TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: DEIFILIA SÁNCHEZ LUNA FIRMA

TITULO: <u>"Síntesis, Caracterización y Selección de Indicadores</u> Sensibles al Oxigeno para el Proceso de Extrusión Anoxica de Polímeros"

ASESOR:	Dr. Ronald Francis Ziolo	FIRMA JEL TEL
	Dr. Luis Francisco Ramos de V	alle FIRMA Turk tamos

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 18 de

Diciembre

de 2006



Dr. Juan Méndez Nonell Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

<u>SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y SELECCIÓN DE</u> <u>INDICADORES SENSIBLES AL OXÍGENO PARA EL PROCESO</u> <u>DE EXTRUSIÓN ANÓXICA DE POLÍMEROS</u>

Presentada por:

DEIFILIA SÁNCHEZ LUNA

Para obtener el grado de:

MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesores: Dr. Ronald Francis Ziolo Dr. Luis Francisco Ramos de Valle

Saltillo, Coahuila



Diciembre del 2006

0 5 NOV 2007



CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Síntesis, Caracterización y Selección de Indicadores Sensibles al Oxígeno para el Proceso de Extrusión Anóxica de Polímeros

Presentada por:

DEIFILIA SÁNCHEZ LUNA

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Ronald Francis Ziolo Dr. Luis Francisco Ramos de Valle

SINODALES

Jour

Dr. Juan Guillermo Martinez Colunga Presidente

M.C. Santiago Sánchez López Secretario

Dra. Aidé Sáenz Galindo Vocal

Saltillo, Coahuila

Diciembre, 2006

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 18 de Diciembre de 2006



DEIFILIA SÁNCHEZ LUNA

Nombre y Firma

DEDICATORIA

Mi tesis la dedico con todo mi amor y cariño

A ti **DIOS** que me diste la oportunidad de vivir y de regalarme una familia maravillosa

A mis padres: <u>Feliciano Sánchez y Simona Luna</u>, por enseñarme a luchar, por su gran corazón y capacidad de entrega, pero sobre todo por estar conmigo en todo momento y enseñarme a ser responsable, gracias a ustedes he llegado a esta meta.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca (196401) otorgada para la realización de estos estudios de Maestría.

Al centro de Investigación en Química Aplicada, por permitirme realizar mis estudios de Maestría en esta institución.

A mis asesores, el Dr. Ronald F. Ziolo y Dr. Luis F. Ramos de Valle por el asesoramiento de este trabajo y su amplio apoyo, así también por su confianza y enseñanzas.

A mis sinodales, Dra. Aidé Sáenz, Dr. J. Guillermo Martínez, M.C. Santiago Sánchez, por su valioso tiempo empleado en la revisión de este documento.

Al Dr. Damaso Navarro actual coordinador y Dr. Rene D. Peralta, ex - coordinador de posgrado por su apoyo como coordinadores, así también a Nancy G. Espinoza y Imelda Vargas por su apoyo como parte de la Coordinación de Posgrado.

Al Dr. J. Román Torres L, Dra. Leticia Larios, Dr. Darío Bueno y Dr. Jorge Romero, por sus valiosas aportaciones y comentarios.

A Guadalupe Méndez, Miriam Lozano, Esmeralda Saucedo, Josefina Zamora, M.C Silvia Solís, J. Ángel Sánchez, Blanca Huerta por su apoyo para la caracterización de los materiales, Rebeca Betancourt, José Luis de la Peña y Marisela García por su apoyo en el laboratorio, así también a Jesús Rodríguez por su apoyo en planta piloto de procesado de plásticos.

Al Departamento de Información, Patricia Siller y Brunilda Segui por su amable atención.

Agradezco especialmente a L. A. Manuel Trejo por impulsarme y brindar su apoyo.

Mis agradecimientos, también, a todos mis amigos: Gustavo, por su gran colaboración en el laboratorio, Migdaliz Garza, Nayeli Chavero, Alma Cámara, Guadalupe Pineda, quienes por su tiempo y consejos ayudaron al desarrollo de este trabajo. Así también, Edgar V., Diana B., Araceli G., Miguel M., Ramiro G., Adalí C., Nidia F., Irma R., Concepción G., y en especial a Yraida A., Sofía V, Mónica C. y Selene S.

<u>ÍNDICE GENERAL</u>

ÍNDICE GENERAL	İ
Índice de figuras	iv
Índice de Tablas	vii
Simbología y abreviaturas	viii
Resumen	ix
Introducción	X
CAPÍTULO 1	
Antecedentes y Generalidades	1
1.1 Estructura y obtención de la matriz polimétrica	1
1.2 Elementos de transición	2
1.2.1 Oxidación de los metales de transición	
1.3 Tipos de magnetismo	
1.3.1 Material compuesto magnetizable	6
1.4 Nanotecnología	7
1.4.1 Materiales nanoestructurados con propiedades magnéticas	7
1.4.2 Comportamiento magnético de los materiales nanoestructurados	9
1.4.3 Coercitividad y magnetización remanente en los materiales nanoestructurados	10
1.4.4 Aplicaciones	10
1.5 Extrusión	10
1.6 Referencias Bibliográficas	13
Justificación	
Hipótesis	
Objetivo general Objetivos particulares	16 16

CAPÍTULO 2

/	Materiales y técnicas de caracterización	17
	2.1 Reactivos utilizados	17
	2.2 Equipos utilizados y técnicas de caracterización	18
		i

2.3 Diagrama general de la metodología	21
2.4 Referencias bibliográficas	22

CAPÍTULO 3

.

Estudio de un compuesto organometálico como indicador mediante varías	s rutas 23
3.1 Introducción	
3.1.1 Polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP)	
3.2 Metodología	
3.2.1 Películas formadas mediante una solución de PS y DCOC	
3.2.2 Películas formadas mediante mezclado manual de PS y DCOC	
3.2.3 Polimerización del monómero de estireno y DCOC	29
3.3 Resultados y discusión	
3.3.1 Caracterización de la matriz polimérica de PS	
3.3.2 Formación de CoO en las películas en atmósfera libre e inerte	
3.3.2.1 Análisis por difracción de rayos X	34
3.3.3 Obtención de una mezcla magnética	
3.3.4 Obtención del PS con nanopartículas de cobalto	
3.3.4.1 Análisis por FT-IR	
3.3.4.2 Pérdida de CO	40
3.3.4.3 Propiedades magnéticas de los materiales compuestos	40
3.3.5 Análisis por TEM	44
3.4 Conclusiones del capítulo 3	46
3.5 Recomendaciones	46
3.6 Referencias bibliográfícas	

CAPÍTULO 4

<i>Obtención del indicador de Cr2 (CH3COO)4[,] 2H2O mediante la reducción del CrCl2:6H2O</i>	
4.1 Introducción	
4.2 Metodología	
	ii

4.2.1 Reducción del tricloruro de cromo hexahidratado CrCl3·6H2O	53
4.3 Mezclado	54
4.4 Resultados y Discusion	
4.4.1 Caracterización del Cr2 (CH3COO)4 • 2H2O	57
4.4.1.1 Análisis por difracción de rayos X	57
4.4.2 Cr2 (CH3COO)4 • 2H2O embebido en la matriz polimérica de PS	59
4.4.3 Análisis por FT-IR	61
4.4.4 Análisis por SEM	63
4.4.5 Tiempo de oxidación aproximado del indicador de Cr_2 (CH_3COO) ₄ • $2H_2O$	64
4.5 Conclusiones del capítulo 4	66
4.6 Recomendaciones	66
4.7 Referencias bibliográfícas	67

CAPÍTULO 5

Posible indicador potencial para el proceso de AE	
5.1 Introducción	68
5.2 Metodología	
5.3 Recomendaciones	
5.4 Referencias bibliográfícas	71

Conclusiones Generales	
Propuestas para trabajo a futuro	
Aplicaciones y/o posibles ideas	
APÉNDICE A	
APÉNDICE B	

<u>Índice de figuras</u>

Figura	Titulo	Página
Figura 1.1	Estructura del monómero y polímero PS	2
Figura 1.2	Tipos de magnetismo, con campo aplicado y $H=0$	5
Figura 1.3	Tipos de nanoestructuras magnéticas	8
Figura 1.4	Extrusor doble husillo	11
Figura 2.1	Esquema de la metodología desarrollada	21
Figura 3.1	Molécula del DCOC	24
Figura 3.2	Metodología del DCOC como indicador	28
Figura 3.3	Espectro de FT-IR del PS	31
Figura 3.4	Fotografía de la película PS+ DCOC (diámetro 5 cm), observando grandes burbujas que contienen el CO	32
Figura 3.5	Fotografía de película PS+DCOC, muestra la coloración del CoO azul – violeta	33
Figura 3.6	Fotografia de película en atmósfera inerte, no observando formación de burbujas de CO	34
Figura 3.7	(a) patrón de difracción de rayos-X del CoO, (b) PS (c) película oxidada	34
Figura 3.8	Fotografia de la mezcla de PS y DCOC a 180°C en atmósfera normal	35
Figura 3.9	Micrografia tomada en SEM, de la mezcla de PS y DCOC a 180°C y atmósfera normal	36
Figura 3.10	Micrografía tomada en SEM de la mezcla de PS+DCOC, en atmósfera normal	36

.

Figura 3.1	Espectro de FTIR de: (a) PS con partículas de cobalto, (b) PS sin partículas 1 de cobalto	38
Figura 3.1	Espectro de FT-IR del polímero obtenido vía ATRP, (b) PS con partículas de cobalto sin ningún calentamiento previo, (a) PS con partículas de cobalto llevado hasta una temperatura de 130°C en la cual hay perdida de bandas de los carbonilos metálicos, en la región de 2030 y 1990 cm ⁻¹	39
Figura 3.1	3 Micrografia tomada en el SEM de película formada a 130°C	40
Figura 3.1	4 Curva de histéresis obtenida en un magnetómetro SQUID, de la mezcla manual de PS y el DCOC a diferentes temperaturas	41
Figura 3.1	5 Curva de histéresis obtenida en el SQUID de la película formada del polímero obtenido vía ATRP, a diferentes temperaturas	42
Figura 3.1	Curva ZFC y FC obtenida en un magnetómetro SQUID del mezclado manual de PS y DCOC, con un campo magnético aplicado H=200 Oe	43
Figura 3.1	Curva de ZFC y FC obtenida en un magnetómetro SQUID, de la película 7 formada (130°C) con el polímero obtenido mediante ATRP, con un campo magnético H=200 Oe	44
Figura 3.1	8 Micrografia de la formación de "clusters" de cobalto obtenidas en HRTEM, diámetro aproximado de 80 nm	45
Figura 3.1	9 Micrografía tomada en HRTEM de la película del polímero obtenido vía ATRP, con un diámetro aproximado 3 – 5 nm	45
Figura 4.1	Estructura de la molécula del Cr ₂ (CH ₃ COO) ₄ • 2H ₂ O	51
Figura 4.	2 Metodología desarrollada con el segundo indicador sensible al oxígeno	52
Figura 4.3	Sistema de reducción del CrCl ₃ ·6H ₂ O	53
Figura 4.4	Cámara de mezclador interno	55

v

Figura 4.5	Configuración original del extrusor doble husillo	56
Figura 4.6	Configuración utilizada del extrusor doble husillo	56
Figura 4.7	Termograma del análisis por TGA del indicador de Cr_2 (CH ₃ COO) ₄ • 2H ₂ O	57
Figura 4.8	Análisis por XRD (a) Cr_2 (CH ₃ COO) ₄ • 2H ₂ O, (b) Patrón de difracción de la referencia	58
Figura 4.9	Análisis por XRD, (b) material oxidado a atmósfera normal, (a) Patrón de difracción del Cr_2O_3	58
Figura 4.10	Análisis por XRD del PS	59
Figura 4.11	Análisis por XRD, (a) mezclado interno del PS con un 2% de Cr_2 (CH ₃ COO) ₄ • 2H ₂ O, (b) referencia	60
Figura 4.12	Análisis por XRD, (a) mezcla oxidada en la cual se formó un Cr_2O_3	60
Figura 4.13	Espectro de FT-IR del PS	61
Figura 4.14	Espectro de FT-IR del Cr ₂ (CH ₃ COO) ₄ • 2H ₂ O en patilla de KBr	62
Figura 4.15	Espectro de FT-IR del Cr ₂ O ₃ en pastilla de KBr	62
Figura 4.16	Micrográfica obtenida en el SEM, del mezclado en el extrusor doble husillo con el indicador en una matriz polimérica de PS	63
Figura 4.17	Micrografia obtenida en el SEM de la dispersión de partículas del indicador, en una matriz polimérica de PS, en un mezclador interno	64

<u>Índice de Tablas</u>

Tabla	Titulo	Página
Tabla 3.1	Solución formada de PS en tolueno a diferentes concentraciones (% en peso)	28
Tabla 3.2	Parámetros del PS utilizado	31
Tabla 3.3	Polimerizaciones realizadas con diferentes relaciones molares a una temperatura de 90°C y 72h	37
Tabla 3.4	Características importantes de la polimerización 1 vía ATRP del estireno con DCOC	37
Tabla 3.5	Propiedades magnéticas de la mezcla manual de PS + DCOC	41
Tabla 4.1	Óxidos más comunes del cromo a partir de una sal de cromo	50
Tabla 4.2	Condiciones de extrusión del PS + indicador de $Cr_2 (CH_3COO)_4 \bullet 2H_2O$	56
Tabla 4.3	Tiempo de vida media del indicador de Cr_2 (CH ₃ COO) ₄ • 2H ₂ O en polvo	65
Tabla 4.4	Tiempo de oxidación (h) aproximado de mezclas del PS + Cr_2 (CH ₃ COO) ₄ . 2H ₂ O	65
Tabla 5.1	Aspectos importantes de los indicadores, durante el desarrollo de este trabajo	70

<u>Simbología y abreviaturas</u>

Absorción Atómica
Extrusión anóxica
Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo
Ciclopentadienilo
Calorimetria Diferencial de Barrido
Infrarrojo por Transformada de Furier
Enfriado campo
Cromatografía de Permeación en Gel
Campo magnético aplicado
Campo coercitivo
Índice de Polidispersidad, Mw/Mn
Bromuro de potasio
Magnetización
Magnetización remanente
Magnetización de saturación
Poliestireno
Polimetil metacrilato
Resonancia Magnética Nuclear
Resonancia Magnética Nuclear de Protón
Microscopia Electrónica de Barrido
Microscopia Electrónica de Transmisión
Temperatura de transición vítrea
Tetrahidrofurano
Difracción de rayos X
Enfriado campo cero

Resumen

La extrusión anóxica (AE) es un nuevo proceso para la dispersión de materiales y la producción de compósitos que contengan componentes sensibles al oxígeno. Hasta ahora el proceso de extrusión anóxica no ha sido demostrado o experimentado.

En este estudio se identificaron, sintetizaron y caracterizaron tres compuestos sensibles al oxígeno como indicadores potenciales para la AE; los cuales tienen en común en su estructura un metal de transición. El primer indicador fue un organometálico, este indicador se empleó tal cual se recibió; el segundo fue un compuesto de coordinación el cual se sintetizó en el laboratorio al igual que el tercer indicador siendo este un metaloceno. El trabajar con estos compuestos implicó trabajar en atmósfera inerte, empleando una matriz polimérica de PS.

