Regresa al Indice

XVII REUNIÓN NACIONAL DE LA SOCIEDAD POLIMÉRICA MEXICANA

SÍNTESIS DE POLIÁCIDOS MALEÁMICOS APLICADOS A LA OBTENCIÓN DE NANOCOMPOSITES MAGNÉTICOS

Odilia Pérez-Camacho[1*], Mónica A. Ceniceros Reyes , Selene[2] Sepúlveda Guzmán[1] y Oliverio Rodríguez F.[1]

1. Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, Saltillo Coah.
2. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, Coah.

Antecedentes

Los materiales nanoestructurados pueden presentar novedosas propiedades magnéticas y electrónicas [1], a éstos se les conoce como nanocomposites magnéticos o electrónicos. Un obstáculo crítico para la obtención de nanocomposites magnéticos es su tendencia a formar agregados. Con el objeto de reducir la energía de asociación entre las partículas metálicas, y evitar la formación de agregados o cúmulos, frecuentemente éstas se dispersan en una matriz polimérica, en donde es posible controlar el tamaño y la distribución de las partículas metálicas, obteniendo materiales de bajo peso específico, alta homogeneidad y alta procesabilidad.

Los procedimientos utilizados para la formación de nanocomposites magnéticos en plantillas poliméricas, se agrupan en dos: el método *ex situ* que consiste en la preparación de las nanopartículas, seguido de la consolidación del material (adición a la matriz polimérica). El segundo procedimiento es el método *in situ*, donde las partículas son precipitadas a partir de una sal de metal embebida en el polímero. Al utilizar polímeros al azar como plantillas poliméricas, el mejor control de tamaño y dispersión de partículas magnéticas se ha obtenido mediante el método de precipitación *in situ* [2]. Los polímeros utilizados en la obtención de nanocomposites magnéticos mediante el procedimiento de precipitación *in situ*, deben contener grupos polares que interaccionen con las sales de metal precursoras, como en el poliestireno sulfonado [3]. Los polímeros que contienen grupos ácido carboxílicos pueden también ser sometidos al mismo tratamiento químico [4,5]. Los iones de Fe^{2+} se unen al polímero mediante los grupos ácido carboxílicos, éstos composites, al igual que los obtenidos con PS sulfonado, presentan un comportamiento *superparamagnético* con una distribución de tamaño de partícula nanométrico (Fig. 1).

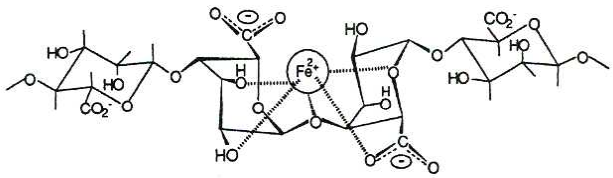


Figura 1. Esquema de entrecruzamiento del Fe(II) con los grupos ácido carboxílicos del ácido algínico.

En éste trabajo se reporta la síntesis de una nueva matriz polimérica que contiene grupos ácido carboxílico, el copolímero del ácido N-4-carboxibutilmaleámico-acrilamida entrecruzado con N,N-metilen*bis*acrilamida aplicado a la obtención de nanocomposites magnéticos a través del método *in situ*, que pueda estabilizar la precipitación de partículas de óxido de fierro en tamaño y distribución nanométrica, generando materiales con propiedades "superparamagnéticas".

Parte Experimental

Poli(ácido-N-4-carboxibutilmaleámico-acrilamida) entrecruzado con N,N-metilenbis acrilamida Modificado con ferrita

Regresa al Indice

La copolimerización del ácido N-4-carboxibutilmaleámico con la acrilamida (1:1) utilizando 8% de agente entrecruzante (N,N-metilen*bis*acrilamida) se realizó bajo atmósfera de N_2 en solución de NaOH 2M, utilizando $(NH_4)_2S_2O_8$ como iniciador. El depósito de la ferrita en la matriz polimérica se llevó a cabo a través del método *in situ* descrito a continuación: El copolímero entrecruzado (1 gr) se adicionó a una solución de $FeCl_2$, 75ml (10gr de Fe en 500ml de HCl), previamente desgacificada y se agitó por 16 horas a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte. El $FeCl_2$ sin reaccionar se quitó lavando el material 10 veces con 100 ml de agua desionizada, analizando el agua del décimo lavado mediante la prueba del tiocianato de amonio (para la detección de iones ferrosos). Posteriormente se llevó a cabo la oxidación del Fe depositado en la matriz. El reactor se cargó con el polímero, previamente tratado con $FeCl_2$, (después de los diez lavados) y se adicionaron 60ml de NaOH 2N previamente desgasificado. La mezcla se dejó bajo corriente de N_2 por 3 horas, a temperatura ambiente y 1 hora a 70º C. Al termino de este tiempo se adicionó una solución de peróxido de hidrógeno (5 ml de H_2O_2 en 10 ml de H_2O) y se dejó reaccionar por 4 horas. Después de la reacción de oxidación, el copolímero modificado se lavó con agua desionizada, haciendo uso de una centrifuga (Ultracentrifuga BECKMAN a 15000 rpm por 30 minutos), varias veces, hasta que el agua de lavado quedó en un pH neutro. El copolímero modificado se secó a alto vacío en un liofilizador y se caracterizó por FTIR (Nicolet modelo GEMINI MAGNA 550C), microscopía diferencial de barrido (SEM) TOP CON SM 510 mediante dispersión de rayos-X, el análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en un equipo TA Instruments Q500 con un incremento de temperatura de 20ºC/min y flujo de nitrógeno. La magnetometría fue realizada en un magnetómetro Lake Shore 7500 (+/- 15)KOe.

