

# SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA CON MORFOLOGÍA ESFÉRICA

## Synthesis and Functionalization of Silica Nanoparticles with Spherical Morphology

### RESUMEN

Nanopartículas de sílica de dos tamaños diferentes con geometría esférica se han sintetizado por el método Stöber en medio básico. Posteriormente las nanopartículas han sido funcionalizadas con 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMPS) para su posterior uso como agente de refuerzo para poliamidas por las posibles interacciones entre la matriz polimérica y los grupos amino generados en la superficie de las partículas. Se determinó efectividad de la funcionalización de las nanopartículas por  $^{29}\text{Si}$  NMR, FTIR y TGA, su tamaño y morfología por SEM y TEM, su estabilidad por TGA.

**PALABRAS CLAVES:** Funcionalización, Nanopartículas, Sílica.

### ABSTRACT

Two different sizes silica nanoparticles with spherical morphology have been synthesized using the Stöber method. These nanoparticles have been functionalized with 3-aminopropyltrimethoxysilane (AMPS) for their further use as reinforcement agent for polyamides given the possible interactions between the polymeric matrix and the amino groups that are on the particle surface. Nanoparticles functionalization efficiency was determined by  $^{29}\text{Si}$  NMR, FTIR and TGA; its size and morphology by SEM and TEM; and its thermal stability by TGA.

**KEYWORDS:** Functionalization, Nanoparticles, Silica.

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde que Stöber et al. en 1968 [1] desarrollaron un método simple que permite la obtención de nanopartículas de sílica a través de la policondensación del TEOS en un medio alcohólico y catalizado por amoníaco, se han incrementado estudios sobre la cinética y elucidación de mecanismos que expliquen la morfología y la incidencia de ciertos parámetros como la temperatura [2], la concentración de TEOS, amoníaco [3] o el tipo de solvente [4] en el tamaño de partícula. Todo este interés es debido a sus propiedades tales como su alta área superficial y a la posibilidad de modificación de los grupos Si-OH de su superficie [5] [6], éstas características las hacen adecuadas para un sinnúmero de aplicaciones en diferentes áreas tales como la cromatografía, el reforzamiento de polímeros [7] [8] y recubrimientos [9].

Este trabajo se enfoca hacia la modulación y caracterización de la morfología y tamaño de las nanopartículas y la modificación de la superficie con 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMPS) para injertar grupos amino generando un sistema químicamente afín con matrices poliméricas tipo poliamidas [10] o sistemas de intercambio iónico[11].

### MAURICIO ECHEVERRI E

Joven investigador  
Ciencia de los Materiales  
Universidad de Antioquía  
emaurox@gmail.com

### LUIS FERNANDO GIRALDO

Químico  
Estudiante de doctorado ciencias  
químicas  
Ciencia de los Materiales  
Universidad de Antioquía  
luis.giraldo@gmail.com

### BETTY LUCY LÓPEZ

Ph.D. Química  
Ciencia de los Materiales  
Universidad de Antioquía  
blopez@quimbaya.udea.edu.co

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Materiales.

3-Aminopropiltrimetoxisilano (97.0 %), Hidróxido de amonio (NH<sub>3</sub> 28%) fueron suministrados por Sigma Aldrich, Tolueno p.a (99.9 %) por Merck. TEOS (98.0%) de ACROS Organics y Etanol grado reactivo (MP Biomedicals).

### 2.2 Síntesis de partículas de 150 nm.

Se mezclan en un balón de fondo plano 312.5 mL de etanol con 22.5 mL de hidróxido de amonio y 9 mL de TEOS bajo agitación magnética a 300 rpm por 24 horas sellando el sistema para evitar pérdida de materia. La suspensión obtenida se filtra y lava varias veces con etanol y agua para eliminar sales de amonio remanentes hasta pH neutro [12].

### 2.3 Síntesis de partículas de 80 nm.

Manteniendo constante las proporciones anteriores, en un balón de fondo plano equipado con condensador se calienta la mezcla hasta 60°C por 24°C. Posteriormente se evapora la fase líquida a 70 °C obteniéndose partículas de sílica de 80 nm aproximadamente.

