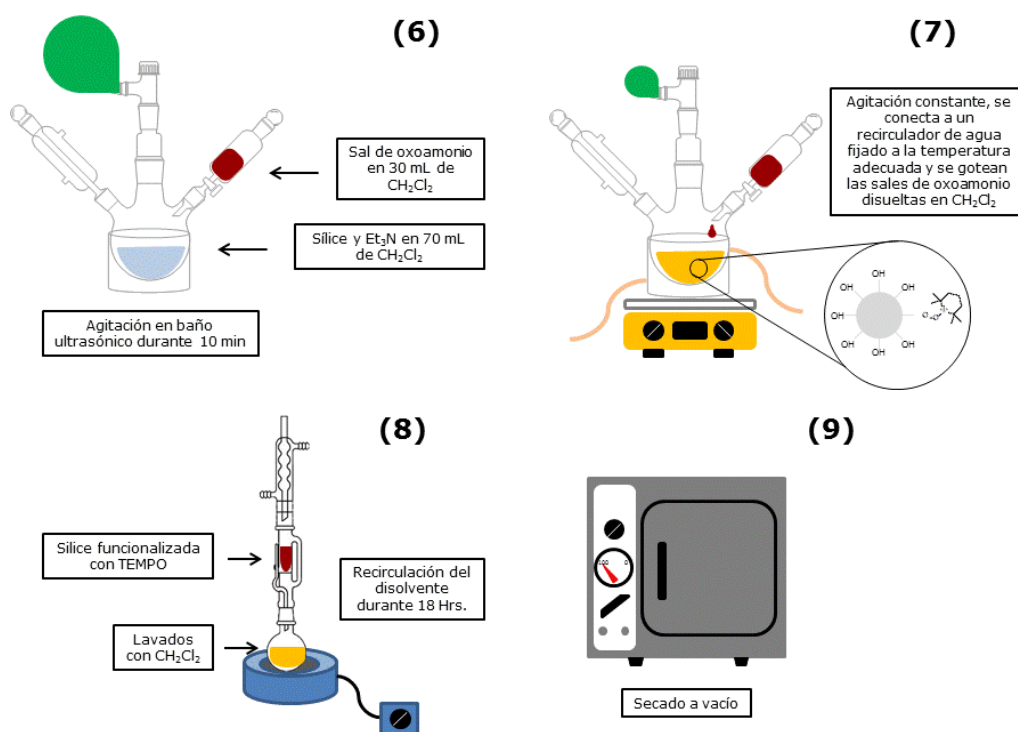
### 3.3 Funcionalización de $\text{NPSiO}_2$ con grupos TEMPO empleando sales de oxoamonio (Br-TEMPO)

La funcionalización de las nanopartículas de dióxido de silicio con grupos TEMPO ( $\text{NPSiO}_2$ -TEMPO) empleando sales de oxoamonio se llevó a cabo utilizando 1 g de  $\text{NPSiO}_2$  vírgenes (sin modificar), en presencia de 1, 3 o 5 g de sal de oxoamonio (dependiendo del caso) con relaciones en peso 1:1, 1:3 y 1:5 ( $\text{NPSiO}_2$ :Br-TEMPO). La Tabla 3.1 esquematiza las cantidades empleadas para cada uno de los casos. Se pesó 1 g de  $\text{NPSiO}_2$  virgen (Degussa A200) y se colocó en un reactor de vidrio equipado con chaqueta de calentamiento al cuál se le añadieron 60 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en presencia de una cantidad molar en exceso de  $\text{Et}_3\text{N}$  con relación molar 1.2:1 ( $\text{Et}_3\text{N}$ :Br-TEMPO). El reactor fue sellado y sumergido en un baño ultrasónico durante 10 min para asegurar una

dispersión eficiente de las NPSiO<sub>2</sub> en la solución, como lo muestra la Figura 3.2.

**Tabla 3.1** Condiciones de reacción para la funcionalización de NPSiO<sub>2</sub> con grupos TEMPO empleando sales de oxoammonio.

Código	NPSiO <sub>2</sub>	Br-TEMPO		Et <sub>3</sub> N		T (°C)	t (h)
	(g)	(g)	(mol) x10 <sup>-3</sup>	(mL)	(mol) x10 <sup>-3</sup>		
NPF1	1	1	4.2	0.7	5.1	2	4
NPF3	1	3	12.7	2.1	15.2	2	4
NPF5	1	5	21.2	3.5	25.5	2	4



**Figura 3.2** Representación esquemática de la reacción de funcionalización de NPSiO<sub>2</sub> con grupos TEMPO empleando sales de oxoammonio (Br-TEMPO).



Transcurrido el tiempo, el reactor fue retirado del baño ultrasónico y fue colocado sobre una plancha con agitación magnética y fue enfriado a 2 °C empleando un baño de recirculación termostatado. Posteriormente, la reacción de funcionalización inició al agregar gota a gota una solución de sal Br-TEMPO en 30 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bajo atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) **(7)**.

La reacción se llevó a cabo durante 4 h, después de eso, el producto de reacción fue recuperado por filtración empleando membranas de nylon de 0.2 μm, purificado durante 8 h en un equipo de extracción soxhlet **(8)** y secado en una estufa de vacío **(9)** a temperatura ambiente toda la noche. Finalmente, las nanopartículas funcionalizadas con grupos TEMPO fueron caracterizadas mediante TGA y FT-IR. Con la finalidad de estudiar el efecto del tiempo y la temperatura de reacción, se emprendió un diseño experimental tomando en cuenta dichas variables. De acuerdo a los resultados de caracterización por TGA de las NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas NPF1, NPF3 y NPF5, se seleccionó las condiciones de funcionalización de la muestra NPF3 ya que exhibió eficiencias de funcionalización moderadas sin tener que recurrir a grandes cantidades de sal de Br-TEMPO (proporción en peso 1:3 ver Tabla 3.1), de esta forma, la Tabla 3.2 muestra las condiciones de funcionalización para la muestra NPF3 pero esta vez tomando en cuenta el efecto del tiempo de reacción (4 h y 12 h) así como el efecto de la temperatura (2 °C y 30 °C) en la funcionalización. El procedimiento experimental de funcionalización, se llevó a cabo empleando la metodología descrita anteriormente (ver Figura 3.2). Las muestras fueron analizadas por TGA y FT-IR.

Finalmente, con el afán de optimizar y entender con más detalle la química de funcionalización propuesta en este trabajo de Tesis de

Maestría, se propuso estudiar el efecto de la concentración de los reactivos en la funcionalización de las NPSiO<sub>2</sub>. Por tanto, el experimento fue variado pero ahora modificando el volumen del disolvente y la cantidad de nanopartículas con el fin evaluar el efecto de la concentración de reactivos en la reacción de funcionalización.

**Tabla 3.2** Condiciones de reacción para los experimentos con variación de temperatura y tiempo de reacción para el sistema NPF3.

<b>Código</b>	<b>NPSiO<sub>2</sub> (g)</b>	<b>Br-TEMPO (g)</b>	<b>Et<sub>3</sub>N (mL)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>T (h)</b>
NPF3a	1	3	2.12	2	4
NPF3b	1	3	2.12	2	12
NPF3c	1	3	2.12	30	4
NPF3d	1	3	2.12	30	12

El sistema empleado fue el mismo que en el caso anterior (NPF3) sólo que ahora variando la concentración de reactivos, tiempo y temperatura de reacción. La Tabla 3.3 muestra las condiciones de reacción y las cantidades empleadas en ésta serie de experimentos.

**Tabla 3.3** Condiciones de reacción variando la concentración de reactivos, tiempo y temperatura de reacción del sistema NPF3.

<b>Código</b>	<b>NPSiO<sub>2</sub> (g)</b>	<b>Br-TEMPO (g)</b>	<b>Et<sub>3</sub>N (mL)</b>	<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (mL)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>t (H)</b>
NPF3e	0.5	1.5	1.06	100	2	4
NPF3f	0.5	1.5	1.06	100	2	12
NPF3g	0.5	1.5	1.06	100	30	4
NPF3h	0.5	1.5	1.06	100	30	12
NPF3i	1	3	2.12	50	2	4

El protocolo de reacción de funcionalización fue el mismo descrito anteriormente (ver Figura 3.2). Las condiciones de reacción de la serie de experimentos mostrada en la Tabla 3.2 fueron tomadas como condiciones "estándar", de tal modo que las condiciones para las

reacciones de la Tabla 3.3 en este trabajo son consideradas como condiciones "diluidas" y "concentradas". Todas las muestras fueron analizadas por TGA y FT-IR.

### **3.4 Síntesis de injertos controlados desde la superficie de las NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas con grupos TEMPO (NPSiO<sub>2</sub>-TEMPO)**

Para demostrar que las nanopartículas funcionalizadas con grupos TEMPO podrían servir de sitios de iniciación de la polimerización de estireno, con la intención de generar injertos controlados de poliestireno, se eligió la muestra NPF3 (2 °C- 4 Hrs) la cual exhibe una alta funcionalización para realizar una cinética de injerto en viales. Para este experimento se utilizaron dos concentraciones distintas de nanopartículas funcionalizadas, 0.2, y 0.4 g. Para este caso, fue empleado un reactor con chaqueta de calentamiento al que fueron cargado la cantidad correspondiente de NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas para cada caso, 20 mL de DMF y 44 mL de monómero de estireno. El reactor fue sellado y se le hizo circular nitrógeno por un tiempo aproximado de 10 min; además, fue colocado en una plancha de agitación y conectado a un baño termostataado. La temperatura de reacción fue fijada a 125 °C y llegando a ella se tomó como el tiempo cero de la reacción para comenzar a tomar muestras a tiempos específicos. Las muestras fueron tomadas con la ayuda de una jeringa y colocadas en viales para posteriormente ser enfriados y cuantificados mediante gravimetría. Mediante este procedimiento fue calculada la evolución de la cinética de injercción.

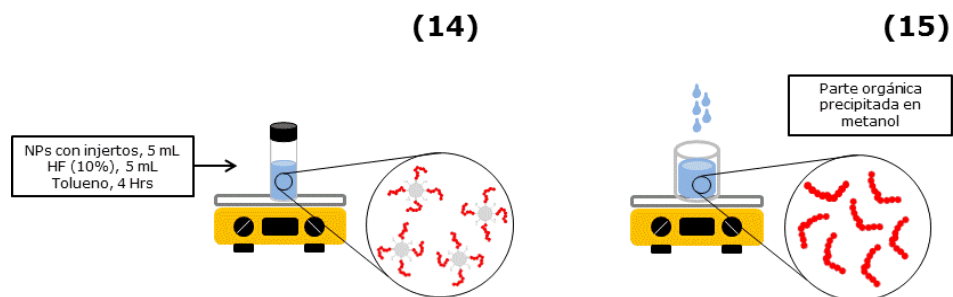
**Tabla 3.4.** Condiciones de injercción en reactor.

<b>Código</b>	<b>NPF3 (gr)</b>	<b>Estireno (mL)</b>	<b>DMF (mL)</b>	<b>T (°C)</b>
F3G02	0.2	44	20	125
F3G04	0.4	44	20	125

El polímero que creció de forma “libre” se separó del injertado a las nanopartículas mediante la disolución del polímero recuperado anteriormente en THF, para después ser filtrado con la ayuda de una membrana de nylon de 0.2  $\mu\text{m}$ , este procedimiento se realizó tres veces. La fracción que contenía las cadenas de poliestireno que crecieron libremente fue recuperada y vuelta a precipitar en metanol para ser caracterizada mediante cromatografía de permeación en gel. Las nanopartículas de sílice con injertos de poliestireno fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

### 3.5 Degrafteo de injertos poliméricos

La palabra “degrafteo” es un tecnicismo utilizado en éste trabajo para referirse al proceso de remover las cadenas poliméricas químicamente ligadas a la superficie de las nanopartículas funcionalizadas. En base al trabajo realizado por Ohno *et al.*,<sup>[45]</sup> se realizó una digestión (disolución del  $\text{SiO}_2$ ) de las  $\text{NPSiO}_2$  con el fin de recuperar únicamente las cadenas de poliestireno injertadas, para luego ser caracterizadas mediante cromatografía de permeación en gel GPC, como lo esquematiza la Figura 3.3.



