



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

“Síntesis y Caracterización de Nanocompuestos Magnéticos de Espuma de Poliuretano”

Presentada por:

M. C. ALMA CÁMARA HINOJOSA

Para obtener el grado de

DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesor:

Dr. Ronald F. Ziolo

Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández

Saltillo, Coah.

Febrero, 2010

CONTENIDO

1.	RESUMEN	1
2.	INTRODUCCIÓN	4
3.	ANTECEDENTES	6
3.1.	<i>Espumas de Poliuretano</i>	6
3.1.1.	Formación	6
3.1.1.1.	Método de Síntesis	7
3.1.1.2.	Reacciones Involucradas	7
3.1.1.2.1.	Reacción de Espumado	7
3.1.1.2.2.	Reacción de Gelado	8
3.1.1.2.3.	Reacciones Secundarias	9
3.1.2.	Caracterización por Espectroscopia de Infrarrojo	11
3.1.3.	Propiedades	13
3.1.3.1.	Características Estructurales	13
3.1.3.2.	Propiedades Mecánicas	14
3.2.	<i>Ferritas</i>	16
3.2.1.	Magnetita	16
3.2.2.	Otras Ferritas	17
3.2.3.	Síntesis de Partículas Magnéticas	18
3.2.4.	Caracterización de Ferritas	19
3.2.4.1.	Difracción de Rayos X	20
3.2.4.2.	Espectroscopia de Infrarrojo	22
3.2.5.	Propiedades Magnéticas	23
3.2.5.1.	Curvas de Magnetización contra Campo Aplicado	24
3.2.5.2.	Curva de Magnetización contra Temperatura	27
3.2.5.3.	Susceptibilidad AC	28
3.2.5.3.1.	Modelo de Relajación de Néel	29
3.2.5.3.2.	Modelo de Relajación de Vogel-Fulcher	31
3.3.	<i>Materiales Compuestos o Compósitos</i>	31
3.3.1.	Matrices	32
3.3.1.1.	Matrices Poliméricas	33

3.3.2.	Refuerzos o Cargas	33
3.3.3.	Clasificación de los Compósitos	34
3.3.4.	Propiedades de los Compósitos	35
3.3.5.	Compósitos de Poliuretano	35
3.3.6.	Compósitos Magnéticos de Poliuretano	36
4.	JUSTIFICACIÓN	39
5.	HIPÓTESIS	41
6.	OBJETIVO	42
6.1.	<i>Metas</i>	42
7.	PARTE EXPERIMENTAL	44
7.1.	<i>Reactivos</i>	44
7.2.	<i>Partículas Magnéticas</i>	45
7.2.1.	Magnetita Comercial	45
7.2.2.	Magnetita Sintetizada	46
7.2.2.1.	Coprecipitación Química	46
7.2.2.2.	Hidrólisis Oxidativa	46
7.2.2.3.	Complejo Hierro-Oleato	46
7.2.2.4.	Descomposición a Alta Temperatura de $Fe(acac)_3$	47
7.2.3.	Maguemita	48
7.2.3.1.	Suspensión	48
7.2.3.2.	Polvo	48
7.2.4.	Ferrita de Cobalto	49
7.2.4.1.	Coprecipitación Química	49
7.3.	<i>Nanocompósitos Magnéticos de Espuma de Poliuretano</i>	50
7.3.1.	Incorporación Manual	50
7.3.2.	Incorporación en Suspensión y en Polvo con Sonificación	50
7.3.3.	Incorporación con Sonificación	51
7.4.	<i>Técnicas de Caracterización</i>	53
7.4.1.	Difracción de Rayos X	53
7.4.2.	Espectroscopia de Infrarrojo	53
7.4.3.	Magnetometrías	53

7.4.3.1.	Magnetometría de Muestra Vibrante	53
7.4.3.2.	Magnetometría SQUID	54
7.4.3.3.	Magnetometría PPMS	54
7.4.3.3.1.	Tratamiento de Datos Experimentales	54
7.4.4.	Microscopías	55
7.4.4.1.	Microscopía Electrónica de Transmisión	55
7.4.4.2.	Microscopía Electrónica de Barrido	55
7.4.4.3.	Microscopía Estereoscópica	56
7.4.5.	Análisis Dinámico-Mecánico	56
7.4.6.	Análisis Termogravimétrico	56
8.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
8.1.	<i>Partículas Magnéticas</i>	58
8.1.1.	Propiedades Magnéticas de las Nanopartículas de Magnetita y Ferrita de Cobalto	62
8.2.	<i>Preparación de Nanocompósitos Magnéticos de Espuma de Poliuretano con Nanopartículas de Magnetita</i>	64
8.3.	<i>Partículas Magnéticas Recubiertas con Ácido Oleico</i>	69
8.3.1.	Caracterización Estructural Mediante Difracción de Rayos X	69
8.3.2.	Caracterización Química Mediante Espectroscopia de Infrarrojo	69
8.3.3.	Cuantificación de Ácido Oleico Superficial Mediante Análisis Termogravimétrico	73
8.3.4.	Determinación del Tamaño de Partícula Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión	75
8.3.5.	Caracterización Magnética	77
8.3.5.1.	Curvas de Magnetización contra Campo Aplicado	77
8.3.5.2.	Curvas de Magnetización contra Temperatura	80
8.3.5.3.	Relajación Magnética Mediante Susceptibilidad AC	82
8.3.5.3.1.	Modelo de Relajación de Néel	84
8.3.5.3.2.	Modelo de Relajación de Vogel-Fulcher	85
8.4.	<i>Preparación de Nanocompósitos Magnéticos de Espuma de Poliuretano con Nanopartículas de Magnetita Recubierta con Ácido Oleico</i>	86
8.4.1.	Caracterización Estructural Mediante Microscopía Electrónica de Barrido	88
8.4.2.	Caracterización Química Mediante Microscopía Electrónica de Barrido	92
8.4.3.	Caracterización Química Mediante Espectroscopia de Infrarrojo	96
8.4.4.	Evaluación de la Estabilidad Térmica Mediante Análisis Termogravimétrico	98
8.4.5.	Análisis Dinámico-Mecánico	101

8.4.6.	Caracterización Magnética	104
8.4.6.1.	Curvas de Magnetización contra Campo Aplicado	104
8.4.6.2.	Relajación Magnética Mediante Susceptibilidad AC	107
8.4.6.2.1.	Modelo de Relajación de Néel	109
8.4.6.2.2.	Modelo de Relajación de Vogel-Fulcher	111
9.	CONCLUSIONES	114
10.	TRABAJO A FUTURO	116
11.	ANEXO A	117
12.	ANEXO B	126
13.	ANEXO C	132
14.	ANEXO D	133
15.	PRESENTACIONES Y PUBLICACIONES	138
16.	BIBLIOGRAFÍA	143

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Primera etapa de la reacción de espumado, formación de amina.</i>	8
<i>Figura 2. Segunda etapa de la reacción de espumado, formación de urea.</i>	8
<i>Figura 3. Reacción de gelado o de entrecruzamiento, formación de uretano.</i>	8
<i>Figura 4. Reacciones secundarias del poliuretano^[16].</i>	9
<i>Figura 5. Esquema de la estructura de las espumas flexibles de poliuretano.</i>	10
<i>Figura 6. Nucleación y crecimiento de las burbujas^[16].</i>	11
<i>Figura 7. Espectro de infrarrojo de una espuma de poliuretano (poliéter polioliol)^[23].</i>	12
<i>Figura 8. Imagen de espumas de poliuretano a) flexible de celdas abiertas y b) rígida de celdas cerradas^[24].</i>	14
<i>Figura 9. Curva típica de DMA de un polímero^[25].</i>	15
<i>Figura 10. Estructura cristalina de la magnetita (Fe₃O₄).</i>	17
<i>Figura 11. Representación de la posición e intensidad relativa de los picos de difracción de los estándares de las ferritas espinelas estudiadas en este trabajo^[44, 45, 46].</i>	21
<i>Figura 12. Espectros de infrarrojo de la magnetita y maguemita^[28].</i>	23
<i>Figura 13. Espectro de infrarrojo de la ferrita de cobalto^[43].</i>	23
<i>Figura 14. Curva de magnetización de un material a) ferromagnético y b) superparamagnético^[54].</i>	24
<i>Figura 15. Variación de la coercitividad (H_c) en función del diámetro de partícula (D_p)^[53].</i>	25
<i>Figura 16. Curva ZFC-FC para partículas de γ-Fe₂O₃ con diferentes interacciones magnéticas entre partículas. Partículas obtenidas por oxidación de magnetita coloidal: 4S) añadiendo H₂SO₄ y 4N) neutralizado (pH ~8)^[58].</i>	27
<i>Figura 17. Variación térmica del componente en fase (real, χ') de las curvas de susceptibilidad AC para diferentes frecuencias aplicadas para una muestra de Fe₃O₄ de 5 nm. Recuadro: componente fuera de fase (imaginaria, χ''). Las flechas indican el aumento en la frecuencia^[62].</i>	29
<i>Figura 18. Distribución del consumo de cargas en compósitos de poliuretano^[11].</i>	36
<i>Figura 19. Difractograma de la magnetita comercial y sintetizada.</i>	59
<i>Figura 20. Difractograma de la maguemita sintetizada.</i>	60
<i>Figura 21. Difractograma de la ferrita de cobalto sintetizada.</i>	60
<i>Figura 22. Curvas de magnetización vs campo aplicado a T_{amb} de la Fe₃O₄ y la CoFe₂O₄.</i>	63
<i>Figura 23. Micrografías a 40x de la espuma pura de poliuretano [P-924 (3)] y sus nanocompósitos cargados con Fe₃O₄ sintetizada a través de (5) coprecipitación e (6) hidrólisis oxidativa.</i>	66
<i>Figura 24. Curvas termogravimétricas de la espuma de PU puro (P-924) y del nanocompósito de espuma de poliuretano con Fe₃O₄ comercial y sintetizada y CoFe₂O₄.</i>	67
<i>Figura 25. Temperatura de descomposición de las espumas de PU puro elaboradas con los polioles P-443 y P-924.</i>	68

Figura 26. Difractograma de rayos X de las nanopartículas de magnetita recubierta con ácido oleico.	69
Figura 27. Espectros de infrarrojo de la Fe ₃ O ₄ recubierta con ácido oleico.	71
Figura 28. Espectro de infrarrojo de la muestra Fe ₃ O ₄ AT-TDD y del ácido oleico.	72
Figura 29. Representación esquemática de los modos de coordinación entre un ion metálico y un carboxilato ^[103]	73
Figura 30. Termogramas y derivada de la pérdida en peso de la magnetita recubierta con ácido oleico y del ácido oleico.	74
Figura 31. Micrografía de TEM de la magnetita recubierta con ácido oleico.	76
Figura 32. Patrón de difracción de electrones de la magnetita recubierta con ácido oleico.	77
Figura 33. Micrografía de TEM de alta resolución de la magnetita recubierta con ácido oleico. Plano determinado por la medición del espaciado interplanar usando el software DigitalMicrograph 3.7.0.	77
Figura 34. Curva de M vs H de la magnetita recubierta con ácido oleico a 3 y 300 K.	78
Figura 35. Curva ZFC-FC de la magnetita recubierta con ácido oleico.	81
Figura 36. Componente en fase de la susceptibilidad AC en masa (χ'_m) en función de la temperatura y frecuencia de la magnetita recubierta con ácido oleico.	83
Figura 37. Componente fuera de fase de la susceptibilidad AC en masa (χ''_m) en función de la temperatura y frecuencia de la magnetita recubierta con ácido oleico.	84
Figura 38. Variación térmica del tiempo de relajación de la magnetita recubierta con ácido oleico en función del inverso de la temperatura.	85
Figura 39. Ajuste del modelo de Vogel-Fulcher de los picos de χ'' de la magnetita recubierta con ácido oleico.	86
Figura 40. Espuma de PU pura y nanocompuestos de espuma de PU cargados con magnetita recubierta con ácido oleico.	87
Figura 41. Imágenes de SEM de la espuma de PU y los nanocompuestos magnéticos de espuma de PU cargados con 1 y 10 % en peso de magnetita.	89
Figura 42. Histograma del diámetro de celda de la espuma pura de poliuretano y los nanocompuestos magnéticos con 1 y 10 % en peso de magnetita.	89
Figura 43. Histograma del diámetro de ventana de la espuma pura de poliuretano y los nanocompuestos magnéticos con 1 y 10 % en peso de magnetita.	91
Figura 44. Histograma de la distancia entre ventanas de la espuma pura de poliuretano y los nanocompuestos magnéticos con 1 y 10 % en peso de magnetita.	91
Figura 45. Imágenes de SEM en modo de electrones secundarios (superior) y retrodispersados (inferior) de la espuma de poliuretano pura y los nanocompuestos magnéticos de espuma de poliuretano con 1 y 10 % en peso de magnetita, a una magnificación de 150x.	93
Figura 46. EDAX de la espuma pura de poliuretano.	94

Figura 47. Mapeo de C, Sn y Fe en la espuma pura de poliuretano.	94
Figura 48. Mapeo de C y Fe del nanocompósito magnético con 10 % en peso de magnetita.....	95
Figura 49. Espectros de EDS del nanocompósito magnético con 10 % en peso de Fe_3O_4	95
Figura 50. Espectro de ATR-FTIR de la espuma pura de PU y los nanocompósitos magnéticos con 1 y 10 % en peso de magnetita.....	96
Figura 51. Esquema representativo de la estructura química que pudiera tener la espuma de poliuretano obtenida en el presente trabajo de investigación de acuerdo a las materias primas utilizadas para la elaboración del polioli P-443 (glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno).	97
Figura 52. Curvas de la derivada del peso de la espuma de PU pura y los nanocompósitos con 1 y 10 % en peso de magnetita recubierta con ácido oleico.	100
Figura 53. Curvas del módulo de almacenamiento de la espuma pura de PU y los nanocompósitos magnéticos con 1, 5 y 10 % en peso de magnetita.....	102
Figura 54. Curvas de $Tan \delta$ de la espuma pura de PU y los nanocompósitos magnéticos con 1, 5 y 10 % en peso de magnetita.....	103
Figura 55. Curvas de magnetización a temperatura ambiente de los nanocompósitos magnéticos de espuma de poliuretano.	105
Figura 56. Curvas de magnetización a 3 K de los nanocompósitos magnéticos de espuma de poliuretano. .	105
Figura 57. Dependencia lineal de la magnetización de saturación de los nanocompósitos magnéticos con respecto a la concentración de magnetita recubierta con ácido oleico.	106
Figura 58. Susceptibilidad real (recuadro) e imaginaria de los nanocompósitos magnéticos a 500 Hz.	107
Figura 59. Susceptibilidad real del nanocompósito magnético con 10 % en peso de magnetita.	108
Figura 60. Susceptibilidad imaginaria del nanocompósito magnético con 10 % en peso de magnetita.	109
Figura 61. Variación térmica del tiempo de relajación en función del inverso de la temperatura (modelo de relajación de Néel) de la magnetita recubierta con ácido oleico y los nanocompósitos magnéticos de espuma de poliuretano.	110
Figura 62. Ajuste del modelo de Vogel-Fulcher de los picos de χ'' de los nanocompósitos magnéticos de espuma de poliuretano comparado con el de las nanopartículas de magnetita.	111
Figura 63. Espectro de infrarrojo de la magnetita comercial y sintetizada.	117
Figura 64. Espectro de infrarrojo de la maguemita y ferrita de cobalto sintetizadas.	118
Figura 65. Micrografías a 40x de la espuma flexible de poliuretano [P-443 (muestra 1)] y rígida [D-241 (muestra 9)] y los nanocompósito cargado con Fe_3O_4 comercial modificada superficialmente con silano (muestra 2 y 10, respectivamente).	119
Figura 66. Micrografías a 40x de la espuma pura de poliuretano [P-924 (muestra 3)] y los nanocompósitos cargados con Fe_3O_4 comercial (muestra 4), $\gamma-Fe_3O_4$ polvo (muestra 7) y $CoFe_2O_4$ coprecipitación (muestra 8).	120

Figura 67. Micrografías a 40x de la espuma pura de poliuretano [P-975 (muestra 11)] y los nanocompuestos cargados con Fe_3O_4 comercial (muestra 12), Fe_3O_4 coprecipitación (muestra 13), Fe_3O_4 hidrólisis (muestra 14), $\gamma-Fe_3O_4$ polvo (muestra 15) y $CoFe_2O_4$ coprecipitación (muestra 16).....	121
Figura 68. Curvas termogravimétricas de la espuma de PU puro (PUf-443) y del nanocompuesto de espuma de poliuretano con magnetita comercial modificada superficialmente.....	122
Figura 69. Curvas termogravimétricas de la espuma de PU puro (PUf-924) y del nanocompuesto de espuma de poliuretano con Fe_3O_4 comercial y sintetizada y $CoFe_2O_4$	123
Figura 70. Curvas termogravimétricas de la espuma de PU puro (PUr-241) y del nanocompuesto de espuma de poliuretano con magnetita comercial modificada superficialmente.....	124
Figura 71. Curvas termogravimétricas de la espuma de PU puro (PUr-975) y de los nanocompuestos de espuma de poliuretano con Fe_3O_4 comercial y sintetizada y $CoFe_2O_4$	125
Figura 72. Análisis termogravimétrico de la magnetita sintetizada por descomposición a alta temperatura de $Fe(acac)_3$	126
Figura 73. Imágenes de TEM de la magnetita sintetizada.....	127
Figura 74. Curva de M vs H a 300 K de la magnetita sintetizada.....	128
Figura 75. Curva ZFC-FC de la magnetita sintetizada por descomposición de $Fe(acac)_3$	129
Figura 76. Micrografías a 40x de la espuma pura de poliuretano (PU) y sus nanocompuestos con partículas de Fe_3O_4 sintetizada a partir de la descomposición a alta temperatura del $[Fe(acac)_3]$ utilizando 1,2-hexadecanodiol dispersas en tolueno (PU-T) y keroseno (PU-K).....	130
Figura 77. Micrografías a 100x de los nanocompuestos con partículas de Fe_3O_4 sintetizada a partir de la descomposición a alta temperatura del $[Fe(acac)_3]$ utilizando 1,2-hexadecanodiol dispersas en tolueno (PU-T) y keroseno (PU-K).....	130
Figura 78. Micrografías a 20x de la espuma pura de poliuretano (PU-443) y sus nanocompuestos con partículas de Fe_3O_4 sintetizada a partir de la descomposición a alta temperatura del $[Fe(acac)_3]$ utilizando 1,2-hexadecanodiol dispersas con 5 (NC-443-5) y 10 min (NC-443-10) de sonificación.....	131
Figura 79. Susceptibilidad real del nanocompuesto magnético con 1 % en peso de Fe_3O_4	133
Figura 80. Susceptibilidad imaginaria del nanocompuesto magnético con 1 % en peso de Fe_3O_4	134
Figura 81. Susceptibilidad real del nanocompuesto magnético con 3 % en peso de Fe_3O_4	134
Figura 82. Susceptibilidad imaginaria del nanocompuesto magnético con 3 % en peso de Fe_3O_4	135
Figura 83. Susceptibilidad real del nanocompuesto magnético con 5 % en peso de Fe_3O_4	135
Figura 84. Susceptibilidad imaginaria del nanocompuesto magnético con 5 % en peso de Fe_3O_4	136
Figura 85. Susceptibilidad real del nanocompuesto magnético con 7.5 % en peso de Fe_3O_4	136
Figura 86. Susceptibilidad imaginaria del nanocompuesto magnético con 7.5 % en peso de Fe_3O_4	137

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales bandas de absorción de infrarrojo del poliuretano ^[22, 23]	12
Tabla 2. Propiedades de las espinelas inversas ferrimagnéticas ^[26, 27, 28, 29, 30]	16
Tabla 3. Criterios de diagnóstico para minerales de óxido de hierro ^[26, 28, 43]	20
Tabla 4. Matrices comúnmente usadas en compósitos ^[71]	32
Tabla 5. Cargas utilizadas en compósitos de poliuretano ^[11]	36
Tabla 6. Reactivos utilizados en el desarrollo del presente trabajo.....	44
Tabla 7. Identificación de las nanopartículas magnéticas utilizadas en el presente trabajo.	49
Tabla 8. Propiedades físicas de los poliéter polioles.....	50
Tabla 9. Identificación de los nanocompósitos magnéticos utilizados en el presente trabajo.	52
Tabla 10. Tamaño de las partículas utilizadas en el presente trabajo y por otros autores calculado por XRD. 62	
Tabla 11. Resultados de M_s y H_c obtenidos por otros autores.....	79
Tabla 12. Tiempos de reacción de la espuma pura de PU y los nanocompósitos magnéticos de espuma de PU.	87
Tabla 13. Dimensiones estructurales de la espuma pura de PU y los nanocompósitos magnéticos con 1 y 10 % en peso de magnetita.	92
Tabla 14. Etapas de descomposición de la espuma pura de PU y los nanocompósitos magnéticos de espuma de PU con 1 y 10 % en peso de magnetita.....	101
Tabla 15. Valores de τ_o obtenidos a partir del modelo de Néel para las nanopartículas de Fe_3O_4 y los nanocompósitos magnéticos de espuma de poliuretano.	110
Tabla 16. Valores de T_o obtenidos a partir del modelo de Vogel-Fulcher para los nanocompósitos magnéticos de espuma de poliuretano.....	112

1. RESUMEN

En este trabajo se reporta la elaboración de nanocompuestos magnéticos a partir de espumas de poliuretano, por medio del método de *one-shot*, cargadas *in-situ* con nanopartículas de óxidos de hierro, obtenidas a partir de diversos métodos de síntesis. Diferentes técnicas de caracterización; tales como: difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo, magnetometría, microscopía electrónica, análisis termogravimétrico, análisis dinámico-mecánico, entre otras; fueron utilizadas para llevar a cabo la evaluación de las propiedades de las nanopartículas y los nanocompuestos.

Partículas magnéticas de magnetita (sintetizada por coprecipitación química e hidrólisis oxidativa y comercial con y sin modificación superficial con silano), maguemitita (obtenida a partir de magnetita sintetizada por coprecipitación química) y ferrita de cobalto (sintetizada por coprecipitación química) fueron utilizadas para la elaboración de los nanocompuestos. La estabilidad térmica de las espumas de poliuretano mejoró con la incorporación de las nanopartículas, obteniéndose los mejores resultados con las partículas de magnetita obtenida por coprecipitación química e hidrólisis oxidativa. Sin embargo, el uso de estas partículas en el polioli provocó que no se lograra la obtención de poros bien definidos interconectados entre ellos que caracteriza a las espumas flexibles de poliuretano. Por este motivo, se sintetizaron partículas de magnetita a través de un complejo hierro-oleato y por la descomposición a alta temperatura de acetilacetonato de hierro $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ utilizando 1,2-hexadecanodiol o 1,2-tetradecanodiol, como agentes reductores. De acuerdo a los resultados obtenidos por espectroscopia de infrarrojo, en las partículas obtenidas con el complejo hierro-oleato y 1,2-hexadecanodiol se observó una segunda fase adicional a la magnetita; mientras que en las sintetizadas con 1,2-tetradecanodiol se obtuvo una fase magnética pura correspondiente a magnetita. Debido a esto, estas últimas partículas fueron utilizadas para la elaboración de los nanocompuestos magnéticos de espumas de poliuretano.

La síntesis por descomposición a alta temperatura de acetilacetonato de hierro $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ utilizando 1,2-tetradecanodiol, llevó a la obtención de partículas de magnetita recubiertas

con ácido oleico. Dichas partículas, con un tamaño de 6.7 nm y uniformes en tamaño y morfología, presentaron una magnetización de saturación de 73 emu/g de Fe_3O_4 y un comportamiento consistente con el superparamagnetismo a temperatura ambiente. Por otra parte, con estas partículas, se elaboraron nanocompuestos magnéticos de espuma de poliuretano con concentraciones de 1 al 10 % en peso de magnetita. Los nanocompuestos magnéticos tuvieron una mayor estabilidad térmica que la espuma pura de poliuretano, la cual fue función de la concentración de magnetita presente en el compuesto, siendo mayor a concentraciones más altas de magnetita. En cuanto a las propiedades mecánicas de los nanocompuestos, el módulo de almacenamiento aumentó un 29 %, cuando se agregó 1 % en peso de magnetita a los nanocompuestos con respecto al de la espuma pura. Sin embargo, al utilizar concentraciones más altas de magnetita el módulo de almacenamiento de los nanocompuestos fue menor al presentado por la espuma pura de poliuretano. Probablemente, la disminución en el peso molecular se debe a la presencia de agua en las nanopartícula, la cual reacciona con el isocianato disminuyendo la cantidad disponible de isocianato para reaccionar con el polioliol. Además, la temperatura de transición vítrea (T_g) aumentó de $-29\text{ }^\circ\text{C}$ (espuma de PU puro) hasta $-14.8\text{ }^\circ\text{C}$ (10 % en peso de magnetita) debido a la interacción entre el poliuretano y las nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico. La magnetización de saturación de los nanocompuestos dependió directamente de la concentración de magnetita y éstos presentaron el comportamiento superparamagnético típico de las nanopartículas.

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

El poliuretano es hoy en día uno de los materiales poliméricos más versátiles, debido a la amplia diversidad de poliols e isocianatos disponibles para su elaboración, lo cual lleva a la obtención de productos muy variados que van desde elastómeros sólidos (1220 kg/m^3)^[1] hasta espumas de baja densidad (6 kg/m^3)^[1] y de flexibles a rígidos. Sus usos prácticamente abarcan todos los campos de aplicación de los materiales poliméricos, tales como adhesivos, recubrimientos, elastómeros, espumas, selladores, entre otros. En el área de los materiales compuestos o compósitos basados en poliuretano existe una diversidad de cargas, como: carbonatos, fibra de vidrio, silicatos, alúmina, etc.; con el fin de reducir costos, mejorar propiedades mecánicas, estabilidad térmica y/o la abrasión de éstos. Por otra parte, entre los diferentes tipos de óxidos de hierro, la magnetita presenta propiedades interesantes ya que en su estructura cúbica tipo espinela inversa están presentes cationes de hierro en dos estados de valencia, Fe^{2+} y Fe^{3+} ^[2], lo que lleva a que dentro de los óxidos de hierro sea el material con las propiedades magnéticas más altas. Las partículas de magnetita han sido ampliamente estudiadas debido a las propiedades magnéticas, baja toxicidad y estabilidad que presentan, lo cual les da un gran potencial para su uso en diversas aplicaciones; como biomedicina, absorbedores electromagnéticos y de microondas, medios de grabación magnéticos, entre otros^[3, 4, 5, 6]. Uno de los beneficios de usar partículas magnéticas con tamaño nanométrico como carga, es que estas nanopartículas muestran propiedades magnéticas, eléctricas, químicas y ópticas muy interesantes que cambian drásticamente con el tamaño^[7] y que no pueden ser logradas por partículas de tamaño micrométrico^[8]. Tanto los poliuretanos como las partículas magnéticas son ampliamente utilizados en diversas aplicaciones para la elaboración de compósitos, en conjunto son usados principalmente para la elaboración de medios de grabación en donde el poliuretano se utiliza más como un aglutinante que como matriz^[9]. A pesar de lo antes mencionado son pocos los trabajos realizados a la fecha que involucren la incorporación de partículas magnéticas en matrices de poliuretano espumado.

ANTECEDENTES

3. ANTECEDENTES

La tecnología de los poliuretanos ha avanzado significativamente debido a la incorporación de nuevas moléculas y aditivos, así como el uso de nuevos equipos de procesamiento o mejoras en los ya existentes. Estos desarrollos han permitido mejorar las formulaciones existentes y, también, pueden permitir el desarrollo de nuevos materiales con propiedades específicas y aplicaciones variadas^[10].

3.1. *Espumas de Poliuretano*

Los poliuretanos son una vasta clase de materiales poliméricos, utilizados en una extensa variedad de aplicaciones, tales como recubrimientos, elastómeros, espumas, adhesivos, entre otros, que cuentan con una amplia gama de propiedades. Los productos en esta familia son complejos y pueden contener varios tipos diferentes de enlaces, tienen en común el grupo uretano, formado a través de la reacción exotérmica entre diisocianatos y polioles. Una de las mayores aplicaciones del poliuretano es en el área de las espumas flexibles, las cuales poseen una resistencia limitada a la carga. Su deformación es reversible y su estructura se basa en celdas abiertas, haciéndolas permeables al aire. Se clasifican de acuerdo al polioliol del que se forman en: espumas de poliéter y espumas de poliéster. Las espumas de poliéter son las más importantes de las espumas de poliuretano. Se forman a partir de polioles bi- o trifuncionales, poseen baja dureza, son flexibles y elásticas; y, generalmente, pueden usarse a temperaturas de trabajo de -40 a 80 °C. Actualmente, más del 80 % de las espumas flexibles de poliuretano son fabricadas con poliéter polioles debido a su resiliencia y durabilidad^[10, 11, 12, 13, 14].

3.1.1. *Formación*

La formación de las espumas flexibles de poliuretano se basa primordialmente en dos reacciones básicas: espumado y gelado; y son producidas principalmente por el método de *one-shot*. Se requiere un delicado balance entre estas dos reacciones para lograr la formación de una espuma estable de celdas abiertas (característica de las espumas flexibles) con buenas propiedades físicas.

3.1.1.1. Método de Síntesis

Existen algunos procesos que se llevan a cabo sin el uso de solventes, los cuales generalmente son muy rápidos, especialmente en presencia de catalizadores. Las espumas de poliuretano son producidas típicamente por el proceso *one-shot* a través del mezclado directo de los reactivos y de la adición simultánea de agentes de espumado, catalizadores, estabilizadores de espuma, retardantes de flama y otros aditivos. La reacción es muy exotérmica y, dependiendo de los catalizadores utilizados, se completa entre 2 y 30 minutos^[14]. Sin embargo, las propiedades finales de las espumas, usualmente se alcanzan después de 24 a 48 horas. Este tiempo puede ser reducido a algunas horas por medio de un post-curado que comúnmente se realiza a 100 °C. La producción de espumas de poliuretano flexibles por el proceso *one-shot* es técnica y económicamente la más importante. Las reacciones llevadas a cabo por el proceso de *one-shot* requieren que las reactividades de los diferentes compuestos (poliol, agua, etc.) con el isocianato sean aproximadamente las mismas^[14].

3.1.1.2. Reacciones Involucradas

Como se mencionó anteriormente, las reacciones que se llevan a cabo durante la formación de las espumas flexibles de poliuretano, son las reacciones de espumado y gelado. La reacción de espumado que se lleva a cabo entre el isocianato y el agua, es de gran importancia en la fabricación de espumas de poliuretano; debido a que, la difusión del dióxido de carbono, provoca la expansión de la espuma. Por otra parte, la reacción entre el isocianato y el poliol produce la reacción de gelado, por medio de la cual se forma la estructura de poliuretano.

3.1.1.2.1. Reacción de Espumado

La reacción de espumado del poliuretano se lleva a cabo en dos etapas. La primera etapa (Figura 1) involucra la reacción entre un grupo isocianato (-NCO) y el agua que produce ácido carbámico térmicamente inestable, el cual se descompone para producir grupos amina (-NH₂), dióxido de carbono (CO₂) y calor. En la segunda etapa (Figura 2), el recién formado grupo amina reacciona con otro grupo isocianato para obtener una urea

disustituida y calor adicional. El calor total generado junto con el CO₂ liberado en la primera etapa sirven como fuentes de espumado de la mezcla.

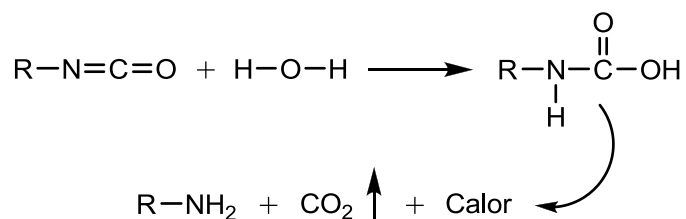


Figura 1. Primera etapa de la reacción de espumado, formación de amina.

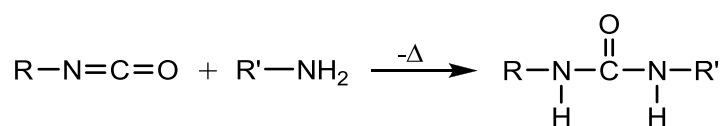


Figura 2. Segunda etapa de la reacción de espumado, formación de urea.

Debido a que típicamente se utilizan isocianatos difuncionales, la segunda etapa de la reacción de espumado funciona como extendedor de cadena para formar segmentos rígidos lineales. Sin embargo, es importante señalar que este esquema de reacción puede producir puntos de entrecruzamiento covalentes cuando se adicionan moléculas con funcionalidades mayores a dos^[15].

3.1.1.2.2. Reacción de Gelado

La reacción de gelado involucra la reacción de un grupo isocianato con un grupo hidroxilo (-OH) para producir un grupo uretano, como se muestra en la Figura 3. Debido a que las espumas de poliuretano usualmente utilizan reactivos polifuncionales (típicamente isocianatos difuncionales y polioles trifuncionales), esta reacción lleva a la formación de polímeros entrecruzados.

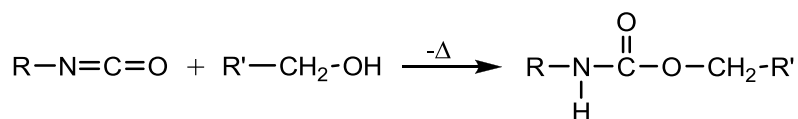


Figura 3. Reacción de gelado o de entrecruzamiento, formación de uretano.

3.1.1.2.3. Reacciones Secundarias

En la química del poliuretano existen reacciones secundarias (Figura 4) que afectan las propiedades del producto final, que involucran la formación de grupos biuret y alofanato, los cuales llevan a la formación de puntos de entrecruzamiento covalentes. Los primeros son formados a partir de la reacción de un átomo de hidrógeno de la urea disustituida con un grupo isocianato para formar un grupo biuret (Figura 4a). La reacción de un grupo uretano con un grupo isocianato para formar un grupo alofanato (Figura 4b) es otra manera posible para entrecruzar el polímero, aunque generalmente esta reacción no es favorecida en las condiciones usadas en la producción de espumas flexibles^[15, 16].

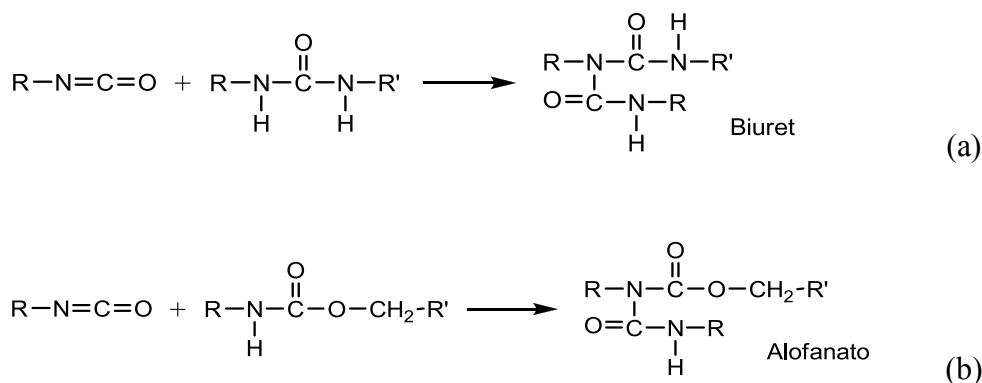


Figura 4. Reacciones secundarias del poliuretano^[16].

Como se mencionó anteriormente, el isocianato reacciona con el poliol para formar la matriz de poliuretano. Al mismo tiempo, el dióxido de carbono formado por la reacción del agua con el isocianato expande la matriz polimérica. El volumen de CO₂ es controlado por la cantidad de agua (agente de espumado) utilizada en la formulación. El comportamiento químico y físico-químico, así como la morfología de las espumas son alterados por diferentes factores que afectan las reacciones de espumado y gelado^[16]; como pueden ser: funcionalidad y concentración de los reactivos utilizados, temperatura de reacción, tipo, estructura y peso molecular del poliol e isocianato, entre otros. Además, el peso molecular del poliuretano depende de la relación [NCO]/[OH], el grado de conversión con respecto al isocianato, las reacciones secundarias, la concentración de catalizador, la temperatura de reacción, etc^[17, 18]. Algunos estudios indican que las propiedades de soporte de carga, tensión a la ruptura, resistencia al rasgado y módulo de compresión aumentan como

consecuencia de una mayor cantidad de grupos urea (segmentos rígidos) y puentes de hidrógeno cuando se incrementa la cantidad de agua en la formulación. De esta manera, se disminuye la cantidad de isocianato disponible para reaccionar con el polioliol, provocando que se formen cadenas con menor peso molecular^[16]. Además, la incorporación de cargas en las formulaciones de poliuretano provoca una disminución del tamaño de poro de espuma^[19]. Otro factor que altera la formación de las espumas de poliuretano es la concentración de: surfactante, catalizador y agente de espumado; así como la presencia y concentración de agentes de nucleación^[20, 21].

Es importante hacer notar que las reacciones de espumado y gelado descritas anteriormente ocurren simultáneamente y, por lo tanto, es crítico controlar sus velocidades de reacción (por medio de catalizadores) para obtener una espuma con estructura celular estable y buenas propiedades físicas. Si la reacción de espumado es demasiado rápida resultará en el colapso de la espuma, mientras que si la reacción de gelado es demasiado rápida las celdas de la espuma no se abrirán^[15]. La Figura 5 muestra un esquema de la estructura final de las espumas flexibles de poliuretano en donde se pueden observar los puentes de hidrógeno que se generan en los grupos urea y uretano, los cuales pueden ser corroborados a través de la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de reflectancia total atenuada (ATR), así como la formación de los diferentes grupos reactivos característicos del poliuretano. Por otra parte, la Figura 6 muestra la nucleación y crecimiento de las burbujas que se llevan a cabo durante la producción de las espumas de poliuretano, ambos mecanismos son similares para espumas flexibles y rígidas^[14, 16].

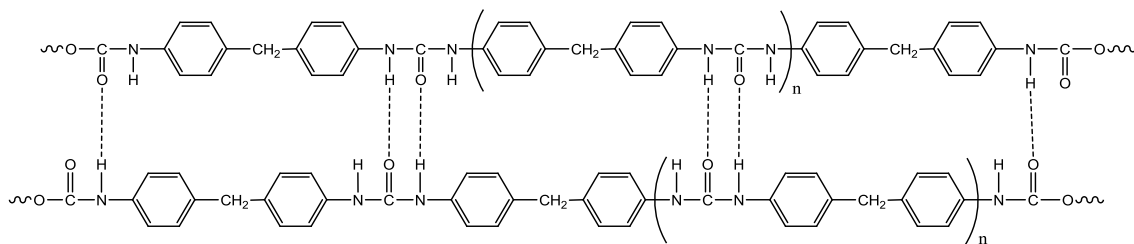
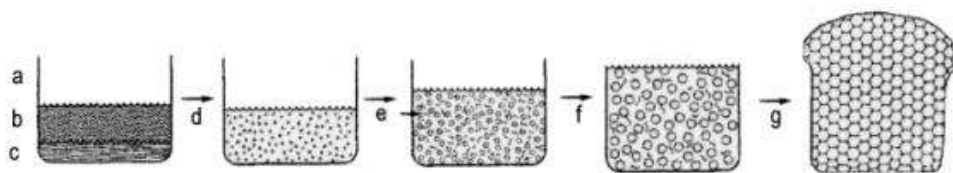


Figura 5. Esquema de la estructura de las espumas flexibles de poliuretano.



- a) aire; b) poliol; c) isocianato; d) mezclado; e) generación de burbujas por el CO₂; f) crecimiento de las burbujas; g) espuma de poliuretano.

Figura 6. Nucleación y crecimiento de las burbujas^[16].

3.1.2. Caracterización por Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo (FTIR) con reflectancia total atenuada (ATR) ha sido exitosamente utilizada para el estudio de las reacciones del poliuretano y es particularmente útil para analizar la presencia de isocianato residual en el poliuretano, debido a que afecta su proceso de curado. El consumo parcial o total de grupos isocianato libres se puede monitorear a través de la disminución o desaparición de la banda de absorción a 2275 cm⁻¹ (estiramiento -NCO) y la formación de los grupos uretano y urea por medio de la aparición de las bandas a 1730, 1710 y 1640 cm⁻¹ correspondientes al estiramiento C=O^[22]. En la Tabla 1 se muestran las bandas principales de absorción del poliuretano y en la Figura 7 se muestra el espectro de infrarrojo de una espuma de poliuretano elaborada a partir de un poliéter poliol.

Tabla 1. Principales bandas de absorción de infrarrojo del poliuretano^[22, 23].

Número de onda (cm ⁻¹)	
3445	Estiramiento N-H
3320 - 3305	Estiramiento N-H (puente de H)
2940	Estiramiento asimétrico C-H
2860	Estiramiento simétrico C-H
2275	Estiramiento -NCO (libre)
1730	Estiramiento C=O (uretano)
1710 - 1705	Estiramiento C=O (uretano con puente de H)
1645 - 1635	Estiramiento C=O (urea carbonil con puente de H)
1570 - 1515	Flexión en plano -NH-
1400	Vibraciones -NCO
1100	Estiramiento C-O

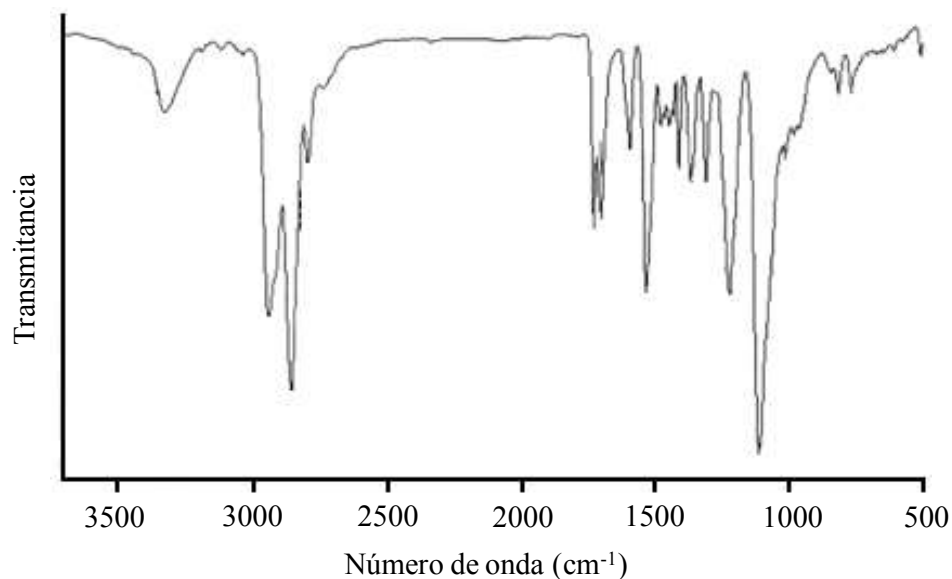


Figura 7. Espectro de infrarrojo de una espuma de poliuretano (poliéter polioliol)^[23].

3.1.3. Propiedades

Como se mencionó anteriormente, los poliuretanos pueden ser fabricados con una gran variedad de grados, con densidades que van desde los 6 kg/m^3 ^[1] a los 1220 kg/m^3 ^[1] y desde flexibles a rígidos. Las espumas de poliuretano poseen propiedades y características estructurales importantes, tales como densidad, porosidad, morfología de celda, celdas abiertas (espumas flexibles) o cerradas (espumas rígidas), así como la conectividad entre éstas^[24]. El tamaño y la homogeneidad de las celdas tienen un efecto importante sobre las propiedades físicas de la espuma^[16]. Dentro de las propiedades físicas más importantes de las espumas de poliuretano, se encuentran las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y acústicas^[24]. Las propiedades de las espumas están relacionadas a su estructura y a las propiedades de los materiales a partir de los cuales fueron fabricadas. En general, la dureza de la espuma puede variar hasta un 15 % con el tamaño de la celda, aumentando con el crecimiento de las celdas. Este efecto es aproximadamente lineal para las espumas con celdas uniformes. Además, el tamaño de celda también influye en la ruptura y elongación del material, presentando mejores valores las espumas con celdas pequeñas. Por otra parte, la estructura molecular de los poliuretanos puede variar desde polímeros rígidos reticulados, hasta elastómeros de cadenas lineales y flexibles. Las espumas flexibles poseen estructuras segmentadas constituidas de largas cadenas flexibles (provenientes del polioliol) unidas por segmentos aromáticos rígidos de poliuretano y poliurea. Los segmentos rígidos, especialmente los de poliurea forman uniones secundarias fuertes y tienden a aglomerarse en dominios. Las características de los poliuretanos dependen grandemente de los puentes de hidrógeno, entre los grupos polares de la cadena polimérica, principalmente entre los grupos N-H y los carbonilos presentes en las estructuras de urea y uretano^[16].

3.1.3.1. Características Estructurales

La característica estructural más importante de un sólido celular es su *densidad relativa*, ρ^*/ρ_s . La fracción de espacio del poro en la espuma se denomina *porosidad*, la cual es simplemente $(1 - \rho^*/\rho_s)$ ^[24]. El *tamaño de celda*, como se mencionó anteriormente, influye sobre las propiedades físicas de la espuma^[16]. De la misma manera, la *forma de la celda* es importante; cuando las celdas son equiaxiales las propiedades son isotrópicas, pero cuando las celdas están ligeramente elongadas o aplanadas las propiedades presentan un

comportamiento anisotrópico. También hay distinciones topológicas importantes. La primera es aquella entre celdas bidimensionales (en las cuales las paredes de la celda tienen un generador común, como en un *panal*) y las celdas tridimensionales, en las cuales las paredes de la celda tienen orientaciones al azar en el espacio (como en una *espuma*). En tres dimensiones existen también diferencias entre las celdas que son *cerradas* (esto es, cada celda está sellada de sus vecinas por membranas) y las que son *abiertas* (las celdas están interconectadas), ver Figura 8. Detalles topológicos sutiles -la *conectividad* de las orillas y caras de la celda, por ejemplo- pueden parecer menos importantes, pero también tienen un efecto profundo en las propiedades mecánicas^[24].

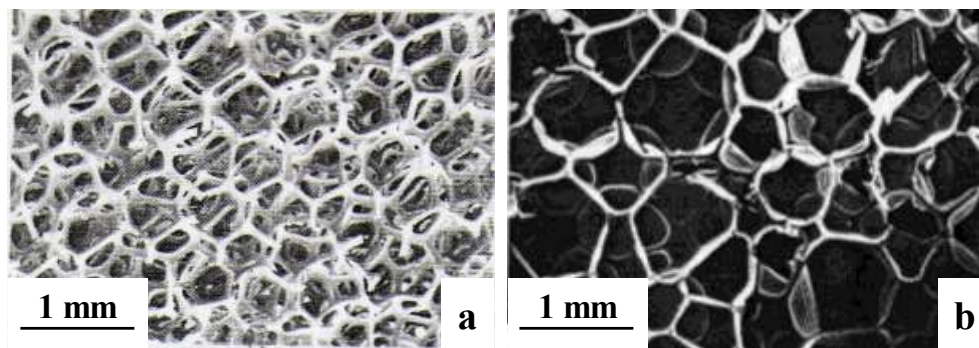


Figura 8. Imagen de espumas de poliuretano a) flexible de celdas abiertas y b) rígida de celdas cerradas^[24].

3.1.3.2. Propiedades Mecánicas

Adicionalmente a lo expuesto anteriormente, las propiedades mecánicas de las espumas dependen del material del cual están fabricadas y de la presencia de un fluido (gas o líquido) dentro de las celdas. Cuando una espuma de celdas abiertas se comprime, el fluido que contienen sus celdas, es expulsado; el esfuerzo adicional requerido para forzar al fluido a pasar a través de las celdas interconectadas de la espuma y salir de ésta, aumenta la deformación y depende fuertemente del tamaño de las celdas^[24].

En el análisis dinámico-mecánico (DMA), en general, a medida que la temperatura se va incrementando desde una temperatura muy baja, a la cual las moléculas están fuertemente comprimidas, se pasa a través de varias transiciones del estado sólido (Figura 9). Cuando el material se calienta y expande, el volumen libre (espacio que tiene una molécula o

segmento de cadena para moverse) de éste aumenta provocando movimientos localizados de enlaces (flexión y estiramiento) y movimientos de cadenas laterales, este fenómeno es conocido como la transición gamma, T_γ . A medida que se sigue aumentando la temperatura y, por lo tanto el volumen libre del material, se alcanza la transición beta, T_β ; en la cual, las cadenas laterales completas y las cadenas cortas empiezan a tener suficiente espacio para moverse y el material empieza a desarrollar cierta tenacidad. Al seguir calentando la muestra, se alcanza la transición vítrea, T_g , en la cual las cadenas en las regiones amorfas empiezan a presentar movimientos a gran escala. Una descripción clásica de esta región es que las regiones amorfas empiezan a fundir (se reblandecen). Si se continua incrementando la temperatura, aparecen las transiciones alfa estrella, T_α^* , y líquido-líquido, T_{ll} . La primera ocurre en polímeros cristalinos y semicristalinos y se debe al deslizamiento ocurrido entre los cristales. La segunda es un movimiento de segmentos coordinados en la fase amorfa y se relaciona a la disminución de la viscosidad del material. Finalmente, se alcanza la temperatura de fusión, T_m , a la cual ocurren deslizamientos de cadena a gran escala y el material fluye. Para los materiales termofijos, después de la T_g no se presenta otra transición, el material empieza a quemarse y degradarse debido a que el entrecruzamiento impide que las cadenas se deslicen unas sobre otras^[25].

