

XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Síntesis de Injertos Controlados de Poliestireno sobre Nanomagnetita Funcionalizada con Grupos Nitroxido

G. P. Morales Delgado¹; P. Elizondo Martínez²; T. E. Lara-Ceniceros¹, J. Bonilla-Cruz^{1*}

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. Unidad Monterrey. Av. Alianza Norte 202 PIIT, Apodaca N.L. C.P.66600 Email: jose.bonilla@cimav.edu.mx

²Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

RESUMEN

Materiales híbridos del tipo nanopartícula-polímero (núcleo-coraza) con propiedades magnéticas, a partir de injertos controlados de poliestireno vía química de nitroxidos sobre la superficie de nanopartículas de magnetita (NPM), usando sales de oxoamonio (Br-TEMPO) son presentados. Las nanopartículas recubiertas con polímero se caracterizaron siguiendo el modelo teórico de la permeabilidad magnética μ_0 en función del diámetro del recubrimiento polimérico (núcleo-coraza). Las NPM se funcionalizaron con grupos nitroxido empleando sales de oxoamonio (halógeno-nitroxido), para evitar su aglomeración y formar una híbrido magnetita-g-TEMPO. Posteriormente, las NPM funcionalizadas con grupos nitroxido en presencia de monómero de estireno, generaron injertos controlados de poliestireno desde la superficie de la nanopartícula. Los materiales híbridos resultantes se caracterizaron mediante: FT-IR, TGA, TEM y se midió la respuesta magnética para su potencial aplicación en la fabricación de fluidos ferromagnéticos

Introducción

Los materiales híbridos del tipo nanopartícula (núcleo-coraza) con propiedades magnéticas han sido estudiados ampliamente desde principios de los 90's, debido a la gran gama de propiedades magnéticas, térmicas, eléctricas, ópticas y mecánicas que poseen. Actualmente la síntesis de materiales híbridos de nanopartículas magnéticas (NPM) es una línea de investigación de gran relevancia, en virtud de sus potenciales aplicaciones en el campo de la bioingeniería y biomedicina^[1]. Al reducir el tamaño de partículas ferromagnéticas hasta la escala nanométrica, se llega a alcanzar el régimen de monodominio, esto es, las partículas poseen un único dominio magnético.

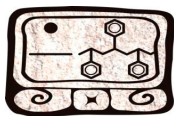
Pocos trabajos han reportado la síntesis de injertos poliméricos sobre la superficie de las NPM. En 2007 Hartmann *et al.*,^[1] sintetizaron nanopartículas de magnetita-poliestireno vía radicales libres en emulsión, enlazando covalentemente iniciadores de tipo azo (N=N) a la superficie de la magnetita. En 2004 Matsuno *et al.*,^[2] sintetizaron nanocompuestos de nanopartículas de magnetita-g-poliestireno (NPM-g-PST) y magnetita-g-polivinilpiridina (NPM-g-PVP) sintetizando previamente una alcoxiamina híbrida conteniendo grupos fósforo los cuales sirvieron como grupos de anclaje sobre las NPM. La polimerización la llevó a cabo vía polimerización por radicales mediada por nitroxidos (NMRP), lo cual condujo a injertos controlados en la superficie de la nanopartículas de magnetita. Chen *et al.* en 2010^[3] sintetizaron y midieron las propiedades magnéticas de un nanocompuesto basado en NPM. Funcionalizaron vía química de nitroxido la superficie de las NPM empleando agentes de anclaje, para hacer crecer injertos controlados de



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

polivinilpiridina. Finalmente midieron las propiedades magnéticas del nanocompuesto por magnetometría de muestra vibrante (VSM). La mayoría de los trabajos descritos recurren a elaborados métodos de síntesis para generar una alcoxiamina (NO-X) poseyendo grupos de anclaje (-OH) los cuales se fijan a la nanopartícula; y en un segundo paso de síntesis en presencia de monómero se generan los injertos controlados de polímero sobre la superficie de la nanopartícula funcionalizada. Así, la búsqueda de nuevos métodos de funcionalización en un solo paso son altamente demandados.