Resultados y Discusión

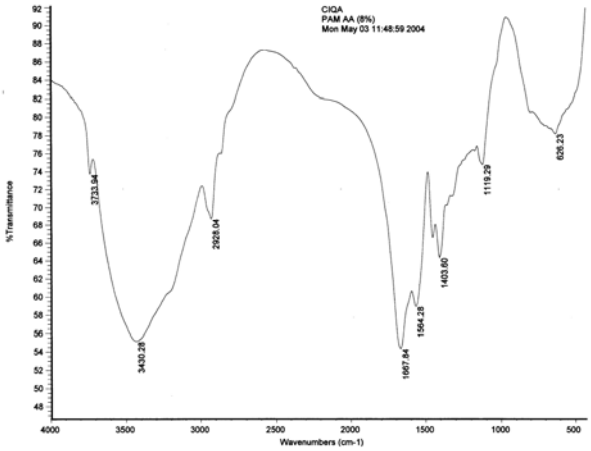
Poli(ácido-N-4-carboxibutilmaleámico-acrilamida) entrecruzado con N,N-metilenbis acrilamida Modificado con ferrita

El composite magnético se obtuvo a partir de la depositación insitu de Oxido de Fierro en el poli(ácido-N-4-carboxibutilmaleámico-acrilamida) entrecruzado con 8% de N,N-metilén-*bis*-acrilamida utilizando el método descrito por Winnik y col. [1]. Primeramente el copolímero fue tratado con una solución $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ observando un aumento en la densidad del polímero y un cambio en el color de las partículas de blanco a rojo. El copolímero se lavó varias veces hasta un pH neutro y prueba negativa al tiocianato de amonio, lo que indica que no contiene iones ferroso sin reaccionar. Después se llevó a cabo el intercambio de los iones ferroso por Na, tratando el copolímero con NaOH y formando $Fe_2(OH)_2$ dentro de la matriz polimérica. Posteriormente el material se oxidó con H_2O_2 dando lugar a la formación de partículas de óxido de fierro detectadas por FTIR que muestran propiedades superparamagnéticas según su estudio de magnetometría. El copolímero modificado con partículas de óxido de fierro, se analizó por microscopía diferencial de barrido (SEM) obteniendo su microanálisis elemental. El composite fue también analizado por termogravimetría (TGA) con la finalidad de conocer el porcentaje de material inorgánico contenido en el mismo.

La figura 2a y 2b muestran los espectros de infrarrojo del copolímero antes y después de la modificación con partículas de óxido de fierro, respectivamente, observando un solo cambio significativo a frecuencias bajas alrededor de 500 cm^{-1}, característico de la presencia de enlaces Fe-O [6]. El análisis por termogravimetría muestra un residuo inorgánico de 4.22 %, correspondiente a las partículas de óxido de fierro depositadas. El microanálisis del composite obtenido por SEM se muestra en la Figura 3, el cual presentó un contenido de Fe elemental de 14.72%, un 36.69 % de C, 33.39 % de O y un 11.12% de Na.

Regresa al Indice

a)



b)

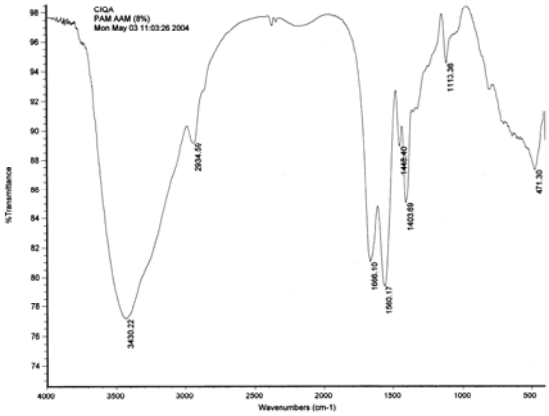


Figura 2. Espectros de FTIR del copolímero a) antes del tratamiento y b) después del tratamiento para el depósito de partículas de óxido de fierro.

