

SINTESIS DE NANOCOMPUESTOS MEDIANTE POLIMERIZACION IN SITU DE ETILENO

Arquímedes Karam^{1*}, Vanessa Hermán¹, Iruhany Boyer¹, Carmen Albano^{1,2}, Gema González³

1: Laboratorio de Polímeros, Centro de Química, Instituto de investigaciones Científicas (IVIC), Miranda, Venezuela.

2: Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Caracas, Venezuela.

3: Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, IVIC. Miranda, Venezuela.

* E-mail: akaram@ivic.gob.ve

RESUMEN

El presente trabajo tiene por objetivo sintetizar nanocompuestos mediante polimerización *in situ* de etileno usando $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ como sistema catalítico con hidroxiapatita (HA) y nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados (NTCPMf) recubiertos con HA. Se emplearon nanopartículas de HA tipo agujas sintetizadas por el método de precipitación química. Los NTCPMf fueron funcionalizados con una mezcla 3:1 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ a 80°C por 30 min. Los nanocompuestos HA-NTCPMf fueron sintetizados mediante el método de precipitación química con y sin surfactante, incorporando en ambos casos 1% de NTCPMf. Los espectros de espectroscopia infrarroja (FT-IR) del nanocompuesto HA-NTCPMf presentaron desplazamientos en las bandas de los grupos fosfatos de la HA, lo que pudiera indicar algún tipo de interacción entre HA y los NTCPMf.

Palabras Claves: Hidroxiapatita, Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple, polimerización *in situ* de etileno.

ABSTRACT

This paper aims is to synthesize nanocomposites by *in situ* ethylene polymerization using $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ as a catalyst system with hydroxyapatite (HA) and functionalized multiwalled carbon nanotubes (MWCNTf) coated with HA. Nanoparticles of HA with needle morphology were synthesized by chemical precipitation method. The MWCNT were functionalized with a 3:1 mixture $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ at 80°C for 30 min. HA-MWCNTf nanocomposites were synthesized by the chemical precipitation method with and without surfactant (sodium dodecylsulfate, SDS) incorporating 1% of MWCNT. FT-IR spectra presented shifts of the bands in the phosphate groups of HA in the HA-NTCPMf.

Keywords: Hydroxyapatite, Multiwall Carbon Nanotubes, Nanocomposites, *in situ* ethylene polymerization.

1. INTRODUCCIÓN

La incorporación de estructuras a escala nanométrica en una matriz polimérica permiten reforzar el polímero, mejorando así sus propiedades mecánicas. Entre estas cargas destacan los NTCPM por su buena resistencia mecánica y propiedades conductoras; la cual combinada con su baja densidad los hacen candidatos ideales para reforzar materiales [1]. También, se encuentra la biocerámica HA con alta bioactividad, usada para simular y reemplazar el material óseo en dispositivos que no requieran altos esfuerzos, aunque frágil [2]. Para solventar esta deficiencia se han sintetizado nanocompuestos HA-NTCPM, ya que permiten combinar las propiedades de ambos materiales con la finalidad de aportar mejoras en sus propiedades mecánicas. El objetivo del presente trabajo es emplear las cargas mencionadas anteriormente como reforzantes de una matriz de PEAD.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La funcionalización de los NTCPM se realizó con una mezcla 3:1 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$. La síntesis de los materiales HA-NTCPM_f se llevó a cabo con 1% de NTCPMf empleando dos metodologías: A) los NTCPMf suspendidos en agua desionizada se les agregó $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto en agua, luego una solución de $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$; B) NTCPMf fueron dispersaron en una solución de DSS y sonicados por 15 min, luego se siguieron los pasos de A.

La síntesis de los materiales compuestos PEAD-HA se llevó a cabo a diferentes velocidades de agitación (600, 1000 y 2000 rpm), temperaturas (10, 25, 75°C) y volúmenes de solvente (100, 200 y 300 mL), $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 500$, $P = 3\text{bar}$, $t = 30\text{min}$, 100mL tolueno, 15% de HA. Siguiendo la metodología previamente reportada [3].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Al comparar las bandas de los espectros de FTIR de los nanocompuestos obtenidos (con y sin surfactante) y de la HA, se observaron ligeros desplazamientos en las bandas de los grupos fosfatos de la HA, pudiendo ser los