**Figura 3.3** Degrafito de injertos poliméricos de la superficie de  $\text{NPSiO}_2$ .

El procedimiento que se empleó fue el siguiente: Se preparó una solución acuosa al 12 % en volumen de HF. Se colocaron 0.1 g de nanopartículas con injertos de poliestireno en un recipiente de plástico y fueron vertidos 5 mL de la solución de HF y 5 mL de tolueno, la disolución fue agitada vigorosamente durante 4 horas **(14)**. Posteriormente la solución se separó en dos fases: la parte orgánica (en donde se encuentran las cadenas “degrafteadas”) fue recuperada y precipitada nuevamente en metanol para su posterior análisis por GPC **(15)**.

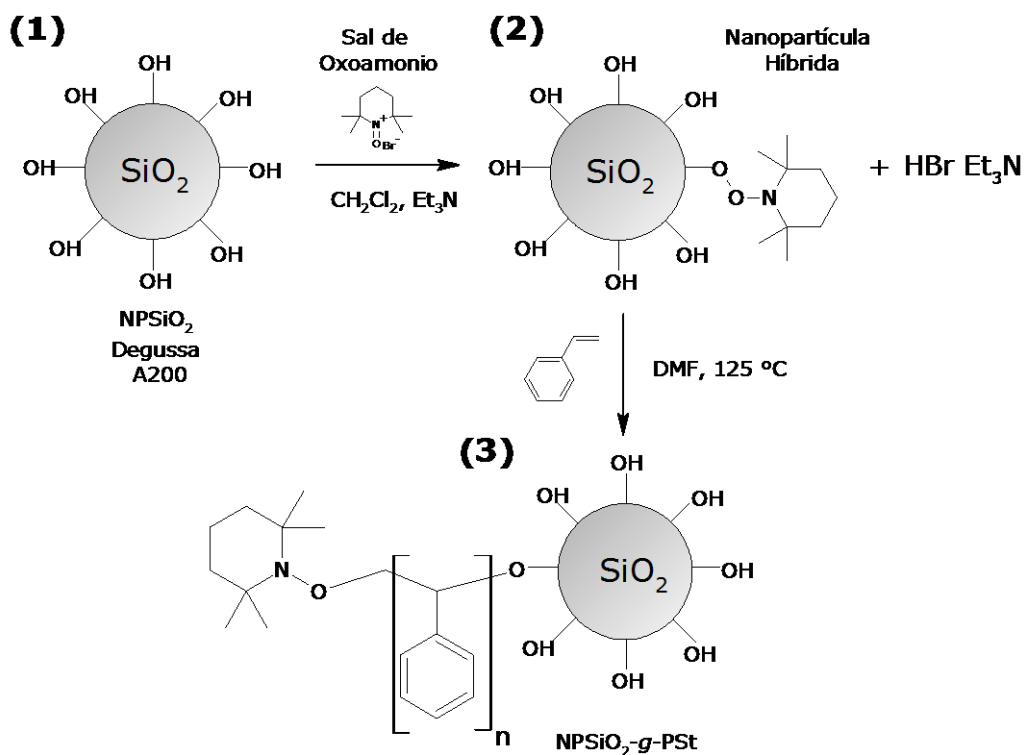
# Capítulo 4

## 4 Resultados y Discusión

En este capítulo se discuten y analizan los resultados obtenidos en este trabajo de Tesis de Maestría. La funcionalización de las nanopartículas de dióxido de silicio (NPSiO<sub>2</sub>) con grupos TEMPO se llevó a cabo empleando sales de oxoamonio (SO) Br-TEMPO en solución. El TEMPO sirve de agente regulador y promotor del crecimiento controlado de injertos de polímero de poliestireno desde su superficie; con los objetivos de estudiar y demostrar: 1.- El efecto de la temperatura, concentración de reactivos y tiempo de reacción en la funcionalización de las NPSiO<sub>2</sub> con grupos TEMPO empleando sales de oxoamonio (Br-TEMPO), con lo cual nos permitirá conocer las condiciones de reacción óptimas para alcanzar el más alto nivel de funcionalización posible mediante esta ruta propuesta; 2.- Demostrar la factibilidad de generar injertos controlados de poliestireno desde la superficie de las NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas produciendo con ello partículas del tipo núcleo-coraza y 3-. Evidenciar mediante cinéticas de injercción la generación de injertos mediante la evolución de sus pesos moleculares.

## 4.1 Funcionalización de NPSiO<sub>2</sub> con sales de oxoamonio (Br-TEMPO)

Como se describió en los antecedentes, la química de funcionalización de las partículas de SiO<sub>2</sub> empleando sales de oxoamonio fue propuesta por Bonilla *et al.*<sup>[59]</sup> De esta manera, la Figura 4.1 ejemplifica esquemáticamente el mecanismo de reacción de funcionalización e injercción descrito en este trabajo. El mecanismo de reacción de funcionalización para obtener **(2)** (NPSiO<sub>2</sub> híbrida) involucra un mecanismo de sustitución nucleofílica y de un proceso radicalico. En esta reacción se propone que los grupos hidroxilo (-OH) al final de la nanopartícula, son considerados como sitios potenciales para ser "atacados" por un nucleófilo como lo es el bromo. Esta propuesta se fundamenta de la inherente existencia de un equilibrio químico en la sal de oxoamonio, es decir, un equilibrio entre la sal de Br-TEMPO y las especies radicalicas que la forman (Br y TEMPO), como se ha propuesto anteriormente<sup>[59, 61]</sup>. Siguiendo esta ruta, un radical bromo es producido a partir de la disociación de la sal de oxoamonio en solución. El bromo radicalico abstrae el protón del grupo hidroxilo formando ácido bromhídrico (HBr) y dejando un radical centrado en oxígeno (Si-O•) en la superficie de las NPSiO<sub>2</sub>, el cual es rápidamente atrapado por el TEMPO (el TEMPO es conocido como captor de radicales), formando un nuevo enlace de tipo peróxido (Si-O-ON) como se ejemplifica en **(2)**. El ácido bromhídrico formado durante la funcionalización es captado por la trietilamina (Et<sub>3</sub>N), formando una sal de bromohidrato (Et<sub>3</sub>NHBr). Dicha sal son cristales insolubles en la solución y que pueden ser fácilmente removidos mediante filtración.



**Figura 4.1** Representación esquemática de la funcionalización de NPSiO<sub>2</sub> con sales de oxoammonio (Br-TEMPO) y su uso en la síntesis de injertos controlados de PSt.

Posteriormente en un segundo paso de síntesis, el híbrido bifuncional obtenido (NPSiO<sub>2</sub>-g-TEMPO) en presencia de monómero de estireno a 125 °C producirá cadenas de longitud controlada de poliestireno (PSt) ligadas químicamente a la superficie de las NPSiO<sub>2</sub>. El enlace peróxido es un enlace muy lábil, el cual se puede romper fácilmente con la adición de temperatura. Al romperse este enlace, se genera el radical libre estable TEMPO, y un radical iniciador del tipo siloxil (Si-O\*) en la superficie de las NPSiO<sub>2</sub> el cual inicia la polimerización de estireno. Cabe resaltar que en este sistema además de la iniciación química que provee el radical SiO\* también está presente la iniciación térmica de estireno, debido al bien conocido proceso de autopolimerización de estireno<sup>[62]</sup>. El TEMPO sirve de



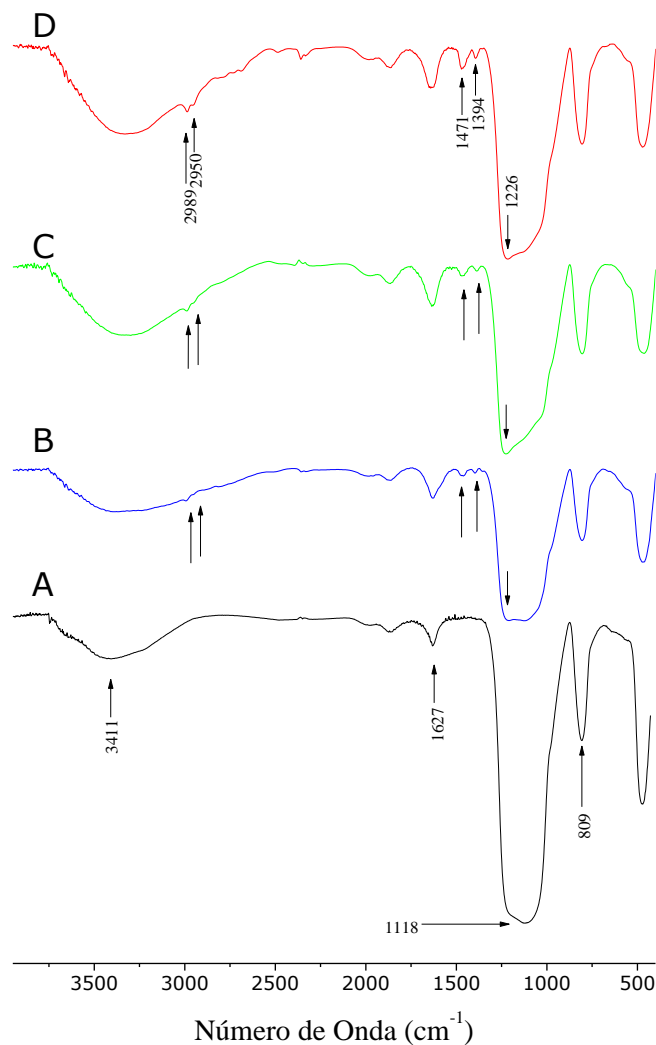
controlador del crecimiento de la cadena de PSt (polimerización radicalica controlada). Las cadenas que crecen sobre la superficie formarán una coraza recubriendo la nanopartícula, dando paso a estructuras del tipo núcleo-coraza.

#### **4.1.1 Evidencia cualitativa de funcionalización vía FT-IR**

##### ***Efecto de la concentración de sal de oxoamonio***

Se realizaron análisis a todas las muestras vía espectroscopia infrarroja (FT-IR) para corroborar cualitativamente la presencia de grupos TEMPO enlazados covalentemente a la superficie de las NPSiO<sub>2</sub> mediante la funcionalización con sales de oxoamonio (Br-TEMPO). La Figura 4.2 muestra los espectros obtenidos de las muestras de las NPSiO<sub>2</sub> sin funcionalizar y funcionalizadas con 1, 3 y 5 gramos de sales de oxoamonio respectivamente.

La Figura 4.2A muestra las señales características por infrarrojo correspondiente a las NPSiO<sub>2</sub> vírgenes o sin funcionalizar, en donde se observan bandas muy intensas en 1118 cm<sup>-1</sup> y 809 cm<sup>-1</sup> correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los grupos siloxano (Si-O-Si) y silanol (Si-OH) respectivamente. Por otra parte, se puede apreciar una fuerte banda centrada en 3411 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace intramolecular oxígeno-hidrógeno. Además una señal centrada en 1627 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración de flexión del enlace oxígeno-hidrógeno también fue observada.



**Figura 4.2** Espectros de FT-IR de las NPSiO<sub>2</sub> A) sin funcionalizar (A200 Degussa), y funcionalizadas: B) NPF1, C) NPF3 y D) NPF5 con 1, 3 y 5 gramos de SO, respectivamente.

Por otra parte, la Figura 4.2B, 4.2C y 4.2D correspondientes a las NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas (NPF1, NPF3 y NPF5) empleando 1, 3 y 5 g de sal de oxoamonio respectivamente, podemos observar claramente la aparición de nuevas señales en 2989  $\text{cm}^{-1}$  y 2950  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a las vibraciones de estiramiento carbono-hidrógeno (C-H) y la vibración asimétrica de los grupos metilo ( $\nu_{as}$  CH<sub>3</sub>-) y metileno ( $\nu_{as}$  -CH<sub>2</sub>-)

presentes en la molécula del TEMPO respectivamente. También se observan nuevas señales en  $1471\text{ cm}^{-1}$  y  $1394\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de flexión asimétrica de los grupos metilo ( $\delta_{as}\text{ CH}_3$ -) y metileno ( $\delta_{as}\text{ -CH}_2$ -) respectivamente del grupo TEMPO. Finalmente en  $1226\text{ cm}^{-1}$  se observa una señal traslapada a la señal del grupo silanol, esta señal corresponde a la vibración de estiramiento simétrico del enlace N-O presente en la molécula de TEMPO<sup>[63]</sup>.