Estos indicadores son muy sensibles al oxígeno, al estar en contacto con este, se oxidan y por lo tanto cambian de color. La forma en la cual se trabajó con estos tres indicadores fue muy variada, iniciando con la solución de PS y el dicobalto octacarbonilo (DCOC) en atmósfera inerte de nitrógeno y normal, la mezcla en sólido de PS y el DCOC y la simulación de el proceso de AE mediante la polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP). Así también la reducción del tricloruro de cromo hexahidratado para obtener el acetato de cromo hidratado (compuesto de coordinación) el cual fue el único en llevarlo hasta el proceso final de extrusión en atmósfera normal y un mezclador interno en atmósfera inerte de nitrógeno. El tercer y ultimo indicador fue el bis - ciclopentadienil dicloro titanio (metaloceno) donde solo se llego hasta la reducción, siendo este el más sensible al oxígeno.

Introducción

Durante esta década, se espera que la tecnología y la nanociencia tengan un gran impacto en las áreas del proceso de polímeros tradicional tal como en extrusión, fibrilado, moldeo y mezclado. Ciertos procesos convencionales han sido un reto o impacto debido a la aplicación de la nanociencia e incluso han comenzado a implementarse comercialmente.

Antes del impacto previsto en el área de extrusión de polímeros, visualizamos un proceso para la producción a gran escala de composites poliméricos sensibles al oxígeno y/o dispersiones que contengan componentes sensibles al aire, tales como precursores sintéticos sensibles al aire y nanopartículas metálicas sensibles al oxígeno, ya sea como producto final o materiales precursores. Nos referimos a este proceso como extrusión anóxica (AE).

A nuestro conocimiento, la viabilidad del proceso de AE no se ha demostrado ni se ha estudiado. Para iniciar el estudio del proceso de AE, primero se seleccionaron los indicadores sensibles al oxigeno que se podían utilizar, cuantitativa y cualitativamente para examinar el proceso de AE. En este estudio se identificaron, prepararon y caracterizaron tres compuestos conocidos sensibles al aire para la evaluación como indicadores potenciales de AE: Co_2 (CO)₈ (dicobalto octacarbonilo), $Cr_2(OOCH_3)_4$ ·2H₂O (acetato de cromo hidratado), Cp_2TiCl (bis – ciclopentadienil cloro titanio) , cada uno de los compuestos experimenta un cambio identificable de color, en la presencia de oxígeno a sus diversos tiempos de reacción.

La forma en la cual se trabajó con cada indicador fue muy variada, por lo que se explica en el apartado de cada uno. El primer indicador presentó un cambio de color de caféamarillento a violeta en presencia de oxígeno, el segundo en su estado reducido presentaba un color rojo intenso y oxidado verde, el tercero fue el más sensible al contacto con el oxígeno, ya que dependiendo de la concentración de oxígeno cambiaba de color hasta estabilizarse u/o oxidarse por completo, por lo tanto en este trabajo se reporta el comportamiento y las propiedades de estos compuestos en el estado nativo y el disperso dentro de una matriz polimérica de PS, sus productos de reacción, y una estimación comparativa de su potencial como indicadores para un uso posterior en la implementación del proceso de AE.

Se utilizaron varias técnicas de caracterización para los materiales en su estado nativo y en el medio disperso (matriz polimérica de PS), las cuales fueron: difracción de rayos X, análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y magnetometría (SQUID).

CAPÍTULO 1

Antecedentes y Generalidades

1.1 Estructura y obtención de la matriz polimérica

Los polímeros son moléculas grandes que están constituidas por muchas unidades pequeñas denominadas meros o unidades repetitivas que están enlazadas[1]. Es común que los polímeros sean representados como una cadena. Si el polímero consta de un numero de n unidades repetitivas que tienen estructura química igual, se denomina homopolímero así también las unidades repetitivas de un polímero pueden ser diferentes, en este caso se denomina copolímero.

Por ejemplo las moléculas de la matriz de PS *(Apéndice B)*, el cual fue el polímero de interés, para obtener el material compuesto, siendo un homopolímero. En su forma más básica, un material compuesto es aquel que esta conformado por al menos dos componentes que trabajan en conjunto para producir un material cuyas propiedades sean diferentes de las propiedades de los componentes por si mismos[2].

Desde el descubrimiento del estireno a mediados del siglo XIX, numerosos investigadores describieron su tendencia a convertirse en un sólido plástico. La empresa alemana BASF fue la que llevo la primera producción comercial del PS[3]. El PS es un plástico estable; rígido y quebradizo, de poca densidad su costo es bajo, es un termoplástico y es soluble en acetona, benceno, tolueno entre otros disolventes, tiene poca resistencia al impacto.

El PS también se presenta en forma de espuma para envoltorio y como aislante, es un polímero vinílico. Estructuralmente, es una larga cadena hidrocarbonada, con un grupo fenilo unido cada dos átomos de carbono. Es producido por una polimerización vinílica por radical libre a partir del monómero de estireno. En la **Figura 1.1** se muestra la estructura química del monómero y el polímero. El PS es el cuarto plástico más consumido, después del polietileno, policloruro de vinilo y el polipropileno[4].



Figura 1.1. Estructura del monómero y polímero PS

1.2 Elementos de transición

En el presente trabajo se utilizaron tres compuestos como indicadores (organometálico, compuesto de coordinación y un metaloceno) de los cuales el elemento central de los mismos, pertenece a los elementos de transición.

Estos elementos presentan múltiples valencias o estados de oxidación que varían desde +1 hasta +8 según los compuestos. Los compuestos organometálicos, consisten en metales unidos a un átomo de carbono, así también estos elementos forman compuestos de coordinación en el que un átomo metálico se encuentra rodeado de moléculas neutras como el agua etc. Tienen las propiedades típicas de los metales: son maleables, dúctiles, conducen el calor y la electricidad, y tienen un brillo metálico. Tienden a actuar como agentes reductores (donantes de electrones), pero son menos activos en este sentido que los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos. Los elementos de transición tienen por lo general densidades y puntos de fusión elevados y presentan propiedades magnéticas (*ver apéndice A*).

Actualmente existe una extensa variedad de compuestos con metales de transición usados como catalizadores activos en la polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP), a partir del desarrollo de ATRP en el año de 1995[5], se abrieron diferentes líneas de investigación en el desarrollo de catalizadores involucrando diferentes metales de transición.

1.2.1 Oxidación de los metales de transición

Los metales de transición son materiales sólidos que presentan altas fuerzas de atracción entre sus átomos.

Por lo tanto los metales se pueden clasificar:

- Estables químicamente: Son los que presentan gran resistencia a la oxidación, sus átomos presentan altas fuerzas de atracción y no permiten que el oxígeno rompa las uniones entre los átomos, por ejemplo el oro.
- Inestables químicamente: Son los que se oxidan con mayor facilidad, sus átomos presentan fuerzas de atracción muy débiles de manera que permiten que los átomos de oxígeno rompan con cierta facilidad las uniones entre los átomos, por ejemplo; cromo, cobalto y hierro.

El oxígeno es el elemento químico esencial dentro del proceso de oxidación. Actúa debilitando las fuerzas que mantienen unidos los átomos, favoreciendo así la oxidación[6]. La mayoría de los compuestos metálicos de transición tiene color, característica que la distingue de los compuestos de los metales representativos. Por lo tanto, el cambio de color en los compuestos que contienen metales de transición depende del estado de oxidación del mismo. Así también se debe a la absorción de la luz visible cuando los electrones experimentan transiciones de un orbital a otro. En el caso que se absorban determinadas longitudes de onda de la luz blanca, las longitudes no absorbidas constituyen el color complementario de la luz transmitida o reflejada.

1.3 Tipos de magnetismo

Para muchas personas la palabra imán, les recuerda la imagen de una pieza metálica en forma de barra o de herradura, que tiene la capacidad de atraer pequeños objetos a cortas distancias. La capacidad de atraer y sujetar ciertos objetos es la propiedad de los materiales magnéticos, la cual se utiliza para crear muchos dispositivos útiles. La propiedad de atraerial de atracción entre objetos llamada magnetismo, se observó por primera vez en el material conocido como magnetita (Fe₃O₄) que fue encontrado en la región de Magnesia, localizado en lo que actualmente es Turquía[7].

Así también existen varios tipos de magnetismo, los cuales indican la respuesta que tiene un material dentro de un campo magnético, debido al tipo de material magnetizable, estos dependen de la respuesta a la orientación ocasionada por un campo magnético. La retención de magnetismo de los materiales en ausencia de campo magnético, también caracteriza el tipo de magnetismo del material.

Los materiales por su comportamiento cuando son expuestos a un campo magnético externo, se calcifican en diferentes tipos como son: paramagnetismo, diamagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo y superparamagnetismo[8, 9]. A continuación se detallan cada uno de estos (Figura 1.2):

Paramagnetismo. Este se produce por alineación individual de los momentos magnéticos de los átomos o moléculas bajo la acción de un campo magnético aplicado. Se magnetizan débilmente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado, la intensidad de la respuesta es pequeña[8].

Diamagnetismo. El diamagnetismo es un efecto universal porque se basa en la interacción entre el campo aplicado y los electrones móviles del material, queda habitualmente enmascarado por el paramagnetismo. Se magnetizan débilmente en el sentido opuesto al del campo aplicado. Resulta así que aparece una fuerza de repulsión sobre el cuerpo respecto del campo aplicado, la intensidad de la respuesta es muy pequeña [8].

Ferromagnetismo. El diamagnetismo y el paramagnetismo son inducidos por un campo magnético aplicado, y la imantación permanece solo mientras se mantenga el campo, en cambio en el ferromagnetismo presentan sus momentos magnéticos alineados y por lo tanto, con pequeños campos magnéticos externos adquieren una gran magnetización. Se magnetiza fuertemente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado[8].

Antiferromagnetismo. Los materiales antiferromagnéticos tienen un estado natural en el cual los espines atómicos de átomos adyacentes son opuestos, de manera que el momento magnético neto es nulo[8].

Ferrimagnetismo. En esta clase de materiales magnéticos, los átomos alternos tienen momentos magnéticos que apuntan en direcciones opuestas, aunque no todos tienen la misma magnitud. En consecuencia de los momentos, no se cancelan entre si, por lo que hay una intensidad residual de magnetización[8].

Superparamagnetismo. El termino de superparamagnetismo es utilizado para inferir un comportamiento análogo de pequeños momentos magnéticos de un átomo paramagnético y aquel que tiene una respuesta magnética más grande que corresponde a una partícula magnética de tamaño nanométrico. Después de eliminar el campo magnético, las partículas no muestran interacción magnética. La magnetización superparamagentica comparada con materiales paramagnéticos es mucho más grande. Típicamente, el superparamagnetismo ocurre cuando el material esta compuesto de partículas muy pequeñas del orden de 20 nm aproximadamente[9].

	Campo magnético no aplicado H=0	Campo magnético aplicado H
(1) Diamagnetismo	Ninguno	Opuerto OOO OOO
(2) Paramagnetismo	Alectorio () (
(3) Ferromagnetism Ferrimagnetism		$\begin{array}{c} \text{Alineado} \\ \hline \begin{array}{c} \hline \\ \hline $

Figura 1. 2. Tipos de magnetismo, con campo aplicado H y sin campo H = 0

1.3.1 Material compuesto magnetizable

Un material compuesto esta formado por al menos dos componentes que trabajan en conjunto para producir un material cuyas propiedades sean diferentes de las propiedades de los componentes por si mismos, proporcionando nuevas y mejores propiedades[2].

Para que los polímeros retengan el magnetismo y puedan ser útiles en algunas aplicaciones, es necesario embeber una carga magnetizable en la matriz polimérica y así obtener materiales compuestos magnetizables.

En esta investigación se estudiaron materiales compuestos magnetizables de los cuales se encontraron buenos resultados. El desarrollo de materiales compuestos magnetizables derivados de la mezcla de una matriz polimérica y una carga magnetizable, inicio en Alemania cuando Max Bareman en 1934 preparó la primera mezcla de importancia comercial utilizando AlNiCo como carga magnetizable con un polímero no reportado.

Recientes investigaciones conducen a cuatro tipos de materiales magnéticos compuestos[7]:

- Materiales compuestos magnetizables con matriz polimérica, los cuales básicamente se derivan del mezclado de partículas magnéticas con una matriz polimérica.
- Látices magnéticos, en donde las partículas magnéticas están recubiertas por un polímero y dispersas en forma de látex. Este recubrimiento polimérico puede ser modificado químicamente.
- Fluidos magnéticos, se refieren a suspensiones coloidales de partículas magnéticas en un medio polimérico.
- Nanocompuestos magnetizables, denominados así por su tamaño de partícula y obtenidos in situ durante la polimerización del monómero en presencia de la carga magnetizable.

1.4 Nanotecnología

La palabra nanotecnología es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican a un nivel de nanoescala, esto significa medidas extremadamente pequeñas con rangos de tamaños de 1 - 100 nm. Un nanómetro es la millonésima parte de un milímetro, 50, 000 veces más pequeño que el diámetro de un pelo humano. Cuando se manipula a la escala tan minúscula de átomos y moléculas, se presentan fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto, científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos, poco costosos con propiedades únicas[10, 11].

1.4.1 Materiales nanoestructurados con propiedades magnéticas

En los últimos años el estudio de arreglos regulares de nanopartículas magnéticas ha recibido considerable atención, los nanocompósitos magnéticos se han convertido en objetos de estudio por su interés tanto científico como tecnológico. Debido a sus propiedades físicas y químicas, así como a su costo de producción relativamente económico, han encontrado aplicaciones en medios de registro magnético, almacenamiento de información, alta frecuencia, y ferrofluidos[12].

Los materiales nanoestructurados pueden clasificarse de acuerdo a sus propiedades físicas, como por ejemplo, los materiales que presentan propiedades magnéticas, eléctricas, de resistencia mecánica[13], etc; debido a que son sus componentes los que definen estas propiedades, éstas comienzan a cambiar con la aplicación de la nanotecnología; por lo tanto nuestro interés esta basado en los materiales nanoestructurados con propiedades magnéticas.

La correlación entre las nanoestructuras y las propiedades magnéticas sugieren una clasificación de morfologías (Figura 1.3) de estas nanopartículas. Esta clasificación es designada para enfatizar el mecanismo físico responsable del comportamiento magnético, éste en la mayoría de los sistemas es debido a la interacción y efecto del tamaño de partículas.

7



Figura 1. 3. Tipos de nanoestructuras magnéticas

Nanoestructuras magnéticas tipo A

Este tipo de materiales contiene las partículas ideales de un sistema, son materiales en los cuales la magnetización es determinada estrictamente por los efectos de tamaño en sí, por las nanoestructuras granulares muy finas. En el cual la interacción domina las propiedades magnéticas. Por lo tanto hay dos formas en la que se pueden encontrar estas partículas, el primero es en el cual las partículas están separadas por si mismas con suficiente espacio entre partícula y partícula por otro lado, se encuentran los ferrofluidos los cuales consisten en partículas magnéticas que se encuentran rodeadas por un surfactante que previene las interacciones entre estas.

Nanoestructuras magnéticas tipo B

Son partículas ultrafinas, con una morfología tipo coraza, donde la presencia de la coraza previene la interacción partícula - partícula. En algunos casos la coraza es formada por la oxidación y es magnética por si misma[14].

Nanoestructuras magnéticas tipo C

Estos nanocompósitos están compuestos por pequeñas partículas magnéticas distribuidas en toda la matriz polimérica. La matriz puede ser o no magnetoactiva[14].

Nanoestructuras magnéticas tipo D

Son materiales que consisten en pequeños cristales dispersados en una matriz no cristalina. Las nanoestructuras pueden ser en dos fases, en el cual los nanocristales son de una fase diferente a la matriz, o el caso ideal en el cual los cristales y la matriz son del mismo material[14].