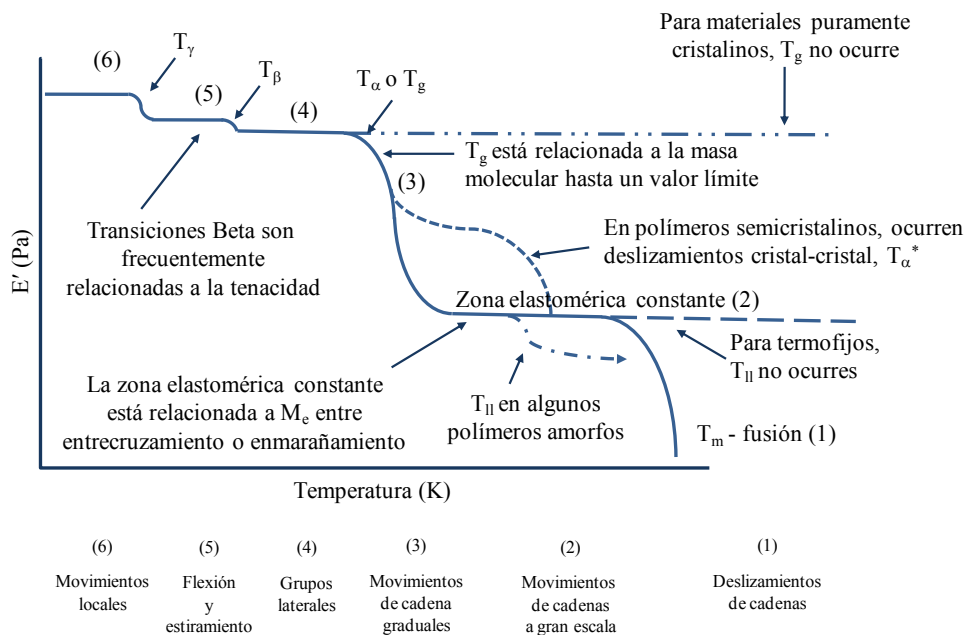


Figura 9. Curva típica de DMA de un polímero^[25].

3.2. Ferritas

La fórmula química general de las ferritas que tienen una estructura espinela es MFe_2O_4 , donde M es el ion metálico divalente. Para la mayoría de las ferritas, M es usualmente un metal de transición tal como Mn, Fe, Co, Ni o Cu o Zn, Mg o Cd^[26]. Entre las ferritas espinelas más importantes se encuentran la magnetita (Fe_3O_4), la maguemita ($\gamma-Fe_2O_3$) y la ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$). Las propiedades de estos tres materiales ferrimagnéticos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de las espinelas inversas ferrimagnéticas^[26, 27, 28, 29, 30].

	Magnetita	Maguemita	Ferrita de Cobalto
Fórmula química	Fe_3O_4	$\gamma-Fe_2O_3$	$CoFe_2O_4$
Sistema cristalino	cúbico	cúbico o tetragonal	cúbico
Dimensiones de celda (nm)	a = 0.839	a = 0.834 o a = 0.8338 c = 2.5014	a = 0.838
Densidad (g/cm^3)	5.18	4.87	5.29
Color	negro	café rojizo	negro
Tipo de magnetismo	ferrimagnético	ferrimagnético	ferrimagnético
Magnetización de saturación, M_s , (emu/g) a 298 K	92	80	80
Constante de Anisotropía, K_{eff} , (J/m^3)	$10^4 - 10^5$	10^5	$1.8 \times 10^5 - 3 \times 10^5$

3.2.1. Magnetita

La *magnetita* (Fe_3O_4) es una de las ferritas espinelas más importantes en la actualidad, posee una estructura cúbica del tipo espinela inversa con un parámetro de red de $a = 0.839$ nm (dimensión de la celda), se caracteriza por su color negro y su comportamiento ferrimagnético. La magnetita difiere de la mayoría de los otros óxidos de hierro, debido a que contiene hierro divalente y trivalente, distribuido en sitios tetraédricos y octaédricos, en

su estructura. Su fórmula es $Y[XY]O_4$ donde $X = Fe^{2+}$ y $Y = Fe^{3+}$; $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$. La mitad de los iones Fe^{3+} ocupan los sitios tetraédricos (X) y la mitad restante del Fe^{3+} y todos los Fe^{2+} ocupan los sitios octaédricos (Y)^[31] (Figura 10), de aquí a que sea una espinela inversa. En las espinelas normales XY_2O_4 , como el $MgAl_2O_4$, los sitios tetraédricos (X) son ocupados por los iones divalentes y los sitios octaédricos (Y) por los iones trivalentes^[32].

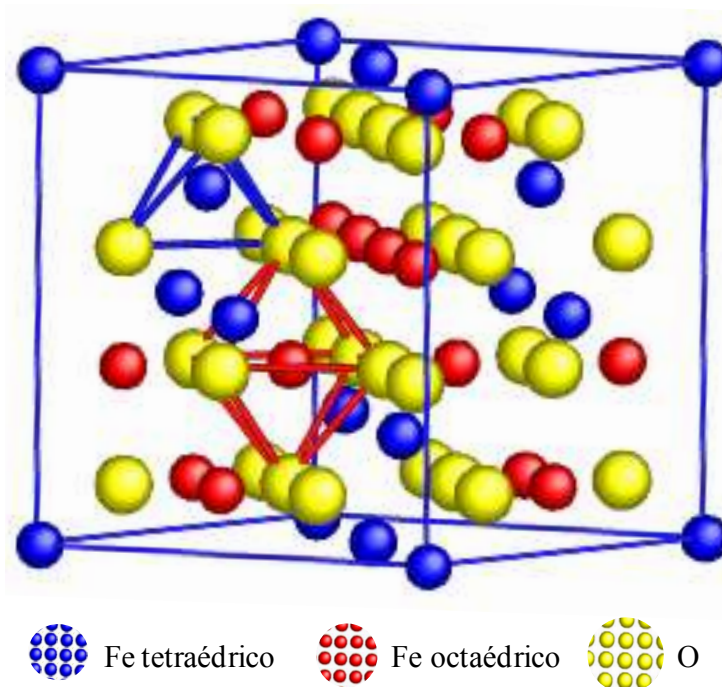


Figura 10. Estructura cristalina de la magnetita (Fe_3O_4).

3.2.2. Otras Ferritas

La *maguemitita* es un material ferrimagnético color café rojizo, isoestructural con la magnetita, pero con sitios deficientes de cationes. Es un material magnético tecnológicamente muy importante, debido a que es la base de la industria de grabación magnética. Se encuentra en suelos como un producto de la exposición de la magnetita a la intemperie y como el producto del calentamiento de otros óxidos de hierro. La maguemitita es un importante pigmento magnético^[28, 33]. La maguemitita puede ser considerada una magnetita deficiente de iones Fe^{2+} con la fórmula $(Fe_8^{3+})_X[Fe_{40/3}^{3+}\square_{8/3}]_YO_{32}$, donde \square representa una vacancia, X representa los sitios tetraédricos y Y los octaédricos^[34].

La *ferrita de cobalto* con estructura espinela y comportamiento ferrimagnético es de especial interés debido a su alta anisotropía magnetocristalina cúbica, alta coercitividad y moderada magnetización de saturación^[29, 35]. En la ferrita de cobalto, los sitios octaédricos (Y) son ocupados por iones Co^{2+} y la mitad de los iones Fe^{3+} ; mientras que los sitios tetraédricos (X) son ocupados por la otra mitad de los iones Fe^{3+} ^[36].

3.2.3. Síntesis de Partículas Magnéticas

Muchas de las primeras síntesis de nanopartículas fueron realizadas por la coprecipitación química de productos solubles a partir de soluciones acuosas, seguida por la descomposición térmica de estos productos a óxidos. En las reacciones de coprecipitación se llevan a cabo simultáneamente los procesos de nucleación, crecimiento, y/o aglomeración. Este tipo de reacción presenta las siguientes características: 1) los productos de las reacciones de precipitación son, generalmente, especies solubles formadas bajo condiciones de alta supersaturación; 2) tales condiciones hacen que la nucleación sea un paso importante del proceso de precipitación y que se forme un gran número de partículas pequeñas; 3) procesos secundarios, como la maduración de Ostwald (*Ostwald ripening*) y la aglomeración, afectan dramáticamente el tamaño, morfología y propiedades de los productos; y 4) las condiciones de supersaturación, necesarias para inducir la precipitación, son el resultado de una reacción química. Por este motivo, cualquier condición de reacción que influya en el proceso de mezclado, como la velocidad de adición de los reactivos y la velocidad de agitación, debe ser considerada relevante por su efecto en el tamaño y morfología de las partículas obtenidas y la distribución de tamaños de partícula^[37]. La desventaja de que los procesos de nucleación y crecimiento se lleven a cabo simultáneamente es que se obtienen distribuciones de tamaños de partícula amplias^[5].

Recientemente, nanopartículas de tamaño uniforme han sido preparadas a través de reacciones homogéneas de precipitación, un procedimiento que involucra la separación de los procesos de nucleación y crecimiento. En una precipitación homogénea, una repentina nucleación ocurre cuando la concentración de las especies alcanza una supersaturación crítica. Entonces, los núcleos crecen uniformemente por la difusión de los solutos desde la solución hacia la superficie de éstos, hasta que se alcanza el tamaño final^[38]. La clave para

lograr tamaños uniformes de partícula es separar las etapas de nucleación (~ 200 °C x 2 h) y crecimiento (> 250 °C) y evitar la nucleación durante el periodo de crecimiento de las partículas, ya que si se realiza un calentamiento directo de la mezcla se producen partículas con distribuciones de tamaños de partícula amplias^[7, 38]. La descomposición de precursores de hierro en presencia de surfactantes orgánicos a alta temperatura es un método ampliamente utilizado debido a su facilidad y reproducibilidad, que lleva a la obtención de nanopartículas con un mejor control del tamaño, distribuciones de tamaños de partícula angostas y alta cristalinidad^[5, 6, 38, 39, 40, 41]. Sun et al^[41] describieron este método por primera vez, para la síntesis de magnetita, y consiste en la descomposición del acetilacetato de hierro $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ en presencia de ácido oleico y oleilamina (surfactantes) y un diol de cadena larga (agente reductor), tal como 1,2-hexadecanodiol o 1,2-tetradecanodiol, disueltos en un solvente orgánico (fenil éter, bencil éter, 1-octadeceno, etc.) con alto punto de ebullición. El surfactante, el cual queda unido a la superficie de las partículas, es el responsable no solamente de la estabilización para impedir aglomeraciones sino que también tiene un rol importante durante la reacción^[5]. El ácido oleico y la oleilamina son necesarios para la formación de las partículas; debido a que, si se utiliza únicamente ácido oleico durante la reacción, se obtiene un producto viscoso, el cual es difícil de purificar y caracterizar^[6]. Por otra parte, el uso de oleilamina exclusivamente, produce nanopartículas en mucha menor proporción que la reacción en presencia de ácido oleico y oleilamina^[6]. Además, el tamaño y forma (esférica, hexagonal, cúbica, triangular o con forma de prisma o diamante) de las partículas dependerán de la concentración del precursor organometálico, la relación precursor-surfactante y solvente utilizados en la reacción^[5, 6, 7, 39, 42]. Este método también puede ser utilizado para sintetizar otro tipo de óxidos, sustituyendo el precursor organometálico por aquel del material que se desea obtener o combinando diferentes tipos de precursores.

3.2.4. Caracterización de Ferritas

Existen diversos métodos de caracterización disponibles para determinar la fase magnética presente en las partículas magnéticas. En la Tabla 3 se presenta un resumen de algunos criterios de diagnóstico para identificar y caracterizar las partículas magnéticas.

Tabla 3. Criterios de diagnóstico para minerales de óxido de hierro^[26, 28, 43].

	Magnetita	Maguemita	Ferrita de Cobalto
Color (Munsell)	negro	rojo a café	negro
Forma usual del cristal	cúbica	cúbica	cúbica
Planos de difracción más intensos en XRD (2θ , $\text{CuK}\alpha$)	35.5 , 57.1, 62.6	35.6 , 30.3	35.5 , 62.6
Bandas IR (cm^{-1})	580, 400	700, 660 - 640, 620, 580, 560, 460, 430	570, 400

3.2.4.1. Difracción de Rayos X

Por medio de la comparación de la *posición de los picos* (ángulos 2θ) principales de difracción obtenidos al analizar una muestra de óxido de hierro, con los picos representativos del estándar, es posible identificar la fase presente en un compuesto^[28]. En la Tabla 3 se muestra la posición de los principales picos de difracción de la magnetita, la maguemita y la ferrita de cobalto; en la Figura 11 se muestra una representación de la posición e intensidad relativa de los picos de difracción de los estándares de cada uno de estas ferritas espinela. El estándar de magnetita (JCPDS No. 19-629) corresponde a magnetita con estructura cúbica centrada en la cara y un parámetro de red de $a = 0.8396 \text{ nm}^{[44]}$, el estándar de maguemita (JCPDS No. 39-1346) corresponde a maguemita con estructura cúbica con un parámetro de red de $a = 0.8351 \text{ nm}^{[45]}$ y el estándar de la ferrita de cobalto (JCPDS No. 22-1086) corresponde a un material con estructura cúbica centrada en la cara con parámetro de red de $a = 0.8391 \text{ nm}^{[46]}$.

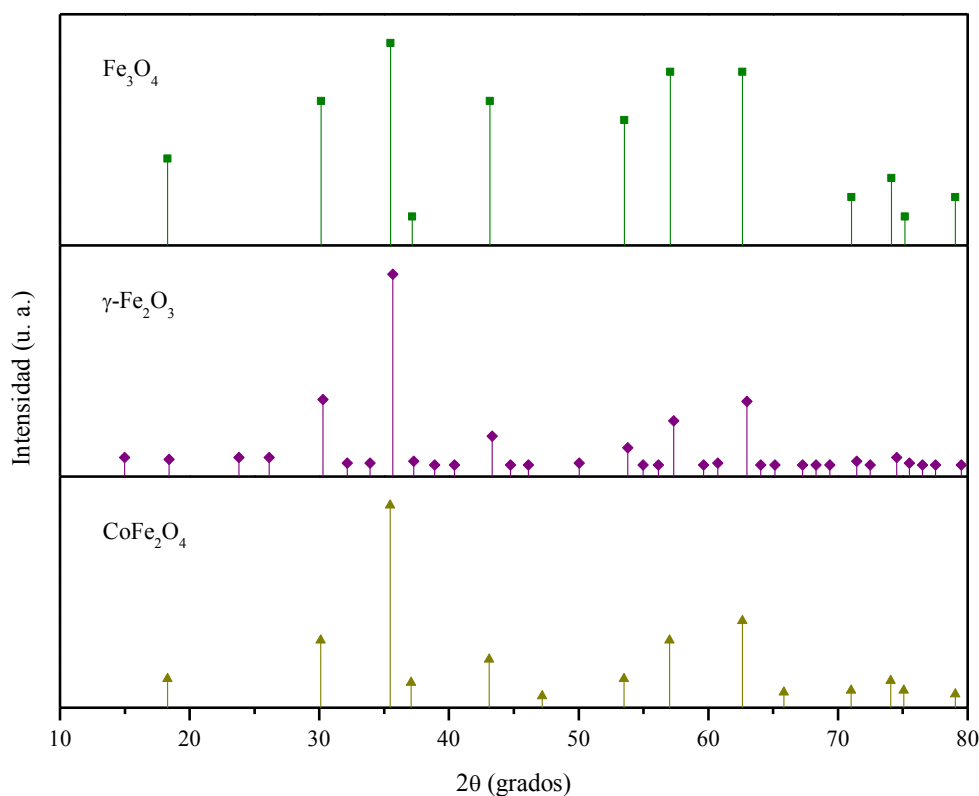


Figura 11. Representación de la posición e intensidad relativa de los picos de difracción de los estándares de las ferritas espinelas estudiadas en este trabajo^[44, 45, 46].

Por medio de difracción de rayos X es posible determinar la fase magnética de las partículas sintetizadas en función a la posición de los picos de difracción presentes en el difractograma; además, se puede calcular el tamaño del cristal utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación 1)^[47].

$$D_{XRD} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta_{\beta}} \quad (1)$$

donde la constante, $K = 0.9$, es un factor que se obtiene al tomar una función gaussiana para describir el plano principal del difractograma cuyo ángulo de difracción es θ_{β} , β representa el ancho a la altura media de esta curva y λ es la longitud de onda del haz incidente^[47]. Además, por medio de la ley de Bragg, es posible calcular la distancia interplanar, d , y a partir de ésta el parámetro de red de los cristales, a . La ley de Bragg (Ecuación 2) indica que la diferencia de caminos ópticos entre rayos difractados por planos consecutivos debe ser igual a un múltiplo entero de la longitud de onda, λ . Las condiciones geométricas de la

reflexión óptica son dos: 1) los ángulos de incidencia y reflexión deben ser iguales; y b) el rayo incidente, el de reflexión y la normal al plano de reflexión deben estar en un mismo plano, perpendicular a aquél. Así considerando una serie de planos (hkl) cuya separación es d_{hkl} (distancia interplanar), se observa que^[48]:

$$2 d_{hkl} \text{ sen } \theta = n \lambda \quad (2)$$

El factor n se denomina orden de la reflexión^[48]. El parámetro de red, a , que representa la distancia interatómica de la celda unitaria en la red cristalina, está relacionado con la distancia interplanar de acuerdo a la Ecuación 3^[47] (para un sistema cúbico).

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

donde h , k y l representan los índices de Miller correspondientes al plano principal de difracción.

3.2.4.2. Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo es una herramienta útil como medio de identificación de óxidos de hierro. Además, proporciona información de la extensión de la sustitución del metal; por medio de corrimientos o ensanchamientos en algunas bandas de absorción^[28]. Adicionalmente, esta técnica detecta bajos niveles de impurezas provenientes del procedimiento de preparación. Tales impurezas incluyen nitrato ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$) y carbonato (~ 1300 y $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$)^[28]. Espectros de infrarrojo típicos de la magnetita y maguemita se muestran en la Figura 12.

Las bandas de absorción de los grupos OH superficiales de la maguemita se encuentran a 3740 y 3725 cm^{-1} (ambas atribuibles a OH sencillamente coordinados), 3675 (fuerte) y 3640 cm^{-1} . En el intervalo de las interacciones Fe-O, la maguemita muestra bandas de absorción amplias a 700 , $660 - 640$, 620 , 580 , 560 , 460 , 430 , 390 y 305 cm^{-1} ; mientras que la magnetita presenta bandas anchas a 580 y 400 cm^{-1} ^[28]. Por otra parte, el espectro

infrarrojo de la ferrita de cobalto exhibe bandas de absorción a 570 y 400 cm^{-1} ^[43], como se observa en la Figura 13.

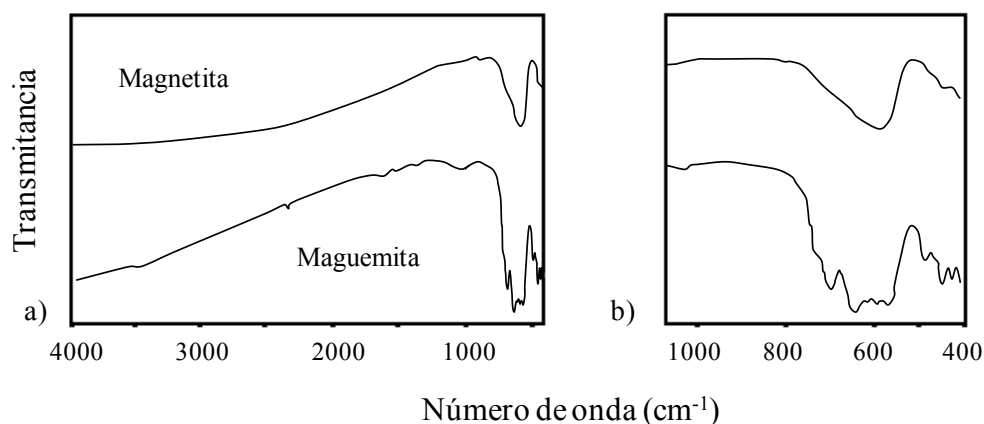


Figura 12. Espectros de infrarrojo de la magnetita y maguemita^[28].
 a) número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} ; b) número de onda de 1000 a 400 cm^{-1} .

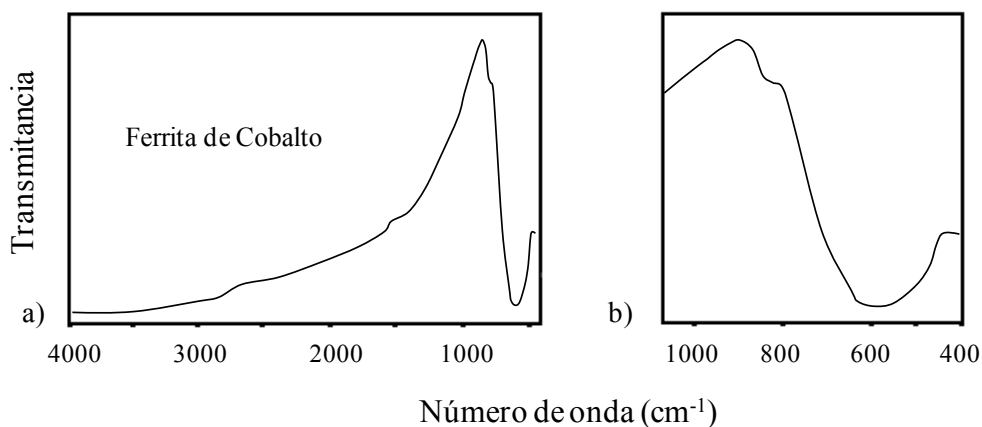


Figura 13. Espectro de infrarrojo de la ferrita de cobalto^[43].
 a) número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} ; b) número de onda de 1000 a 400 cm^{-1} .

3.2.5. Propiedades Magnéticas

Las propiedades magnéticas de las ferritas pueden ser estudiadas mediante las curvas de magnetización contra campo aplicado (M vs H) a diferentes temperaturas^[49, 50, 51], de *zero-field-cooling* y *field-cooling* (ZFC-FC)^[52] y de susceptibilidad AC (corriente alterna), entre otras.

3.2.5.1. Curvas de Magnetización contra Campo Aplicado

El tipo de comportamiento magnético de las ferritas se puede deducir a través de las curvas de magnetización contra campo aplicado (M vs H). Las curvas de M vs H son llamadas curvas de magnetización. La forma de la curva de M vs H indica el tipo de comportamiento magnético de las partículas. En la Figura 14 se presentan las curvas características para comportamientos del tipo ferromagnético y superparamagnético. Cuando la magnetización se vuelve constante a campos magnéticos altos, se llega a la magnetización de saturación (M_s); una vez alcanzada la M_s al disminuir el campo aplicado, la magnetización disminuye. Si la curva de magnetización, durante la remoción del campo aplicado, no sigue la curva inicial de saturación, el material muestra histéresis (Figura 14a), presentándose un comportamiento ferromagnético en el material. La magnetización remanente o remanencia (M_r) es el valor de la magnetización cuando el campo aplicado se reduce a cero ($H = 0$) una vez que la saturación ha sido alcanzada. El campo magnético aplicado negativo (reverso) requerido para disminuir la magnetización a cero es el campo coercitivo o coercitividad (H_c).

Por otra parte, la coercitividad es una propiedad magnética que depende, entre otros factores como la anisotropía, del tamaño de partícula. A medida que el tamaño de partícula se reduce y hasta cierto tamaño, la coercitividad aumenta hasta llegar a un máximo, por debajo de este tamaño, la coercitividad disminuye hasta llegar a cero^[31, 53]; como se muestra en la Figura 15.

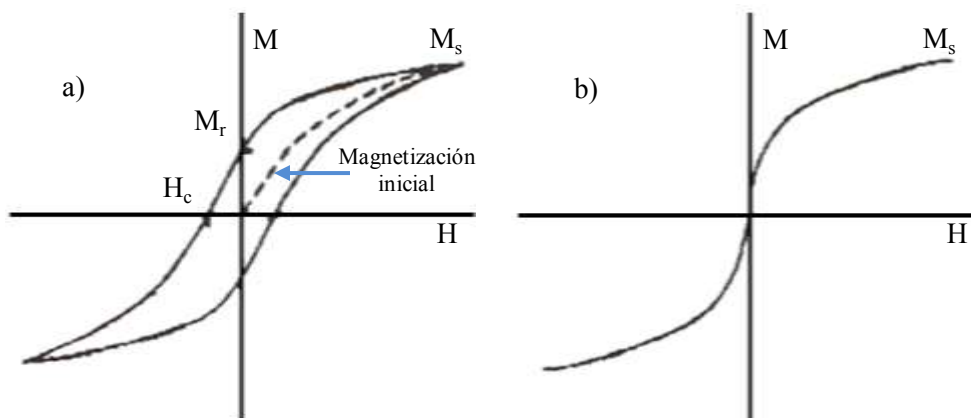


Figura 14. Curva de magnetización de un material a) ferromagnético y b) superparamagnético^[54].

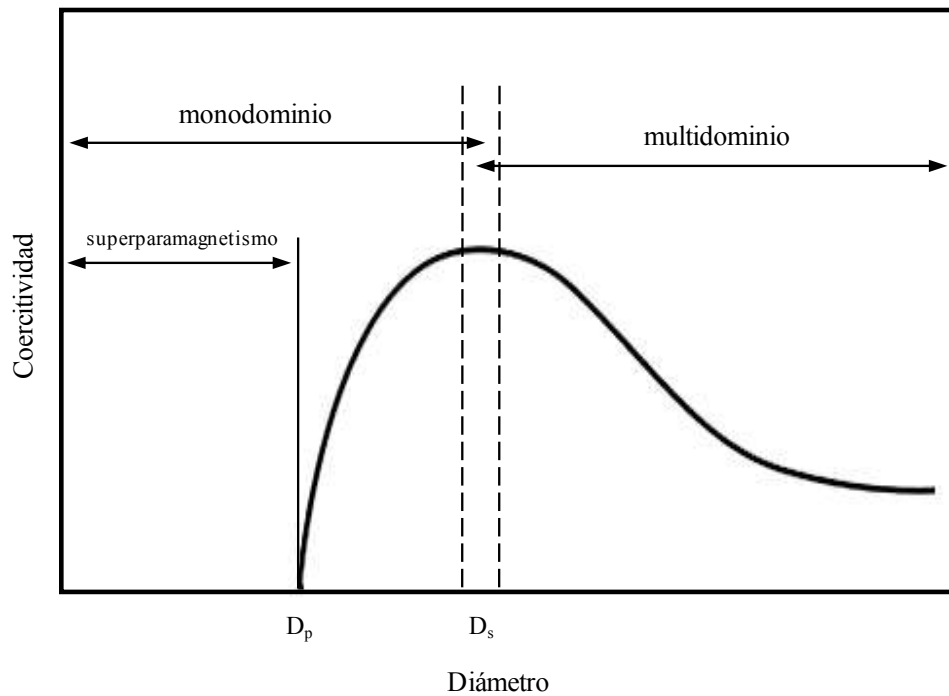


Figura 15. Variación de la coercitividad (H_c) en función del diámetro de partícula (D_p)^[53].

Empezando desde un tamaño de partícula grande, se pueden distinguir las siguientes regiones:

Multidominio. A tamaños grandes, las partículas son multidominio y se comportan como el material en masa. A medida que el tamaño de partícula se reduce, el aumento de la energía debido a la formación de paredes de dominio (interfase entre regiones, en la cual la magnetización espontánea tiene diferentes direcciones) domina sobre la disminución en la energía atribuida a la formación de dominios. La magnetización cambia debido al movimiento de las paredes de los dominios y la coercitividad varía inversamente con el diámetro de las partículas.

Monodominio. Por debajo de un diámetro crítico, D_s , las partículas se vuelven monodominio y la coercitividad llega a un máximo. A tamaños de partícula menores a D_s , la coercitividad disminuye debido a efectos térmicos, hasta un cierto tamaño de partícula, D_p . Por debajo de D_p , la coercitividad es cero debido, también, a efectos térmicos, los cuales son lo suficientemente fuertes para desmagnetizar espontáneamente un conjunto de

partículas previamente saturadas, dando lugar a que las partículas presenten un comportamiento *superparamagnético*^[53].

El comportamiento superparamagnético típico se muestra en la Figura 14b. En el comportamiento superparamagnético no se presenta histéresis. Tanto la remanencia como la coercitividad son cero. Esto significa que, cuando un campo magnético externo es aplicado a partículas superparamagnéticas, los momentos tienden a alinearse en dirección del campo magnético aplicado, pero el alineamiento es imperfecto debido a efectos térmicos. Cuando el campo magnético es removido, las partículas superparamagnéticas pierden su magnetización^[53].

Como se mencionó anteriormente, a partir de la curva de M vs H , obtenida a temperatura ambiente, es posible determinar el tamaño de la parte magnética de las partículas, D_{mag} (Ecuación 4) y su desviación estándar, σ (Ecuación 5) de acuerdo al método utilizado por Chantrell, quien adapta la función de Langevin^[47, 55] para materiales superparamagnéticos ideales^[56]. Además, este método no toma en cuenta las interacciones entre partículas.

$$D_{mag} = \left[\frac{18 k_B T}{\pi M_s} \sqrt{\frac{\chi_i}{3 m_s} \frac{1}{H_o}} \right] \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{1}{3} \sqrt{\ln \left(\frac{3 \chi_i}{m_s} \frac{1}{H_o} \right)} \quad (5)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, M_s y m_s son las magnetizaciones de saturación de la magnetita en masa y las nanopartículas, respectivamente, χ_i es la susceptibilidad inicial calculada a campos bajos en la región donde la variación de M vs H es lineal, $1/H_o$ es el punto donde la extrapolación lineal de la curva M vs $1/H$ para campos altos cruza la abscisa.

3.2.5.2. Curva de Magnetización contra Temperatura

Las curvas de magnetización vs temperatura (ZFC-FC) medidas a un campo magnético bajo permiten el estudio de las propiedades superparamagnéticas. Este tipo de experimentos es directo y proporciona información sobre las propiedades del material a ciertas temperaturas. A partir del máximo del pico de la curva ZFC se obtiene la temperatura de bloqueo (T_B) de las partículas. El hecho de que las curvas de ZFC y FC se separen a una temperatura (T_{irr}) mayor a la de bloqueo, sugiere interacciones entre partículas. Cuando una parte de las partículas más grandes se encuentran bloqueadas a T_{irr} , una fracción mayor de las partículas se bloquea a T_B , resultando en una distribución de temperaturas de bloqueo^[57].

En la Figura 16, se muestra la curva ZFC-FC de partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, las cuales exhiben un comportamiento superparamagnético a temperaturas mayores a la temperatura de bloqueo. Los valores más altos de T_B y T_{irr} para la muestra 4N es consistente con interacciones más fuertes en esta muestra en comparación con la muestra 4S^[58].

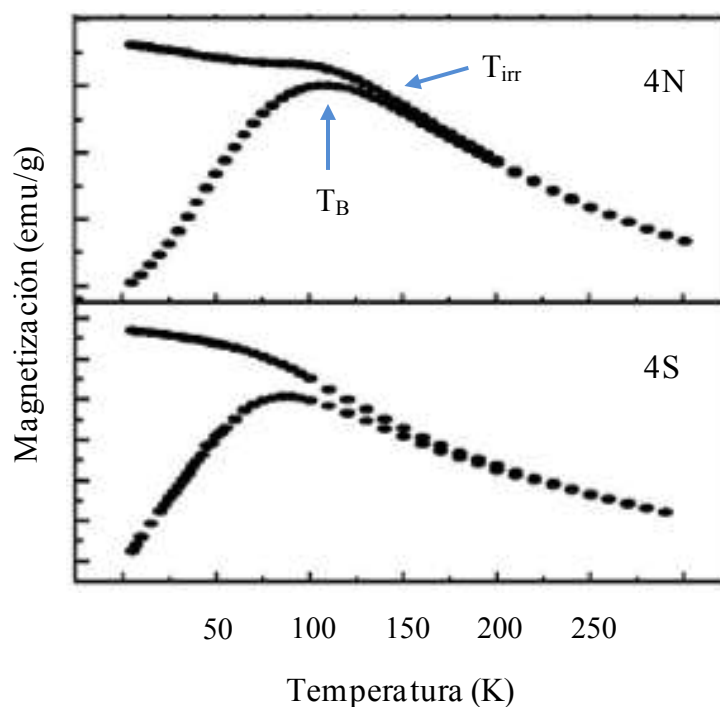


Figura 16. Curva ZFC-FC para partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con diferentes interacciones magnéticas entre partículas. Partículas obtenidas por oxidación de magnetita coloidal: 4S) añadiendo H_2SO_4 y 4N) neutralizado ($\text{pH} \sim 8$)^[58].

A partir de la temperatura de bloqueo (T_B), el volumen de las partículas (V) calculado por TEM y la constante de Boltzmann (k_B), la constante de anisotropía efectiva (K_{eff}) puede ser calculada usando la Ecuación 6^[59, 40].

$$K_{eff} = \frac{25 k_B T_B}{V} \quad (6)$$

3.2.5.3. Susceptibilidad AC

La medición de la susceptibilidad AC, en su forma compleja ($\chi = \chi' + i\chi''$), a diferentes frecuencias es una de las herramientas más importantes para estudiar las propiedades dinámicas de las partículas magnéticas. La susceptibilidad real (χ') se relaciona a la energía almacenada en el proceso de magnetización del sistema y la susceptibilidad imaginaria (χ'') a la energía disipada en dicho proceso^[60]. Por medio de la susceptibilidad AC es posible evaluar la existencia o no de interacciones entre partículas, así como el grado de interacción, por medio de diferentes modelos de relajación magnética (Néel y Vogel-Fulcher), como se explicará más adelante. En la Figura 17 se muestra la variación térmica de la susceptibilidad compleja de partículas de 5 nm de Fe_3O_4 en función de la frecuencia, donde se observa que los datos de ambos componentes, χ' y χ'' , exhiben el clásico comportamiento para sistemas superparamagnéticos; es decir, la ocurrencia de un máximo, el cual se desplaza a mayores temperaturas con el incremento de la frecuencia de medición. Además, el valor de χ' disminuye al aumentar la frecuencia, y la amplitud de la curva es indicativa de interacciones entre partículas; mientras que, χ'' aumenta y su máximo corresponde a la T_B de los momentos magnéticos de las partículas^[61, 62, 63, 64].

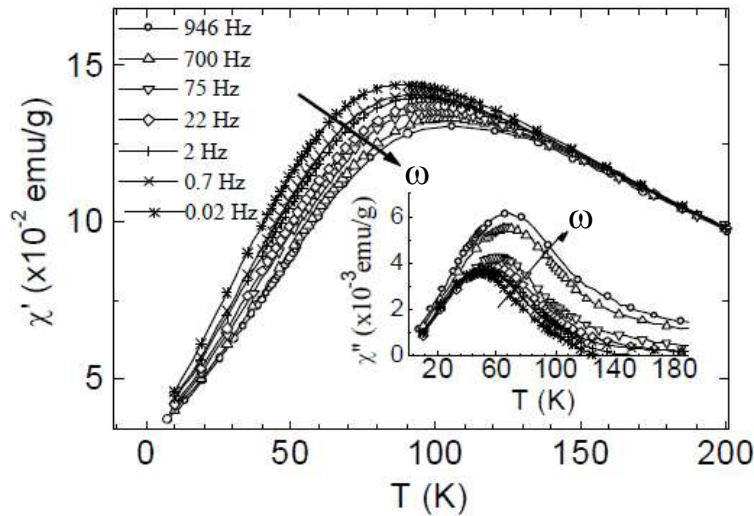


Figura 17. Variación térmica del componente en fase (real, χ') de las curvas de susceptibilidad AC para diferentes frecuencias aplicadas para una muestra de Fe_3O_4 de 5 nm. Recuadro: componente fuera de fase (imaginaria, χ''). Las flechas indican el aumento en la frecuencia^[62].

La descripción de las propiedades magnéticas de partículas monodominio en general, para temperaturas diferentes de cero, se basa en la teoría del superparamagnetismo. La suposición básica de esta teoría es que los momentos magnéticos atómicos en una partícula rotan coherentemente con el campo magnético aplicado. En ausencia de un campo externo, la anisotropía uniaxial lleva a dos estados equivalentes de equilibrio del momento. Para un conjunto de partículas idénticas, las cuales han sido inicialmente saturadas en una dirección dada, la magnetización por partícula disminuirá de su valor inicial a medida que ambos estados de equilibrio se van igualando debido a fluctuaciones térmicas (Ecuación 7)^[65].

$$M = M_s e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{7}$$

3.2.5.3.1. Modelo de Relajación de Néel

Asumiendo que la relajación magnética ocurre por el proceso de Néel^[66], el tiempo de relajación, $\tau = 1/f$ (Ecuación 8) es, esencialmente, el tiempo promedio para revertir la magnetización de las partículas de un estado de equilibrio a otro, el cual es calculado por medio del factor exponencial de Boltzmann y un tiempo constante característico de intento, τ_0 (10^{-9} - 10^{-11} segundos para sistemas superparamagnéticos)^[57, 65].

$$\tau = \tau_o e^{\frac{E_a}{k_B T_B}} \quad (8)$$

$$E_a = K_{eff} V \quad (9)$$

donde T_B es la temperatura de bloqueo, k_B es la constante de Boltzmann, E_a es la energía de anisotropía, K_{eff} es la constante efectiva de anisotropía (calculada a partir de la Ecuación 9) y V es el volumen de una partícula calculado por TEM. La energía de anisotropía es la energía requerida para desviar el momento magnético en un cristal de su alineamiento preferencial^[67] y la constante efectiva de anisotropía es la constante que determina la fuerza de la anisotropía, cuando esta última se desvía del valor reportado para las partículas en masa se debe a interacciones presentes en las nanopartículas^[68, 69].

En la teoría de Néel, las partículas exhiben un comportamiento ferromagnético monodominio por debajo de T_B y superparamagnético por arriba. En el estado superparamagnético, el momento de cada partícula rota libremente, de manera que un grupo de partículas actúan como un paramagneto donde momentos constituyentes son partículas ferromagnéticas; asumiéndose que las partículas no interactúan entre sí^[66]. Para determinar si las partículas se ajustan al modelo de relajación de Néel es necesario obtener el logaritmo natural de la Ecuación 8. De la ecuación resultante (Ecuación 10) se grafican $1/T_B$ vs $\ln \tau$, obteniéndose la regresión lineal de los datos experimentales, el valor del intercepto es igual al $\ln \tau_o$, que indicará si el modelo de relajación de Néel es válido (cuando $\tau_o = 10^{-9} - 10^{-11}$ s) y de la pendiente se obtiene el valor de E_a/k_B . La temperatura de bloqueo se obtiene del máximo en la curva de susceptibilidad imaginaria (χ'') para las diferentes frecuencias de medición.

$$\ln \tau = \ln \tau_o + \left(\frac{E_a}{k_B} \right) \left(\frac{1}{T_B} \right) \quad (10)$$

3.2.5.3.2. Modelo de Relajación de Vogel-Fulcher

Cuando se obtienen valores de τ_o menores a los esperados para sistemas superparamagnéticos, es debido a interacciones magnéticas entre nanopartículas. Una manera de cuantificar el efecto de interacciones dipolares en sistemas superparamagnéticos es usando el modelo de relajación de Vogel-Fulcher (Ecuación 11), donde T_o es introducida como un parámetro adicional con respecto al modelo de relajación de Néel y representa la temperatura por la cual el tiempo de relajación diverge^[70].

$$\tau = \tau_o e^{\frac{E_a}{k_B(T_B - T_o)}} \quad (11)$$

Para conocer el orden de las interacciones entre las nanopartículas se necesita obtener el logaritmo natural de la Ecuación 11 (Ecuación 12), para hacer el ajuste lineal de la gráfica de $\ln \tau/\tau_o$ vs $T_B \ln \tau/\tau_o$, por medio del cual se conocerá el valor de T_o (pendiente) y de E_a (intercepto con el eje y), asumiendo que $\tau_o = 10^{-9}$ s.

$$T_B \ln \frac{\tau}{\tau_o} = T_o \ln \frac{\tau}{\tau_o} + \frac{E_a}{k_B} \quad (12)$$

3.3. *Materiales Compuestos o Compósitos*

Un material compuesto o compósito es un sistema de materiales constituido por dos o más fases (mezcladas o unidas) en una escala macroscópica, separadas por una interfase distintiva. Las fases (matriz y carga) tienen propiedades diferentes entre sí, de tal manera que las propiedades del compósito sean notablemente diferentes a las propiedades de las fases. Además, un compósito sintético es usualmente producido al mezclar o combinar deliberadamente las fases por diversos medios. La fase continua que, frecuentemente, está presente en mayor proporción en el compósito se le denomina matriz (cerámica, metálica o polimérica). Normalmente, las propiedades de la matriz son modificadas por la incorporación de otra fase para producir el compósito. La segunda fase, comúnmente llamada refuerzo o carga, es el material que está embebido en la matriz para mejorar o alterar las propiedades del compósito. Esta fase es discontinua y usualmente está dispersa uniformemente en la matriz. La mayoría de los compósitos se diseñan para mejorar las

propiedades mecánicas pero algunas veces son fabricados para modificar alguna otra de sus propiedades^[71, 72].

3.3.1. Matrices

Como se mencionó anteriormente, la matriz de un compuesto es un material aglutinante que soporta, separa y protege a la carga. Típicamente, tienen menor densidad, dureza y resistencia que la carga. Las matrices pueden ser frágiles, dúctiles, elásticas o plásticas. La selección de la matriz se basa en requerimientos químicos, térmicos, eléctricos, de flamabilidad, ambientales, de costo, de desempeño y de manufactura^[73]. Las matrices más comúnmente usadas se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Matrices comúnmente usadas en compósitos^[71].

Poliméricas

Elastómeros

Hule natural, EPR, silicón, SBS, polibutadieno estireno (SBR), etc.

Termofijas

Poliuretanos y poliurea, epóxicas, poliésteres y ésteres de vinil, fenólicas y bismaleimidas, poliimidas, polibenzimidazoles, etc.

Termoplásticas

Nylon 6,6, Nylon 6, poliésteres termoplásticos (PET y PBT), policarbonatos, poliacetales, PP, etc. y poliéter éter cetona (PEEK), sulfuro de polifenileno (PPS), polisulfona (PSUL), poliamida-imida (PAI), poliéter imida (PEI), etc.

Metálicas

Aleaciones de: hierro, aluminio, titanio, magnesio, base cobre, base níquel

Cerámicas

Carburo de silicio (SiC), óxido de aluminio (Al₂O₃), nitruro de silicio (Si₃N₄), carbón

3.3.1.1. Matrices Poliméricas

Las matrices poliméricas son las más comunes y baratas, son fáciles de procesar y tienen buenas propiedades mecánicas, generalmente proveen buena adhesión a la carga. Las matrices poliméricas pueden ser *elastómeros*, *termofijas* o *termoplásticas*, como se mencionó anteriormente en la Tabla 4. Los elastómeros son polímeros amorfos, los cuales presentan una T_g por debajo de la temperatura ambiente, por esto muestran una gran capacidad de deformación. Las matrices termofijas poseen cadenas poliméricas altamente entrecruzadas y no se pueden volver a moldear una vez que han sido procesadas. Por otra parte, las matrices termoplásticas pueden volver a moldearse cuando se les calienta a una temperatura similar a la que fueron formadas debido a que las cadenas poliméricas no están entrecruzadas aunque estén en contacto unas con otras^[73].

3.3.2. Refuerzos o Cargas

Los refuerzos o cargas son agregados a la matriz para mejorar o modificar alguna de sus propiedades, disminuir el encogimiento de ésta o controlar la viscosidad. En algunos casos, también son utilizados para disminuir el costo del compuesto con una mínima disminución en las propiedades físicas del material. Las cargas más comúnmente usadas en la elaboración de compósitos incluyen al carbonato de calcio, caolín, feldespato, sílica, talco y microesferas de vidrio. El tamaño de partícula de este tipo de carga se encuentra en el orden de las micras^[71]. En algunas ocasiones se utilizan agentes de acoplamiento para promover una mejor adhesión entre la carga y la matriz. Un ejemplo de agente de acoplamiento es el silano, el cual produce refuerzos durables en compósitos de resinas orgánicas modificados con cargas inorgánicas^[74].

Los métodos reportados para la incorporación de nanopartículas inorgánicas en matrices poliméricas incluyen los métodos *ex-situ* o *in-situ*. El método *ex-situ* consiste en mezclar nanopartículas previamente sintetizadas en una matriz polimérica. En cambio, el método *in-situ* consiste en realizar la polimerización en presencia de nanopartículas o sintetizar las nanopartículas en el polímero^[75]. Normalmente, las interacciones entre el polímero y las nanopartículas para los compósitos formados vía *ex-situ* son fuerzas de interacción estérica, fuerzas de van der Waals o interacciones ácido-base de Lewis; mientras que, los métodos

in-situ pueden crear uniones químicas fuertes en los nanocompuestos. Sin embargo, los métodos *ex-situ* tienen la ventaja de poder utilizar una gran variedad de nanopartículas^[75].

3.3.3. Clasificación de los Compósitos

Los compósitos son usualmente clasificados de acuerdo al tipo de refuerzos o cargas utilizados en su elaboración, pueden ser fibrosos o particulados. Cada uno de estos tiene propiedades únicas. Los compósitos fibrosos consisten de fibras discontinuas (cortas) o continuas (largas) suspendidas en la matriz. En los compósitos con fibras discontinuas, éstas pueden estar acomodadas al azar u orientadas en una dirección, estos compósitos son considerados monocapa; los compósitos con fibras continuas pueden ser de monocapa o multicapa (laminados)^[73]. Por otra parte, un compósito particulado se caracteriza por estar compuesto de partículas suspendidas en una matriz. La respuesta de un compósito particulado puede ser anisotrópica o isotrópica y son usados para aplicaciones donde la resistencia mecánica no es un componente significativo del diseño^[73]. La forma de las partículas puede ser esférica, cúbica, aplanada o cualquier geometría regular o irregular. El acomodo de las partículas en la matriz puede estar al azar o con una cierta orientación preferida^[72].

Las partículas no poseen una dimensión predominante como las fibras y, generalmente, el incremento en la resistencia mecánica de la matriz no es tan alto como el logrado con las fibras. La presencia de partículas en una matriz puede reducir la ductilidad de ésta debido a la acumulación de tensiones en el material. Por lo tanto, las partículas son usadas para incrementar otras propiedades como: conductividad o aislamiento térmico, eléctrico y acústico, resistencia a altas temperaturas, reducción de la fricción, resistencia al desgaste superficial, mejora de la dureza superficial y reducir costos. Por ejemplo. Partículas de materiales frágiles, tales como: tungsteno, cromo y molibdeno; son incorporadas en materiales dúctiles para mejorar su capacidad de trabajo a altas temperaturas y, al mismo tiempo, mantener su ductilidad a temperatura ambiente^[76].

3.3.4. *Propiedades de los Compósitos*

Las propiedades físicas y mecánicas de los compósitos dependen de las propiedades físicas y mecánicas de los materiales que lo constituyen (matriz y carga), de la distribución de éstos en el compósito, la relación de carga/matriz, la geometría y orientación de la carga en el compósito y de las interacciones entre ellos^[77, 73, 78]. Las propiedades de los compósitos pueden ser un promedio de las propiedades de las fases que los componen, o las fases pueden interactuar de manera sinérgica provocando que las propiedades del compósito sean superiores a dicho promedio. Al describir un compósito como un sistema, además de especificar las fases presentes y sus propiedades, es necesario especificar la morfología, tamaño y distribución de tamaño de la carga con respecto al sistema. Generalmente, la concentración es considerada como el parámetro más importante que influye en las propiedades del compósito, su distribución es una medida de la homogeneidad o uniformidad del sistema. La falta de homogeneidad en un compósito reduce las propiedades que son gobernadas por una unión más débil en el material; por ejemplo, la falla en un material no uniforme iniciará en un área con la resistencia mecánica más baja, afectando adversamente la resistencia total del material^[77].

3.3.5. *Compósitos de Poliuretano*

En los compósitos de poliuretano, las cargas más comúnmente usadas (Tabla 5) son los carbonatos, fibras de vidrio, silicatos, alúmina hidratada, cargas orgánicas, sílica, negro de humo, cubriendo las tres primeras el 80 % del consumo total^[11] (Figura 18). Otro tipo de carga utilizada en compósitos de poliuretano son las partículas magnéticas, las cuales se usan en la elaboración de medios de grabación magnética. Estos compósitos consisten de un poliuretano de poliéster usado para aglutinar las partículas magnéticas y aplicarlas o adherirlas a una película polimérica en la elaboración del medio magnético^[9]. Las partículas magnéticas utilizadas en los medios de grabación magnética son aciculares o en forma de aguja muy pequeñas, usualmente de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o CrO_2 ^[79].

Tabla 5. Cargas utilizadas en compósitos de poliuretano^[11].