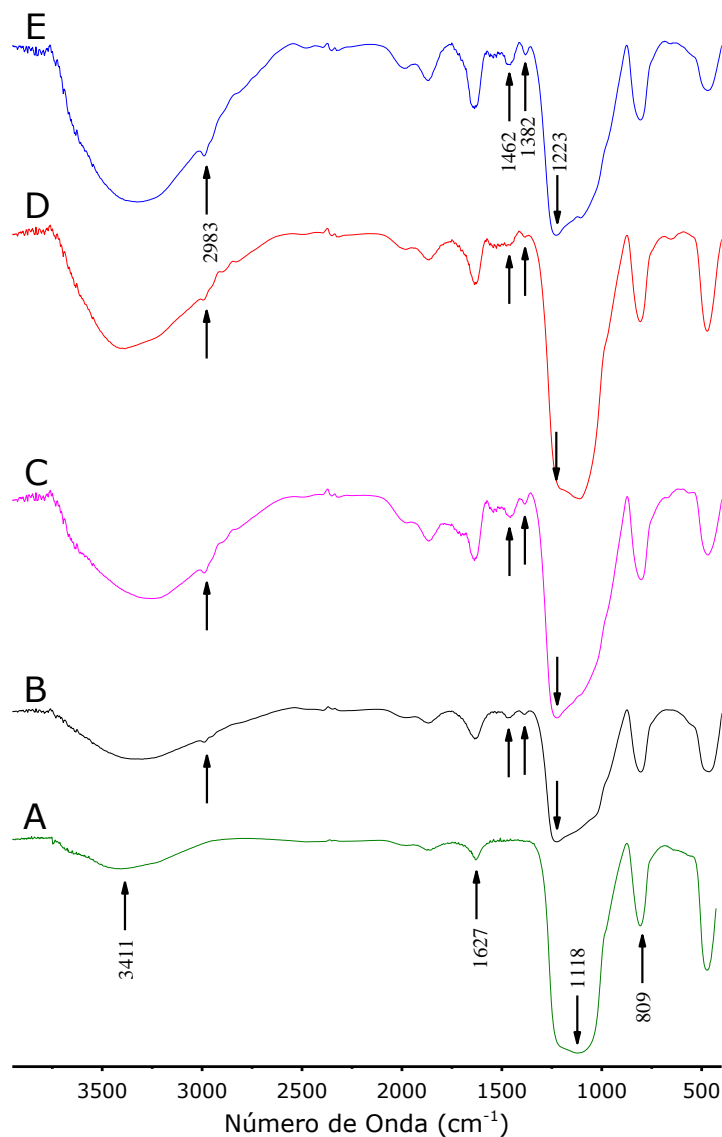
Como se muestra comparativamente en la Figura 4.2, a medida en que la cantidad de sales de oxoamonio se incrementa, la intensidad de las bandas de los grupos alifáticos presentes en la molécula de TEMPO aumentan también, por lo cual, se puede sugerir que a medida que aumenta la concentración de sales de oxoamonio se obtiene una mayor concentración de grupos TEMPO enlazados químicamente a la superficie de las NPSiO<sub>2</sub>, lo cual se traduce en una mejora en el grado de funcionalización.

### ***Efecto del tiempo y temperatura de reacción***

Como parte del desarrollo experimental descrito en la Sección 3.3, se enfocó en la síntesis de NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas con grupos TEMPO variando las condiciones de temperatura y tiempo de reacción para evaluar el efecto que éstas variables tienen en la reacción de funcionalización. Como se mostró en la Tabla 3.2, los experimentos fueron llevados a cabo utilizando 1 g de NPSiO<sub>2</sub> y 3 g de sales de oxoamonio variando la temperatura y el tiempo de reacción. Los

espectros obtenidos mediante FT-IR de las muestras obtenidas se muestran en la Figura 4.3.

De manera similar que en los espectros de FT-IR mostrados en la Figura 4.2, en la Figura 4.3A se muestran las mismas señales características para las NPSiO<sub>2</sub> vírgenes discutidas anteriormente. La Figura 4.3B, 4.3C y 4.3D correspondientes a NPF3a (2 °C, 4 h), NPF3b (2 °C, 12 h), NPF3c (30 °C, 4 h) y NPF3d (30 °C, 12 h) muestran las señales características de los grupos alifáticos del grupo TEMPO enlazado a la superficie de las NPSiO<sub>2</sub>, exhibiendo intensidades en 2989 cm<sup>-1</sup> y 2950 cm<sup>-1</sup> atribuidas a las vibraciones de estiramiento carbono-hidrógeno (C-H) y la vibración asimétrica de los grupos metilo ( $\nu_{as}$  CH<sub>3</sub>-) y metileno ( $\nu_{as}$  -CH<sub>2</sub>-) presentes en la molécula del TEMPO respectivamente. En 1471 cm<sup>-1</sup> y 1394 cm<sup>-1</sup> se observan señales correspondientes a las vibraciones de flexión asimétrica de los grupos metilo ( $\delta_{as}$  CH<sub>3</sub>-) y metileno ( $\delta_{as}$  -CH<sub>2</sub>-) respectivamente del grupo TEMPO y en 1226 cm<sup>-1</sup> se observa una señal traslapada a la señal del grupo silanol, atribuida a la vibración de estiramiento simétrico del enlace N-O presente en la molécula de TEMPO<sup>[63]</sup>. En la Figura 4.3 se puede observar que las condiciones propuestas de tiempo y temperatura en la reacción de funcionalización contribuyen notoriamente a incrementar la intensidad de las señales observadas en FT-IR, lo cual se infiere repercute en incrementar la concentración de grupos TEMPO presentes en la superficie de las nanopartículas o en otras palabras, incrementar el nivel o grado de funcionalización como más adelante se demostrará mediante análisis termogravimétrico (TGA).



**Figura 4.3** Espectros de FT-IR de las NPSiO<sub>2</sub> A) sin funcionalizar (A200 Degussa), y funcionalizadas: B) NPF3a (2 °C, 4 h), C) NPF3b (2 °C, 12 h), D) NPF3c (30 °C, 4 h) y D) NPF3d (30 °C, 12 h) .

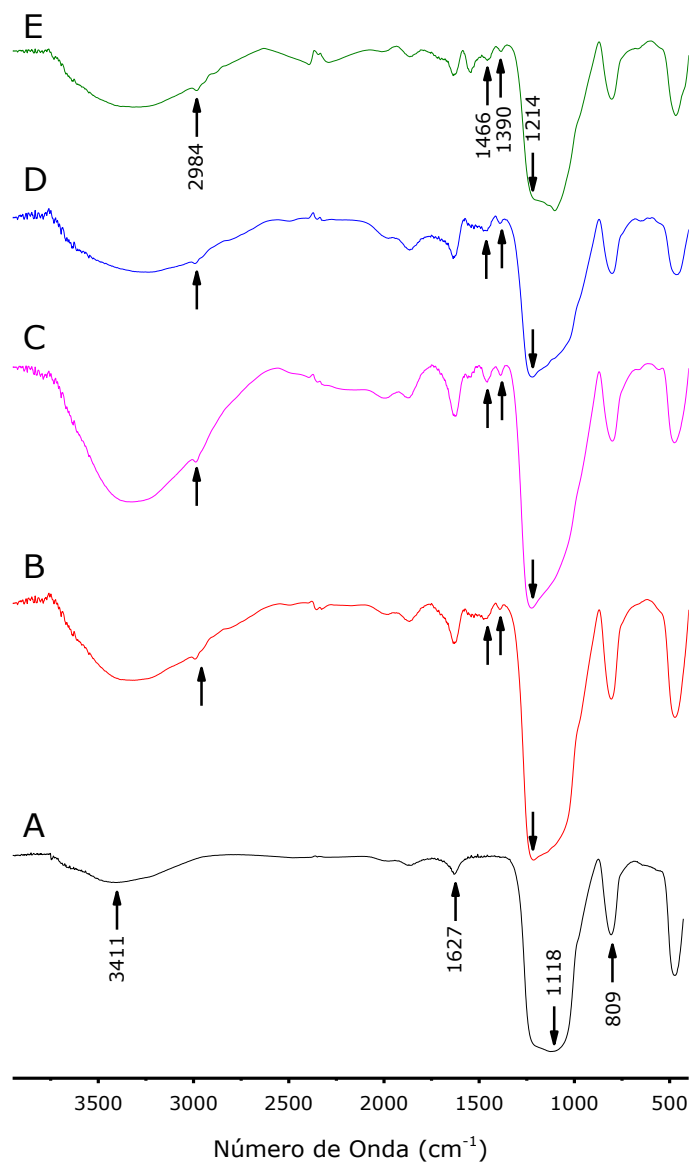
Para las muestras NPF3a y NPF3c ambas realizadas con un tiempo de reacción de 4 h pero con temperaturas de 2 °C y 30 °C respectivamente, es notorio en la muestra NPF3c el incremento de la

intensidad de las nuevas señales observadas y atribuidas al grupo TEMPO, lo cual implica un mayor nivel de funcionalización obtenido por el efecto de la temperatura, respecto a la muestra NPF3a. De manera similar, lo mismo sucede en las muestras NPF3b y NPF3d ambas realizadas con un tiempo de reacción de 12 h pero con temperaturas de 2 °C y 30 °C respectivamente, La muestra NPF3d exhibe señales más intensas que la NPF3b debido al efecto de la temperatura. Sobre el efecto del tiempo de reacción, se aprecia que las muestras obtenidas a mayor tiempo de reacción (12 h, NPF3b y NPF3d) exhiben señales más intensas que las obtenidas a menor tiempo (4 h, NPF3a y NPF3c). Obviamente, de manera general se puede inferir que los materiales que exhiben señales más intensas son los que se llevaron a cabo a largos tiempos de reacción (12 h) o a 30 °C. No obstante, se analizará cuantitativamente desde el punto de vista termogravimétrico para demostrar cuales fueron las mejores condiciones de reacción que conduzcan a altos niveles de funcionalización.

### ***Efecto de la concentración de reactivos***

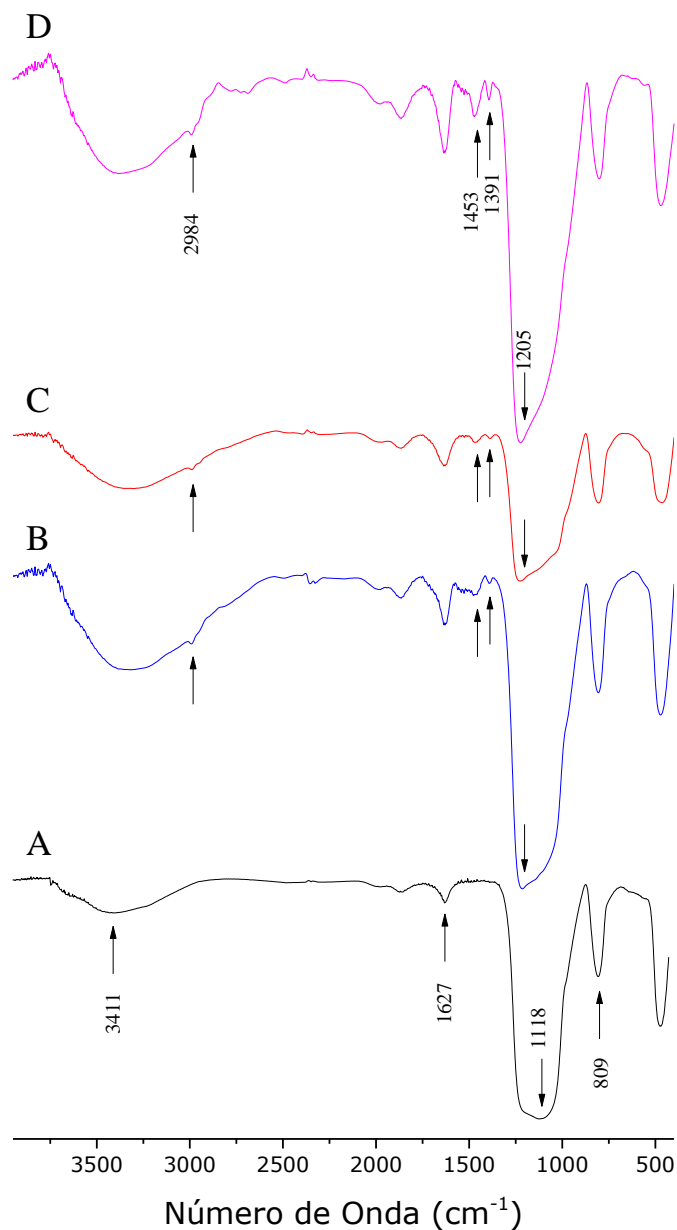
Otra serie de experimentos fueron realizados empleando las mismas variaciones de tiempo y temperatura de reacción, pero ahora disminuyendo la cantidad en peso de las NPSiO<sub>2</sub> y sales de oxoamonio (relación 1:3), conservando la misma cantidad de disolvente que en la pasada serie de experimentos (100 mL). Para esta serie de experimentos, se consideró que las NPSiO<sub>2</sub> estaban en condiciones "diluidas" comparado con los experimentos de las series anteriores. La Figura 4.4 muestra comparativamente los espectros de FT-IR obtenidos a partir del diseño experimental mostrado en la Tabla 3.3. De manera

similar que en los espectros de FT-IR mostrados en la Figura 4.2, en la Figura 4.4A se muestran las mismas señales características para las NPSiO<sub>2</sub> vírgenes discutidas anteriormente.



