

Copolimerización de estireno con acrilato de butilo en Microemulsión

MA Corona R, G Ríos G, RM Rodríguez N, JI Escalante V, J Flores M, E Mendizábal M
Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, Blvd. M. G. Barragán 1451, S.R. 44430
Guadalajara, Jal. México.

Abstract

Nanopartículas de poli(estireno-co-acrilato de butilo) de diferente composición fueron obtenidas por polimerización en microemulsión. La microemulsión contiene 4 % en peso de monómeros (mezcla de estireno (St) y acrilato de butilo (BuA)) y 96 % en peso de una solución acuosa con relación surfactante/agua de 15/85. El surfactante utilizado en todas las reacciones fue bromuro de dodeciltrimetil amonio (DTAB). Las relaciones de composición de St/BuA fueron desde 10 % hasta 90 % en peso de St. El sistema de polimerización presentó estabilidad en todas las relaciones estudiadas. Se determinaron las propiedades finales del material (tamaño de partícula, espectroscopia de IR – FTIR, y análisis térmico – DSC). El diámetro promedio obtenido en todas las polimerizaciones fue de 25-30 nm, el cual es un típico valor para partículas obtenidas en polimerización en microemulsión. El espectro de FTIR de los polímeros muestra las bandas características de estireno y acrilato de butilo. La altura del pico característico de tensión del grupo carboxilo ($C=O$) ($\sim 1730\text{ cm}^{-1}$) es mayor conforme se incrementa el acrilato de butilo en la microemulsión. Finalmente se observó en el análisis térmico una sola temperatura de transición vítrea (T_g), la cual aumenta con el incremento de estireno en la microemulsión madre, con lo que se puede concluir que se ha formado un copolímero alternado.

Introducción

Las microemulsiones son sistemas transparentes e isotrópicos con tamaño de gota típicamente menor de 60 nm y que además son termodinámicamente estables [1]. El proceso de microemulsión permite sintetizar partículas de microlátex con altos pesos moleculares que pueden controlarse fácilmente. Además de que los látex poliméricos resultantes tienen como base agua por lo que minimizan el daño ambiental. Los látex obtenidos a partir de microemulsión presentan buena estabilidad durante períodos largos. Algunas de las desventajas de este proceso son dificultad para remover el iniciador, productos de descomposición y el surfactante (especialmente microemulsiones ternarias de aceite en agua (o/w)) de los productos finales.

Aunque la polimerización en microemulsión apareció en los 80's [2]. Hasta la fecha son pocos los trabajos realizados en el estudio de copolimerización de pares de monómeros diferentes en microemulsiones o/w. Puig *et al.* [3] reportaron la síntesis de látex monodispersos de copolímeros de estireno-ácido acrílico en microemulsiones catiónicas de o/w. Sin embargo, solo obtuvieron una conversión del 60%, y el copolímero formado consistía de unidades aisladas de ácido acrílico distribuidas aleatoriamente entre bloques del poliestireno. Capek and Jurnicova [4] reportaron la cinética de copolimerización de acrilato de butilo y acrilonitrilo en microemulsiones o/w usando iniciadores solubles en agua y aceite, persulfato de amonio y peróxido de benzoilo. La polimerización se reportó como un proceso hambriento de monómero y con conversiones medias. Zhang *et al.* [5] reportaron la síntesis de copolímeros aleatorios de acrilamida y estireno por fotopolimerización de microemulsiones o/w de acrilamida-estireno/dodecil betaina/agua. Aquí se reportó que la interfase aceite/agua fue el sitio de la fotoiniciación, mientras que la polimerización ocurrió en las gotas de microemulsión. Más recientemente Xu *et al.* [6] discutieron el comportamiento de la copolimerización de estireno-metil metacrilato y estireno-acrilato de butilo en emulsiones y microemulsiones basándose en las ecuaciones semiempíricas presentadas

por Maxwell. El informe acentúa que en tales sistemas la repartición del monómero parcialmente hidrofílico en diversas fases gobierna el proceso de polimerización.