## 2.4 Activación de la superficie de sílica.

Para liberar las partículas de agua adsorbida en la superficie y evitar que interfieran en la funcionalización las nanopartículas se someten a un proceso de calentamiento a 120°C al vacío por 44 horas.

## 2.5 Funcionalización de las Partículas de sílica

1.0 g de sílica se someten a reflujo en tolueno a 150 °C por 24 horas en presencia de 1.0 mL de AMPS con agitación magnética constante de 300 rpm. Al finalizar el tiempo de reacción se separan por centrifugación y se lavan con tolueno, etanol y agua consecutivamente con el mismo procedimiento de separación para eliminar solvente y funcionalizante remanentes, por último se secan a 150°C por 24 horas evaporando posibles residuos adsorbidos.

## 2.6 Caracterización

### 2.6.1 Análisis Morfológico

Las muestras de sílica fueron dispersadas en 5 mL de etanol absoluto y sonicado 20 minutos. Una gota de dicha suspensión fue dispuesta sobre una red de cobre de 200 rejillas con una película de Formvar. Las muestras fueron observadas y fotografiadas usando un TEM marca Tecnai 20 TW, FP 5020/10 Phillips. También fueron tomadas micrografías con un SEM marca JEOL JSM T-300

### 2.6.2 Análisis Infrarrojo

Se utiliza un equipo Perkín Elmer, modelo Spectrum one, detector DTGS. Las muestras se preparan por dispersión y presión en KBr para formar pastillas y se analiza después de 32 barridos.

### 2.6.3 Resonancia magnética silicio 29 (NMR<sup>29</sup>Si)

Se utiliza un equipo Bruker AC400, la muestra se corre con una frecuencia de 2.5 KHz con un tiempo de contacto de 8 ms ....

### 2.6.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se utiliza un equipo Q500 de TA Instrument. Las muestras son corridas bajo condiciones de aire estático y con un programa de temperatura de 1 minuto a temperatura ambiente seguido de una rata de calentamiento de 10°C/min hasta 700°C

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Tamaño y morfología

La figura 1 presenta las microscopías electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) de la sílica sintetizada con la misma composición de reactivo, catalizador y solvente sin funcionalizar. Se puede observar dos tamaños de partícula, 158.0 nm ( $\pm 0.91$  nm)

para temperatura ambiente y de 80.5 nm ( $\pm 0.15$  nm) a 60 °C.

La diferencia en la morfología puede explicarse por los diferentes mecanismos de nucleación y crecimiento [13]. A mayor temperatura se acelera el periodo de inducción y por tanto en la etapa de nucleación se da formación de mayor número de partículas primarias pero de menor tamaño comparado con condiciones de menor temperatura. Luego continúa la etapa de crecimiento, mediado por el fenómeno de maduración de Oswald donde se generan las partículas secundarias finales [3].