Carga	Aplicación
Carbonato de Calcio	Espumas flexibles Espumas semirrígidas
Caolín	Adhesivos Espumas flexibles
Sílica	Elastómeros vaciados
Microesferas de vidrio	Espumas microcelulares
Fibra de vidrio	Espumas rígidas Espumas microcelulares

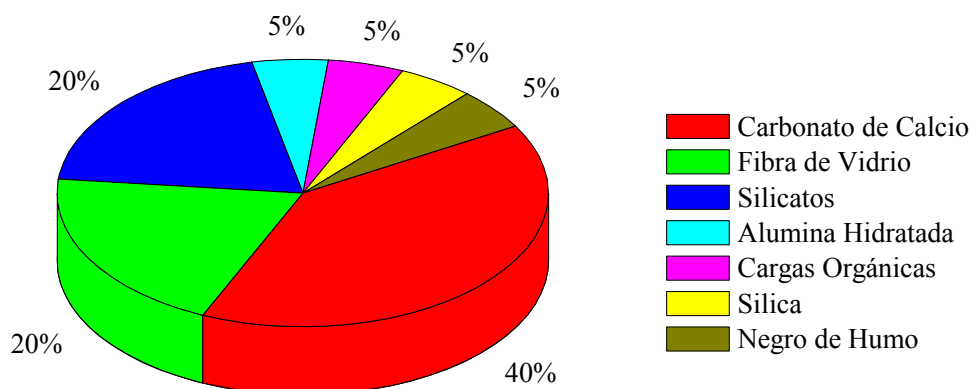


Figura 18. Distribución del consumo de cargas en compósitos de poliuretano^[11].

3.3.6. Compósitos Magnéticos de Poliuretano

Como se mencionó anteriormente, la incorporación de nanopartículas inorgánicas en polímeros, así como en otros tipos de matrices orgánicas, ha llevado a la obtención de materiales híbridos (nanocompósitos) lo cual ofrece una forma sencilla de modificar las propiedades de los polímeros puros. El propósito de la modificación es para mejorar las propiedades mecánicas de la matriz o para transferir las propiedades de la carga a la matriz^[71, 72, 80]. A continuación se describen los trabajos más significativos realizados sobre compósitos magnéticos de poliuretano publicados a la fecha.

En 2007, Guo et al^[3] elaboraron películas flexibles de PU reforzadas con nanopartículas magnéticas de núcleo/coraza de hierro/maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de 20 nm (35 y 65 % en peso) por medio de la polimerización iniciada en la superficie (SIP), las cuales fueron comparadas con un PU reforzado con micropartículas (2-5 μm , 55, 70 y 79 % en peso) de hierro carbonil (CIP). Estos compósitos fueron hechos con la finalidad de evaluar sus propiedades magnéticas y electromagnéticas, encontrándose la posibilidad de desarrollar absorbedores de microondas más ligeros al utilizar nanopartículas magnéticas en lugar de micropartículas. Además, estos mismos autores, estudiaron el comportamiento de magnetoresistencia (MR) de un nanocompósito de poliuretano reforzado con partículas de $\text{Fe}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ similar al anterior pero tratado térmicamente para carbonizar la matriz de poliuretano, esto les permitió modificar su condición de aislante a conductor, obteniendo 7.3 y 14 % de MR a temperatura ambiente y 130 K, respectivamente, a 90 KOe^[81].

En el mismo año, Razzaq et al^[82] estudiaron las propiedades térmicas, eléctricas y magnéticas de un poliuretano con memoria de forma (SMP) cargado con hasta 40 % en volumen de partículas de magnetita (Fe_3O_4) de 9 μm preparado por moldeo por inyección. El compósito SMP presentó las propiedades de memoria de forma del poliuretano y las propiedades conductoras y magnéticas de la Fe_3O_4 . Simultáneamente, estudiaron las propiedades mecánicas de estos compósitos a temperaturas de 255 a 355 K y frecuencias de 0.1, 1 y 10 Hz, encontrando que la magnetita es una carga efectiva para los SMP aumentando las propiedades mecánicas de éstos y sin perjudicar significativamente la degradación térmica y la temperatura de transición vítrea del material compuesto^[83].

En 2009, Zhang et al^[84] estudiaron la influencia que ejerce el contenido de partículas de 4.5 - 5.2 μm de CIP (25, 50 y 75 % en peso) sobre la estabilidad térmica de espumas magnéticas de poliuretano. La incorporación de las micropartículas mejoró la estabilidad térmica de las espumas magnéticas en atmósfera de nitrógeno en comparación con la espuma pura de poliuretano, pero fue ligeramente menor para las espumas magnéticas cuando se evaluó en aire.

En este mismo año, Guo et al^[85] investigaron nanocompuestos de poliuretano reforzados con nanopartículas magnéticas de maguemita (Fe_2O_3 , 23 nm) y/o nanopartículas dieléctricas de titanato de bario (BaTiO_3 , 50 nm) fabricados por polimerización SIP, obteniendo un efecto sinérgico de las nanopartículas binarias ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{BaTiO}_3$) sobre la estabilidad térmica de la matriz polimérica y el tipo de interacciones entre estas. Las propiedades de absorción de microondas (permitividad y permeabilidad) dependieron de la frecuencia utilizada y el contenido de partículas en la matriz.

4. JUSTIFICACIÓN

En el área de los compósitos magnéticos de poliuretano, la mayoría de los trabajos de investigación realizados a la fecha se basan en la incorporación de altas concentraciones de partículas magnéticas de tamaño micrométrico, para la elaboración de películas o compósitos sólidos. Dentro de la rama industrial, una de las aplicaciones más importantes de los compósitos magnéticos es en el área de los medios de grabación magnética en la elaboración de cintas o discos flexibles, en los cuales se utilizan partículas magnéticas aciculares y poliuretano como aglutinante. Uno de los objetivos en la elaboración de compósitos es conferir cierta propiedad presente en la carga a la matriz o mejorar las propiedades mecánicas de la matriz por medio de la incorporación de una carga.

El 80 % de la producción de poliuretano es como espumas por su amplia versatilidad. Éstas tienen la ventaja de ser un material económico y más ligero que el poliuretano sólido; poseen excelentes propiedades de aislamiento térmico y acústico; además de amortiguar impactos y absorber vibraciones. Uno de los principales problemas que se pueden presentar al incorporar cargas en una matriz de poliuretano espumado es la pérdida de la estabilidad de la espuma durante su formación, originándose un colapso del material y, por lo tanto, que no se forme la espuma. Este inconveniente puede ser evitado ajustando las concentraciones del catalizador y el agente de espumado en la formulación, principalmente.

Al disminuir el tamaño de las partículas magnéticas, de micras a nanómetros, las propiedades magnéticas, eléctricas, químicas y ópticas de las partículas cambian radicalmente. Uno de los retos más significativo al utilizar nanopartículas magnéticas en la elaboración de compósitos es lograr una adecuada dispersión y distribución de éstas en la matriz. Aún así, en algunos casos, se podría esperar que a pesar de que las nanopartículas lleguen a formar aglomerados micrométricos en los compósitos, el comportamiento superparamagnético de las nanopartículas sea conferido a los nanocompósitos.

Por este motivo, en el presente trabajo se propone la elaboración de compósitos de espuma de poliuretano cargados con partículas magnéticas de magnetita, maguemita y ferrita de

cobalto de tamaño nanométrico con comportamiento superparamagnético, las cuales permitan ampliar el área de aplicación de estos materiales. La finalidad de evaluar diferentes tipos de materiales magnéticos es determinar cual de estos materiales lleva a la obtención de nanocompuestos magnéticos de espuma de poliuretano sin inhibir la formación de la espuma de poliuretano.

5. HIPÓTESIS

El uso de partículas magnéticas de tamaño nanométrico debe llevar a la obtención de nanocompuestos magnéticos al agregarlas como carga en formulaciones de espuma de poliuretano. Provocando, además, una mejoría en las propiedades térmicas y mecánicas de la matriz de espuma de poliuretano, confiriéndole sus propiedades magnéticas y sin afectar, sustancialmente, la adecuada formación de la red de poliuretano.

6. OBJETIVO

Obtener nanocompuestos magnéticos de espuma de poliuretano con diferentes concentraciones de carga magnética, a través de la incorporación de partículas de óxidos de hierro de tamaño nanométrico en formulaciones de espumas de poliuretano y estudiar su comportamiento magnético y físico-mecánico.

6.1. Metas

- * Sintetizar nanopartículas magnéticas de magnetita, maguemita y ferrita de cobalto a través de diversos métodos.
- * Caracterizar la morfología, tamaño y propiedades magnéticas y térmicas de las nanopartículas sintetizadas.
- * Incorporar las nanopartículas en formulaciones de espumas de poliuretano por diversos métodos de dispersión para sintetizar nanocompuestos magnéticos de espuma de poliuretano.
- * Caracterizar la dispersión y distribución de las nanopartículas en la matriz de poliuretano.
- * Caracterizar el tamaño y la morfología de las celdas de la matriz de poliuretano.
- * Evaluar las características estructurales de los nanocompuestos de espuma de poliuretano con y sin nanopartículas magnéticas.
- * Evaluar las propiedades magnéticas, térmicas y mecánicas de los nanocompuestos de espuma de poliuretano con y sin nanopartículas magnéticas.

PARTE
EXPERIMENTAL

7. PARTE EXPERIMENTAL

En esta sección se presenta una explicación de los métodos de obtención utilizados en este trabajo, reportados previamente por otros autores, de las partículas y los nanocompuestos magnéticos, así como de las técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades de éstos.

7.1. Reactivos

En la Tabla 6 se presentan los reactivos utilizados en el presente trabajo, así como su pureza y fuente de obtención.

Tabla 6. Reactivos utilizados en el desarrollo del presente trabajo.

Reactivo	Fórmula	Pureza	Proveedor
1,2-hexadecanodiol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	90 %	Aldrich
1,2-tetradecanodiol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	90 %	Aldrich
Acetilacetato de hierro [Fe(acac) ₃]	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	97 %	Aldrich
Ácido oleico	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	90 %	Aldrich
Cloruro de cobalto (II) hexahidratado	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98 %	Sigma Aldrich
Cloruro de hierro (II) tetrahidratado	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99 %	Sigma Aldrich
Cloruro de hierro (III) hexahidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97 %	Sigma Aldrich
Difenil éter	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	99 %	Aldrich
Dilaurato de dibutil estaño	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_2\text{Sn}[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_3]_2$	95 %	Alfa Aesar
Diocil éter	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_2\text{O}$	99 %	Aldrich
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99.69 %	J. T. Baker
Hexano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	95 %	J. T. Baker
Hidróxido de amonio	NH_4OH	28 - 30 %	Sigma Aldrich

Reactivo	Fórmula	Pureza	Proveedor
Hidróxido de potasio	KOH	85 %	Sigma Aldrich
Magnetita	Fe ₃ O ₄	98 %	Aldrich
Metil difenil 4,4'-diisocianato (MDI)	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	-	Poliol, S. A. de C.V.
Metiltrimetoxisilano	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	98 %	Sigma Aldrich
Nitrato de potasio	KNO ₃	99.8 %	Sigma Aldrich
Nitrógeno	N ₂	99.999 %	Infra
Octano	C ₈ H ₁₈	98 %	Sigma Aldrich
Oleato de sodio	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COONa	99 %	Sigma Aldrich
Oleilamina	C ₁₈ H ₃₇ N	70 %	Aldrich
Poliéter polioli	-	-	Poliol, S. A. de C.V.
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	FeSO ₄ ·7H ₂ O	99+ %	Sigma Aldrich

7.2. *Partículas Magnéticas*

7.2.1. *Magnetita Comercial*

Magnetita comercial fue usada con y sin tratamiento superficial. El tratamiento superficial de las partículas de magnetita se realizó utilizando silano como agente de acoplamiento. Para llevar a cabo la silanización de la magnetita, ésta se dispersó en octano utilizando sonicación. Posteriormente, la mezcla Fe₃O₄-C₈H₁₈ se calentó a temperatura de reflujo (~125 °C). Una vez alcanzada la temperatura de reflujo del octano, se agregó el agente de modificación superficial, metiltrimetoxisilano [CH₃Si(OCH₃)₃]; manteniéndose el reflujo por 5 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, decantándose la mezcla de solventes. La magnetita tratada superficialmente se secó a 70 °C por varias horas y se molió en un mortero hasta obtener un polvo fino.

7.2.2. Magnetita Sintetizada

7.2.2.1. Coprecipitación Química

300 mL de agua desionizada se calentaron y agitaron en un vaso de precipitado enchaquetado, cuando se alcanzaron ~ 30 °C, se añadieron 12 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 24 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al agua, manteniendo el calentamiento y la agitación. Una vez disueltos completamente ambos cloruros y alcanzada una temperatura de 70 °C, se incrementó la agitación al máximo y se añadieron 50 mL de NH_4OH rápidamente, obteniéndose un precipitado negro^[86]. La magnetita precipitada se lavó varias veces, para eliminar cualquier traza de reactivos sin reaccionar, se secó y se molió en un mortero hasta obtener un polvo negro fino.

7.2.2.2. Hidrólisis Oxidativa

En un matraz de reacción de 1 L provisto con atmósfera de N_2 durante toda la reacción y termómetro se agregó una solución de 20 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 140 mL de agua desionizada, previamente burbujeada con N_2 . La solución se calentó por medio de un baño de agua a 90 °C. Una vez que la temperatura de reacción se alcanzó, se agregaron, por goteo, 240 mL de una solución burbujeada con N_2 conteniendo 1.615 g de KNO_3 y 11.225 g de KOH en ~ 5 minutos. Posteriormente, el calentamiento se mantuvo por otros 60 minutos^[87]. Una vez transcurrido este tiempo, se obtuvo un precipitado negro, el cual se lavó varias veces, secándose por liofilización. Finalmente, el material liofilizado se molió en un mortero hasta obtener un polvo negro fino.

7.2.2.3. Complejo Hierro-Oleato

En un matraz de dos bocas provisto de termómetro y reflujo se disolvieron 1.08 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 3.65 g de oleato de sodio en una mezcla de solventes compuesta de 8 mL de etanol, 6 mL de agua destilada y 14 mL de hexano. La solución obtenida se calentó a 70 °C y se mantuvo a esta temperatura, en reflujo, por cuatro horas. Cuando la reacción se completó, la solución se pasó a un embudo de separación, eliminando la fase acuosa. La fase orgánica superior, que contiene el complejo hierro-oleato y hexano, se lavó tres veces con 30 mL de agua destilada en cada lavada. Después del lavado, la mezcla de complejo

hierro-oleato y hexano se transfirió a una caja petri donde se dejó evaporando el hexano durante la noche. Una vez evaporado el hexano, quedó el complejo hierro-oleato en una forma sólida cerosa. Posteriormente, en un matraz de dos bocas (termómetro y reflujo) se disolvieron 3.6 g del complejo hierro-oleato sintetizado y 1.14 g de ácido oleico en 20 g de dioctil éter a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calentó a 287 °C y se mantuvo en reflujo por 30 minutos. Al alcanzar los 287 °C ocurrió una reacción violenta y la solución, inicialmente transparente, se volvió turbia y de color negro-café. La solución obtenida se dejó enfriar a temperatura ambiente. Las nanopartículas se precipitaron añadiendo etanol a la mezcla y se separaron de la solución utilizando un magneto para recolectarlas. El precipitado se lavó varias veces con etanol para eliminar el dioctil éter y cualquier traza de reactivo sin reaccionar^[40, 88]. Estos lavados se hicieron hasta que el etanol se obtuvo completamente transparente, en cada lavado las nanopartículas fueron recolectadas magnéticamente. Posteriormente, las nanopartículas se secaron a temperatura ambiente y se molieron en un mortero.

7.2.2.4. Descomposición a Alta Temperatura de Fe(acac)₃

En un matraz de tres bocas provisto de entrada de nitrógeno, termómetro y sistema de reflujo, se agregaron y agitaron magnéticamente bajo un flujo constante de nitrógeno 2 mmoles de Fe(acac)₃, 10 mmoles de 1,2-hexadecanodiol o 1-2-tetradecanodiol, 6 mmoles de ácido oleico, 6 mmoles de oleilamina, y fenil éter. En el caso de las partículas sintetizadas utilizando 1,2-hexadecanodiol, una vez homogeneizada, la mezcla se calentó gradualmente a 200 °C y se mantuvo a esta temperatura por 30 min. Posteriormente, la solución se calentó hasta alcanzar la temperatura de reflujo del fenil éter (~265 °C), manteniéndolo por otros 30 min, para las partículas obtenidas utilizando 1,2-hexadecanodiol^[40, 89]. En cambio, para las partículas sintetizadas a partir de 1,2-tetradecanodiol, una vez homogeneizada la mezcla se calentó gradualmente a 100 °C y se mantuvo a esta temperatura por 45 min. Transcurrido este tiempo, se elevó la temperatura a 200 °C y se mantuvo por 2 h. Finalmente, la mezcla se calentó hasta alcanzar la temperatura de reflujo del fenil éter (~265 °C), manteniéndolo por 1 h^[41, 90]. En ambos casos, durante todo este proceso, la mezcla cambió de un color café rojizo producido por el Fe(acac)₃ a negro con cierto tono café. Transcurrido el tiempo de reflujo, se retiró la fuente de calor y

la mezcla se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Las nanopartículas de magnetita se precipitaron añadiendo etanol a la mezcla y se separaron de la solución utilizando un magneto para recolectarlas. El precipitado se lavó varias veces con etanol para eliminar el fenil éter y cualquier traza de reactivo sin reaccionar. Estos lavados se hicieron hasta que el etanol se obtuvo completamente transparente, en cada lavado las nanopartículas fueron recolectadas magnéticamente. Finalmente, las nanopartículas se dejaron secar a temperatura ambiente y se molieron en un mortero. Las síntesis a través del complejo hierro-oleato y por descomposición a alta temperatura producen partículas recubiertas con ácido oleico, durante el transcurso de la reacción.

7.2.3. Maguemita

La maguemita fue sintetizada a partir de magnetita, obtenida por coprecipitación, usando los métodos en suspensión y en polvo:

7.2.3.1. Suspensión

Para obtener la maguemita en suspensión, se sintetizó magnetita por medio de coprecipitación química, siguiendo el procedimiento descrito en el punto 7.2.2.1. Una vez que se obtuvo la magnetita suspendida en agua, el pH de la solución se ajustó a 3.5 y la suspensión se calentó a 100 °C por 30 minutos con agitación^[87]. Transcurrido este tiempo, las partículas se dejaron sedimentar y se centrifugaron. Finalmente, las partículas se lavaron, secaron y molieron en un mortero hasta obtener un polvo fino.

7.2.3.2. Polvo

Magnetita en polvo, sintetizada por coprecipitación, se colocó en un crisol y se calentó en un horno por 5 horas a 250 °C con flujo de aire para llevar a cabo un proceso de oxidación y convertirla en maguemita^[87], una vez transcurrido este tiempo el polvo se dejó enfriar a temperatura ambiente y se molió en un mortero.

7.2.4. Ferrita de Cobalto

7.2.4.1. Coprecipitación Química

La síntesis de ferrita de cobalto a través de coprecipitación química se llevó a cabo de manera similar al procedimiento descrito en la Sección 7.2.2.1 para la magnetita, utilizando $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en lugar del $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y obteniéndose un precipitado rojizo, el cual consiste en una mezcla de hidróxidos. El precipitado se lavó varias veces para eliminar los reactivos sin reaccionar, se secó y se molió hasta obtener un polvo fino. Este polvo se sinterizó en un horno por 2 horas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ para convertir la mezcla de óxidos en ferrita de cobalto^[91]. La ferrita de cobalto se enfrió a temperatura ambiente y se molió en un mortero.

En la Tabla 7 se presenta la identificación de las partículas magnéticas analizadas en este trabajo de investigación.

Tabla 7. Identificación de las nanopartículas magnéticas utilizadas en el presente trabajo.

Muestra	Fuente
Fe_3O_4 comercial	Magnetita comercial de Aldrich
Fe_3O_4 com. + silano	Magnetita comercial de Aldrich modificada con silano
Fe_3O_4 coprecipitación	Magnetita sintetizada por coprecipitación
Fe_3O_4 hidrólisis	Magnetita sintetizada por hidrólisis oxidativa
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ suspensión	Maguemitita sintetizada de magnetita (coprecipitación) en suspensión
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ polvo	Maguemitita sintetizada de magnetita (coprecipitación) en polvo
CoFe_2O_4 coprecipitación	Ferrita de cobalto sintetizada por coprecipitación
Fe_3O_4 comp. Fe-oleato	Magnetita sintetizada a través del complejo hierro-oleato
Fe_3O_4 AT-HDD	Magnetita sintetizada por descomposición a alta temperatura de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ usando 1,2-hexadecanodiol
Fe_3O_4 AT-TDD	Magnetita sintetizada por descomposición a alta temperatura de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ usando 1,2-tetradecanodiol

7.3. *Nanocompósitos Magnéticos de Espuma de Poliuretano*

Las espumas puras de poliuretano y los nanocompósitos magnéticos fueron sintetizados utilizando diversos poliéter polioles (Tabla 8), MDI ($f = 2$ y % NCO = 33), agua (agente espumante) y dilaurato de dibutil estaño (catalizador), por medio del método *one-shot*, utilizando un índice de isocianato de 105.

Tabla 8. Propiedades físicas de los poliéter polioles.

	P-443	D-241	P-924	P-975
Funcionalidad	2.6	4.3	2.7	4.3
Tipo de OH*	OE	OE	OP	OP
# OH (mg KOH/g)	35	400	50	400

* Grupo terminal: OE = óxido de etileno, OP = óxido de propileno

Antes de llevar a cabo la incorporación de las partículas magnéticas en la formulación de la espuma de poliuretano, se llevaron a cabo diferentes formulaciones, ajustando las cantidades de agua y catalizador; con el propósito de obtener espumas estables que no se encogieran, ni colapsaran. Una vez establecidas las formulaciones a utilizar, se procedió a la incorporación de las partículas magnéticas en el poliol (antes de su reacción con el isocianato) utilizando diferentes métodos de mezclado.

7.3.1. *Incorporación Manual*

La incorporación de las partículas (polvo) en el poliol se llevó a cabo añadiendo, lentamente y mezclando manualmente, una parte del poliol a las partículas hasta obtener una pasta. Posteriormente, se incorporó manualmente el resto del poliol, el agua y el catalizador, a la pasta.

7.3.2. *Incorporación en Suspensión y en Polvo con Sonificación*

Debido a que las partículas magnéticas recubiertas con ácido oleico son altamente solubles en tolueno y keroseno, se dispersaron partículas en estos dos solventes. Las suspensiones de partículas-tolueno y partículas-keroseno se incorporaron manualmente a la mezcla de poliol, agua y catalizador, seguido de 10 min de sonificación. Además, se incorporaron

partículas en polvo, en la mezcla de polioliol, agua y catalizador, por medio de sonificación. Primero, las partículas fueron incorporadas manualmente a la mezcla polioliol-agua-catalizador. Posteriormente, se utilizaron 5 y 10 min de sonificación en sonificadores de baño de agua (Ultrasonic Cleaner Cole Parmer 8892) y de lanza (Ultrasonic Processor Cole Parmer 750).

7.3.3. Incorporación con Sonificación

Para asegurar que todos los nanocompuestos, así como la espuma pura de poliuretano usada como referencia, tuvieran la misma composición química se preparó un *masterbatch* con el polioliol, el agente espumante (agua) y el catalizador (dilaurato de dibutil estaño). El *masterbatch* se mezcló magnéticamente por 24 h para asegurar su completa homogeneidad. Transcurrido este tiempo se tomaron alícuotas del *masterbatch* a las cuales se les agregaron las nanopartículas magnéticas (1, 3, 5, 7.5 y 10 % en peso) sonificándose por 20 min con un sonificador de lanza (Ultrasonic Processor Cole Parmer 750) para dispersar las nanopartículas (a diferencia con el punto anterior, en éste no se realizó la incorporación manual de las partículas antes de la sonificación). La muestra de referencia también se sonificó el mismo tiempo. Transcurrido el tiempo de sonificación, cada muestra se dejó reposar por 24 h para permitir que el aire atrapado por la sonificación se liberara. Debido al carácter higroscópico del polioliol, durante el reposo las muestras se mantuvieron bajo atmósfera de nitrógeno. Cumplidas las 24 h de reposo, se redispersaron manualmente las nanopartículas magnéticas en las alícuotas; posteriormente, se hicieron reaccionar con el MDI, al igual que la muestra de referencia. Los nanocompuestos magnéticos de espuma de poliuretano y la espuma de referencia se dejaron curar por siete días antes de su caracterización.

En la Tabla 9 se presenta la identificación de los compósitos magnéticos analizados en este trabajo de investigación.

Tabla 9. Identificación de los nanocompuestos magnéticos utilizados en el presente trabajo.

Muestra	Poliol	Partículas Magnéticas
1	P-443	
2	P-443	Fe ₃ O ₄ com. + silano
3	P-924	
4	P-924	Fe ₃ O ₄ comercial
5	P-924	Fe ₃ O ₄ coprecipitación
6	P-924	Fe ₃ O ₄ hidrólisis
7	P-924	γ-Fe ₂ O ₃ polvo
8	P-924	CoFe ₂ O ₄ coprecipitación
9	D-241	
10	D-241	Fe ₃ O ₄ com. + silano
11	P-975	
12	P-975	Fe ₃ O ₄ comercial
13	P-975	Fe ₃ O ₄ coprecipitación
14	P-975	Fe ₃ O ₄ hidrólisis
15	P-975	γ-Fe ₂ O ₃ polvo
16	P-975	CoFe ₂ O ₄ coprecipitación
PUf-443	P-443	
PUf-924	P-924	
PUr-241	D-241	
PUr-975	P-975	
PU	P-443	
PU-T	P-443	Fe ₃ O ₄ AT-HDD dispersas en tolueno
PU-K	P-443	Fe ₃ O ₄ AT-HDD dispersas en keroseno
PU-443	P-443	
NC-443-5	P-443	Fe ₃ O ₄ AT-HDD, 5 min sonificación
NC-443-10	P-443	Fe ₃ O ₄ AT-HDD, 10 min sonificación

Muestra	Poliol	Partículas Magnéticas
NC 1 %	P-443	Fe ₃ O ₄ AT-TDD
NC 3 %	P-443	Fe ₃ O ₄ AT-TDD
NC 5 %	P-443	Fe ₃ O ₄ AT-TDD
NC 7.5 %	P-443	Fe ₃ O ₄ AT-TDD
NC 10 %	P-443	Fe ₃ O ₄ AT-TDD

7.4. Técnicas de Caracterización

7.4.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (XRD) de las nanopartículas magnéticas en polvo se llevó a cabo en un Difractómetro Siemens D-5000 usando radiación CuK α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) a 25 mA y 35 kV, de 10 a 80° en la escala 2 θ a una velocidad de 0.02 °(2 θ)/s. Esta técnica se utilizó para identificar la fase cristalina y el tamaño de las nanopartículas magnéticas.

7.4.2. Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo (FTIR) se llevó a cabo en un Espectrómetro Nicolet Magna 5500. Los espectros de infrarrojo de las nanopartículas magnéticas se obtuvieron preparando pastillas de KBr-nanopartículas. Para las espumas de poliuretano con y sin carga magnética se utilizó reflectancia total atenuada (ATR), utilizando las espumas directamente como fueron obtenidas. Por medio de esta técnica se identificó la estructura química de las nanopartículas y las espumas de poliuretano, así como, la presencia de especies absorbidas en la superficie de las nanopartículas.

7.4.3. Magnetometrías

7.4.3.1. Magnetometría de Muestra Vibrante

Por medio de la técnica de magnetometría de muestra vibrante (VSM) se obtuvieron las curvas de M vs H a 300 K aplicando un campo máximo de 12000 Oe de las nanopartículas en polvo utilizando un Magnetómetro Lakeshore 7300. Las muestras analizadas por esta técnica son: magnetita comercial con y sin tratamiento, magnetita sintetizada por

coprecipitación e hidrólisis oxidativa, maguemita y ferrita de cobalto. En la Sección 8.1.1 se presentan los resultados obtenidos por medio de esta técnica.

7.4.3.2. Magnetometría SQUID

La medición de la magnetización en función del campo magnético aplicado (curvas M vs H) y la temperatura (curvas ZFC-FC) se llevó a cabo utilizando un Magnetómetro Quantum Design SQUID para las nanopartículas recubiertas con ácido oleico en polvo sintetizadas a través del complejo hierro-oleato y de la descomposición a alta temperatura de $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Las curvas de M vs H se realizaron a 3 y 300 K aplicando un campo máximo de 12000 Oe y las curvas ZFC-FC se llevaron a cabo de 3 a 300 K y 200 Oe. En las Secciones 8.3.5.1 y 8.3.5.2 y el Anexo B se presentan los resultados obtenidos por medio de esta técnica.

7.4.3.3. Magnetometría PPMS

La susceptibilidad AC de las nanopartículas sintetizadas a través de la descomposición a alta temperatura de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ utilizando 1,2-tetradecanodiol y sus nanocompósitos se llevó a cabo por la técnica de magnetometría PPMS en un Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS) de Quantum Design Co. usando un módulo de susceptibilidad. Este mismo equipo fue utilizado para obtener la magnetización DC de los nanocompósitos (curvas M vs H). La medición de la susceptibilidad AC se llevó a cabo de 3 a 300 K y frecuencias de 50 Hz a 10 kHz. La magnetización DC se realizó a 3 y 300 K aplicando un campo máximo de 10000 Oe. En las Secciones 8.3.5.3 y 8.4.6 se presentan los resultados obtenidos por medio de esta técnica.

7.4.3.3.1. Tratamiento de Datos Experimentales

Para llevar a cabo el ajuste de los datos experimentales a los modelos de relajación de Néel y Vogel-Fulcher, anteriormente mencionados, se procedió a normalizar la susceptibilidad AC con respecto al peso de la muestra medida. Posteriormente, se obtuvieron las gráficas de susceptibilidad en masa vs temperatura en función de la frecuencia de medición, f . De las gráficas de susceptibilidad imaginaria en masa, a partir del máximo de las curvas, se obtuvo la temperatura de bloqueo (T_B) para cada frecuencia y para cada concentración de magnetita en los nanocompósitos, así como para la magnetita recubierta con ácido oleico.

Para poder aplicar el modelo de relajación de Néel (Ecuación 10) se graficó $1/T_B$ vs $\ln \tau$, donde τ es el inverso de la frecuencia de medición ($\tau = 1/f$). De la pendiente y el intercepto con el eje y del ajuste lineal de los datos experimentales, se obtuvieron los valores de E_a/k_B y $\ln \tau_o$, respectivamente. Por otra parte, para poder aplicar el modelo de relajación de Vogel-Fulcher (Ecuación 12) donde se asume $\tau_o = 10^{-9}$ s, se siguió un procedimiento similar graficándose el $\ln \tau/\tau_o$ vs $T_B \ln \tau/\tau_o$, calculándose T_o de la pendiente del ajuste lineal de los datos experimentales y E_a/k_B del intercepto. En ambos casos K_{eff} se calculó a partir de la Ecuación 9.

7.4.4. Microscopías

7.4.4.1. Microscopía Electrónica de Transmisión

La determinación del tamaño y morfología de partícula, así como de su estructura cristalina por difracción de electrones del área seleccionada (SAED) y microscopía de alta resolución (HRTEM) se llevó a cabo en un microscopio electrónico de transmisión Titan ETEM (300 kV) de FEI. Para esto, una pequeña cantidad de nanopartículas se dispersó en tolueno por medio de 5 minutos de sonificación. Con una pipeta se tomó una pequeña alícuota y una gota de la dispersión se colocó en una rejilla de cobre recubierta de carbón. La rejilla se dejó secar para su posterior observación por TEM.

7.4.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para observar la estructura de los nanocompuestos de espumas de poliuretano (fracturados en nitrógeno líquido), así como la dispersión y distribución de las nanopartículas en éstos. Esta técnica se llevó a cabo en un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Jeol JSM-7401F utilizando voltajes de 8 y 15 kV. Los parámetros de las celdas (tamaño de poro, tamaño de ventana y distancia entre ventanas) de las espumas de poliuretano con y sin carga magnética se midieron por medio del software de análisis y procesamiento de imágenes WCIF ImageJ, dichos parámetros fueron estimados a partir de la medición de 150 celdas.

7.4.4.3. Microscopía Estereoscópica

El estudio de la estructura de las espumas y la dispersión de las partículas magnéticas en éstas se realizó por estereomicroscopía en un Microscopio Leica MZ6 a 20 y 40 aumentos.

7.4.5. *Análisis Dinámico-Mecánico*

El estudio del comportamiento viscoelástico de los nanocompuestos se realizó por medio del análisis dinámico-mecánico, utilizando un DMA Q800 Analyzer. Las condiciones de operación utilizadas fueron desde -80 °C hasta temperatura ambiente a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a 1 Hz y 15 μm de deformación, utilizándose probetas de aproximadamente 2.5 x 1 x 0.5 cm.

7.4.6. *Análisis Termogravimétrico*

El análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó para determinar la cantidad de ácido oleico presente en las nanopartículas; así como, para evaluar la estabilidad térmica de los nanocompuestos en función de la concentración de carga magnética. Esta técnica se realizó en un equipo TGA Q500 de TA Instruments a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min de T_{amb} a 800 °C, las muestras se mantuvieron en atmósfera de nitrógeno desde T_{amb} hasta los 600 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se mencionó anteriormente, el objetivo del presente trabajo es sintetizar y caracterizar nanocompuestos magnéticos de espuma de poliuretano, debido al amplio potencial que éstos pudieran tener en diversas áreas de la nanotecnología; por ejemplo como escudos de interferencia electromagnética o elastómero magnetoreológico. Por este motivo, se decidió evaluar diferentes tipos y fuentes de óxidos de hierro, tales como: magnetita (Fe_3O_4), maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), así como magnetita modificada superficialmente con silano, para estudiar el efecto del tamaño, tipo y composición química superficial de las nanopartículas sobre la distribución y dispersión de éstas en la matriz de poliuretano y en la morfología y la estabilidad térmica de los nanocompuestos magnéticos de espuma de poliuretano.

8.1. *Partículas Magnéticas*

Por medio de la difracción de rayos X se determinó la fase cristalina presente en las nanopartículas. En la Figura 19 se muestran los difractogramas de las nanopartículas comerciales, comerciales modificadas superficialmente y sintetizadas por coprecipitación e hidrólisis oxidativa. La comparación de los picos de estos difractogramas con la posición e intensidades relativas de los picos del estándar de Fe_3O_4 ^[44] muestra que la fase cristalina presente en las partículas corresponde a magnetita con estructura cúbica. En el difractograma de la magnetita comercial modificada superficialmente se pueden observar unos picos débiles de difracción a $\sim 38.8^\circ$, 45.0° y 49.8° que pudieran indicar que la modificación superficial de la magnetita comercial por medio del silano provocó una ligera oxidación en las nanopartículas, dando lugar a una fase que no ha podido ser identificada al compararlos con los difractogramas de óxidos de hierro, óxidos de silicio y silicatos de hierro del banco de datos con el que cuenta el equipo.

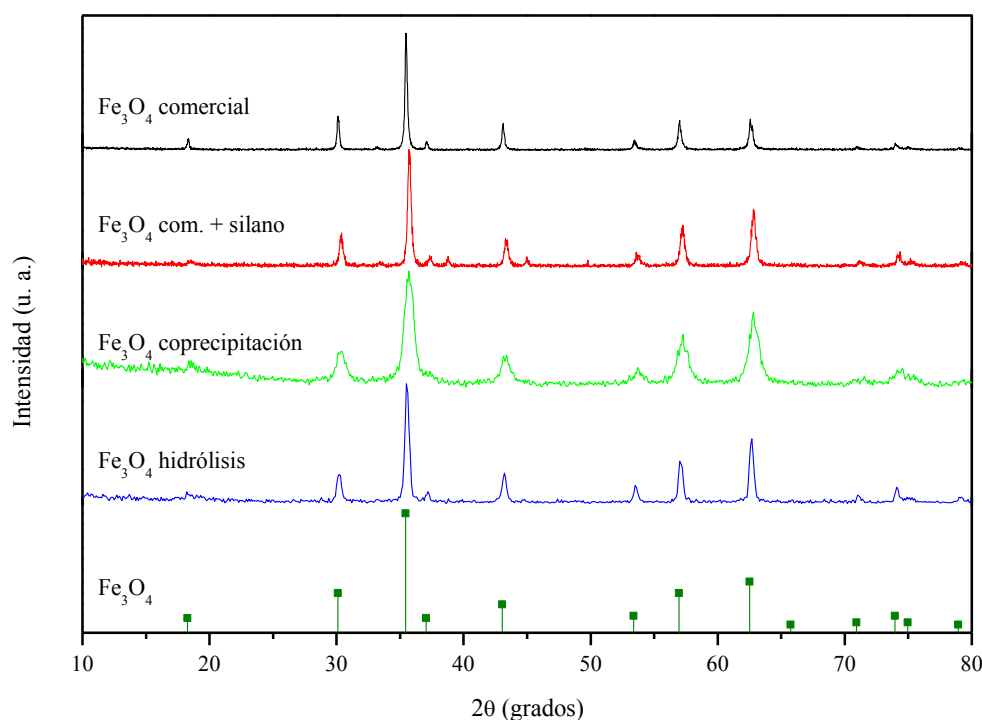


Figura 19. Difractograma de la magnetita comercial y sintetizada.

Por otra parte, en la Figura 20 se muestran los difractogramas del material obtenido mediante los procedimientos utilizados para sintetizar maguemitita a través de magnetita en polvo y en suspensión obtenida por coprecipitación, así como la posición e intensidades relativas de los picos de difracción de los estándares de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[45] y Fe_3O_4 ^[44]. Debido a la similitud en la posición e intensidades relativas de los picos de mayor intensidad de los estándares de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 , por XRD no fue posible determinar si se llevó a cabo la oxidación de magnetita a maguemitita. Por otra parte, por espectroscopia de infrarrojo (Figura 64, Anexo A), se determinó que no fue posible conseguir la completa transformación de fase de magnetita a maguemitita. Los resultados obtenidos por otras técnicas de caracterización con estas muestras se presentan en el Anexo A.

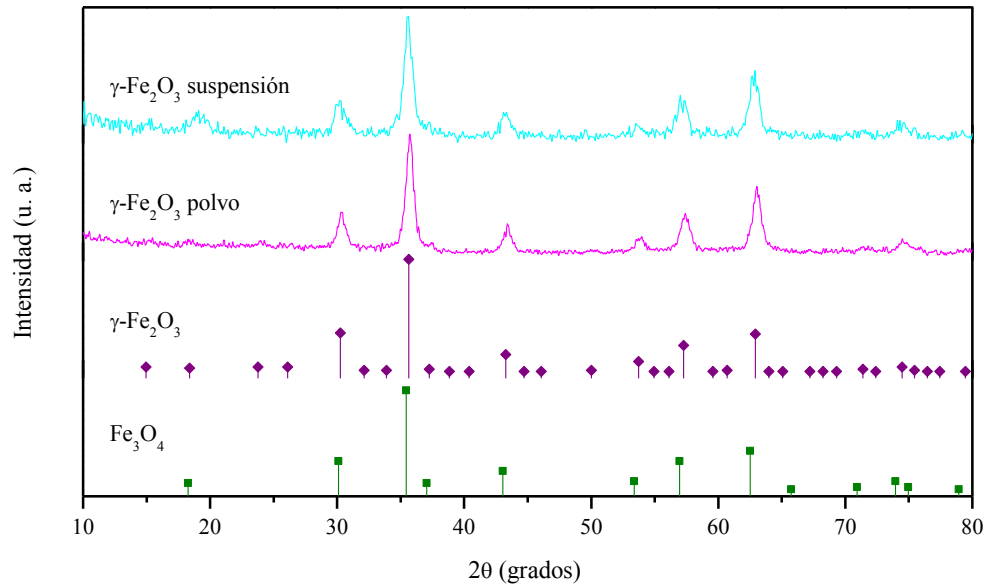


Figura 20. Difractograma de la maguemita sintetizada.

El difractograma de la ferrita de cobalto sintetizada por coprecipitación y sinterización a 800 °C se muestra en la Figura 21. Como se puede observar, los picos de difracción de la ferrita de cobalto concuerdan con los del estándar de CoFe_2O_4 ^[46], lo cual sugiere que se obtuvo la formación de ferrita de cobalto con estructura cúbica.

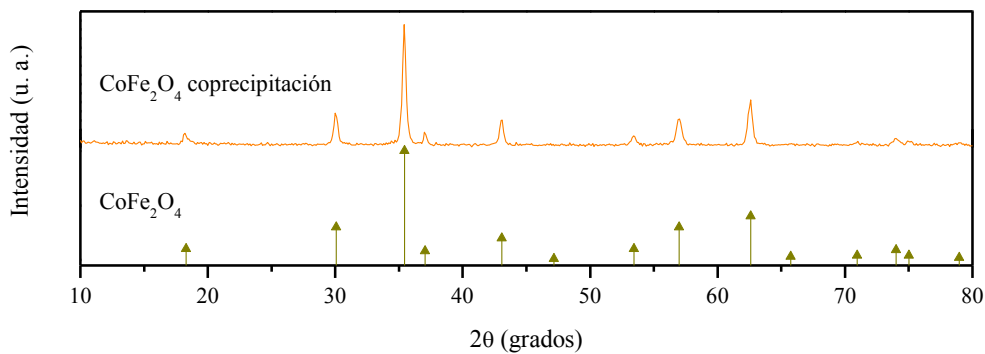


Figura 21. Difractograma de la ferrita de cobalto sintetizada.

El tipo de material magnético presente en los diferentes tipos de nanopartículas utilizadas, se corroboró por espectroscopia de infrarrojo (Anexo A, Figura 63 y Figura 64), de la cual se pudo observar que las vibraciones características de las partículas comerciales con y sin modificación superficial al igual que las muestras sintetizadas por coprecipitación e hidrólisis oxidativa corresponden a las que se presentan en el espectro de la magnetita en

acuerdo con el resultado de rayos X donde se identifica la misma fase cristalina. En cuanto a la ferrita de cobalto, las bandas de absorción observadas en el espectro de infrarrojo de la muestra sintetizada concordaron con las del espectro de referencia. Finalmente, en los espectros del material sintetizado a partir de magnetita se pudo observar que el material obtenido en suspensión presentó una ligera oxidación, a diferencia del material obtenido a través de magnetita en polvo, en donde se observaron las siete bandas de absorción, entre 700 y 400 cm^{-1} , características de la maguemitita.

Para evaluar el efecto que provocan diferentes tipos y tamaños de partículas en los nanocompuestos, a partir de los datos obtenidos del pico de difracción del plano principal (311) de estas muestras, se determinó el tamaño de partícula utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación 1, Sección 3.2.3). En la Tabla 10 se presenta una comparación del tamaño de las partículas utilizadas en el presente trabajo (D_{XRD}) con respecto al tamaño obtenido por diversos investigadores, quienes han sintetizado partículas de Fe_3O_4 y CoFe_2O_4 por coprecipitación, principalmente, y Fe_3O_4 por hidrólisis oxidativa. Como se puede observar en los datos reportados en la literatura, el tamaño de partícula depende del método y las condiciones de síntesis utilizados^[37], de aquí la diferencia de tamaño de partícula entre los diferentes trabajos reportados.

Tabla 10. Tamaño de las partículas utilizadas en el presente trabajo y por otros autores calculado por XRD.

Muestra Autor	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	CoFe ₂ O ₄ coprecipitación
	comercial	com. + silano	coprecipitación	hidrólisis oxidativa	
Cámara Hinojosa	44	29	11.5	25	29
Kang et al ^[92]			8.5		
Petri et al ^[93]			< 10		
Ayala et al ^[94, 95]			10.2		
Kim et al ^[96]			6		
Goya et al ^[62]			4		
Betancourt et al ^[91]			11		9
Vergés et al ^[97]				33	
Kim et al ^[29]					8 (T _{prec} = 60°C)
					15 (T _{prec} = 80°C)
Cornejo et al ^[98]					200 - 500

8.1.1. Propiedades Magnéticas de las Nanopartículas de Magnetita y Ferrita de Cobalto

En la Figura 22 se muestran las curvas de magnetización (M) contra campo aplicado (H) obtenidas a temperatura ambiente de la magnetita y la ferrita de cobalto. En las curvas de M vs H de la magnetita comercial con y sin modificación superficial, se puede apreciar que ambas muestras presentan un comportamiento ferromagnético. Además, al realizar la modificación superficial de la magnetita con silano, la magnetización de saturación (M_s) disminuye de 73 emu/g ($H_c = 149$ Oe) a 67 emu/g ($H_c = 131$ Oe). Esto se debe a que al realizar el tratamiento superficial el peso y el volumen de la partícula cambian pero el momento magnético sigue siendo el mismo, debido a esto se presenta una disminución en la M_s de las nanopartículas^[99]. Por otra parte, la M_s de la magnetita obtenida por coprecipitación fue de 62 emu/g ($H_c = 36$ Oe, 11.5 nm) y de 74 emu/g para la obtenida por hidrólisis oxidativa ($H_c = 119$ Oe, 24.9 nm). La M_s de la CoFe₂O₄ fue de 55 emu/g ($H_c = 117$ Oe). En los recuadros de la Figura 22 se puede apreciar que la coercitividad de las

nanopartículas, depende del método de síntesis utilizado y del tamaño de partícula, presentándose mayor coercitividad a mayor tamaño de partícula. Tanto la Fe_3O_4 como la CoFe_2O_4 presentaron un comportamiento ferromagnético.

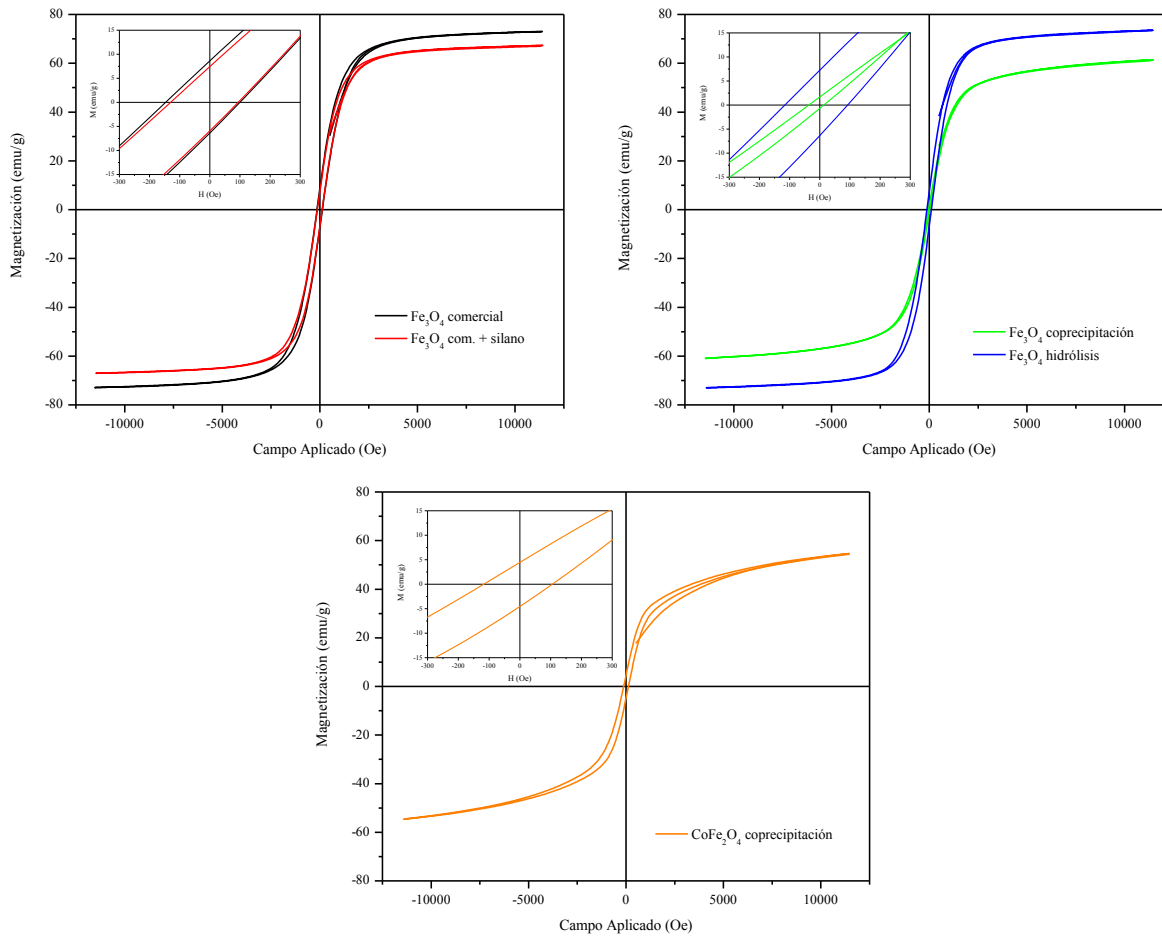


Figura 22. Curvas de magnetización vs campo aplicado a T_{amb} de la Fe_3O_4 y la CoFe_2O_4 .