Sección Experimental

Los monómeros estireno (St) y acrilato butilo (BuA) de Fluka, Suiza; fueron destilados bajo presión reducida con el propósito de remover el inhibidor. V50 initiator (2,2'-Azobis-(2-amidinopropane)hydrochloride) y bromuro de dodeciltrimetil amonio (DTAB) de Aldrich, fueron usados como se recibieron. Todos los solventes fueron destilados previos a su uso, y agua desionizada y bidestilada se utilizó dentro de esta investigación. Las reacciones se llevaron a cabo a 70 °C en un reactor vidriado de tres bocas, a las cuales les fue eliminado el inhibidor mediante burbujeo de nitrógeno. El microlátex obtenido fue precipitado con metanol, el copolímero obtenido fue lavado disolviéndolo en acetona y vuelto a precipitar con metanol varias veces. Finalmente este copolímero fue dializado durante una semana a 40 °C, para eliminar cualquier traza de surfactante.

Resultados

Las relaciones estudiadas de St/BuA fueron 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, y 90/10. Para todas estas relaciones de monómero se obtuvieron microlátex estables. El copolímero obtenido fue analizado por FTIR y se encontraron las bandas características de estireno y acrilato de butilo, y se observó un incremento en la altura del pico característico de tensión del grupo carboxilo (C=O) ($\sim 1730\text{ cm}^{-1}$) conforme se incrementa el acrilato de butilo en la microemulsión madre. A partir de esto podemos inferir que existe una incorporación de los dos monómeros en la cadena principal.

Por otro lado, en la figura 1 se muestran los termogramas obtenidos de los copolímeros estudiados. Aquí se observa una disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) conforme se incrementa la cantidad de acrilato de butilo a la relación St/BuA. Esto es debido a que el homopolímero de BuA presenta una T_g de -50°C y la T_g del poliestireno es 90°C [7]. La presencia de una sola T_g en el termograma confirma la presencia de un copolímero alternado, esto concuerda con lo encontrado en el espectro de FTIR. Además si fuera el caso en que se formaran bloques de homopolímero en una misma cadena el termograma presentaría varias T_g 's.

En la figura 2 se muestra la dependencia de la temperatura de transición vítrea (T_g) con respecto a la relación St/BuA. Aquí podemos observar un comportamiento casi lineal para todas las relaciones estudiadas. Esto concuerda con lo descrito previamente en el análisis de FTIR y DSC, en donde se concluye que se ha obtenido un copolímero alternado cuyas propiedades variaron en función de la relación de alimentación de los monómeros.