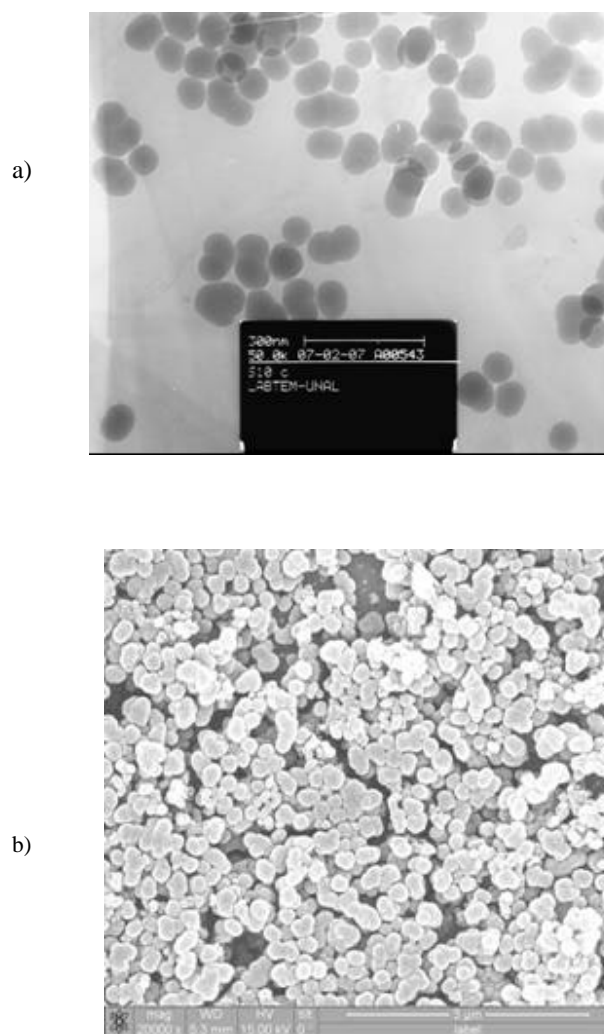


Figura 1. a) SEM de sílica sintetizada a temperatura ambiente. b) TEM de partículas de sílica sintetizada a 60°C.

La figura 2 muestra la micrografía TEM de la sílica funcionalizada obtenida a temperatura ambiente. Se puede deducir que el tamaño de partícula no varía ( $\approx 158$  nm), por lo cual se puede concluir que el proceso de funcionalización no afecta el tamaño de partícula, aunque se observa mayor aglomeración.



Figura 2. TEM de sílica funcionalizada sintetizada a temperatura ambiente.

### 3.2 Espectroscopía Infrarroja

En la figura 3 se hace una comparación entre los espectros de la sílica sin funcionalizar y funcionalizada. El espectro de la sílica sin funcionalizar se observa un pico a  $3410\text{ cm}^{-1}$  asociado a la extensión de grupos Si-OH y extensión OH agua remanente cuya presencia se corrobora por la banda en  $1630\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la flexión de los enlaces H-O-H. Una banda intensa en  $1096\text{ cm}^{-1}$  atribuida al estiramiento de los enlaces Si-O-Si y en  $956\text{ cm}^{-1}$  una banda característica para la flexión de enlaces tipo Si-OH. En el espectro de la sílica funcionalizada (Sílica-AMPS) se observan bandas de absorción extras en  $3440\text{ cm}^{-1}$ ,  $1560\text{ cm}^{-1}$  debidas a la presencia de extensión y flexión de enlaces N-H de los grupos amino, a  $2940\text{ cm}^{-1}$  y  $1494\text{ cm}^{-1}$  debidas a los estiramientos y flexiones de los enlaces C-H saturados.

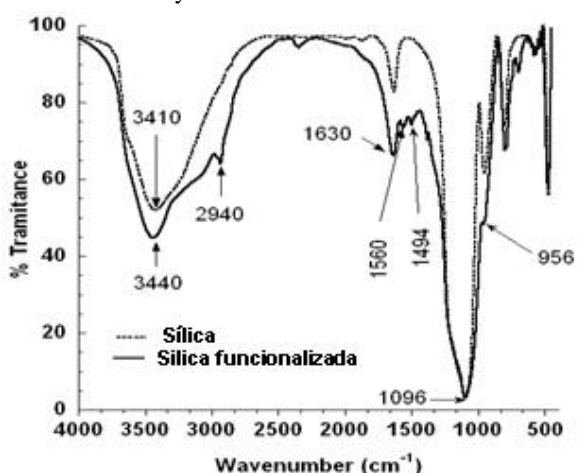


Figura 3. Espectros IR de sílica sin funcionalizar y funcionalizada

Con la funcionalización se reduce significativamente la banda a  $941\text{ cm}^{-1}$ , lo cual comprueba la reducción de grupos silanol [14].