sitios de interacción entre la HA y los NTCPMf. Adicionalmente, los nanocompuestos obtenidos empleando la metodología B mostraron un recubrimiento óptimo con una distribución uniforme de la HA sobre la superficie del NTCPMf (Figura 1a) con una disminución significativa en el número de aglomerados en comparación al material HA-NTCPMf obtenido sin surfactante. A través de espectroscopia de Raman se pudieron identificar los modos stretching ν_1 de los grupos fosfatos de la HA a 966 cm^{-1} , modo ν_4 a 593 cm^{-1} , modo ν_2 alrededor de 500 cm^{-1} y una mezcla de picos fosfatos entre 1052.1076 cm^{-1} . De igual forma se pudo observar las bandas correspondientes a los NTCPMf banda D~ 1357 cm^{-1} , banda G ~ 1597 cm^{-1} y la banda D' ~ 1620 cm^{-1} .

Una vez sintetizada las cargas, estas fueron incorporadas al medio de polimerización. Se comenzó con la HA para optimizar las condiciones de polimerización, basándonos en la dispersión de la carga en la matriz polimérica. Las mejores actividades catalíticas (AC) de la polimerización *in situ* de etileno cargado con HA fueron alcanzadas a 2000 rpm, $75\text{ }^\circ\text{C}$ y 300 ml de solvente. La dispersión de la carga dentro de la matriz polimérica fue estudiada mediante MET. Se pudo observar que a menor rpm y temperatura la dispersión de la HA es mejor. Mientras que a medida que se aumentan estos parámetros se favorece la formación de aglomerados. Esto pudiera deberse a que al incrementar la AC aumenta la cantidad de polímero formado evitando así una dispersión efectiva de la carga [4]. Sin embargo, cuando se combinan altos rpm (2000) y bajas temperaturas ($10\text{ }^\circ\text{C}$), se alcanza una dispersión bastante homogénea a lo largo de la matriz polimérica, como se puede observar en la Figura 1b. Al evaluar las propiedades térmicas de estos materiales, se observó que la incorporación de la carga no produce variaciones significativas en T_c , T_m y c . Sin embargo, por TGA se evidenció un incremento de la energía de activación cuando HA está presente en el PEAD, lo que indica el proceso de degradación se ve retardado[5].

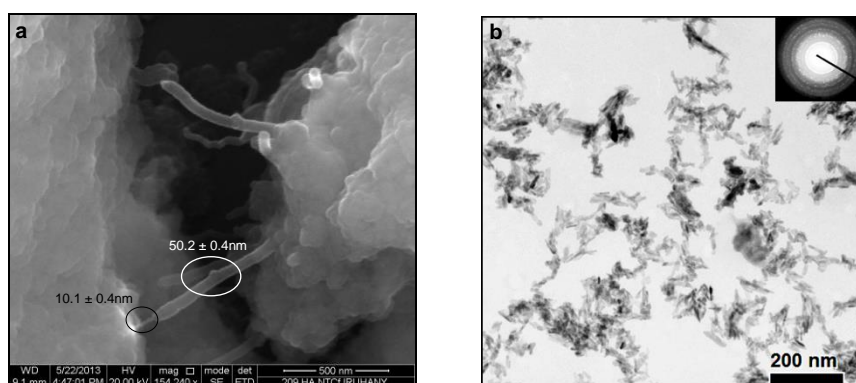


Figura 1. a) Imagen de barrido de los nanocompuestos HA- NTCPMf obtenidos por la metodología B. b) Imagen de transmisión del material compuestos PEAD-HA sintetizado a bajas temperaturas y altos rpm.

4. CONCLUSIONES

La polimerización *in situ* de etileno es una técnica efectiva para la síntesis de nanocompuestos poliméricos permitiéndose alcanzar una buena dispersión de la carga.

5. REFERENCIAS

- [1] Q. Tan, K.Z., S. Gu, J. Ren, Appl. Surf. Sci., 2009; 255(15): 7036-7039.
- [2] Koutsopoulos, S. J. Biomed. Mater. Res. 2002; 62(4): 600-612.
- [3] V. Hermán, C. Albano., A Karam, B. Rodríguez, G. Gonzalez, C. Urbina de Navarro Acta Microscópica. 2009; 18 (Supp C): 313-314.
- [4] X. Dong, L.W., Libo Deng, Jianhua Li, Jia Huo Mater. Lett. 2007; 61: 3111-3115.
- [5] V. Hermán, A.Karam, C. Albano, G. Gonzalez, Suplemento de la Rev. LatinAm. Metal. Mat, 2009; S2(1): 163-164.