

Síntesis de poli(epiclorohidrina-co-estireno) por polimerización en microemulsión

A. B. Hernández Velázquez, E. O. Morales Chávez, M. Rabelero Velasco y S. M. Nuño Donlucas*

Dpto. de Ingeniería Química. CUCEI. Universidad de Guadalajara

*Blvd. Marcelino García Barragán # 1451, 44430, Guadalajara, Jal.

Tel: (33) 36 50 34 01. Fax: (33) 36 19 40 28. E-mail: gigio@cencar.udg.mx

INTRODUCCIÓN

La creciente necesidad de diseñar materiales poliméricos con mejores propiedades que los que se producen convencionalmente ha despertado un gran interés en los últimos años. Esto ha propiciado el diseño de nuevos procesos y técnicas para la síntesis de materiales poliméricos con mejores propiedades. Así, se han preparado mezclas de polímeros con nuevas propiedades, sintetizado polímeros estructurados y, entre los más importantes por sus características, la síntesis de nuevos copolímeros. El método de síntesis (masa, solución, suspensión y emulsión) de tales copolímeros juega un papel muy importante, ya que éste determina las propiedades estructurales y por lo tanto las propiedades finales. (1,2)

Un factor que influye de manera determinante en las propiedades de un copolímero es su composición. Cuando dos monómeros con propiedades diferentes reaccionan el resultado será un material que se caracteriza, en buena medida, por presentar la combinación de las propiedades de los homopolímeros de los monómeros copolimerizados. (3)

La polimerización en microemulsión, en un método alternativo de síntesis que permite obtener polímeros coloidales altamente estables con tamaños de partículas del orden de los submicrones ($D_p < 50$ nm) y altas masas molares ($M_w > 10^6$), los cuales son obtenidos a altas velocidades de reacción. Por este método de polimerización se han sintetizado copolímeros con nuevas e interesantes propiedades. (4,5)

En este trabajo se reporta la síntesis del copolímero de estireno y epiclorhidrina P(EPI-co-S) mediante polimerización en microemulsión. Se presentan datos de la cinética de polimerización y una caracterización por espectroscopia de infrarrojo.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Los monómeros usados en este trabajo fueron epiclorhidrina (EPI) y estireno (S) de Aldrich. Las síntesis se realizó por polimerización de una microemulsión preparada manteniendo una relación másica de 4/1 de EPI/S en una solución acuosa estabilizada con el tensoactivo dodecilsulfato de sodio (SDS). Para determinar las composiciones a las cuales la mezcla S-EPI/agua/SDS forma microemulsiones, se prepararon una serie de ampollitas que fueron evaluadas a 60 °C. Las fronteras del diagrama de fases se delimitaron por simple observación visual. Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo a 60 °C y se usó persulfato de potasio (KPS) como iniciador. La conversión de monómero a polímero se evaluó por gravimetría. El tamaño de partícula se midió por

dispersión cuasielástica de luz (QLS) en un equipo Malvern 4700 equipado con un laser de He-Ne y se confirmó la síntesis del copolímero por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum One. Las muestras analizadas por FTIR se sometieron previamente a un proceso de lavado con agua y de diálisis durante 48 horas en un baño con agua a 50 °C. Finalmente se utilizó la técnica de empastillado en bromuro de potasio seco para obtener los espectros.

RESULTADOS Y DISCUSION

La figura 1 muestra el diagrama de fases para el sistema S-EPi/agua/SDS. Al preparar cada ampolleta se agregó hidroquinona para evitar la polimerización de los monómeros. En este diagrama se puede apreciar una amplia zona en la que se forman microemulsiones. Debido a que la epiclorhidrina es parcialmente soluble en agua, se seleccionaron las composiciones en % peso: S/EPi 4/1 = 15 %, SDS = 13 % y Agua = 72%; y S/EPi 4/1 = 25 %, SDS = 11 % y Agua = 64 %, para llevar a cabo las reacciones de polimerización.

En la figura 2 se muestra la cinética de polimerización de las composiciones mencionadas anteriormente. Es evidente que las conversiones son bajas aún cuando el tiempo de reacción es muy grande, esto se debe fundamentalmente a la conocida dificultad para inducir la polimerización de la epiclorohidrina. A las condiciones establecidas, es muy probable que preferencialmente reaccione el estireno y en menor medida se induce la polimerización de la epiclorhidrina. Esto aún cuando la formulación de las microemulsiones es dominada por la epiclorhidrina. El diámetro de partícula fue de 30 nm a bajos tiempos de reacción (hasta los 20 minutos) y conforme avanza el tiempo el diámetro de partícula aumenta hasta 55 nm (a los 120 minutos de reacción).