Las señales del espectro IR nos corroboran cualitativamente la funcionalización pero no dan cuenta que tipo de silanoles quedan remanentes en la estructura de la sílica por tanto se realizó un análisis  $^{29}\text{Si}$  NMR.

### 3.3 Resonancia magnética silicio 29 (NMR<sup>29</sup>Si)

Se realizó un análisis  $^{29}\text{Si}$  NMR de la sílica funcionalizada, con el objeto de determinar el tipo de grupos silanol que quedan en su superficie después de la modificación con el AMPS. La figura 4 ilustra los diferentes desplazamientos químicos de  $^{29}\text{Si}$  NMR de los grupos silanol de la sílica funcionalizada y  $T_n$  donde n indica el número de enlaces siloxanos formados entre la superficie y el silanizante o entre silanizantes y  $Q_2$  grupos silanol geminales,  $Q_3$  libres,  $Q_4$  no asociados químicamente [11].

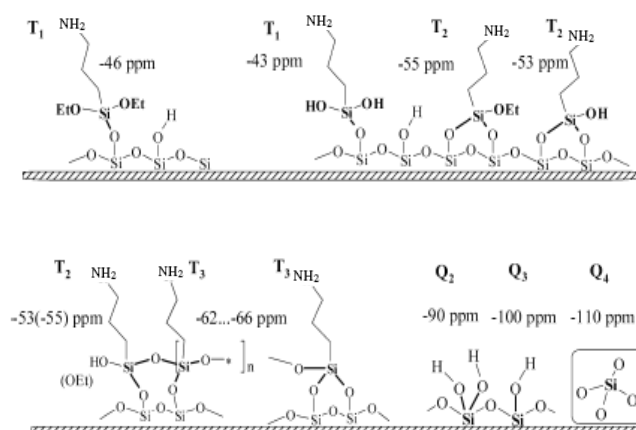


Figura 4. Principales desplazamientos químicos en  $^{29}\text{Si}$  NMR correspondientes a la funcionalización y a los grupos silanol de la sílica.

La figura 5 muestra las señales obtenidas para la sílica funcionalizada con sus respectivos cambios químicos. Se observa claramente una cantidad mayor de grupos silanol libres representados por el pico en 102.3 ppm, mientras que los geminales en 94.6 ppm y los no enlazados en 111.1 ppm se encuentran en menor proporción. Los picos en 60.1 y 69.2 ppm indican que la funcionalización está dada por asociaciones trifuncionales  $T_3$  lo cual implica un alto grado de entrecruzamiento entre el silanizante a consecuencia de los tratamientos térmicos posteriores de la sílica funcionalizada [11]

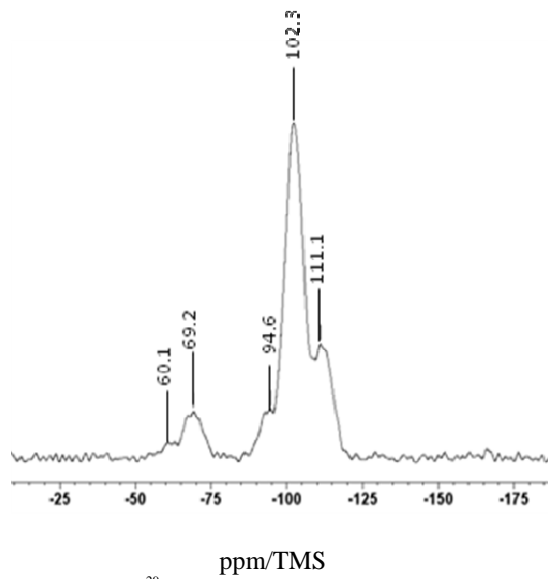


Figura 5: espectro NMR<sup>29</sup>Si para la sílica funcionalizada

**3.4 Análisis termogravimétrico**

En la figura 6 y 7 se pueden observar los termogramas correspondientes a la sílica de diferente tamaño de partícula (150 nm y 80 nm) respectivamente, con y sin modificación con AMPS.

