

Estructura de láminas de un metacrilato zwitterionico, determinada por técnicas de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica

J. Cardoso, Raúl Montiel, A. Huanosta-Tera.

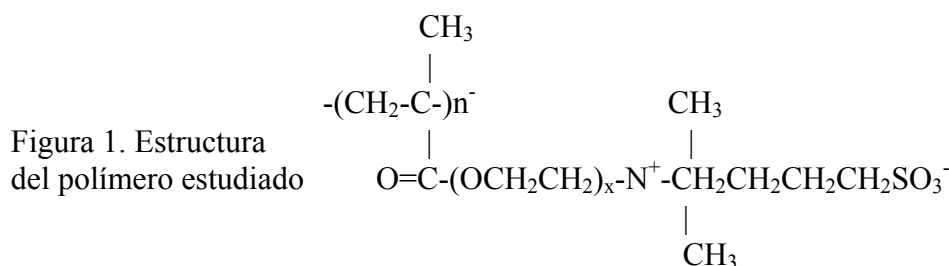
UAM-I, CBI, Dpto. de Física, Apdo. Postal 55-534, C.P. 09340 México, D.F., México.

Resumen

En este trabajo se determinaron las características estructurales de un metacrilato zwitterionico de tipo sulfobetáinico. Este polímetro pertenece a una familia ya estudiada en algunas de sus propiedades físicas y químicas [1,2,3,4]. Su importancia se debe a sus posibles aplicaciones en ciencia y tecnología. La caracterización se llevo a cabo por medio de técnicas de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica. El resultado del análisis del comportamiento de la densidad de la función de distribución de forma con respecto a la separación entre los elementos dispersores, conduce a la conclusión de que el mejor modelo que se puede ajustar a los resultados corresponde a una estructura laminar, lo cual fue corroborado por las imágenes de microscopía.

Introducción

Recientemente se han estudiado una serie de metacrilatos zwitterionicos, polímeros cuya característica es poseer grupos iónicos laterales unidos a la cadena principal por enlaces covalentes [1,2,3,4], cuya importancia potencial radica en su posible aplicación en la construcción de pilas secas, en la recuperación terciaria de petróleo, en el tratamiento de aguas residuales, entre otras posibilidades. En toda investigación que involucre el estudio de nuevos materiales es importante, naturalmente, entender y establecer la relación entre propiedades macroscópicas y microscópicas. En este trabajo se han determinado características estructurales de un polímero, metacrilato zwitterionico de tipo sulfobetáinico, perteneciente a los polímeros ya reportados. Una formulación esquematizada de la estructura del material estudiado se observa en la Fig. 1.



En la determinación del tipo de estructura se utilizaron técnicas de dispersión de rayos-X a ángulo pequeño (SAXS, por sus siglas en ingles), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (MFA). La técnica de difracción de rayos-X, que más comúnmente se utiliza, proporciona información en un intervalo angular amplio (WAXS, Wide Angle X-ray Scattering), usualmente entre 2 y 90°. El análisis de materiales poliméricos con esta técnica permite la identificación microestructural que se da en la estereoquímica individual de las cadenas moleculares y de la forma en la que las moléculas se asocian para formar polímeros sólidos. Información adicional puede obtenerse mediante

el uso de la técnica SAXS. Combinando la información obtenida por WAXS y SAXS se ha elaborado un modelo de la estructura del material estudiado. Por medio de imágenes de MEB y MFA, el modelo ha sido corroborado.

Experimental

En la obtención del polímero se reaccionó dietilamina-etil-2-(dietilaminoetoxi)-etil y 2-(2-dietilaminoetoxi) etoxi)-etilmetacrilato con butanosulfona, para preparar monómeros con flexibilidad variable. Mas detalles respecto a la síntesis de este polímero pueden encontrarse en la referencia [4]. En el caso de SAXS la información experimental se obtuvo utilizando una cámara Kratky, acoplada a un generador Philips, modelo PW1140, de alta estabilidad, operado a 40-50 kV y 50mA, con blanco de $\text{Cu}_{K\alpha}$. El haz fue monocromatizado por difracción de Bragg mediante un cristal de grafito, como se describe en la referencia [6]. La microscopía electrónica y atómica se hizo en un microscopio Cambridge-Leica Stereoscan 440 y un Scanning Probe Microscope JSPM-4210, respectivamente. La MEB se hizo en condiciones normales de vacío. En tanto que para el trabajo de MFA se utilizó una aguja de silicón de MikroMasch NSC15, radio de curvatura menor a 35 nm, con una constante de fuerza, o rigidez, típica de 40 N/m, con frecuencia de resonancia típica de 325 kHz. La MFA se hizo a temperatura ambiente en condiciones normales de laboratorio.

