

Obtención de látex magnético mediante la técnica de polimerización en miniemulsión

R. Betancourt-Galindo y O. S. Rodríguez-Fernández

Centro de Investigación en Química Aplicada.

Bld. Enrique Reyna #140. C.P. 25100 Saltillo, Coah., México

E. M. Medina-Rodríguez

Instituto Tecnológico de Saltillo, Depto. de Metal – Mecánica

Bld. V. Carranza # 2400, Saltillo, Coah., México

(Recibido 17 de octubre de 2003; Aceptado 25 de febrero de 2004)

Un latex magnético fue preparado, mediante la polimerización en miniemulsión de metilmetacrilato (MMA) y de un fluido magnético preparado para este trabajo. Una fase orgánica fue preparada dispersando el fluido magnético en el monómero con bis (2 ethylhexyl) sulfosuccinato de sodio (AOT) como primer emulsificante. Esta dispersión fue entonces miniemulsificada en agua, utilizando dodecil sulfato de sodio (SDS) como segundo emulsificante, formando una emulsión muy estable. La polimerización de MMA fue llevada a cabo a una temperatura de 60 °C, con 2,2-Azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador. El fluido magnético formado de partículas magnéticas obtenidas por la coprecipitación química de sales de cloruro férrico y cloruro ferroso con hidróxido de amonio a 70 °C. Estas partículas fueron cubiertas con ácido oleico (como surfactante) y dispersadas en keroseno (como líquido portador) a 80 °C. Las partículas y el fluido fueron caracterizados por magnetometría de muestra vibrante y difracción de rayos-x y se encontró que las partículas fueron de un diámetro de aproximadamente 11 nm y presentaron características superparamagnéticas. Una vez que el látex fue obtenido, sus propiedades magnéticas y morfológicas fueron determinadas utilizando magnetometría de muestra vibrante y microscopía electrónica de transmisión. Se encontró que las partículas del látex, es decir "partículas magnéticas cubiertas con polímero" fueron menores a los 300 nm en diámetro y también estas partículas fueron altamente estables en el látex.

Palabras clave: Látex magnético; Partículas magnéticas; Fluido magnético; Polimerización en miniemulsión

A magnetic latex was prepared, via the miniemulsion polymerization of methylmetacrylate (MMA) amid a magnetic fluid previously prepared for this work. An organic phase was prepared by dispersing the magnetic fluid into the MMA monomer with bis (2 ethylhexyl) sodium sulphosuccinate (AOT) as the primiry emulsifier. This dispersion was then miniemulsified in water, using sodium dodecyl sulphate (SDS) as the second emulsifier, giving rise to a very stable miniemulsion. The polymerization of MMA was carried out at 60 °C, with 2,2-Azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator. The magnetic fluid consisted of magnetic particles obtained by coprecipitation of ferrous and ferric chloride salts with ammonium hydroxide at 70 °C. This particles were then coated with oleic acid (as surfactant) and dispersed in kerosene (as carrier liquid) at 80 °C. The particles and the fluid were characterized by vibrating sample magnetometry and x-rays diffraction and it was found that the particles were ca. 11 nm in diameter and had superparamagnetic characteristics. Once the latex was obtained, its magnetic and morphological properties were determined using vibrating sample magnetometry and scanning electron microscopy. It was found that the latex particles, i.e. "polymer coated magnetic particles" were less than 300 nm in diameter and also that the particles were highly stable in the latex.

Keywords: Magnetic latex; Magnetic particles; Magnetic fields; Miniemulsion polimerization

