

MISCIBILIDAD EN MEZCLAS DE POLI(VINIL FENIL CETONA HIDROGENADA) Y POLI(VINIL PIRROLIDONA-CO-ACETATO DE VINILO)

M. Maldonado Santoyo¹, M. Rodríguez Castro¹, L. C. Cesteros², I. Katime² y S. M. Nuño Donlucas^{3*}

¹ Departamento de Química, CUCEI, ymarms@hotmail.com, rcasez@uan.nayar.mx. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías Universidad de Guadalajara, Boul. M. García Barragán #1451, C. P. 44430, Guadalajara Jalisco, México.

² Departamento de Química-Física, Facultad de Ciencias, Campus de Leioa, Universidad del País Vasco. gfpceitl@lg.ehu.es, qfpkaami@lg.ehu.es

^{3*} Departamento de Ingeniería Química, gigio@cencar.udg.mx, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Boul. M. García Barragán #1451, C. P. 44430, Guadalajara Jalisco, México.

Abstract- En este trabajo se presenta evidencia experimental obtenida por calorimetría diferencial de barrido (DSC), calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC) y espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) de que mezclas de poli(vinil fenil cetona hidrogenada) (PVPhKH) y poli(vinil pirrolidona-co-acetato de vinilo) (PVP-co-VAc) son miscibles. Debido a que los homopolímeros experimentan su relajación vítrea en un intervalo de temperaturas menor a 20 °C, los componentes puros y sus mezclas se sometieron a un proceso de templado a 110 °C durante 1, 3, 8, 15 y 21 días. Las mezclas templadas se analizaron por MDSC y en la señal de flujo irreversible de calor, se detectó un sólo pico asociado al fenómeno de relajación entálpica. Este único pico se detectó para todas las mezclas independientemente de su composición. El que las mezclas no presenten segregación aún cuando son sometidas a un tratamiento térmico por tiempos prolongados es indicativo de que forman una sola fase. El análisis por espectroscopia de infrarrojo revela que entre el PVPhKH y la PVP-co-VAc se forman enlaces de hidrógeno a temperatura ambiente. Esta interacción específica es un factor crucial para evitar la segregación y posibilitar el que las mezclas PVPhKH/PVP-co-VAc sean miscibles.

Introducción

La PVPhKH es un polímero cuyos grupos químicos (hidroxilo y carbonilo) se autoasocian por enlaces de hidrógeno. El equilibrio de autoasociación del PVPhKH se modifica si se mezcla con otros polímeros. “Maldonado-Santoyo y col. (2004a,b,c)” han reportado que el PVPhKH es miscible con el poli(2,6 dimetil-1,4-óxido de fenileno), la poli(2-etil-2-oxazolina) y el poli(estireno-co-4-vinilpiridina). En estas trabajos el fenómeno de miscibilidad fue confirmado por mediciones térmicas y se detectó sólo una temperatura de transición vítrea. Cuando se preparan mezclas cuyos componentes puros poseen una temperatura de transición vítrea cuya diferencia es menor a 20 °C, la capacidad de las técnicas calorimétricas para hacer juicios sobre miscibilidad no esta excenta de dudas. Entonces es necesario realizar pruebas de templado térmico (que de manera natural generan segregación) para fortalecer la evidencia experimental acerca de la miscibilidad en este tipo de sistemas. Por otra parte, los polímeros que tienen grupos químicos capaces de donar protones se caracterizan por su capacidad para formar enlaces de hidrógeno. Esta interacción específica es una influencia positiva para el preparación de mezclas miscibles.

En este trabajo se muestran datos que permiten afirmar que las mezclas de PVPhKH y PVP-co-VAc son miscibles.

Sección experimental

La PVPhKH ($M_w = 35200$ g/mol) y la PVP-co-VAc ($M_w = 50,000$ g/mol) ambos de Aldrich fueron utilizadas sin hacerles un tratamiento previo. Los dos polímeros fueron disueltos en cloroformo y posteriormente las soluciones fueron mezcladas. La solución final, independientemente de su composición resultó transparente. Entonces el solvente fue evaporado obteniéndose una película translúcida. Las mezclas fueron analizadas por técnicas de análisis térmico como la calorimetría diferencial de barrido (DSC), el análisis termomecánico (TMA) y la calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC). Para ello se usaron equipos Perkin Elmer (DSC7 y TMA7) y para el caso del MDSC se utilizó un equipo de TA Instruments modelo Q100. Se realizaron barridos dinámicos usando una velocidad de 20 °C/min en el DSC, 10 °C/min en el TMA y 20 °C/min en los ensayos con el MDSC. Para los datos obtenidos por DSC y TMA se reporta el segundo barrido térmico. Con un equipo Spectrum One también de Perkin Elmer se hizo un análisis por espectroscopia de infrarrojo de las mezclas disueltas en cloroformo. Para ello se prepararon soluciones cuya concentración fue 0.02 g/mL. Unas cuantas gotas de esta disolución fueron depositadas en una celda de cloruro de sodio. El disolvente fue evaporado y la película de polímero obtenida fue analizada haciendo 50 barridos a una resolución de 4.00 cm^{-1} . Algunas mezclas de PVPhKH/PVP-co-VAc fueron analizadas por MDSC después de haber sido templadas a diferentes tiempos (1, 3, 8, 15 y 21 días). Para esto las muestras fueron encapsuladas en cápsulas de aluminio y colocadas en una estufa a 95 °C y después de dejarlas el tiempo deseado fueron retiradas, enfriadas a temperatura ambiente y estudiadas por la técnica de MDSC. Para las muestras sometidas a templado térmico se reportan los resultados del primer barrido.