Resultados y discusión

La curva sólida en la Fig. 2 corresponde a la dispersión de rayos-X, en la modalidad de ángulo grande. Es evidente que hay un máximo alrededor de $2\theta=18^\circ$, cuya presencia sugiere la existencia de una estructura capaz de dispersar los rayos-X en esta dirección preferencial.

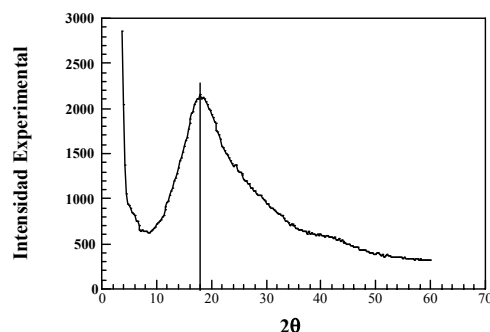


Figura 2 Curva de dispersión WAXS.

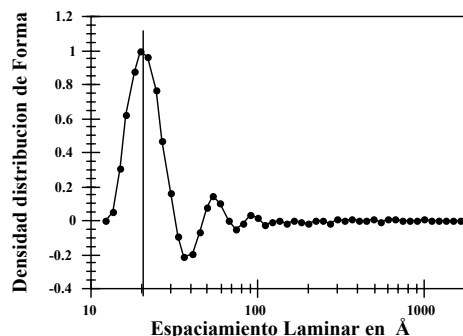


Figura 3 Densidad de distribución de forma.

Resultados obtenidos por SAXS fueron procesados mediante el programa FFSAXS [6] para obtener la distribución de los tamaños de los agregados causantes de la dispersión de rayos-X, así como la forma geométrica y separación de tales agregados. En la Fig. 3 se resumen estos resultados. La curva de esta figura describe el comportamiento de la densidad de la función de distribución de forma en función del espaciamento entre los centros, o dominios, dispersores en el material. De la gráfica se dedujo que la forma que mejor se ajusta a esta distribución de datos es de tipo laminar, ya que para esta geometría se encontró la menor desviación estándar ($=5.2$). De la gráfica también se calculó el espaciamento entre láminas, del orden de 20\AA . En la Fig. 4, se muestra una microfotografía de MEB del polímero estudiado.

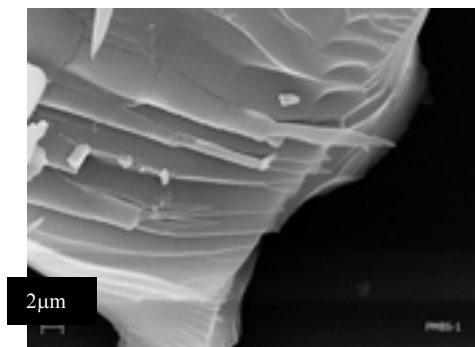


Figura 4. Imagen de MEB de la estructura de láminas del polímero.

Es evidente la estructura laminar. En este nivel de amplificación no se puede medir la separación de entre láminas debido a que estas son el resultado de un agrupamiento de laminillas. La muestra de donde se obtuvo esta fotografía fue un pequeño gránulo del polímero, tal como se obtuvo de la síntesis del material. Como se sabe, en la actualidad se han implementado una cierta variedad de técnicas de MFA [7], una de ellas conocida como de contacto intermitente. Esta técnica tiene ciertas ventajas sobre otras, como la de poder trabajar muestras en condiciones ambientales, minimizando el efecto que pudiera tener, en la formación de la imagen, la presencia de alguna capa de material contaminante en la superficie de la muestra observada, por ejemplo vapor de agua condensada u otro material gaseoso condensado. Utilizando un grano del polímero se obtuvo la imagen de la Fig. 5a. Esta es una imagen de la topografía de la muestra, en donde se puede apreciar un contraste laminar.