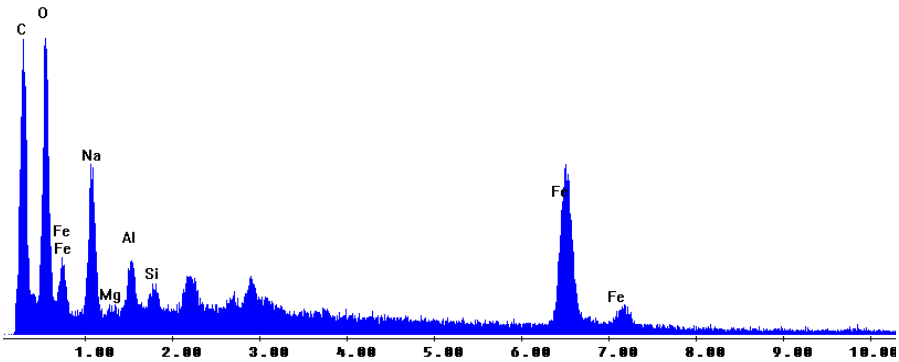


Figura 3. Microanálisis elemental del copolímero poli(ácido-N-4-carboxibutilmaleámico-acrilamida) entrecruzado con N,N-metilénbisacrilamida, modificado in situ con partículas de óxido de fierro

Regresa al Indice

Las propiedades magnéticas del composite fueron estudiadas a través del análisis de magnetometría a temperatura ambiente. La curva de magnetización del copolímero modificado se muestra en la Figura 4.

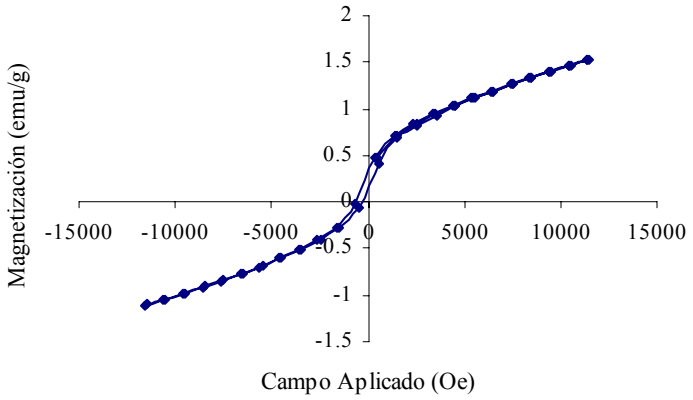


Figura 4. Curva de magnetización a temperatura ambiente del poli(ácido-N-4-carboxibutilmaleámico-acrilamida) entrecruzado con N,N-metilén-bis-acrilamida modificado insitu con partículas de óxido de fierro.

La curva muestra una magnetización de saturación aproximada de 1.5emug^{-1} y un campo coercitivo bajo (125.2 Oe), característico del comportamioento de un material superparamagnético o al menos característico de un material ferrimagnético, considerando que sus propiedades pueden ser optimizadas, al realizar varios ciclos de depósito de la ferrita.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en éste trabajo demuestran que el copolímero poli(ácido-N-4-carboxibutilmaleámico-acrilamida) entrecruzado con N,N-metilén-bis-acrilamida, es una plantilla polimérica útil para la dispersión y estabilización de partículas de óxido de fierro a escala nanométrica.

Referencias

1. Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report Vision for nanotechnology R&D in the next Decade.
2. Castro C., Ramos J., Millan A., González-Calbert J., Palacio F. *Chemical Materials* 2000 12, 3681.
3. a) Vassilliou J.K., Mehrotra V., Russell M.W., McMichael F.D., Shull R.D., Ziolo R.F., J. Appl. Phys. 1993 **73**(10) 5109 b) Ziolo R.F., Giannelis E.P., Weinstein B.A., O'Horo M.P., Ganguly B.N., Mehrotra V., Russell M.W., Huffman D.R. *Science* 1992 **257** July, 219.
4. Winnik F.M., Morneau A., Mika A.M., Chilsd R.F.,Roig A., Molins E., Ziolo R.F. *Can. J. Chem.* 1998 **76,** 10
5. Kroll E., Winnik F.M., Ziolo R.F., *Chem*. Mater 1996 **8**, 1594
6. Suri K., Annapoorni S., Tandron R. P., Mehra N. C., Synthetic Metals 2002, **126**, 137 y Morjan I., Alexandrescu R., Sogre I., Dumitrache F., Snadu I., Voicu I., Crunteanu A., Vasite E., Ciupina V., Martelli S., Mater. Sci. And Eng. C, 2003, **23**, 211