**Figura 4.4** Espectros de FT-IR de las NPSiO<sub>2</sub> A) sin funcionalizar (A200 Degussa), y funcionalizadas en condiciones diluidas: B) NPF3e (2 °C, 4 h), C) NPF3f (2 °C, 12 h), D) NPF3g (30 °C, 4 h) y D) NPF3h (30 °C, 12 h)

Nuevamente podemos observar que las intensidades de las bandas atribuidas al grupo TEMPO son directamente proporcionales al incremento de temperatura o bien al tiempo de reacción en condiciones diluidas, es decir usando bajas cantidades de NPSiO<sub>2</sub> para funcionalizar.



**Figura 4.5** Espectros de FT-IR de las NPSiO<sub>2</sub> A) sin funcionalizar (A200 Degussa), y funcionalizadas a 2 °C y 4 h de reacción: B) NPF3e, C) NPF3a, D) NPF3i (condiciones concentradas).

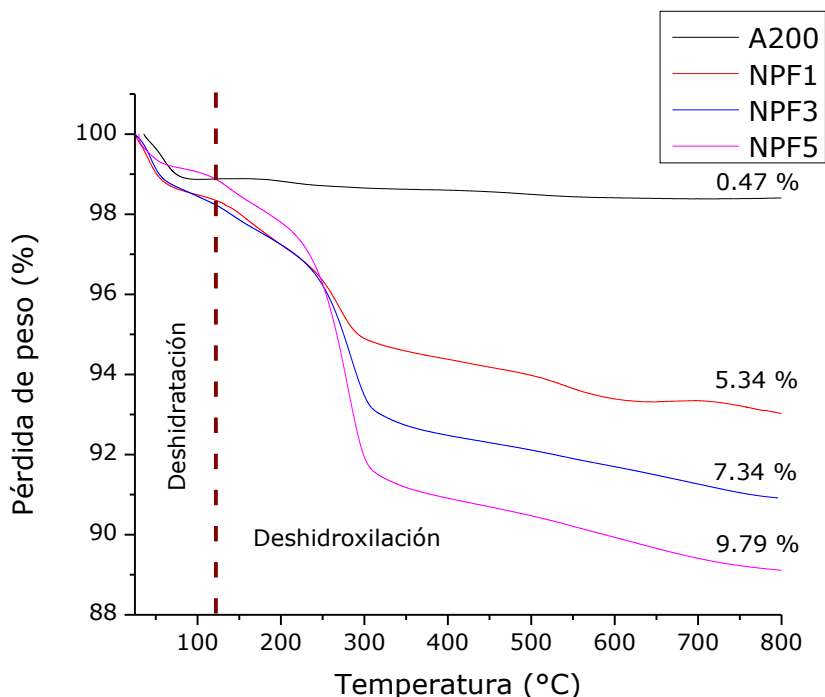


Finalmente, se evaluó el efecto de la concentración de nanopartículas a una condición “concentrada”, es decir, manteniendo 1 g de NPSiO<sub>2</sub>, 3 g de sal de Br-TEMPO pero usando la mitad de disolvente (50 mL) durante 4 h y 2 °C de temperatura. La Figura 4.5 comparativamente muestra el experimento a condiciones concentradas (NPF3i) respecto a las NPSiO<sub>2</sub> vírgenes y las nanopartículas funcionalizadas de los diseños anteriores (NPF3a y NPF3e) que exhibieron mayores intensidades de las bandas características del TEMPO.

Los espectros de FT-IR de la Figura 4.5 muestran las señales que como hasta ahora hemos visto, han sido atribuidas a los grupos alifáticos del TEMPO unidos químicamente a la superficie de las NPSiO<sub>2</sub>. En el caso de la muestra NPF3i de la Figura 4.4D exhibe las bandas típicas del TEMPO más intensas que en los otros sistemas estudiados y esto es debido a que esta muestra se realizó en condiciones concentradas. En resumen, se puede afirmar que existe un efecto de las variables del proceso (temperatura, concentración de reactivos y tiempo de reacción) sobre el nivel de funcionalización, bajo la base que la concentración de grupos TEMPO es directamente proporcional a la intensidad de las bandas observadas. Para poder afirmar lo anterior, cuidadosamente se colocó la misma cantidad de nanopartículas en cada determinación por FT-IR, para efectos comparativos.

#### **4.1.2 Evaluación del nivel de funcionalización mediante análisis termogravimétricos (TGA)**

El análisis termogravimétrico es una técnica que se ha empleado como recurso para cuantificar la cantidad de moléculas injertadas en la superficie de diversos materiales; de tal forma que, mediante esta técnica es posible valorar y comparar el porcentaje de funcionalización para todos los casos de síntesis llevados a cabo en este Trabajo de Tesis. Las NPSiO<sub>2</sub> son altamente higroscópicas por lo que tienden a formar puentes de hidrógeno con la humedad del ambiente; ya que la reacción de funcionalización ocurre haciendo reaccionar los grupos silanol (Si-OH) presentes en la superficie de la nanopartícula, por lo cual, es preciso conocer con certeza la cantidad de grupos silanol presentes por unidad de área. En 2003 Mueller *et al.*<sup>[64]</sup> realizaron un estudio detallado sobre los intervalos de temperatura a los cuales ocurría la deshidratación (agua físicamente adsorbida) y la deshidroxilación (grupos hidroxilo químicamente ligados a la superficie). Para ello fueron empleadas diversas nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, entre ellas las empleadas para este trabajo (Degussa Aerosil 200). Los resultados de este estudio arrojaron que el intervalo de temperaturas a las cuales ocurre la deshidratación es entre 20 °C - 120 °C, mientras que entre 120 °C y 800 °C ocurre la deshidroxilación. En este estudio, dicho intervalo de temperatura fue tomado en cuenta para realizar todas las mediciones mediante TGA. Finalmente, Mueller *et al.*<sup>[64]</sup> demostraron que la densidad de grupos hidroxilo por nanómetro cuadrado para el caso de nanopartículas comerciales Aerosil A200 es de 2.8 OH/nm<sup>2</sup>, es por tanto que ésta es la cantidad máxima de sitios susceptibles a ser funcionalizados por los radicales TEMPO y este valor fue tomado para realizar los cálculos que se mostrarán posteriormente.



**Figura 4.6** Termogramas comparativos de las  $\text{NPSiO}_2$  vírgenes y funcionalizadas variando la cantidad en peso de sal de oxoamonio (Br-TEMPO).

La Figura 4.6 muestra los termogramas obtenidos para las  $\text{NPSiO}_2$  sin funcionalizar (A200, Degussa) y funcionalizadas (NPF1, NPF3 y NPF5). Como se había mencionado antes, los termogramas presentan dos regiones principales; una de ellas es dónde ocurre la deshidratación, en la cual es notoria una pequeña pérdida de peso atribuida al agua físicamente adsorbida a la superficie de las nanopartículas para todos los casos. Por otra parte, para el caso de las  $\text{NPSiO}_2$  funcionalizadas (NPF1, NPF3 y NPF5), en esa zona comienza el rompimiento de los enlaces del tipo peróxido que unen el TEMPO a la nanopartícula. La segunda zona claramente identificada entre 120 °C y 800 °C es en la cual ocurre la deshidroxilación. En esta zona las  $\text{NPSiO}_2$  sin funcionalizar presentan una pérdida de peso del 0.47 %, lo cual es atribuido a la pérdida de los grupos hidroxilo (-OH) unidos covalentemente a la superficie de las nanopartículas. Por otro lado, para el caso de las nanopartículas

funcionalizadas con 1 g, 3 g y 5 g de sales de oxoamonio, en esta zona comienza la descomposición de los grupos orgánicos presentes sobre la superficie de la nanopartícula. En los termogramas se observan pérdidas de 5.34 %, 7.34% y 9.79 % respectivamente para cada caso de funcionalización en el intervalo de temperaturas de 120 °C a 800 °C. La Tabla 4.1 recopila las pérdidas de peso para todos los diseños experimentales de funcionalización, además el porcentaje de modificación ( $p$ ), la densidad de injerto y el porcentaje de funcionalización ( $f$ ) obtenidos de los análisis realizados por TGA a todas las muestras.

**Tabla 4.1.** Pérdida de peso, % de modificación, densidad de injercción y eficiencias de funcionalización obtenidos mediante análisis térmicos para todas las muestras.

Código	Pérdida de Peso (%)	$p$ (%)	Densidad de injercción ( $G\rho$ )			$f_1$ (%)	Gy (%)
			$G\rho_1$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	$G\rho_2$ moleculas/ $\text{nm}^2$	$G\rho_3$ $\mu\text{mol}/\text{g}$		
A200	0.47	-	-	2.8 <sup>a</sup>	-	-	-
NPF1	5.34	4.86	1.47	0.88	330.47	31.59	7.80
NPF3	7.34	6.86	2.12	1.28	476.41	45.54	3.75
NPF5	9.79	9.31	2.95	1.78	664.03	63.47	3.14
NPF3a	6.62	6.15	1.88	1.13	423.52	40.48	3.30
NPF3b	7.20	6.73	2.07	1.25	466.54	44.60	3.67
NPF3c	5.86	5.39	1.64	0.99	368.35	35.21	2.90
NPF3d	7.99	7.52	2.34	1.41	525.70	50.25	4.14
NPF3e	5.92	5.45	1.66	1.00	372.61	35.62	2.93
NPF3f	7.16	6.69	2.06	1.24	463.56	44.31	3.65
NPF3g	6.61	6.13	1.88	1.13	422.37	40.37	3.32
NPF3h	9.18	8.71	2.74	1.65	616.93	58.97	4.86
NPF3i	7.62	7.15	2.21	1.33	497.52	47.56	3.92

<sup>a</sup> Máximo número de grupos OH/nm<sup>2</sup> para las NPSiO<sub>2</sub> Aerosil A200, acorde a Mueller et al.<sup>[64]</sup>

El porcentaje de modificación ( $p$ ) se calculó empelando los datos obtenidos por TGA para las NPSiO<sub>2</sub> sin funcionalizar y funcionalizadas empleando la Ecuación 4.1.

$$p(\%) = (N \%wl)_{120-800} - (A200 \%wl)_{120-800} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde:

(N %wl)<sub>120-800</sub> corresponde a la perdida de los grupos nitróxido sobre las NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas en el intervalo de temperaturas de 120 °C a 800 °C.

(A200 %wl)<sub>120-800</sub> corresponde a la perdida de peso atribuida a la deshidroxilación.

La densidad de injercción ( $G\rho$ ) fue calculada en  $\mu\text{mol}/\text{m}^{2[65]}$ , moléculas/ $\text{nm}^2$  y  $\mu\text{mol}/\text{gr}$  empleando las ecuaciones 4.2 – 4.4:

$$G\rho_1(\mu\text{mol}/\text{m}^2) = \frac{\left(\frac{(N \%wl)_{120-800}}{100 - (N \%wl)_{120-800}}\right) \times 100 - (A200 \%wl)_{120-800}}{(M_n)(S_{spec})(100)} \times 10^6 \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Donde:

$M_n$  corresponde a la masa molecular del TEMPO correspondiente a 156.3 g/mol.