Resultados y Discusión

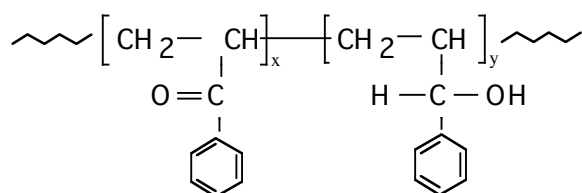
En la figura 1 se muestran las fórmulas químicas de los homopolímeros puros que dan origen a las mezclas. Es evidente que los grupos químicos de estos polímeros son complementarios y por tanto es posible que se desarrollen enlaces de hidrógeno por interasociación entre los grupos hidroxilo de la PVPhKH y los grupos amida del anillo de la pirrolidona o carbonilo de los grupos acetato del PVP-co-VAc.

En la figura 2 se muestra una serie de termogramas obtenidos con el TMA de varias mezclas del PVPhKH con el PVP-co-VAc. En cada uno de los termogramas se desarrolla un solo escalón en la evolución del cambio de espesor de la muestra en función de la temperatura, lo que es un claro indicativo de que las mezclas tienen una sola temperatura de transición vítrea, lo que sugiere que son miscibles.

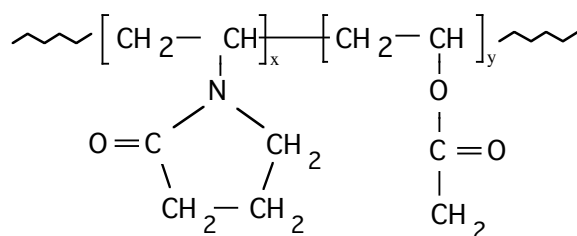
En la tabla 1 se listan los valores de las temperaturas de transición vítrea de las mezclas PVPhKH/PVP-co-VAc obtenidos por DSC y TMA. En esta tabla se incluyen los valores de las Tgs de los componentes puros. La evidente cercanía en las Tgs de los componentes puros obliga la realización de un detallado estudio por templado térmico de las mezclas.

En la figura 3 se muestran espectros parciales de las mezclas de PVPhKH/PVP-co-VAc en la región de 1705 a 1620 cm^{-1} . En esta región se resuelve una banda debida a las

vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo. Es evidente que conforme las mezclas se enriquecen en PVPhKH la banda centrada en 1684 cm^{-1} se desplaza a menores números de onda.



PVPhKH



PVP-co-VAc

Figura 1. Fórmulas químicas del PVPhKH y de la PVP-co-VAc.

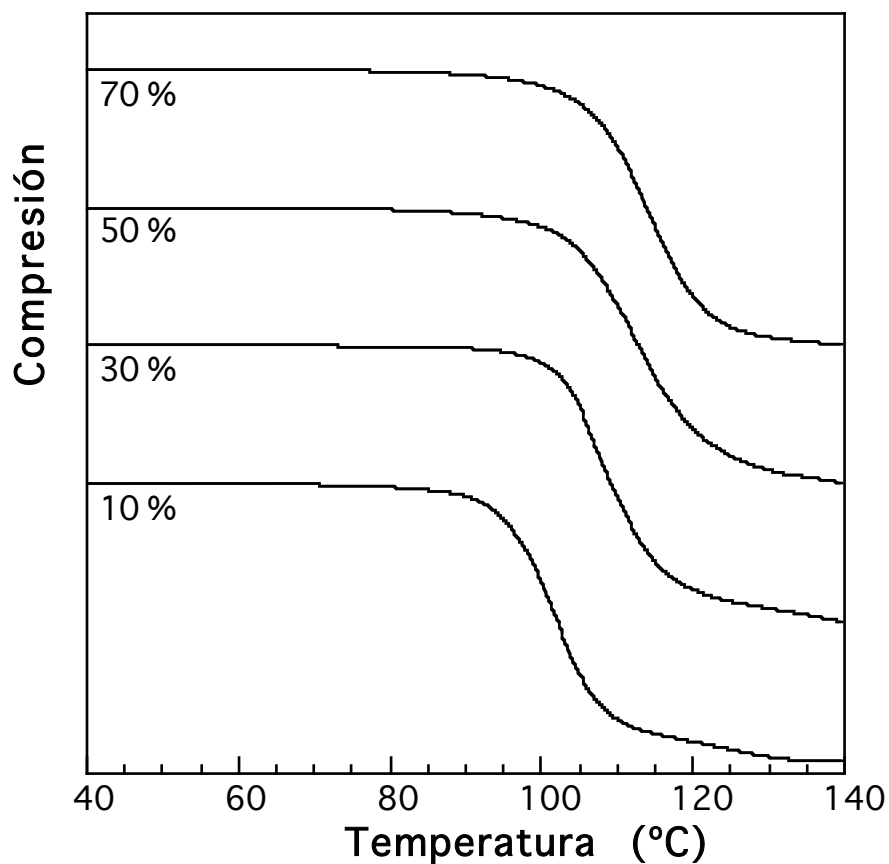


Figura 2. TMA termogramas de mezclas binarias PVPhKH/PVP-co-VAc. La composición está dada en % peso PVP-co-VAc.

