

## **Síntesis de un surfactante polimerizable y su aplicación en microemulsiones bicontinuas.**

**Cadenas G.<sup>1</sup>, Estrada A. E.<sup>2</sup>, Compán V.<sup>1</sup>, Peralta, R. D.<sup>1</sup>, Rivera C. C.<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)

Bldv. Enrique Reyna 140 Saltillo, Coah., México 25253 \* [crivera@ciqa.mx](mailto:crivera@ciqa.mx)

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila,

### **1. Resumen**

Un nuevo surfactante polimerizable (SP) basado en nonilfenol polietilén glicol éter (NPGE) fue sintetizado por medio de una reacción de NPGE con cloruro de acrililo. La estructura del surfactante fue confirmada por <sup>1</sup>H NMR. Un sistema consistente de agua, metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de 2-hidroxietilo (MHE), divinil benceno (DVB) y SP fue investigado para determinar la existencia de microemulsiones a 30 °C.

### **2. Introducción**

Para la síntesis de polímeros nanoestructurados transparentes mediante polimerización en microemulsiones bicontinuas, se ha reportado que el uso de surfactantes polimerizables, es un factor importante para lograr este tipo de polímeros. También, se ha encontrado que la temperatura afecta a la estructura final del polímero por lo que se han empleado iniciadores fotoquímicos o redox para polimerizar a temperaturas de aproximadamente 30 °C. Por estas y otras razones, existe un interés creciente en la polimerización de surfactantes superficialmente activos, que sean capaces de formar micelas en medios acuosos u orgánicos. Se han reportado diversos estudios sobre la síntesis de surfactantes polimerizables aniónicos o catiónicos. La mayoría de esos surfactantes son polimerizados en micelas normales<sup>[1,2]</sup>, otros en micelas inversas<sup>[3,4]</sup> o en una microemulsión inversa<sup>[5]</sup>. Se ha reportado también, que los hidrógenos alílicos en los SP promueven las reacciones de transferencia y no permite obtener polímeros nanoestructurados. En este trabajo se sintetizó un SP, el cual no tiene hidrógenos alílicos y se determinó un diagrama de fases parcial para identificar las regiones de microemulsiones normales, bicontinuas e inversas.

### **3. Condiciones experimentales**

#### *3.1 Síntesis del surfactante polimerizable.*

Todos los reactivos con una pureza de ~99% y el divinil benceno con 80%, fueron proporcionados por Sigma – Aldrich. La síntesis del SP se realizó en dos etapas: primero se formó el enolato por la reacción equimolecular de trietilamina (Método 1) con el nonilfenol polietilenglicol éter (Tergitol); en otra ruta, se hizo la reacción del Tergitol con sodio metálico (Método 2). La Etapa 2 fue la misma para ambos métodos y consistió en la reacción del enolato (A) con el cloruro de acrililo la reacción es exotérmica y la temperatura de reacción se mantuvo baja (0 – 4 °C) para evitar reacciones laterales.

### 3.2 *Diagrama de fases.*

La región unifásica de microemulsión a 30 °C fue determinada visualmente por titulación. Para la región rica en monómeros, se preparó una solución de surfactante con monómeros (MMA 48%, MHE 48% y DVB 4% en peso) usando proporciones surfactante/monómeros 10/90, 40/60 y 70/30. Para la región unifásica rica en agua, se preparó una solución de surfactante en agua y se tituló con la mezcla de monómeros. Las soluciones se prepararon en un vial en proporciones surfactante/agua de 10/90, 40/60 y 70/30.

## 4. Resultados y discusión.

### 4.1 *Síntesis del SP*

Los crudos de reacción fueron analizados por Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN <sup>1</sup>H) para identificar los componentes presentes antes de la purificación, los espectros de RMN <sup>1</sup>H de ambas muestras indicaron la presencia del SP junto con la materia prima Tergitol. La tabla 1 muestra los porcentajes molares obtenidos por RMN <sup>1</sup>H. En el Método 2 se empleó un exceso de sodio metálico para optimizar la Etapa 1, el sodio remanente se eliminó por filtración antes de efectuar la Etapa 2; la formación del enolato de sodio se favoreció y aumento el rendimiento del SP un 15%.

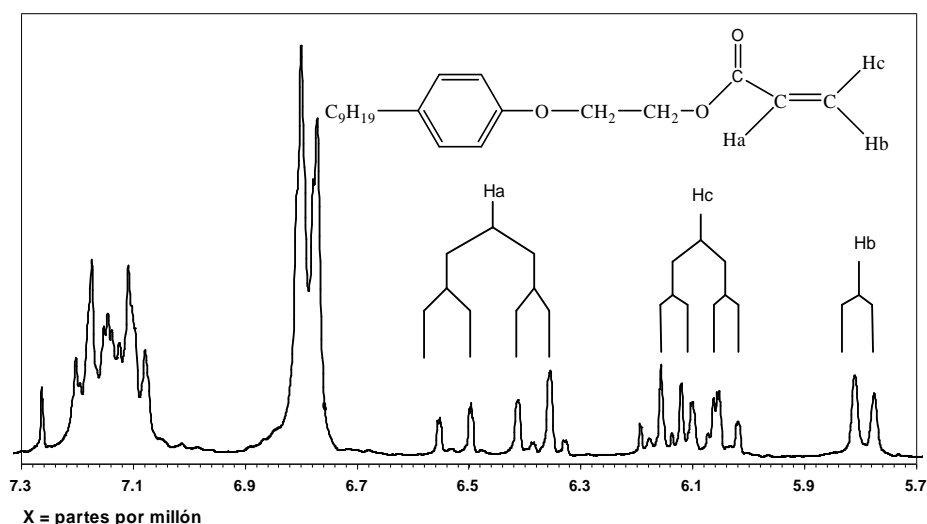
Purificación. En el Método 1 se trató de destilar el crudo de reacción con alto vacío, desafortunadamente, el SP tiene un punto de ebullición muy alto y la mayor parte del crudo de reacción se polimeriza. La purificación del crudo de reacción obtenido mediante el Método 2 se realizó con lavados de agua destilada y secando la fase orgánica con sulfato de sodio, para evitar la polimerización del SP. Se obtuvieron 4.6 g de polímero (9.2% de rendimiento). Este método de purificación resultó más efectivo para evitar la polimerización del SP.