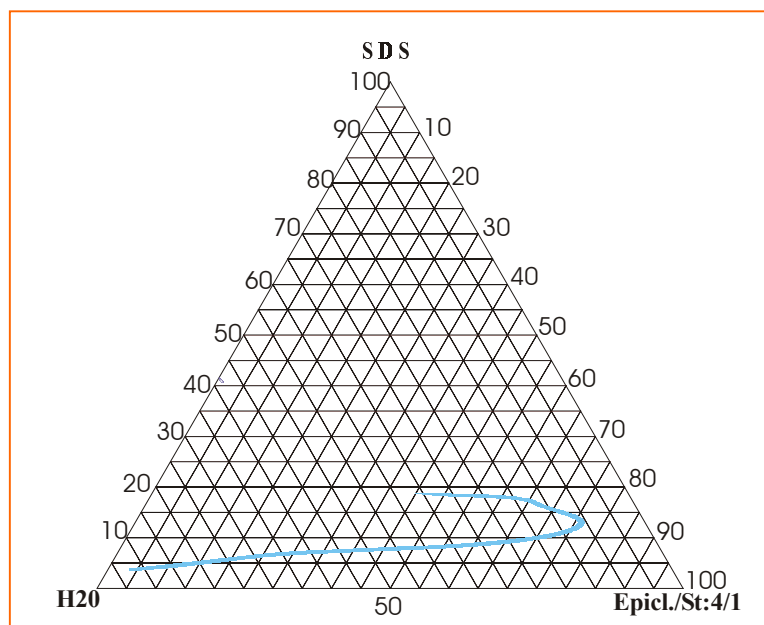


Figura 1. Diagrama de fases del sistema S-EPi/AGUA/SDS, evaluado a 60°C.

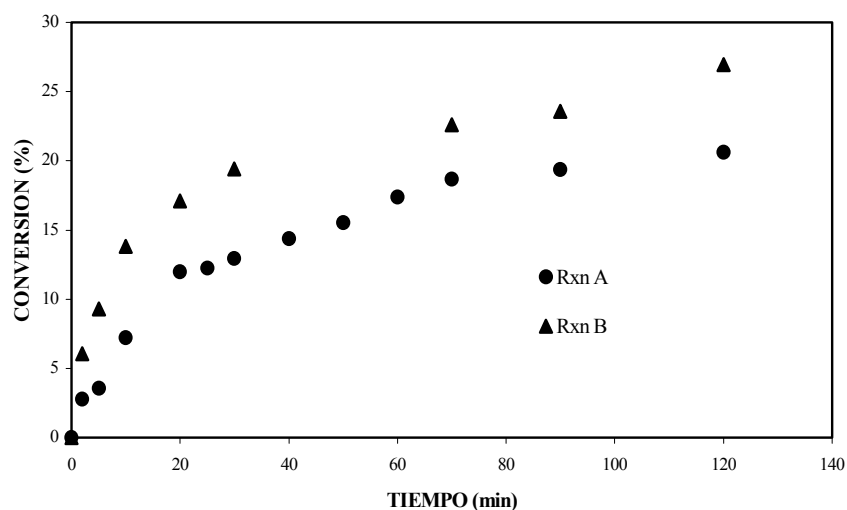


Figura 2. Conversión en función del tiempo para microemulsiones de S-EPi/Agua/SDS. Las polimerizaciones fueron iniciadas térmicamente con KPS a 60°C. La reacción A corresponde a la composición en % peso 15/72/13, y la reacción B a la composición % peso 25/64/11.

En la figura 3 se muestran un espectros infrarrojo del P(EPi-co-S) obtenido a 120 minutos de reacción a partir de la formulación S-EPi/Agua/SDS igual a 15/72/13.

