

Síntesis y caracterización de polielectrolitos que contienen el grupo fenilarsónico via copolimerización por radicales libres

Yáñez-Martínez B. A.^a, Percino J.^a y Chapela V.M.^a

^aCentro de Química, Instituto de Ciencias,
Universidad Autónoma de Puebla, ICUAP, edificio 194,
Av. San Claudio y 22 Sur, C.P. 72570, Puebla, Puebla, México.
bibianale@yahoo.com.mx

1. Resumen

En el presente trabajo se muestran los resultados de la síntesis y caracterización de una variedad de copolímeros solubles en agua que contienen al grupo fenilarsónico (polielectrolitos). Dichos copolímeros fueron sintetizados vía radicales libres y su estudio cinético se llevó a cabo mediante la técnica de dilatometría. Se utilizaron diferentes relaciones $M_1:M_2$ (90:10, 75:25, 50:50, 25:75 y 10:90) de los monómeros *o*- y *p*-metacriloilaminofenilarsonato de sodio (*o*- y *p*-MAFA-Na) con diferentes comonómeros acrílicos (acrilato de sodio (AA-Na), metacrilato de sodio (AM-Na) y acrilamida (AAD)), con el objetivo de estudiar su reactividad (r_1, r_2) y las características fisicoquímicas de los polímeros. Tanto los monómeros como los polímeros obtenidos fueron caracterizados por infrarrojo y resonancia magnética nuclear de protón. La velocidad de reacción fue mayor para los copolímeros *o*-MAFA-Na-co-AM-Na que para los copolímeros *p*-MAFA-Na-co-AM-Na probablemente como consecuencia de la proximidad del arsenato de sodio al doble enlace

2. Introducción

Los polielectrolitos son compuestos macromoleculares que contienen grupos funcionales, los cuales tienen la capacidad de disociarse en solución para formar iones. La síntesis y estudio de las propiedades fisicoquímicas de dichos polímeros ha generado un gran interés en los últimos años debido a sus aplicaciones. Dependiendo del grupo funcional introducido en el polímero pueden ser utilizados como floculantes en el tratamiento de aguas, entre otros. En el caso particular del grupo funcional ácido arsónico ($-AsO(OH)_2$) es utilizado para la detección de los iones metálicos de Al, Be, In, Th y Zr [1] y cuando está unido a un anillo aromático actúa como un ligante bidentado reaccionando con varios iones metálicos a diferentes valores de pH [2]. La presencia de dicho grupo en los monómeros *o*- y *p*-MAFA les ha conferido la capacidad de atrapar y flocular iones como el Cu^{2+} [2-4]. Por otra parte, en monómeros como el AA-Na y el AM-Na, se ha encontrado que el grupo carboxilato en función del pH puede actuar como una estructura monodentada

o bidentada interaccionando con iones como Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} Cr^{2+} [5,6]. Las homopolimerizaciones de diferentes monómeros con dichos grupos funcionales ya han sido estudiadas [2,4]. Sin embargo, no hay información en la literatura sobre la copolimerización de monómeros tal como el *o*- y *p*-MAFA-Na, AA-Na y AM-Na.

En el presente trabajo se estudió la copolimerización de monómeros con los grupos funcionales arsonato y carboxilato y se determinaron las relaciones de reactividad utilizando los métodos de Mayo-Lewis [7] y Fineman-Ross [8] para evaluar la reactividad de cada uno de los monómeros y la composición de los copolímeros.