La investigación en el ramo de los polímeros, ha desarrollado materiales poliméricos con propiedades especificas, un ejemplo es el caso de los polímeros que responden a ciertos estímulos como al campo eléctrico o al campo magnético. Entre estos estudios se encuentran los de Patrick[15] donde prepara partículas de cobalto metálicas de diámetro 1-100 nm, dentro de una matriz polimérica obteniendo buenas propiedades magnéticas.

Las posibilidades industriales de la nonotecnología en general y en el sector de los polímeros en particular son enormes. Su dominio dentro de la competición en los mercados mundiales será decisivo para el éxito. La nanotecnología se vislumbra como una de las tecnologías de mayor impacto en el siglo XXI[11].

1.4.2 Comportamiento magnético de los materiales nanoestructurados

En algunos sistemas polímero/cobalto se ha observado un comportamiento superparamagnético, el cual se manifiesta cuando el tamaño de las partículas del cobalto es muy pequeño, el cual se encuentra en nanómetros[16]. Sin embargo el comportamiento magnético de los sistemas polímero/cobalto, también depende de las interacciones entre los componentes. Las partículas de tamaño muy pequeño presentan una gran tendencia a aglomerarse debido a las interacciones dipolares[15]. Cuando dos aglomerados se aproximan, cada uno ejerce un campo magnético sobre el otro, por lo tanto, además de la atracción entre partículas por las interacciones polares, cada partícula esta bajo la influencia del campo magnético de un vecino y adquiere una mayor magnetización.

1.4.3 Coercitividad y magnetización remanente en los materiales nanoestructurados Por lo general, los materiales nanoestructurados presentan un comportamiento superparamagnético, así también dependiendo del tipo de nanomaterial magnético que contenga. Este comportamiento presenta dos características principales, la ausencia de coercitividad (campo magnético que es necesario aplicar en dirección contraría para inducir la magnetización a cero) y de magnetización remanente[16,17]. La morfología de la partícula ejerce una fuerte influencia en estas propiedades. Generalmente, para partículas menores de 20 nm no se presenta coercitividad o remanencia y, por lo tanto, el material es considerado superparamagnético. Sin embargo la coercitividad y la magnetización remanente pueden aparecer en partículas menores a 100 nm debido a cambios en la morfología, es decir, en partículas de forma alargada o acirculares.

1.4.4 Aplicaciones

Los materiales nanoestructurados recubiertos con propiedades superparamagénticas han sido utilizados en medicina como medio de contraste para obtener imágenes mediante resonancia magnética nuclear y para liberación localizada de medicamentos para el tratamiento de tumores cancerosos. Si los materiales nanoestructurados presentan propiedades ferrimagenticas pueden ser utilizados en el almacenamiento de información y como dispositivos electrónicos, así también para el tratamiento de residuos peligrosos[17].

1.5 Extrusión

El proceso de extrusión es uno de los más importantes en la industria de la transformación de plásticos. La extrusión es el proceso de alimentar continuamente un material generalmente termoplástico sólido o granulado, mediante un tornillo sin fin o husillo, hacia el interior de un barril con calentamiento donde es transportado por el husillo hasta que finalmente se funde y sale a través de un dado, cuyo orificio le da la forma final al producto extruido. El corazón del extrusor es el husillo que gira dentro del barril y es capaz de bombear un material a una velocidad específica bajo ciertas condiciones de operación[18].

El tipo de extrusor comúnmente empleado es el extrusor de doble husillo **Figura 1.4**, siendo más popular que el extrusor monohusillo. El extrusor doble husillo fue desarrollado comercialmente en 1960 por Bayer AG y Warner y Pfleiderer Gmb, en esos tiempos eran usados para fundir, homogenizar y transportar el material a través de ciertos dados, en la ultimas décadas los extrusores doble husillo han mejorado su tecnología de una manera muy importante, considerándose en la actualidad un tipo de reactor continuo, para polímeros el cual, es muy económico, esté tiene aplicaciones para la elaboración y modificación de polímeros y a lo largo del tiempo ha sido utilizado principalmente para el procesado de éstos[19].

Las razones por las que se prefiere el extrusor doble husillo sobre el extrusor monohusillo se debe a que existe un mejor control del tiempo de residencia de la reacción y del mezclado, además de una buena distribución del calor y la transferencia de masa[20]. Los extrusores monohusillo se ajustan muy bien a los requerimientos de procesos simples como fusión, plastificación y descarga de materiales para la elaboraron de películas, tuberías, etc. En cambio, en el extrusor doble husillo se pueden realizar trabajos más complicados como dispersión de pigmentos y aditivos, concentrados, síntesis de polímeros[21], etc.



Figura 1. 4. Extrusor doble husillo

Los extrusores doble husillo se pueden clasificar según su configuración en extrusores corotatorios y contra-rotatorios[20]. Los extrusores con husillos co-rotatorios giran en la misma dirección y el material es transportado de un husillo a otro. Esta configuración permite una buena dispersión, una plastificación radial y altos esfuerzos de corte provocados por las altas velocidades del extrusor. En cambio, en los extrusores contrarotatorios los husillos giran en dirección opuesta y el producto es movido en dirección axial.

Para procesar los materiales compuestos se desarrollaron husillos que están constituidos por materiales resistentes a la abrasión (equipos de inyección o extrusión). Esta tecnología se desarrollo por la empresa Mitsubishi, que reportó en 1992 un proceso de extrusión utilizando doble husillo[7]. En esta década se utilizaron polímeros de ingeniería como matriz polimérica para obtener los materiales compuestos.

El proceso de extrusión, es un sistema parcialmente cerrado, ya que este tiene áreas en las cuales hay corriente de oxígeno, y al momento de que el material polimérico es transportado, esté encapsula algunas trazas de oxígeno por lo cual, se previo un proceso de producción a gran escala para la producción de compuestos poliméricos sensibles al oxígeno, que pudieran contener componentes sensibles al aire. Nosotros nos referimos a este proceso como extrusión anóxica (AE) el cual se caracterizara por ser un proceso en ausencia de oxígeno.

A nuestro conocimiento, la viabilidad del proceso de AE no se ha demostrado ni se ha probado. En este estudio se identificaron, prepararon y caracterizaron tres compuestos sensibles al aire para la evaluación como indicadores potenciales, cada uno de los compuestos experimenta un cambio identificable de color, en la presencia de oxígeno a sus diversos tiempos de reacción.

1.6 Referencias Bibliográficas

- [1] Rodríguez, O.; Villalpando, J.; Propiedades de flujo y extrusión de plásticos,
 2000, Saltillo, Coah.
- [2] http://es.wikipedia.org/wiki/Material_compuesto
- [3] http://es.wikipedia.org/wiki/Poliestireno#Estructura_del_poliestireno_cristal
- [4] Conde, M.; Ambiente plástico, 2006, Mayo Junio, 37 38
- [5] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K; Journal American Chemical Society, 1995, 117,
 5614 5615
- [6] <u>http://www.uni.edu/coe/chileanproject/Actives/2001/Factores%20influye.html</u>,
 [6] (consulta realizada en el 2006)

http://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/metalestransicion/colorescomplejos (consulta realizada en el 2006)

- [7] Gallardo, S. P.; Tesis de doctorado, 2001, CIQA, Saltillo, Coah.
- [8] Smith, W.; Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, 1998, Mc
 [8] Graw Hill, 3era ed, 557 583
- [9] Cotton, R.; Handley, O.; Modern magnetic materials principles and applications, 2000, Wiley interscience
- [10] www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia_que_es.htm,
 (consulta realizada en el 2006)

http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia.htm (consulta realizada en el 2006)

- [11] Reinecke, H.; Nanotecnología, 2003, 136, 39 44
- [12] Ziolo, R.F.; Giannelis, P.; Weinstein, B. A.; Science, 1992, 257, 219 223
- [13] Marín, P.; García, M. A.; Nanociencia y nanotecnología I, 2006, 34 40
- [14] Diandra, L.; Pelecky, L.; Chemical Materials, 1996, 8, 1770 1783
- [15] Patrick, H.; Parker, H.; Journal of Applied Polymer Science, **1966**, 10, 1915 -1927
- Pathmamanoharan, C.; Philipse, A.; Journal of colloid and Interface Science,
 1998, 205, 340 353
- [17] Sánchez, R.; Zysler, R.; Ciencia hoy, 2005, 15 (85), 40 48
- [18] Ramos, V. L. F.; Extrusión de plásticos, 2000, Saltillo, Coah
- [19] Garza, R. V.; Tesis de maestria, 1998, CIQA, Saltillo, Coah.
- [20] Mijangos, C.; Plásticos modernos, 1992, 82 88
- [21] Tzoganakis, C.; Advances in polymer technology, 1989, 321 329

Justificación

La extrusión es uno de los procesos más importantes en la industria de la transformación de plásticos. Este proceso se utiliza para la elaboración de producto terminado, así como de materia prima para otros procesos de transformación y de materiales compuestos. Los materiales manejados en el proceso de extrusión son, por lo general, polímeros termoplásticos.

Este proceso se lleva a cabo de manera continua, debido a que la zona de alimentación al equipo de extrusión se encuentra abierta a la atmósfera, por lo que hay presencia de oxígeno durante el procesado del material. Debido a esto, se vislumbra un nuevo proceso de producción a gran escala para la elaboración de polímeros con compuestos sensibles al oxígeno. Dicho proceso se lleva a cabo en ausencia de oxígeno, refiriéndonos a él, como extrusión anóxica (AE), a nuestro conocimiento, la viabilidad del proceso de AE no se ha demostrado, ni se ha probado hasta ahora.

El uso de la extrusión anóxica de polímeros, con compuestos sensibles al aire se podrían implementar a gran escala y a bajos costos, desde compuestos no sensibles al oxígeno, hasta sensibles a el, partiendo de compuestos de gran tamaño hasta nanocopuestos, con posibles aplicaciones en la electrónica, química, farmacéutica y en el sector industrial.

Por lo que se puede partir a la viabilidad de este proceso mediante un estudio que se llevará a cabo con la investigación de indicadores sensibles al oxígeno por razón de un cambio de color dentro de una matriz polimérica.

Hipótesis

Identificar indicadores potenciales sensibles al oxígeno que permitan llevar a cabo un proceso de extrusión en ausencia de oxígeno, mediante una selección de indicadores incorporados en una matriz polimérica.

Objetivo general

Conocer la viabilidad de la implementación del proceso de extrusión anóxica mediante el estudio de indicadores sensibles al oxígeno.

Objetivos particulares

- Investigar los posibles indicadores sensibles al oxígeno.
- Realizar la síntesis de compuestos conocidos sensibles al oxígeno, para la implementación de indicadores potenciales.
- Caracterización e identificación de los indicadores en su estado nativo, así como el estudio de su comportamiento dentro de una matriz polimérica.

<u>CAPÍTULO 2</u> <u>Materiales y técnicas de</u> <u>caracterización</u>

La metodología experimental del presente trabajo se realizó con tres compuestos diferentes, un organometálico, compuesto de coordinación y un metaloceno, siendo especies reactivas al contacto con el aire, ó bien en presencia de trazas de humedad, de ahí, la importancia tanto de las técnicas empleadas como del cuidado en la manipulación de este tipo de materiales.

2.1 Reactivos utilizados

Los reactivos y disolventes fueron adquiridos en Strem Chemicals, Aldrich, Jalmek, J.T Baker, Fermont. PS (BASF Mexicana S.A de C.V), dicobalto octacarbonilo (Co₂ (CO)₈), estireno (99 %), dibutilamina (Bu₂NH, 99.5%), 2-bromopropianato de etilo (EtBrP), acrilonitrilo pentametilciclopentadieniltrifenilfosfina rutenio (II) (Cp*RuCl (ACN) (PPh₃), bis-ciclopentadienil dicloro titanio (Cp₂ Ti Cl₂ ,99 %), cinc metálico en polvo (Zn, Dr. Ziolo), ácido clorhídrico (HCl ,99.9%,), cinc metálico en hojuelas (Zn, 99.8%, mallas 20-30), tricloruro de cromo hexahidratado (CrCl₃·6H₂O, 99.9 %), etanol (C₂H₅O, 99.9%,), éter (C₄H₅O, 99.8%,), agua desionizada, tolueno (C₆H₅CH₃, 99.9 %), metanol (CH₃OH, 99.9 %), tetrahidrofurano (C₄H₈O, 99.9 %), cloroformo deuterado (CDCl₃), gas de nitrógeno (N₂, 99.999%), gas de argón (Ar ,99.999 %), nitrógeno liquido.

2.2 Equipos utilizados y técnicas de caracterización

Extrusor doble husillo

El extrusor doble usillo se empleó para extruir PS y el Cr_2 (CH₃COO)₄· 2H₂O , el equipo utilizado Warner Pfleiderer ZSK 30.

Cámara de mezclado interno

La cámara de mezclado se utilizó con alimentación de nitrógeno, para así tener un mezclado de PS y Cr_2 (CH₃COO)₄· 2H₂O en un medio inerte, y a una temperatura de 180°C, este equipo fue el C.W Plasta – Corder, rotores tipo camb.

Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)

Esta técnica se debe a las vibraciones de los enlaces y nos proporciona información de los grupos funcionales presentes en una región de 400 cm⁻¹ hasta 4000 cm⁻¹ (infrarrojo mediano), con esta técnica se identificaron los picos de los diferentes compuestos trabajados. Se utilizó un espectrofotómetro IR Nicolet Gemini Magna 550, las muestras se analizaron en películas con un espesor menos a 0.5 mm y en pastillas con KBr.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Esta técnica se empleó con el propósito de establecer el comportamiento térmico de los materiales obtenidos, además se analizaron los materiales compuestos para determinar el contenido de material inorgánico presente. El análisis se realizó en un equipo TGA Q500 de TA instruments y la técnica utilizada fue la siguiente: de 10 a 15 mg de muestra fueron sometidos a un calentamiento, partiendo de una temperatura ambiente hasta 600 °C a una velocidad de 10 ° C/ min bajo atmósfera de nitrógeno, así también con atmósfera de aire.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con el fin de determinar la temperatura de transición vítrea en el PS y el PS obtenido de la polimerización vía ATRP, se realizó un análisis por DSC. Se utilizó un equipo MDSC 2920 de TA Instruments. De 10 a 15 mg de muestra se llevó hasta 300 °C con una velocidad de calentamiento de $10 \circ C/min$.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica de caracterización, nos sirvió para determinar el diámetro de partícula del Cr₂ $(CH_3COO)_4$ · $2H_2O$, de las mezclas obtenidas, y los pequeños poros que formó el CO obteniendo la morfología superficial de las películas formadas con el polímero obtenido por ATRP. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido TOPCON SM-510, equipado con un Detector de Energía Dispersiva de RX marca EDAX. La energía utilizada para el análisis de las muestras fue 15 kV y se empleó una distancia de trabajo de 10 mm. La muestra se preparó con un recubrimiento de oro – paladio.

Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La microscopia electrónica de transmisión nos permitió conocer la morfología y el tamaño de las partículas de la polimerización con partículas de cobalto, para llevar a cabo el análisis de las muestras, fue necesario preparar un encapsulado de las muestras con una receta de resina epóxica, para así poder realizar los cortes, en el micrótomo a temperatura ambiente de tal forma que el espesor de éstos sean menores a 100 μ m. Las micrografías de los materiales compuestos se obtuvieron con un microscopio electrónico de transmisión de cátodo frió, marca FEI, modelo TITÁN 80 - 300.