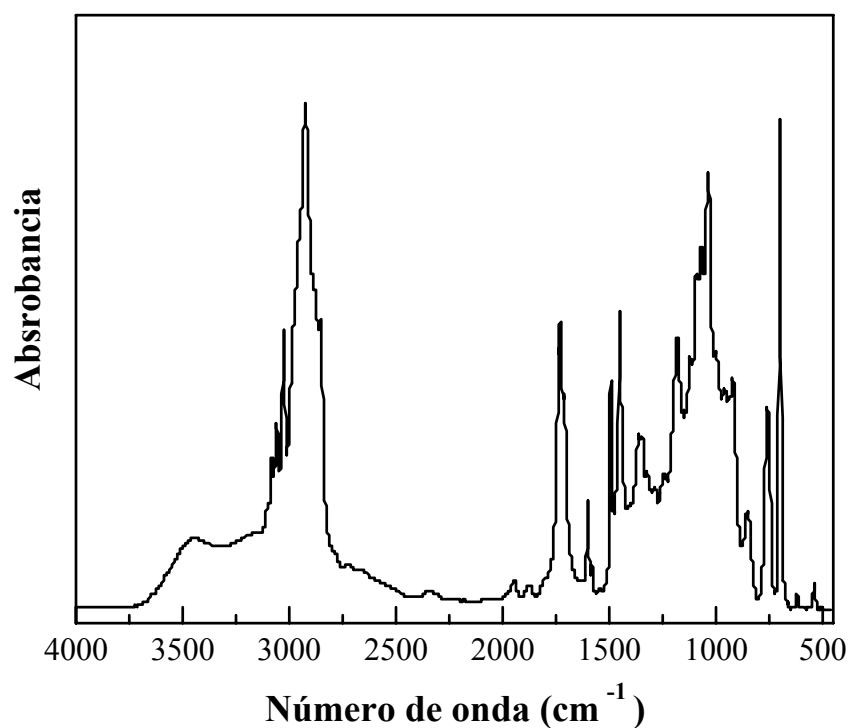


Figura 3. Espectro infrarrojo del poli(epiclorohidrina-co-estireno) obtenido a los 120 min. de reacción.

En el espectro del poli(epiclorohidrina-co-estireno) se aprecian varias bandas características del poliestireno. Así en la región de 3000 a 3090 cm^{-1} se distingue un triplete debido a las vibraciones de estiramiento del enlace C-H del anillo aromático. En la región de 1980 cm^{-1} se resuelven dos pequeños picos (sobretonos) debidas a vibraciones armónicas del estireno. En 700 cm^{-1} aparece una intensa banda debida a las vibraciones de flexión del enlace C-H y en 1600 cm^{-1} se resuelve una banda de intensidad media debida a vibraciones de estiramiento del enlace C=C del anillo aromático del estireno. Por otra parte, aparecen otras bandas que no son inducidas por vibraciones de los grupos químicos del estireno. En 1037 cm^{-1} aparece una banda que es inducida por vibraciones de estiramiento del grupo C-O-C. Esta funcionalidad química forma parte de la estructura de la epiclorohidrina, de manera similar, en 1494 cm^{-1} aparece una banda producida por la vibración de estiramiento del enlace C-Cl. La coexistencia de bandas propias del estireno y de la epiclorohidrina sugiere que se sintetizó el copolímero de estireno y epiclorohidrina.

CONCLUSIONES

Se sintetizó poli(epiclorohidrina-co-estireno) por polimerización en microemulsión. Las conversiones finales son bajas, lo que aunado al alto contenido de monómero de epiclorohidrina en la formulación inicial sugiere un bajo contenido de éste monómero en el copolímero. El tamaño de partícula medido a bajos tiempos de reacción es muy cercano al reportado para los látex de poliestireno preparados por microemulsión. En los espectros de infrarrojo del poli(epiclorohidrina-co-estireno) coexisten bandas de los dos monómeros que forman el copolímero.

REFERENCIAS

- 1.- Candau F., *On Polymerization in organized media*, Paleos, C. M. ed. Gordon Breach Sci, Philadelphia (1992).
- 2.- Franses E. I., Ph. D. Thesis, University of Minnesota, Minneapolis, Min, (1979).
- 3.- Full A. P., Ph. D. Thesis, University of Delaware, (1994).
- 4.- Pérez-Luna V. H., Puig J. E., Castaño V. M., Rodríguez B. E., *Langmuir* 6, 1040 (1990).
- 5.- Rabelero M., Tesis de Doctorado, U. De Guadalajara, México, (2002).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACyT por el apoyo concedido a través del proyecto 39805-Y.