Se pueden observar tres pérdidas de peso importantes: la primera pérdida en el rango de 48-63°C correspondiente a la pérdida de agua, la cual es invariable en todos los termogramas

Para los dos tamaños de partícula de la sílica sin funcionalizar se presenta la segunda pérdida cerca a 300°C que representa aguas de hidratación fuertemente asociadas a través de puentes de hidrógeno a la superficie de la sílica. Cerca a 540°C, se presenta la tercera pérdida, la cual corresponde a la deshidroxilación completa de la sílica por condensación de los grupos silanol [15].

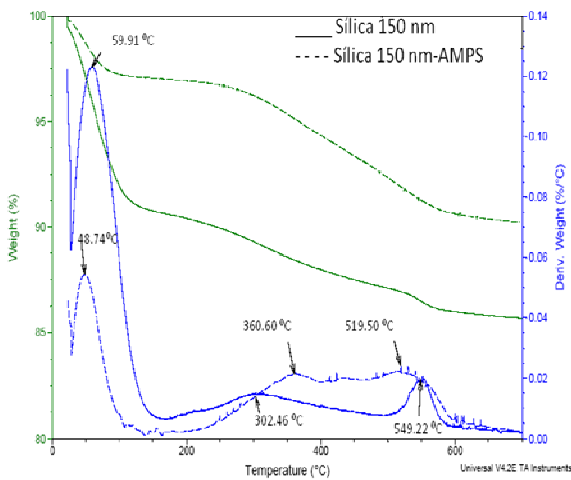


Figura 6. TGA de sílica de mayor tamaño (150 nm) funcionalizada y sin funcionalizar

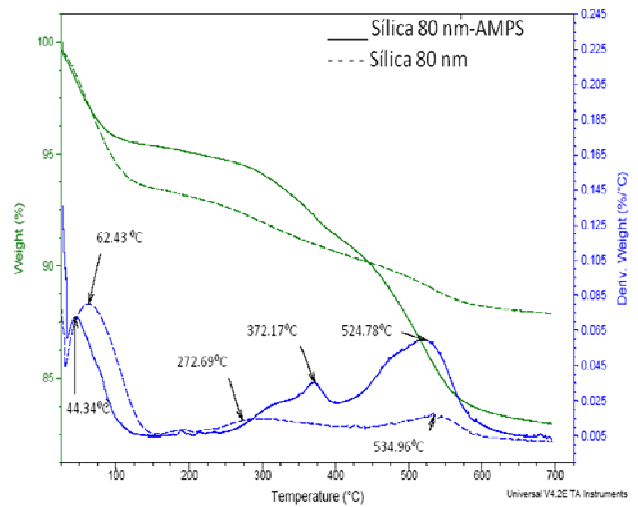


Figura 7. TGA de sílica de mayor tamaño (150 nm) funcionalizada y sin funcionalizar

Esta pérdida presenta diferencias importantes con el tamaño de partículas.

La sílica sin funcionalizar de 80 nm presenta una pérdida de 2.389% y la de 150 nm sólo 1.498%, lo cual permite concluir que la concentración de grupos silanol en la superficie de la sílica de menor tamaño es mayor debido a que presenta una área superficial mas alta.

La sílica funcionalizada presenta pérdidas de peso diferentes dependiendo del tamaño de partícula a 370°C y a 520°C, las cuales se deben a la existencia de diferentes enlaces de silanización formados en la superficie como muestran los resultados de RMN<sup>29</sup>Si. La sílica de 80 nm presenta una pérdida total de 12.22 % y la sílica de 150 nm presenta pérdida total de 4.84 %, lo cual indica una mayor cantidad de grupos aminopropil en la sílica de menor tamaño.

Tamaño (nm)	Tipo	Temperatura de pérdida máxima (°C)	Pérdida (%)
150	Sin funcionalizar	59.91	8.799
		302.46	3.342
		549.22	1.498
	Funcionalizada	48.74	2.935
		360.60	3.342
80	Sin funcionalizar	62.43	6.186
		272.69	2.930
		534.96	2.389
	Funcionalizada	44.34	4.684
		372.17	3.851
		524.78	8.369

Tabla 1. Temperaturas de descomposición y porcentajes de pérdida para la sílica con y sin funcionalizar de ambos tamaños.