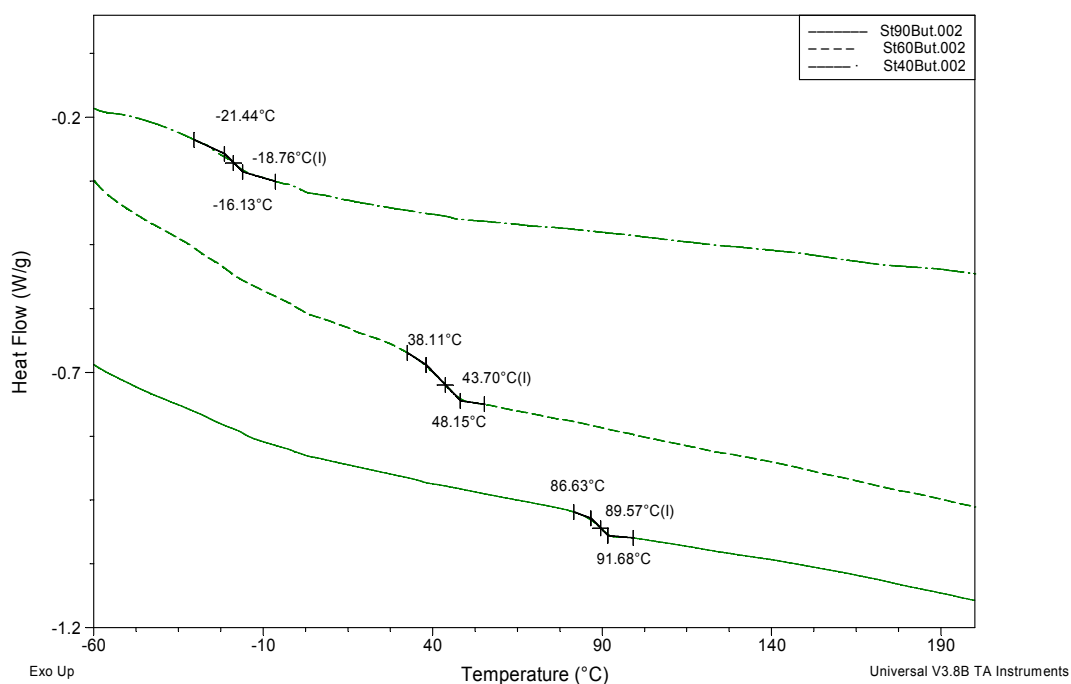


Figura 1. Termogramas de los copolímeros de St-co-BuA obtenidos por polimerización en microemulsión como función de la relación St/BuA.

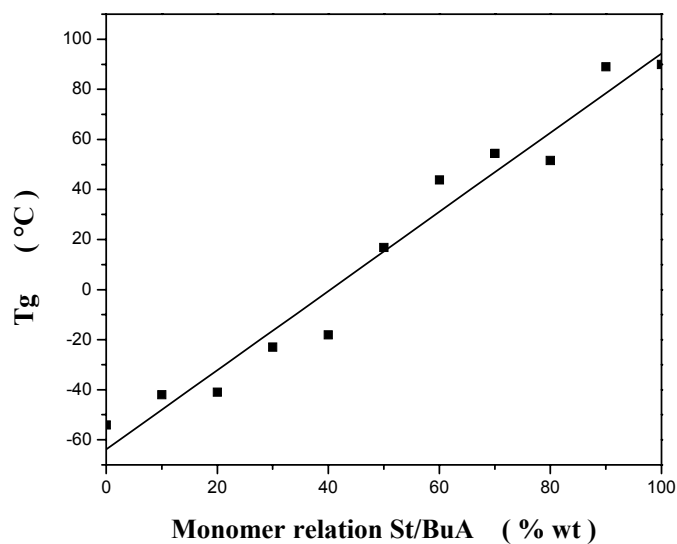


Figura 2. Temperatura de transición vítrea (T_g) para los diferentes copolímeros obtenidos en función de la relación de alimentación de los monómeros (St/BuA).

Conclusiones

La síntesis del copolímero St-BuA via polimerización en microemulsión permite la obtención de un copolímero alternado. Esto es evidenciado por la aparición de una sola T_g y un comportamiento lineal de la T_g en función composición alimentada de

monómeros. Esto puede explicarse si consideramos que en una micela se introduce un radical libre (iniciador), y a partir de este momento se inicia la formación de una cadena polimérica. La cantidad de monómero contenida en la micela es muy pequeña comparado con las unidades totales que forman el polímero, por lo que es necesario que emigren moléculas de monómero que se encuentra disuelto en la fase acuosa hacia dentro de la partícula en crecimiento. Ahora, dado que los dos monómeros son poco solubles en la fase acuosa, la alimentación dentro de la partícula no dependerá del monómero que se encuentre en mayor concentración global, sino de la presencia en la fase acuosa de los monómeros y de como ellos se incorporan a la partícula.

La obtención de copolímeros alternados a cualquier relación St-BuA nos puede ayudar al diseño de copolímeros con características específicas, los cuales variarían sus propiedades solo en función de la composición de alimentación de monómeros.

Referencias

- (1) Hoar, J. P.; Schulman, J. H. *Nature* **1943**, *152*, 102.
- (2) Stoffer, J. O.; Bone, T. *Dispersion Sci. Technol.* **1980**, *1*, 37.
- (3) Puig, J. E.; Corona, S.; Maldonado, A.; Schulz, P. C.; Rodriguez, B. E.; Kaler, E. W. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *137*, 308.
- (4) Capek, I.; Juranicova, V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 575.
- (5) Zhang, Z.; Zeng, Z.; Chen, Y.; Wu, C.; Gao, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 2543.
- (6) Xu, X.; Ge, X.; Zhang, Z.; Zhang, M. *Polymer* **1998**, *39*, 5321.
- (7) Polymer Handbook. Eds. J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, 4th. Ed. **1998**.