Difracción de rayos X (XRD)

Los materiales obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X de polvos. Este análisis nos permitó identificar las fases cristalinas presentes en los materiales compuestos, para realizar este análisis fue utilizado un difractómetro SIEMENS D 5000 con una fuente de radiación CuK α (intensidad de 25 mA, voltaje de aceleración de 35 KV). Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Además a partir del patrón de difracción se determinó el tamaño de partícula mediante la ecuación de Scherrer[1, 2] del Cr₂ (CH₃COO)₄· 2H₂O:

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot Cos\theta}$$

19
Donde:

 λ = Longitud de onda de la fuente (Å).

 β = relación máximo-ancho/mitad del máximo (rad).

 θ = El ángulo de difracción.

Resonancia magnética nuclear de protón (RMN¹H)

Esta técnica se utilizó para determinar el porciento de conversión del polímero obtenido vía ATRP. El análisis se realizó en un equipo JOEL Eclipse de 300 de 7.07 teslas de intensidad de campo magnético. Se pesaron 30mg del crudo de reacción y del polímero y se disolvieron en cloroformo deuterado (CDCl₃). Las determinaciones se realizaron a temperatura ambiente.

Propiedades magnéticas

La magnetometría se realizó en un magnetómetro de muestra vibrante Lake Shoe 7300 +/-15KOe. De 25 a 30 mg de muestra fueron sometidos hasta un campo magnético aplicado (H) de 13 KOe, y se midió la magnetización de la muestra (M). A partir de los datos obtenidos se construyeron las curvas de H vs. M, con esta curva se pueden observar los valores de campo coercitivo (Hc), magnetización remanente (Mr) y magnetización de saturación (Ms).

Los experimentos de magnetización enfriado-campo-cero (ZFC) y enfriado-campo (FC) fueron realizados en un magnetómetro SQUID (Superconducting quantum interferente device) MPMS de la compañía Quantum Design. Las mediciones de ZFC son realizadas congelando la muestra, se aplicó un campo magnético y se incrementa la temperatura midiéndose el momento magnético. Cuando la muestra llega a temperatura ambiente sin eliminar el campo magnético se enfría la muestra y se mide nuevamente el campo magnético, por esta razón el experimento es llamado enfriado-con campo (FC).

Absorción atómica (AA)

Para determinar el contenido de cobalto en la polimerización vía ATRP se llevo a cabo un análisis por AA. Aproximadamente 10 mg del material fue digerido en 10 ml de una

mezcla de HNO_3 y HCl concentrados en una relación 1:1 en una parrilla de calentamiento durante 4 hrs, posteriormente la solución se enfrió y se aforo en un matraz de 50 ml. La solución fue llevada al espectrómetro de AA Varian Spectra A-250 plus, el valor de absorción obtenido del equipo fue llevado a una curva de calibración y se determino el contenido de cobalto en la solución.

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Los pesos moleculares promedio (Mn y Mw) y el índices de polidispersidades (IPD = Mw/Mn) de la polimerización y el poliestireno fueron obtenidos por medio de un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) HPLC 1100 Hewlett Packard con columnas en serie PLGel (40 M-1 K) y detector de índice de refracción, utilizando estándares de poliestireno (1x106-400 Da) y PMMA, usando THF grado HPLC como eluente; con velocidad de flujo de 1 mL/ min, a temperatura ambiente.

2.3 Diagrama general de la metodología

La metodología que se llevo a cabo para desarrollar la parte experimental se resume de manera general (Figura 2.1), para una mejor apreciación de los resultados presentados en los siguientes capítulos.

Metodología

Capítulo 3

Co₂ (CO)₈ (DCOC) Películas formadas por cast. Mezclado manual. Simulación de AE mediante la polimerización vía ATRP. Capítulo 4 CrCl₃·6H₂O Reducción de una sal de cromo (CrCl₃·6H₂O). Mezclado interno. Extrusión. $\begin{array}{c} Capítulo \ 5\\ Cp_2 \ Ti \ Cl_2\\ Reducción \ del \ Cp_2 \ Ti \ Cl_2\\ .(Trabajo \ futuro). \end{array}$

Figura 2.1. Esquema de la metodología desarrollada

2.4 Referencias bibliográficas

 Pathmamohraran, A. P.; Jouranl of Colloid and Interference Science, 1998, 205, 340 - 353

[2] Deng, J. C. H.; Peng, Y.; Wang, J.; Long, X.; Li, P.; Chan, S. C.; Synthetic Metals, 2003, 139, 295 - 301

<u>CAPÍTULO 3</u>

<u>Estudio de un compuesto</u> <u>organometálico como indicador</u> <u>mediante varias rutas</u>

3.1 Introducción

El cobalto es un metal duro de color blanco azulado, pero este no se encuentra en la naturaleza en estado elemental, si no que esta asociado con níquel en los minerales esmaltina y cobaltina, para obtenerse puro, se puede utilizar el método de aluminotermia. Presenta estados de oxidación bajos. Los compuestos en los que el cobalto tiene un estado de oxidación de +4 son poco comunes. El estado de oxidación +2 es muy frecuente, así como el +3, también existen complejos importantes con el estado de oxidación +1[1].

Este elemento de transición, puede formar diversos compuestos entre los que se encuentran los de coordinación y los organometálicos. Por ejemplo cuando se agrega NH_3 a una disolución que contiene el ion Co^{+3} , ocurre un cambio de color, rosa a amarillo, por la formación de un compuesto de coordinación[2].

Un compuesto organometálico es el que uno o más átomos de carbono forman enlaces covalentes con el metal, es decir comparten electrones con un átomo metálico. Este grupo

incluye un elevado número de compuestos, y en la actualidad la química organometálica se considera una subdiciplina de la química inorgánica[3].

En la década de 1952 se prepararon los primeros compuestos organometálicos[3], que contenían metales de transición, estos tienen aplicaciones muy variadas, algunos ejemplos son: el $Pb(C_2H_5)_4$ es un aditivo de las gasolinas, que actúa como antidetonante. Así también se utilizan como catalizadores en reacciones de polimerización, el trietilaliminio forma parte del catalizador Ziegler Natta que se utiliza para la producción de polietileno y polipropileno[4].

La reducción de metales y la descomposición de organometáles han llegado a ser muy populares en estos últimos años, debido a la habilidad de introducir agentes estabilizantes, así como el control de la distribuir el tamaño de partícula[5]. Algunos polímeros son usados para estabilizar estas partículas metálicas ya que son transparentes, permeables, no conductivos, así también no interfirieren las propiedades ópticas y eléctricas.

El organométal del cual nos interesa hablar en este apartado, es del dicobalto octacarbonilo, (DCOC), ya que será usado como indicador para el proceso de AE. Investigaciones recientes muestran que la estructura molécular (Figura 3.1) de este compuesto cuenta con dos tipos de carbonilos, uno de tipo puente y el otro carbonilo terminal. Estos dos grupos pueden ser remplazados por otros ligantes como fosfinas y alquilos[6], con el propósito de obtener nuevos derivados carbonilo metálico conteniendo el mismo metal.



Figura 3.1. Molécula del DCOC[6]

La interacción de este compuesto con el oxígeno y la humedad lo lleva a formar óxidos de cobalto, y presenta descomposición térmica a 51°C mostrando un cambio de color. Este compuesto tiene varias aplicaciones, se utiliza como catalizador[7], generando y estabilizando nuevos compuestos[8], también formando nanocompuestos de cobalto, mediante una descomposición térmica de este compuesto encapsulado con diferentes matrices poliméricas con lo cual se previene y/o se reduce la posibilidad de formar agregados y óxidos, como por ejemplo; con un copolímero en bloques de poli(estireno-b-4-vinil fenoxiftalonitrilo)[9]. Este compuesto también forma un ferrofluido estable en tolueno[10], así también muestra excelentes propiedades magnéticas (*ver apéndice A*).

Una síntesis conveniente reportada, es la de un coloide de cobalto el cual es injertado en una larga cadena polimérica de polyisobuteno, contando con un método conveniente para realizar el injerto de las partículas metálicas de cobalto, el cual se basa en las condiciones de reacción tales como: concentración, temperatura y solvente. Una desventaja de estas partículas magnéticas es que cuando están en una matriz polimérica forman una polidispersidad muy ancha[10].

La reacción de descomposición del DCOC en soluciones hidrocarbonadas y bajo atmósfera inerte, tiene como primer producto el $Co_4(CO)_{12}$ y CO, así también genera cobalto metálico y un poco más de CO[11]. Ya que es de interés ver el comportamiento de este organométal como indicador en solución, así como percibir los posibles cambios que hay en la incorporación del DCOC dentro de una matriz polimérica de PS mediante un mezclado manual y una simulación del proceso AE en la polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP). Los óxidos que este compuesto puede formar al momento que surja una mala manipulación, son CoO, el cual es estable en atmósfera libre y a temperatura ambiente y otro oxido posible es Co_2O_3 , esta oxidación ocurre rápidamente en estado solidó como en solución, se puede monitorear a simple vista por razón de cambios de color, presentando el color azul – violeta cuando se ha formado un óxido. La descomposición térmica (50 – 70 °C) del DCOC en atmósfera inerte surge en dos pasos obteniendo el cobalto metálico[11]:

$$2Co_2(CO)_8 \longrightarrow Co_4(CO)_{12} + 4CO$$
 (1)
 $Co_4(CO)_{12} \longrightarrow 4Co + 12CO$ (2)

3.1.1 Polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP)

La polimerización vía (ATRP) es un método novedoso, publicado en el año de 1995, que permite la síntesis de polímeros y copolímeros de estructura y composición definida, con peso molecular determinado e índice de polidispersidad estrecho. Este método de reacción, es catalizado por compuestos de coordinación u carbonilo metálicos conteniendo metales de transición como Ru (II) y Cu (I), entre otros[12, 13].

Uno de los experimentos pioneros en ATRP fue el reportado por Matyjaszewski[13, 14] empleando una polimerización en masa de estireno a 130°C, obteniendo un 95% de conversión en 3h, con valores del índice de polidispersidad (IPD) de 1.3 a 1.45, valores de pesos moleculares controlados y la curva de polidispersidad estrecha.

Un trabajo reciente reportado con esta vía de polimerización fue el de Aidé Sáenz[14, 15] donde utilizó el complejo carbonilo metálico Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) como catalizador en la polimerización radicálica controlada de estireno vía ATRP, obteniendo valores de IPD muy estrechos entre 1.04 a 1.07 a una temperatura de 90°C, concluyendo que este catalizador presenta una excelente actividad para la polimerización de estireno vía ATRP.

ATRP es una técnica muy flexible en cuanto a la tolerancia que tiene a la presencia de varios grupos funcionales, así también es considerada un sistema multicomponente ya que esta formado por[14]:

- Monómeros
- Iniciadores
- Complejos organometálicos (Catalizadores)
- Ligantes
- Aditivos o Co catalizadores
- Disolventes

La polimerización ATRP es considerada como un proceso de polimerización radicálica "viviente", en donde el radical, que es generado a partir de un halogenuro orgánico en presencia de un complejo metálico, reacciona sobre un compuesto insaturado y origina una especie en propagación[16]. El catalizador metálico sufre una reacción óxido reducción reversible que involucra un solo electrón, produciendo una especie radicálica que reacciona con el monómero, en una secuencia finita, por lo que es posible lograr un control en el proceso.

Esta técnica es moderadamente sensible a la presencia de oxígeno, cuando éste está presente, puede ocasionar que el catalizador pierda su actividad. El uso de aditivos o cocatalizadores tiene como finalidad acelerar la velocidad de reacción de polimerización, aunque no se ha establecido con presición el mecanismo de acción de los diferentes compuestos que actúan como co-catalizadores dentro del ciclo catalítico que involucra ATRP[14, 17].

Así también ha llegado a ser, una poderosa técnica que ha generado un gran interés en la química polimérica, tanto a nivel industrial como académico, además es aplicable a un gran número de monómeros utilizados en procesos industriales[16]

En este trabajo se decidió utilizar esta técnica de polimerización con el complejo acrilonitrilo pentametilciclopentadieniltrifenilfosfina rutenio (II) Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) como catalizador, aprovechando la infraestructura y experiencia que se tiene en el departamento de síntesis de polímeros, así también para una simulación del proceso de extrusión anóxica en ausencia de oxígeno.

Con este primer compuesto utilizado como indicador DCOC, se trabajó en varias rutas, con la intención de conocer la sensibilidad al oxígeno y la posibilidad de ser un indicador potencial para el proceso de AE, desde el manejo en masa, solución hasta una polimerización.

3.2 Metodología

En la **Figura 3.2** se muestra en un diagrama y de forma general los ensayos realizados, que posteriormente se describe a detalle:

Películas formadas mediante una solución de PS y DCOC, en atmósfera libre e inerte.

Mezclado manual. PS y DCOC

Simulación del proceso de AE mediante la polimerización por ATRP, del estireno y DCOC



3.2.1 Películas formadas mediante una solución de poliestireno y DCOC

Se prepararon *cuatro soluciones* que a continuación se describen (**Tabla 3.1**); las tres primeras soluciones fueron preparadas usando tolueno ($\partial = 0.8623$ g/ml) como disolvente, el PS en pelets, fue mezclado con agitación magnética durante 2h a temperatura ambiente, en un vaso de precipitado de 50 ml, resultando una solución cristalina.

Solución No.	Disolvente (ml)	PS (%)
1	10	10
2	10	20
3	10	30

Tabla 3.1. Solución formada de PS en tolueno a diferentes concentraciones (% en peso)

Solución No 4. 0.5 ml de tolueno y 0.015 g DCOC (0.04299 M), la apariencia de esta solución fue café – amarillenta, al desliz en la pared.

3.2.1.1 Película formada por goteo en atmósfera libre

Estas películas fueron formadas en un portaobjetos, con 20 gotas de solución (cristalina) 1, 2, 3 y 10 gotas de *solución 4* (café-amarillenta) mezclando manualmente, dejando que el solvente se evaporara durante 14h a temperatura ambiente (27° C), formándose así la película.

3.2.1.2 Películas formadas en atmósfera inerte

Las soluciones de PS mostradas en la tabla 3.1, poseen diferente grado de viscosidad, (a simple vista), aumentando con el contenido de PS en la solución. Se decidió utilizar la solución No 2, presentando una viscosidad moderada. Se mezcla 1 ml de *solución 2* y la *solución 4* en un vial, agitando vigorosamente para que estas sean homogenizadas totalmente, en una cámara con atmósfera inerte, se colocó un portaobjetos, en donde se depositó 1 ml de la solución resultante para formar la película, permaneciendo ahí durante 3h.

3.2.2 Películas formadas mediante mezclado manual de PS y DCOC

En una parrilla de calentamiento se colocó un portaobjeto, elevando la temperatura hasta 180 °C para llevar al polímero por encima de su Tg (104°C), 2 pelets de PS (0.042 g), ya estando este reblandecido se adicionaron 3 cristales del DCOC (0.0147 g), mezclando manualmente con una espátula, colocando otro portaobjetos para así, poder formar la película de esta mezcla.

3.2.3 Polimerización del monómero de estireno y DCOC

Esta polimerización se realizó vía ATRP a 90 °C, en tolueno. Con una relación molar de estireno / 2-bromo propionato de etilo / Ru / Bu_2NH / Co_2 (CO)₈: 200/1/0.5/2/2.57.

La reacción de polimerización se realizó utilizando la técnica Schlenk [14](volumen de 50 ml) la cual fue en vació.

En un tubo de Schlenk (1) se adicionaron 20 mg del Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) y 30 mg de DCOC después de adicionados estos sólidos se desgasificó el tubo.

En un tubo de Schlenk (2) se adicionaron 0.7 ml de tolueno como disolvente, 1.4919 ml de estireno (monómero), Bu₂NH 0.02287 μ l, y EBP 0.0088 μ l. Después se desgasifica por ciclos de vacío-atmósfera inerte. Posteriormente, esta solución fue transferida al Schlenk (1) y desgasificada mediante 3 ciclos congelamiento-vacío y descongelamiento, dejándose en vacío, para ser colocados en el baño de recirculación de aceite a una temperatura constante de 90° C, durante 72h.