3. Condiciones experimentales

3.1. Síntesis de *o*- y *p*-MAFA, así como de *o*- y *p*-MAFA-Na, AA-Na y AM-Na [2]

El *o*- y el *p*-MAFA se obtuvieron por condensación. En un matraz de tres bocas se disuelven 14g de *o*- ó *p*-MAFA en 250 mL etanol. El matraz se colocó en baño de hielo y se le adicionó lentamente cloruro de metacrililo recién destilado (7.7 mL *o*-MAFA y 7.9 mL *p*-MAFA). Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se mantuvo en el baño de hielo y se dejó en agitación por 18 h (24 h *p*-MAFA). Se precipitó con 850 mL de agua destilada fría y se mantuvo en agitación por 12 h (24 h *p*-MAFA). Posteriormente se filtró a vacío y se purificó recrystalizándose en agua destilada. El producto obtenido se filtró a vacío y se puso a secar a 95°C por 12 h. Por otra parte, la formación de las sales de los ácidos se llevó a cabo a través de una reacción de neutralización con NaOH. En vaso de precipitado se agregó NaOH y se puso en agitación. Posteriormente se le adicionó lentamente el ácido correspondiente. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se precipitó con 200 mL de acetona. Se obtuvo un precipitado blanco, el cual se purificó disolviéndolo en agua y se precipitándolo en acetona. Todos los monómeros fueron caracterizados por infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear de protón (^1H NMR).

3.2. Cinética de copolimerización de los monómeros *o*- y *p*-MAFA-Na con los comonómeros acrílicos AA-Na, AM-Na y AAD a diferentes relaciones molares iniciales (90:10, 75:25, 50:50, 25:75 y 10:90)

Se prepararon dos soluciones acuosas: una contenía persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) en agua y otra la mezcla de los monómeros, ambas se burbujearon con argón y se inyectaron al dilatómetro, el cual se introdujo en un baño de agua a 70°C por 7 h. El avance

de la reacción se hizo mediante dilatometría. La polimerización se detuvo por inmersión del dilatómetro en un baño de agua fría. El polímero fue precipitado en acetona y lavado con etanol. Su purificación se llevó a cabo disolviéndolo en agua y volviendo a precipitar en acetona. Finalmente fue secado a 90°C por 36 h. Los copolímeros obtenidos fueron caracterizados IR y ^1H NMR.

4. Resultados y discusión

4.1. Cinética de copolimerización de los monómeros *o*- y *p*-MAFA-Na con el comonómero AM-Na

Como se puede observar en la figura 1 la velocidad de polimerización es mayor para el copolímero *o*-MAFA-Na-co-AM-Na que para el copolímero *p*-MAFA-Na-co-AM-Na. Esto quizá se deba a la posición del grupo arsonato de sodio. En la posición orto el efecto inductivo de dicho grupo sobre el doble enlace será más fuerte, lo que probablemente lo haga más reactivo.

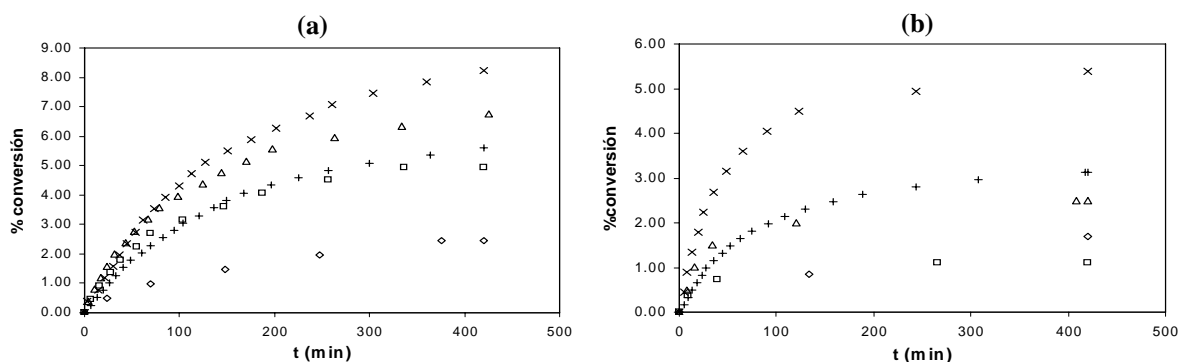


Figura 1. Cinética de polimerización del poli(*o*-MAFA-Na-co-AM-Na) (a) y del poli(*p*-MAFA-Na-co-AM-Na) (b) utilizando diferentes relaciones molares ($M_1:M_2$): (\diamond) 90:10, (\square) 75:25, (Δ) 50:50, (\times) 25:75 y ($+$) 10:90