1. Introducción

Los látex magnéticos están formados por un núcleo magnético y una capa de polímero la cual puede ser modificada químicamente lo que les permite ser utilizados en el área médico-biológica para la detección y prevención de enfermedades [1]. El núcleo magnético de las partículas de látex está constituido por partículas de ferritas superparamagnéticas que tienen un tamaño de 5 a 20 nm. La capa polimérica es obtenida mediante el proceso de polimerización en miniemulsión utilizando monómeros tipo estirénico y vinílicos, en los cuales es posible realizar reacciones de modificación. El sistema de polimerización en miniemulsión se puede definir como la polimerización de todas las gotas de monómero presentes en la emulsión, donde la característica principal es la estabilidad de la emulsión ya que puede ser estable por varios días o meses

y el tamaño de las gotas es de 50-500 nm. Las gotas son estabilizadas por un surfactante y un cosurfactante que generalmente es un alcano de cadena larga y que juntos crean una barrera y evitar la unión de las gotas, además difunde la fase agua-aceite y limita que se difunda la fase oleica de las pequeñas gotas a las gotas más grandes de monómero por la acción de esa baja solubilidad en agua que permite un pseudoequilibrio entre las gotas de diferente tamaño y composición [2]. Diferentes publicaciones se han reportado para la preparación de látices magnéticos mediante la encapsulación de magnetita en una matriz de poliestireno como es el caso de Hoffman et al. [3] que para llevar a cabo el proceso de polimerización en miniemulsión utilizaron ácido oleoil sarcosine para la interfase magnetita-poliestireno y dodecil sulfato de sodio para la interfase estireno agua. En donde ellos concluyeron que la distribución de la magnetita entre

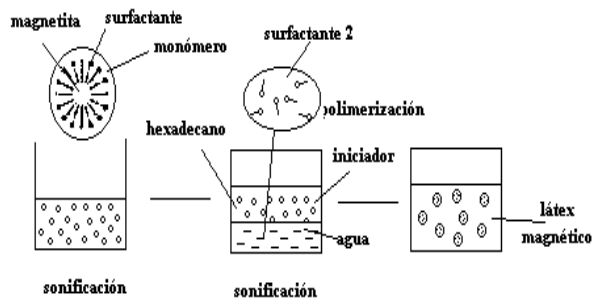


Figura 1. Proceso de polimerización en miniemulsión.

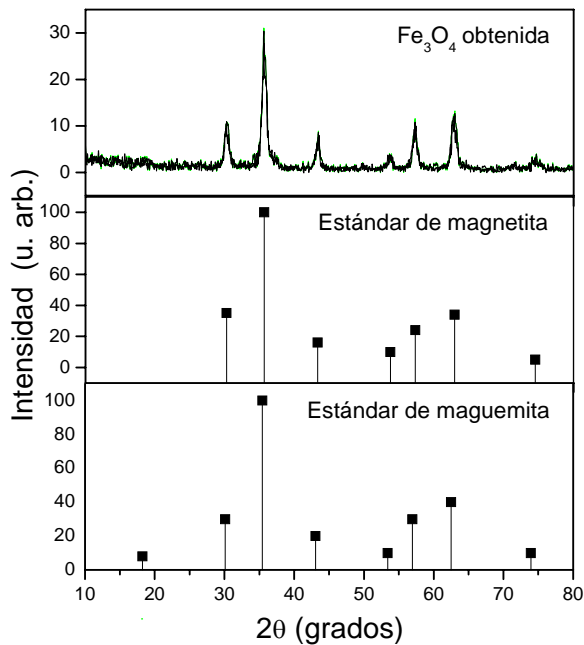


Figura 2. Difractograma de rayos-x de la magnetita obtenida.

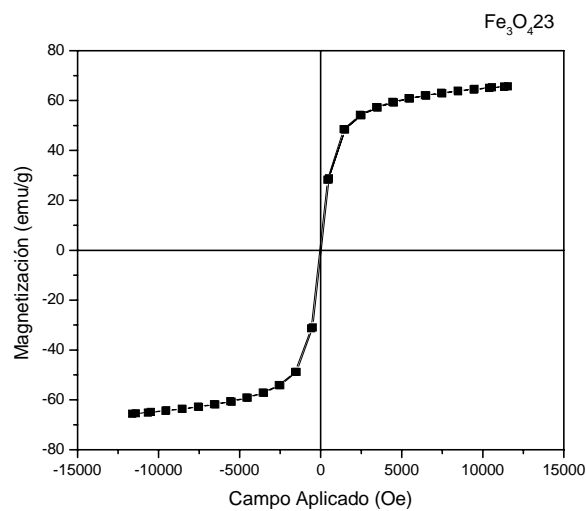


Figura 3. Curva de magnetización de la magnetita.

las partículas de poliestireno es heterogénea, lo cual es probablemente debido a la interacción entre la magnetita y una desestabilización relacionada con el tamaño y contenido específico de las gotas de la miniemulsión. Por otra parte Wang y colaboradores [4] prepararon microesferas de poliestireno acrilonitrilo con un tamaño de 200 nm por el método de copolimerización en emulsión libre de surfactante en presencia de níquel sobre la superficie de estas microesferas.