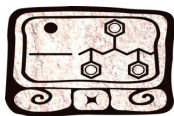
Por otra parte, en nuestro grupo de trabajo^[4] hemos encontrado que las sales de oxoamonio (Br-TEMPO) en presencia de una base pueden funcionalizar los grupos hidroxilo (-OH) de la superficie de las nanopartículas de dióxido de silicio NPSi, así como los -OH de polímeros hidroxiterminados, con grupos nitróxido en un solo paso de síntesis, para poder generar injertos controlados o bien copolímeros en bloque. En este trabajo, por primera vez se presenta la funcionalización de NPM con grupos nitróxido obteniendo un híbrido NPM-g-TEMPO, para posteriormente en presencia de monómero de estireno generar injertos controlados de poliestireno desde la superficie de las NPM. Los materiales del tipo núcleo-coraza exhibieron propiedades en super-paramagnéticas en función del tamaño de la coraza.

Experimental

Materiales: Cloruro de hierro (II) ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), cloruro de hierro (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de amonio (NH_4OH), metilmetacrilato (MMA), bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB), bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), metanol (CH_3OH), bromo (Br_2 , 99.99%, $M_n = 159.82 \text{ g/gmol}$), monómero de estireno (St, $\geq 99\%$), trietilamina. Todos los reactivos fueron proveídos por Sigma Aldrich y fueron usados como se recibieron, excepto el estireno el cual fue destilado al vacío en presencia de hidruro de calcio. 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil (TEMPO, $> 98\%$), hidruro de calcio (CaH_2 , 92%), Fueron proveídos por Alfa Aesar. Metanol (CH_3OH , J. T. Baker). Sal de Br-TEMPO fue sintetizada a partir del procedimiento reportado por nuestro grupo previamente^[4]. La síntesis de las nanopartículas de magnetita (NPM) fue realizada siguiendo la estrategia reportada por Esquivel *et al.*^[5]

Funcionalización de NPM con SO (Br-TEMPO)

La reacción de funcionalización se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 100 mL bajo atmósfera inerte en donde se colocó 0.10 g de NPM, 0.06 g de Et_3N , 1.0 mL de DMF y 5.0 mL de Cl_2CH_2 como disolvente. Posteriormente, el reactor se colocó en baño de ultrasonido durante 10 min para dispersar por completo las NPM. Simultáneamente, se realizó una disolución de sal de Br-TEMPO. La disolución se adicionó gota a gota al reactor para llevar a cabo la reacción. La reacción de funcionalización se llevó a cabo a 2°C durante 4 h. Las NPM funcionalizadas con TEMPO (NPMF) se filtraron a vacío utilizando una membrana de nylon, y se lavaron exhaustivamente con CH_2Cl_2 . Finalmente, se secaron a vacío 12 h antes de ser caracterizadas.



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Síntesis de injertos controlados de poliestireno sobre NPM funcionalizadas.

La síntesis de injertos controlados se llevó a cabo haciendo reaccionar las NPMF (híbrido de NPM-g-TEMPO) con monómero de estireno, dando lugar al crecimiento controlado de injertos de poliestireno sobre la superficie de las NPMF. El control de crecimiento del poliestireno lo brinda el nitróxido (TEMPO). La polimerización se llevó a cabo. La síntesis se realizó a cabo en viales de vidrio de 20 mL, a 125 °C. En cada vial se pesaron 0.015 g de NPMF, 1.5 g de monómero de estireno y 0.5 g de DMF. Para obtener el crecimiento controlado de los injertos de diferente longitud, se tomaron 4 viales a diferentes tiempos de reacción: 30 min., 1 h, 1.5 h y 2 h de reacción. El polímero “libre” se separó de las NPM-g-PSt empleando ciclos de filtrado usando membranas de nylon de 0.2 micras

Resultados y Discusión

La síntesis de las NPM se llevó a cabo mediante precipitación en microemulsión bicontinua siguiendo la ruta propuesta por Esquivel *et al.*^[5]. Las NPM se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). El XRD obtenido de las NPM sintetizadas es mostrado en la Figura 1A y fue comparado con un difractograma de NPM de la base de datos del equipo de difracción, con el fin de determinar las fases presentes en las NPM sintetizadas.