Después de transcurrido ese tiempo, se prosiguió con la precipitación del polímero. En una parrilla de agitación magnética se colocó un vaso de precipitado con 50 ml de metanol y un agitador magnético, se incorporó gota a gota el producto de la polimerización, el precipitado se filtró y se seco en una estufa de vacío a 40°C.

Los compuestos obtenidos de la solución polimérica, mezcla manual y de la polimerización se caracterizaron mediante diferentes técnicas: *IR*, *TGA*, *Rayos X*, *TEM*, *SEM*, *Magnetometría y RMN*.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Caracterización de la matriz polimérica de PS

La matriz utilizada fue PS, primeramente se analizaron los picos característicos de este polímero mediante FT-IR, (**Figura 3.3**). Entre las bandas características destacan las bandas de absorción a 3024 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de estiramiento de los enlaces C-H aromáticos. Las bandas de absorción a 2925 y 2849 cm⁻¹ se debe a la vibración asimétrica de estiramiento C-H de los CH₂ de la cadena central del PS. A 1601 cm⁻¹ y 1492 cm⁻¹ aparecen las bandas de absorción de estiramiento del enlace C-C del anillo. Así mismo las vibraciones de los C-H del anillo aromático o bencénico corresponden respectivamente a las bandas 1451 y 1025 cm⁻¹. Finalmente las bandas de vibración de los C-H del anillo aromático fuera del plano aparecen a 907, 748 y 690 cm⁻¹.



Figura 3.3. Espectro de FT-IR del PS

El PS tiene un conjunto de bandas características de los compuestos aromáticos; los sobretonos, las cuales son unas de las principales bandas que a nosotros nos interesa analizar en el apartado de la polimerización, y estas se encuentran en la región de 1960 – 1660 cm^{-1} señaladas mediante una línea (Figura 3.3), las cuales presentan intensidades muy pequeñas en dicho polímero.

En la **Tabla 3.2** se muestran las principales características de la matriz polimérica de PS utilizada.

Material	Ma ^b	M _w /M _a ^b	Tgʻ
PS	87,590	2.544	104 °C

Tabla 3.2. Parámetros del PS utilizado

(a) Poliestireno comercial adquirido de la compañía BASF.

(b) Mn, Mw/Mn determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC).

(c) Tg determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

3.3.2 Formación de CoO en las películas en atmósfera libre e inerte

En las películas que fueron formadas en condiciones atmosféricas, se observó un comportamiento interesante cuando el disolvente se evaporaba, la presencia de la oxidación se observaba por el cambio de coloración de café amarillento a azul-violeta, este mismo comportamiento fue reportado por Tannenbaum[11]. Adicionalmente se observó el atrapamiento de CO dentro de la matriz polimérica de PS, formando burbujas, ya que al momento de evaporarse el disolvente a temperatura ambiente y lentamente, el DCOC se descomponían, formando CoO y CO, observando grandes burbujas del CO (Figuras 3.4, 3.5).



Figura 3.4. Fotografia de la película PS+ DCOC (diámetro 5 cm), observando, grandes burbujas de CO

Las películas formadas mediante la solución polimérica en condiciones atmosféricas, no tienen respuesta al incidir un campo magnético, debido a la formación de óxidos[11], siendo percibida la respuesta al campo magnético de una manera sencilla, induciéndole a esta película un campo magnético (imán) y no obteniendo ninguna respuesta del material con el campo magnético a simple vista.



Figura 3.5. Fotografía de la película de PS+DCOC, muestra la coloración del CoO azul - violeta

En la formación de películas en atmósfera inerte, al momento de que se formo dicha película surgió una oxidación parcial y no una total; observado el color de las películas formadas, no fue el color de una oxidación como se menciona en las películas formadas en condiciones atmosféricas, si no presentando un color cafezazo no indicando dicho color una oxidación como tal y no presentando burbujas en la película (Figura 3.6), ya que la atmósfera inerte le proporciono cierta estabilidad a la solución polimérica con DCOC al momento de ir formando la película (evaporación del disolvente) y mediante la descomposición del DCOC, al momento de incidirle un campo magnético, no se observó respuesta alguna, por lo que se podría asumir que fue una oxidación parcial al no tener respuesta al campo magnético y no presentar cambio en la coloración.

La formación parcial de CoO en la película se le atribuye a un mal manejo de la atmósfera inerte no estando el sistema completamente cerrado o a alguna fuga del mismo.



Figura 3.6. Fotografía de película en atmósfera inerte, no observando formación de burbujas de CO

3.3.2.1 Análisis por difracción de rayos X

Así también se analizaron estas películas por medio de difracción de rayos X, el PS es un material amorfo solo muestra un pico característico (Figura 3.7 b), con la incorporación del DCOC mediante la película formada en solución, el PS muestra la formación de un hombro (Figura 3.7 a), al cual se le atribuye la presencia del oxido de cobalto (CoO). Corroborando esta oxidación mediante esta técnica, así también mediante el cambio de color comentado anteriormente.



Figura 3.7. (a) patrón de difracción de rayos-X del CoO, (b) PS (c) película oxidada

3.3.3 Obtención de una mezcla magnética

Otra forma de ver el comportamiento de este indicador fue mediante el mezclado manual en atmósfera normal del PS y el DCOC, esta tiene una apariencia obscura (negra) (Figura 3.8). El DCOC se descompone a una temperatura de 51 °C[11], por lo tanto como es una descomposición muy rápida, al momento que se mezcló el PS y el DCOC a una temperatura de 180 °C, asumiendo que el mezclado no le permitió formar óxidos por la descomposición tan rápida que ocurre del DCOC, quedando el cobalto como metálico.



Figura 3.8. Fotografía de la mezcla de PS y DCOC a 180°C en atmósfera normal

El DCOC contiene en su molécula un 34.47 % de cobalto y un 65.52 % de monóxido de carbono, por lo tanto es un compuesto toxico. Esta mezcla tiene buenas propiedades magnéticas, ya que al momento de incidir un campo magnético (imán) responde muy bien a el. La dispersión de partículas de cobalto no fue buena debido a la ineficiencia del mal mezclado (mezclado manual) y formando grandes aglomerados (Figura 3.9, Figura 3.10).



Figura 3.9. Micrografía tomada en SEM, de la mezcla de PS y DCOC a 180°C y atmósfera normal



Figura 3.10. Micrografía tomada en SEM de la mezcla de PS+DCOC, en atmósfera normal

3.3.4 Obtención del PS con nanopartículas de cobalto

El estireno es probablemente uno de los monómeros más importantes encontrado en la literatura relacionado con el desarrollo de nuevos procesos de polimerización, especialmente radicálicos, y no solamente desde el punto de vista académico si no a nivel industrial[14].

El estireno se polimerizó por medio de la polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP), este tipo de polimerización fue usado para simular el proceso de AE. En la **Tabla 3.3** se muestran las condiciones usadas en diferentes ensayos de polimerización. También se realizaron experimentos con diferentes concertaciones del DCOC.

Polimerización	[Estireno] ₀	Estireno (monómero)	Ru (ACN)	EBP	Bu ₂ NH	Co2 (CO)8
1	5.6	200	0.5	1	2	2.57
2	5.5	50	0.5	1	2	5
3	5.5	100	0.5	1	2	3

Tabla 3.3. Polimerizaciones realizadas con diferentes relaciones molares a una temperatura de 90°C y 72h

La polimerización 1 de la **Tabla 3.3**, fue la que tubo éxito en dicho trabajo, a esas condiciones, ya que en las otras no se obtuvieron buenos resultados, atribuyendo a esto un envenenamiento del catalizador de rutenio con el CO en las polimerizaciones 2, 3, ya que el CO esta en un 65.5 % del compuesto DCOC. Las características más importantes del polímero obtenido vía ATRP se muestran en la **Tabla 3.4**, para así tener una apreciación mas definida.

tiempo (h)	сопу." %	Mn(cal) ^b	M _{n(exp)} ^c	$M_{\rm w}/M_{\rm a}^{\rm c}$	%Co ^d	Tg ^e
72	95	19,760	18,117	2.96	0.82	88.5

Tabla 3.4. Características importantes de la polimerización 1 vía ATRP del estireno con DCOC

a) Determinada por ¹H-RMN

- b) Mn(cal) [Estireno]₀/[EtBP]₀ x (fracc. Conv) x(PM(st) + PM(EtBP)
- c) M_{n(exp)} y M_w/M_n determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC)
- d) El % de cobalto, fue obtenido por absorción atómica (AA)
- e) La Tg se determino por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

3.3.4.1 Análisis por FT-RI

Esta polimerización primeramente se analizó por FT-IR, mediante dos rutas la primera fue en polvo en pastilla de KBr y la segunda en una película delgada. El PS obtenido de esta polimerización con partículas de cobalto, se compara con uno que no tiene partículas de cobalto pero que también fue polimerizado vía ATRP (Figura 3.11)



Figura 3.11. Espectro de FT-IR de: (a) PS con partículas de cobalto, (b) PS sin partículas de cobalto

La región que nos interesa discutir (Figura 3.11) se encuentra entre 2200 y 1700 cm⁻¹, ya que en esta región se encuentran los carbonilos metálicos puente y terminales. Como se observa en el espectro de IR del PS sin partículas de cobalto Figura 3.11 (b) en la región de las bandas características de los sobretonos del anillo aromático o bencénico, la cual caracteriza al PS, mostrando intensidades de picos muy pequeña, y en el PS que tiene partículas de cobalto Figura 3.11 (a) muestra casi las mismas señales, solo que con una intensidad mayor y nuevos picos, lo cual se atribuye a la presencia de carbonilos metálicos puente y terminales[18, 19]. Los carbonilos terminales se encuentran entre 2125 – 1850 cm⁻¹ y los carbonilos puente 1750 – 1850 cm⁻¹, ambos grupos se encuentran en este polímero, surgiendo así, un traslape de señales de los carbonilos metálicos y las de PS en

esta zona. Cabe mencionar que los materiales que contienen metales y son analizados mediante IR, las señales son mas intensas y mas anchas[10].

Por lo tanto las partículas de cobalto siguen unidas a carbonilos metálicos, los cuales no le permiten al polímero tener respuesta a un campo magnético, tal cual se obtiene de la polimerización, ya que al momento en que este polímero se calienta por encima de su Tg (88.5°C) a 130°C, formando una pequeña película después de ser formada esta, se le incidió un campo magnético (Imán) a temperatura ambiente, teniendo respuesta a este. Por lo tanto se analizó esta película por medio de IR y observando en dicho espectro (Figura 3.12), la pérdida de bandas características de los carbonilos metálicos, y atribuyendo a esta pérdida las propiedades magentitas en dicha película.



Figura 3.12. Espectro de FT-IR del polímero obtenido vía ATRP, (b) PS con partículas de cobalto sin ningún calentamiento previo, (a) PS con partículas de cobalto llevado hasta una temperatura de 130°C en la cual hay perdida de bandas de los carbonilos metálicos, en la región de 2030 y 1990 cm⁻¹ [18, 19]

3.3.4.2 Pérdida de CO

Como se observó en los espectros de FTIR la perdida de bandas de carbonilos metálicos al momento en que se llevo a 130 °C y se formo la película, así también se pueden apreciar las pérdidas de monóxido de carbono mediante las micrografías de SEM (Figuras 3.13), en las cuales se aprecian pequeñas erupciones, las cuales son atribuidas al desprendimiento de los grupos carbonilo metálicos, quedando así el cobalto metálico. El tamaño promedio de estas erupciones es de 12µm aproximadamente, teniendo una distribución aleatoria de partículas de cobalto metálico.



Figura 3.13. Micrografia tomada en el SEM de película formada a 130°C

3.3.4.3 Propiedades magnéticas de los materiales compuestos

La caracterización magnética de los materiales compuestos obtenidos, se realizó en un magnetómetro SQUID, donde las mediciones de magnetización se realizaron a diferentes temperaturas. Por lo que se realizaron mediciones de magnetización para observar el comportamiento de las curvas de histéresis (Figuras 3.14, 3.15) a diferentes temperaturas de ambos materiales compuestos con cobalto.

En la medición de magnetización de la curva de histéresis de la mezcla manual (Figura 3.14) solo se realizó medio ciclo de la curva, observando un comportamiento ferromagnético, posiblemente debido a que las partículas de cobalto forman grandes aglomerados por el mezclado manual, así también por las posibles interacciones dipolares[20] formando partículas de tamaño micrométrico, la magnetización esta ligada con el diámetro de las partículas, así también esta en función del material magnetizante[21]. En la Tabla 3.5 se presentan los valores obtenidos de coercitividad y magnetización remanente a diferentes temperaturas y no llegando a la magnetización de saturación.

u Temperatura K	Coercitividad (Oe)	Magnetización remanente (emu/g)
300 K	150.6	0.035
150 K	658.3	0.054
1.8 K	5830	0.124

Tabla 3.5. Propiedades magnéticas de la mezcla manual de PS + DCOC



Figura 3.14. Curva de histéresis obtenida en un magnetómetro SQUID, de la mezcla manual de PS y el DCOC a diferentes temperaturas

El PS (obtenido vía ATRP) que fue llevado a un calentamiento de 130°C y formada una película también se analizaron las propiedades magnéticas (Figura 3.15), el ciclo de histéresis muestra que casi no hay presencia de magnetización remanente ni campo coercitivo, este ciclo esta completo, por lo tanto el material se comporta como superparamagnético[15], así también cumpliendo con este comportamiento a diferentes temperaturas, asumiendo que para dicho comportamiento el diámetro de las partículas de cobalto se encuentran en escala nanometrica.



Figura 3.15. Curva de histéresis obtenida en el SQUID de la película formada del polímero obtenido vía ATRP, a diferentes temperaturas

Sin embargo, cabe mencionar que la magnetización esta en función con el incremento de la fase inorgánica. Generalmente, los materiales nanoestructurados que tienen partículas de tamaño nanométrico (1 - 20 nm) presentan un comportamiento superparamagnético.

En la **Figura 3.16** se presenta la medición de magnetización ZFC y FC del material obtenido de la mezcla manual de PS y el DCOC. Durante el enfriamiento de la muestra en el proceso de ZFC, no se aplica un campo magnético (campo magnético constante de 200 Oe), sin embargo los espines están orientados en direcciones aleatorias, cuando un campo magnético pequeño es aplicado a bajas temperaturas, la magnitud de la magnetización

resultante depende del sistema, y si el campo pequeño no es suficiente para rotar los espines en la dirección del campo aplicado, la magnetización será muy pequeña tal y como se observa en la curva de M_{ZFC} (Figura 3.16), esta curva presenta un máximo a la temperatura a la cual, hay muchos momentos magnéticos alineados de las partículas, después de este máximo la magnetización disminuye, y es cuando la energía térmica es más grande que la energía magnética[22].

Durante el proceso de FC la muestra es enfriada aplicando un campo magnético, por lo tanto, los espines serán orientados en una dirección en particular la cual dependerá de la fuerza del campo magnético.



Figura 3.16. Curva ZFC y FC obtenida en un magnetómetro SQUID del mezclado manual de PS y DCOC, con un campo magnético aplicado H =200 Oe

El polímero obtenido con partículas de cobalto, mediante la polimerización vía ATRP, tal cual se obtuvo de la polimerización no presentó respuesta al incidirle un campo magnético y después de que perdió los carbonilos metálicos por razón de un calentamiento a 130°C, se observo que presentaba propiedades magnéticas.