A pesar de que las propiedades magnéticas de las nanopartículas dependen de diversos factores (método de síntesis, diámetro, fase cristalina, temperatura, etc.), los resultados obtenidos en el presente trabajo son similares a los reportados por otros autores, observándose una tendencia general de disminución de la M_s con la disminución en el tamaño de partícula. A temperatura ambiente, para partículas sintetizadas por coprecipitación química, Ayala Valenzuela et al^[94, 95] obtuvieron $M_s = 57$ emu/g ($H_c = 14$ Oe) para Fe_3O_4 de 10.2 nm, Kim et al^[96] y Goya et al^[62] sintetizaron Fe_3O_4 con M_s de 42 y 32 emu/g (superparamagnéticas y $H_c = 12$ Oe) para partículas de 6 y 4 nm,

respectivamente. Además, Betancourt Galindo et al^[91] obtuvieron partículas superparamagnéticas de Fe_3O_4 y CoFe_2O_4 de 11 y 9 nm con M_s de 66 y 2.3 emu/g, respectivamente; y Kim et al^[29] sintetizaron CoFe_2O_4 con M_s de 58.3 y 36 emu/g ($H_c = 193$ y 39 Oe) para tamaños de partículas de 15 y 8 nm para partículas sintetizadas a 80 y 60 °C, respectivamente. Por otra parte, Vergés et al^[97] obtuvieron partículas de magnetita por hidrólisis oxidativa de 33 nm con una $M_s = 83$ emu/g ($H_c = 90$ Oe). Algunos autores, asumen que las curvas de magnetización no se saturan al máximo campo aplicado debido a efectos superficiales en partículas nanométricas; además, asumen que los valores de magnetización bajos observados se deben a un incremento de un residuo amorfo no magnético proveniente del método de coprecipitación^[91, 95]. Probablemente, en el caso de las partículas sintetizadas en el presente trabajo los valores de magnetización alcanzados se deban al tamaño nanométrico de las partículas y a efectos superficiales.

De acuerdo a los resultados de la caracterización magnética de las nanopartículas obtenidas a través de diversas fuentes (comerciales y sintetizadas), se pudo apreciar que las partículas de Fe_3O_4 sintetizada por coprecipitación e hidrólisis oxidativa presentaron las magnetizaciones de saturación más altas con respecto al tamaño de partícula. Por este motivo, a continuación se presentan los resultados obtenidos de los nanocompuestos magnéticos formulados a partir de dichas partículas de Fe_3O_4 . Además, en el Anexo A se presentan los resultados de los nanocompuestos elaborados con las demás nanopartículas, los cuales son similares a los que se discuten en seguida.

8.2. Preparación de Nanocompuestos Magnéticos de Espuma de Poliuretano con Nanopartículas de Magnetita

Por medio de la microscopía estereoscópica es posible determinar el tipo de estructura presente en las espumas, ya que esta técnica permite la identificación de la naturaleza de las celdas y las interconexiones entre ellas, presentes en la matriz y/o el compuesto. Además, con esta técnica se pueden observar los cambios que genera la incorporación de las nanopartículas magnéticas en la estructura (celdas) de las espumas de poliuretano. A continuación, se presentan los resultados obtenidos con las espumas flexibles de poliuretano obtenidas a partir del polioliol P-924 sin (muestra 3) y con carga magnética

(muestras 5 y 6), debido a que éstas tienen una mayor área de oportunidades por ser el tipo de poliuretano que se usa en mayor proporción con respecto a las espumas rígidas y los elastómeros de poliuretano^[16]. En el Anexo A se presentan los resultados de las espumas flexibles elaboradas con los polioles P-443 (Figura 65) y P-924 (con otros tipos de carga magnética, Figura 66) y de las espumas rígidas, polioles D-241 (Figura 65) y P-975 (Figura 67).

En las imágenes de la Figura 23 se observa una modificación muy notoria en la morfología final de la espuma flexible obtenida, al incorporar las partículas de magnetita (muestras 5 y 6); es decir, no es posible apreciar las celdas abiertas que identifican a las espumas flexibles de poliuretano (muestra 3), observándose también la presencia de partículas aglomeradas (círculos) distribuidas en la espuma. Resultados similares de dispersión y distribución de las nanopartículas fueron obtenidos para las espumas formuladas con los polioles P-443, D-241 y P-975 (Anexo A). En el caso de las espumas rígidas obtenidas con los polioles D-241 y P-975, se observaron celdas cerradas características de este tipo de espumas para todos los nanocompuestos, debido a que la mayor funcionalidad de estos polioles le confiere una mayor estabilidad mecánica (estructura) evitando que se colapsen las celdas, en el caso de las espumas obtenidas con polioles de baja funcionalidad, la celda no tiene la resistencia mecánica suficiente y como consecuencia se puede producir un colapso de las celdas más fácilmente.

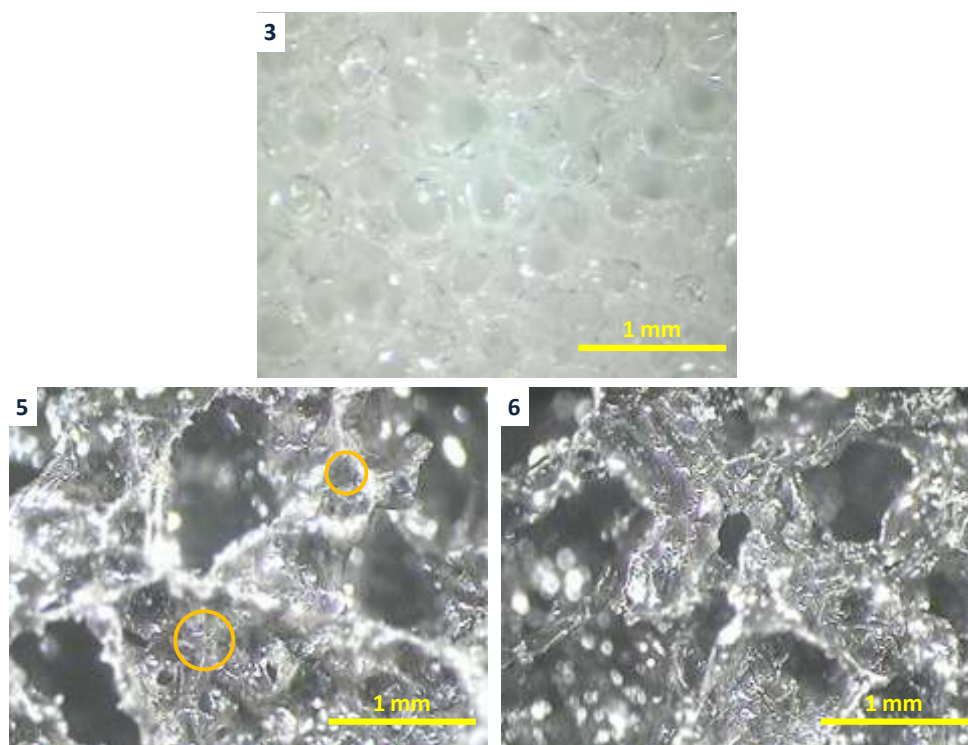


Figura 23. Micrografías a 40x de la espuma pura de poliuretano [P-924 (3)] y sus nanocompuestos cargados con Fe_3O_4 sintetizada a través de (5) coprecipitación e (6) hidrólisis oxidativa.

De manera simultánea, se llevó a cabo el análisis termogravimétrico de las espumas. Por medio de este análisis fue posible conocer el efecto de la incorporación de diferentes tipos de nanopartículas magnéticas sobre la estabilidad térmica de la espuma de poliuretano. Al incorporar ~10.6 % en peso de partículas de Fe_3O_4 (porcentaje obtenido por TGA) sintetizadas por coprecipitación e hidrólisis oxidativa se observa un aumento en la estabilidad térmica de las espumas (Figura 24) debido, probablemente, al efecto retardante en el movimiento de las cadenas de poliuretano que producen las nanopartículas^[84]. Este comportamiento fue más evidente al incorporar Fe_3O_4 sintetizada por coprecipitación. Esta diferencia pudiera deberse a un mayor grado de interacción entre el poliuretano y las nanopartículas (aumento de la temperatura, recuadro Figura 24) provocado por un aumento en el área interfacial entre éstos debido al menor tamaño de las partículas de Fe_3O_4 sintetizada por coprecipitación. La incorporación de nanopartículas magnéticas en las formulaciones de espumas flexibles (Figura 68 y Figura 69) y rígidas (Figura 70 y Figura 71) provocó un comportamiento similar en la estabilidad térmica en los nanocompuestos

(Anexo A). Debido a que la estabilidad térmica de las espumas flexibles obtenidas a partir del polioliol P-443 (Tabla 8) fue unos 30 °C mayor (Figura 25) a la presentada por las espumas elaboradas con el polioliol P-924 (Tabla 8), se continuó trabajando con las espumas producidas con el polioliol P-443.

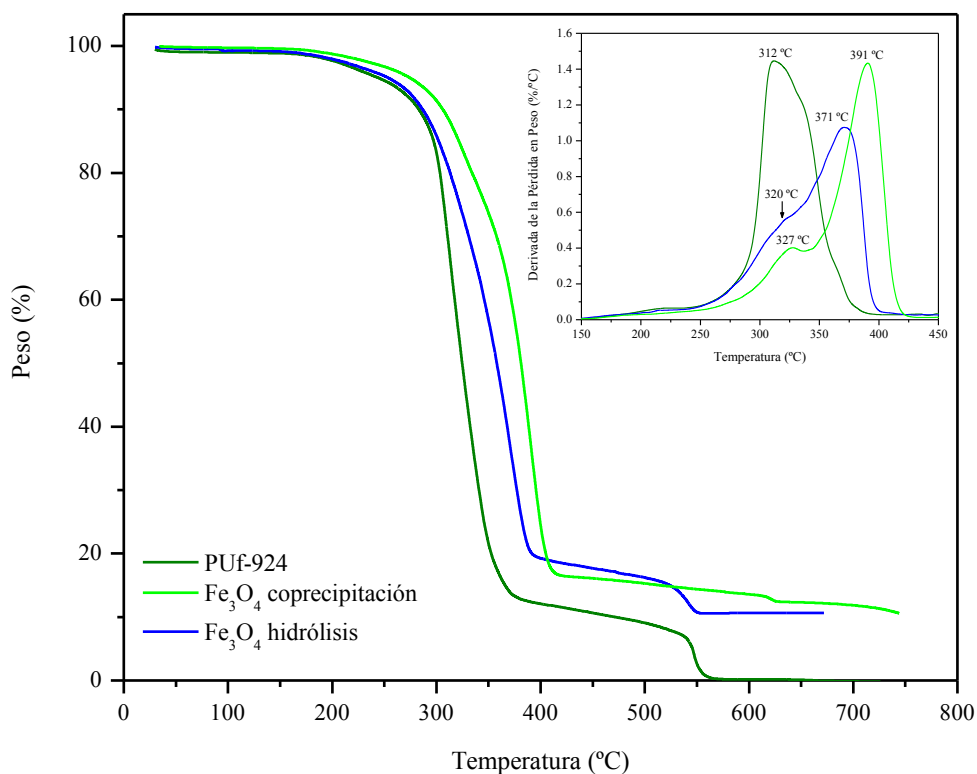


Figura 24. Curvas termogravimétricas de la espuma de PU puro (P-924) y del nanocompuesto de espuma de poliuretano con Fe₃O₄ comercial y sintetizada y CoFe₂O₄.

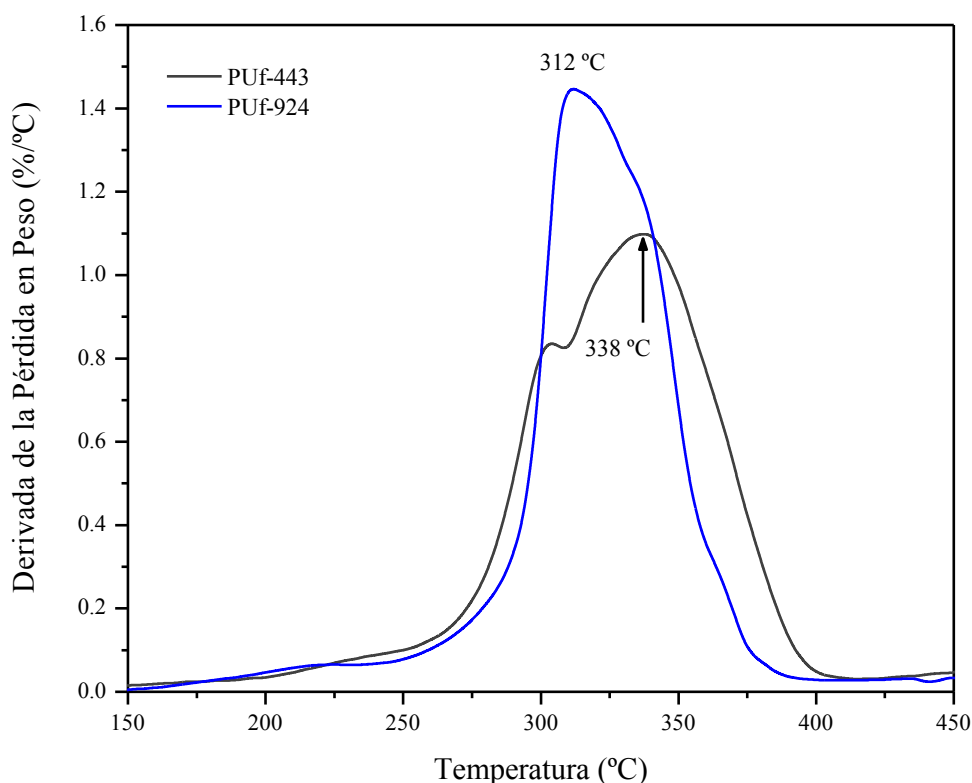


Figura 25. Temperatura de descomposición de las espumas de PU puro elaboradas con los polioles P-443 y P-924.

En los resultados presentados anteriormente, se observó que la incorporación de nanopartículas magnéticas en las formulaciones de espumas de poliuretano, provocaron un cambio en la morfología de las celdas de los nanocompuestos en comparación a la estructura obtenida para las espumas puras de poliuretano. Además, al incorporar las partículas magnéticas de menor tamaño se obtuvo la mayor estabilidad térmica en el nanocompuesto. Por este motivo, se decidió llevar a cabo la elaboración de nanocompuestos utilizando partículas de magnetita de menor tamaño recubiertas con ácido oleico para ver el efecto de éste sobre la estructura de los nanocompuestos, la dispersión y distribución de las nanopartículas en la matriz de poliuretano.

8.3. Partículas Magnéticas Recubiertas con Ácido Oleico

8.3.1. Caracterización Estructural Mediante Difracción de Rayos X

En la Figura 26 se presentan los difractogramas obtenidos de las partículas magnéticas recubiertas con ácido oleico. De acuerdo a la comparación de los difractogramas con el estándar de Fe_3O_4 ^[44], las tres muestras corresponde a magnetita con estructura cúbica. El tamaño de partícula calculado (Ecuación 1) para el sistema Fe_3O_4 AT-TDD fue de $D_{XRD} = 6.7$ nm con un parámetro de red de $a = 8.355$ Å. La diferencia entre el parámetro de red calculado y el reportado para la magnetita en masa, $a = 8.396$ Å^[44], se puede deber al tamaño de las partículas.

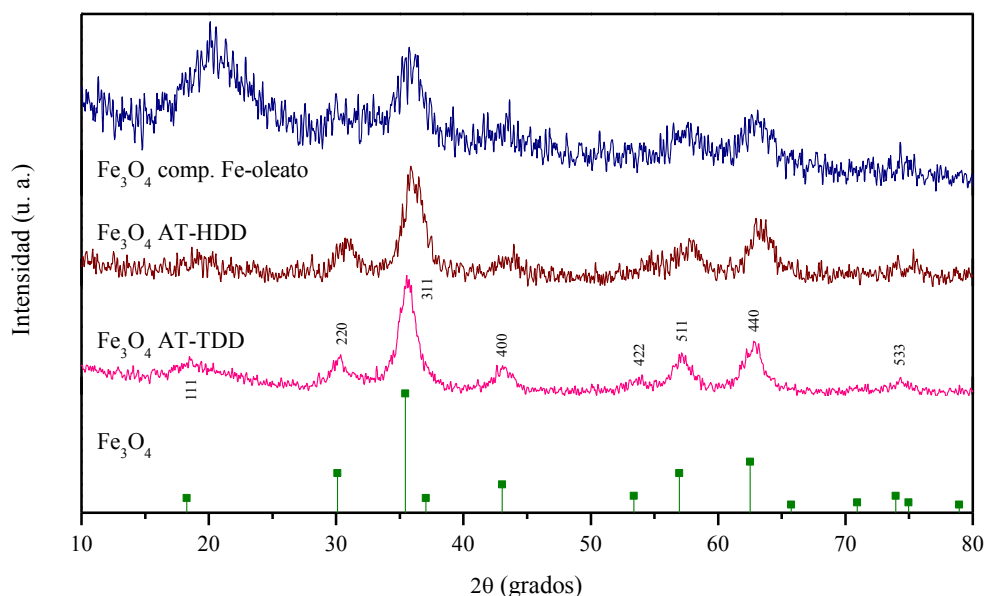


Figura 26. Difractograma de rayos X de las nanopartículas de magnetita recubierta con ácido oleico.

8.3.2. Caracterización Química Mediante Espectroscopia de Infrarrojo

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X fueron corroborados por espectroscopia de infrarrojo (Figura 27). Analizando la región por debajo de los 800 cm^{-1} en los espectros de las muestras Fe_3O_4 comp. Fe-oleato y Fe_3O_4 AT-HDD (Tabla 7) se puede observar la presencia de una banda débil a 445 cm^{-1} y otra banda ancha e intensa a 630 cm^{-1} con hombros a 590 y 695 cm^{-1} . Lo anterior sugiere la existencia de una segunda fase en los materiales, la cual podría ser maguemitita debido a que ésta presenta bandas de absorción a

700, 660-640, 620, 580, 560, 460 y 430 cm^{-1} (Figura 12). Este mismo comportamiento fue observado por Roca et al^[5], quienes sintetizaron nanopartículas de magnetita por ambos métodos, observando dos bandas principales a 590 y 400 cm^{-1} , correspondientes a magnetita, con hombros alrededor de ellas (630 y 450 cm^{-1}) indicando que se deben a la presencia de maghemita^[28, 5]. Esto no es inusual en este tipo de sistemas, estos dos óxidos forman soluciones en estado sólido fácilmente, teniendo como fórmula general $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)_1\text{-}_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x$ ^[88]. Por otra parte, en el espectro de la muestra Fe_3O_4 AT-TDD se presentan dos bandas de absorción a 590 y 409 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del enlace Fe-O de la magnetita (Figura 28), sin indicios de hombros a su alrededor. De esta manera, se corroboran los resultados obtenidos por difracción de rayos X que indican que el material sintetizado a través de la descomposición del $\text{Fe}(\text{acac})_3$ utilizando 1,2-tetradecanodiol es magnetita. Los resultados obtenidos con otras técnicas de caracterización de las nanopartículas sintetizadas por medio del complejo Fe-oleato (Fe_3O_4 comp. Fe-oleato) y a través de la descomposición del $\text{Fe}(\text{acac})_3$ utilizando 1,2-hexadecanodiol (Fe_3O_4 AT-HDD), se presentan en el Anexo B. Así como los diversos estudios de dispersión de las partículas incorporadas en suspensión y en polvo en las formulaciones de poliuretano que condujeron a la metodología utilizada en la elaboración de los nanocompuestos magnéticos de espumas de poliuretano reportados en la Sección 8.4.

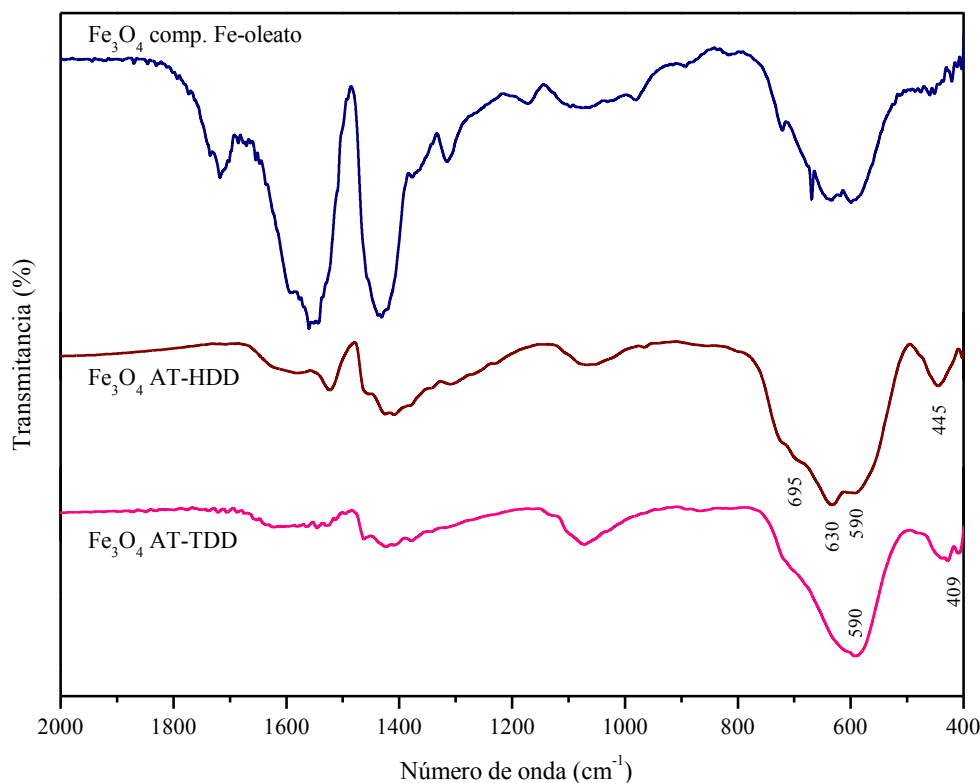


Figura 27. Espectros de infrarrojo de la Fe₃O₄ recubierta con ácido oleico.

En la Figura 28 se muestra el espectro de infrarrojo de la magnetita y del ácido oleico. En el espectro del ácido oleico puro se puede observar una banda de absorción a 1712 cm⁻¹ relacionada al estiramiento del enlace C=O del grupo carbonilo, $\nu(\text{C}=\text{O})$, de dímeros de especies carboxílicas, COOH^[23, 100]; mientras que, a 1413 y 937 cm⁻¹ se presentan las bandas de absorción del balanceo (flexión en plano y fuera de plano) del grupo hidroxilo, $\gamma(\text{OH})$; y a 1286 cm⁻¹ la banda de absorción de la vibración de estiramiento del enlace $\nu(\text{C}-\text{O})$ ^[23, 101]. Por otra parte, la vibración del enlace $\nu(\text{C}=\text{C})$ se presenta a 1659 cm⁻¹ (hombro)^[23, 101]. Además, se observan las bandas de absorción debido a la deformación de los enlaces $\delta(\text{CH}_2)$ a 1463 cm⁻¹^[23, 101] y $\delta(\text{CH}_3)$ a 1379 cm⁻¹^[23, 102], mientras que, la banda a 723 cm⁻¹ corresponde a la vibración $\nu(\text{CH}=\text{CH})$ ^[101].

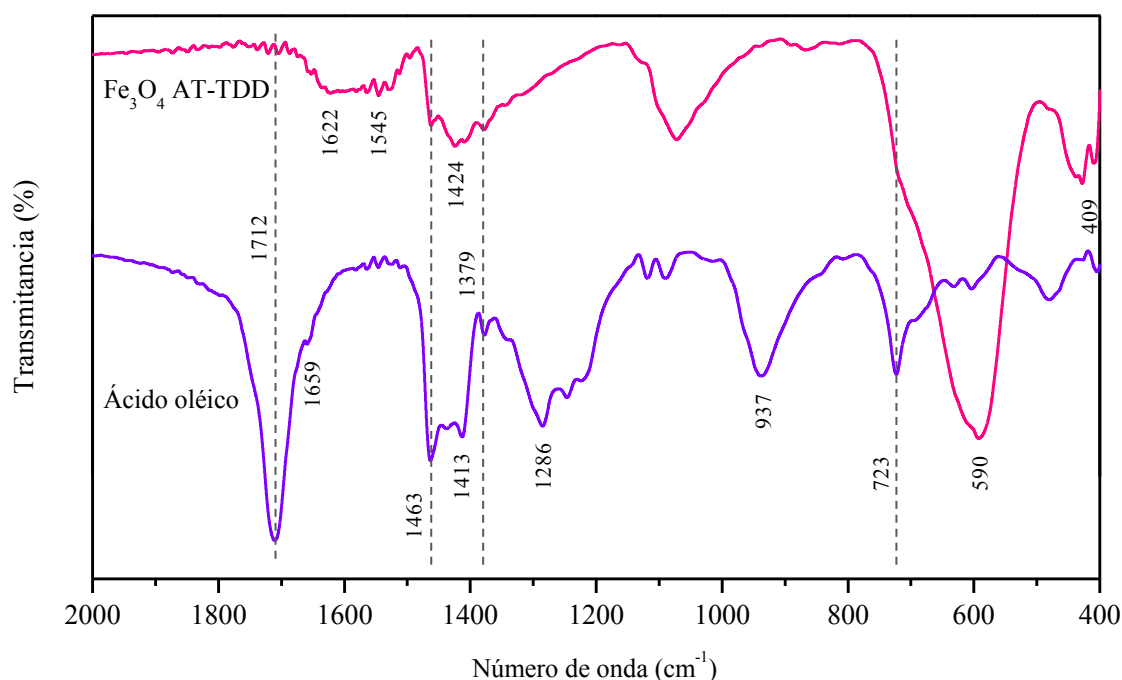


Figura 28. Espectro de infrarrojo de la muestra Fe_3O_4 AT-TDD y del ácido oleico.

Las bandas de absorción de infrarrojo características de la coordinación entre carboxilatos y metales se encuentran de 1650 a 1540 cm^{-1} para el estiramiento asimétrico, $\nu_{as}(\text{COO}^-)$, y de 1450 a 1360 cm^{-1} para el estiramiento simétrico, $\nu_s(\text{COO}^-)$ ^[23]. La posición y separación de las bandas $\nu(\text{COO}^-)$, Δ , en la región de 1700 a 1300 cm^{-1} pueden ser usadas para deducir el modo de coordinación del carboxilato. Para $\Delta > 200\text{ cm}^{-1}$, el modo de coordinación es unidentado, mientras que para $\Delta < 110\text{ cm}^{-1}$, la coordinación será bidentada. Para un puenteado, Δ está entre 140 y 200 cm^{-1} ^[103]. En el caso de las nanopartículas recubiertas, la banda del estiramiento del enlace $\nu(\text{C=O})$, del ácido oleico puro a 1711 cm^{-1} , no se encuentra presente en el espectro; en su lugar, aparecen dos bandas de absorción a 1622 y 1545 cm^{-1} . La diferencia entre las bandas características 1622 y 1463 cm^{-1} es $\Delta = 159\text{ cm}^{-1}$, así como de las bandas 1545 y 1463 cm^{-1} es $\Delta = 82\text{ cm}^{-1}$, indican la presencia de dos modos de coordinación: puenteado y bidentado. Estos resultados demuestran que el ácido oleico se encuentra unido covalentemente a la superficie de las nanopartículas como un carboxilato (Figura 29) sin evidencia de presencia de moléculas libres de ácido oleico^[5, 40, 89].

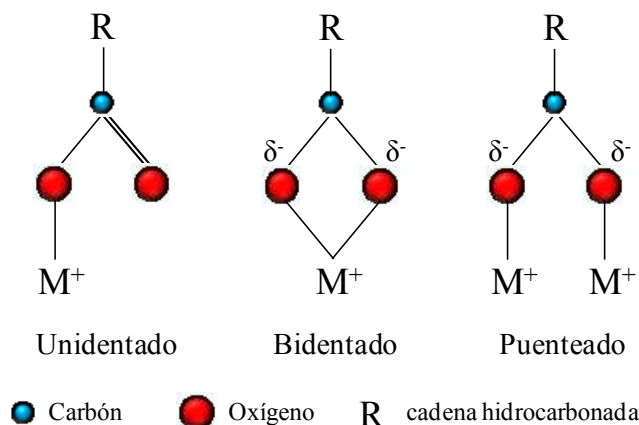


Figura 29. Representación esquemática de los modos de coordinación entre un ion metálico y un carboxilato^[103].

8.3.3. Cuantificación de Ácido Oleico Superficial Mediante Análisis Termogravimétrico

A partir del análisis termogravimétrico fue posible determinar las etapas de descomposición del ácido oleico y de las nanopartículas, así como el contenido de ácido oleico presente en la superficie de éstas. En la Figura 30 se presentan los termogramas y las derivadas de la pérdida en peso (DTG) de las nanopartículas recubiertas con ácido oléico y del ácido oleico puro. De acuerdo al termograma del ácido oleico, la descomposición del ácido se lleva a cabo en dos etapas (B y C) principalmente, entre 150 y 310 °C. Estas etapas de descomposición, presentes a 267 y 288 °C de acuerdo a la curva del DTG, se deben a la fragmentación de la cadena alifática y la degradación del ácido carboxílico según López Cabanes^[104], Gouveia-de-Souza et al^[105] y Zhao et al^[106]. En contraste con el termograma del ácido oleico, en la curva termogravimétrica de las nanopartículas se pueden observar seis etapas de degradación. Los procesos de descomposición más importantes se encuentran entre 150 y 530 °C y corresponden a las temperaturas de 225, 261, 376 y 400 °C (etapas II, III, IV y V, respectivamente). De 150 a 274 °C se presentan las etapas II y III y pudieran atribuirse al rompimiento de los puentes de hidrógeno que pudieran formarse entre las diversas especies presentes en las nanopartículas^[107] y a la degradación (rompimiento de la cadena alifática) y reacomodo del ácido oleico. Por otra parte, las temperaturas de descomposición a 376 y 400 °C (etapas IV y V) se pueden atribuir a la pérdida del ácido oleico que se encuentra coordinado en la superficie de las nanopartículas por medio de dos modos de coordinación. Recientemente, Zhang et al^[89] confirmó, por TGA y HPPS (high-

performance particle sizer), haber obtenido una monocapa de moléculas de ácido oleico absorbida en la superficie de las partículas de Fe₃O₄ por medio de dos tipos de energía de enlace. Además, por debajo de los 150 °C (Etapa I) se observó una ligera pérdida de peso de ~ 1.3 %, asociada al agua adsorbida en la superficie de las nanopartículas. Asimismo, se observó otra pérdida de peso de ~ 2.1 % por arriba de 530 °C, esta pérdida se asocia a grupos OH estructurales liberados por la reacción de deshidroxilación^[28, 108]: $2 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$. Esto se debe a que los óxidos de hierro contienen grupos OH coordinados en la superficie y una cierta cantidad de agua adsorbida lo que provoca pérdidas de peso a bajas temperaturas, haciendo que de esta manera se pueda diferenciar del agua de deshidroxilación^[28].

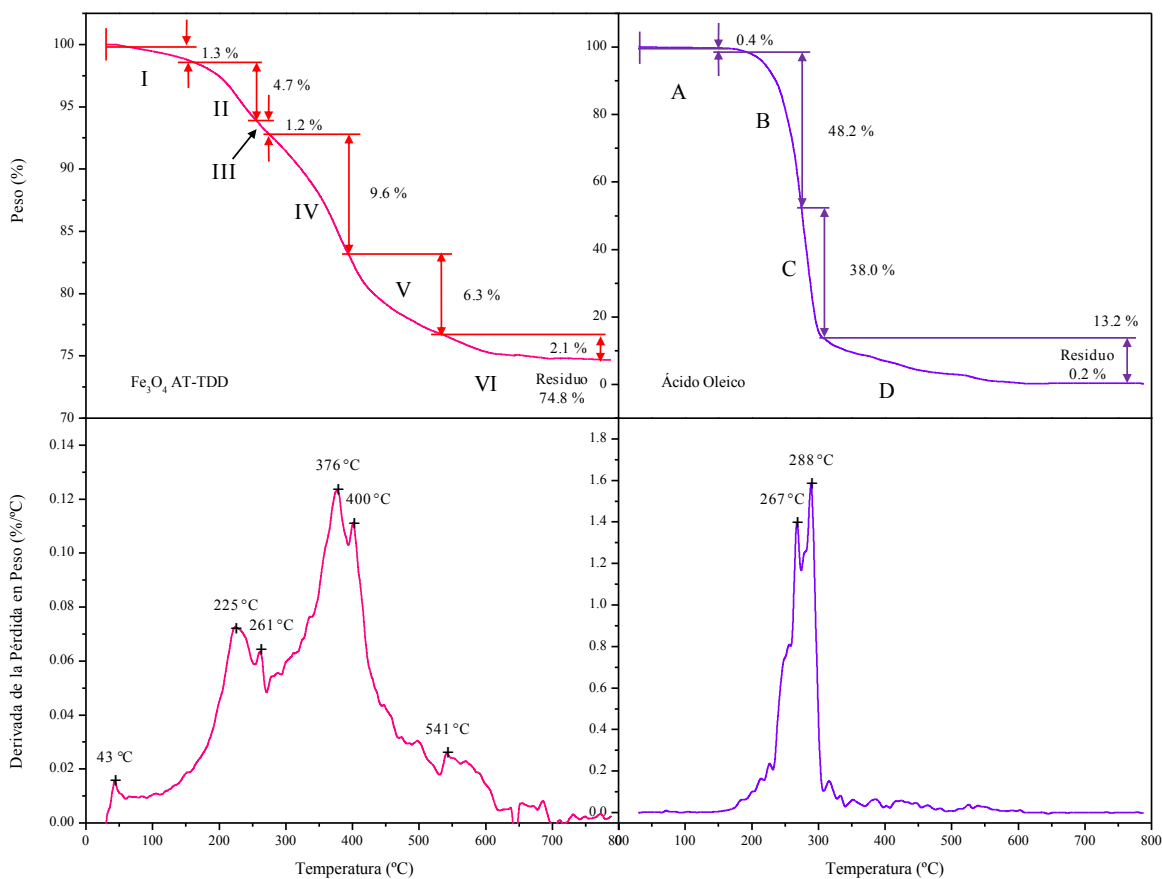
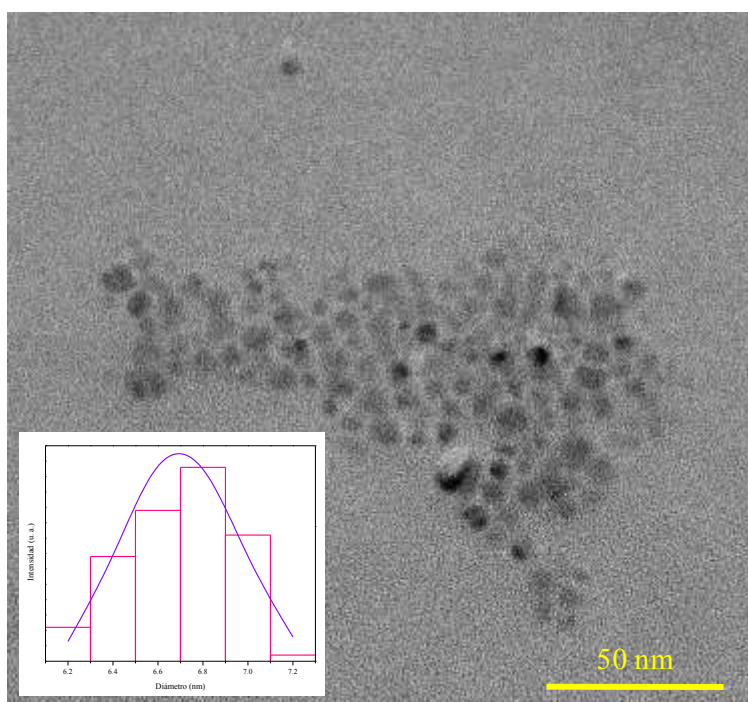


Figura 30. Termogramas y derivada de la pérdida en peso de la magnetita recubierta con ácido oleico y del ácido oleico.

El porcentaje de especies absorbidas en la superficie de las nanopartículas de magnetita, agua y ácido oléico ($\sim 3.4\%$ y $\sim 21.8\%$ en peso, respectivamente), fue en total de $\sim 25.2\%$ en peso. El 21.8% en peso corresponde a una monocapa de ácido oleico adsorbido en la superficie de las nanopartículas, considerando que la superficie de una molécula de ácido oleico es igual a 0.28 nm^2 (Anexo C). Resultados similares fueron reportados por Zhang et al^[89] donde obtuvieron una monocapa de ácido oleico de 25.1% en peso para nanopartículas de magnetita de 7 nm . Para partículas de 5.7 nm , Roca et al^[40] obtuvieron un 30% en peso de ácido oleico correspondiente a una monocapa de surfactante estimando que la superficie de una molécula de ácido oleico es de 0.2 nm^2 . Por otra parte, Ramírez^[53] obtuvo una pérdida en peso de 20% para partículas de 10 nm , la cual corresponde a una monocapa de ácido oleico considerando que la superficie de una molécula de ácido oleico es de 0.27 nm^2 ; además, establece que la doble pérdida en peso observada en sus estudios indica la presencia de diferentes especies de ácido oléico en la superficie de sus partículas. De estos datos, se puede observar que a medida que disminuye el tamaño de partícula, aumenta la cantidad de ácido oleico absorbido en un determinado volumen de partículas, debido a una mayor área superficial. Por otra parte, Lattuada et al^[109] observaron cuatro etapas de descomposición para partículas de 6.5 nm de Fe_3O_4 , argumentando que éstas corresponden al ácido oleico presente en la superficie de las nanopartículas. Diferentes razones se han dado para explicar el proceso de desadsorción del ácido oleico de la superficie de las nanopartículas. Shen et al^[55] y Sahoo et al^[110] han señalado que se debe a una adsorción bicapa o cuasi-bicapa en la superficie de las partículas.

8.3.4. *Determinación del Tamaño de Partícula Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión*

La Figura 31 muestra la imagen de TEM de un aglomerado de nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico, así como el histograma perteneciente a la distribución de tamaños de partícula. En esta figura se puede apreciar que se obtuvieron nanopartículas esféricas de tamaño uniforme. El tamaño de partícula fue estimado a partir de la medición de 250 nanopartículas. Las nanopartículas de Fe_3O_4 presentaron un tamaño promedio de 6.7 nm ($\sigma = 0.2$), similar al calculado por XRD.



Información adicional sobre el tipo de estructura cristalina presente en las nanopartículas se obtuvo por difracción de electrones (SAED) y TEM de alta resolución (HRTEM). En la Figura 32 se muestra el patrón de ED tomado a las nanopartículas. Debido a que las distancias interplanares de los índices de Miller obtenidas de esta imagen concuerdan con las reportadas en la literatura para la magnetita en masa^[28], se vuelve a confirmar la obtención de nanopartículas de magnetita con estructura cúbica del tipo espinela. Por otra parte, la Figura 33 muestra una imagen de HRTEM de una nanopartícula de magnetita aislada donde se puede observar que las nanopartículas son monocristales con un espaciado interplanar de 0.2968 nm correspondiente al plano (220) de la magnetita espinela cúbica (0.2967 y 0.2950 nm para la magnetita y la maguemitita, respectivamente)^[28], confirmando una vez más que la fase obtenida es principalmente magnetita. Las imágenes de TEM claramente demuestran que la descomposición a alta temperatura de precursores orgánicos, como el $\text{Fe}(\text{acac})_3$, en un medio orgánico lleva a la precipitación de partículas esféricas de magnetita de tamaño uniforme bajo las condiciones usadas en el presente trabajo.

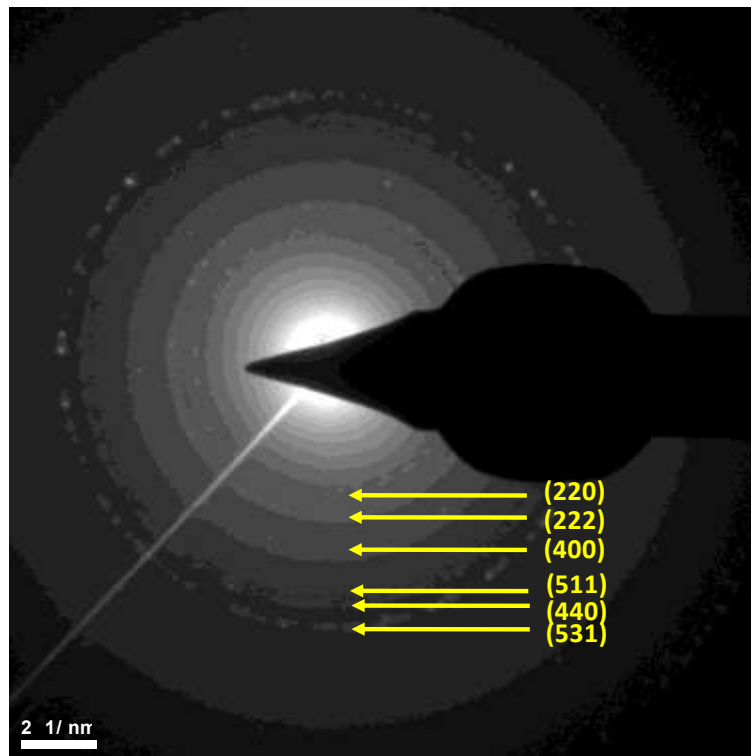


Figura 32. Patrón de difracción de electrones de la magnetita recubierta con ácido oleico.

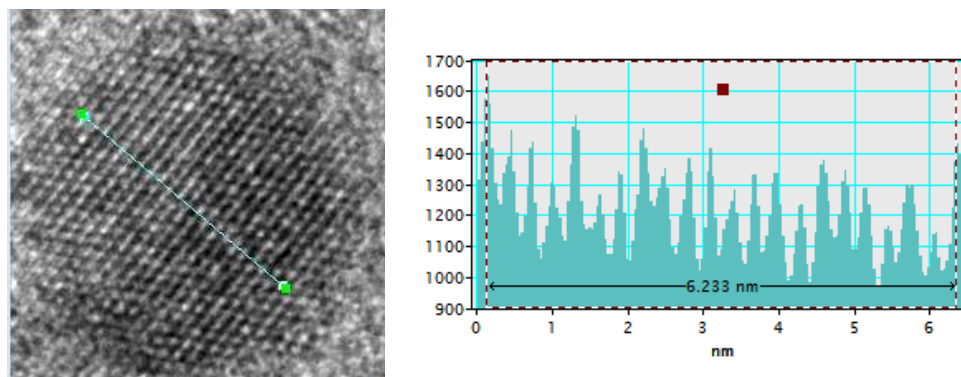


Figura 33. Micrografía de TEM de alta resolución de la magnetita recubierta con ácido oleico. Plano determinado por la medición del espaciado interplanar usando el software DigitalMicrograph 3.7.0.

8.3.5. Caracterización Magnética

8.3.5.1. Curvas de Magnetización contra Campo Aplicado

La Figura 34 muestra los resultados de las curvas de magnetización de las partículas de magnetita recubierta con ácido oleico a 3 y 300 K con campos aplicados hasta de 10000 Oe. Los valores de magnetización fueron normalizados tomando en cuenta el porcentaje de

especies adsorbidas en la superficie de las nanopartículas (25.2 % en peso) obtenido por TGA. Como se esperaba, la curva de magnetización a 3 K mostró un lazo de histéresis con una coercitividad (H_c) de 320 Oe y remanencia (M_r) de 22.6 emu/g de Fe_3O_4 , revelando el comportamiento ferromagnético de las nanopartículas. La magnetización de saturación normalizada (M_s) alcanzada a 10000 Oe fue de 73 emu/g de Fe_3O_4 (54 emu/g de Fe_3O_4 recubierta con ácido oleico). Por otra parte, a temperatura ambiente, el comportamiento de M vs H exhibe una curva sin histéresis (M_r y H_c iguales a cero) y una M_s normalizada de 59 emu/g de Fe_3O_4 (44 emu/g de Fe_3O_4 -AO) a 10000 Oe, sugiriendo un comportamiento superparamagnético atribuido al tamaño nanométrico que éstas presentan (6.7 nm calculado por TEM), dicho comportamiento magnético indica que las partículas son monodominio (ver Figura 15). Esto significa que la energía térmica supera la barrera de la energía de anisotropía de una partícula y la magnetización neta de las partículas, en ausencia de un campo externo, es cero^[6].

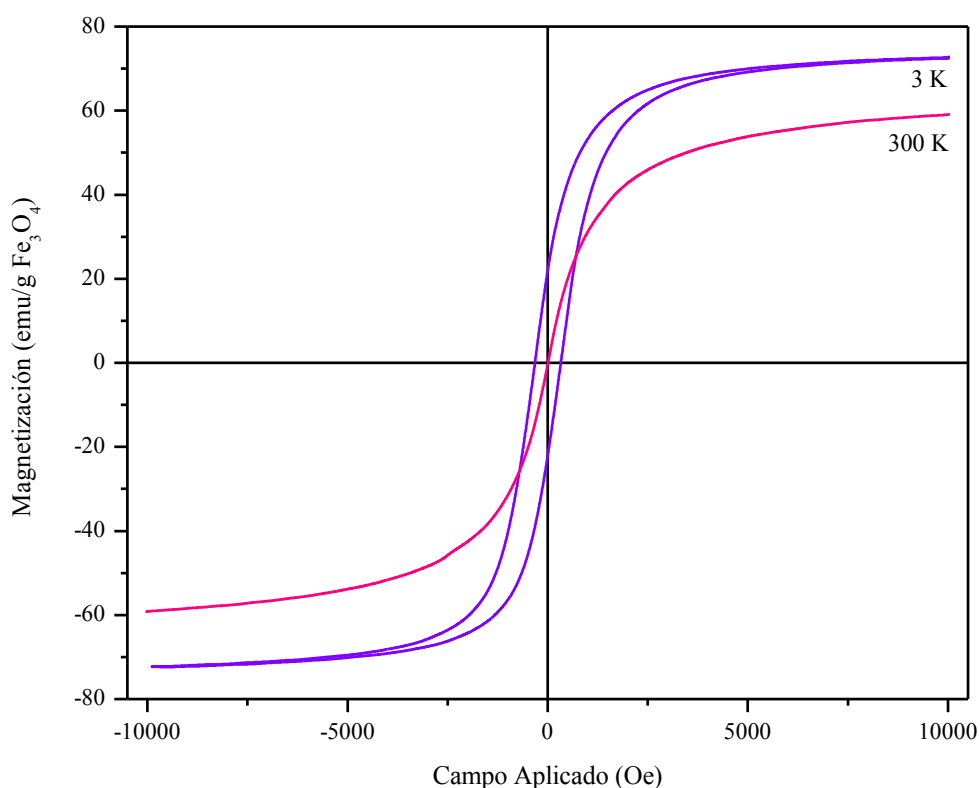


Figura 34. Curva de M vs H de la magnetita recubierta con ácido oleico a 3 y 300 K.

La diferencia entre la M_s en emu/g de Fe_3O_4 (normalizada) y en emu/g de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AO}$ (no normalizada), se atribuye a la existencia de una capa no magnética proveniente de las especies, principalmente ácido oleico, absorbidas en la superficie de cada nanopartícula, en la cual los momentos magnéticos no contribuyen a la magnetización al aplicar un campo magnético. Aun cuando la magnetización se normalizó, los resultados de M_s obtenidos fueron menores al reportado para la magnetita en masa de 92 emu/g^[28]. Esta diferencia se debe al tamaño de partícula ya que al disminuir el tamaño de partícula se presenta un incremento en la relación área/volumen y efectos de “*spin canting*” (falta de alineamiento total de los espines en las partículas magnéticas a altos campos magnéticos aplicados) en la superficie de las partículas^[40]. Además, la reducción en la M_s se puede deber a otro tipo de contribuciones superficiales, tales como: desorden superficial, relación estequiométrica, distribución de cationes y otras especies absorbidas en las nanopartículas^[2, 40, 111]. En la Tabla 11 se presentan resultados similares de M_s y H_c que han sido reportados por otros autores, quienes también utilizaron $\text{Fe}(\text{acac})_3$ para la síntesis de nanopartículas de magnetita con un tamaño y morfología similares al reportado en este trabajo de investigación.

Tabla 11. Resultados de M_s y H_c obtenidos por otros autores.

	T (K)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	D (nm)
Guardia et al ^[39]	5	79	175	5.7
		82	280	10.4
		84	370	16.7
Roca et al ^[40]	T_{amb}	65	-	5.8
	5	81	175	
Sun et al ^[6]	10	83	450	16
Parvin et al ^[42]	18.5 - 2.5	37	60 - 400	4

De los resultados obtenidos de las curvas de magnetización para las partículas de magnetita recubiertas con ácido oleico es posible obtener el tamaño magnético de las partículas, así como su desviación estándar para una distribución logarítmica normal utilizando el método propuesto por Chantrell^[47], en el cual se utilizan las partes de bajos y altos campos de la curva de magnetización a temperatura ambiente asumiendo que el sistema sigue una

función de Langevin, la cual es dada para materiales superparamagnéticos ideales^[56]. Es importante mencionar que este modelo no toma en cuenta las interacciones entre partículas. De acuerdo a lo mencionado anteriormente y siguiendo las Ecuaciones 4 y 5, se determinó el diámetro magnético promedio, D_{mag} , y la desviación estándar (σ), respectivamente^[40, 112], obteniéndose un tamaño de partícula de 6.3 nm ($\sigma = 0.1$), el cual fue menor al calculado por TEM. Esta pequeña diferencia es debido a que utilizando el método de Chantrell se obtiene el diámetro magnético de la partícula, y no el diámetro total de las partículas.

8.3.5.2. Curvas de Magnetización contra Temperatura

En la Figura 35 se muestra la dependencia de la magnetización con respecto a la temperatura (de 3 a 300 K) de las nanopartículas de magnetita recubierta con ácido oleico. El máximo de la curva ZFC, temperatura de bloqueo (T_B), corresponde a un estado en el cual las partículas cambian de un comportamiento superparamagnético a uno ferromagnético al disminuir la temperatura, lo que significa que los momentos magnéticos de las nanopartículas no se relajan (bloqueados) durante el tiempo de medición. Para partículas de Fe_3O_4 , Moskowitz^[67] reporta que el tamaño crítico para observar un cambio en el comportamiento magnético de las partículas es de 30 nm.