Tabla 1.- Datos de síntesis para la obtención del surfactante polimerizable.

Compuestos	Método 1	Método 2
Tergitol	58 %	52% <sup>a</sup> ; 37 % <sup>b</sup>
SP	42 %	48% <sup>a</sup> ; 63 % <sup>b</sup>
Polímero	95% <sup>c</sup>	9.2% <sup>d</sup>

a) Relación molar Na/Tergitol= 1; b) relación molar Na/Tergitol= 3; c) obtenido por destilación; d) obtenido sin destilación

El SP fue analizado por RMN  $^1\text{H}$ , a temperatura ambiente en  $\text{CDCl}_3$ . El espectro presentó señales en la región aromática, vinílica y alifática, las señales correspondientes a los protones  $-\text{OCH}_2$  se localizaron entre 3.5-4.2 ppm. El conjunto de señales observadas confirmó la obtención del SP, los protones del anillo aromático se localizaron entre 6.6-7.3 ppm, mientras que los de la cadena alifática entre 0.4-1.9 ppm, las tres señales de los protones del doble enlace confirmaron la formación del SP y se localizaron entre 5.8-6.6 ppm. Las tres señales integraron para 1:1:1 y presentaron el patrón de acoplamientos típico de protones olefinicos, la señal del protón Ha se observó como un doble de dobles (dd), mientras que la de los protones Hb y Hc como un doblete (d). La señal de Ha presentó el acoplamiento *trans* con Hc de 17.3 Hz y acoplamiento *cis* con Hb de 10.5 Hz, el acoplamiento *gem* HbHc no se logró definir en el espectro debido a que es muy pequeña (1.38 Hz) En la figura 2 se presenta el espectro que comprende la región aromática y vinílica.

Figura 2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del SP obtenido en  $\text{CDCl}_3$ .

Como se puede apreciar, en la Fig. 3 del sistema ternario SP, monómeros y agua, para la región unifásica rica en monómeros, el área de microemulsión inversa es muy estrecha. El

SP presentó muy baja solubilidad en agua por lo que no se pudo determinar la concentración micelar crítica, ni completar el diagrama de fases en la región unifásica rica en agua.

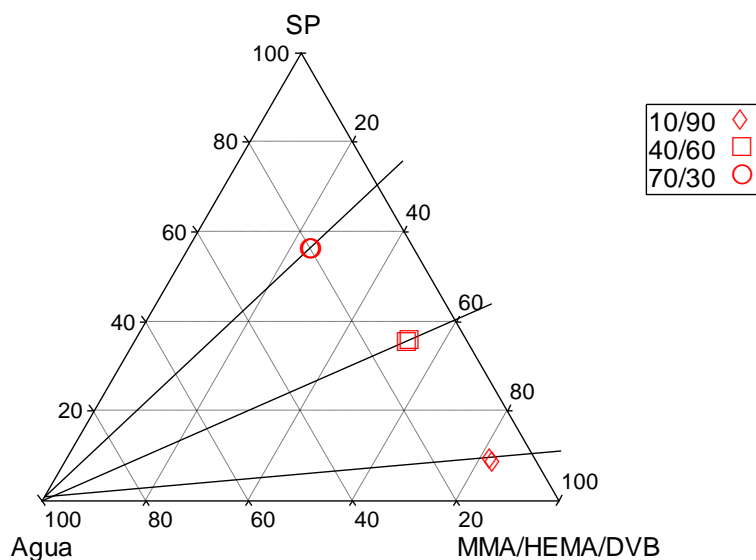


Figura 3. Diagrama de fases para el sistema ternario SP, monómeros, agua a 30 °C.

## 5. Conclusiones.

Se sintetizó un nuevo surfactante polimerizable mediante una ruta de síntesis de un solo paso y su purificación por lo cual es una ventaja para obtener SP. La región de microemulsiones para este sistema de monómeros, SP y agua fue estrecha. El trabajo futuro incluye determinar el balance hidrófilo-lipófilo (HLB) del sistema, usar surfactantes polimerizables (comerciales o nuevos) con el HLB adecuado al sistema y realizar diagramas de fase y polimerizaciones en microemulsiones bicontinuas para obtener polímeros nanoestructurados para diversas aplicaciones.

## 6. Referencias.

1. Paleos C.M., Dais P., Malliaris A., *Ibid.*, 22 3383 (1984).
2. Yeoh K., Chew C., Gan L., Koh L., Teo H.H., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A26, 663 (1989).
3. Nagai K., Ohishi, Inaba H., Kudo S., *Ibid.*, 23, 1221 (1985).
4. Nagai K., Ohishi Y., *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 25, 1 (1987)
5. Chew C.H., Gan L.M., *Ibid.*, 23, 2225 (1985)