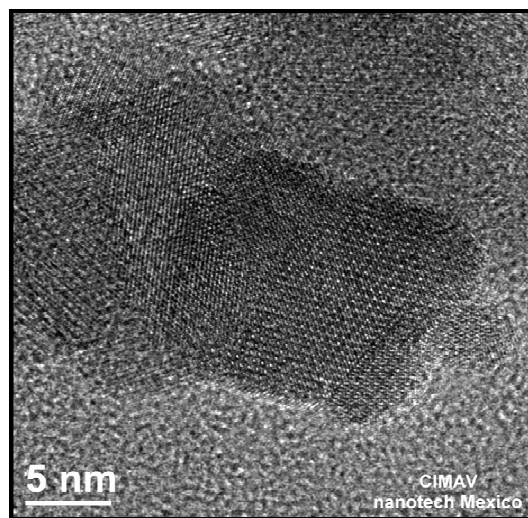
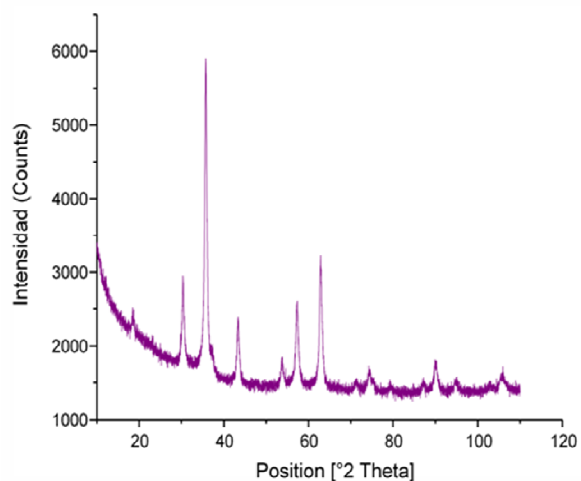
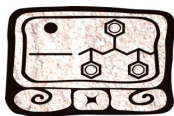


Figura 1. A) XRD de las NPM correspondiente a 100% magnetita; B) Fase cristalina obtenida por TEM de las NPM sintetizadas en este trabajo

La Figura 1A presenta el XRD correspondiente a la fase de magnetita. Durante la síntesis por microemulsión bicontinua, no se obtuvo presencia de otra fase (hematita) como lo observado previamente por Esquivel *et al.*^[5] Por su parte, la Figura 1B muestra una micrografía por TEM en



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

done se revela el arreglo atómico de los átomos de Fe, además las NPM sintetizadas tiene un tamaño entre 15-10 nm, motivo por el cual presentan un comportamiento super-paramagnético, como más adelante se demostrará.

Caracterización de las NPMF

Para corroborar de forma cualitativa la funcionalización de las NPM, se analizaron las NPM vírgenes (sin modificar) y las NPM funcionalizadas con TEMPO (NPMF) por medio de espectroscopia de Infrarrojo FT-IR (transmitancia). Los espectros se presentan en la Figura 2.

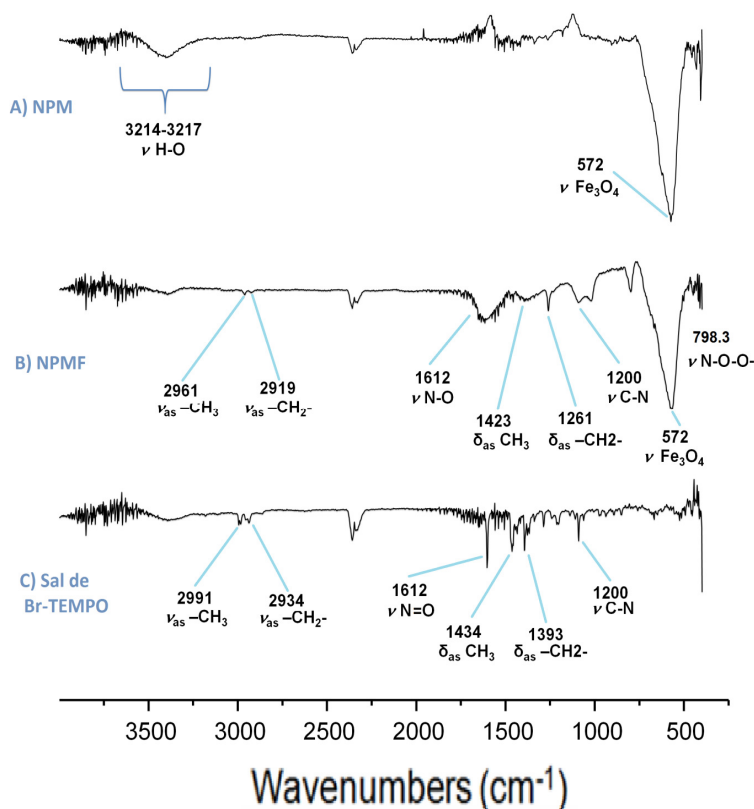
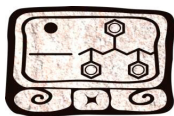