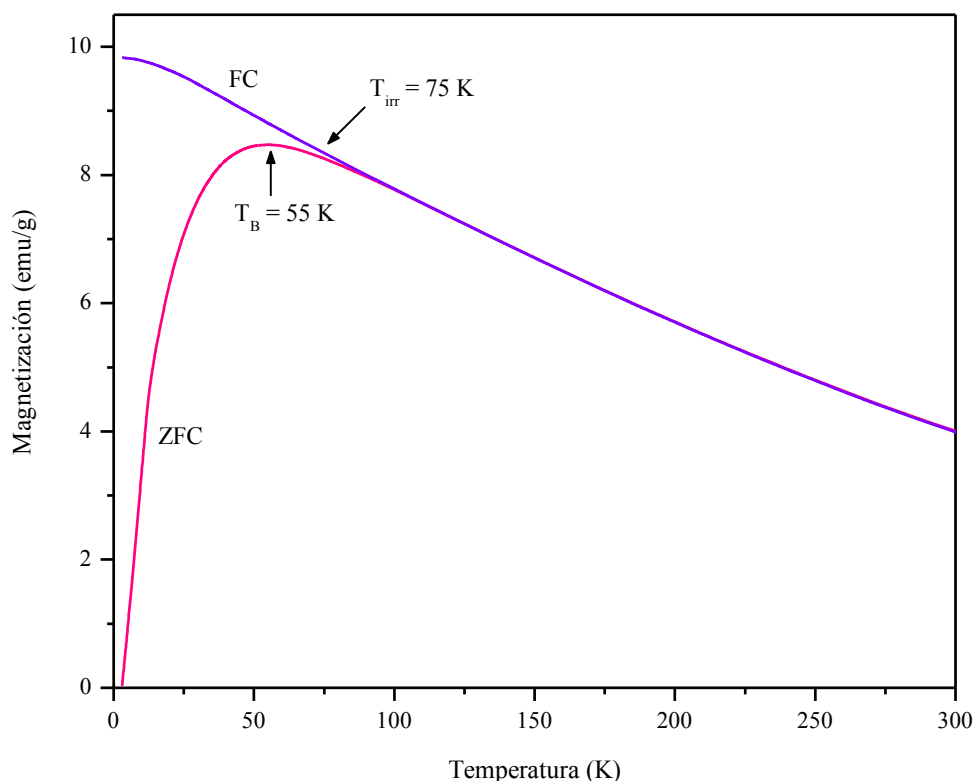


Figura 35. Curva ZFC-FC de la magnetita recubierta con ácido oleico.

Las partículas de magnetita menores a 20 nm muestran comportamiento superparamagnético y ferromagnético a temperatura ambiente y baja temperatura^[54], respectivamente. De acuerdo a la curva ZFC de la Figura 35, la transición de comportamiento superparamagnético a ferromagnético se observa a una $T_B = 55$ K. Estos comportamientos son confirmados con las curvas de M vs H mostradas en la Figura 34. En trabajos previos, Guardia et al^[39] y Roca et al^[40] obtuvieron valores de T_B de 28 y 20 K para partículas de Fe_3O_4 de 6 y 5.7 nm, respectivamente. Por otra parte, Parvin et al^[42] obtuvieron, para nanopartículas de Fe_3O_4 de 4 nm, una $T_B = 20$ K. La diferencia entre los valores de T_B obtenidos por diferentes autores para partículas de tamaño similar, como ocurre con la T_B obtenida en este trabajo y la reportada por otros investigadores, puede deberse a una distribución de volumen más amplia en las partículas sintetizadas en este trabajo de investigación y al efecto de las interacciones entre partículas las cuales producen un aumento en la temperatura de bloqueo^[113, 114].

Otra temperatura característica de los sistemas superparamagnéticos que se puede distinguir de la curva ZFC aparte de la ya mencionada T_B , es la temperatura de irreversibilidad (T_{irr}), que es la temperatura a la cual las curvas de magnetización ZFC y FC se separan. Este comportamiento usualmente indica cierta distribución de tamaño de partícula (distribución de volumen) e interacciones entre éstas^[39]. Mientras una fracción de las partículas más grandes se congela a T_{irr} , la mayoría de las nanopartículas se bloquean a T_B resultando en una diferencia de temperaturas de bloqueo desde ~ 55 K (T_B) para las nanopartículas más pequeñas hasta ~ 75 K (T_{irr}) para las más grandes. Esto último ($T_{irr} > T_B$) sugiere la presencia de agregados^[39] en el presente sistema. Como se mencionó en la Sección 3.2.4.2, a partir de la Ecuación 6 se puede calcular la constante de anisotropía efectiva (K_{eff}). El valor de K_{eff} estimado para las nanopartículas de magnetita recubierta con ácido oleico es de 1.51×10^4 J/m³, el cual concuerda con el reportado para la magnetita en masa ($10^4 - 10^5$ J/m³)^[28]. La K_{eff} es la suma de varios términos que incluyen la anisotropía magnetocristalina (K_v), la anisotropía de forma (K_{sh}), la anisotropía de superficie (K_s), y las interacciones dipolo-dipolo (K_{in})^[59]. Considerando que las partículas son esféricas, la anisotropía de forma no se ve involucrada.

8.3.5.3. Relajación Magnética Mediante Susceptibilidad AC

La dependencia de la susceptibilidad real en masa (χ'_m) en función de la temperatura y la frecuencia de las nanopartículas de magnetita recubierta con ácido oleico se muestra en la Figura 36, en la cual se puede observar que a medida que aumenta la frecuencia, el máximo de la curva de χ'_m se desplaza a temperaturas mayores dando origen a una disminución en el valor de χ'_m . La amplitud de esta curva indica la presencia de cierta distribución de volumen de las partículas en el sistema.

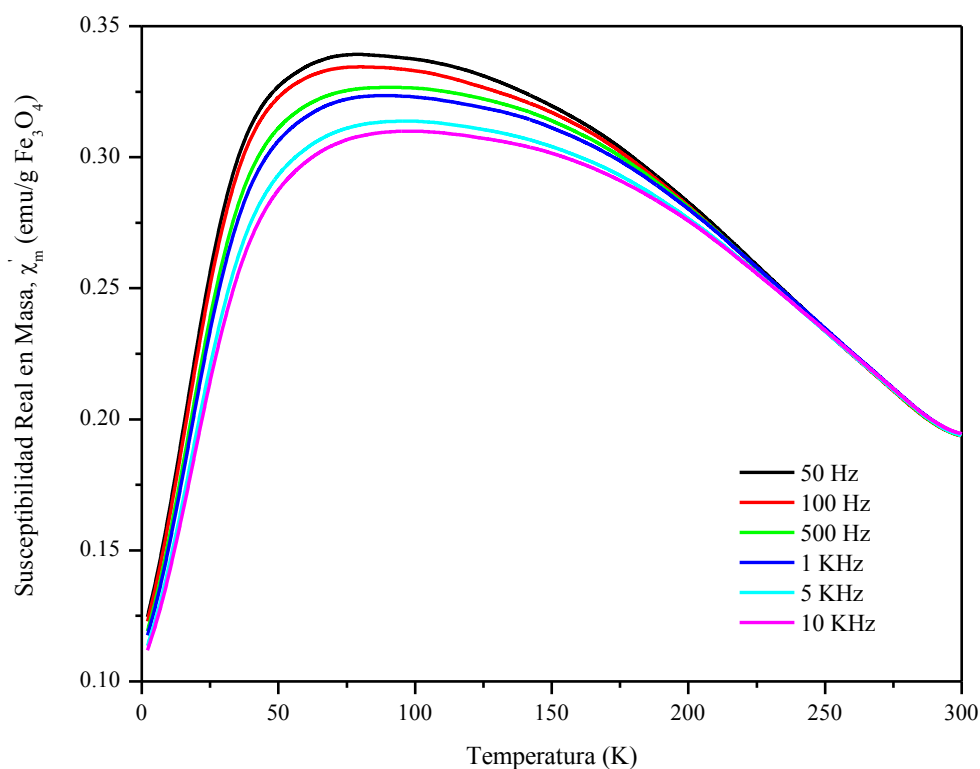


Figura 36. Componente en fase de la susceptibilidad AC en masa (χ'_m) en función de la temperatura y frecuencia de la magnetita recubierta con ácido oleico.

En la Figura 37 se presenta la dependencia térmica de la susceptibilidad imaginaria en masa (χ''_m) en función de la frecuencia. El máximo observado en estas curvas se puede asociar a la temperatura de bloqueo. Los valores obtenidos de T_B a partir de estas curvas van de 32 a 46 K para frecuencias de 50 Hz a 10 KHz, respectivamente. En esta misma gráfica, se observa un hombro entre 120 y 160 K dependiente de la frecuencia, el cual sugiere la presencia de otro proceso de relajación en las nanopartículas^[115]. Este proceso de relajación pudiera deberse a la presencia de una segunda fase magnética o ser indicativo de un comportamiento tipo *spin-glass* (material que por desorden estructural o desorden magnético en una estructura regular posee alta frustración magnética, es decir, cuando las múltiples interacciones magnéticas compiten entre sí, no existiendo ningún orden magnético que sea adecuado para todas ellas^[116]). Debido a que no existe alguna otra evidencia de una segunda fase del óxido de hierro, la dependencia térmica de los datos de χ''_m en función de la frecuencia sugieren, inesperadamente, una tercera posibilidad, la cual es la presencia de una distribución bimodal de tamaño de partícula. Aun cuando los resultados de TEM, mostrados en la Figura 31 no muestran una distribución bimodal del

tamaño de partícula, no se puede descartar la posibilidad de un “sesgo” en el procedimiento de muestreo, como se describió previamente, durante la preparación de la muestra para observarla por TEM.

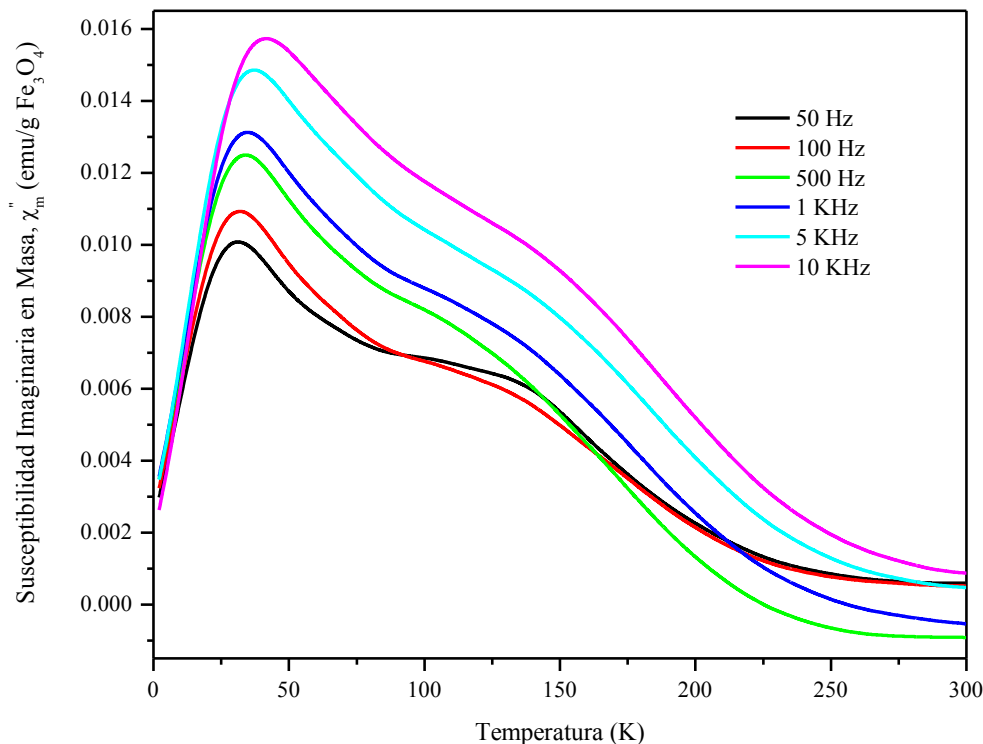


Figura 37. Componente fuera de fase de la susceptibilidad AC en masa (χ''_m) en función de la temperatura y frecuencia de la magnetita recubierta con ácido oleico.

8.3.5.3.1. Modelo de Relajación de Néel

Para determinar si las partículas de magnetita se ajustan al modelo de Néel para partículas superparamagnéticas y estudiar posibles interacciones, se realizó el tratamiento de los datos experimentales, obtenidos de la curva de χ''_m . En la Figura 38 se presenta la variación del tiempo de relajación ($\ln \tau$) en función del inverso de T_B , observándose la presencia de un comportamiento activado térmicamente tipo Arrhenius. Del intercepto del ajuste lineal de los datos experimentales ($\ln \tau_o = -32.71$), se obtiene un valor de $\tau_o = 6.22 \times 10^{-15}$ s. Debido a que dicho valor resultó ser menor al establecido para sistemas superparamagnéticos sin interacciones ($\tau_o = 10^{-9} - 10^{-11}$), el modelo de relajación de Néel no es válido para las nanopartículas sintetizadas en el presente trabajo por lo que se utilizó el modelo de

relajación de Vogel-Fulcher, el cual da un estimado de las interacciones presentes entre las partículas.

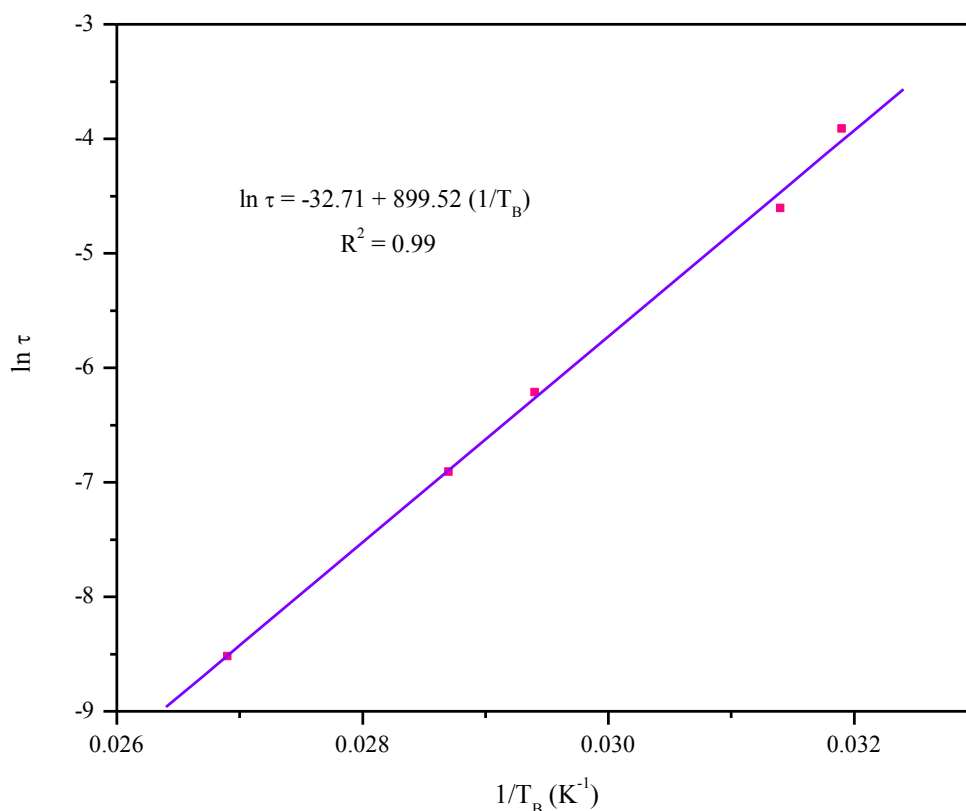


Figura 38. Variación térmica del tiempo de relajación de la magnetita recubierta con ácido oleico en función del inverso de la temperatura.

8.3.5.3.2. Modelo de Relajación de Vogel-Fulcher

Para estimar la intensidad de las interacciones presentes entre las partículas se utilizó el modelo de relajación de Vogel-Fulcher (Ecuación 11) mediante el ajuste de los datos experimentales obtenidos de la curva de χ''_m . En la Figura 39 se muestra el ajuste lineal de dichos datos con este modelo, $\ln(\tau/\tau_o)$ vs $T_B \ln(\tau/\tau_o)$ (Ecuación 12), a partir del cual se calcularon los valores de T_o y K_{eff} , utilizando $\tau_o = 10^{-9}$ s, como se mencionó anteriormente. De acuerdo al valor obtenido de $T_o = 15.29$ K se confirma la presencia de interacciones entre las nanopartículas de magnetita recubierta con ácido oleico, como se observó por ZFC-FC y χ'_m . Por otra parte, se obtuvo una energía de anisotropía de $E_a = 3.72 \times 10^{-21}$ J (energía requerida para desviar el momento magnético en un cristal de su alineamiento

preferencial^[67]) y la K_{eff} fue de $2.96 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ (Ecuación 9). Posibles explicaciones para la diferencia del valor experimental de K_{eff} con respecto al valor reportado para la magnetita en masa ($10^4 - 10^5 \text{ J/m}^3$)^[28] pueden ser la distribución de volumen, interacciones dipolares entre las nanopartículas o ambas^[69].

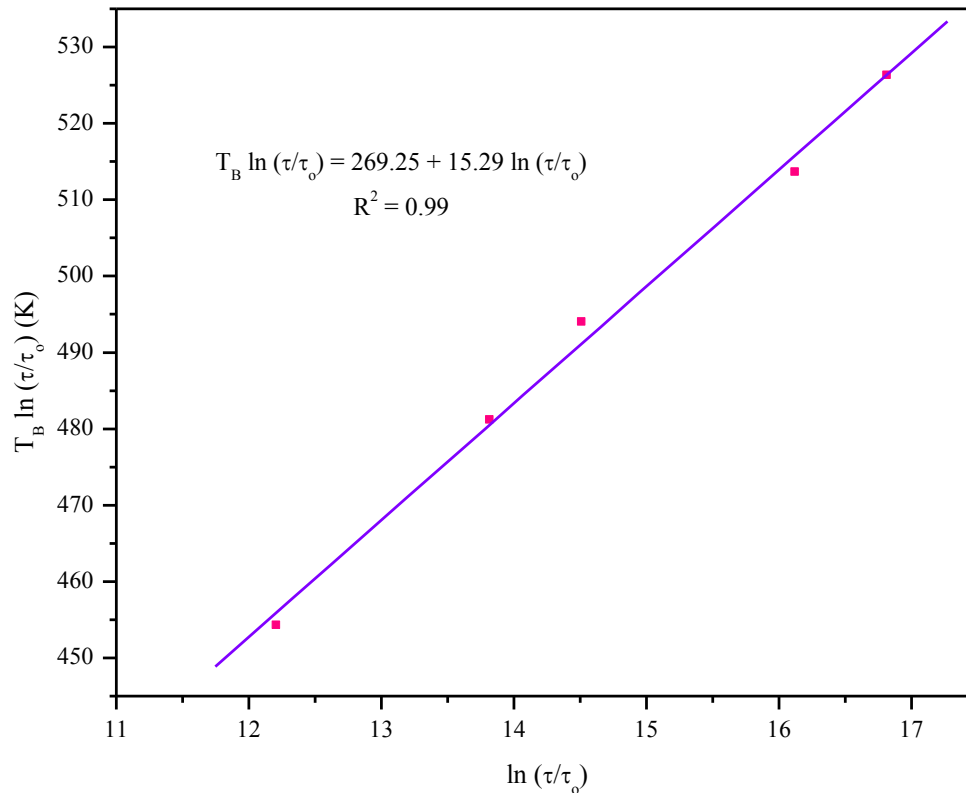


Figura 39. Ajuste del modelo de Vogel-Fulcher de los picos de χ'' de la magnetita recubierta con ácido oleico.

8.4. Preparación de Nanocompuestos Magnéticos de Espuma de Poliuretano con Nanopartículas de Magnetita Recubierta con Ácido Oleico

En la Figura 40 se muestra una fotografía de los nanocompuestos magnéticos y de la espuma pura de poliuretano. A pesar de la cantidad de agua absorbida en las nanopartículas (como se mostró por TGA), la cual debería de facilitar el crecimiento de las espumas, a nivel macroscópico no se observan cambios en el crecimiento o volumen de las espumas.

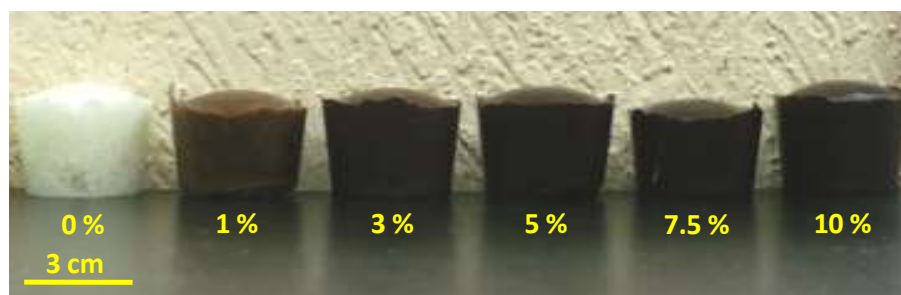


Figura 40. Espuma de PU pura y nanocompuestos de espuma de PU cargados con magnetita recubierta con ácido oleico.

La Tabla 12 muestra la identificación de las muestras, los tiempos de cremado (t_{crema} , tiempo entre el inicio del mezclado de los componentes de la fórmula y el inicio del crecimiento de la espuma^[117]) y gelado (t_{gel} , tiempo entre el inicio del mezclado de los componentes de la fórmula y el final del crecimiento de la espuma^[117]) de la espuma pura de poliuretano en comparación con los tiempos de los nanocompuestos. Como se puede observar, la incorporación de las nanopartículas provoca una disminución en los tiempos de cremado. Una posible explicación de este comportamiento es por el agua absorbida en las partículas (TGA, etapas de descomposición I y IV, Figura 30) que provoca que el cremado se lleve a cabo más rápidamente. Sin embargo, como la reacción de gelado se lleva a cabo entre el polioliol y el isocianato, los tiempos de gelado permanecen sin cambio.

Tabla 12. Tiempos de reacción de la espuma pura de PU y los nanocompuestos magnéticos de espuma de PU.

Muestra	t_{crema} (s)	t_{gel} (s)
PU (espuma pura)	81 ± 7	212 ± 10
NC 1 %	71 ± 3	200 ± 4
NC 3 %	62 ± 4	204 ± 7
NC 5 %	56 ± 3	212 ± 13
NC 7.5 %	52 ± 5	213 ± 14
NC 10 %	54 ± 6	217 ± 15

8.4.1. Caracterización Estructural Mediante Microscopía Electrónica de Barrido

En la Figura 41 se muestran micrografías de cortes de la espuma pura de poliuretano y de los nanocompuestos magnéticos, con 1 y 10 % en peso de magnetita. Es posible observar que en los tres casos las espumas consisten de poros esféricos con celdas abiertas; los cuales forman una red similar a la de las espumas flexibles de poliuretano. En estas imágenes se puede observar la disminución en el diámetro de celda (o poro) provocada por la incorporación de la magnetita. En la Figura 42 se presenta el histograma del diámetro de celda (ver Tabla 13 para promedios), en el cual se observa que el diámetro promedio de las celdas en los nanocompuestos disminuye ~38 % con respecto al de la espuma pura de poliuretano. Por otra parte, la distribución del diámetro de celda es ligeramente mayor para el nanocompuesto con 10 % en peso de magnetita que para el del 1 %, esto también se puede observar en la Figura 41, en la cual se aprecia que el nanocompuesto con 1 % en peso de magnetita presenta una estructura más homogénea con respecto al nanocompuesto con 10 %. Si comparamos las imágenes de los nanocompuestos con magnetita con (Figura 41) y sin ácido oleico (Figura 23) en su superficie observamos que la presencia del ácido oleico ayuda a que las espumas mantengan su estructura característica de poros abiertos e interconectados.

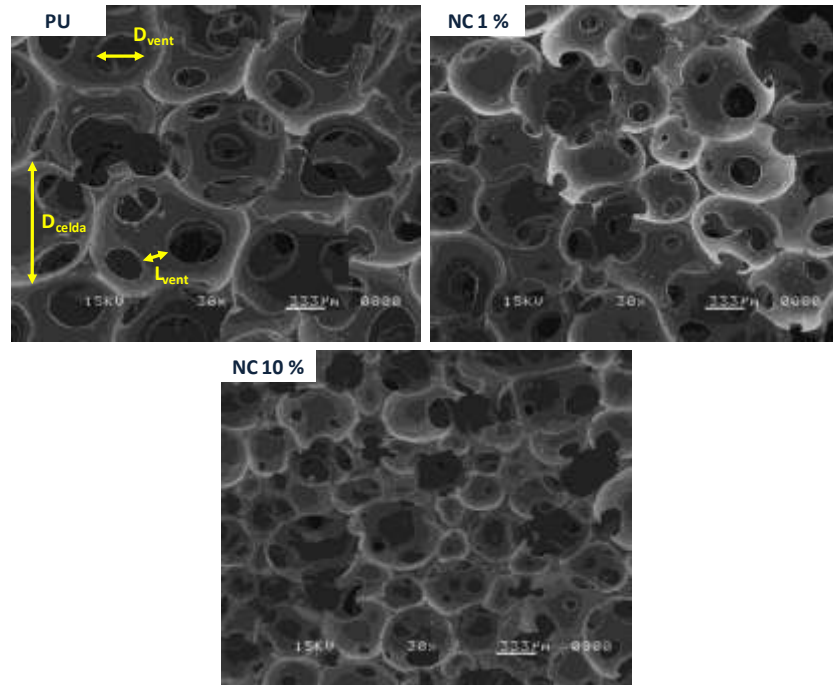


Figura 41. Imágenes de SEM de la espuma de PU y los nanocompuestos magnéticos de espuma de PU cargados con 1 y 10 % en peso de magnetita.

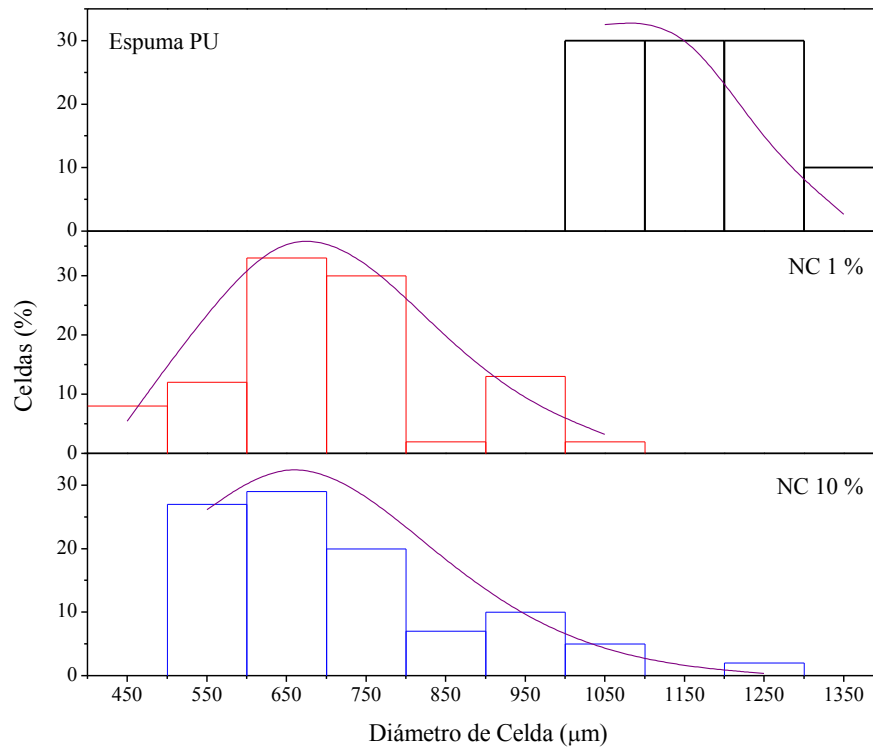


Figura 42. Histograma del diámetro de celda de la espuma pura de poliuretano y los nanocompuestos magnéticos con 1 y 10 % en peso de magnetita.

Un comportamiento similar al mostrado por el diámetro de celda es presentado por el diámetro de ventana, como se observa en la Figura 43 (Tabla 13), debido a que la incorporación de partículas magnéticas provoca una disminución de casi el 50 % en el diámetro de celda de los nanocompuestos en relación al observado en la espuma pura de poliuretano. Así mismo, la distribución del diámetro de ventana es ligeramente menor para el nanocompuesto con 1 % en peso de magnetita que para el del 10 % y la espuma pura de poliuretano. Con respecto a la distancia entre las ventanas, el comportamiento de dicha distancia es semejante al presentado por los diámetros de celda y de ventana; es decir, disminuyó al incorporar y aumentar la concentración de magnetita en la espuma de poliuretano, al igual que la distribución de la distancia entre ventanas como se puede observar en la Figura 44 y la Tabla 13. Causas probables para la disminución del diámetro de celda y de ventana, así como la distancia entre éstas, son: una mayor generación de burbujas producida por la reacción entre el isocianato y el agua adsorbida en la superficie de las nanopartículas; que el ácido oleico coordinado en la superficie de las nanopartículas de magnetita actúe como surfactante (como en los ferrofluidos^[118]) disminuyendo la tensión superficial provocando mayor generación de burbujas, como en el caso de los surfactantes de silicón utilizados en la generación de espumas flexibles de poliuretano^[119]; y que las nanopartículas de magnetita, por sí mismas, actúen como un agente de nucleación para la generación de burbujas, como en el caso de arcilla de montmorillonita, la cual produce una disminución en el tamaño de celda al actuar como agente nucleante al ser incorporada en espumas de poliuretano^[120]. Sin embargo, se requiere de un estudio más a profundidad para poder establecer que causas provocan este comportamiento.

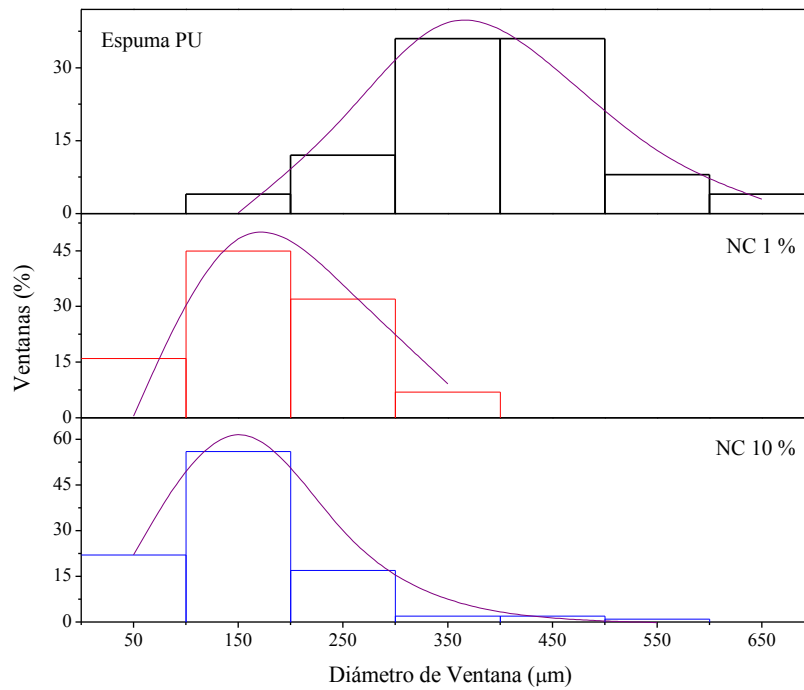


Figura 43. Histograma del diámetro de ventana de la espuma pura de poliuretano y los nanocompuestos magnéticos con 1 y 10 % en peso de magnetita.

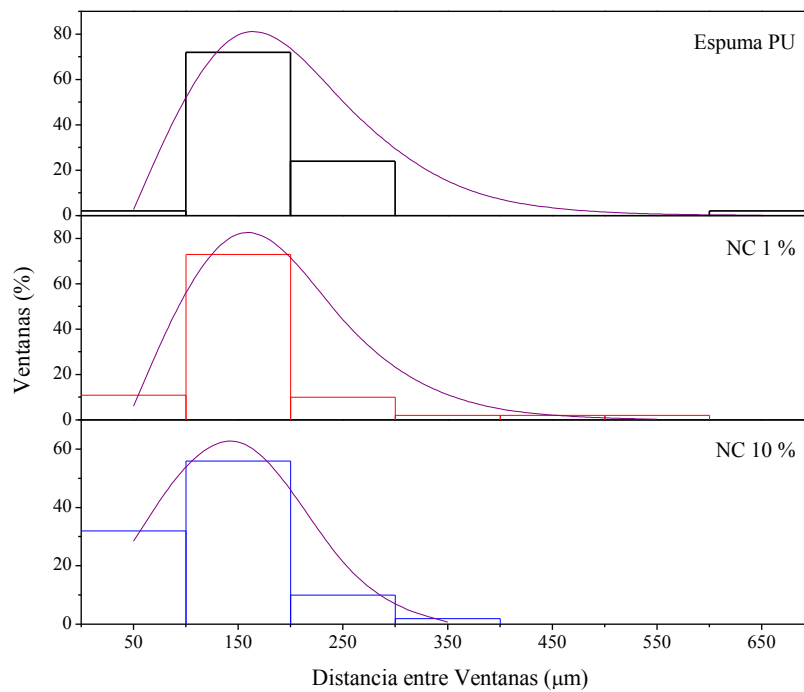


Figura 44. Histograma de la distancia entre ventanas de la espuma pura de poliuretano y los nanocompuestos magnéticos con 1 y 10 % en peso de magnetita.

Tabla 13. Dimensiones estructurales de la espuma pura de PU y los nanocompuestos magnéticos con 1 y 10 % en peso de magnetita.

Muestra	D _{celda} (μm)	D _{vent} (μm)	L _{vent} (μm)
PU	1161	393	194
NC 1 %	725	192	162
NC 10 %	718	171	134

D_{celda} = Diámetro de celda, D_{vent} = Diámetro de ventana, L_{vent} = Distancia entre ventanas

8.4.2. Caracterización Química Mediante Microscopía Electrónica de Barrido

En la Figura 45 se muestran imágenes de SEM en modo de electrones secundarios y retrodispersados de la espuma pura de poliuretano y los nanocompuestos con 1 y 10 % en peso de magnetita. En estas imágenes se observa que tanto la espuma pura de PU como los nanocompuestos presentan algunas aglomeraciones o partículas de mayor tamaño, se asume que éstas consisten de geles (material entrecruzado proveniente de la reacción de gelado) de poliuretano presentes en la superficie de las celdas (círculos amarillos) más otro tipo de partículas (círculo verde, discutidas posteriormente). En el caso de los nanocompuestos, las aglomeraciones no se deben exclusivamente a las nanopartículas magnéticas incorporadas en la formulación, sino a dichos geles, los cuales pudieran o no contener nanopartículas magnéticas y/o, solamente, magnetita aglomerada. La mala dispersión de las nanopartículas lograda en los nanocompuestos se puede deber a que las energías utilizadas durante la preparación de los nanocompuestos no fueron lo suficientemente altas. Por este motivo, el tamaño de los aglomerados de magnetita presente en los nanocompuestos con 1 y 10 % en peso de magnetita va, aproximadamente, de 30 nm a 6 μm y de 100 nm a 20 μm , respectivamente.

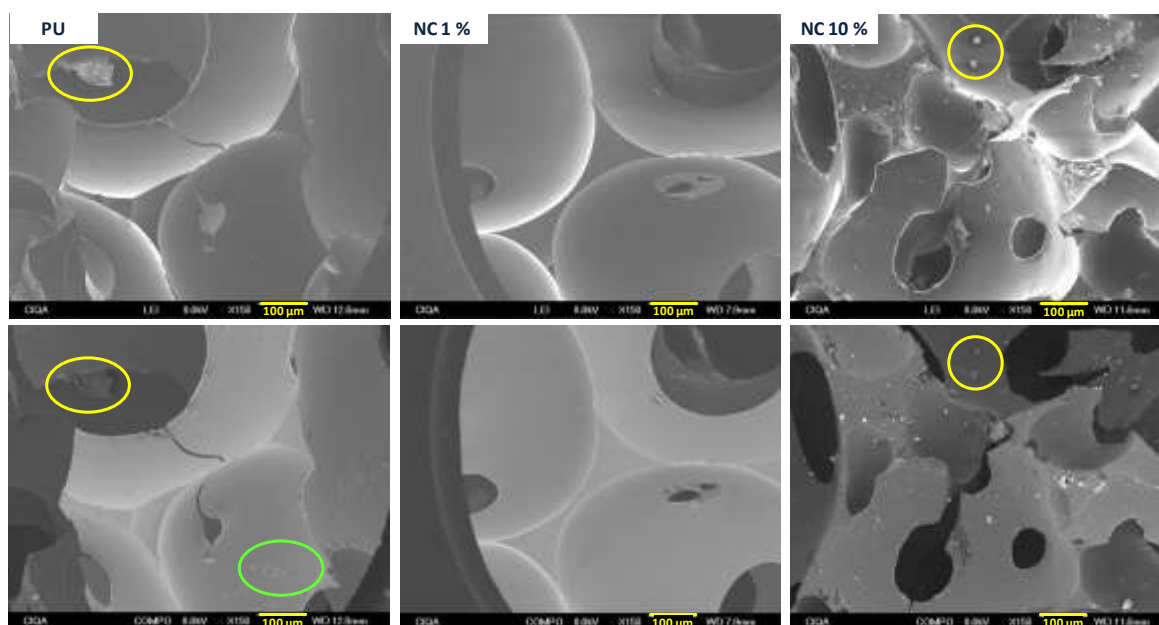


Figura 45. Imágenes de SEM en modo de electrones secundarios (superior) y retrodispersados (inferior) de la espuma de poliuretano pura y los nanocompuestos magnéticos de espuma de poliuretano con 1 y 10 % en peso de magnetita, a una magnificación de 150x.

Para determinar la composición química de las partículas (círculo verde) observadas en la espuma pura de poliuretano se realizó un estudio mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS), Figura 46. Dichas partículas provienen del catalizador de estaño utilizado para acelerar la reacción de polimerización, como lo indica la presencia de las líneas de energía de los niveles L (3340 - 3546 eV)^[121] y M (345 - 451 eV)^[121] en el espectro de EDS. Además, no se encuentran presentes las líneas de energía de los niveles K (6263 - 6533 eV)^[121] y L (645 - 765 eV)^[121] del hierro. A pesar de la ausencia de partículas de magnetita en la espuma pura de poliuretano y debido a la cercanía de la línea de energía del nivel de energía L del Fe con la línea de energía del nivel de energía M del Sn, al momento de realizar un mapeo de ambos elementos en la espuma pura de poliuretano ambos aparecen, como se puede apreciar en la Figura 47.

Por otra parte, el mapeo de C y Fe (Figura 48) obtenido del nanocompuesto magnético con 10 % en peso de magnetita indica que la Fe_3O_4 se encuentra distribuida en toda la matriz de poliuretano, presentando algunas zonas con mayor concentración (aglomerados). Además, de acuerdo a los espectros de EDS (Figura 49), ciertas partículas provienen del catalizador

de estaño (punto 1), mientras que otras son aglomerados de Fe_3O_4 (puntos 2 y 3). Asimismo, al analizar la matriz de poliuretano (punto 4), donde no se observan aglomerados, el espectro de EDS indica la presencia de Fe_3O_4 en ella. Esto hace suponer que una parte de la Fe_3O_4 se dispersó de manera más adecuada en la matriz.

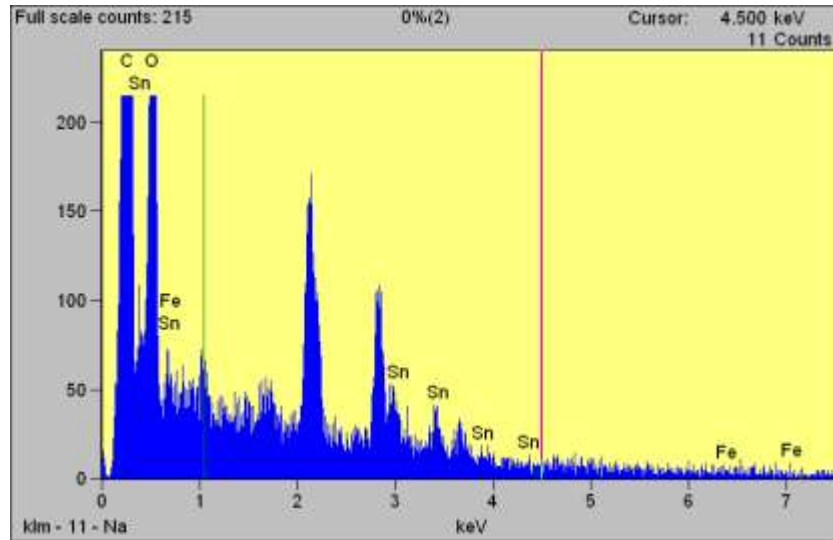


Figura 46. EDAX de la espuma pura de poliuretano.

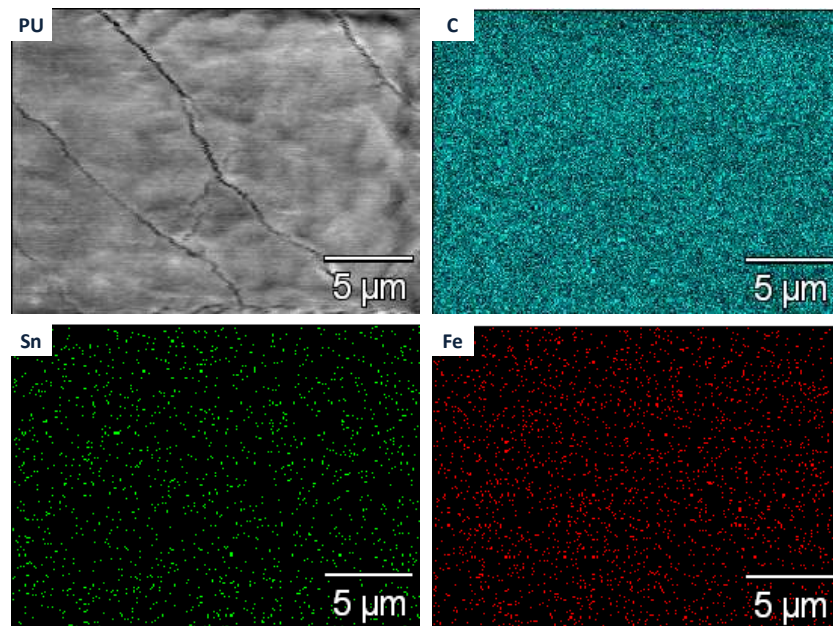


Figura 47. Mapeo de C, Sn y Fe en la espuma pura de poliuretano.

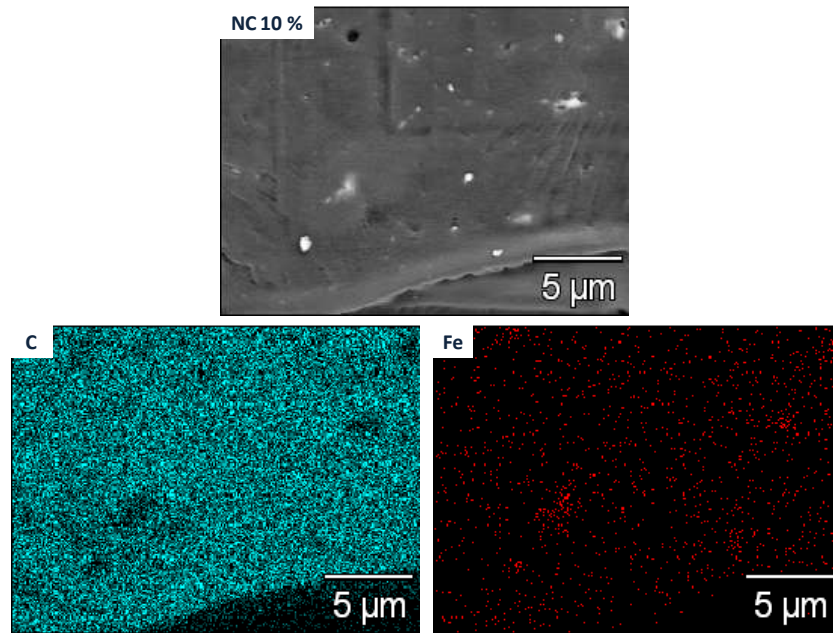


Figura 48. Mapeo de C y Fe del nanocomposito magnético con 10 % en peso de magnetita.

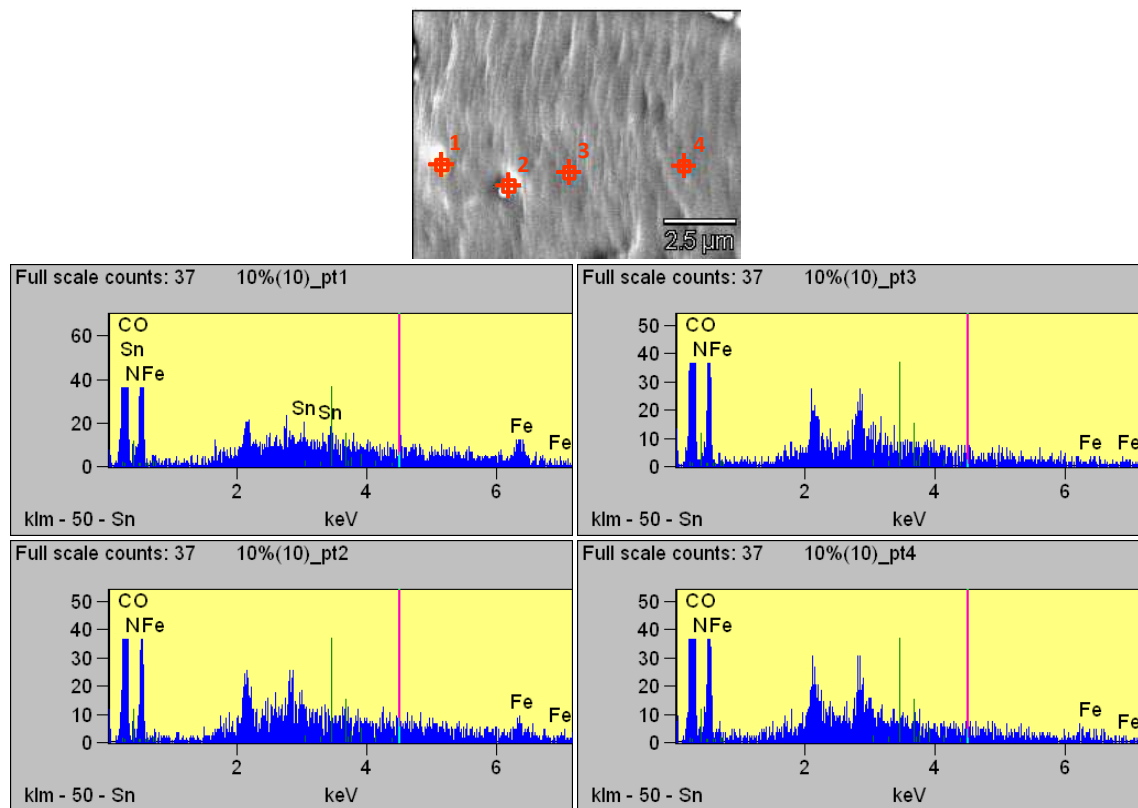


Figura 49. Espectros de EDS del nanocomposito magnético con 10 % en peso de Fe_3O_4 .

8.4.3. Caracterización Química Mediante Espectroscopia de Infrarrojo

En la Figura 50 y Figura 51 se muestran los espectros de infrarrojo de la espuma pura de poliuretano y los nanocompuestos con 1 y 10 % en peso de magnetita y un esquema representativo de la estructura química de la espuma de poliuretano obtenida, respectivamente. Las bandas de absorción de los grupos principales que forman el segmento uretano -NHCOO- se localizan a 3292 y 1726 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del enlace imina -NH- (formando puente de hidrógeno) y del enlace carbonilo -C=O (sin formar puentes de hidrógeno). La presencia de bandas débiles (hombros) alrededor de 3445 y 1710 cm^{-1} (ver Tabla 1) indican la existencia de enlaces imina -NH- sin formar puentes de hidrógeno y de enlaces carbonilo -C=O formando puentes de hidrógeno.

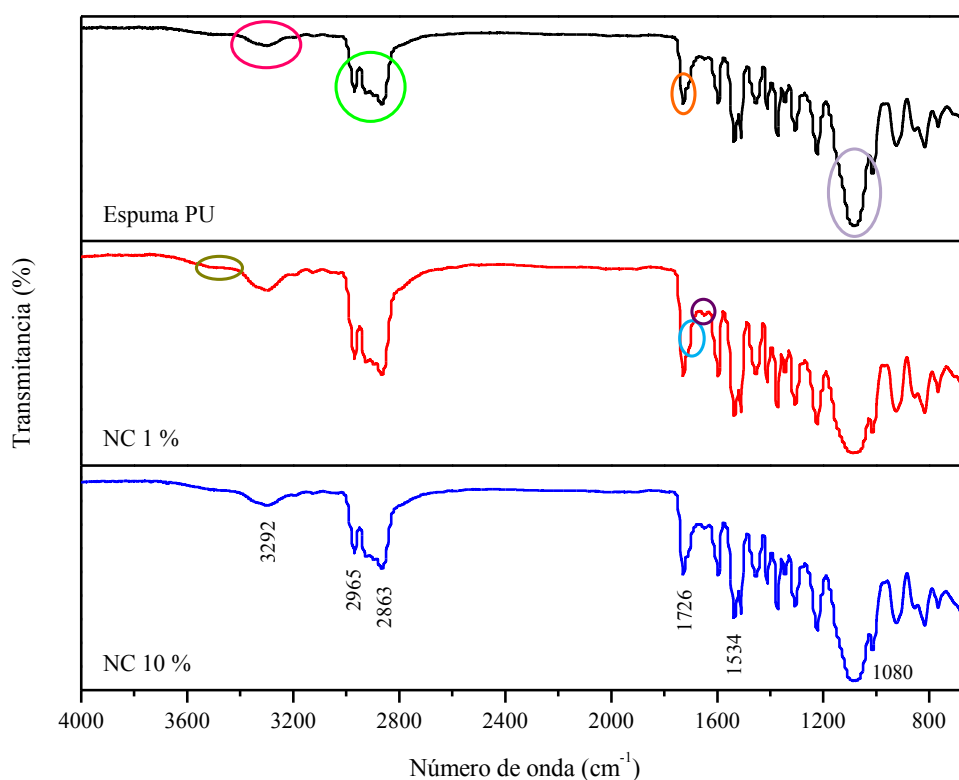


Figura 50. Espectro de ATR-FTIR de la espuma pura de PU y los nanocompuestos magnéticos con 1 y 10 % en peso de magnetita.