2. Parte Experimental

En este trabajo las partículas magnéticas fueron preparadas a partir de una solución acuosa de cloruro férrico y cloruro ferroso mediante la técnica de coprecipitación química mismas que se utilizaron en la preparación de un fluido después de haber eliminado los iones cloruros presentes en la solución producto de la reacción de coprecipitación. El fluido magnético es un coloide de partículas magnéticas nanométricas de magnetita dispersas en keroseno y estabilizadas en ácido oleico en una relación en peso de 67/13/20 respectivamente. Esta mezcla fue preparada a una temperatura de 80 °C y a una agitación constante. Posteriormente para conocer las propiedades de las partículas magnéticas obtenidas se caracterizaron a partir de difracción de rayos-x y magnetometría de muestra vibrante. De igual manera el fluido magnético también fue caracterizado mediante magnetometría de muestra vibrante esto para ver su respuesta magnética al momento de aplicársele un campo magnético.

Una dispersión que contiene 4 g del fluido magnético, 9.1 g de monómero (MMA) y 1 g del estabilizador de las partículas magnéticas en el monómero (AOT) fueron dispersados mediante sonificación durante 15 minutos a una temperatura de 4 °C y después agregadas a un reactor que contiene 0.2 g del coestabilizador (hexadecano) y 0.05 % en peso del iniciador (AIBN) así como una solución micelar con una relación SDS/agua de 0.5/99.5 % en peso. La reacción fue agitada mecánicamente y llevada a cabo a una temperatura de 60 °C durante 3 horas. Una vez obtenido el látex se realizó su caracterización mediante magnetometría de muestra vibrante y microscopía electrónica de transmisión.

3. Resultados y Discusiones

Partículas magnéticas

Difracción de Rayos-X: En la Figura 2 se presenta el patrón de difracción de las partículas magnéticas obtenidas por coprecipitación química que fue obtenido de un difractómetro Siemens D-5000 utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ (25 mA, 35 kV). Este patrón muestra una comparación de las partículas obtenidas con el estándar de magnetita y maguemita en donde se puede decir que en el material obtenido se ve la presencia de una fase magnética asociada a la magnetita y otra perteneciente a la maguemita.

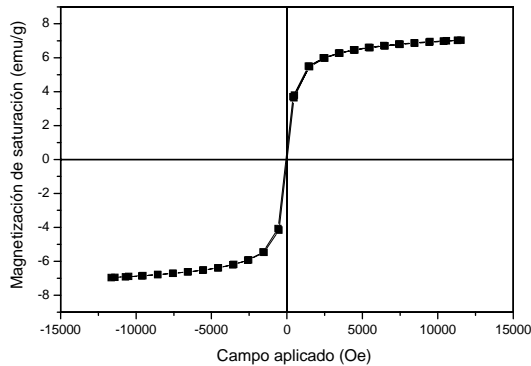


Figura 4. Curva de magnetización del fluido magnético.

También por medio de esta técnica es posible determinar el tamaño de partícula promedio a partir de la ecuación de Debye-Scherrer utilizando el ancho medio del pico máximo de la línea de difracción de rayos-x β .

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{1}$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, y corresponde a 1.5406 Å, y θ es el ángulo de difracción del pico principal. El valor de β es calculado siguiendo un ajuste de Lorentz del pico principal (311). El tamaño de partícula del polvo fue de 12 nm.