En la Figura 3.17, se puede observar en dicha figura un comportamiento no usual (comportamiento usual Figura 3.16), de un material noanoestructurado, el cual se le atribuye al tamaño de partícula y a un cambio de anisotropía del material nanoestructurado.



Figura 3.17. Curva de ZFC y FC obtenida en un magnetómetro SQUID, de la película formada (130°C) con el polímero obtenido mediante ATRP, con un campo magnético H =200 Oe

3.3.5 Análisis por TEM

La morfología y la distribución de las partículas de cobalto, se analizaron mediante TEM. Las **Figuras 3.18, 3.19,** muestran las micrografías del material nanoestructurado obtenido mediante la polimerización vía ATRP, después de un calentamiento a 130 °C, en donde se desprendió CO, quedando solamente el cobalto como metálico. En la micrografía de la **Figura 3.18** se puede observar la formación de "clusters" de cobalto metálico, con un diámetro aproximado de 80 nm, las nanopartículas de cobalto por lo general son cúbicas[20]. Estas micrografías fueron tomadas con películas embebidas en una resina epóxica.



Figura 3.18. Micrografía de la formación de "clusters" de cobalto obtenidas en HRTEM, diámetro aproximado de 80 nm

Se observa en la micrografía de la **Figura 3.19**, las partículas de cobalto con dimensiones muy pequeñas alrededor de 3 - 5 nm, por lo que se corrobora un comportamiento superparamagnético, ya que este se presenta en tamaños de partícula muy pequeños (1 - 20nm aproximadamente), mostrando una distribución de partículas aleatoria.



Figura 3.19. Micrografía tomada en HRTEM de la película del polímero con nanopartículas de cobalto obtenido vía ATRP, con un diámetro aproximado 3 nm

3.4 Conclusiones del capítulo 3

- La primera aproximación al proceso de extrusión anóxica fue la polimerización vía ATRP utilizando la técnica de Schlenk, en el caso de este indicador se encontró que reacciono con el PS, obteniendo altas conversiones.
- La presencia de carbonilos dentro de la matriz polimérica de PS, le impide tener respuesta al campo magnético.
- En la polimerización vía ATRP, no pueden trabajar con concentraciones altas de DCOC ya que este, envenena el catalizador de rutenio, no permitiendo la polimerización.
- Con el DCOC se pueden obtener materiales nanoestructurados con buenas propiedades magnéticas.
- El DCOC indica la presencia de oxígeno (cambio de color) a bajas temperaturas (50°C <).

3.5 Recomendaciones

- Tener un buen manejo de este organométal en atmósfera inerte ya que es sensible al oxígeno, así como tener las mismas precauciones al momento de almacenarlo.
- Se realiza una buena caracterización por medio del mediano infrarrojo, pero para este tipo de compuestos se recomienda el infrarrojo lejano ya que así se puede apreciar de una mejor manera la formación de óxidos y del material inorgánico.

3.6 Referencias bibliográficas

- [1] Babor, A. J.; *Química General Moderna*, 1956, Quinta ed.
- [2] Chamizo, J. A.; *Química*, 1993, Primera ed.
- [3] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; Chemistry of the Elements, 1984, Second ed.
- [4] http://es.wikipedia.org/wiki/Polietileno
- [5] Rotsening, G. H.; J. Phys. Chem, 2002, 106, 146 151
- [6] Greenfield, H.; Sternberg, W. H.; Friedel, A. R.; Wotiz, H. J.; Organometallic, 1956, 78, 120 - 124
- [7] Seung, U. K.; Chung, K. Y.; Organic Letters, 2000, 2(14), 2097 2100
- [8] Seung, U. K.; Choi, S. D.; Park, K. J.; Kin, M. B.; Organic Letters, 2001, 3 (7), 1065 - 1067
- [9] Baranauskas, V. V.; Saunders, M.; Pierre, S.; Chem. Mater, 2005, 17, 5246 -5254
- [10] Pathmamanoharan, C.; Philipse, A.; Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 205, 340 - 353
- [11] Tannenbaum, R.; Flenniken, C. L.; Goldberg, E. P.; Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1987, 25, 1341 - 1358
- [12] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T.; *Macromolecules*, 1995, 28, 1721 - 1723
- [13] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K.; J. Am. Chem. Soc, 1995, 117, 5614 5615
- [14] Sáenz, G. A.; Tesis de Doctorado, 2006, CIQA, Saltillo Coahuila
- [15], G. A.; Maldonado, H.; Rosales, A.; Torres, J. R.; J. Polymer. Sci. Part A: Polymer. Chem, 2006, 44, 676 - 680
- [16] Matyjaszewski, K.; Xia, J.; Chem. Rev, 2001, 101, 2921 2990
- [17] Hamasaki, S.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *Macromolecules*, 2002, 35, 2934
 2940

- [18] Breterman, P. S.; Metal Carbonyl Spectra, 1975, New York
- [19] Miinea, A. L.; Sesions, B. L.; Ericsson, D. K.; Glueck, S. D.; Grubbs, B. R.; Macromolecules, 2004, 37, 8967 - 8972
- [20] Hess, H. P.; Parker, H. P; Journal of Applied Polymer Science, 1966, 1915 -1927
- [21] Sánchez, D. R.; Ciencia Hoy, 2005, 15 (85), 40 51
- [22] http://www.physics.ucf.edu/~delbarco/Tesis1.pdf. (consultada en el 2006)

<u>CAPÍTULO 4</u>

<u>Síntesis del indicador de Cr₂ (CH₃COO)₄· 2H₂O mediante la reducción del CrCl₃·6H₂O</u>

4.1 Introducción

En 1797 L.N. Vauquelin, químico francés, examino un mineral, descubriendo un nuevo elemento, al que le llamo cromo, de la palabra griega *chroma, color,* formando compuestos coloreados[1].El cromo elemental no se encuentra en la naturaleza.

Su mineral más importante por abundancia es el cromato de hierro $FeCr_2O_4$ (Cromita) de color negro-castaño o negro. El cromo se empleó principalmente en pinturas y para fabricar materiales refractarios. Este uso no se extendió hasta principios del siglo XX, cuando comenzó a obtener cromo metálico mediante *aluminotermia*[1].

El cromo es un metal de transición duro, frágil, gris acerado y brillante. Es muy resistente frente a la corrosión. Los estados de oxidación +4 y +5 son poco frecuentes, mientras que *los estados más estables y más comunes son* +2 y +3.

Los óxidos de cromo más importantes, se muestran en la **Tabla 4.1**, esos son formados; por la descomposición térmica de una sal de cromo y algunos al contacto con el oxígeno.

Estos compuestos son ampliamente utilizados en la química orgánica como catalizadores u/o oxidantes.

Nombre	Oxido	Sal relacionada	Nombre
Oxido de Cr (II), Oxido Cromoso	CrO Negro	CrCl ₂ Anhidro, Incoloro Acuoso, Azul claro	Cloruro de Cromo (II)
Oxido de Cr (III), Oxido Crómico	Cr ₂ O ₃ Verde	CrCl ₃ Anhidro, violeta Acuoso Verde KCrO ₂ Verde	Cloruro de Cromo (III) Cromito de potasio
Oxido de Cromo (VI), Anhídrido de Acido Crómico	CrO₃ Rojo oscuro	K ₂ CrO ₄ Amarillo K ₂ Cr ₂ O ₇ Naranja	Cromato de potasio Dicromato de potasio

Tabla 4.1. Óxidos más comunes del cromo a partir de una sal de cromo[2]

El cromo es un metal de transición, puede formar compuestos de coordinación, estos están formados generalmente por un ión denominado complejo y uno o varios contraiones (iones de carga opuesta a la del ión complejo). El interés de los compuestos de coordinación reside generalmente en las propiedades químicas y físicas del ión complejo, que además de tener unas propiedades químicas muy importantes, presenta propiedades físicas de gran interés, como un intenso color característico de cada complejo, importantes propiedades magnéticas (*Apéndice A*).

Un ión complejo es un sistema formado por un catión metálico central (generalmente un metal de la serie de transición, con una capa electrónica *d* parcialmente llena) y una esfera de coordinación formada por iones moleculares (p.ej átomos ionizados F-, Cl-) ó moléculas neutras como el agua, amoníaco, monóxido de carbono. A las especies que forman la esfera de coordinación, en el complejo se les denomina ligando.

Algunos compuestos de cromo en estado de oxidación (II), son obtenidos por la reducción de las sales crómicas, en este caso la sal crómica de nuestro interés fue el tricloruro de cromo hexahidratado ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$) en la cual se pueden utilizar varios agentes reductores tal como; SnCl, Zn metálico, para obtener el acetato de cromo hidratado $Cr_2 (CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O[3]$ ya que este compuesto de coordinación fue utilizado como un segundo indicador en dicho estudio, en la **Figura 4.1** se muestra la estructura de la molécula de este indicador, el cual es uno de los primeros compuestos del Cr (II) en ser descubiertos en 1844, siendo un compuesto de coordinación muy importante del Cr (II).



Figura 4.1. Estructura de la molécula del Cr₂ (CH₃COO)₄ • 2H₂O[3, 4]

El Cr₂ (CH₃COO)₄ · 2H₂O es un dímero (molécula formada por dos unidades con la misma estructura química) que implica enlaces con interacciones cuádruples entre los átomos del metal – metal, esta interacción es muy poco común dentro de la química[4].

En 1965 Mason y Lawton reportaron una molécula similar a la del $Cr_2 (CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$, el Mo₂ $(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$, siendo esta también dinuclear, con una distancia entre los dos átomos de molibdeno de 2.13 Å. La química en los enlaces cuádruples no se había experimentado si no que hasta después de 1967 fue cuando comenzó el campo de estos enlaces, teniendo una forma muy compleja de explicación[4].

La distancia del enlace Cr – Cr es muy pequeña (2.36 Å), sugiriendo que estas múltiples interacciones son muy fuertes, involucrando un enlace σ , dos π , un δ . Así la interacción

cuádruple entre los dos iones metálicos forma un compuesto diamagnético. El cromo en estado reducido es diamagnético y cuando se oxida o tiene alguna contaminación de cromo (III) es paramagnético[5].

El catión de Cr (II) es extremadamente sensible a la oxidación; si esta en contacto uniforme con la atmósfera normal, este puede regresar totalmente al estado de Cr (III).

$$Cr^{+2} \longrightarrow Cr^{+3}$$

Por lo cual se tiene que tener cuidado de excluir el aire de la reacción ya que es esencial para esta reducción. El cual ha sido utilizado con frecuencia como material de partida para la preparación de otros compuestos de Cr (II).

4.2 Metodología

CrCl₃·6H₂O

Reducción de CrCl₃ ·6H₂O

Mezclado en una cámara tipo brabender, en atmósfera inerte.

Extrusión del PS + Cr_2 (CH₃COO)₄ · 2H₂O.

Figura 4. 2. Metodología desarrollada con el segundo indicador sensible al oxígeno

4.2.1 Reducción del tricloruro de cromo hexahidratado CrCl₃·6H₂O

El Cr₂ (CH₃COO)₄ · 2H₂O se obtiene a partir de una disolución de cromo (III), es una reacción de precipitación en la que están involucrados una sal de cromo (III) y NaCH₃COO. En este método de reducción del tricloruro de cromo hexahidratado se armó un sistema que se muestra a continuación:



Figura 4.3. Sistema de reducción del CrCl₃·6H₂O

En un matraz balón de 3 bocas de 250 ml (a) se depositaron 12 g de Zn en hojuelas y 15 g CrCl₃·6H₂O y 50 ml de agua desionizada, primeramente a esta solución se le removió el oxígeno que tenia por medio del burbujeo con gas nitrógeno durante 5 minutos aproximadamente, en otro matraz balón de 250 ml se depositaron 90 g de NaCH₃COO en 80 ml de agua desionizada procediendo de la misma manera que el matraz (a). En una bureta de 50 ml se midieron 25 ml de ácido clorhídrico siendo este agregado a la solución del matraz (b) gota a gota, surgiendo la reducción del metal en ese momento observándolo a simple vista, ya que la solución inicial es de color verde seco cambiando a un color azul cuando esta reducido (hexaacuocromo), indicando que es el momento de agregar la solución de NaCH₃COO, para que surjiera la reacción de precipitación (c) (Figura 4.3).En un vaso de precipitado se depositó agua desionizada siendo esto un medio de descarga del oxígeno y nitrógeno removido del sistema. Utilizando como reductor el Zn metálico en medio ácido (HCl concentrado), al ser el Zn un metal activo, se desprende hidrógeno que garantiza la atmósfera reductora necesaria para conseguir el estado de oxidación deseado para el cromo, manteniendo el sistema en atmósfera inerte, fuera del contacto con O2 para evitar la oxidación de Cromo (II) a Cromo (III).

El producto deseado (Cr₂ (CH₃COO)₄ · 2H₂O) se filtró removiendo los subproductos formados, mediante 2 lavados con agua desionizada, etanol, éter y se secó en un sistema inerte.

4.3 Mezclado

La finalidad de realizar el mezclado en estos dos equipos, es para ver que tan sensible es el Cr_2 (CH₃COO)₄ · 2H₂O al momento de mezclarse con el PS en el mezclador interno en atmósfera inerte y en un sistema parcialmente cerrado, el extrusor doble husillo.

Mezclador interno

Después de reducida la sal de cromo se procedió al mezclado en el mezclador interno donde se trabajo en condiciones inertes, con gas nitrógeno removido primeramente el oxígeno durante 5 minutos, que contenía el mezclador y al mismo tiempo llevando este hasta una temperatura de 180 °C por encima de la temperatura de transición vítrea del PS (Tg = 104 °C).

Los principales componentes de un mezclador interno son los rotores, la cámara de mezclado, el alimentador y la tapa de la cámara (Figura 4.4), por lo tanto se llevaron unos parámetros de operación en cuanto al mezclado, el llenado de la cámara fue de 95 % esto es 70 cc para una cámara con capacidad de 75 cc, utilizando rotores tipo Cam.



Figura 4.4. Mezclador interno

Extrusión doble husillo

Se utilizó un extrusor doble husillo ya que este proporciona un mejor mezclado, mucho mayor que el de un sólo husillo. Para algunos materiales este proceso es demasiado agresivo, por lo cual resulta inadecuado, existe la creencia de que los concentrados de color se realizan en su mayoría en este tipo de extrusores, logrando una mayor homogeneidad en cuanto a la mezcla.

La configuración del extrusor doble husillo es la que se muestra en la **Figura 4.5**, la cual fue modificada para este experimento, utilizando la zona de venteo como una segunda alimentación, donde se adicionó el indicador de Cr_2 (CH₃COO)₄·2H₂O.


Figura 4.5. Configuración original del extrusor doble husillo

Por lo tanto la **Figura 4.6** muestra la configuración que se manejó en dicho experimento, modificando la zona de mayor mezclado después de la segunda alimentación (indicador), esperando una buena dispersión del indicador dentro de la matriz polimérica de PS.



Figura 4.6. Configuración utilizada del extrusor doble husillo

Las condiciones a las cuales se realizó la extrusión del material PS con el indicador de Cr_2 (CH₃COO)₄·2H₂O se muestran en la **Tabla 4.2**

Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	r.p.m Extrusor	r.p.m Alim
170	180	180	180	180	100	15

Tabla 4.2. Condiciones de extrusión del PS + indicador de Cr2 (CH3COO)4 • 2H2O

Así también se realizaron varias corridas, del tiempo en función de la masa extruida partiendo de la zona de alimentación 2, con un pigmento primeramente para así, calcular una concentración aproximada del indicador dentro de la matriz polimérica. En un tiempo de 1.51 minutos se procesa 105g aproximadamente, tomando la zona de mayor pigmentación como referencia.