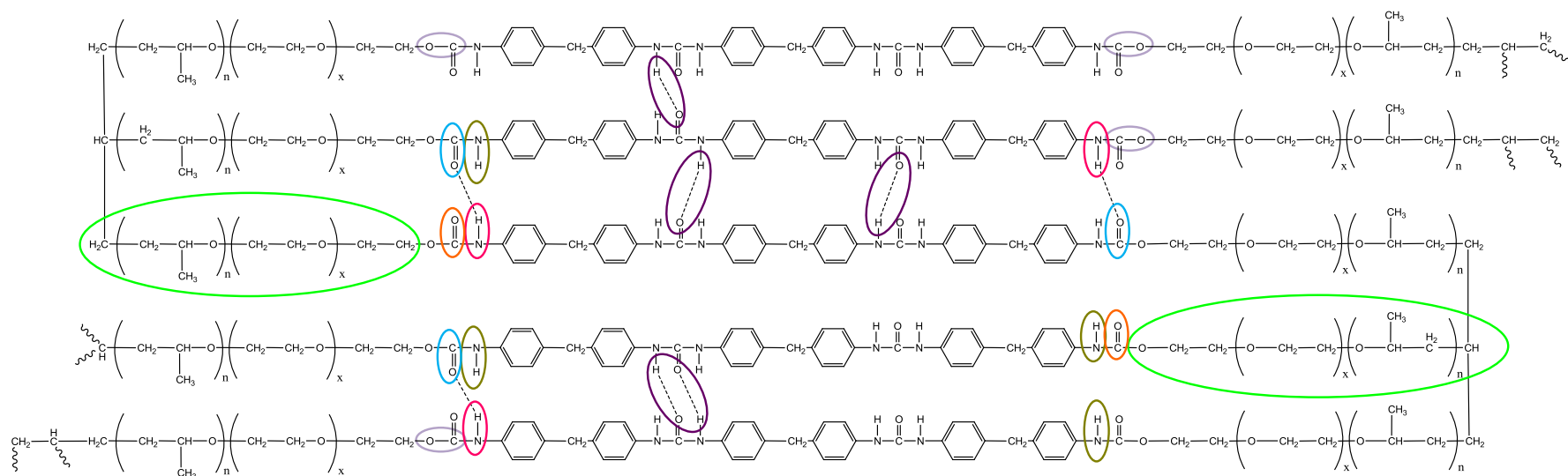


Figura 51. Esquema representativo de la estructura química que pudiera tener la espuma de poliuretano obtenida en el presente trabajo de investigación de acuerdo a las materias primas utilizadas para la elaboración del polirol P-443 (glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno).

También se encuentran presentes los grupos principales pertenecientes a la estructura de poliuretano base poliéter provenientes del estiramiento asimétrico y simétrico del grupo alquílico C-H en las bandas a 2965 y 2863 cm^{-1} . Otra banda característica de este tipo de poliuretanos se presenta alrededor de 1100 cm^{-1} (ver Tabla 1) correspondiente a la vibración del estiramiento asimétrico del grupo éter C-O-C (1080 cm^{-1}). Por otra parte, la banda de absorción que representa la flexión en plano del enlace imina -NH- puede ser observada a 1534 cm^{-1} . Cabe señalar que la banda más importante indicativa de presencia de grupos isocianato libres se presenta a 2275 cm^{-1} (estiramiento asimétrico del -NCO), la cual no se observa para ninguna de las espumas caracterizadas, sugiriendo que todo el isocianato se consumió en la reacción de polimerización. Además, es importante mencionar que la incorporación de nanopartículas de magnetita no inhibe la formación de los grupos poliuretano y poliurea; sin embargo, sí tiene un efecto sobre la cantidad de grupos formados.

8.4.4. Evaluación de la Estabilidad Térmica Mediante Análisis Termogravimétrico

La Figura 52 muestra la pérdida en peso de las espumas de poliuretano en función de la temperatura. Como se puede observar la incorporación de nanopartículas de magnetita aumenta la estabilidad térmica de las espumas de poliuretano. La descomposición térmica de las espumas, de temperatura ambiente a 600 °C, es menor en los nanocompuestos que en la espuma pura. Este comportamiento de descomposición se debe al efecto retardante de las nanopartículas de magnetita, el cual limita el movimiento de las cadenas de poliuretano considerando la naturaleza inerte de éstas y su mayor estabilidad térmica en comparación con el poliuretano^[122]. Esto también ha sido observado en nanocompuestos de poliuretano reforzados con carburo de silicio (SiC) sintetizados por polimerización iniciada en la superficie (SIP) y en nanocompuestos de polibenzoxazina reforzados con nanotubos de carbón de paredes múltiples (MWCNT)^[123, 124]. Por lo tanto, la incorporación de 10 % en peso de magnetita permite incrementar de 396 °C a 420 °C la temperatura a la cual se descompone el 85 % de los nanocompuestos de poliuretano espumado. En compósitos de PU/SiC, Guo et al^[123] incrementaron la temperatura de descomposición de 390 °C para el PU puro hasta 429 °C para el compósito con 5 % en peso de SiC; sin embargo, al aumentar

la concentración de SiC a 20 y 35 % en peso, las temperaturas de descomposición fueron de 424 y 420 °C, respectivamente.

A partir de la derivada térmica gravimétrica (DTG) es posible estudiar a detalle la estabilidad térmica de las espumas elaboradas en el presente trabajo. En la Figura 52 se observa que la espuma pura presenta una etapa de descomposición con dos máximos a 290 y 330 °C, los cuales se atribuyen a los segmentos flexibles y rígidos del poliuretano (Figura 51), respectivamente. Al incorporar 1 % en peso de magnetita, la intensidad de estos máximos disminuye y se recorren a una temperatura de descomposición mayor, 301 y 335 °C, debido a que la magnetita tiene una mayor estabilidad térmica que el poliuretano, lo cual produce que la estabilidad térmica del compuesto se incremente y a una mayor cantidad de grupos urea producidos por la reacción del agua presente en las nanopartículas y el MDI, como se mencionó anteriormente. Como consecuencia de la incorporación de las nanopartículas, se observa la aparición de una segunda etapa de descomposición a ~390 °C producto de la existencia de cierto grado de unión entre la matriz y las nanopartículas^[123, 125]. Además, al aumentar la concentración de magnetita al 10% en peso, la temperatura de descomposición de los segmentos flexibles del poliuretano, que no interaccionan con la magnetita, se incrementa a 304 °C; desaparece la temperatura de descomposición, observada a 330 °C en la espuma pura, debido a las interacciones entre el poliuretano y las nanopartículas; y aumenta la temperatura de la etapa de descomposición a ~390 °C en relación con el nanocompósitos con 1 % en peso de magnetita. En los nanocompósitos, la relación de intensidades de los máximos entre la segunda (~390 °C) y primera etapa de descomposición (~300 °C) indica que a medida que aumenta la concentración de nanopartículas en el compósito se incrementa la fracción de regiones rígidas del poliuretano que interactúa con las nanopartículas^[85]. De acuerdo a lo anteriormente expuesto, se observan tres fenómenos en el comportamiento térmico de los nanocompósitos con respecto a la incorporación y aumento de la concentración de magnetita: 1) disminución de la intensidad del máximo y aumento de la temperatura de la primera etapa de descomposición que se encuentra en la espuma pura a 290 °C; 2) disminución de la intensidad del máximo a 330 °C hasta su desaparición; y 3) aparición de una segunda etapa de descomposición, aumento de la intensidad y corrimiento a mayor temperatura del

máximo centrado a ~ 390 °C para los nanocompuestos y ausente en la espuma pura. Por otra parte, la relación de intensidades del máximo correspondiente a la descomposición de los segmentos rígidos del poliuretano que interactúa con las nanopartículas (~ 390 °C) entre los nanocompuestos con 1 y 10 % en peso de magnetita, hace suponer un mayor grado de interacciones entre el poliuretano y las nanopartículas en el nanocompuesto con 1 % en peso, debido a la fuerte señal observada producto de aglomerados más pequeños y a una mejor homogenización en este compuesto, como se observa en las imágenes de SEM mostradas en la Figura 45.

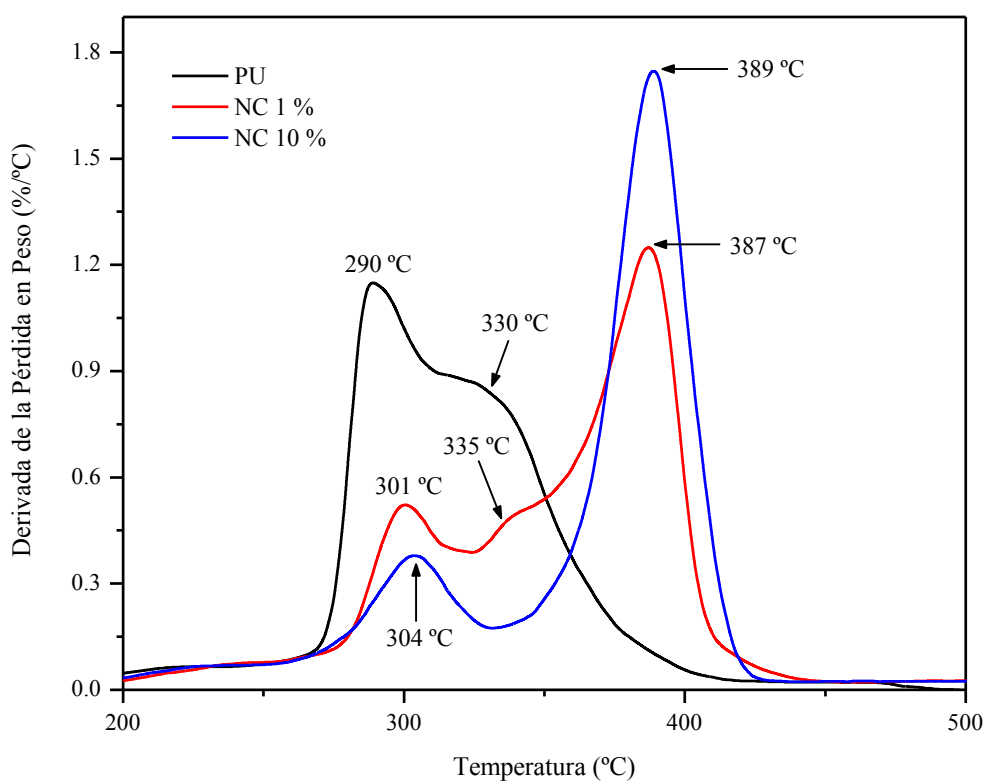


Figura 52. Curvas de la derivada del peso de la espuma de PU pura y los nanocompuestos con 1 y 10 % en peso de magnetita recubierta con ácido oleico.

Con la información obtenida del DTG y analizando las curvas termogravimétricas de la espuma de PU pura y de los nanocompuestos magnéticos se puede establecer que tanto la espuma pura como los nanocompuestos son térmicamente estables por debajo de los 250 °C, mostrando pérdidas en peso de ~ 7 % (espuma pura) y ~ 5 % (nanocompuestos). En la Tabla 14 se muestra el intervalo de temperaturas y el porcentaje de pérdida en peso de las etapas

de descomposición presentes entre 260 y 440 °C, intervalo en el cual se tiene aproximadamente una pérdida en peso del 80 %. La degradación de los segmentos flexibles del poliuretano se lleva a cabo entre 260 y 310 °C, la disminución en el peso perdido se debe, como ya se explicó, a una disminución en la cantidad de segmentos flexibles libres en los materiales a medida que aumenta la concentración de magnetita. De manera similar se comportan los segmentos rígidos libres, los cuales se degradan entre 310 y 350 °C. Los segmentos rígidos del poliuretano que interaccionan con la magnetita se degradan entre 350 y 440 °C. En esta etapa se observa la mayor diferencia en la estabilidad térmica de las espumas en función de la concentración de magnetita. Probablemente, esto último se debe a que la magnetita impide el movimiento de las cadenas de poliuretano debido a la interacción entre ésta y el poliuretano^[123] y a una mayor cantidad de segmentos rígidos producidos por la reacción entre el agua adsorbida en la superficie de las nanopartículas y el MDI. Finalmente por arriba de los 440 °C se lleva a cabo la descomposición total de la red de poliuretano (rompimiento de los grupos uretano)^[126, 127, 128].

Tabla 14. Etapas de descomposición de la espuma pura de PU y los nanocompuestos magnéticos de espuma de PU con 1 y 10 % en peso de magnetita.

Muestra	Pérdida en Peso (%)		
	260 - 310 °C	310 - 350 °C	350 - 440 °C
PU	34.5	44.8*	-
NC 1 %	14.2	17.9	49.3
NC 10 %	11.0	8.9	60.7

* El intervalo de temperatura para esta etapa de descomposición es de 310 a 440 °C.

8.4.5. Análisis Dinámico-Mecánico

La Figura 53 muestra la curva del módulo de almacenamiento, E' , de la espuma pura de poliuretano y los nanocompuestos magnéticos, donde se puede apreciar que a medida que la temperatura de medición aumenta, E' disminuye. A -80 °C, el módulo de almacenamiento de la espuma pura de poliuretano y el nanocompuesto con 1 % de magnetita fue de 185 y 238 MPa, respectivamente, observándose un aumento de ~29 % con la incorporación de la magnetita. De manera esperada, el módulo de almacenamiento del nanocompuesto con 1 %

en peso de magnetita es mayor al de la espuma pura de PU, en todo el intervalo de temperaturas. La incorporación de las nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico en la matriz, las cuales aumentan la rigidez del material, provocan el aumento en el módulo. Por el contrario, en el caso de los nanocompuestos a 5 y 10 % en peso de magnetita, E' disminuye, lo cual se puede deber a una disminución en el peso molecular del poliuretano. La disminución del peso molecular quizás es provocada por el hecho de que el agua adsorbida en la superficie de las nanopartículas reacciona con el isocianato, disminuyendo la cantidad de isocianato disponible para reaccionar con el polioliol, produciéndose de esta manera cadenas con menor peso molecular al aumentar la concentración de magnetita. Sin embargo, se observa un aumento de la temperatura de transición vítrea de los compósitos provocado por la presencia de interacciones entre el poliuretano y las nanopartículas, en acuerdo con los resultados obtenidos por TGA.

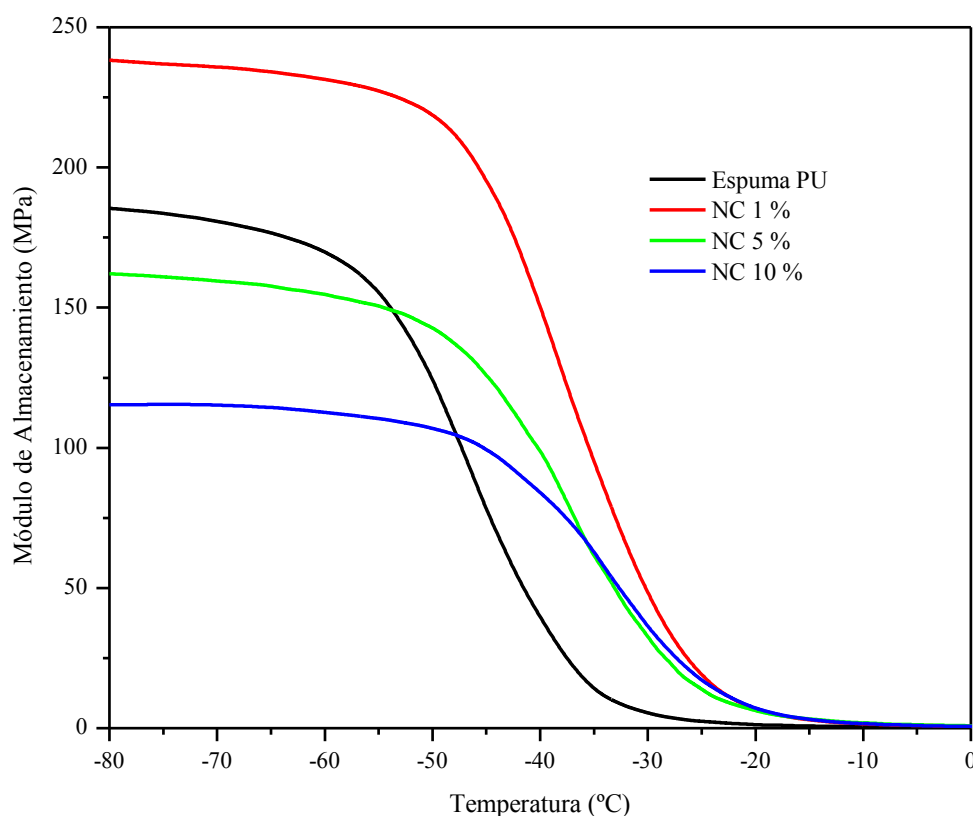


Figura 53. Curvas del módulo de almacenamiento de la espuma pura de PU y los nanocompuestos magnéticos con 1, 5 y 10 % en peso de magnetita.

En la Figura 54 se muestra la curva de $\tan \delta$ de la espuma pura de poliuretano y los nanocompuestos magnéticos con 1, 5 y 10 % en peso de magnetita. El máximo de la curva de $\tan \delta$ se relaciona con la temperatura de transición vítrea (T_g). La T_g del poliuretano aumenta de $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ a -19 , -18.7 y $-14.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ con la adición de 1, 5 y 10 % en peso de magnetita, respectivamente. Dado que T_g está relacionada al movimiento molecular, se considera que la T_g se ve afectada por la rigidez de la cadena^[129]. El aumento en la T_g se puede atribuir a una mayor fracción de poliuretano que interacciona con las nanopartículas (observado por TGA), lo cual provoca una restricción de movimiento de la cadena polimérica cerca de la interfase orgánica-inorgánica.

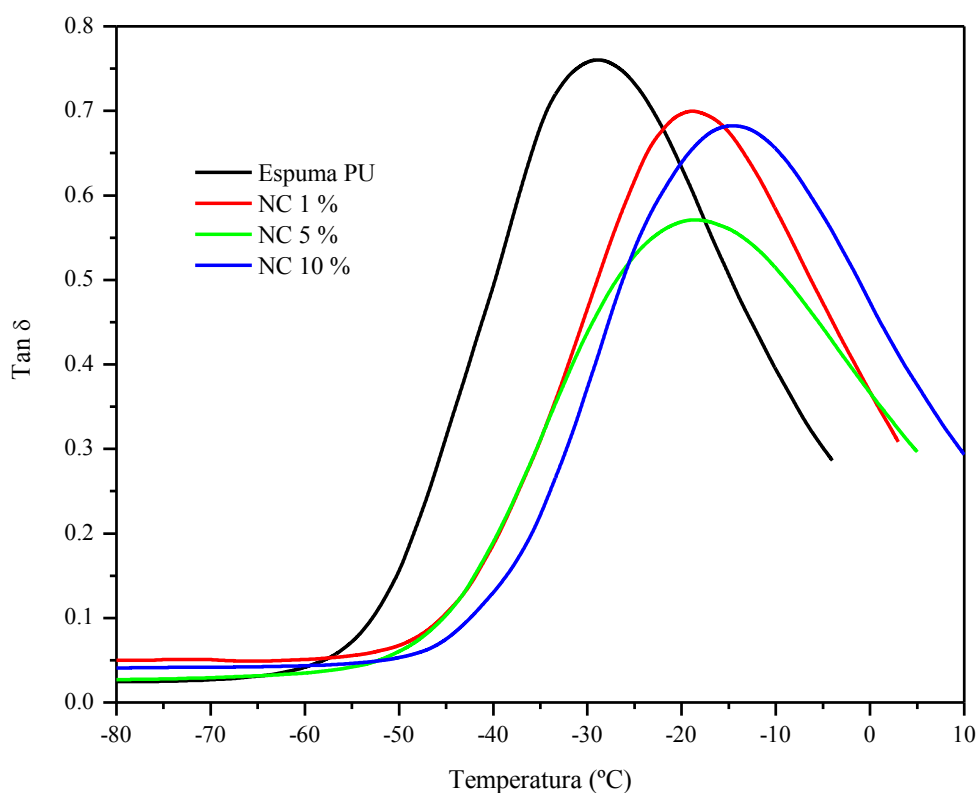


Figura 54. Curvas de $\tan \delta$ de la espuma pura de PU y los nanocompuestos magnéticos con 1, 5 y 10 % en peso de magnetita.

8.4.6. Caracterización Magnética

8.4.6.1. Curvas de Magnetización contra Campo Aplicado

La ausencia de remanencia (M_r) y coercitividad (H_c) en las curvas de M vs H a temperatura ambiente (300 K) de los nanocompuestos magnéticos (Figura 55), sugiere un comportamiento consistente con el superparamagnetismo, similar al mostrado por las nanopartículas de magnetita recubierta con ácido oleico (Figura 34). Por otra parte, al disminuir la temperatura a 3 K (Figura 56), se presenta un comportamiento ferromagnético, con H_c de ~ 300 Oe para los nanocompuestos, menor a los 320 Oe de las nanopartículas, lo que sugiere una disminución de la distancia entre partículas^[3]. Dicha disminución puede deberse a la diferencia de polaridades entre el poliol y las cadenas alifáticas apolares del ácido oleico, debido a que los grupos -COOH se coordinan en la superficie de las nanopartículas, provocando de esta manera que las partículas queden más cercanas unas a otras durante la polimerización del poliuretano. Sin embargo, la coercitividad de los nanocompuestos es similar a la coercitividad de las nanopartículas, indicando que los aglomerados presentes en los nanocompuestos se comportan de una manera similar al polvo de las nanopartículas, en el cual también se presentan aglomerados, desde el punto de vista de las propiedades magnéticas.

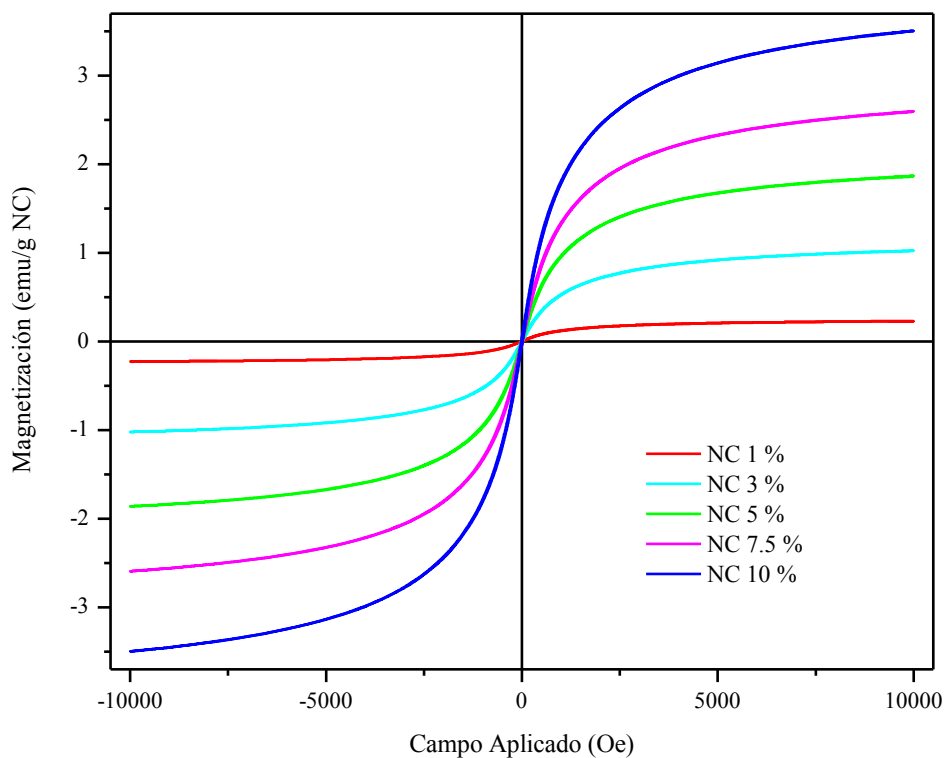


Figura 55. Curvas de magnetización a temperatura ambiente de los nanocompuestos magnéticos de espuma de poliuretano.

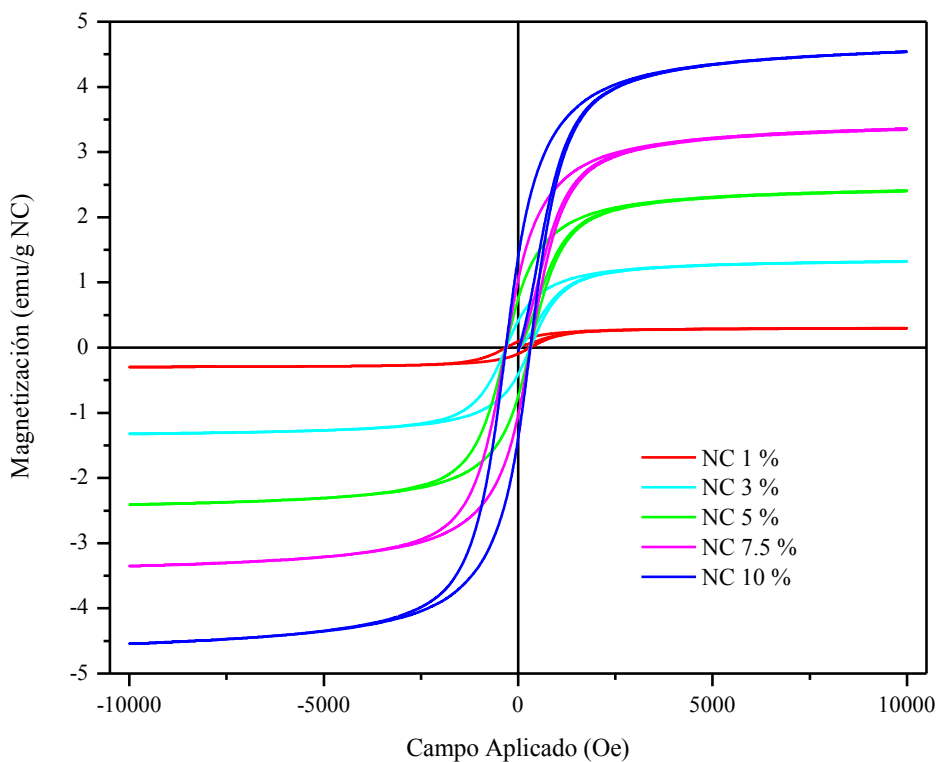


Figura 56. Curvas de magnetización a 3 K de los nanocompuestos magnéticos de espuma de poliuretano.

De los resultados de magnetización de saturación obtenidos es posible relacionar directamente la concentración de las nanopartículas magnéticas presentes en los nanocompuestos con la magnetización de las nanopartículas en masa mediante la Ecuación 13^[47].

$$M_s = \phi M_b \tag{13}$$

donde, M_s es la magnetización de saturación del nanocompuesto, M_b es la magnetización de saturación de la magnetita en masa y ϕ es la fracción de volumen real. Debido a esto, la magnetización de saturación de los nanocompuestos depende linealmente de la concentración de magnetita utilizada, como se observa en la Figura 57, en donde se puede apreciar el incremento de la M_s a medida que aumenta la concentración de la carga magnética (obtenida por TGA, tomando en cuenta la concentración de especies absorbidas en la superficie de las partículas).

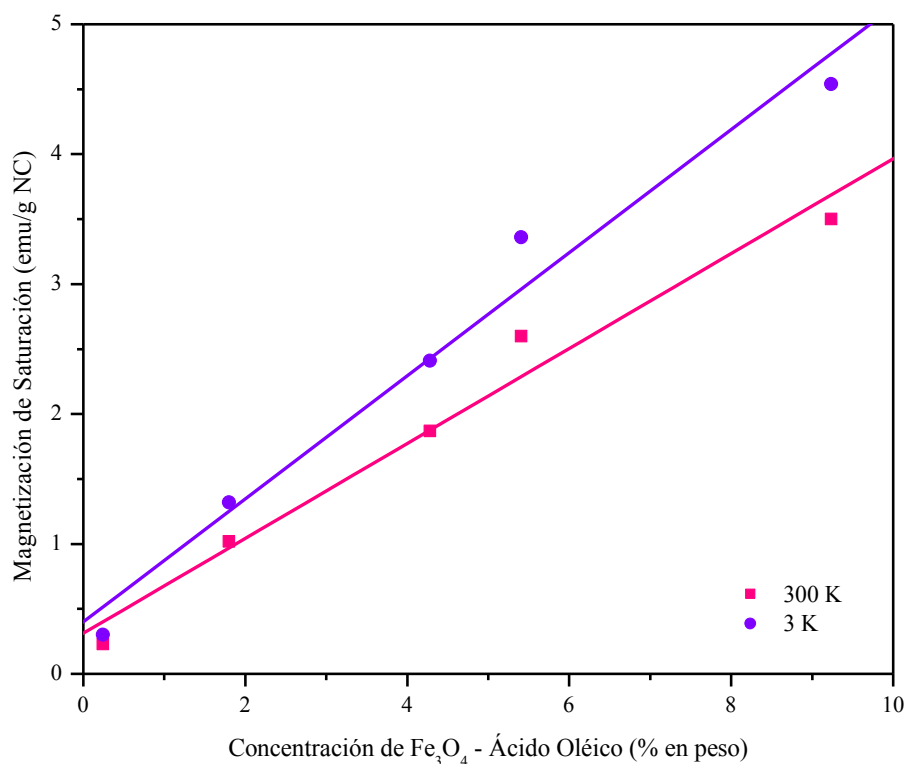


Figura 57. Dependencia lineal de la magnetización de saturación de los nanocompuestos magnéticos con respecto a la concentración de magnetita recubierta con ácido oleico.

8.4.6.2. Relajación Magnética Mediante Susceptibilidad AC

Del mismo modo que la magnetización de los nanocompuestos depende de la concentración de carga magnética incorporada en la matriz de poliuretano, lo hace la susceptibilidad en masa de éstos. La Figura 58 muestra la variación de susceptibilidad AC real (χ'_m , recuadro) e imaginaria (χ''_m), a 500 Hz, con respecto a la concentración de magnetita, donde se puede apreciar que a mayor concentración, aumenta la susceptibilidad de los nanocompuestos. Este mismo comportamiento se observó a diferentes frecuencias de medición.

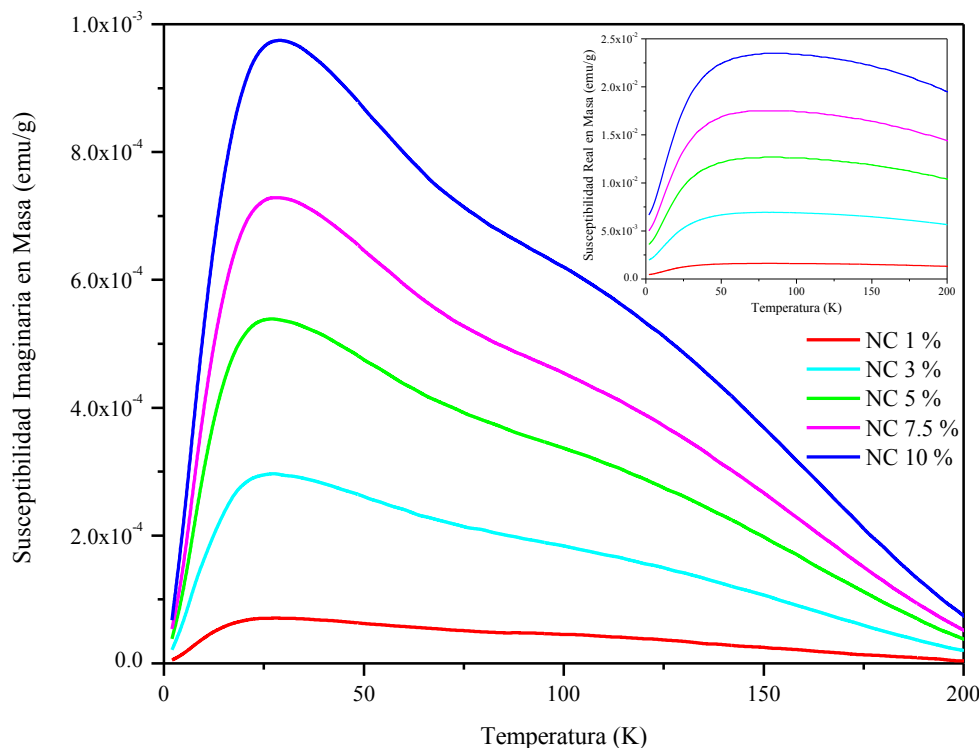


Figura 58. Susceptibilidad real (recuadro) e imaginaria de los nanocompuestos magnéticos a 500 Hz.

La Figura 59 muestra la dependencia térmica (3 – 300 K) del componente real de la susceptibilidad AC en masa (χ'_m) a diferentes frecuencias (50 Hz – 10 KHz) para el nanocompuesto con 10 % en peso de magnetita (ver en Anexo E las curvas de los demás nanocompuestos). Al igual que en las nanopartículas, la temperatura a la cual se presenta el máximo de la χ'_m aumenta al aumentar la frecuencia. El ensanchamiento en el pico de χ'_m indica la presencia de interacciones entre partículas, comportamiento similar al observado en las partículas magnéticas (Figura 36). Al igual que con las nanopartículas, esto se debe a

una cierta distribución de volumen de las partículas magnéticas incorporadas en la matriz de poliuretano.

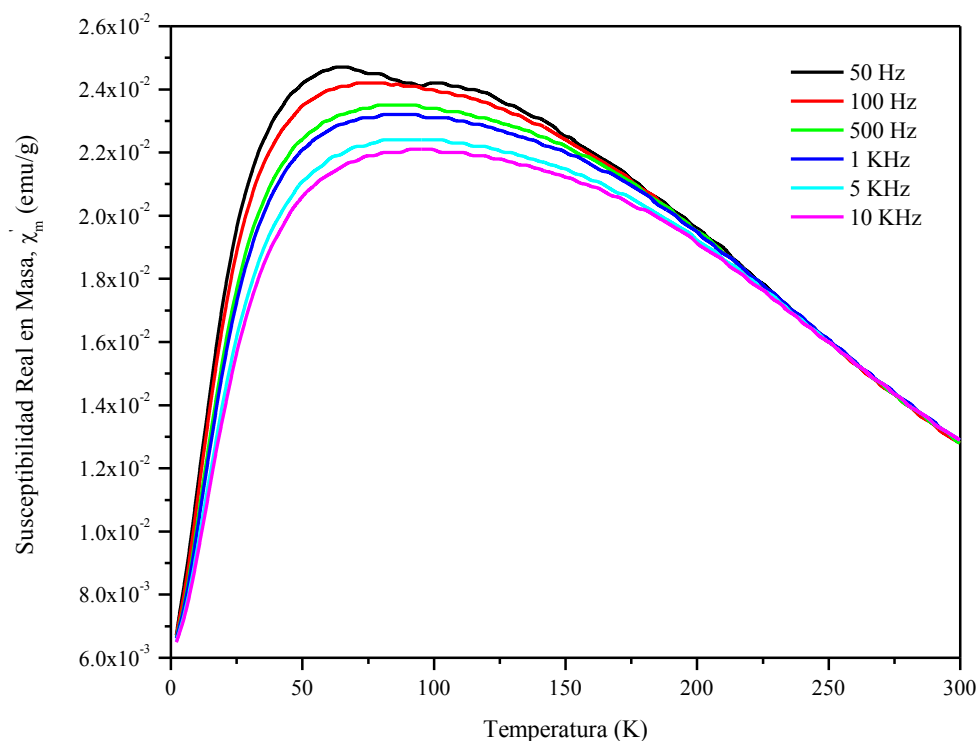


Figura 59. Susceptibilidad real del nanocompuesto magnético con 10 % en peso de magnetita.

Las curvas de la susceptibilidad imaginaria (χ'') en masa con respecto a la temperatura y la frecuencia para el nanocompuesto con 10 % en peso de carga magnética (ver en Anexo D las curvas de los demás nanocompuestos) se muestran en la Figura 60. Estas curvas presentan un máximo para cada frecuencia de medición, el cual corresponde a la temperatura de bloqueo (T_B). Cuando se incrementa la frecuencia se observa un desplazamiento de la T_B hacia temperaturas más altas, variando de 24 a 39 K para frecuencias de 50 Hz a 10 KHz, respectivamente.

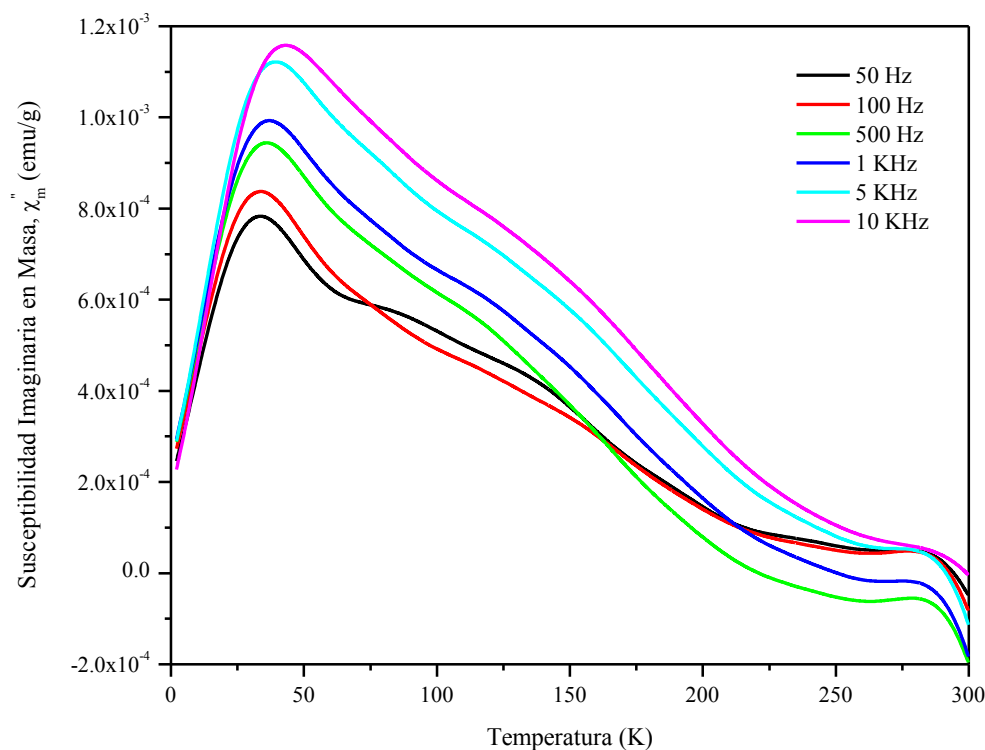


Figura 60. Susceptibilidad imaginaria del nanocompuesto magnético con 10 % en peso de magnetita.

8.4.6.2.1. Modelo de Relajación de Néel

El modelo de relajación de Néel fue utilizado para establecer si, por el hecho de que los aglomerados de las nanopartículas se encuentran distribuidos en la matriz de poliuretano, las interacciones entre éstas disminuyen o desaparecen con respecto a las observadas en las nanopartículas. Para esto, mediante la Ecuación 10 se obtuvo la dependencia del $\ln \tau$ vs $1/T_B$ mostrada en la Figura 61. De la regresión lineal de los datos graficados, se calcularon los valores de τ_0 , para cada uno de los nanocompuestos, los cuales se muestran en la Tabla 15. Se puede observar que en todos los casos no se ajustan al modelo de relajación de Néel debido que las nanopartículas se encuentran aglomeradas en la matriz de poliuretano. Por tal motivo, se realizó un ajuste por medio del modelo de relajación de Vogel-Fulcher.

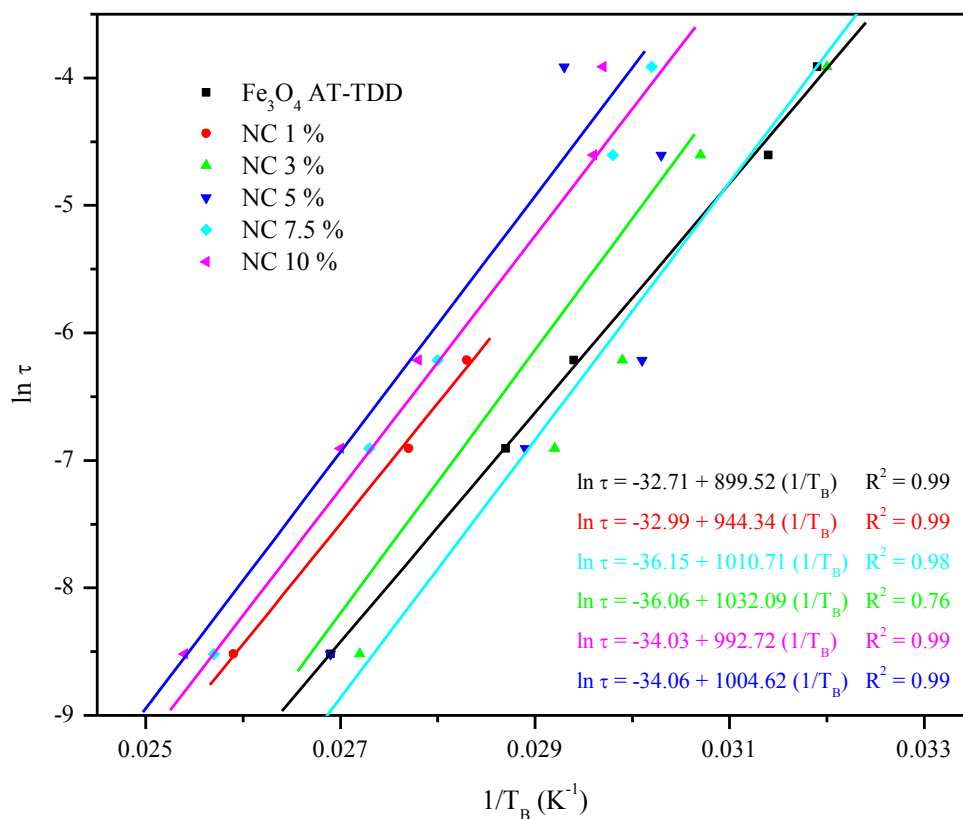


Figura 61. Variación térmica del tiempo de relajación en función del inverso de la temperatura (modelo de relajación de Néel) de la magnetita recubierta con ácido oleico y los nanocompuestos magnéticos de espuma de poliuretano.

Tabla 15. Valores de τ_0 obtenidos a partir del modelo de Néel para las nanopartículas de Fe_3O_4 y los nanocompuestos magnéticos de espuma de poliuretano.

	$\ln \tau_0$	τ_0 (s)
Fe_3O_4 AT-TDD	-32.71	6.23×10^{-15}
NC 1 %	-32.99	4.71×10^{-15}
NC 3 %	-36.15	2.00×10^{-16}
NC 5 %	-36.06	2.18×10^{-16}
NC 7.5 %	-34.03	1.66×10^{-15}
NC 10 %	-34.06	1.61×10^{-15}

8.4.6.2.2. Modelo de Relajación de Vogel-Fulcher

Por medio del modelo de relajación de Vogel-Fulcher se estimó el grado de interacciones presentes en los nanocompuestos a través del ajuste lineal de los datos experimentales obtenidos de la curva de la susceptibilidad imaginaria de los nanocompuestos (Figura 62). Los valores de T_o (Tabla 16) obtenidos sugieren un leve incremento en el grado de interacción entre partículas producto de una mayor cercanía entre las partículas de magnetita en los nanocompuestos. Es decir, las partículas presentes en los nanocompuestos interaccionan entre sí de manera similar a las nanopartículas en polvo debido a que se encuentran aglomeradas en la matriz de poliuretano. Además, la cercanía de los valores de T_o de las nanopartículas y los nanocompuestos confirma que los aglomerados en los nanocompuestos se comportan de manera similar a las nanopartículas en polvo, como se observó en las curvas de M vs H .

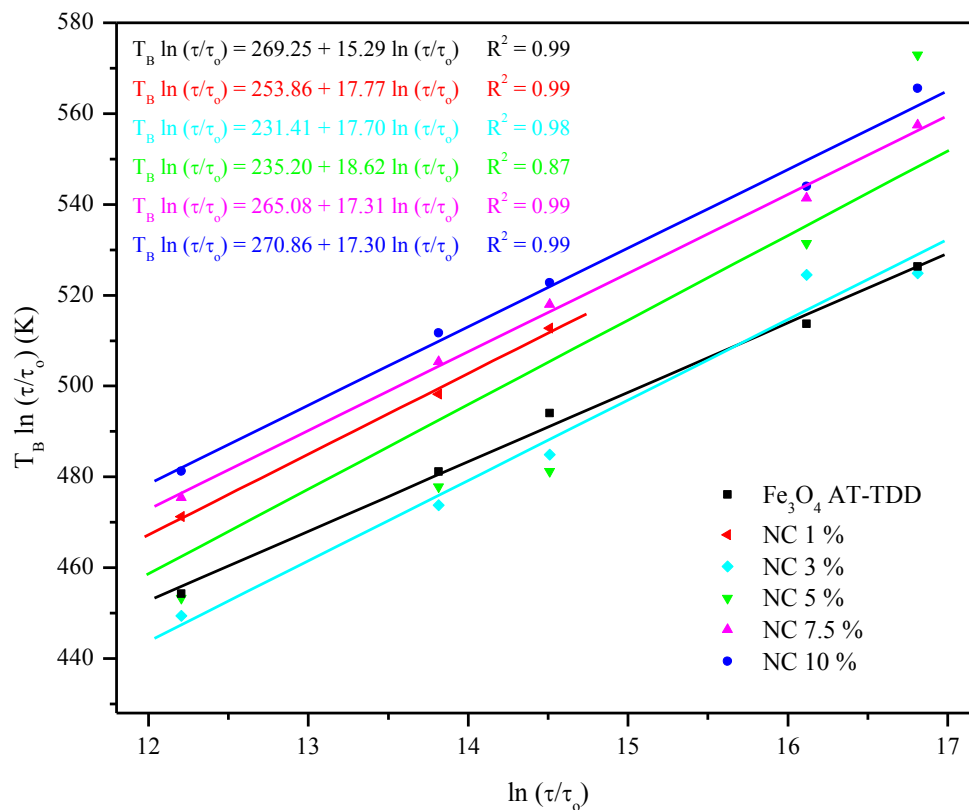


Figura 62. Ajuste del modelo de Vogel-Fulcher de los picos de χ'' de los nanocompuestos magnéticos de espuma de poliuretano comparado con el de las nanopartículas de magnetita.

Tabla 16. Valores de T_o obtenidos a partir del modelo de Vogel-Fulcher para los nanocompuestos magnéticos de espuma de poliuretano.

	T_o (K)
Fe ₃ O ₄ AT-TDD	15.29
NC 1 %	17.77
NC 3 %	17.70
NC 5 %	18.62
NC 7.5 %	17.31
NC 10 %	17.30

Desde el punto de vista de las propiedades magnéticas, en general, los compósitos muestran las mismas propiedades de superparamagnetismo de las partículas, obteniéndose de esta manera nanocompuestos magnéticos de espuma de poliuretano, a pesar de que las partículas se encuentran aglomeradas en la matriz. Debido a la presencia de los aglomerados, las nanopartículas interaccionan entre ellas como si no estuvieran dispersas en la matriz de poliuretano y éstos se comportan de manera similar a las nanopartículas en polvo. Además, de acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo, es posible obtener compósitos magnéticos por medio de la incorporación de nanopartículas de magnetita recubierta con ácido oleico en las formulaciones de las espumas de poliuretano. Dicha incorporación lleva a la obtención de espumas magnéticas de poliuretano, las cuales tienen dimensiones de celdas menores y mayor estabilidad térmica en comparación con la espuma pura de referencia. Por otra parte, al aumentar la concentración de magnetita en los compósitos, el módulo de almacenamiento decrece debido a una disminución en el peso molecular del material; mientras que, se incrementa la temperatura de transición vítrea de éstos debido a un mayor grado de interacciones entre la matriz y las partículas.