Figura 2. FT-IR correspondiente a: **A)** NPM vírgenes (sin funcionalizar), **B)** NPM funcionalizadas con grupos TEMPO y **C)** sal de Br-TEMPO

La Figura 2A muestra las vibraciones características de las NPM vírgenes (sin modificar). Se observa una banda de estiramiento del enlace intermolecular (ν H-O) en la región de 3214–3617 cm^{-1} y, en 572 cm^{-1} una fuerte banda asignable a las vibraciones correspondientes al enlace Fe-O (ν Fe₃O₄) de la magnetita. En la Figura 2B correspondiente a las NPM funcionalizadas, se aprecian nuevas vibraciones centradas en 2919 cm^{-1} y 2961 cm^{-1} , atribuidas a las vibraciones



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

asimétricas de estiramiento (ν_{as}) del enlace C-H del grupo TEMPO de los enlaces de metilo ($\nu_{as} - CH_3$) y metileno ($\nu_{as} - CH_2-$) respectivamente. Posteriormente en 1261 cm^{-1} y 1423 cm^{-1} se muestran vibraciones de flexión asimétricas (δ_{as}) del enlace C-H de los enlaces del metilo ($\delta_{as} - CH_3$) y metileno ($\delta_{as} - CH_2-$) del grupo TEMPO. En 1612 cm^{-1} se observa una banda ancha y mediana que corresponde a la vibración del enlace ($\nu N-O$) del grupo nitróxido y en 1200 cm^{-1} una banda ancha y mediana asignable a las vibraciones del enlace ($\nu C-N$) del grupo TEMPO. También se puede observar una banda en 801 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones del enlace N-O-O-Fe del híbrido NPM-g-TEMPO. Debido a que las NPMF presentan las bandas características del grupo orgánico TEMPO mostradas en la Figura 2A, indica que el grupo TEMPO se encuentra presumiblemente enlazado a la superficie de las NPM.

Análisis de los materiales Núcleo-Coraza por SEM

Se realizaron micrografías por SEM, para determinar el tamaño de los materiales híbridos núcleo-coraza (MHNC) así como para observar la morfología de estos. En la Figura 3 se aprecian, los materiales híbridos obtenidos a 30, 60, 90 y 120 minutos de polimerización.

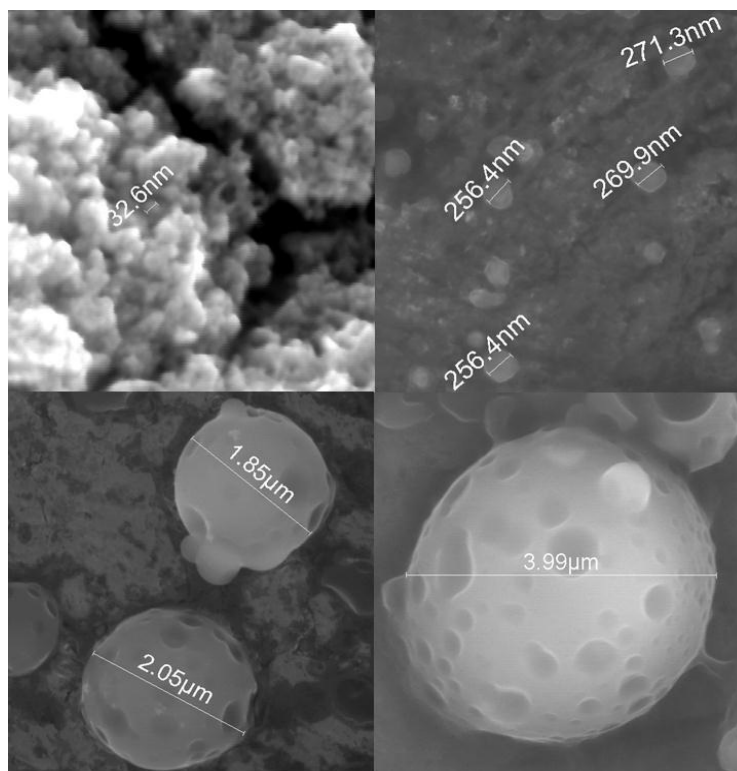
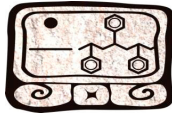