El material obtenido de la cámara tipo brabender y del extrusor doble husillo, se almacenó en atmósfera inerte y normal. La caracterización se realizó en el estado nativo del Cr_2 (CH₃COO)₄ · 2H₂O y después de haberse mezclado con el PS; por medio de *IR*, *TGA*, *Rayos X*, *SEM*.

4.4 Resultados y discusión

4.4.1 Caracterización del Cr2 (CH3COO)4 • 2H2O



Figura 4.7. Termograma del análisis por TGA del indicador de Cr₂ (CH₃COO)₄ • 2H₂O

El Cr₂ (CH₃COO)₄ · 2H₂O obtenido de la reducción de la sal de cromo teóricamente contiene 27 % de cromo, 62.77 % del ion acetato, 9.577 % de agua. El análisis del TGA de este material obtenido, en general muestra dos perdidas en peso durante todo el análisis (Figura 4.7). La primera pérdida inicia alrededor de 118°C de un 7.7% en peso del material, lo cual se atribuye a la perdida de agua en la molécula. La segunda pérdida inicia alrededor de 464°C perdiendo 49.9 % en peso del material, y esta corresponde a la descomposición del acetato, formando un Cr₂O₃.

4.4.1.1 Análisis por difracción de rayos X

Así también se caracterizó el Cr_2 (CH₃COO)₄ · 2H₂O el cual fue sintetizado en el laboratorio, por medio de un análisis de difracción de rayos X para polvos (XRD) (**Figura 4.8**). El patrón de difracción del Cr_2 (CH₃COO)₄ · 2H₂O coincide con el sintetizado[6].



Figura 4.8. Análisis por XRD (a) Cr2 (CH3COO)4 • 2H2O, (b) Patrón de difracción de la referencia[6]

Este complejo es un poco más estable en estado solidó que en líquido, en el momento que se expone en atmósfera normal comienza una oxidación lenta a simple vista, y suponiendo que molecularmente no se detiene, virando de rojo intenso (cromo II) a café, hasta llegar a un verde oscuro (cromo III), surgiendo la oxidación del material y formando un óxido de cromo (Cr_2O_3), el cual también se caracterizó por XRD (Figura 4.9) y su respectivo patrón de difracción.



Figura 4.9. Análisis por XRD, (b) material oxidado, (a) Patrón de difracción del Cr₂O₃[6]

Así mismo con este difractograma se determinó el tamaño de las partículas aproximado del indicador de Cr_2 (CH₃COO)₄ · 2H₂O, por medio de la ecuación de de Scherrer[7]. El tamaño se determino utilizando el pico de difracción en 20 de 12.5 °, obteniendo un valor aproximado de las partículas de 75 nm.

4.4.2 Cr₂ (CH₃COO)₄ • 2H₂O embebido en la matriz polimérica de PS

El Cr₂ (CH₃COO)₄ · 2H₂O se mezcló con PS en un mezclador interno en atmósfera inerte de N₂ y a 180°C, así también extruido, con la finalidad de observar si este material servia como indicador para el diseño del proceso anóxico; caracterizando los diferentes estados, el Cr₂ (CH₃COO)₄ · 2H₂O y el Cr₂O₃ por XRD (**Figuras 4.11, 4.12**), sabiendo aun, que el PS es un material amorfo (**Figura 4.10**), no permitiendo ver los picos característicos claramente del indicador dentro de la matriz polimérica, debido a que, los resultados que se obtuvieron, solo muestran un pico muy ancho y alto, utilizando un 2% del indicador.



Figura 4.10. Análisis por XRD del PS

Estos resultados muestran la presencia del $Cr_2 (CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ en la matriz polimérica, coincidiendo con el patrón del compuesto de cromo, no observando grandes intensidades en los picos característicos debido a la posibilidad de dos factores; el primero a la baja concentración del $Cr_2 (CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ (2%), segundo a la matriz polimérica de PS que

es un material amorfo. Otro indicativo del estado y presencia del indicador son los cambios de color, permaneciendo de color rojo, no surgiendo una oxidación, ni una descomposición térmica al momento del mezclado.



Figura 4.11. Análisis por XRD, (a) mezclado interno del PS con un 2% de Cr₂ (CH₃COO)₄ • 2H₂O, (b) referencia[6]



Figura 4.12. Análisis por XRD, (a) mezcla oxidada en la cual se formó un Cr₂O₃[6]

4.4.3 Análisis por FT-IR

Los espectros FT-IR de de las muestras fueron obtenidos en pastillas de KBr y en películas. Primeramente la **Figura 4.13** se presenta el espectro del PS. Como bandas características destacan las bandas de absorción a 3024 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de estiramiento de los enlaces C-H aromáticos. Las bandas de absorción a 2925 y 2849 cm⁻¹ se debe a la vibración asimétrica de estiramiento C-H de los CH₂ de la cadena central del poliestireno. A 1601 cm⁻¹ y 1492 cm⁻¹ aparecen las bandas de absorción de estiramiento del enlace C-C del anillo. Así mismo las vibraciones de los C-H del anillo corresponden respectivamente a las bandas 1451 y 1025 cm⁻¹. Finalmente las bandas de vibración de los C-H del anillo aromático fuera del plano aparecen a 907, 748 y 690 cm⁻¹.



Figura 4.13. Espectro de FT-IR del PS

Las **Figuras 4.14, 4.15** muestran los espectros del $Cr_2 (CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ y del Cr_2O_3 . En la **Figura 4.14** se muestra el espectro del $Cr_2 (CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ y sus bandas características son: 1450 cm⁻¹ se debe a la vibración simétrica del estiramiento C = O del grupo carboxilato, lo que indica la presencia de los grupos funcionales que pueden interaccionar con los iones de Cr (II), así también la banda de balanceo simétrica de CH₃ – C en 1453 cm⁻¹. Así mismo, la presencia de las bandas de los enlaces entre los iones de Cr

y O, 680 y 622 cm⁻¹ igualmente en 409 cm⁻¹. Además, en la región de 3400 cm⁻¹ se observa la vibración de los enlaces del agua presente en el complejo.



Figura 4.14. Espectro de FT-IR del Cr₂ (CH₃COO)₄ • 2H₂O en patilla de KBr

El Cr_2O_3 (Figura 4.15) es evidente debido a la presencia de las bandas de los enlaces entre los iones Cr y O en 619 y 550 cm⁻¹ siendo estas dos bandas indicativo de la formaron del oxido.



Figura 4.15. Espectro de FT-IR del Cr2O3 en pastilla de KBr

4.4.4 Análisis por SEM

El mezclado realizado en el extrusor y en el mezclador interno, fue de éxito ya que el indicador no se oxido. Con el fin de ver la dispersión del $Cr_2 (CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ se analizaron estas mezclas por medio de la microscopia electrónica de barrido, obteniendo un tamaño de partícula aproximado del material extruido de 1.1 µm, atribuyendo este tamaño a la formación de pequeños aglomerados ya que como se comento anteriormente el tamaño de partícula aproximado del indicador sin matriz polimérica fue de 75 nm, observando la micrografía (**Figura 4.16**), donde se presentan los aglomerados, así mismo se pueden apreciar partículas con buena dispersión.



Figura 4.16. Micrográfica obtenida en el SEM, del mezclado en el extrusor doble husillo con el indicador en una matriz polimérica de PS

El material obtenido mediante el mezclador interno, del cual se obtienen tamaños de partículas un poco mas grandes de 1.5 μ m, debido a que hay una deficiencia del mezclado (Figura 4.17), comparada con la realizada en el extrusor doble husillo, donde el extrusor proporciona un mejor mezclado debido a los altos esfuerzos y a la zona de mezclado intenso.



Figura 4.17. Micrografía obtenida en el SEM de la dispersión de partículas del indicador, en una matriz polimérica de PS, en un mezclador interno

4.4.5 Tiempo de oxidación aproximado del indicador de Cr2 (CH3COO)4 • 2H2O

En la **Tabla 4.3** se muestra el tiempo de vida media del indicador de $Cr_2 (CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ y algunas observaciones, como ya se había comentado, la reducción de la sal de cromo (verde intenso) se realizó en un sistema cerrado e inerte; se realizó la reducción y el producto (rojo) de esta reducción no se extrajó, si no que este permaneció ahí, para así poder observar los cambios que este pudiera tener, no se observaron cambios instantáneos si no, hasta aproximadamente 240h, ocurriendo un cambio de color de rojo intenso fue virando lentamente a café y de ahí volvió a su color inicial, al estado oxidado que era verde intenso.

Por otro lado se realizó la reducción de la sal de cromo en un sistema cerrado e inerte pero al momento de realizar la manipulación a un medio de almacenamiento, el producto estuvó en contacto con el oxígeno, luego se llevo a un medio inerte y se mantuvo en observación, en este caso los cambios ocurridos fueron mas rápidos, ya que el indicador viro a un color cafezazo en 24h y así llego al verde intenso en 48h aproximadamente.

Cr ₂ (CH ₃ COO) ₄ • 2H ₂ O	Tiempo de vida media (h ≈)	Observaciones
Acetato de cromo hidratado en un sistema cerrado cero contacto con el oxigeno (polvo)	264	Rojo intenso (inicial) – café(240 h) – verde intenso(264 h), oxidación lenta
Acetato de cromo hidratado en un sistema parcialmente cerrado (polvo)	48	Rojo intenso (inicial) – café(24 h) – verde intenso(48 h), oxidación rápida

Tabla 4.3. Tiempo de vida media del indicador de Cr2 (CH3COO)4 • 2H2O en polvo

El indicador de Cr_2 (CH₃COO)₄ • 2H₂O es muy sensible al oxígeno ya que al momento que esta en contacto con el oxígeno comienza la oxidación, no observándose en el instante si no que hasta que transcurren ciertas horas, se va oxidando lentamente hasta que surge un cambio de coloración del material.

En la **Tabla 4.4** se muestra un tiempo de oxidación aproximado de las mezclas realizadas en el mezclador interno en atmósfera inerte de nitrógeno y en el extrusor doble husillo en atmósfera normal.

PS + Cr ₂ (CH ₃ COO) ₄ · 2H ₂ O	Mezclado	Almacenamiento	Tiempo (h ≈) oxidación
Mezclador interno	Atmósfera inerte	Atmósfera inerte	144
		Atmósfera normal	96
Extrusor doble husillo	Atmósfera normal	Atmósfera inerte	60
		Atmósfera normal	42

Tabla 4.4. Tiempo de oxidación (h) aproximado de mezclas del PS + Cr₂ (CH₃COO)₄· 2H₂O

La mezcla realizada en el mezclador interno se realizó en atmósfera inerte con nitrógeno, en la cual el indicador no se oxido; el mezclado obtenido se llevo a atmósfera inerte y normal, en el caso donde se almacenó en atmósfera inerte permaneció sin cambio de color (oxidación) durante 144 h aproximadamente, la misma mezcla se dejo en atmósfera normal y el cambio de color fue un poco mas rápido de 96 h.

El mezclado realizado en el extrusor doble husillo se realizó en atmósfera normal, así también se recolecto en atmósfera inerte y normal en donde tuvo un tiempo menor al cambio de color (60 y 42h) al del mezclado en atmósfera inerte, por lo tanto en el mezclador interno se removió todo el oxígeno de la cámara antes de realizar la mezcla y durante el reblandecimiento del polímero se eliminó el oxígeno que posiblemente el polímero aportaba, por lo que a ello se le atribuye un tiempo de vida mayor comparado con el extruido.

4.5 Conclusiones del capítulo 4

- El indicador de Cr₂ (CH₃COO)₄· 2H₂O es muy sensible al oxígeno, no observando la oxidación al instante si no que surge lentamente (oxidación) el cambio de color.
- Este indicador es estable en atmósfera inerte y térmicamente hasta una temperatura de 220°C.
- Este es un buen indicador, pero solo a largo plazo y no al instante.
- Este indicador sirve como un indicador al contacto con el oxígeno y a la temperatura.

4.6 Recomendaciones

- En la reducción del CrCl₃·6H₂O al momento que se transfiere el acetato de sodio, a la solución de acuocromo, se debe de hacer con la mayor precaución ya que esta es mucho mas sensible al contacto con el oxígeno que el indicador, surgiendo esta en cuestión de segundos.
- El manejo del material en atmósfera inerte debe de ser estrictamente inerte ya que si no es así, el material comienza a oxidarse lentamente y disminuyendo el tiempo de vida media
- Para tener éxito en el trabajo con el indicador se debe de realizar todo el trabajo en un sistema cerrado totalmente.

4.7 Referencias bibliográficas

- [1] Babor, A. J.; Aznáre, I. J.; *Química General Moderna*, 1956, Quinta ed.
- [2] Whitten, K. K.; Gailey, K. D.; Davis, R. E.; Quimica General, 1992, Tercera ed.
- [3] Cotton, F. A.; Hillard, A. E.; Murillo, A. C.; Zhou, C. H.; J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 416 - 417
- [4] Cotton, F. A.; *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 1982, Third ed.
- [5] Wilkinson, C. A.; Advanced Inorganic Chemistry, Third ed.
- [6] SIEMENS, Difractómetro de rayos X (base de datos del equipo)
- [7] Deng, J.; Peg, Y.; Synthetic Metals, 2003, 139, 295 301

<u>Capítulo 5</u>

<u>Posible indicador potencial para el</u> <u>proceso de AE</u>

5.1 Introducción

Los indicadores inicialmente discutidos han sido de gran utilidad en el desarrollo de este trabajo, pero como se menciona anteriormente el indicador DCOC al tener una interacción con el oxígeno y la humedad lo lleva a formar óxidos de cobalto, y presenta descomposición térmica a 51°C, la presencia de un óxido se apreció mediante un cambio de color café-amarillento a azul violeta, presentando oxidación visible a bajas temperaturas, por lo que se realizó la simulación de AE por medio de una polimerización vía ATRP, siendo sensible al oxígeno pero en un grado menor que el indicador de Cr₂ (CH₃COO)₄· 2H₂O (rojo intenso) ya que este es muy sensible al oxígeno, estando solo un par de segundos en contacto con el oxígeno comienza la oxidación, no observando cambio instantáneo de color (verte intenso), la principal característica de estos indicadores es que al momento que están en contacto con el oxígeno cambian de coloración cada uno a sus diferentes tiempos no presentando dicho cambio al instante; por lo que se decidió seguir realizando la investigación de otro indicador que fuera un poco más sensible al oxígeno, para así tener una evidencia mas rápida de la presencia del oxígeno para el proceso de extrusión anoxica, siendo este proceso en ausencia de oxígeno.

Se decidió continuar la investigación de estos indicadores con un metaloceno el cual es muy sensible al oxígeno, la síntesis de este metaloceno ya fue estudiado por primera vez por Birmingham y colaboradores en 1955, el cual se obtiene mediante la reducción del Cp_2TiCl_2 utilizando el Zn metálico como agente reductor[1].

Este indicador es muy sensible al oxígeno, el cual detecta muy bajas concentraciones, partiendo de un rojo intenso y cuando el compuesto ya esta reducido su color es verde, si permanece verde se asume que la concentración de oxígeno es por debajo de 5ppm, si la concentración es un poco alta presentara una coloración verde aceituna – amarillo y si es mucho mayor será de un color naranja[2].

Así mismo se partió de esta síntesis reportada, para ver si era posible reproducirla en el laboratorio y/o optimizarla para obtener un indicador más, para dicho estudio.

5.2 Metodología

La reducción de este compuesto, se llevo a cabo en un medio inerte, ya que es el compuesto más sensible al contacto con el oxígeno, teniendo extremadas precauciones al manejo del mismo.