$S_{spec}$  corresponde al área superficial específica de las nanopartículas sin funcionalizar (A200) correspondiente a 200 m<sup>2</sup>/g.

$$G\rho_2(\text{moléculas}/\text{nm}^2) = (G\rho_1)(10^{-24})(N_A) \quad \text{Ecuación 4.3}$$

Donde:

$10^{-24}$  corresponde al factor de conversión de  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  a moléculas/ $\text{nm}^2$ .

$N_A$  corresponde al número de Avogadro:  $6.022 \times 10^{23}$ .

$$G\rho_3(\mu\text{mol}/\text{nm}^2) = (G\rho_2)(S_{spec}) \quad \textbf{Ecuación 4.4}$$

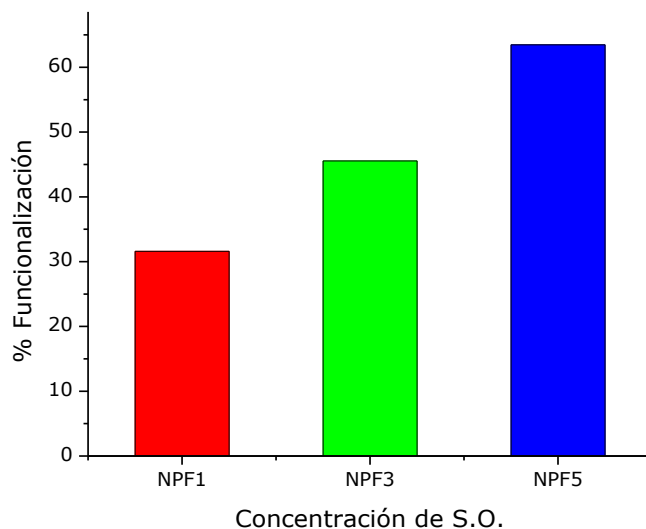
A partir de los datos de densidad de injerto obtenidos fue calculado el porcentaje de funcionalización ( $f$ ) empleando la Ecuación 4.5. Esta fórmula toma en cuenta la cantidad de sitios susceptibles a ser funcionalizados por los grupos TEMPO, de tal forma que como se discutió anteriormente, la máxima cantidad de sitios por nanómetro cuadrado para el caso de la Aerosil 200 la cantidad de sitios son 2.8 OH/ $\text{nm}^2$ . Por tanto:

$$f(\%) = \left( \frac{G\rho_2 \text{ NPSiO}_2 \text{ funcionalizadas}}{G\rho_2 \text{ NPSiO}_2 \text{ sin funcionalizar}} \right) \quad \textbf{Ecuación 4.5}$$

Como lo muestra la Tabla 4.1, para el caso de la funcionalización de NPSiO<sub>2</sub> variando la concentración de sales de oxoamonio (Br-TEMPO), en donde se observó el efecto de la concentración de sal de oxoamonio en la reacción de funcionalización correspondiente a las muestras NPF1, NPF3 y NPF5, se encontró que el incremento porcentual de funcionalización es de alrededor del 8 % por cada gramo de sal agregada a la reacción.

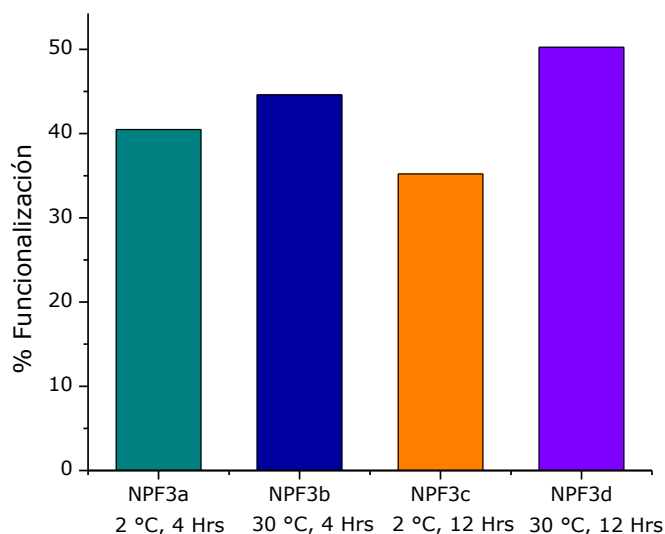
La Figura 4.7 muestra el incremento de funcionalización para cada caso; conforme la concentración de sales de oxoamonio aumenta, el incremento de funcionalización ocurre de manera lineal; sin embargo, no es posible alcanzar un 100 % de funcionalización esto debido al efecto estérico de los grupos TEMPO en la superficie de las NPSiO<sub>2</sub>.

Los resultados por TGA también nos permitieron conocer de manera cuantitativa el efecto de variar el tiempo y la temperatura sobre el porcentaje de funcionalización. La Figura 4.8 muestra el porcentaje de funcionalización para cada caso, en donde es posible destacar el efecto de la temperatura en la reacción de funcionalización, ya que como puede observarse en la Figura 4.8, las funcionalizaciones realizadas a 30 °C presentan mejores niveles de funcionalización que las realizadas a 2 °C. Este efecto de temperatura se especula esté acorde al factor de Arrhenius, ya que la velocidad de una reacción se favorece al aumentar la temperatura.



**Figura 4.7** Incremento del porcentaje de funcionalización al aumentar la concentración de sales de oxoamonio.

La diferencia entre la muestra NPF3a y NPF3b son 28 °C manteniendo un tiempo de reacción de 4 h y el incremento porcentual de funcionalización fue aproximadamente 4 %, mientras que para las muestras NPF3c y NPF3d manteniendo 12 h de reacción el incremento porcentual fue aproximadamente de 5 %, lo cual es consistente en el diseño experimental y la diferencia del 1 % puede ser atribuida a error experimental.



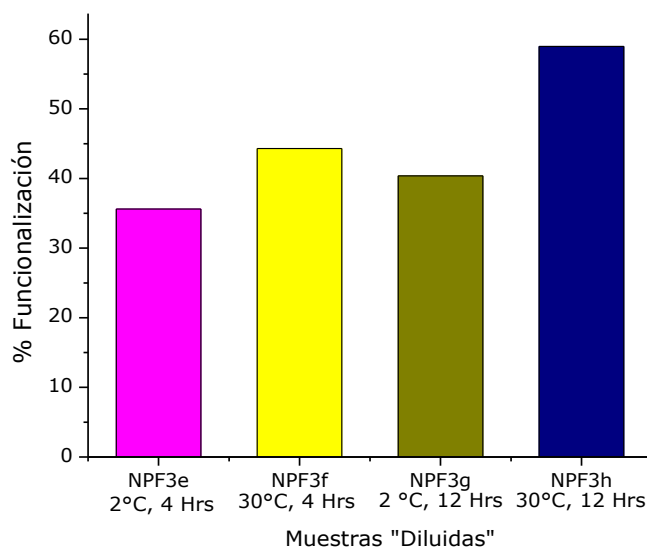
**Figura 4.8** Resultados obtenidos al variar las condiciones de tiempo y temperatura.

Por otra parte, para el caso del efecto del tiempo de reacción sobre el porcentaje de funcionalización, la muestra NPF3b y NPF3d efectuadas a 30 °C difieren 8 h de reacción en donde se obtuvo un incremento porcentual de funcionalización de 6 %, mientras que en las NPF3a y NPF3c efectuadas a 2 °C, no se obtuvo un incremento en el porcentaje de funcionalización debido al tiempo de reacción. Este efecto observado puede deberse a error experimental ya que en sistemas diluidos no se observó tal efecto como más adelante se demuestra.

La Figura 4.9 muestra los porcentos de funcionalización para la serie de experimentos en condiciones "diluidas". Para este caso, observamos de forma similar que en los experimentos anteriores la influencia de la



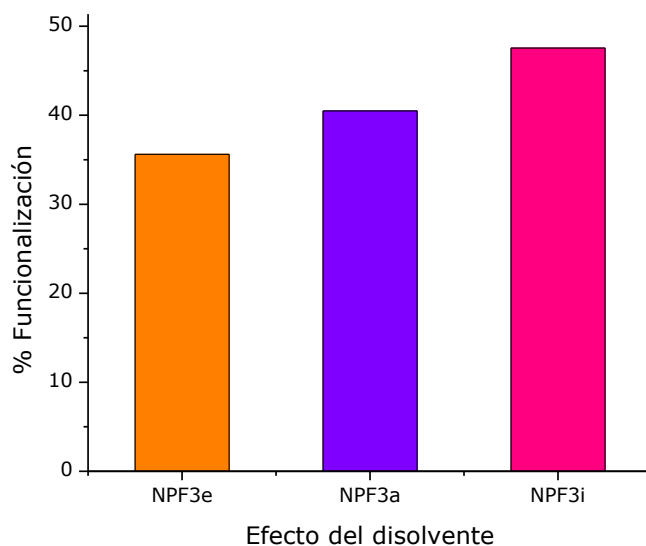
temperatura y un mayor grado de funcionalización para la muestra llevada a cabo a una temperatura de 30 °C y 12 h de reacción. Es notoria una congruencia de los resultados a comparación de la serie pasada en donde los resultados presentados, para el caso de la muestra NPF3c presentaba una eficiencia de funcionalización por debajo de la muestra NPF3a.



**Figura 4.9** Grafica comparativa del incremento de funcionalización para la serie de experimentos en condiciones "diluidas".

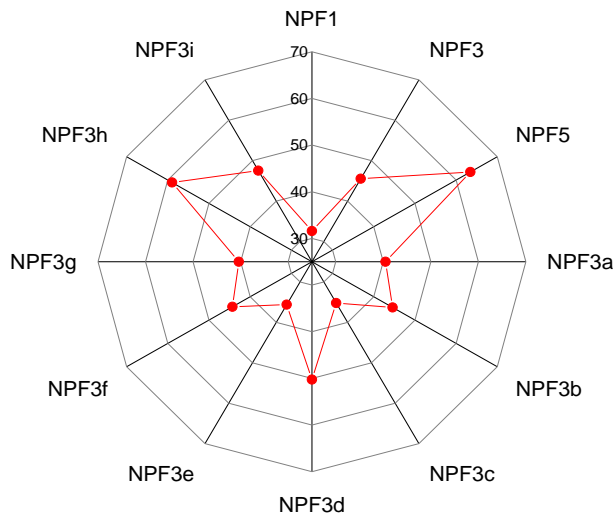
Finalmente se evaluó el comportamiento de la eficiencia de funcionalización en los tres sistemas realizados, esto es, condiciones "diluidas", "normales" y "concentradas" para conocer el efecto del disolvente en la reacción de funcionalización de  $\text{NPSiO}_2$  con sales de oxoamonio. La Figura 4.10 muestra a manera comparativa el porcentaje de funcionalización obtenida al variar la concentración del disolvente, todos los experimentos fueron realizados a 2 °C de temperatura y tiempo de reacción de 4 Hr. La gráfica muestra un incremento lineal de porcentaje de funcionalización a medida que se disminuye la cantidad de

disolvente en la reacción. La Figura 4.11 resume en una gráfica de radar todos los resultados obtenidos en este trabajo para el porcentaje de funcionalización.



**Figura 4.10** Comportamiento del porcentaje de funcionalización con respecto a la concentración de reactivos.

En la Figura 4.11 se puede apreciar de manera global las muestras que exhibieron mayores porcentajes de funcionalización de acuerdo al método de síntesis empleado, de entre ellas se destacan las muestras NPF3 ( $f = 46 \%$ ,  $2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4 \text{ h}$ ), NPF3d ( $f = 50.2 \%$ ,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $12 \text{ h}$ ), NPF3h ( $f = 59 \%$ ,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $12 \text{ h}$ , condiciones diluidas) y NPF5 ( $f = 63.4 \%$ ,  $2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4 \text{ h}$ ).



**Figura 4.11** Resumen del porcentaje de funcionalización obtenido para todos los casos presentados en este trabajo.

**Calculo de la eficiencia de injercción Gy**

También a partir de la densidad de injercción ( $G\rho_2$ ) como lo propuso Bartholome *et al.*<sup>[51]</sup> es posible determinar la eficiencia de injercción (Gy) que corresponde a la fracción de grupos TEMPO que son exitosamente unidos químicamente a la superficie de las  $NPSiO_2$ . La Ecuación 4.6 muestra el cálculo de la Gy:

$$Gy(\%) = \frac{G\rho_2}{TEMPO (\mu mol/m^2)} (100) \tag{Ecuación 4.6}$$

Donde:

TEMPO ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) corresponde a la concentración inicial de TEMPO expresado como el número de moles de nitróxido introducidos al reactor por unidad de área superficial correspondiente a las NPSiO<sub>2</sub>.