4.2. Cálculo de las relaciones de reactividad (r_1, r_2) para el copolímero *o*-MAFA-Na-co-AM-Na.

Se hicieron los cálculos preeliminares de las relaciones de reactividad para el copolímero *o*-MAFA-Na-co-AM-Na mediante los métodos lineales de Mayo Lewis y Fineman-Ross (figura2). Los valores de r_1 y r_2 para el primero son de 2.5 y 1.3 (respectivamente), mientras que para el segundo son de 2.45 y 1.58 (respectivamente). Los resultados sugieren que la copolimerización no se llevó a cabo y que en su lugar se obtuvieron dos homopolímeros, lo cual contradice lo visto en los espectros de RMN ^1H , en

donde se observa la formación del copolímero, lo anterior debido a que los valores utilizados de la composición m_1 en el copolímero, se calcularon de manera aproximada a partir de los espectros de RMN'H.

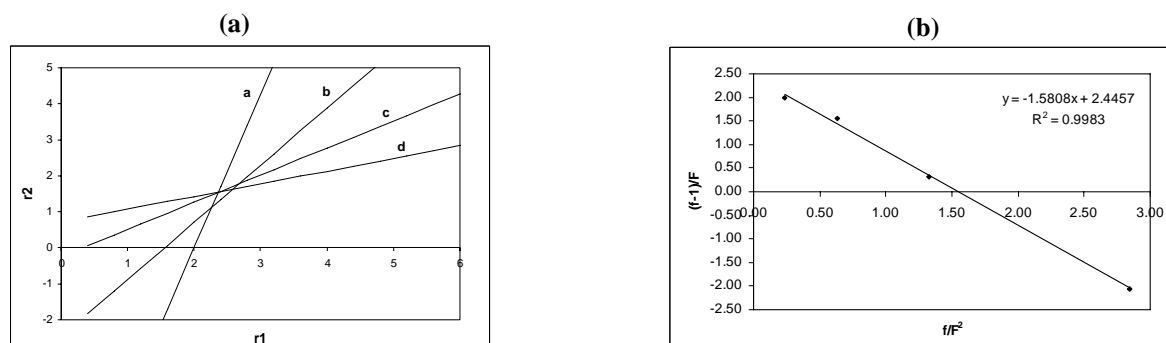


Figura 2. Determinación de constantes de reactividad mediante el método de Mayo-Lewis(a) (relaciones iniciales: (a) 90:10, (b) 75:25, (c) 50:50, (d) 25:75) y el método de Fineman-Ross (b)

5. Conclusiones

La velocidad de copolimerización es mayor para la familia de copolímeros *o*-MAFA-Na-co-AM-Na. Al parecer, el radical del *o*-MAFA-Na es más reactivo que el radical del *p*-MAFA-Na, lo cual puede deberse a que en posición orto el efecto inductivo del arsenato de sodio sobre el doble enlace será más fuerte, lo que probablemente lo haga más reactivo.

Por otra parte, los valores de la composición final del copolímero calculados a partir de los espectros de ^1H NMR no fueron lo suficientemente precisos para poder calcular correctamente los valores de las relaciones de reactividad.

6. Referencias

- [1] Cheng K.L., Ueno K. Handbook of Org. Anal. Reag. CRC Pres. 1982, USA
- [2] Herrera A.M. *Tesis de Maestría*, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, **1999**.
- [3] Percino M.J., Chapela V.M., Jiménez A. *J. of Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 94, 1662.
- [4] Zayas T., Percino M.J., Cardoso J., Chapela V.M. *Polymer*, **2000**, 41, 5505.
- [5] Jones F., Farrow J.B., van Bronswijk W. *Lagmuir*, **1998**, 14, 6512.
- [6] Rivas, B.L., Pereyra E.D., Moreno-Villoslada I. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 173
- [7] Mayo F.R., Lewis F.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 1594.

[8] Bellido J.A. Cuadernos del IIM. UNAM, **1978**, pp. 92-97