En un matraz de 100 ml se adiciono 0.4 ml de cinc metálico en polvo y 3 g del Cp_2 Ti Cl_2 en 50 ml de tolueno seco, dejando agitar durante 25h a temperatura ambiente teniendo un color inicial rojo intenso, transcurrido este tiempo, se le retiró el Zn en exceso, mediante una filtración, en un filtro cerrado, realizando 2 lavados con tolueno, colocando el sistema a bajas temperatura para así, inducir a la formación de cristales.

En la síntesis de este metaloceno se recomienda trabajar con tres disolventes diferentes: THF, benceno y tolueno[2], por lo que en nuestro caso inicialmente se trabajó con THF, pero al momento en el cual se estaba trabajando había cierta inestabilidad al momento que se filtraba dicho producto, por lo que se le podría atribuir a cierta coordinación del THF al momento que se reduce dicho compuesto, por lo que se decidió trabajar con tolueno siendo más estable este. Con este nuevo indicador para el proceso de extrusión anóxica no se llego a la caracterización ni a un mezclado con una matriz polimérica de PS por lo que se propone un trabajo a futuro con dicho indicador ya que como se comentó anteriormente los dos primeros indicadores no fueron tan sensibles como se esperaba en la **Tabla 5.1**, se realiza una especie de comparación de estos indicadores con respecto a sus cambios de color en su estado nativo así como, embebidos en una matriz polimérica, proponiendo este indicador Cp_2TiCl , aparentando tener un gran potencial en dicho proceso, es muy sensible al oxígeno y dependiendo a la concentración de oxígeno que contenga va virando de color, así mismo proseguir con dicha investigación de indicadores para un buen diseño de este proceso, teniendo un amplio rango de trabajo y aplicaciones con este nuevo proceso de extrusión.

Indicador	Co2(CO)8	Cr2 (OOCH3) 2H2O	Cp2TiCl
Cambio de color	Café amarillento –azul violeta	Rojo – verde (visible en PS 2%)	verde - naranja
Indicador + PS	Partículas con tamaño nanométrico super- paramagneticas	Buena estabilidad térmica baja sensibilidad al oxígeno	Muy sensible al oxígeno; desgasifica- cion del sistema?
Tiempo relativo de oxidación	Poco tiempo; largo tiempo en la matriz polimérica de PS	Baja oxidación en la matriz polimérica de PS	Muy rápido
Mejor indicador: térmica, cambios	Cp ₂ TiCl - buena sensibili de color visibles	dad al contacto con el oxígen	o, alta estabilidad

Tabla 5.1. Aspectos importantes de los indicadores, durante el desarrollo de este trabajo

5.3 Recomendaciones

Trabajar estrictamente con este indicador en atmósfera inerte y en un sistema completamente cerrado ya que este indicador es extremadamente sensible al oxígeno.

- En la síntesis reportada recomiendan trabajar con tres disolventes THF, benceno y tolueno, en este caso, se trabajo solo con THF y tolueno recomendando trabajar con tolueno.
- Si se realiza un mezclado con una matriz polimérica, se recomienda desgasificar el sistema de manera que por un lado se inyecte gas de nitrógeno y/o argón y por otro una línea de vacío para así extraer todo el oxígeno que pudiera estar presente ya que este indicador es extremadamente sensible al oxígeno.
- Comos se comento anteriormente, este indicador vira de color al momento que tiene diferentes concentraciones de oxígeno, por lo que se recomienda buscar una técnica por la cual se pueda medir dicha concentración y ver los límites de concentraciones de oxígeno de los diferentes cambios de color.

5.4 Referencias bibliográfícas

- [1] Sekutowski, G. D.; Inorganic Chemistry, 1975, 14 (9), 2192 2198
- [2] Sekutowski, G. D.; Journal of Chemical Education, 1976, 53, 110

Conclusiones Generales

Se estudiaron tres compuestos como indicadores potenciales para el proceso AE: Co₂(CO)₈, Cr₂ (CH₃COO)₄ ·2H₂O, Cp₂TiCl.

2

- El compuesto de Co₂(CO)₈ es comercialmente disponible; Cr₂ (CH₃COO)₄ ·2H₂O, Cp₂TiCl fueron sintetizados en el laboratorio.
- El compuesto más sensible al oxígeno de los tres, fue Cp₂TiCl y es el más apropiado como indicador para el proceso de AE.
- El proceso de AE fue simulado mediante la polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP), en vacío utilizando la técnica del Schlenk.
- El Co₂(CO)₈ reacciono con el estireno, mediante la formación de PS con nanopartículas de cobalto elemental.
- Mediante este trabajo pionero se espera que el proceso de AE, tenga en un futuro aplicación en las áreas particularmente de nanociencia y tecnología.

<u>Trabajo a futuro</u>

- Llevar el Cp₂TiCl al proceso de extrusión
- Conducir el proceso de AE no reactiva en el extrusor y en el mezclador interno en condición atmosférica e inerte usando PS y Cp₂TiCl, caracterizar el producto obtenido
- Modificar el extrusor y el mezclador interno para el proceso anóxico, basados en los resultados obtenidos en el punto anterior
- Estudiar el proceso a diferentes temperaturas usando PS y otros polímeros
- Realizar a futuro la polimerización de estireno y DCOC vía ATRP y caracterizar los nanocompósitos formados

Aplicaciones y/o posibles ideas

- Una posible aplicación podría ser en películas coextruidas, donde en alguna capa de esta película se adicione el indicador, y dependiendo de los días transcurridos y del oxígeno que vaya siendo acumulado esta película cambia de color (alimentos que son almacenados en los supermercados).
- El indicador de Cr₂ (CH₃COO)₄· 2H₂O podría ser utilizado como detector de oxigeno pero a largo plazo, partiendo de un buen embebido polimérico, así también de temperatura (220°C >), ya sea en algún proceso industrial.

<u>APÉNDICE A</u>

Magnetismo en materiales

En los últimos 100 años han surgido numerosas aplicaciones del magnetismo y de los materiales magnéticos. Los materiales magnéticos son importantes materiales industriales necesarios para muchos diseños en ingeniería[1].

La palabra imán, recuerda la imagen de una pieza metálica en forma de barra o herradura, que tiene la capacidad de atraer pequeños objetos a cortas distancias. La capacidad de atraer y sujetar ciertos objetos es una de las propiedades de los materiales magnéticos.

En general hay dos tipos de materiales magnéticos: materiales *magnéticos blandos* y *magnéticos duros*. Los materiales magnéticos *blandos* se utilizan en aplicaciones en las cuales el material debe imanarse y desimanarse fácilmente, pequeños transformadores electrónicos, y como materiales para estatores y rotores de motores y generadores. Por otra parte los materiales magnéticos *duros* se utilizan para aplicaciones que requieren imanes que no se desimanen fácilmente, como en los imanes permanentes de los altavoces, receptores telefónicos y motores de arranque para automóviles, entre otros[1, 2, 3].

Los campos creados por los materiales magnéticos surgen de dos fuentes atómicas: por medio de los momentos orbitales y el espín de los electrones, que al estar en movimiento continuo en el material experimentan fuerzas ante un campo magnético aplicado. Por lo tanto las características magnéticas de un material pueden cambiar por aleación con otros elementos, donde se modifican por las interacciones atómicas. Los campos y las fuerzas magnéticas son originados por el giro de los electrones y su movimiento orbital alrededor del núcleo[1].

Clasificación de los materiales magnéticos

Los materiales por su comportamiento cuando son expuestos a un campo magnético externo, se calcifican en diferentes tipos como son: paramagnetismo, diamagnetismo,

ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo[1, 2, 3]. A continuación se detallan cada uno de estos.

Paramagnetismo

Este se produce por alineación individual de los momentos magnéticos de los átomos o moléculas bajo la acción de un campo magnético aplicado. Las características esenciales del paramagnetismo son:

- Se magnetizan débilmente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado, lo que trae como consecuencia, la aparición de una fuerza de atracción sobre el cuerpo respecto del campo aplicado.
- La intensidad de la respuesta es muy pequeña y los efectos son casi imposibles de detectar al ir aumentando la temperatura cada vez resulta mas difícil alinear los momentos magnéticos de los átomos individuales en la dirección del campo magnético, excepto a temperaturas extremadamente bajas o campos aplicados muy intensos.



Figura A.1. Paramagnetismo

Diamagnetismo

El diamagnetismo es un efecto universal porque se basa en la interacción entre el campo aplicado y los electrones móviles del material. El diamagnetismo queda habitualmente enmascarado por el paramagnetismo, salvo en elementos formados por átomos o iones que se disponen en "capas" electrónicas cerradas ya que en estos casos la contribución paramagnética se anula. Las características esenciales del diamagnetismo son:

- Se magnetizan débilmente en el sentido opuesto al del campo aplicado. Resulta así que aparece una fuerza de repulsión sobre el cuerpo respecto del campo aplicado.
- La intensidad de la respuesta es muy pequeña.

Ferromagnetismo

El diamagnetismo y el paramagnetismo son inducidos por un campo magnético aplicado, y la imantación permanece solo mientras se mantenga el campo, en cambio en el ferromagnetismo presentan sus momentos magnéticos alineados y por lo tanto, con pequeños campos magnéticos externos adquieren una gran magnetización. Las características esenciales son:

Se magnetizan fuertemente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado.

Resulta así que aparece una fuerza de atracción sobre el cuerpo del campo aplicado. Los elementos ferromagnéticos más importantes, desde un punto de vista industrial son; el hierro (Fe), cobalto (Co), y níquel (Ni).



Figura A.2. Ferromagnetismo

Antiferromagnetismo

Los materiales antiferromagnéticos tienen un estado natural en el cual los espines atómicos de átomos adyacentes son opuestos, de manera que el momento magnético neto es nulo.

ļ	ŧ		1	1	•		•		
T	1	۲	1	ŧ	4	۲	1	¥	
ļ		ļ	•	ţ		ţ		¥	

Figura A.3. Antiferromagnetismo

Ferrimagnetismo

En esta clase de materiales magnéticos, los átomos alternos tienen momentos magnéticos que apuntan en direcciones opuestas, aunque no todos tienen la misma magnitud, como se puede observar en la **Figura A. 4**. En consecuencia de los momentos, no se cancelan entre si, por lo que hay una intensidad residual de magnetización. A estos materiales se les llama ferrimagnéticos y son de gran importancia para la ingeniería. Como grupo, los materiales ferrimagnéticos se denominan ferritas.



Figura A.4. Ferrimagnetismo

En la **Figura A.5** se muestra, como se comportan los diferentes tipos de magnetismo con un campo aplicado ($H \neq 0$) y sin campo aplicado (H=0), observando la orientación de los espines dependiendo al tipo de material magnético.



Figura A.5. Los diferentes tipos de magnetismos, con un campo aplicado y sin el

Curva de histéresis

Los dominios son regiones de un material en la que todos sus dipolos están orientados en el mismo sentido. Cada uno de estos dominios tiene una magnetización, y llega hasta el nivel de saturación.





Los dominios están separados entre si por limites conocidos como *paredes de Bloch*, estas paredes son zonas angostas, en las cuales la dirección del momento magnético cambia gradualmente y continuamente de un dominio al siguiente. *La magnetización de saturación* (M_s), es producida cuando todos los dominios quedan correctamente orientados, siendo la máxima magnetización que el material puede alcanzar[1, 2, 3].

Al eliminar el campo, la resistencia ofrecida por las paredes de los dominios evita el nuevo crecimiento de los mismos hacia orientaciones aleatorias. Como resultado, muchos de los dominios se mantienen orientados aproximadamente en la dirección del campo original y en el material se presenta una magnetización residual conocida como *magnetización remanente* (M_r). El material actúa como un imán permanente.

Si ahora se aplica en dirección inversa, los dominios crecen alineándose en esa nueva dirección. Para obligar a los dominios a orientarse de manera aleatoria y cancelar el efecto que unos tiene sobre otros se requiere un *campo coercitivo* (H_c). Incrementos adicionales de la intensidad de campo, finalmente alinearan los dominios hacia la saturación de la dirección opuesta. Si el campo se altera continuamente, la relación magnetización Vs campo trazara un ciclo de histéresis también llamado lazo o bucle de histéresis (**Figura A.7**). El área incluida en el ciclo esta relacionada con la energía consumida durante el ciclo de variación en el campo magnético.



Figura A.7. Ciclo de histéresis, al alinearse los dipolos se llega a la magnetización de saturación (M_s), a una remanencia (M_r), y a un campo coercitivo (H_c)

El comportamiento de un material dentro de un campo magnético esta relacionado con el tamaño y la forma del ciclo de histéresis. El área incluida en el ciclo de histéresis esta relacionada con la energía consumida durante un ciclo de variación en el campo magnético. Los materiales con grandes valores de magnetización remanente (M_r), magnetización de saturación (M_s) y campo coercitivo (H_c) tienen un área apreciable encerrada dentro de sus ciclos de histéresis. Esos materiales se clasifican como *imanes duros*. El termino *duro* se refiere a sus propiedades magnéticas y no a sus propiedades mecánicas. Estos materiales presentan una magnetización permanente, la cual no es fácil de remover del material, es decir no es fácil desmagnetizar al material y tiene un ciclo de histéresis ancho y alto[1, 2, 3].

En contraste, los que tienen valores bajos de esos parámetros son *imanes suaves*. Estos materiales magnéticos son fácilmente magnetizables y desmagnetizables. Estos materiales se caracterizan por presentar dos propiedades magnéticas importantes que son: alta magnetización de saturación (M_s) y una baja coercitividad (H_c). Los ciclos de histéresis de los imanes duros y suaves se comportan, en forma cualitativa como se muestra en la **Figura A.8.**



Figura A.8. Comparación de los ciclos de histéresis de los imanes duros y suaves

Referencias bibliográficas

- [1] Smith, W. F.; *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, **1998**, Segunda ed
- [2] Jakubovics, J. P.; Magnetism and Magnetic Materials, 1987
- [3] http://es.wikipedia.org/wiki/Magnetismo

Description: Polystyrene 166H is high molecular weight general-purpose polystyrene with good flow and crystal clarity. Polystyrene 166H offers good processing characteristics while yielding parts with exceptional toughness relative to standard GPPS.

Information provided by BASF.

Physical Properties	Metric	English	Comments
Density	<u>1.04 g/cc</u>	0.0376 lb/in ³	ASTM D792
Linear Mold Shrinkage	0.003 - 0.006 cm/cm	0.003 - 0.006 in/in	ASTM D955
Melt Flow	3.6 g/10 min	3.6 g/10 min	200°C, 5 kg; ASTM D1238
Mechanical Properties			
Hardness, Rockwell M	77	77	ASTM D785
Tensile Strength at Break	<u>41 MPa</u>	5950 psi	ASTM D638
Elongation at Break	<u>2 %</u>	2 %	ASTM D638
Tensile Modulus	<u>2.41 GPa</u>	350 ksi	ASTM D638
Flexural Modulus	<u>3.05 GPa</u>	442 ksi	ASTM D790- 1
Izod Impact, Notched	<u>0.16 J/cm</u>	0.3 ft-lb/in	ASTM D256- A
Thermal Properties			
Deflection Temperature at 1.8 MPa (264 psi)	<u>80 °C</u>	176 °F	ASTM D648
Vicat Softening Point	<u>98 °C</u>	208 °F	ASTM D1525
Flammability, UL94	HB	HB	1.47 mm, All Colors
Processing Properties			
Melt Temperature	200 - 230 °C	392 - 446 °F	Extrusión
Melt Temperature	180 - 280 °C	356 - 536 °F	Molding