Para las muestras con mayor porcentaje de funcionalización ( $f$ ) la eficiencia de funcionalización calculada fue de alrededor de 4.2 %. Esto es congruente ya que en los experimentos usamos cantidades en exceso de TEMPO respecto a los grupos -OH factibles de funcionalizar., la muestra con mayor eficiencia de injercción es la muestra NPF1 obteniendo un  $G_y = 7.8$  % de eficiencia.. Para demostrar en forma comparativa las desidades de injercción y la eficiencia obtenida respecto a los trabajos reportados en la literatura, se presenta la Tabla 4.2, la cual revela estos índices de caracterización.

**Tabla 4.2** Densidad y eficiencia de injercción de sistemas diversos reportados en la literatura comparados con los sistemas representativos obtenidos en este trabajo.

	Densidad de injercción ( $G\rho$ )		Gy (%)
	$G\rho_1$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	$G\rho_2$ moleculas/ $\text{nm}^2$	
Kasseh <i>et al.</i> <sup>[50]</sup>		0.92	
Bartholome <i>et al.</i> <sup>[51]</sup>	1.08		57.1
Parvolé <i>et al.</i> <sup>[52]</sup>		0.80	
Wang <i>et al.</i> <sup>[53]</sup>	0.59		
Este trabajo (NPF5)	2.95	1.78	3.14
Este trabajo (NPF3)	2.12	1.28	3.75
Este trabajo (NPF3d)	2.34	1.41	4.14
Este trabajo (NPF3h)	2.74	1.65	4.86
Este trabajo (NPF1)	1.41	0.88	7.8

<sup>1</sup> Valor obtenido de la muestra NPF1.

Como se aprecia en la Tabla 4.2, independientemente a la condición de reacción usada, en nuestros sistemas o rutas de funcionalización empleando sales de oxoamonio (Br-TEMPO) se puede observar que se obtienen materiales con alta densidad de injerto, en comparación con los reportados en la literatura, inclusive se supera la

densidad de injercción en un 200 %. No obstante, las eficiencias de son bajas debido a que usamos cantidades en exceso.

## **4.2 Crecimiento controlado de injertos de poliestireno sobre la superficie de las NPSiO<sub>2</sub> empleando química de nitróxidos.**

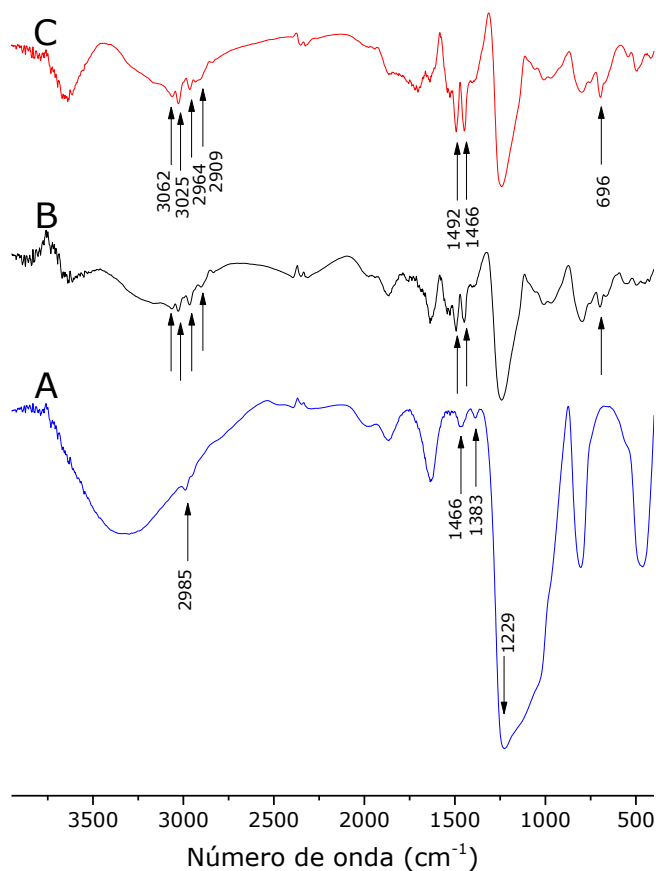
### **4.2.1 Evaluación de la injercción polimérica mediante FT-IR.**

Como se mencionó en el Capítulo 3, las NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas con grupos nitróxido fueron colocadas en viales y en presencia de monómero de estireno se llevó a cabo una reacción de polimerización térmica a fin de comprobar y analizar el efecto del grupo nitróxido unido a la superficie de las NPSiO<sub>2</sub>.

Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante FT-IR para comprobar la presencia de las cadenas de PSt sobre la superficie de las NPSiO<sub>2</sub>. La Figura 4.12 muestra una figura comparativa de los espectros infrarrojos obtenidos. El espectro de la Figura 4.12A corresponde a las NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas con grupos TEMPO utilizando sales de oxoamonio (Br-TEMPO) analizado anteriormente (Sección 4.1.1).

Por otra parte, la Figura 4.12B y C muestran los espectros de las NPSiO<sub>2</sub> con injertos de PSt, estas muestras fueron tomadas a tiempos de reacción de 30 y 120 min respectivamente. Como podemos ver en la Figura 4.12B y C, los espectros muestran nuevas señales en 3062 cm<sup>-1</sup> y 3025 cm<sup>-1</sup> las cuales son atribuidas a las vibraciones de estiramiento carbono-hidrógeno (C-H) del anillo aromático del estireno; además, se

observan señales en  $2964\text{ cm}^{-1}$  y  $2909\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a las vibraciones de estiramiento de los grupos metilo y metileno.



**Figura 4.12** Espectros infrarrojos A)  $\text{NPSiO}_2$  funcionalizadas (NPF3), B)  $\text{NPSiO}_2$  con injertos poliméricos de PSt a un tiempo de reacción de 30 min y C) 120 min.

Las bandas centradas en  $1492\text{ cm}^{-1}$  y  $1466\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de estiramiento del doble enlace carbono-carbono ( $\text{C}=\text{C}$ ) del anillo del estireno. Finalmente la vibración centrada en  $696\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la vibración de flexión del doble enlace carbono-carbono del anillo. Es posible notar que la muestra tomada a 120 min de reacción muestra bandas de mayor intensidad a comparación de la muestra tomada a 30 min, esto puede ser relacionado con que el

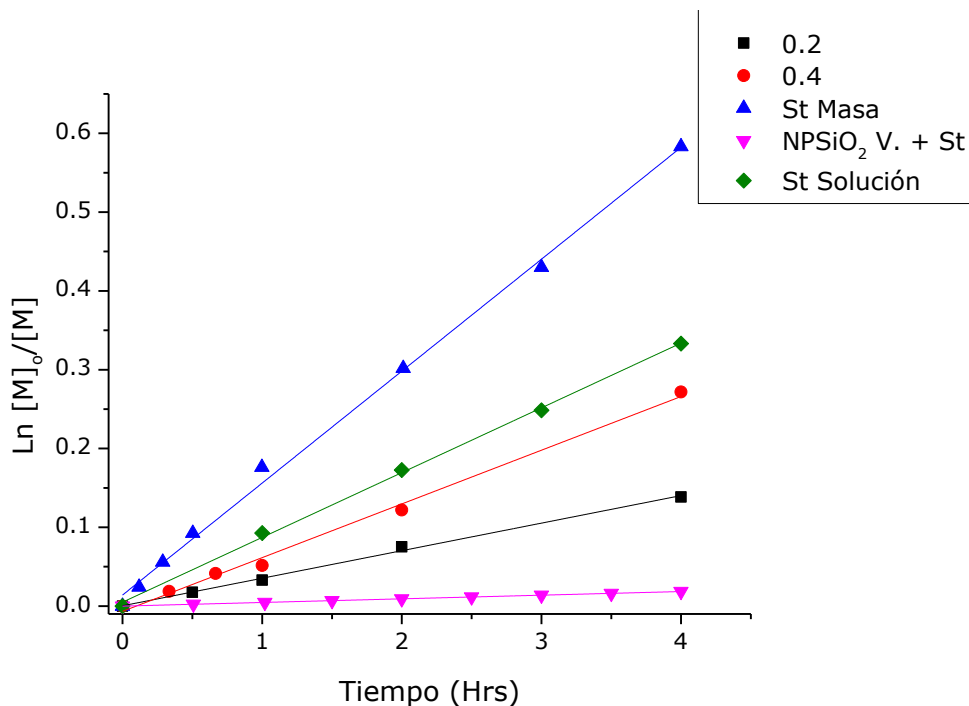
tamaño de las cadenas en la muestra tomada a 120 min son mayores en comparación con las cadenas de la muestra tomada a 30 min.

#### 4.2.2 Estudio cinético de injercción polimérica

Con el fin de demostrar que las NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas con TEMPO tienen el comportamiento de una alcoxiamina, fueron realizados una serie de experimentos utilizando la muestra NPF3 ( $G\rho = 476.41 \mu\text{mol/gr}$ ) debido a que muestra una alta densidad de injercción. Como se describió en la parte experimental (Capítulo 3) fueron llevadas a cabo cinéticas con dos concentraciones distintas 0.2 (0.0013 M) y 0.4 gr (0.0027 M) de NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas en presencia de DMF y monómero de estireno.

La Figura 4.13 muestra una gráfica comparativa de los datos cinéticos obtenidos durante la experimentación. Como se puede observar en la Figura, la cinética de poliestireno en masa corre a una velocidad mayor en comparación a las demás muestras, mientras que la polimerización de estireno en solución muestra una velocidad de reacción más lenta atribuida a la presencia del disolvente.

Por otro lado, para el caso de las NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas, la gráfica muestra un aumento en la velocidad de reacción a medida que la concentración de grupos TEMPO aumenta, en otras palabras, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de grupos TEMPO presentes en la superficie de las NPSiO<sub>2</sub>.



**Figura 4.13** Gráfica comparativa de las cinéticas de inserción de poliestireno realizadas en este trabajo.

El comportamiento lineal de la gráfica para el caso de las muestras funcionalizadas es prueba de que las cinéticas fueron de primer orden y que la cantidad de monómero y de radicales que se propagaron durante la reacción fueron constantes. Este comportamiento es característico en los procesos de CRP<sup>[66,67]</sup>.