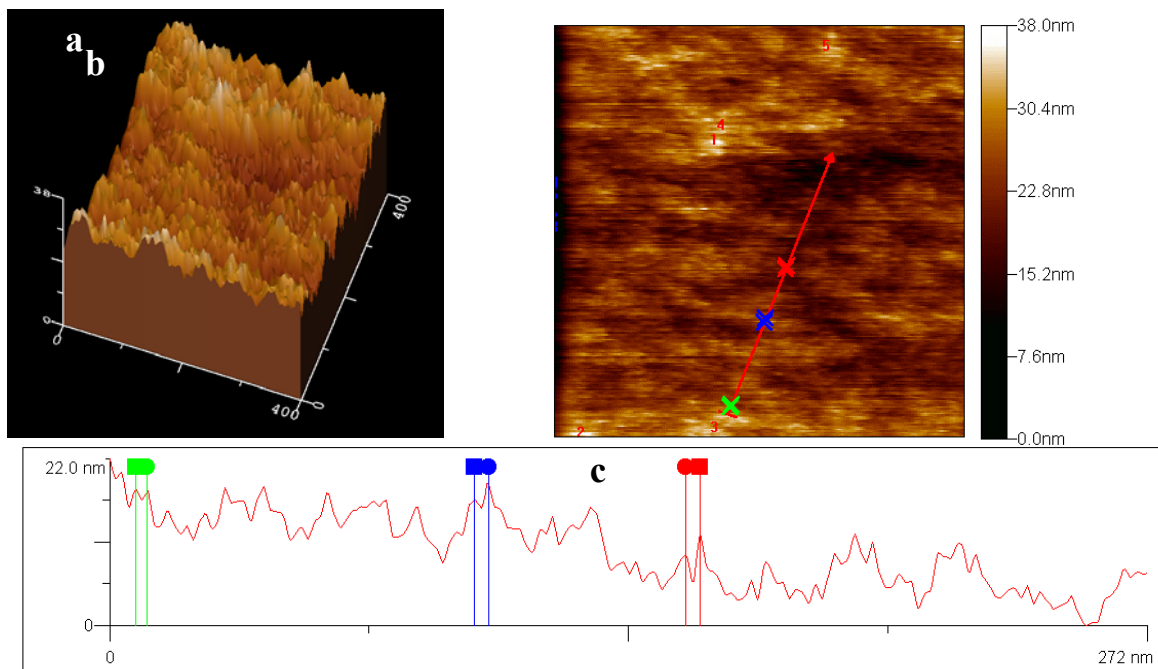


Figura 5. a) Imagen de MFA, micro topografía de un gránulo del polímero, amplificación 400x400nm. B) Proyección, en el plano xy, de la imagen en (a). c) Perfilometría realizada sobre la línea trazada en la imagen en (b).

En la Fig. 5b se presenta una variante de figura 5a, en el plano xy. En esta microfotografía se ha trazado una línea a través de la cual se realizó un análisis del perfil topográfico de la muestra. Las características del perfil se muestran en la Fig. 5c. Los picos que se dibujan en esta última figura corresponden a los “filos” de las láminas individuales, de manera que la distancia entre picos representa la separación entre láminas. Las parejas de barras marcadoras en la figura están separadas a una distancia ligeramente superior a 20nm, esta es la distancia de separación entre las láminas del material. Las láminas observadas en la figura 4 podrían estar formadas por apilamientos de unas 10 láminas individuales. Como sea, es indudable que la estructura del material estudiado es laminar.

Conclusiones

Combinando resultados obtenidos por técnicas de rayos-X, particularmente dispersión de rayos-X a ángulo pequeño, con imágenes de alta amplificación de microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica, se llegó a la conclusión de que la estructura del polímetro estudiado es de tipo laminar. Esta conclusión esta basada en el hecho de que la dependencia de la densidad de la función de distribución de forma respecto a la distancia entre dominios dispersores indica que el mejor modelo corresponde a una estructura laminar. Por otro lado el modelo teórico predicho en este análisis fue corroborado por las microfotografías obtenidas por microscopía de barrido y de fuerza atómica.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo técnico de Carlos Flores Morales y del Fis. Raúl Reyes.

Bibliografía

1. V.M. Monroy-Soto and J.C. Galin, *Polymer*, 25 (1984) 121.
2. M. Galin, V.M. Monroy-Soto and J.C. Galin, *Polymer*, 25 (1984) 254.
3. J. Cardoso and O. Manero, *J. Polym. Sci., Part. B: Polym, Phys.*, 29 (1991) 639.
4. J. Cardoso, R. Manrique, M. Albores-Velasco, and A. Huanosta, *J. of Polym. Sci., Part. B: Polym. Phys.*, 35 479 (1997) 479.
5. R. Montiel and A. Manssur, *J. Macromol. Sci. Phys. B* 31 (1992) 365.
6. C. Vonk, *J. Appl. Cryst*, 8 (1975) 340.
7. R.G. Winkler, J.P. Spatz, S. Sheiko, and M. Moller, P. Reineker, O. Marti, *Physical Review B* 54 12 (1996) 8908.