El parámetro de red para la muestra obtenida en la misma línea de difracción (311) es $a = 8.368$ Å. Este valor es detectado entre el parámetro de red correspondiente a la magnetita $a = 8.396$ Å y la correspondiente a la maguemita $a = 8.35$ Å. Donde el valor del parámetro de red obtenido parece indicar una oxidación parcial de la magnetita.

Mediciones magnéticas: Las mediciones magnéticas de las partículas y del fluido magnético fueron realizadas a temperatura ambiente en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) Lakeshore 7300. En la Figura 3 se muestra la curva de magnetización de saturación de la magnetita mostrando un comportamiento superparamagnético. Estos resultados coinciden con los reportados [5] ya que presentan una de las principales características de la magnetita, que su comportamiento debe de superparamagnético, un tamaño de partícula pequeño y una magnetización de saturación alta.

De la curva de magnetización y utilizando las ecuaciones propuestas por Chantrell et al. [6] es posible estimar el tamaño de partícula promedio (D_v) para la magnetita. En este caso, nosotros modificamos las ecuaciones introduciendo la magnetización de los polvos M_s , en lugar de $\phi M'_s$, esto porque la magnetita no está en un medio líquido. La magnetización de saturación de la magnetita obtenida es de 65.6 emu/g, mientras que el valor de M'_s en bulk es de 92.5 emu/g. Esto porque la magnetita obtenida en este trabajo presenta buenas propiedades magnéticas

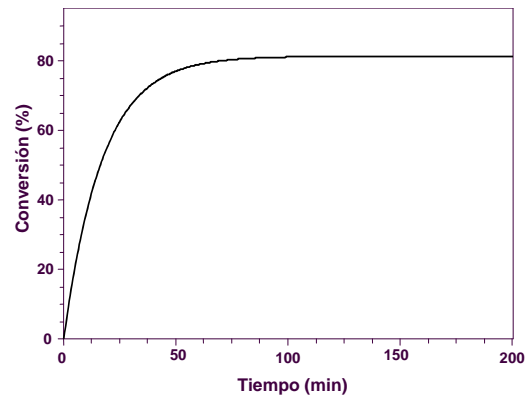


Figura 5. Curva de conversión vs. tiempo.

para producir un fluido magnético con buenas características.

$$D_v = \left[\frac{18kT}{\pi M'_s} \sqrt{\frac{\chi_i}{3\phi M'_s H_o}} \right]^{1/3} \tag{2}$$

donde χ_i representa la susceptibilidad inicial, y $1/H_o$ es el valor de $1/H$ para $M = 0$, k es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. Aplicando esta fórmula el tamaño de partícula obtenido fue de 11 nm, correspondiendo este al tamaño obtenido por rayos-x.

La Figura 4 muestra la curva de magnetización del fluido magnético obtenido mediante la técnica de peptización química con una magnetización de 6.97 emu/g y con una concentración en sólidos del 9 % en peso. También se observa que el fluido conserva la propiedad de superparamagnetismo lo que quiere decir que el tamaño de la magnetita no cambia durante el proceso de peptización química.

Látex magnético: Una vez preparado el fluido magnético se realizó la encapsulación mediante la polimerización en miniemulsión. Este proceso de polimerización se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa se realizó una dispersión del fluido magnético con el AOT como estabilizador y el monómero MMA, utilizando un sonificador con la finalidad de lograr una mejor estabilidad de las partículas en la fase oleica, debido a que la aglomeración de las partículas magnéticas causa ciertos problemas de inestabilidad, probablemente por la interacción entre la magnetita y el contenido de las gotas de la miniemulsión. Posteriormente esta dispersión fue miniemulsificada mediante sonicación con la mezcla del agua y el SDS como un segundo sistema de emulsificación. La fase oleica entre las gotas y la fase acuosa no son solamente afectadas por los surfactantes, sino también por los componentes de la fase dispersa como tal es el caso de AOT y el ácido oleico presente en el fluido.