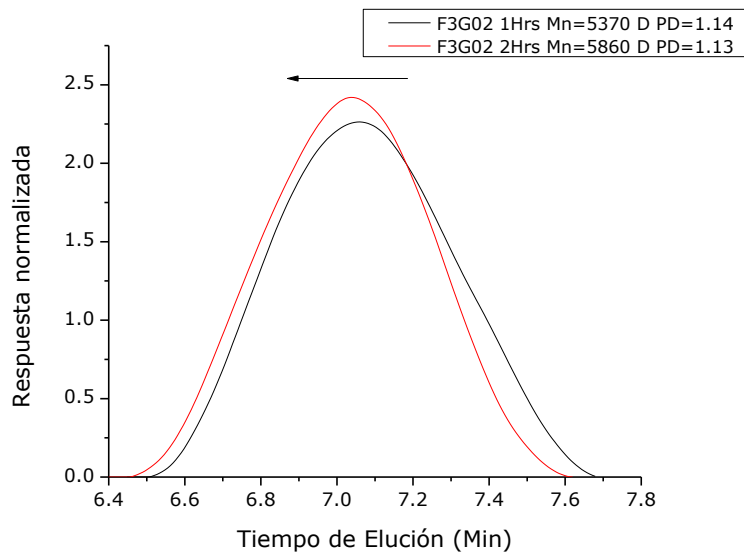
### 4.2.3 Cromatografía de permeación en gel

Con el fin de conocer y comparar los pesos moleculares de las muestras, las NPSiO<sub>2</sub> con injertos poliméricos de PSt fueron sometidas a un proceso de digestión, detallado anteriormente, para remover las nanopartículas de las cadenas poliméricas, a este proceso le llamamos

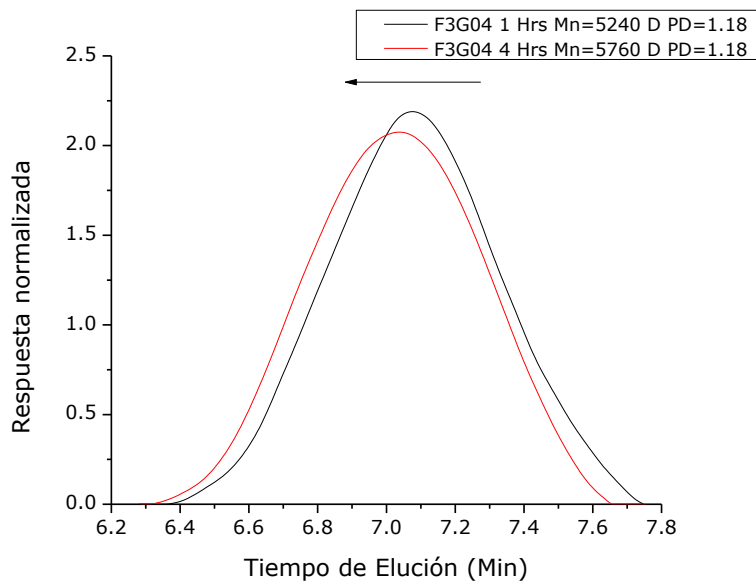


degrafteo. Posteriormente, las cadenas poliméricas de PSt fueron recuperadas y analizadas mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). La Figura 4.14 muestra los resultados obtenidos para las muestras analizadas. Para este caso se utilizaron las muestras de la cinética F3G02 (0.0013 M) a distintos tiempos de reacción, los cuales fueron 1 y 2 Hrs. Como se observa en la figura, a medida que el tiempo de reacción aumenta, las muestras se desplazan hacia pesos moleculares altos. Por otra parte, para todas las muestras la polidispersidad (PD) es alrededor de 1.14, por lo cual se puede decir que los injertos crecieron controladamente gracias a la presencia de los grupos TEMPO presentes sobre la superficie de las NPSiO<sub>2</sub>, ésta es una característica de CRP. Por otra parte, fue analizado el polímero libre para todos los casos para comprobar si los grupos nitróxido ejercían un control sobre el polímero libre, los resultados arrojaron que las cadenas de poliestireno crecieron descontroladamente y que el control únicamente fue sobre las cadenas que se injertaron sobre la superficie de las NPSiO<sub>2</sub>. Se debe tomar en cuenta que en este trabajo no se utilizaron cantidades extra añadidas a la reacción para controlar el polímero libre como lo es en algunos otros trabajos reportados en la literatura<sup>[53]</sup>.

Por otra parte, la Figura 4.15 muestra los resultados obtenidos para las muestras realizadas de la cinética F3G04 (0.0027 M). La figura muestra los elugramas de las muestras a tiempos de reacción de 1 y 4 Hrs. Como se puede observar en la figura, nuevamente los pesos moleculares van hacia altos pesos conforme el tiempo de reacción aumenta y la polidispersidad es alrededor de 1.18.



**Figura 4.14** Resultados obtenidos para de la muestra F3G02 a tiempos de reacción de 1 y 2 Hrs. La gráfica muestra un desplazamiento de las curvas hacia altos pesos moleculares.



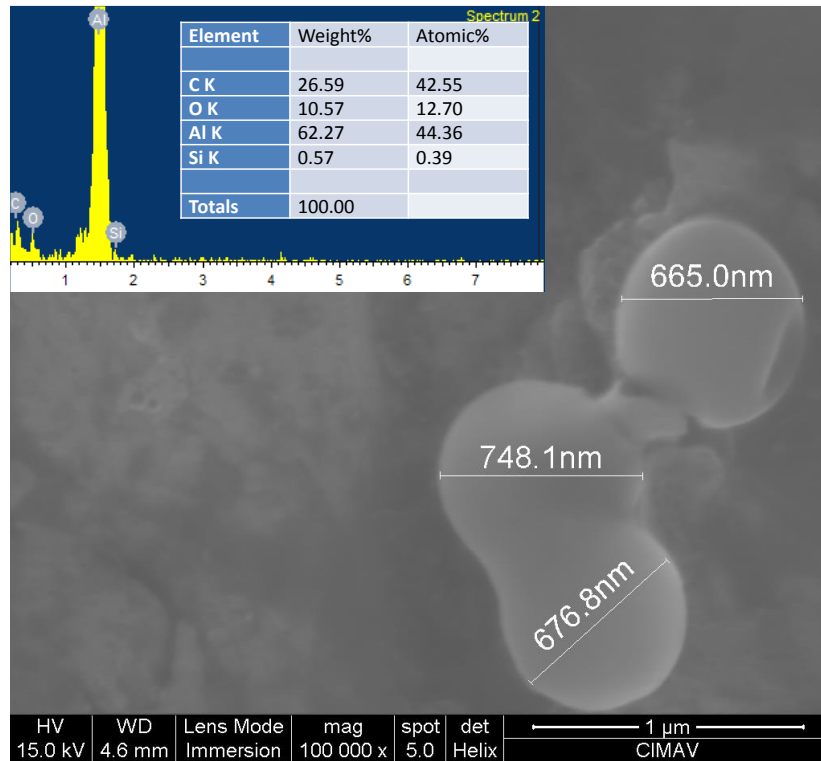
**Figura 4.15** Resultados obtenidos para de la muestra F3G02 a tiempos de reacción de 1 y 2 Hrs. La gráfica muestra un desplazamiento de las curvas hacia altos pesos moleculares.

Para este caso, vemos una disminución de los pesos moleculares para la muestra F3G04 4 Hrs en comparación con la muestra F3G02 2 Hrs, esto se atribuye a la concentración molar en cada una de las muestras.

#### **4.2.4 Evidencia morfológica de injercción**

Para llevar a cabo el análisis morfológico por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), las muestras de las nanopartículas con injertos de PSt fueron dispersadas en tolueno y posteriormente goteadas sobre un portamuestras de aluminio. Una vez evaporado el disolvente se prosiguió a realizar el análisis. La Figura 4.16 muestra una micrografía tomada a la muestra. Tal como puede observarse, la morfología de las muestras es esférica. De los resultados podemos inferir que las nanopartículas con injertos están embebidas en la matriz de polímero que se muestra en la micrografía. Se obtuvieron morfologías esféricas con diámetros de alrededor de 700 nm lo que nos puede dar prueba de que los injertos crecieron de manera controlada.

Por otra parte, se realizó un análisis elemental mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). El análisis elemental muestra la presencia de silicio en la muestra; además una cantidad considerable de oxígeno atribuido al oxígeno presente en la molécula del TEMPO y finalmente un porcentaje de carbono atribuido al poliestireno presente sobre la superficie de las nanopartículas.



**Figura 4.16** Morfología obtenida de las NPSiO<sub>2</sub> con injertos de poliestireno. .

# Conclusiones

Tal como fue reportado anteriormente por Bonilla *et al.*<sup>[59]</sup> es posible modificar superficialmente NPSiO<sub>2</sub> con grupos TEMPO utilizando sales de oxoamonio (Br-TEMPO) para posteriormente crecer injertos poliméricos sobre la superficie de las nanopartículas; no obstante, en este trabajo se buscó el efecto de modificar distintas variables involucradas en la reacción de funcionalización (concentración de reactivos, tiempo y temperatura) a fin de lograr las mejores eficiencias de funcionalización posibles. Como se demostró anteriormente, todas las variables influyen en la reacción de funcionalización mejorando el porcentaje de funcionalización. Para el caso de la concentración de sales de oxoamonio, se demostró que a medida que la concentración de sales aumenta, el porcentaje de funcionalización aumenta (63.47 % para el caso de la muestra NPF5), lo mismo sucede con las variables de tiempo y temperatura en donde las muestras realizadas durante 12 horas (58.97 % para la muestra NPF3h) muestran un incremento de funcionalización en comparación a las realizadas durante 4 horas (44.31 % para el caso de la muestra NPF3f) así como también el efecto de la temperatura ya que para las muestras realizadas a 30 °C (58.97 % para

## Conclusiones

la muestra NPF3h) mostraron un mayor porcentaje de modificación en comparación a las realizadas a 2 °C (40.37 % para el caso de la muestra NPF3g). Finalmente, el efecto de la concentración del disolvente juega también un papel importante ya que a menor concentración del disolvente obtuvimos un mayor porcentaje de funcionalización comparado con las muestras más diluidas.

En la literatura se encuentran reportados trabajos de funcionalización de NPSiO<sub>2</sub> en donde se han reportado densidades de injerto de hasta 1.08  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ <sup>[51]</sup> y 0.92 moléculas/nm<sup>2</sup><sup>[50]</sup>, en cambio, para este trabajo se obtuvieron densidades de inserción de hasta 2.95  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  y 1.78 moléculas/nm<sup>2</sup> superando a lo reportado por la literatura. Por otra parte, la eficiencia de injercción obtenida en este trabajo fue de 7.8 %, para este caso, la mayor eficiencia reportada fue por Bartholome *et al.*<sup>[51]</sup> quienes reportaron una eficiencia del 57.1 %. La baja eficiencia obtenida en este trabajo se debe al exceso en la concentración de grupos TEMPO usados en la reacción de funcionalización.

Se demostró el uso de las NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas con grupos TEMPO como sitios para el anclaje de cadenas poliméricas de poliestireno. Además se observó mediante cinéticas de crecimiento que el comportamiento de las NPSiO<sub>2</sub> funcionalizadas con grupos TEMPO es muy similar al comportamiento que presentan las alcoxiaminas, de tal manera que los grupos TEMPO anclados a la superficie funcionan como sitios disponibles para el crecimiento de especies orgánicas y como controladores del crecimiento de las cadenas poliméricas sobre la superficie. Mediante cromatografía de permeación en gel se comprobó que los grupos TEMPO anclados a la superficie efectivamente

## *Conclusiones*

funcionaron como controladores de la polimerización ya que se obtuvieron valores de polidispersidad menores a 1.18.

Finalmente, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) fue posible evaluar la morfología de las NPSiO<sub>2</sub> con injertos poliméricos de poliestireno obteniendo nanopartículas recubiertas con una fase orgánica de PSt demostrando que es posible obtener morfologías esféricas. Se obtuvieron morfologías esféricas con diámetros de alrededor de 700 nm lo que nos puede dar una idea de que los injertos crecieron de manera controlada.

# Referencias

- [1] Nagarajan, R., 2008; Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology. In *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization*, American Chemical Society: Vol. 996, pp 4-5.
- [2] Michael Holman, M. N., Jyllian Kemsley, Matthew M. Nordan, 2007; *The Nanotech Report*. New York, Vol. 1, p 63-64.
- [3] Cao, G., 2004; Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications. Imperial College Press: pp 32-48.
- [4] Messori, M.; Bignotti, F.; De Santis, R.; Taurino, R., 2009, Modification of isoprene rubber by in situ silica generation. *Polym. Int.* 58 (8), 880-87.
- [5] Gilman, J. W., 1999, Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science* 15 (1-2), 31-49.
- [6] Lee, S. W.; Morillo, C.; Lira-Olivares, J. n.; Kim, S. H.; Sekino, T.; Niihara, K.; Hockey, B. J., 2003, Tribological and microstructural analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites to use in the femoral head of hip replacement. *Wear* 255 (7-12), 1040-44.
- [7] Lewin, M., 2011, Flame retarding polymer nanocomposites: Synergism, cooperation, antagonism. *Polym. Degrad. Stab.* 96 (3), 256-69.
- [8] Patel, H.; Somani, R.; Bajaj, H.; Jasra, R., 2006, Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment. *Bull. Mater. Sci.* 29 (2), 133-45.
- [9] Nazari, A.; Riahi, S., 2011, Abrasion resistance of concrete containing SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in different curing media. *Energy and Buildings* 43 (10), 2939-46.