#### 4. CONCLUSIONES

El efecto del incremento en la temperatura de la reacción de policondensación de TEOS induce un aumento en la tasa de nucleación acelerando la formación de partículas primarias e incrementando el número, por lo tanto disminuye el tamaño de partícula. La funcionalización de las nanopartículas de sílica no afecta el tamaño pero produce efectos de aglomeración. Los análisis termogravimétricos revelan una concentración superior de grupos silanol en la superficie de la sílica de menor tamaño lo que conlleva a una mayor eficiencia de funcionalización en ellas.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 26, pp. 62-69, 1968.
- [2] A. Perro, S. Reculosa, E. Bourgeat, E. Duguet, S. Ravaine, "Synthesis of hybrid colloidal particles: From snowman-like to raspberry-like morphologies," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 284-285, pp. 78-83, Jan. 2006.
- [3] I.A. Rahman, P. Vejayakumaran, C. Sipaut, J. Ismail, M. Bakar, R. Adnan, C. Chee, "An optimized sol-gel synthesis of stable primary equivalent silica particles," *Colloids Surf. A*, vol. 294, pp. 102-110, Aug. 2007.
- [4] D.Green, J. Lin, Y. Lam, M. Hu, D. Schaefer, M. Harris, "Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 266, pp. 346-358, Jun. 2003.
- [5] L.T. Zhuravlev, "The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 173, pp. 1-38, Feb. 2000.
- [6] R. Sengupta, A. Bandyopadhyay, S. Sabharwal, T. Chaki, A. Bhowmicka, "Polyamide-6,6/in situ silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: synthesis, characterization and properties," *Polymer*, vol. 46, pp. 3343-3354, Feb. 2005.
- [7] G. Rusu, E. Rusu, "Nylon 6/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites Synthesized by in situ Anionic Polymerization," *High Performance Polymers*, vol. 18, pp. 355-375, 2006.
- [8] I. Ralph, *The Chemistry of Silica*, New York: John Wiley & Sons, Inc, 1979, p. 886
- [9] W. Tianbin, K. Yangchuan, "Preparation of silica-PS composite particles and their application in PET," *European Polymer Journal*, vol. 42, pp. 274-285, Sep. 2005.
- [10] Y. Li, J. Yu, Z. Guo, "The Influence of Silane Treatment on Nylon 6/nano-SiO<sub>2</sub> In Situ Polymerization," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, pp. 827-834, 2002.
- [11] T. Kovalchuk, H. Sfihi, L. Kostenko, V. Zaitsev, J. Fraissard "Preparation, structure and thermal stability of onium- and amino-functionalized silicas for the use as catalysts supports," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 302, pp. 214-229, June. 2006.
- [12] S. Reculosa, C. Mingotaud, E. Bourgeat, E. Duguet, S. Ravaine, , "Synthesis of Daisy-Shaped and Multipod-like Silica/Polystyrene Nanocomposites," *Nano Lett*, vol. 4, pp. 1677-1682, Jul. 2004.
- [13] D.Green, S. Jayasundara, Y. Lam, M. Harris, "Chemical reaction kinetics leading to the first Stober silica nanoparticles – NMR and SAXS investigation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 315, pp. 166-179, 2003.
- [14] F. Balas, M. Rodríguez, C. Otero, F. Conde, E. Matesanz, L. Esquivias, J. Ramírez, J. Gonzalez, M. Vallet, "Structural characterization of nanosized silica spheres," *Solid State Sciences*, vol. 9, pp. 351-356, Mar, 2007.
- [15] S. Kanga, S. Honga, C. Choeb, M. Parkb, S. Rimb, J. Kimb, "Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process," *Polymer*, vol. 42, pp. 879-887, 2001.