En esta reacción de polimerización se representa la variación de la conversión con el avance de la reacción en donde se observa que el valor de conversión máxima fue del 80 % y el tiempo de reacción fue de 3 h. Valadez [7]

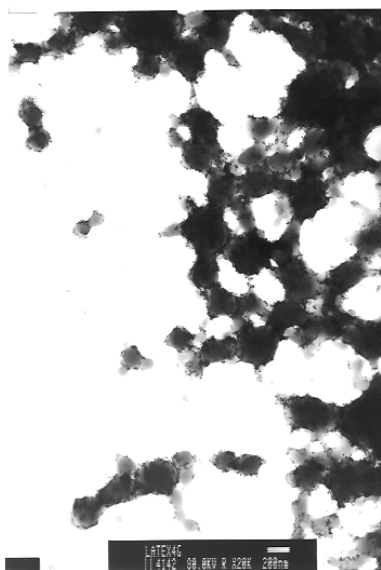


Figura 6. Micrografía del látex magnético.

reportó para la misma reacción de polimerización pero utilizando estireno como monómero una conversión del 75 % utilizando las mismas concentraciones de cada uno de los componentes encontrando que esta inhibición en el sistema es debido al estado de oxidación del coloide magnético.

En la Figura 6 se presenta la micrografía del látex magnético en donde se observa que la muestra presenta ciertas imperfecciones debidas a la distribución de magnetita entre las partículas de polímero que es heterogénea posiblemente por el contenido de surfactante al momento de que ocurre la estabilización de las gotas de la miniemulsión y el contenido de magnetita en la matriz de polimetilmetacrilato. El tamaño de partícula fue aproximadamente de entre 200 y 400 nm.

Por otra parte también el látex magnético fue caracterizado mediante magnetometría de muestra vibrante y al igual que el fluido magnético muestra un comportamiento superparamagnético con una magnetización de saturación de 0.25 emu/g, debido al bajo contenido de material magnético presente en el fluido (Figura 7).

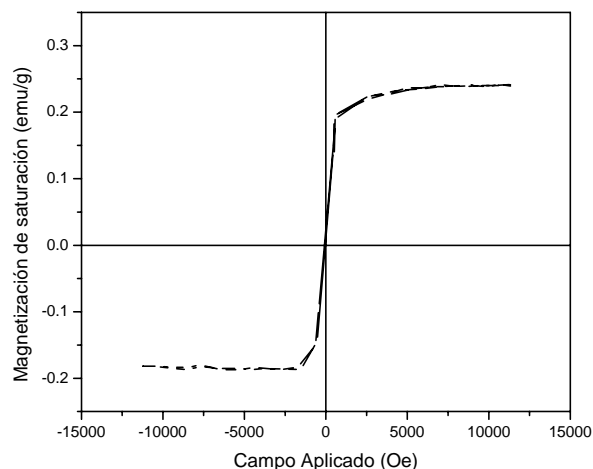


Figura 7. Curva de magnetización del látex magnético.

4. Conclusiones

La preparación de látex magnético utilizando como matriz polimérica el polimetilmetacrilato fue llevada a cabo en tres etapas. En la primera se efectuó la estabilización de las partículas magnéticas en el ácido oleico, en la segunda etapa fue la dispersión del fluido magnético en el monómero y la tercera la miniemulsificación con la fase acuosa hasta llegar a un estado de encapsulación. Obteniendo partículas de polímero con un tamaño aproximado de 200 a 400 nm.

Referencias

- [1] A. Elaissari, V. Bourrel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **225**, 151 (2001).
- [2] E. D. Sudol, M. S. El-Aasser. "Polymeric Dispersions: Principles and Applications. 109 (1997).
- [3] D. Hoffmann, K. Landfester, M. Antonietti. *Magneto hydrodynamics*. **37**, 217 (2001).
- [4] P. H. Wang, C. Y. Pan. *National Nature Science Foundation of China*. **36**, 2297 (2000).
- [5] R. Betancourt, R. Saldívar G. O. Rodríguez F. And L. Ramos. Preparation and characterization of magnetic latexes using styrene monomer. *Polymer Bulletin*. In press. (2004).
- [6] R. W. Chantrell, J. Popplewell and S. W. Charles, "Measurements of Particles Size Distributions Parameters in Ferrofluids", *IEEE Trans. Magn.* **14**, 957 (1978).
- [7] A. K. Valadez. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Saltillo.