- [10] Wu, T.; Ke, Y., 2006, The absorption and thermal behaviors of PET-SiO<sub>2</sub> nanocomposite films. *Polym. Degrad. Stab.* 91 (9), 2205-12.
- [11] Parvole, J.; Billon, L.; Montfort, J. P., 2002, Formation of polyacrylate brushes on silica surfaces. *Polym. Int.* 51 (10), 1111-16.
- [12] Mansky, P.; Liu, Y.; Huang, E.; Russell, T. P.; Hawker, C., 1997, Controlling Polymer-Surface Interactions with Random Copolymer Brushes. *Science* 275 (5305), 1458-60.
- [13] Radhakrishnan, B.; Ranjan, R.; Brittain, W. J., 2006, Surface initiated polymerizations from silica nanoparticles. *Soft Matter* 2 (5), 386-96.
- [14] Edmondson, S.; Osborne, V. L.; Huck, W. T. S., 2004, Polymer brushes via surface-initiated polymerizations. *Chem. Soc. Rev.* 33 (1), 14-22.
- [15] Sugimoto, H.; Daimatsu, K.; Nakanishi, E.; Ogasawara, Y.; Yasumura, T.; Inomata, K., 2006, Preparation and properties of poly(methylmethacrylate)-silica hybrid materials incorporating reactive silica nanoparticles. *Polymer* 47 (11), 3754-59.
- [16] Zhao, B.; Brittain, W. J.; Zhou, W.; Cheng, S. Z. D., 2000, Nanopattern Formation from Tethered PS-b-PMMA Brushes upon Treatment with Selective Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (10), 2407-08.
- [17] Zhou, Q.; Wang, S.; Fan, X.; Advincula, R.; Mays, J., 2002, Living Anionic Surface-Initiated Polymerization (LASIP) of a Polymer on Silica Nanoparticles. *Langmuir* 18 (8), 3324-31.
- [18] Joubert, M.; Delaite, C.; Bourgeat-Lami, E.; Dumas, P., 2004, Ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and L-lactide from silica nanoparticles surface. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 42 (8), 1976-84.
- [19] Liu, P.; Su, Z., 2005, Preparation and characterization of core/shell SiO<sub>x</sub>/PAM nanospheres with 'graft from' method. *J. Microencapsulation* 22 (6), 683-88.
- [20] Huang, X.; Wirth, M. J., 1997, Surface-Initiated Radical Polymerization on Porous Silica. *Anal. Chem.* 69 (22), 4577-80.
- [21] Tsubokawa, N.; Ishida, H., 1992, Graft polymerization of methyl methacrylate from silica initiated by peroxide groups introduced onto the surface. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 30 (10), 2241-46.
- [22] Prucker, O.; R uhe, J., 1998, Polymer Layers through Self-Assembled Monolayers of Initiators. *Langmuir* 14 (24), 6893-98.
- [23] Prucker, O.; R uhe, J., 1998, Mechanism of Radical Chain Polymerizations Initiated by Azo Compounds Covalently Bound to the Surface of Spherical Particles. *Macromolecules* 31 (3), 602-13.
- [24] Prucker, O.; R uhe, J., 1998, Synthesis of Poly(styrene) Monolayers Attached to High Surface Area Silica Gels through Self-Assembled Monolayers of Azo Initiators. *Macromolecules* 31 (3), 592-601.

- [25] Yamada, B.; Zetterlund, P. B., 2003; General Chemistry of Radical Polymerization. In *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc.: pp 117-86.
- [26] Matyjaszewski, K.; Spanswick, J., 2005, Controlled/living radical polymerization. *Mater. Today* 8 (3), 26-33.
- [27] Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E., 2001, New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chem. Rev.* 101 (12), 3661-88.
- [28] Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K., 1995, Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 117 (20), 5614-15.
- [29] Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., 1998, Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules* 31 (16), 5559-62.
- [30] Tang, W.; Fukuda, T.; Matyjaszewski, K., 2006, Reevaluation of Persistent Radical Effect in NMP. *Macromolecules* 39 (13), 4332-37.
- [31] Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gimes, D.; Charleux, B., Nitroxide-mediated polymerization. *Prog. Polym. Sci.* (0).
- [32] Fischer, H., 1999, The persistent radical effect in controlled radical polymerizations. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 37 (13), 1885-901.
- [33] Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K., 1993, Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process. *Macromolecules* 26 (11), 2987-88.
- [34] Bertin, D.; Chauvin, F.; Marque, S.; Tordo, P., 2002, Lack of Chain Length Effect on the Rate of Homolysis of Polystyryl-SG1 Alkoxyamines. *Macromolecules* 35 (10), 3790-91.
- [35] Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J., 1999, Development of a Universal Alkoxyamine for "Living" Free Radical Polymerizations. *J. Am. Chem. Soc.* 121 (16), 3904-20.
- [36] Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Orellana, A.; Dao, J.; Devonport, W., 1996, Initiating Systems for Nitroxide-Mediated "Living" Free Radical Polymerizations: Synthesis and Evaluation. *Macromolecules* 29 (16), 5245-54.
- [37] Matyjaszewski, K.; Xia, J., 2001, Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.* 101 (9), 2921-90.
- [38] Lazzari, M.; Liu, G.; Lecommandoux, S., 2007; *Block Copolymers in Nanoscience*. John Wiley & Sons.
- [39] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., 2005, Living Radical Polymerization by the RAFT Process. *Aust. J. Chem.* 58 (6), 379-410.

- [40] Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Krstina, J.; Mayadunne, R. T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., 2000, Living free radical polymerization with reversible addition – fragmentation chain transfer (the life of RAFT). *Polym. Int.* 49 (9), 993-1001.
- [41] Agudelo, N. A.; Perez, L. D.; Lopez, B. L., 2011, A novel method for the synthesis of polystyrene-graft-silica particles using random copolymers based on styrene and triethoxyvinylsilane. *Appl. Surf. Sci.* 257 (20), 8581-86.
- [42] Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Nuß, S.; Wurm, H., 2000, ATRP grafting from silica surface to create first and second generation of grafts. *Polym. Bull.* 44 (2), 223-29.
- [43] Wang, Y.; Chen, J.; Xiang, J.; Li, H.; Shen, Y.; Gao, X.; Liang, Y., 2009, Synthesis and characterization of end-functional polymers on silica nanoparticles via a combination of atom transfer radical polymerization and click chemistry. *React. Funct. Polym.* 69 (6), 393-99.
- [44] Chinthamanipeta, P. S.; Kobukata, S.; Nakata, H.; Shipp, D. A., 2008, Synthesis of poly(methyl methacrylate)–silica nanocomposites using methacrylate-functionalized silica nanoparticles and RAFT polymerization. *Polymer* 49 (26), 5636-42.
- [45] Ohno, K.; Ma, Y.; Huang, Y.; Mori, C.; Yahata, Y.; Tsujii, Y.; Maschmeyer, T.; Moraes, J.; Perrier, S., 2011, Surface-Initiated Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization from Fine Particles Functionalized with Trithiocarbonates. *Macromolecules* 44 (22), 8944-53.
- [46] Husseman, M.; Malmström, E. E.; McNamara, M.; Mate, M.; Mecerreyes, D.; Benoit, D. G.; Hedrick, J. L.; Mansky, P.; Huang, E.; Russell, T. P.; Hawker, C. J., 1999, Controlled Synthesis of Polymer Brushes by “Living” Free Radical Polymerization Techniques. *Macromolecules* 32 (5), 1424-31.
- [47] Blomberg, S.; Ostberg, S.; Harth, E.; Bosman, A. W.; Van Horn, B.; Hawker, C. J., 2002, Production of crosslinked, hollow nanoparticles by surface-initiated living free-radical polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 40 (9), 1309-20.
- [48] Devaux, C.; Chapel, J. P.; Beyou, E.; Chaumont, P., 2002, Controlled structure and density of “living” polystyrene brushes on flat silica surfaces. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics* 7 (4), 345-52.
- [49] Chen, Z.; Cai, J.; Zhang, L.; Liu, Y.; Jiang, X.; Yang, C., 2005, End-grafting copolymers of styrene and 4-vinylpyridine on an interacting solid surface. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 43 (11), 1332-43.
- [50] Kasseh, A.; Ait-Kadi, A.; Riedl, B.; Pierson, J. F., 2003, Organic/inorganic hybrid composites prepared by polymerization compounding and controlled free radical polymerization. *Polymer* 44 (5), 1367-75.

- [51] Bartholome, C.; Beyou, E.; Bourgeat-Lami, E.; Chaumont, P.; Zydowicz, N., 2005, Nitroxide-mediated polymerization of styrene initiated from the surface of fumed silica. Comparison of two synthetic routes. *Polymer* 46 (19), 8502-10.
- [52] Parvole, J.; Laruelle, G.; Guimon, C.; Francois, J.; Billon, L., 2003, Initiator-Grafted Silica Particles for Controlled Free Radical Polymerization: Influence of the Initiator Structure on the Grafting Density. *Macromol. Rapid Commun.* 24 (18), 1074-78.
- [53] Wang, Y.; Shen, Y.; Pei, X.; Zhang, S.; Liu, H.; Ren, J., 2008, In situ synthesis of poly(styrene-co-maleic anhydride)/SiO<sub>2</sub> hybrid composites via "grafting onto" strategy based on nitroxide-mediated radical polymerization. *React. Funct. Polym.* 68 (8), 1225-30.
- [54] De Souza, M. V. N., 2007, TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-N-oxyl) — An Important Reagent in Alcohol Oxidation and Its Application in the Synthesis of Natural Products. *ChemInform* 38 (16), no-no.
- [55] Lei, M.; Hu, R.-J.; Wang, Y.-G., 2006, Mild and Selective Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones Using NaIO<sub>4</sub>/TEMPO/NaBr System under Acidic Conditions. *ChemInform* 37 (52), no-no.
- [56] Shibuya, M.; Tomizawa, M.; Iwabuchi, Y., 2008, Oxidative Rearrangement of Tertiary Allylic Alcohols Employing Oxoammonium Salts. *The Journal of Organic Chemistry* 73 (12), 4750-52.
- [57] Kashiwagi, Y.; Chiba, S.; Anzai, J.-i., 2004, Oxidation of Alcohols with Nitroxyl Radical under Polymer-Supported Two-Phase Conditions. *ChemInform* 35 (15), no-no.
- [58] Yamaguchi, M.; Takata, T.; Endo, T., 1990, Oxidation of .omega.-(benzoyloxy)alkanols with an oxoammonium salt. *The Journal of Organic Chemistry* 55 (5), 1490-92.
- [59] Bonilla-Cruz, J.; Lara-Ceniceros, T.; Saldívar-Guerra, E.; Jiménez-Regalado, E., 2007, Towards Controlled Graft Polymerization of Poly[styrene-co-(maleic anhydride)] on Functionalized Silica Mediated by Oxoammonium Bromide Salt. Facile Synthetic Pathway Using Nitroxide Chemistry. *Macromol. Rapid Commun.* 28 (13), 1397-403.
- [60] Enrique Saldívar Guerra, J. B. C., Tania Ernestina Lara Ceniceros Proceso de polimerización controlada de injertos con grupos funcionales sobre superficies. 2009.
- [61] Bonilla-Cruz, J.; Lara-Ceniceros, T. E.; Ramírez-Wong, D. G.; Saldívar-Guerra, E.; Pérez-Rodríguez, F.; Márquez-Lamas, U., 2011, Amphiphilic Block Copolymer from Hydroxyl-Terminated Polymers Functionalized with TEMPO. A New Synthetic Method Using Oxoammonium Salt. *Macromol. Chem. Phys.* 212 (15), 1654-62.
- [62] Hui, A. W.; Hamielec, A. E., 1972, Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. An experimental study. *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (3), 749-69.

## *Conclusiones*

- [63] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J., 2005; *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons.
- [64] Mueller, R.; Kammler, H. K.; Wegner, K.; Pratsinis, S. E., 2002, OH Surface Density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by Thermogravimetric Analysis. *Langmuir* 19 (1), 160-65.
- [65] Bartholome, C.; Beyou, E.; Bourgeat-Lami, E.; Chaumont, P.; Zydowicz, N., 2003, Nitroxide-Mediated Polymerizations from Silica Nanoparticle Surfaces: "Graft from" Polymerization of Styrene Using a Triethoxysilyl-Terminated Alkoxyamine Initiator. *Macromolecules* 36 (21), 7946-52.
- [66] Schulte T.; Knoop C. A.; Studer A. J. *Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2004, 42, 3342.
- [67] Le Mercier C.; Acerbis S. B.; Bertin D.; Chauvin F.; Gimes, D.; Guerret O.; Lansalot M.; Marque S.; Le Moigne F.; Fischer H.; Tordo P. *Macromol. Symp.* 2002, 182, 225.