CONCLUSIONES

9. CONCLUSIONES

1. La incorporación de nanopartículas de magnetita (11 y 25 nm) sin modificación superficial provocó un mayor aumento en la estabilidad térmica de las espumas de poliuretano con respecto a partículas de mayor tamaño (44 nm). Sin embargo, no fue posible obtener celdas definidas interconectadas entre ellas con las partículas de menor tamaño probablemente debido a la mayor área superficial de estas partículas.
2. El ácido oleico se unió covalentemente a la superficie de las nanopartículas por medio de dos modos de coordinación: puenteado y bidentado, sin modificar el comportamiento superparamagnético de éstas. Las nanopartículas presentaron una $M_s = 73$ emu/g de Fe_3O_4 a temperatura ambiente y $T_B = 55$ K. De acuerdo a los resultados de susceptibilidad magnética, el modelo de relajación de Néel no fue válido para este sistema en particular, confirmándose la presencia de interacciones entre partículas a través del modelo de relajación de Vogel-Fulcher, obteniéndose una $T_0 = 15.29$ K.
3. La incorporación de nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico en las formulaciones de espuma de poliuretano lleva a la formación de nanocompuestos magnéticos de espuma de poliuretano. Dicha incorporación no inhibe la formación de los grupos poliuretano y poliurea; sin embargo, si afecta la concentración final de cada uno de ellos. Además, la presencia de las nanopartículas provoca celdas de menor dimensión en comparación con la espuma pura. Dicha disminución se puede deber a la presencia de agua en la superficie de las nanopartículas o a que las partículas actúan como agente de nucleación, en ambos casos se favorece la generación de burbujas.
4. Las nanopartículas limitan el movimiento de las cadenas de poliuretano a altas temperaturas por su mayor estabilidad térmica provocando que la incorporación de las nanopartículas de magnetita aumente la estabilidad térmica de los nanocompuestos de 383 °C para la espuma pura de poliuretano a 428 °C para el

nanocompósito con 10 % en peso de magnetita. La intensidad del máximo correspondiente a la temperatura de descomposición del poliuretano que interactúa con las nanopartículas sugiere una mejor homogenización de las nanopartículas en el nanocompósito con 1 % en peso de magnetita con respecto al nanocompósito con 10 %, como se observó por SEM.

5. Las interacciones entre el poliuretano y las nanopartículas produjeron un aumento del 29 % en el módulo de almacenamiento del nanocompósito con 1 % en peso de magnetita con respecto al módulo de la espuma pura de poliuretano. Al aumentar la concentración de magnetita en los compósitos, el módulo de almacenamiento decrece debido a una disminución en el peso molecular de poliuretano. Sin embargo, la T_g aumenta debido a una mayor fracción de regiones de poliuretano que interactúa en la interfase orgánica-inorgánica provocando una restricción en el movimiento de las cadenas de poliuretano.
6. Los nanocompósitos mostraron las mismas propiedades de superparamagnetismo de las partículas a temperatura ambiente con magnetizaciones de saturación de 0.23 a 3.5 emu/g. De esta manera se obtuvieron nanocompósitos magnéticos de espuma de poliuretano, a pesar de que las partículas se encuentran aglomeradas en la matriz. Debido a la ligera disminución de la coercitividad y al leve aumento en el grado de interacción entre partículas en los nanocompósitos con respecto a los obtenidos en las nanopartículas, los aglomerados en los nanocompósitos se comportan magnéticamente de manera similar a las nanopartículas en polvo.
7. Las energías utilizadas en el procedimiento de preparación de los nanocompósitos no fueron lo suficientemente altas para obtener la dispersión deseada.

10. TRABAJO A FUTURO

1. Estudiar la interfase poliuretano-magnetita para entender el rol del ácido oleico en la interacción entre estos.
2. Evaluar las propiedades eléctricas de los nanocompuestos magnéticos para determinar su posible uso como escudos de interferencia electromagnética o como elastómero magnetoreológico.
3. Modificar superficialmente las nanopartículas magnéticas o utilizar un agente surfactante para mejorar la dispersión y distribución de éstas en la matriz de poliuretano.
4. Estudiar la influencia del tamaño de partícula sobre las propiedades de los compósitos para determinar que tamaño es el más adecuado para mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de éstos manteniendo el comportamiento superparamagnético de los nanocompuestos.

11. ANEXO A

En el Anexo A se presentan los resultados obtenidos de las partículas de magnetita sintetizada por coprecipitación química e hidrólisis oxidativa, magnetita comercial con y sin tratamiento superficial, maguemita obtenida a partir de magnetita y ferrita de cobalto sintetizada por coprecipitación química. Asimismo, se muestran los resultados de los nanocompuestos elaborados con estas partículas y los diferentes polioles utilizados en el presente trabajo de investigación.

Los espectros de infrarrojo de la magnetita comercial y sintetizada se presentan en la Figura 63, en donde se pueden observar las bandas de absorción características de la magnetita a 580 y 400 cm^{-1} y una banda adicional 1380 cm^{-1} . Esta última banda puede provenir de impurezas provenientes de la síntesis de las nanopartículas^[28]. Por otra parte, en el espectro de la magnetita comercial tratada con silano, las bandas a 1380 cm^{-1} y 825 cm^{-1} corresponden al enlace Si-CH₃, mientras que la banda de absorción presente a 1050 cm^{-1} es debido al enlace Si-O. El desplazamiento de estas bandas de absorción a números de onda menores se debe probablemente a la influencia de los átomos de Fe vecinos^[28].

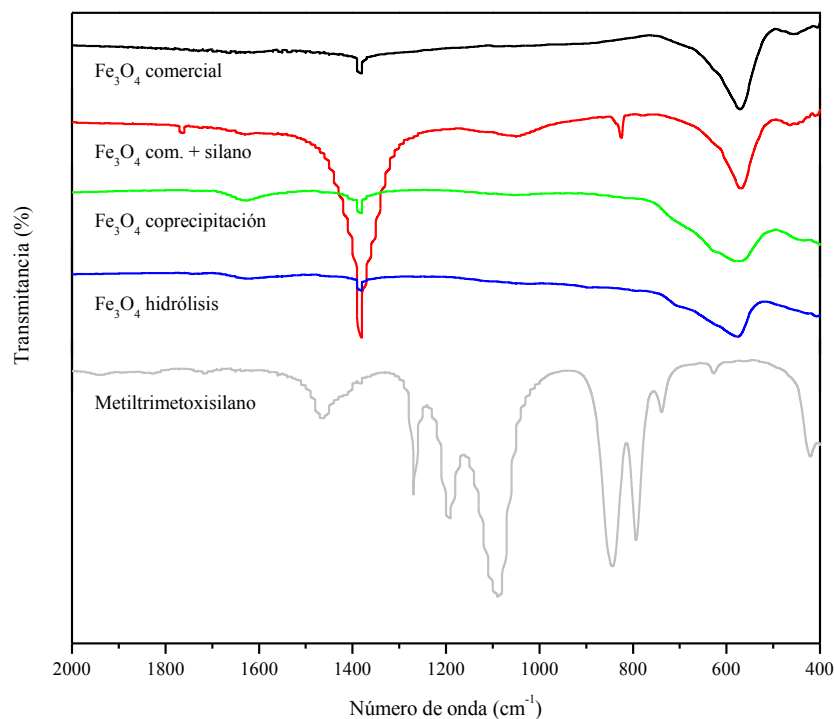


Figura 63. Espectro de infrarrojo de la magnetita comercial y sintetizada.

En la Figura 64 se presentan los espectros de infrarrojo de la maguemita y la ferrita de cobalto. Corroborando los resultados obtenidos por difracción de rayos x, el procedimiento utilizado para obtener maguemita a partir de magnetita en solución no se llevó a cabo satisfactoriamente. Esto debido a que solamente se tiene la presencia de las bandas de absorción a 573 cm^{-1} y 453 cm^{-1} , en lugar de las bandas características de la maguemita a $700, 660 - 640, 620, 580, 560, 460$ y 430 cm^{-1} (Tabla 3). El hombro mostrado a 631 cm^{-1} , hace suponer que en esta muestra se tiene una combinación de ambos óxidos. En cambio, la técnica utilizada para transformar la magnetita en polvo en maguemita se llevó a cabo eficazmente, ya que la muestra presenta bandas de absorción a $690, 638, 606, 588, 563, 463$ y 424 cm^{-1} , las cuales corresponden a las reportadas en la literatura. Con respecto a la ferrita de cobalto, en el espectro de infrarrojo se observan las bandas características a 584 y 407 cm^{-1} , confirmando los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

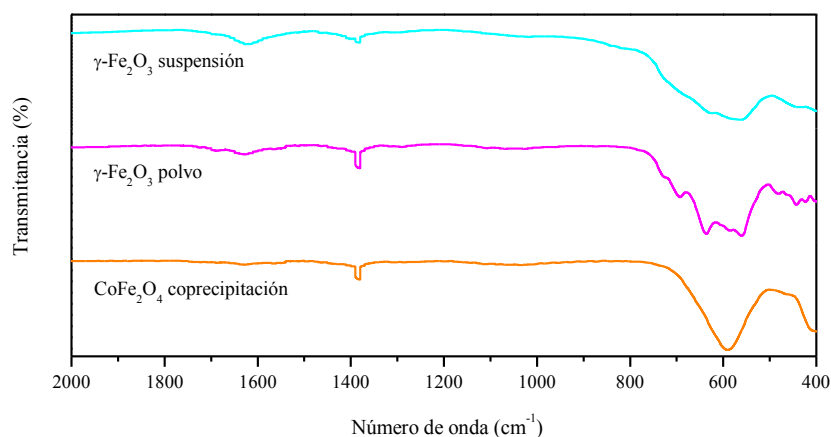


Figura 64. Espectro de infrarrojo de la maguemita y ferrita de cobalto sintetizadas.

Por medio de la microscopía estereoscópica fue posible observar los cambios que genera la incorporación de las nanopartículas magnéticas en la estructura de las espumas de poliuretano. En la Figura 65 se muestran las espumas puras formuladas con los polioles P-443 (muestra 1) y D-241 (muestra 9) y los nanocompuestos cargados con partículas de magnetita comercial tratada superficialmente con silano (muestras 2 y 10, respectivamente). Como se puede apreciar en las imágenes, la incorporación de las partículas magnéticas

afecta la estructura de la espuma, provocando la formación de poros de diferentes tamaños; sin embargo, las partículas no inhiben la adecuada formación de la espuma de poliuretano.

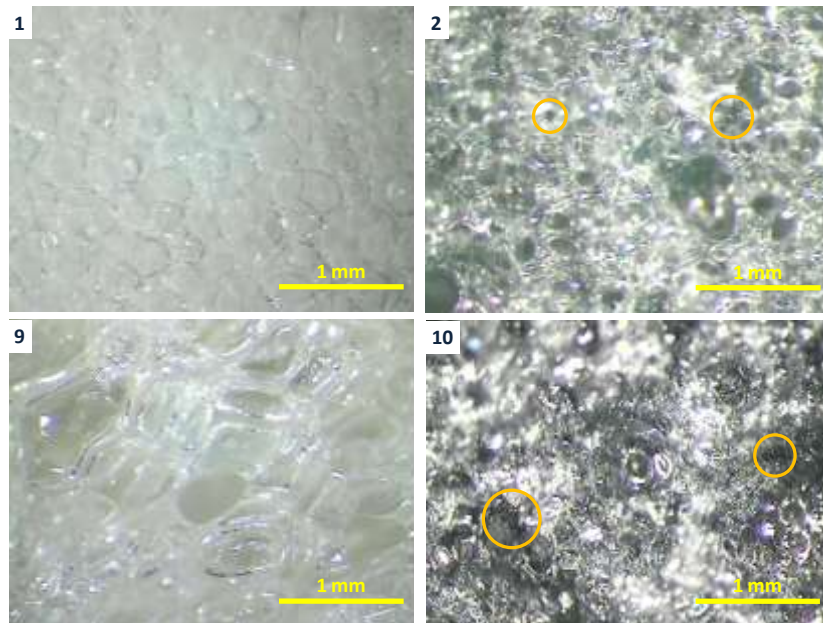


Figura 65. Micrografías a 40x de la espuma flexible de poliuretano [P-443 (muestra 1)] y rígida [D-241 (muestra 9)] y los nanocompósito cargado con Fe_3O_4 comercial modificada superficialmente con silano (muestra 2 y 10, respectivamente).

En cuanto a los nanocompósitos formulados a partir del polioliol P-924, se puede observar en la Figura 66 que al incorporar la magnetita comercial (muestra 4) a la formulación se mantiene la estructura que presenta la espuma pura (muestra 3). Por el contrario, la incorporación de maguemitita (muestra 7) inhibe la formación de la espuma. Por otra parte, al incorporar la ferrita de cobalto (muestra 8) se obtiene un espuma con una estructura intermedia a las dos anteriormente explicadas, observándose también que éste tipo de partículas no se dispersan ni distribuyen tan homogéneamente como los anteriores. De estas micrografías se puede observar como el nanocompósito toma el color del tipo de material magnético incorporado, no así con la ferrita de cobalto, ya que ésta no se dispersa adecuadamente en la matriz de poliuretano.

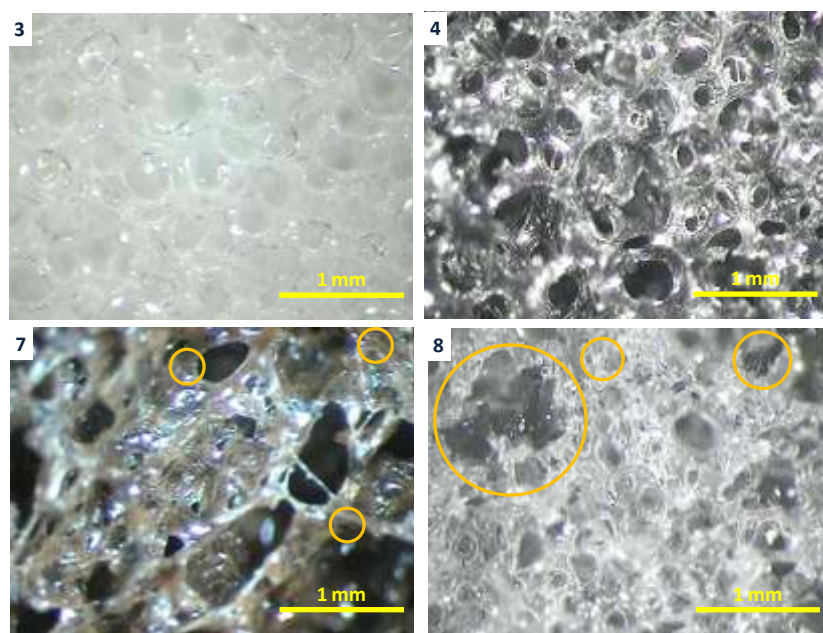


Figura 66. Micrografías a 40x de la espuma pura de poliuretano [P-924 (muestra 3)] y los nanocompuestos cargados con Fe_3O_4 comercial (muestra 4), $\gamma-Fe_3O_4$ polvo (muestra 7) y $CoFe_2O_4$ coprecipitación (muestra 8).

En la Figura 67 se observa de manera general que los nanocompuestos formulados con el polioliol P-975 presentan estructuras similares a la de la espuma pura (muestra 11), con celdas cerradas bien definidas. En el caso del nanocompuestos con magnetita sintetizada por hidrólisis oxidativa (muestra 14), se puede observar tamaños de ventana de poros menores con espesores de pared mayores a las observadas en el resto de los nanocompuestos y en la espuma pura. La ferrita de cobalto (muestra 16) provocó el mismo comportamiento observado en el nanocompuesto formulado con el polioliol P-924. En estas imágenes se puede apreciar que los poros de estos materiales son de celda cerrada característicos de las espumas rígidas obtenidas a partir de polioles de alta funcionalidad.

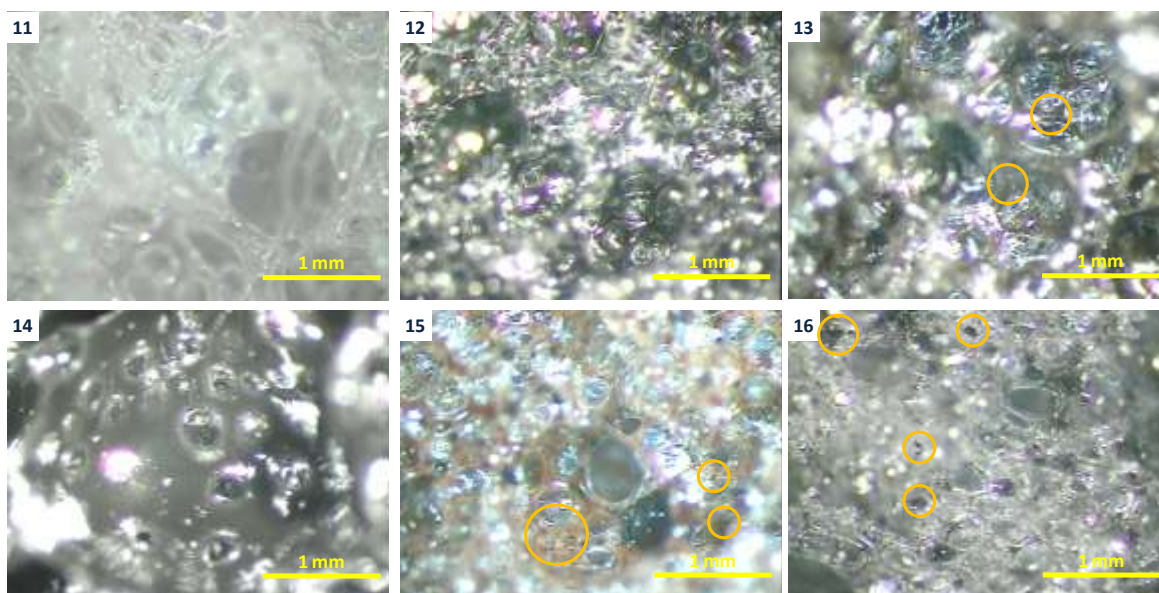


Figura 67. Micrografías a 40x de la espuma pura de poliuretano [P-975 (muestra 11)] y los nanocompuestos cargados con Fe_3O_4 comercial (muestra 12), Fe_3O_4 coprecipitación (muestra 13), Fe_3O_4 hidrólisis (muestra 14), $\gamma-Fe_3O_4$ polvo (muestra 15) y $CoFe_2O_4$ coprecipitación (muestra 16).

La Figura 68 muestra que la incorporación de magnetita comercial tratada con silano en el polirol P-443 provoca una disminución de la estabilidad térmica de la espuma; sin embargo, la espuma pura se degrada completamente a ~ 550 °C mientras que el nanocompuesto lo hace hasta ~ 650 °C, esto debido a que las partículas producen un efecto retardante en el movimiento de las cadenas de poliuretano, lo cual permite que aumente la temperatura de descomposición de los nanocompuestos de espuma de poliuretano con respecto a la espuma de poliuretano pura^[84].

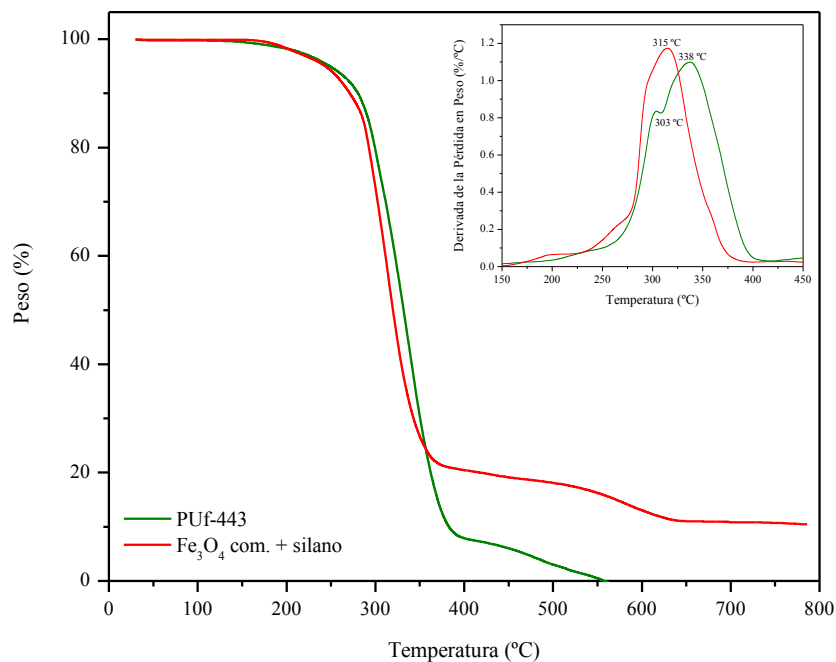


Figura 68. Curvas termogravimétricas de la espuma de PU puro (PUf-443) y del nanocompósito de espuma de poliuretano con magnetita comercial modificada superficialmente.

Al incorporar magnetita comercial y sintetizada y ferrita de cobalto al polirol P-924 se observa un aumento en la estabilidad térmica de la espuma (Figura 69), siendo más evidente este comportamiento con las partículas de magnetita sintetizada por coprecipitación. Esto podría deberse al menor tamaño de estas partículas (11.5 nm) con respecto al resto de las muestras que el resto, lo que pudiera provocar un aumento en la interacción entre las partículas y la matriz de poliuretano.

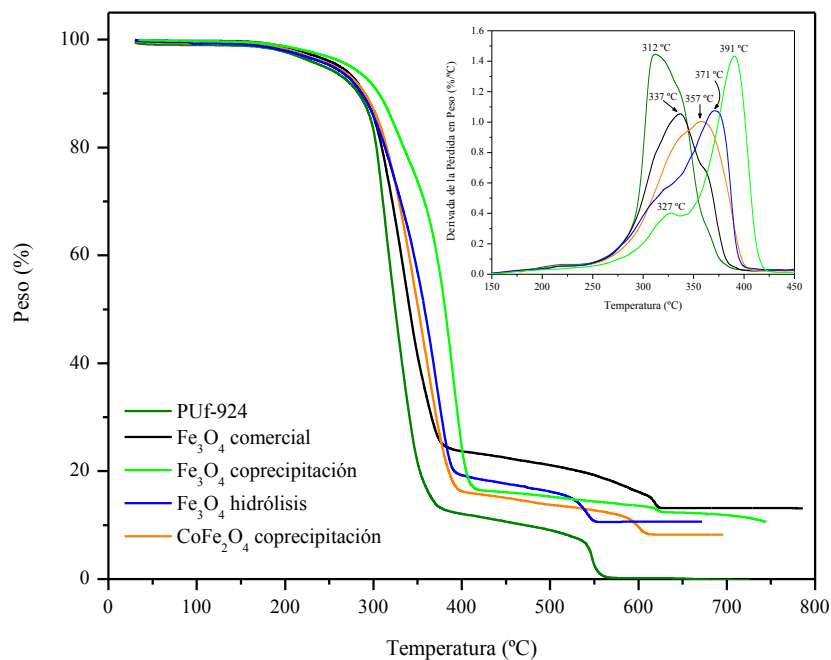


Figura 69. Curvas termogravimétricas de la espuma de PU puro (PUf-924) y del nanocompósito de espuma de poliuretano con Fe₃O₄ comercial y sintetizada y CoFe₂O₄.

Con respecto a las espumas rígidas de poliuretano, en la Figura 70 se puede observar que de T_{amb} a los 350 °C, la estabilidad térmica de la espuma pura de poliuretano obtenida con el polioliol D-241 y el nanocompósito formulado con magnetita comercial tratada superficialmente con silano es similar entre sí. Esto se puede deber al entrecruzamiento del poliuretano, el cual provoca que hasta esta temperatura ambos materiales se comporten de manera semejante. Sin embargo, por arriba de los 350 °C la velocidad de degradación de la espuma pura es mayor que la del nanocompósito debido a que las cadenas del poliuretano empiezan a tener una mayor movilidad por el efecto de la temperatura. En cambio, en el nanocompósito, las partículas magnéticas impiden que las cadenas de la matriz polimérica se deslicen unas sobre otras con facilidad, provocando un aumento de 60 °C en la temperatura de descomposición final del nanocompósito con respecto a la espuma pura.

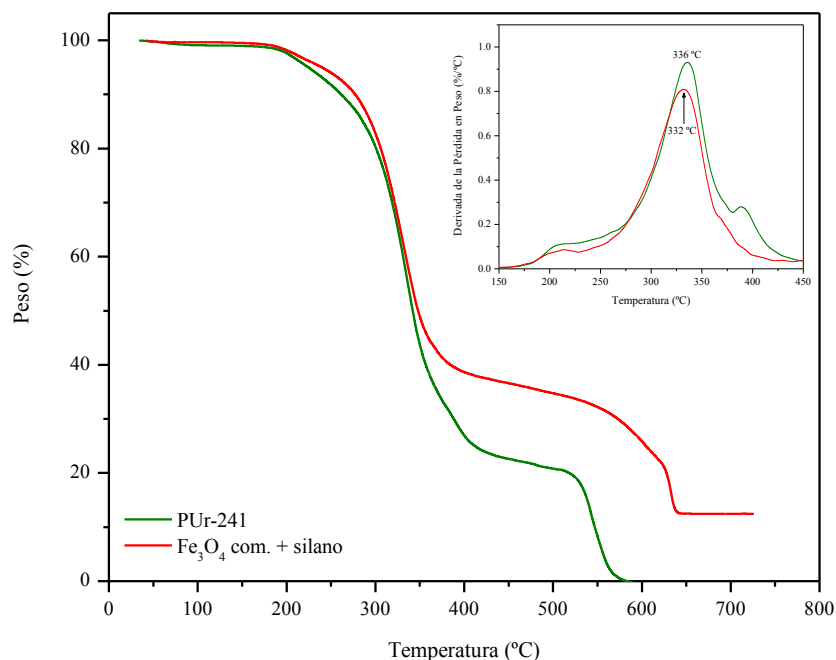


Figura 70. Curvas termogravimétricas de la espuma de PU puro (PUr-241) y del nanocompósito de espuma de poliuretano con magnetita comercial modificada superficialmente.

Por otra parte, en la Figura 71 se observa que la estabilidad térmica de espuma pura de poliuretano obtenida con el polirol P-975 es menor a la de los nanocompósitos formulados con magnetita y ferrita de cobalto, en general. Sin embargo, las temperaturas de descomposición de los nanocompósitos con magnetita comercial y sintetizada por hidrólisis oxidativa son unos 40 °C menores que la de la espuma pura de poliuretano; mientras que, con la incorporación de magnetita y ferrita de cobalto sintetizadas por coprecipitación, la temperatura de descomposición aumenta 150 y 90 °C, respectivamente, en comparación con la espuma pura de poliuretano.

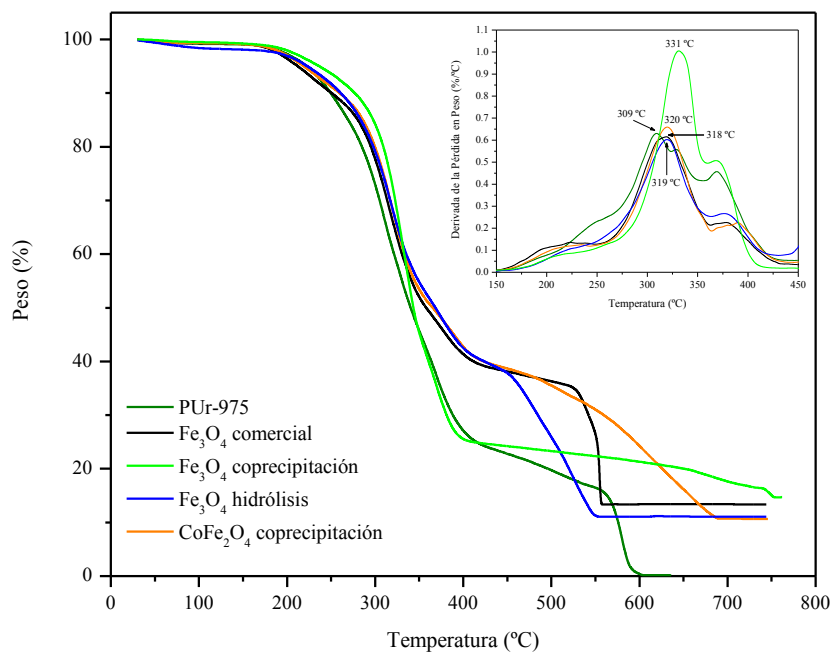


Figura 71. Curvas termogravimétricas de la espuma de PU puro (PUr-975) y de los nanocompósitos de espuma de poliuretano con Fe₃O₄ comercial y sintetizada y CoFe₂O₄.

12. ANEXO B

En el Anexo B se presentan los resultados obtenidos de las partículas sintetizadas a través del complejo hierro-oleato (muestra Fe_3O_4 comp. Fe-oleato) y por medio de la descomposición a alta temperatura de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ utilizando 1,2-tetradecanodiol como agente reductor (muestra Fe_3O_4 AT-HDD). Además, de los resultados de los nanocompósitos elaborados con el polioliol P-443 y las partículas Fe_3O_4 AT-HDD.

En la Figura 72 se presenta la pérdida en peso en función de la temperatura de las partículas recubiertas con ácido oleico sintetizadas utilizando 1,2-hexadecanodiol como agente reductor. En esta Figura se pueden apreciar cuatro etapas de descomposición, similares a las presentadas por las partículas sintetizadas con 1,2-tetradecanodiol. Las etapas I y IV corresponden al agua presente en las partículas; mientras que las etapas II y III se deben al ácido oleico coordinado en la superficie de las nanopartículas, como se explicó anteriormente.

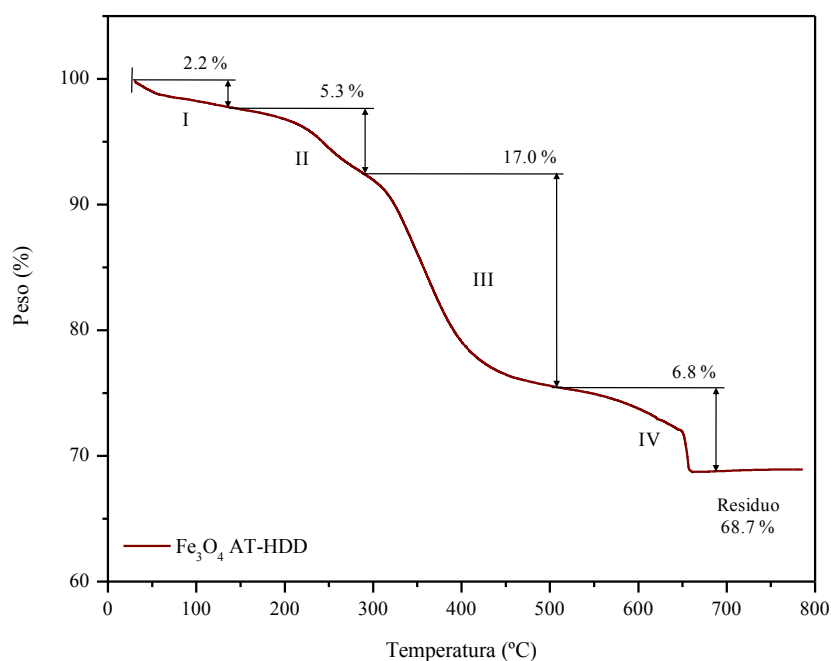


Figura 72. Análisis termogravimétrico de la magnetita sintetizada por descomposición a alta temperatura de $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

En las imágenes de TEM de las muestras Fe_3O_4 comp. Fe-oleato y Fe_3O_4 AT-HDD (Figura 73) se puede observar que las partículas obtenidas son esféricas con un tamaño de partícula estimado de 4.12 y 4.30 nm, respectivamente. Además, se aprecia que cada partícula se encuentra separada de sus vecinas de manera uniforme por el ácido oleico presente en la superficie de las nanopartículas.

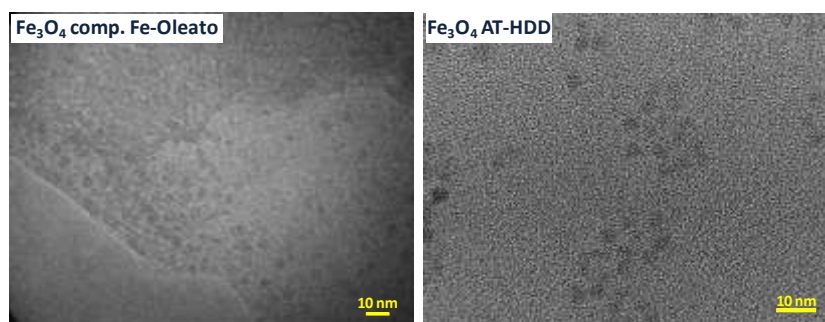


Figura 73. Imágenes de TEM de la magnetita sintetizada.

Las curvas de M vs H (Figura 74), a temperatura ambiente, de las muestras Fe_3O_4 comp. Fe-oleato y Fe_3O_4 AT-HDD, sugieren un comportamiento consistente con el superparamagnetismo en ambos casos. Por otra parte, la M_s alcanzada por estas muestras fue de 7 y 44 emu/g a 12 T, respectivamente. La baja magnetización presentada por la muestra Fe_3O_4 comp. Fe-oleato se puede deber a la alta concentración de ácido oleico en la superficie de las nanopartículas, como se observa por espectroscopia de infrarrojo (Figura 27), entre otros factores.

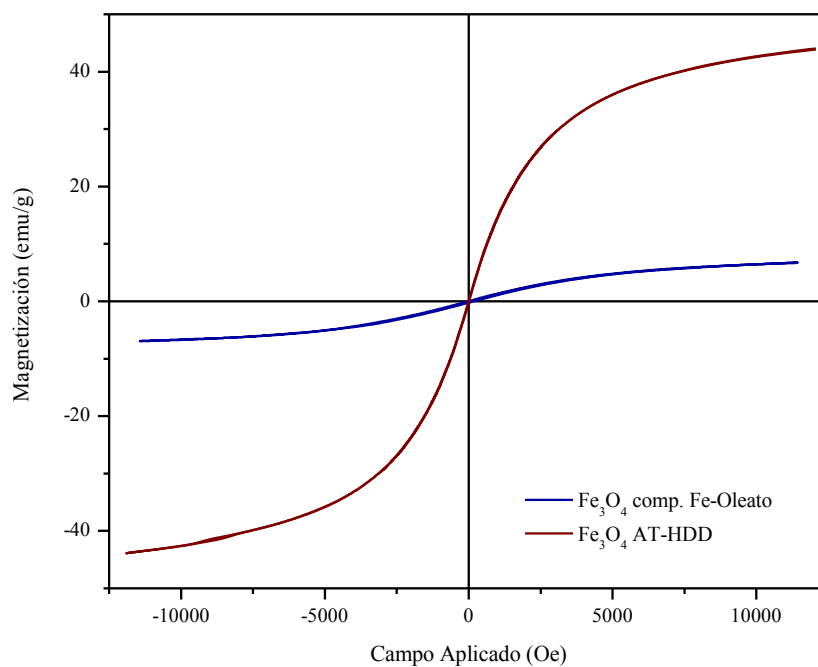


Figura 74. Curva de M vs H a 300 K de la magnetita sintetizada.

De acuerdo a la curva ZFC de la Figura 75, la muestra Fe₃O₄ AT-HDD presenta una transición de comportamiento superparamagnético a ferromagnético a $T_B = 38$ K. Al igual que en el caso de la muestra Fe₃O₄ AT-TDD (Sección 8.3.5.2), el hecho de que las curvas de ZFC-FC se separen por arriba de la TB sugiere polidispersidad en el tamaño de las partículas e interacciones entre éstas^[39].

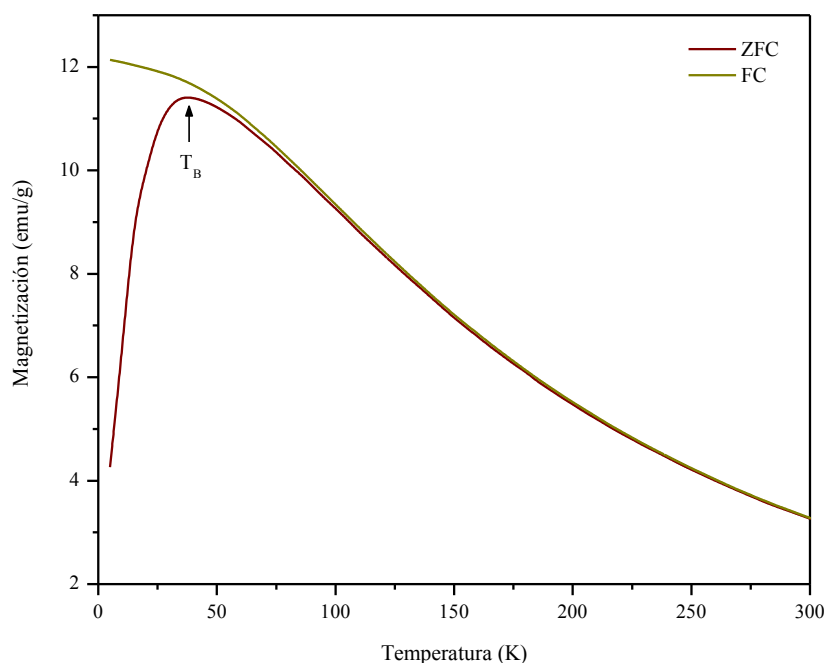


Figura 75. Curva ZFC-FC de la magnetita sintetizada por descomposición de Fe(acac)₃.

Para los estudios de dispersión se utilizó la muestra Fe₃O₄ AT-HDD, la incorporación de estas nanopartículas en el poliuretano se llevó a cabo por diferentes medios. Uno de éstos fue por medio de suspensiones de partículas en tolueno y keroseno. En estos casos las nanopartículas se dispersan adecuadamente en ambos solventes. En la Figura 76 se puede apreciar que los nanocompuestos magnéticos poseen una estructura similar a la espuma pura de poliuretano (PU). En ambos compósitos, se presentan aglomeraciones entre partículas, siendo más evidentes en el nanocompuesto con keroseno (PU-K). Además, se puede observar que la tonalidad del compuesto PU-K es similar a la de la espuma pura de poliuretano a diferencia del nanocompuesto con tolueno (PU-T), el cual toma la coloración de las partículas debido a una mejor dispersión de éstas en la matriz de poliuretano (Figura 77). La incorporación del material magnético se lleva a cabo más fácilmente cuando está disperso en tolueno en lugar de keroseno.

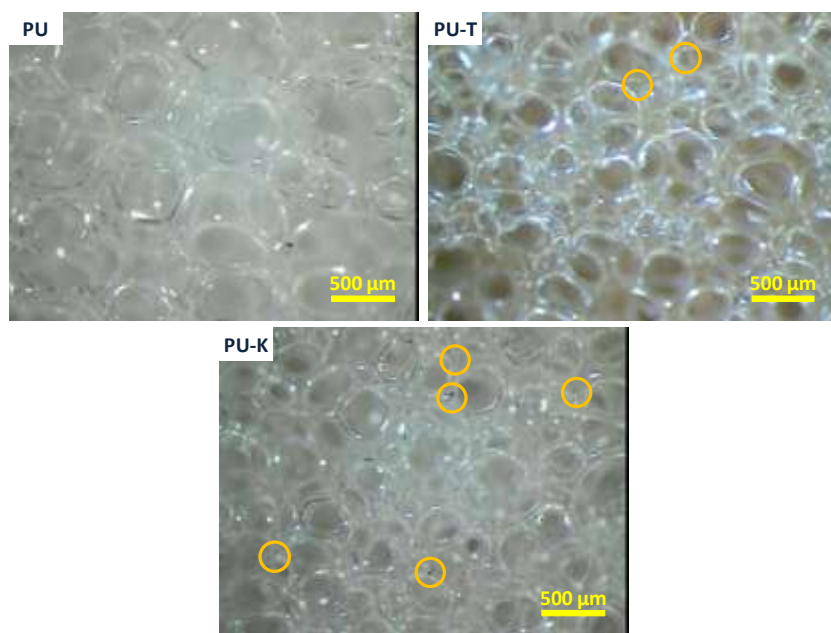


Figura 76. Micrografías a 40x de la espuma pura de poliuretano (PU) y sus nanocompuestos con partículas de Fe_3O_4 sintetizada a partir de la descomposición a alta temperatura del $[Fe(acac)_3]$ utilizando 1,2-hexadecanodiol dispersas en tolueno (PU-T) y keroseno (PU-K).

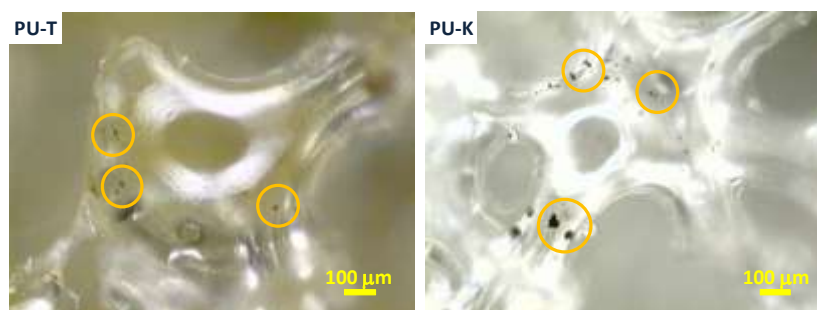


Figura 77. Micrografías a 100x de los nanocompuestos con partículas de Fe_3O_4 sintetizada a partir de la descomposición a alta temperatura del $[Fe(acac)_3]$ utilizando 1,2-hexadecanodiol dispersas en tolueno (PU-T) y keroseno (PU-K).

Otro de los métodos utilizados para la incorporación de las partículas en polvo fue por medio de sonicación. En la Figura 78 se presentan los nanocompuestos elaborados con tiempos de sonicación de 5 min (NC-443-5) y 10 min (NC-443-10), al aumentar el tiempo de sonicación las partículas, éstas presentan una mejor dispersión y distribución dentro del nanocompuesto. Como se puede observar, la muestra NC-443-5 tiene una coloración intermedia entre la espuma pura de poliuretano (PU-443) y el nanocompuesto NC-443-10, pudiendo esto sugerir una distribución y dispersión más homogénea de las nanopartículas

en este último caso. También se puede observar que la incorporación de nanopartículas magnéticas en la formulación de las espumas lleva a una modificación en la estructura de los materiales, ya que la espuma pura de poliuretano (PU-443) presenta celdas de mayor tamaño en comparación con las de los nanocompuestos.

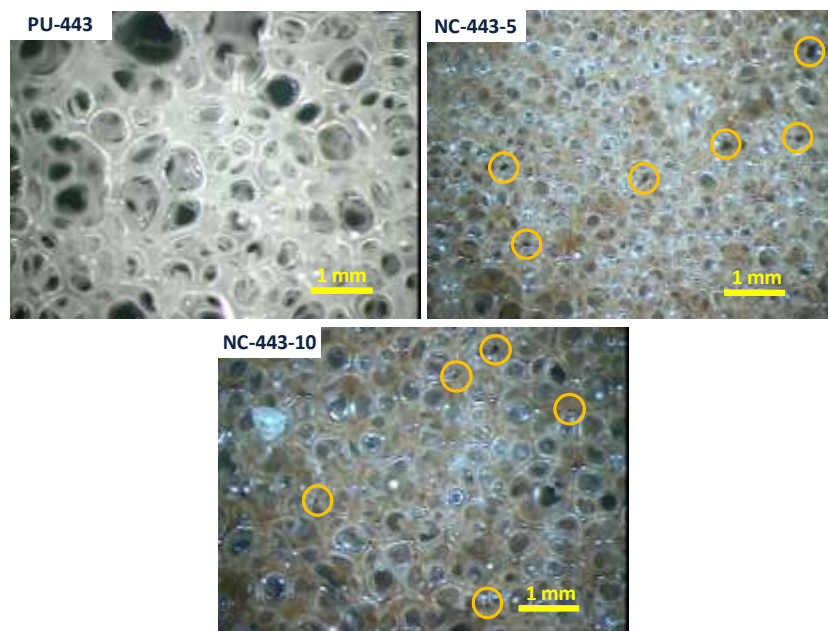


Figura 78. Micrografías a 20x de la espuma pura de poliuretano (PU-443) y sus nanocompuestos con partículas de Fe_3O_4 sintetizada a partir de la descomposición a alta temperatura del $[Fe(acac)_3]$ utilizando 1,2-hexadecanodiol dispersas con 5 (NC-443-5) y 10 min (NC-443-10) de sonicación.

En estos estudios de dispersión se apreció que al agregar las suspensiones de nanopartículas en tolueno y keroseno en el polioliol, las partículas se aglomeran en la superficie del polioliol. Esto último provoca una inadecuada incorporación de las partículas. Además, se tiene el inconveniente de que las espumas se colapsan cuando se utilizan estas suspensiones. En cambio, cuando se incorporan partículas en polvo por sonicación, la dispersión y distribución de las partículas en la matriz de poliuretano es más adecuada. Por este motivo los nanocompuestos obtenidos con la muestra Fe_3O_4 AT-TDD se obtuvieron incorporando las partículas en polvo en el polioliol por sonicación.

13. ANEXO C

Cálculo del área ocupada por una molécula de ácido oleico en la superficie de las partículas de magnetita.

Partículas de Fe_3O_4

$$\text{Diámetro} = 6.7 \text{ nm} = 6.7 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

$$\text{Porcentaje (por TGA)} = 74.8$$

$$\text{Densidad} = 5.18 \text{ g/cm}^3$$

Calculamos el área, volumen y peso de Fe_3O_4 por partícula

$$\text{Área} = 140.61 \text{ nm}^2 = 1.40 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \quad = 4 \pi r^2$$

$$\text{Volumen} = 156.78 \text{ nm}^3 = 1.56 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \quad = 4/3 \pi r^3$$

$$\text{Peso x partícula} = 8.12 \times 10^{-19} \text{ g Fe}_3\text{O}_4 \quad = V \cdot \rho$$

Ácido Oleico

$$\text{Peso Molecular} = 282.47 \text{ g/mol}$$

$$N_{\text{Av}} = 6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$$

Calculamos el peso de ácido oleico por partícula, las moles, las moléculas y el área por molécula de ácido oleico

$$\text{Peso} = 2.37 \times 10^{-19} \text{ g AO} \quad = W_{\text{Part}} \cdot (100 - \%_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) / \%_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$$

$$\text{Moles} = 8.38 \times 10^{-22} \quad = \text{Peso}_{\text{AO}} / \text{PM}_{\text{AO}}$$

$$\text{Moléculas} = 504.66 \quad = \text{Moles}_{\text{AO}} \cdot N_{\text{Av}}$$

$$\text{Área/Molécula AO} = \mathbf{0.28 \text{ nm}^2} \quad = \text{Área} / \text{Moléculas}_{\text{AO}}$$

14. ANEXO D

En el Anexo D se muestran las curvas de susceptibilidad AC real e imaginaria de los nanocompósitos elaborados con 1, 3, 5 y 7.5 % en peso de magnetita recubierta con ácido oleico sintetizada a partir de la descomposición a alta temperatura de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ utilizando 1,2-tetradecanodiol como agente reductor.

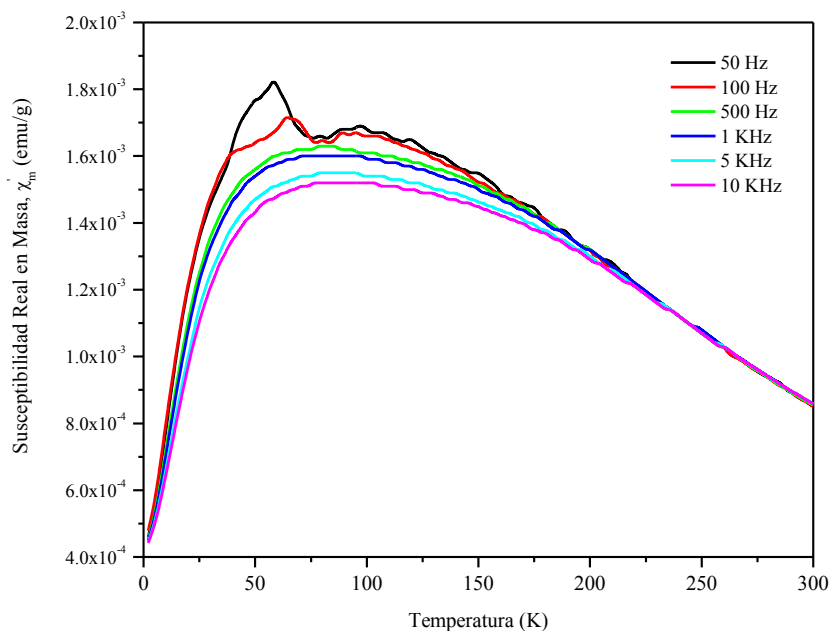


Figura 79. Susceptibilidad real del nanocompósito magnético con 1 % en peso de Fe_3O_4 .

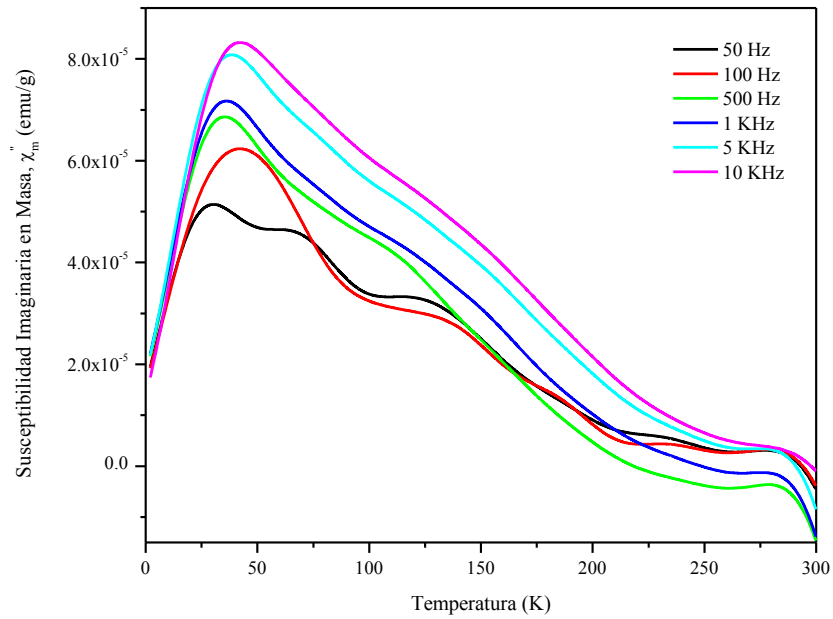


Figura 80. Susceptibilidad imaginaria del nanocompósito magnético con 1 % en peso de Fe_3O_4 .