Figura 3. SEM correspondientes a híbridos núcleo-coraza: A) 30 min, B) 60 min, C) 90 min y D) 120 min de polimerización de NPMF en presencia de monómero de estireno a 125°C



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

La Figura 3A muestra los materiales híbridos obtenidos en 30 min de polimerización, donde se puede apreciar que el tamaño de estos se encuentra alrededor de los 32.6 nm, lo que indica que el tamaño de la coraza es de 11.3 nm aproximadamente. Debido a que el tamaño de coraza es muy pequeño los MHN-C se encuentran en forma de racimos de uvas (no dispersos) debido a su magnetismo, lo que indica que estos no han sido estabilizados completamente. En la Figura 3B se aprecian los MHN-C obtenidos a 60 min, en los cuales es importante destacar que se encuentran dispersos, además de observarse que el tamaño de estos se encuentra en un rango entre 256.4-271.3nm, lo que indica que el tamaño de coraza es de aproximadamente 126.75 nm de espesor, motivo por el cual se puede concluir que los injertos de PSt crecieron de forma controlada. De igual manera los MHN-C obtenidos a 90 min de polimerización presentan las mismas características: se encuentran dispersos, con morfología esférica bien definida y tamaño de entre 1.8-2.0 μm . Finalmente la Figura 3D se presenta los MHN-C obtenidos a 120 min de polimerización, donde se aprecia morfología esférica bien definida, además de estar dispersos y presentar un tamaño que oscila entre los 4 μm . Es importante resaltar que al aumentar el tiempo de polimerización se obtiene un incremento del tamaño de la coraza, además de observarse que la morfología de los MHN-C es completamente esférica y definida, lo cual indica que los injertos de PSt crecieron controlados.

Determinación de la respuesta magnética

Una vez comprobada la obtención de injertos controlados de PSt sobre la superficie de las NPMF se procedió a medir la respuesta magnética de los materiales híbridos obtenidos, para determinar cómo afecta el incremento del tamaño de la coraza en las propiedades magnéticas.

Para caracterizar los materiales obtenidos se siguió el modelo teórico de la permeabilidad magnética μ , el cual establece que la permeabilidad magnética relativa de un material con propiedades magnéticas se puede determinar utilizando una bobina sin núcleo con un valor de inductancia conocido (L_0), después se debe introducir un núcleo del material a probar para aplicar un campo magnético de magnitud conocida para obtener el valor de inductancia del material (L). Posteriormente se procedió a calcular la permeabilidad relativa de la muestra mediante la siguiente ecuación:^[6] $\mu_R = L_0/L$;

Donde: L_0 corresponde al valor de inductancia de la bobina sin núcleo (vacía)

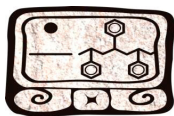
L corresponde al valor de inductancia del material

Si $\mu_R \approx 1$, el material presenta propiedades paramagnéticas,

$\mu_R < 1$ el material es diamagnético

$\mu_R > 1$ el material en cuestión será ferromagnético^[6].

En la Figura 4 se presentan los resultados de la determinación de la respuesta magnética. En la gráfica de la Figura 4A se observa que los valores obtenidos de la respuesta magnética para las NPM tanto vírgenes como funcionalizadas, presentan valores de permeabilidad relativa cercanos a uno de la misma manera que los materiales híbridos obtenidos, con esto se demuestra que las



Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

NPM sintetizadas cumplen con tener propiedades superparamagnéticas para uso en la fabricación de fluidos ferromagnéticos.

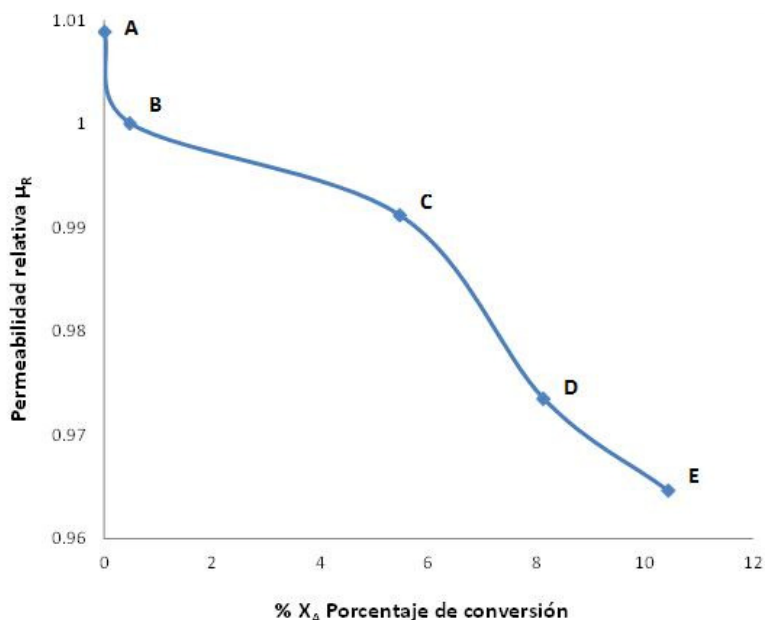


Figura 4. Gráfica de la respuesta Magnética de **A**) NPM vírgenes, **B**) NPMF (NMP funcionalizadas con TEMPO), **C**) MHN-C 60 min, **D**) MHN-C 90 min y **E**) MHN-C 120 min.

Finalmente también se puede observar que al aumentar el tamaño de la coraza la respuesta magnética disminuye, esto se debe a que al aplicar un campo magnético los espines de las NPM se alinean en respuesta al campo aplicado; sin embargo, al retirar el campo estos espines deben volver a su orientación original debido al comportamiento superparamagnético que presentan. Notese, que se ven afectados porque al aumentar el tamaño de coraza sobre la superficie, los espines se verán impedidos a regresar a su estado original, debido al impedimento estérico de la coraza de PSt.

Conclusiones

Se comprobó la factibilidad de sintetizar en un solo paso químico, materiales híbridos del tipo NMP-g-TEMPO empleando sales de oxoammonio (Br-TEMPO). Además de la posibilidad de emplear las nanopartículas de magnetita funcionalizadas como especies iniciantes en la síntesis de injertos controlados de poliestireno sobre la superficie de las NPM, en donde se obtuvieron cuatro tamaños de coraza en función de tiempo de polimerización. Finalmente se comprobó mediante el modelo teórico de la permeabilidad magnética μ que al aumentar el tamaño de coraza de los materiales híbridos sintetizados la respuesta magnética disminuye.



XXV
Congreso Nacional
de la Sociedad
Polimérica de México

Mérida, Yucatán, 7-10 de Noviembre de 2012

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio Nacional de Nanotecnología (NANOTECH-México) en CIMAV así como al MSc. César Leyva por el apoyo brindado en la caracterización por TEM. También se agradece al CONACYT por el apoyo brindado en el Proyecto de Ciencia Básica 84322-2008.

Referencias

- [1] P. C. Hartmann, R. D. Sanderson, *Macromol. Symp.* **2007**, 225, 24–35.
- [2] R. Matsuno, K. Yamamoto, H. Otsuka, A. Takahara, *Macromolecules* **2004**, 37, 2203–2209.
- [3] Z. Chen, Q. Yang, K. Peng, Y. Guo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 119, 3582–3590
- [4] J. Bonilla-Cruz, T. E. Lara-Ceniceros, E. Saldívar-Guerra, E. Jiménez-Regalado, *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, 28, 1397–1403.
- [5] J. Esquivel, I Facundo, M. Treviño, R. López, *J. Mater. Sci.*, **2007**, 42, 9015–9020.
- [6] T. Lewowski, K. Wozniak, *Eur. J. Phys.*, **1997**, 18, 6, 453–455.



Sociedad Polimérica de México, A.C.



Centro de Investigación
Científica de Yucatán, A.C.