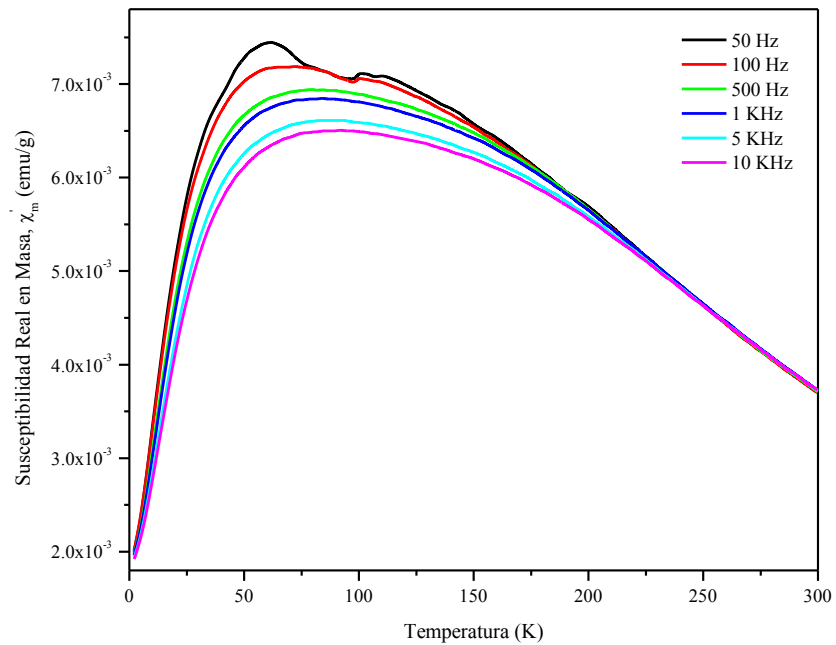


Figura 81. Susceptibilidad real del nanocompósito magnético con 3 % en peso de Fe_3O_4 .

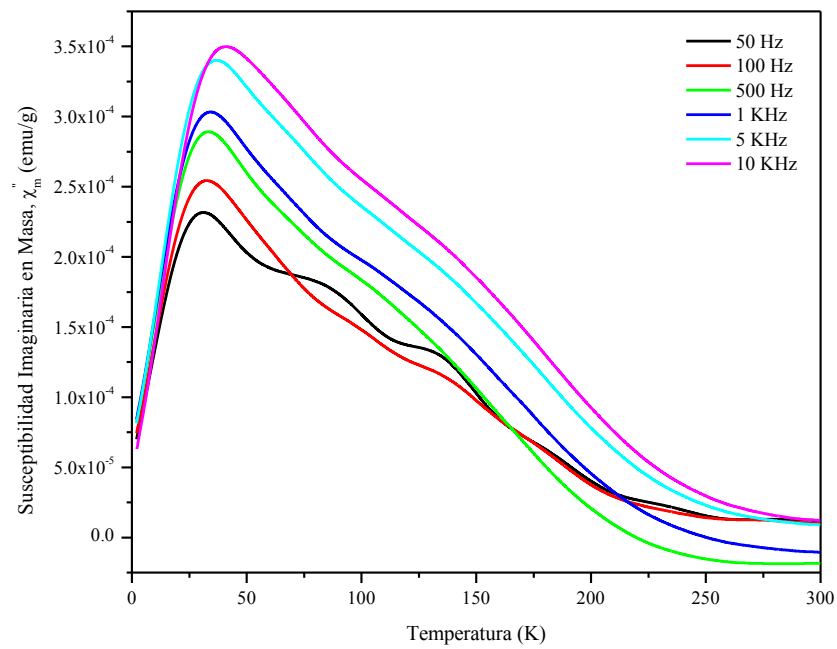


Figura 82. Susceptibilidad imaginaria del nanocompósito magnético con 3 % en peso de Fe_3O_4 .

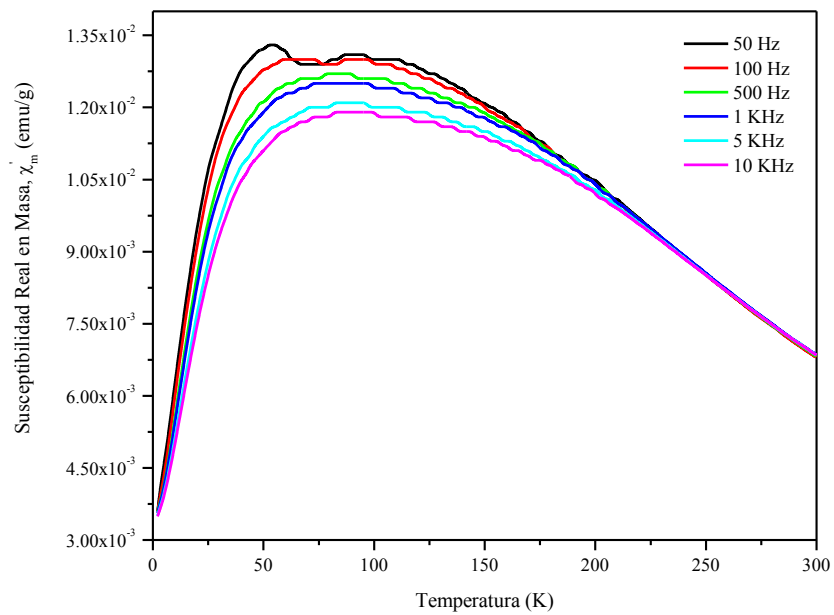


Figura 83. Susceptibilidad real del nanocompósito magnético con 5 % en peso de Fe_3O_4 .

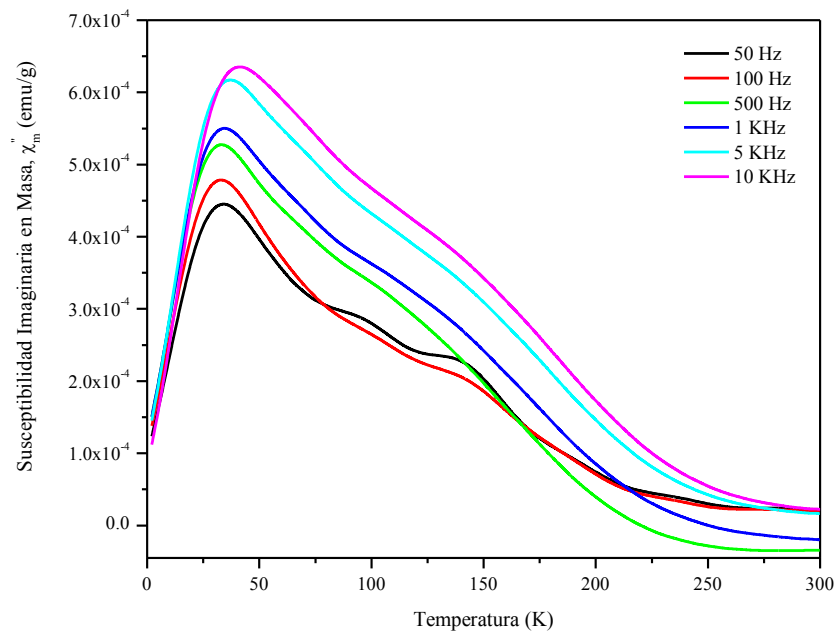


Figura 84. Susceptibilidad imaginaria del nanocompósito magnético con 5 % en peso de Fe_3O_4 .

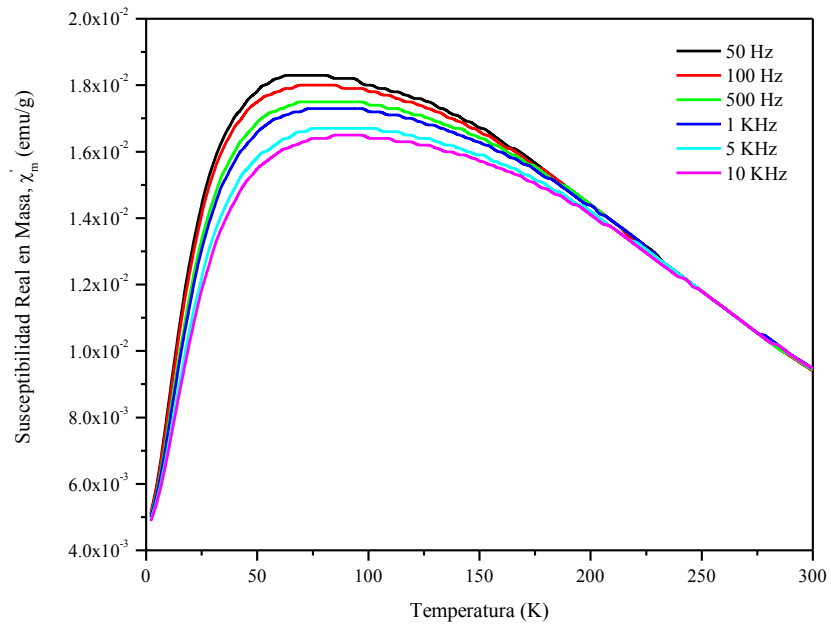


Figura 85. Susceptibilidad real del nanocompósito magnético con 7.5 % en peso de Fe_3O_4 .

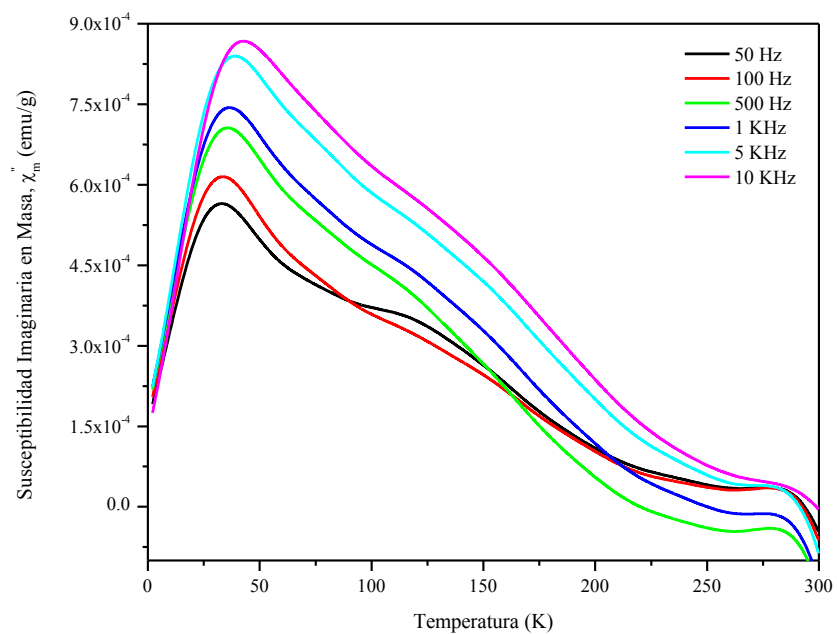


Figura 86. Susceptibilidad imaginaria del nanocompósito magnético con 7.5 % en peso de Fe_3O_4 .

15. PRESENTACIONES Y PUBLICACIONES

Del presente trabajo de investigación se realizaron las siguientes presentaciones y publicaciones:

Presentaciones Orales:

- * XVII International Materials Research Congress, Cancún, Quintana Roo **(2008)**
 - * *New Magnetic Polyurethane Foam Nanocomposites*
- * Primera Jornada Científica sobre Nanomateriales, CIQA **(2009)**
 - * *Propiedades Magnéticas de Nanopartículas de Fe_3O_4 Obtenidas por Descomposición a Alta Temperatura de $Fe(acac)_3$*
- * 1st Joint Advanced Electron Microscopy School & Workshop on Nanomaterials, CIQA **(2009)**
 - * *Synthesis and Characterization of Magnetic Polyurethane Nanocomposite Foams*

De este último trabajo se publicó el artículo:

- * *Synthesis and Characterization of Magnetic Polyurethane Nanocomposite Foams*; Alma Cámara-Hinojosa, Darío Bueno-Baqués, Oliverio S. Rodríguez-Fernández and Ronald F. Ziolo; *Materials Science Forum* 644; p. 29-32 **(2010)**.

Además se colaboró en la presentación del poster:

- * *Magnetic-Conducting Nanocomposites*; Rebeca Betancourt, O. S. Rodríguez-Fernández, Bertha Puente, A. Cámara-Hinojosa, Workshop on Nanomaterials, CIQA **(2009)**.

Materials Science Forum Vol. 644 (2010) pp 29-32
 © (2010) Trans Tech Publications, Switzerland
 doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.644.29



Synthesis and Characterization of Magnetic Polyurethane Nanocomposite Foams

Alma Cámara-Hinojosa^a, Darío Bueno-Baqués^b,
 Oliverio S. Rodríguez-Fernández^c and Ronald F. Ziolo^d

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coah. 25253, México

^aacamarah@yahoo.com, ^bdbueno@ciqua.mx, ^coliverio@ciqua.mx, ^drziolo@cs.com

Keywords: polyurethane foams, magnetic, nanocomposite, synthesis, characterization.

Abstract. New magnetic polyurethane nanocomposite foams have been synthesized by the one-shot method. The opened-cell soft foams contain a dispersion of uniformly sized nanocrystalline iron oxide prepared *ex situ* by the high temperature thermal decomposition of iron acetylacetonate in phenyl ether in the presence of oleic acid. The magnetic particles were dispersed in polyol by sonication prior to the reaction of the latter with isocyanate to produce the magnetic foams. A 7 wt% loading of iron oxide yielded a soft, flexible foam with a room temperature magnetization of 3.5 emu/g at one Tesla. Higher loadings of iron oxide are possible without destruction of the soft open-cell polyurethane structure. Physicochemical characterization of the foams will be presented along with magnetic and mechanical properties. Potential applications include smart materials such as magnetic shape memory foams, adhesive-free metal to foam seals, inductively coupled thermal foams and applications for conformable foams having a magnetic component such as healthcare products.

Introduction

A polyurethane matrix containing magnetic nanoparticles offers the possibility of combining the properties of both components to formulate a composite material with unique properties. Magnetic nanoparticles could offer novel physicochemical properties arising from the core/shell structure and the particle interactions. Another side benefit of using magnetic nanoparticles as fillers that cannot be ignored is the nano-size scale in diameter [1]. Due to foams have obvious advantages, such as different thermal, magnetic and mechanical properties from the solid, including conformability, our objective was to synthesize new magnetic polyurethane nanocomposite foams, which have not been well studied and characterized. We chose to make opened-cell flexible polyurethane foams containing iron oxide nanoparticles. Nanocomposite foams were done by a one-step synthesis; meanwhile magnetic nanoparticles were synthesized by the high temperature decomposition of an organic precursor. We have characterized both nanoparticles and nanocomposites focusing on their magnetic and mechanical properties.

Experimental Section

Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles. Fe(acac)₃ (2 mmol), 1,2-tetradecanediol (10 mmol), oleic acid (6 mmol), and oleylamine (6 mmol) and phenyl ether (20 mL) were mixed and magnetically stirred under nitrogen flow. The solution was heated to 100°C and kept at this temperature for 45 min, followed by a second heating step at 200°C for 2 h. The solution was then refluxed for 1 h and subsequently cooled to room temperature by removing the heat source [2]. Under ambient conditions, methanol was added to the mixture and a black material was precipitated and separated magnetically. The black product was washed several times with methanol to remove any unreacted residue.



Synthesis of magnetic nanocomposites. An *ex-situ* one-shot polymerization method was used to synthesize the magnetic polyurethane nanocomposite foams with up to 7 wt% magnetite. Magnetic nanoparticles (0 to 7 wt%), were incorporated into a mixture of polyol, water and catalyst by sonication for 20 min. This was followed by the addition and mixing of isocyanate for 20 sec to make the magnetic polyurethane nanocomposite foams.

Characterization. XRD pattern of the magnetic nanoparticles were collected on a Siemens D-500 X-Ray Diffractometer using Cu K α radiation ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). FTIR spectroscopy was obtained by using a Nicolet Magna 5500 Spectrometer. Samples for transmission electron microscopy (TEM) analysis were prepared by drying a toluene-nanoparticles dispersion on amorphous carbon-coated copper grid. The particles were imaged using an FEI Titan TEM at 300 kV. A Jeol Field Emission Scanning Electron Microscope was used to observe the structure of magnetic nanocomposites. Magnetic measurements were carried out on a Quantum Design PPMS using the susceptibility module to the AC susceptibility at 3 to 300 K and 50 Hz to 10 KHz and DC magnetization with fields up to 1 T at 3 and 300 K. A DMA Q800 Analyzer was used to study the viscoelastic behavior of nanocomposites and the effect of magnetic loading on their properties. Thermogravimetric analysis was carried out on a TGA Q500 (TA Instrument) at 10 °C/min under a N₂ atmosphere.

Results and Discussion

The thermal decomposition of the Fe(acac)₃ precursor in phenyl ether leads to the precipitation of particles with uniform size and shape (Fig. 1). The average diameter obtained from TEM data was 6.69 nm ($\sigma = 0.23$). XRD and TEM results confirmed an inverse spinel structure for the crystalline particles with lattice parameters similar to those of magnetite. IR spectral data along with TGA data indicated covalent bonding of the oleic acid to the particle surface [3].

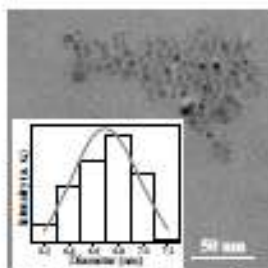


Fig. 1. TEM micrograph of oleic acid coated magnetite nanoparticles.

The magnetization data (Fig. 2) for the coated nanoparticles suggests superparamagnetic behavior at room temperature with no hysteresis and a saturation magnetization of 59 emu/g at 10 kOe. At 3 K, the particles showed a coercive field of 320 Oe, indicating ferromagnetic behavior for the nanoparticles with a saturation magnetization of 73 emu/g at 1 T. Lower saturation magnetization values to that reported for bulk magnetite (92 emu/g) could be due to the high surface area to volume ratio and therefore spin canting effects at the particle surface [4]. AC susceptibility measurements revealed that the particles followed the Vogel-Fulcher's relaxation model, $\tau = \tau_0 \exp [E_a/k_B (T - T_0)]$. From the linear fit of $\ln(\tau/\tau_0)$ vs $T_B \ln(\tau/\tau_0)$ (Fig. 3), a value of $T_0 = 15.29 \text{ K}$ indicates the presence of low interactions between particles; meanwhile, $K_{eff} = 2.96 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ is close to that of bulk magnetite ($10^4 - 10^5 \text{ J/m}^3$) [5].

The magnetic nanocomposite and pure polyurethane foams consist of open cells and spherical pores as shown in Fig. 4. Incorporation of magnetic particles provoked a decrease of about 38 % in pore size probably due to the oleic acid on the particle surfaces acting as a surfactant and thus decreasing superficial tension and/or the particles acting as a nucleation agent, provoking an increase in bubble

generation, and, therefore, a decrease in pore size. FTIR results showed that the incorporation of magnetite into the polyurethane foam formulation does not affect its reaction outcome. On the other hand, the thermal stability of the nanocomposites was improved when magnetite nanoparticles were incorporated into the polyurethane formulation as seen by TGA. Presumably, this is due to the retarding effect of the magnetite nanoparticles on the movement of the polyurethane chains considering the inert nature of particles.

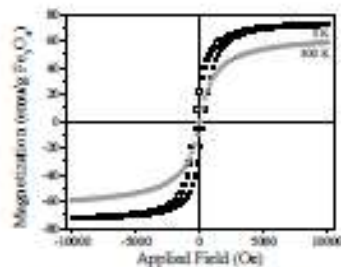


Fig. 2. Magnetization curve of oleic acid coated magnetite nanoparticles.

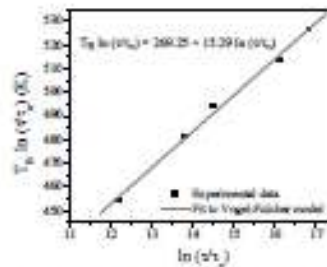


Fig. 3. Fit to the Vogel-Fulcher model of oleic acid coated magnetite nanoparticles.

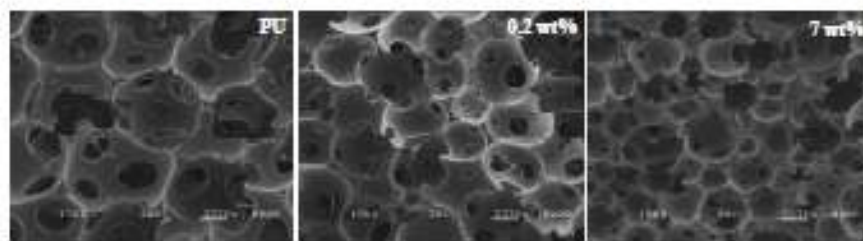


Fig. 4. Pure PU foam and oleic acid coated magnetite loaded PU nanocomposite foams.

The storage modulus of 0.2 wt% magnetite nanocomposite was 28 % higher than that of the pure polyurethane foam (Fig. 5), presumably due to the good dispersion and distribution of oleic acid coated magnetite nanoparticles in the polyurethane matrix and an increase in interfacial area. In contrast, at higher magnetite concentrations, the mechanical properties of the nanocomposites were smaller than pure polyurethane foam, due to the presence of particle clustering. Fig. 6 shows that T_g (glass transition temperature) increased from -29 °C for pure polyurethane foam up to -14.8 °C for 7 wt% magnetite nanocomposite. The increase of T_g could be attributed to an increase of adhesion between the polymer and magnetite nanoparticles because of their size, which restricts segmental motion near the organic-inorganic interface. Also, T_g data indicate a rather substantial frictional force between the particle and the polymer as would be expected for a higher loading.

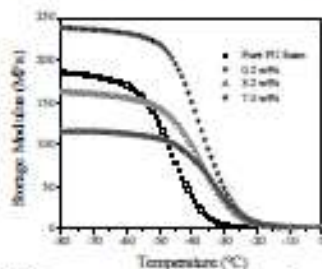


Fig. 5. Storage modulus curves of magnetic nanocomposites and pure PU foams.

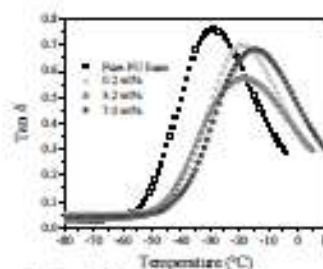


Fig. 6. Tan delta curves of magnetic nanocomposites and pure PU foams.

Magnetization curves of magnetic nanocomposites (Fig. 7) suggest that the nanocomposites behave superparamagnetically and ferromagnetically at room temperature and 3 K, respectively; following the same behavior of the magnetite nanoparticles. Saturation magnetization depends on magnetite concentration, increasing when the magnetite concentration is increased; the coercivity of the nanocomposite (300 Oe) was close to that of the nanoparticles. Regarding the magnetic relaxation, the AC susceptibility measurements revealed that the nanocomposites followed the Vogel-Fulcher relaxation model; the observed particle-particle interactions in the nanocomposites ($T_0 = 12.71 - 19.50$ K) were similar to those observed in the nanoparticles ($T_0 = 15.29$ K).

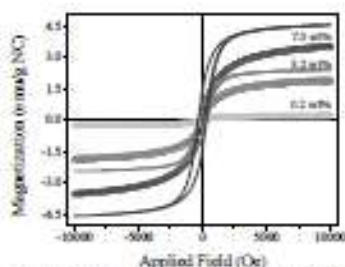


Fig. 7. Magnetization curves of magnetic polyurethane nanocomposite foams at 300 K (symbols) and 3 K (lines)

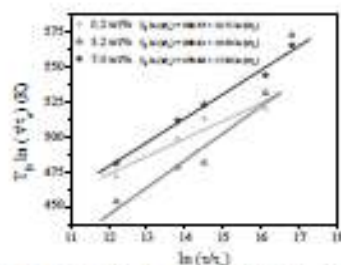


Fig. 8. Fit to the Vogel-Fulcher model of magnetic polyurethane nanocomposite foams.

Conclusions

Magnetite nanoparticles were successfully incorporated into polyurethane to produce magnetic nanocomposite foams with a higher thermal stability than the pristine foam; mechanical properties increased about 28% for a 0.2 wt% loading of magnetite. The magnetic nanocomposite properties depended linearly on the magnetite concentration with particle-particle interactions of the nanocomposites similar to those found in the magnetite powder.

Acknowledges

The authors would like to thank Dr. S. Moya (CICbiomagune, Spain) for TEM data and Dr. J. Tejada (University of Barcelona, Spain) and Gilberto Hurtado (CIQA, Mexico) for helping with magnetization measurements.

References

- [1] Z. Guo, S. Park, H.T. Hahn, S. Wei, M. Moldovan, A.B. Karki and D.P. Young: *J. Appl. Phys.* Vol. 101 (2007), 511-513.
- [2] M. Lattuada and T. A. Hatton: *Langmuir* Vol. 23 (2007), 2158-2168
- [3] L. Zhang, R. He and H.C. Gu: *Appl. Surf. Sc.* Vol. 253 (2006), 2611-2617.
- [4] A.G. Roca, M.P. Morales, K. O'Grady and C.J. Serna: *Nanotech.* Vol. 17 (2006), 2783-2788.
- [5] R.M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, VCH, Weinheim-NY, 1996.

16. BIBLIOGRAFÍA

1. D. Randall, S. Lee and A. Hac, *The Polyurethanes Book*, John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A. (2002).
2. S. Si, C. Li, X. Wang, D. Yu, Q. Peng and Y. Li, *Magnetic monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles*, *Crystal Growth & Design* **5**, 391-393 (2005).
3. Z. Guo, S. Park, H. T. Hahn, S. Wei, M. Moldovan, A. B. Karki and D. P. Young, *Magnetic and electromagnetic evaluation of the iron nanoparticle filled polyurethane nanocomposites*, *J. Appl. Phys.* **101**, 511-513 (2007).
4. T. Koutzarova, *Magnetic nanocomposites for microwave applications*, Annual Report IE, 97-102 (2007).
5. A. G. Roca, M. P. Morales and C. J. Serna, *Synthesis of monodispersed magnetite particles from different organometallic precursors*, *IEEE Transactions on Magnetics* **42**, 3025-3029 (2006).
6. S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang and G. Li, *Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles*, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 273-279 (2003).
7. J. Xie, S. Peng, N. Brower, N. Pourmand, S. X. Wang and S. Sun, *One-pot synthesis of monodisperse iron oxide nanoparticles for potential biomedical applications*, *Pure Appl. Chem.* **78**, 1003-1014 (2006).
8. T. Hyeon, *Chemical synthesis of magnetic nanoparticles*, *Chem. Comm.*, 927-934 (2003).
9. Fujifilm, "Flash. Technical Support. Magnetic media, optical discs and other data storage products. Explanation of particulate magnetic media terms," http://fujifilmusa.com/shared/bin/Magnetic_Media_Terminology.pdf (2007).
10. S. H. Goodman, *Handbook of Thermoset Plastics*, Noyes Publications (1998).
11. *Enciclopedia del Plástico*, Centro Empresarial del Plástico (2000).
12. *Composites Basics: Materials*, American Composites Manufacturers Association, Arlington, USA (2004).
13. J. W. Gooch, *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, Springer, New York, N. Y., USA, (2007).
14. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Hanser Publishers, New York, U.S.A. (1994).
15. A. Aneja, "Structure-Property Relationships of Flexible Polyurethane Foams," Tesis Doctoral, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, p. 198 (2002).
16. W. Vilar, *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*, <http://www.poliuretanos.com.br/>.
17. T. Ando, *Effect of reaction temperature on polyurethane formation in bulk*, *Polymer Journal* **25**, 1207-1209 (1993).
18. V. I. Valuev, I. V. Dal'gren, L. N. Mikhailova and M. A. Chebotarev, *Relationship between molecular parameters of linear segmented polyurethanes and synthesis conditions*, *Russian Journal of Applied Chemistry* **82**, 1052-1055 (2009).
19. T. Widya and C. W. Macosko, *Nanoclay-modified rigid polyurethane foam*, *Journal of Macromolecular Science Part B* **44**, 897-908 (2005).
20. P. Mondal and D. V. Khakhar, *Regulation of cell structure in water blown rigid polyurethane foam*, *Macromol. Symp.* **216**, 241-254 (2004).

21. M. Thirumal, D. Khastgir, N. K. Singha, B. S. Manjunath and Y. P. Naik, *Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam*, Journal of Applied Polymer Science **108**, 1810-1817 (2008).
22. B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley.
23. B. Smith, *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach* (1999).
24. L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular Solids. Structure and Properties*, Cambridge University Press, Cambridge, England (1997).
25. K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, CRC Press, Boca Raton, USA (2008).
26. R. A. McCurrie, *Ferromagnetic Materials. Structure and Properties*, Academic Press Limited (1994).
27. K. H. J. Buschow, *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 8, Elsevier, Amsterdam, Holland (1995).
28. R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany (1996).
29. Y. I. Kim, D. Kim and C. S. Lee, *Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method*, Physica B **337**, 42-51 (2003).
30. J. G. Lee, J. Y. Park and C. S. Kim, *Growth of ultra-fine cobalt ferrite particles by a sol-gel method and their magnetic properties*, Journal of Materials Science **33**, 3965-3968 (1998).
31. L. A. Harris, "Polymer Stabilized Magnetite Nanoparticles and Poly(Propylene Oxide) Modified Styrene-Dimethacrylate Networks," Tesis Doctoral, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, p. 173 (2002).
32. E. P. Wohlfarth, *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 3, North-Holland Publishing Company (1982).
33. K. M. Spiers, J. D. Cashion, K. A. Gross and S. J. Harker, *The Mössbauer spectrum of maghemite with ordered vacancies*.
34. S. J. Lee and S. Lee, *The spin structure of maghemite investigated by ⁵⁷Fe NMR*, New J. Phys. **8** (2006).
35. Y. Ahn, E. J. Choi, S. Kim and H. N. Ok, *Magnetization and Mössbauer study of cobalt ferrite particles from nanophase cobalt iron carbonate*, Materials Letters **50**, 47-52 (2001).
36. C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone and Z. J. Zhang, *Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic couplings*, J. Am. Chem. Soc. **122**, 6263-6267 (2000).
37. B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko and C. J. O'Connor, *Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles*, Chem. Rev. **104**, 3893-3946 (2004).
38. P. Tartaj, M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño and C. J. Serna, *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*, J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, 182-197 (2003).

39. P. Guardia, B. Batlle-Brugal, A. G. Roca, O. Iglesias, M. P. Morales, C. J. Serna, A. Labarta and X. Batlle, *Surfactant effects in monodisperse magnetite nanoparticles of controlled size*, *J. Mag. Mag. Mat.* **316**, 756-759 (2007).
40. A. G. Roca, M. P. Morales, K. O'Grady and C. J. Serna, *Structural and magnetic properties of uniform magnetite nanoparticles prepared by high temperature decomposition of organic precursors*, *Nanotechnology* **17**, 2783-2788 (2006).
41. S. Sun and H. Zeng, *Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles*, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8204-8205 (2002).
42. K. Parvin, J. Ma, J. Ly, X. C. Sun, D. E. Nikies, K. Sun and L. M. Wang, *Synthesis and magnetic properties of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles*, *J. Appl. Phys.* **95**, 7121-7123 (2004).
43. R. A. Nyquist and R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, Inc. (1996).
44. *Magnetita: Ficha JCPDS No. 19-629*, Joint Committee for Powder Diffraction Standards.
45. *Maguemitita: Ficha JCPDS No. 39-1346*, Joint Committee for Powder Diffraction Standards.
46. *Ferrita de cobalto: Ficha JCPDS No. 22-1086*, Joint Committee for Powder Diffraction Standards.
47. R. Saldivar-Guerrero, "Obtención de Fluidos Magnéticos y Caracterización de su Comportamiento Magnetoreológico," Tesis Doctoral, Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coah. Mexico, p. 139 (2004).
48. C. Pico-Marín, M. L. López-García and M. L. V. Blanco, *Cristaloquímica de Materiales de la Estructura a las Propiedades de los Sólidos Inorgánicos*, Editorial Síntesis, S. A., Madrid, España (2007).
49. B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company.
50. D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman & Hall, London, England (1994).
51. R. Morjan and S. Prasalovich, *Magnetic Hysteresis –Lab Manual–*, Chalmers University of Technology Göteborg University (2003).
52. O. E. Ayala-Valenzuela, "Síntesis y caracterización de un material compuesto polímero-magnético," Centro de Investigación en Química Aplicada (2005).
53. L. P. Ramírez-Ríos, "Superpara- and Paramagnetic Polymer Colloids by Miniemulsion Processes," *Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät*, Tesis Doctoral, Universität Potsdam, Potsdam, p. 110 (2004).
54. J. Tejada, X. X. Zhang, E. Kroll, X. Bohigas and R. F. Ziolo, *Solid containing rotationally free nanocrystalline γ -Fe₂O₃: Material for a nanoscale magnetic compass?*, *J. Appl. Phys.* **87**, 8008-8012 (2000).
55. L. F. Shen, P. E. Laibinis and T. A. Hatton, *Bilayer surfactant stabilized magnetic fluids: Synthesis and interactions at interfaces*, *Langmuir* **15**, 447 (1999).
56. R. C. Woodward, J. Heeris, T. G. S. Pierre, M. Saunders, E. P. Gilbert, M. Rutnakornpituk, Q. Zhange and J. S. Riffle, *A comparison of methods for the measurement of the particle-size distribution of magnetic nanoparticles*, *Journal of Applied Crystallography* **40**, 495-500 (2007).

57. J. P. Vejpravová, V. Sechosvký, D. Niznanský, J. Plocek, A. Hutlová and J. L. Rehspringer, *Superparamagnetism of Co-ferrite nanoparticles*, WDS'05 Proceedings of Contributed Papers **Part III**, 518-523 (2005).
58. D. Predoia, V. Kuncsera, G. Filoti and G. Schinteie, *Magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials **5**, 211-216 (2003).
59. C. R. Lin, R. K. Chiang, J. S. Wang and T. W. Sung, *Magnetic properties of monodisperse iron oxide nanoparticles*, J. Appl. Phys. **99**, 1-3 (2006).
60. M. A. Garza-Navarro, "Desarrollo de Compósitos Quitosán/MFe₂O₄ y Descripción de su Viscoelasticidad Magnética," *Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, N.L., México, p. 380 (2009).
61. G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca and M. P. Morales, *Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles*, J. Appl. Phys. **94**, 3520-3528 (2003).
62. G. F. Goya and M. P. Morales, *Field dependence of blocking temperature in magnetite nanoparticles*, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials **20-21**, 673-678 (2004).
63. F. Luis, E. del Barco, J. M. Hernandez, E. Remiro, J. Bartolomé and J. Tejada, *Resonant spin tunneling in small antiferromagnetic particles*, Phys. Rev. B **59**, 11837 (1999).
64. L. Spinu, L. D. Tung, V. Kolesnichenko, J. Fang, A. Stancu and C. J. O'Connor, *RF dynamics in nanoparticle systems with tuned strength of interactions*, IEEE Transactions on Magnetics **38**, 2607-2609 (2002).
65. D. A. Dimitrov and G. M. Wysin, *Magnetic properties of superparamagnetic particles by a Monte Carlo method*, Phys. Rev. B **54**, 9237-9241 (1996).
66. D. Martien, *Introduction to: AC Susceptibility*, Quantum Design.
67. B. M. Moskowitz, "Hitchhiker's Guide to Magnetism," Environmental Magnetism Workshop, Institute for Rock Magnetism (1991).
68. J. C. Denardina, W. C. Nunesb and M. Knobel, *Effects of magnetic interparticle coupling in the blocking temperature of granular Co multilayers*, Physica B **384**, 290-293 (2006).
69. J. Park, E. Lee, N. M. Hwang, M. Kang, S. C. Kim, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park and T. Hyeon, *One-nanometer-scale size-controlled synthesis of monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles*, Angew. Chem. Int. Ed. **44**, 2872-2877 (2005).
70. F. C. C. Oliveira, L. M. Rossi, R. F. Jardim and J. C. Rubim, *Magnetic fluids based on γ -Fe₂O₃ and CoFe₂O₄ nanoparticles dispersed in ionic liquids*, J. Phys. Chem. C **113**, 8566-8572 (2009).
71. P. K. Mallick, *Composites Engineering Handbook*, Marcel Dekker, Inc., New York, U.S.A. (1997).
72. F. L. Matthews, G. A. O. Davies, D. Hitchings and C. Soutis, *Finite Element Modeling of Composite Materials and Structures*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England (2000).
73. G. H. Staab, *Laminar Composites*, Butterworth-Heinemann, Boston, U.S.A. (1999).
74. PCR, "Prosil Organofunctional Silane Coupling Agents," pp. 2-7.

75. Z. Guo, S. Park, S. Wei, T. Pereira, M. Moldovan, A. B. Karki, D. P. Young and H. T. Hahn, *Flexible high-loading particle-reinforced polyurethane magnetic nanocomposite fabrication through particle-surface-initiated polymerization*, *Nanotechnology* **18**, 1-8 (2007).
76. A. Verri-Kozlowski, *Materiales Compuestos. Generalidades. Fibras*, Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina (2006).
77. B. D. Agarwal, L. J. Broutman and K. Chandrashekhara, "Analysis and Performance of Fiber Composites", Wiley & Sons (2006).
78. "Guide to composites," http://www.iceng.com.au/files/link/SPGuide_to_Composites.pdf, SP Systems.
79. W. D. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A. (2001).
80. J. González-Irún, P. Carreira, A. García-Diez, D. Hui, R. Artiaga and L. M. Liz-Marzán, *Nanofiller effect on the glass transition of a poliurethane*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **87**, 45-47 (2007).
81. Z. Guo, S. Park, H. T. Hahn, S. Wei, M. Moldovan, A. B. Karki and D. P. Young, *Giant magnetoresistance behavior of an iron/carbonized polyurethane nanocomposite*, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007).
82. M. Y. Razzaq, M. Anhalt, L. Frommann and B. Weidenfeller, *Thermal, electrical and magnetic studies of magnetite filled polyurethane shape memory polymers*, *Materials Science and Engineering A* **444**, 227-235 (2007).
83. M. Y. Razzaq, M. Anhalt, L. Frommann and B. Weidenfeller, *Mechanical spectroscopy of magnetite filled polyurethane shape memory polymers*, *Materials Science and Engineering A* **471**, 57-62 (2007).
84. J. Zhang, L. Li, G. Chen and P. Wee, *Influence of iron content on thermal stability of magnetic polyurethane foams*, *Polymer Degradation and Stability* **94**, 246-252 (2009).
85. Z. Guo, S. E. Lee, H. Kim, S. Park, H. T. Hahn, A. B. Karki and D. P. Young, *Fabrication, characterization and microwave properties of polyurethane nanocomposites reinforced with iron oxide and barium titanate nanoparticles*, *Acta Materiala* **57**, 267-277 (2009).
86. R. Betancourt-Galindo, R. Saldivar, O. S. Rodríguez-Fernández and L. F. Ramos de Valle, *Preparation and characterization of magnetic latexes using styrene monomer*, *Polymer Bulletin* **51**, 395-402 (2004).
87. U. Schwertmann and R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization*, VCH Verlagsgesellschaft (1991).
88. J. Park, K. An, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang and T. Hyeon, *Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals*, *Nature Materials* **3**, 891-895 (2004).
89. L. Zhang, R. He and H. C. Gu, *Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles*, *Appl. Surf. Sc.* **253**, 2611-2617 (2006).
90. M. Lattuada and T. A. Hatton, *Functionalization of monodisperse magnetic nanoparticles*, *Langmuir* **23**, 2158 - 2168 (2007).
91. R. Betancourt-Galindo, O. Ayala-Valenzuela, L. A. García-Cerda, O. Rodríguez-Fernández, J. Matutes-Aquino, G. Ramos and H. Yee-Madeira, *Synthesis and*

- magneto-structural study of $Co_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles*, J. Mag. Mag. Mat. **294** (2005).
92. Y. S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt and P. Stroeve, *Synthesis and characterization of nanometer-size Fe_3O_4 and $\gamma-Fe_2O_3$ particles*, Chem. Mater. **8**, 2209-2011 (1996).
93. A. Petri, M. Chastellain, H. Hofmann and K. V. Rao, *Investigation of ferrofluids for biomedical application*, European Cells and Materials **3**, 183-184 (2002).
94. O. Ayala-Valenzuela, J. Matutes-Aquino, R. Betancourt-Galindo, L. A. García-Cerda, O. Rodríguez-Fernández, P. C. Fannin and A. T. Giannitsis, *Magnetite-cobalt ferrite nanoparticles for kerosene-based magnetic fluids*, J. Mag. Mag. Mat. **294**, 37-41 (2005).
95. O. E. Ayala-Valenzuela, J. A. Matutes-Aquino, R. Betancourt-Galindo and O. Rodríguez-Fernández, *Complex magnetic susceptibility measurements of a magnetic fluid magnetite based*, Int. J. Materials and Product Technology **27**, 110-115 (2006).
96. D. K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K. V. Rao and M. Muhammed, *Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles*, J. Mag. Mag. Mat. **225**, 30-36 (2001).
97. M. A. Vergés, R. Costo, A. G. Roca, J. F. Marco, G. F. Goya, C. J. Serna and M. P. Morales, *Uniform and water stable magnetite nanoparticles with diameters around the monodomain-multidomain limit*, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 134003-134010 (2008).
98. D. R. Cornejo, A. Medina-Boudri, H. R. Bertorello and J. Matutes-Aquino, *Magnetization reversal in Co-precipitated cobalt ferrite*, J. Mag. Mag. Mat. **242-245**, 194-196 (2002).
99. S. Chander, S. Kumar, A. Krishnamurthy, B. K. Srivastava and V. K. Aswal, *Magnetic behaviour of nano-particles of $Fe_{2.9}Zn_{0.1}O_4$* , Pramana - J. Phys. **61**, 617-624 (2003).
100. D. H. Lee and R. A. Condrate, *FTIR spectral characterization of thin film coatings of oleic acid on glasses: I. Coatings on glasses from ethyl alcohol*, Journal of Materials Science **34**, 139-146 (1999).
101. M. Klokkenburg, J. Hilhorst and B. H. Erne, *Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane solutions of oleic acid and oleylamine*, Vibrational Spectroscopy **43**, 243-248 (2007).
102. Y. T. Tao, *Structural comparison of self-assembled monolayers of n-alkanoic acids on the surfaces of silver, copper, and aluminum*, J. Am. Chem. Soc. **115**, 4350-4358 (1993).
103. L. M. Bronstein, X. Huang, J. Retrum, A. Schmucker, M. Pink, B. D. Stein and B. Dragnea, *Influence of iron oleate complex structure on iron oxide nanoparticle formation*, Chem. Mater. **19**, 3624-3632 (2007).
104. J. M. López-Cabanes, "Digestión Anaeróbica de Lodos de Depuradora, Etapas Controlantes y Cinética del Proceso," Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, Alicante, España, p. 325 (1989).
105. A. Gouveia de Souza, J. C. Oliveira-Santos, M. M. Conceição, M. C. Dantas-Silva and S. Prasad, *A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil*, Brazilian Journal of Chemical Engineering **21**, 265-273 (2004).

106. S. Y. Zhao, D. K. Lee, C. W. Kim, H. G. Cha, Y. H. Kim and Y. S. Kang, *Synthesis of magnetic nanoparticles of Fe_3O_4 and $CoFe_2O_4$ and their surface modification by surfactant adsorption*, Bull. Korean Chem. Soc. **27**, 237-242 (2006).
107. A. Pienaar, "Metal Carboxylate Complexes Relevant to the Fischer-Tropsch Synthesis," Tesis Maestría, University of Stellenbosch (2005).
108. R. Anbarasan, W. Lee and S. S. Im, *Modification of nano-sized layered double hydroxides by long-chain organic aliphatic surfactants*, J. Serb. Chem. Soc **73**, 321-331 (2008).
109. M. Lattuada and T. A. Hatton, *Supporting information of the manuscript entitled "Functionalization of monodisperse magnetic nanoparticles"*, 1-15 (2007).
110. Y. Sahoo, H. Pizem, T. Fried, D. Golodnitsky, L. Burstein, C. N. Sukenik and G. Markovich, *Alkyl phosphonate/phosphate coating on magnetite nanoparticles: A comparison with fatty acids*, Langmuir **17**, 7907 (2001).
111. T. J. Daou, G. Pourroy, S. Bégin-Colin, J. M. Grenèche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legaré, P. Bernhardt, C. Leuvrey and G. Rogez, *Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles*, Chem. Mater. **18**, 4399-4404 (2006).
112. W. Voit, D. K. Kim, W. Zapka, M. Muhammed and K. V. Rao, *Magnetic behavior of coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles in ferrofluids*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **676**, Y7.8.1-Y7.8.6 (2001).
113. E. del Barco, J. Asenjo, X. X. Zhang, R. Pieczynski, A. Julia, J. Tejada and R. F. Ziolo, *Free rotation of magnetic nanoparticles in a solid matrix*, Chem. Mater. **13**, 1487-1490 (2001).
114. D. Fiorani, J. L. Dormann, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D'Orazio, L. Spinu, M. Nogues, A. Garcia and A. M. Testa, *Collective magnetic state in nanoparticles systems*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **196-197**, 143-147 (1999).
115. E. Tronc, D. Fiorani, M. Noguès, A. M. Testa, F. Lucari, F. D'Orazio, J. M. Grenèche, W. Wernsdorfer, N. Galvez, C. Chanéac, D. Mailly and J. P. Jolivet, *Surface effects in noninteracting and interacting γ - Fe_2O_3 nanoparticles* J. Mag. Mat. **262**, 6-14 (2003).
116. J. Roessler, "De la Belleza de los Fractales al Magnetismo," *Boletín Informativo In Situ. Suplemento Nuestros Académicos*, Facultad de Ciencias. Universidad de Chile (2006).
117. D. Klemmner and K. C. Frisch, *Advances in Urethane Science and Technology*, Rapra Technology Limited, Lightning Source UK, Shropshire, UK (2001).
118. J. A. López-Pérez, M. A. López-Quintela, J. Mira and J. Rivas, *Preparation of magnetic fluids with particles obtained in microemulsions*, IEEE-Transactions on Magnetism **33**, 4359-4362 (1997).
119. X. D. Zhang, C. W. Macosko, H. T. Davis, A. D. Nikolov and D. T. Wasan, *Role of silicone surfactant in flexible polyurethane foam*, Journal of Colloid and Interface Science **215**, 270-279 (1999).
120. P. Mondal and D. V. Khakhar, *Rigid polyurethane-clay nanocomposite foams: Preparation and properties*, Journal of Applied Polymer Science **103**, 2802-2809 (2007).
121. "Noran System Six," Software de adquisición de espectros de EDS.

122. J. Chen, Y. M. Zhou, Q. L. Nan, X. Y. Ye, Y. Q. Sun, Z. Q. Wang and S. M. Zhang, *Synthesis and characterization of polyurethane/CdS-SiO₂ nanocomposites via ultrasonic process*, Appl. Surf. Sc. **255**, 2244-2250 (2008).
123. Z. Guo, T. Y. Kim, K. Lei, T. Pereira, J. G. Sugar and H. T. Hahn, *Strengthening and thermal stabilization of polyurethane nanocomposites with silicon carbide nanoparticles by a surface-initiated polymerization approach*, Composites Science and Technology **68**, 164-170 (2008).
124. Q. Chen, R. Xu and D. Yu, *Multiwalled carbon nanotube/polybenzoxazine nanocomposites: Preparation, characterization and properties*, Polymer **47**, 7711-7719 (2006).
125. J. Chen, Y. Zhou, Q. Nan, X. Ye, Y. Sun, F. Zhang and Z. Wang, *Preparation and properties of optically active polyurethane/TiO₂ nanocomposites derived from optically pure 1,1'-binaphthyl*, European Polymer Journal **43**, 4151-4159 (2007).
126. J. M. Cangemi, S. Claro-Neto, G. O. Chierice and A. M. dos Santos, *Study of the biodegradation of a polymer derived from castor oil by scanning electron microscopy, thermogravimetry and infrared spectroscopy*, Polímeros: Ciência e Tecnologia **16**, 129-135 (2006).
127. M. A. Gómez-Jiménez, J. L. Rivera-Armenta, A. M. Mendoza-Martínez, J. G. Robledo-Muñiz, N. P. Díaz-Zavala and E. Terres-Rojas, *Degradación térmica y enzimática de redes poliméricas interpenetradas*, Rev. Iberoam. Polím. **8**, 363-373 (2007).
128. V. Olvera-Izaguirre, J. L. Rivera-Armenta, R. C. Antonio-Cruz and A. M. Mendoza-Martínez, *Comportamiento térmico de IPN's de poliuretano/poli(metacrilato de metilo) modificados con cargas inorgánicas*, Rev. Iberoam. Polím. **8**, 314-322 (2007).
129. H. Lu, X. Xu, X. Li and Z. Zhang, *Morphology, crystallization and dynamic mechanical properties of PA66/nano-SiO₂ composites*, Bull. Mater. Sci. **29**, 485-490 (2006).