Tabla 1. Temperaturas de transición vítrea del PVP-co-VAc, el PVPhKH y sus mezclas
^{a)}medidas por TMA y ^{b)}medidas por DSC.

Composición (% peso) PVP-co-VAc	T_g (°C) ^{a)}	T_g (°C) ^{b)}
0	105	103
10	103	105
20	106	106
30	107	118
40	111	119
50	113	120
60	121	121
70	114	123
80	109	108
90	106	110
100	114	114

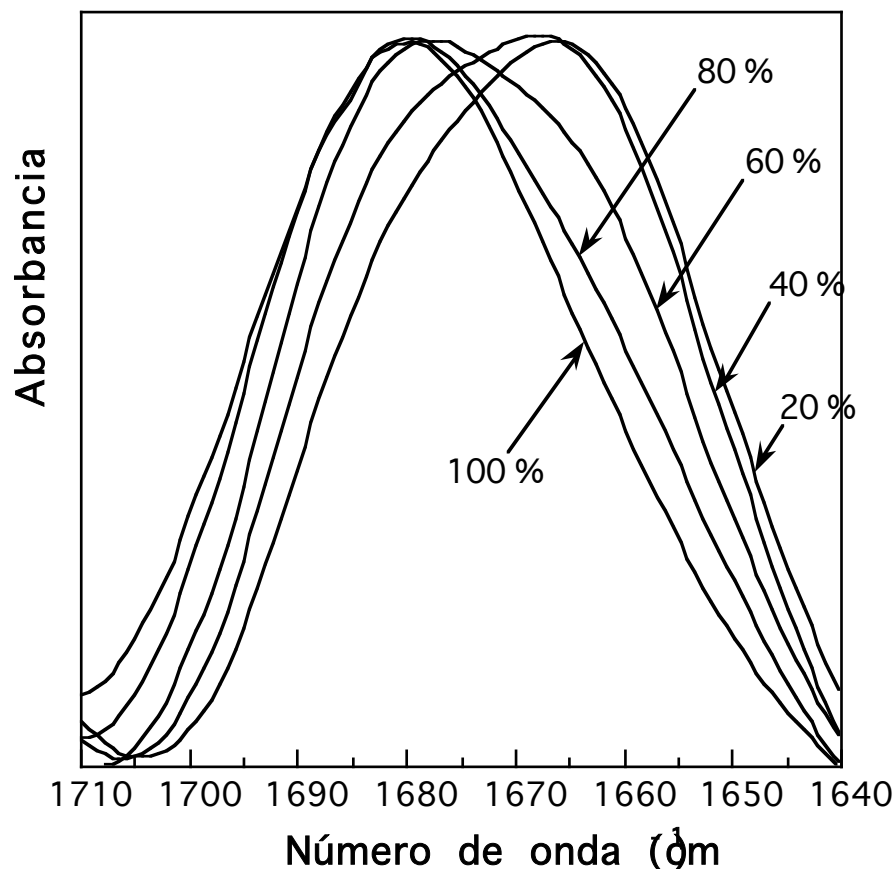


Figura 3. Espectros infrarrojos parciales de las mezclas de PVPhKH/PVP-co-VAc en la región de la banda del grupo carbonilo. La composición está dada en % peso PVP-co-VAc.

Este desplazamiento indica que se forman enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del PVPhKH y los grupos carbonilo del PVP-co-VAc. La formación de enlaces de hidrógeno tiene un papel crucial en el desarrollo del fenómeno de miscibilidad de las mezclas de PVPhKH con PVP-co-VAc, ya que disminuye la natural segregación entre estos dos polímeros.

En una serie de experimentos calorimétricos realizados con el MDSC de muestras de PVPhKH/PVP-co-VAc templadas durante 1, 3, 8, 15 y 21 días, se detectó, en la señal de flujo irreversible de calor, un solo pico, relacionado con la relajación entálpica que tiene lugar en la región de temperaturas donde se presenta la relajación vítrea. Esto indica que no obstante el proceso de segregación inducido por el templado, las mezclas tienen una sola T_g y por tanto, son miscibles.

Conclusiones

En este trabajo se hizo un estudio de mezclas de PVPhKH con PVP-co-VAc. Debido a la cercanía en las temperaturas de transición vítrea de los polímeros puros, las mezclas se sometieron a un proceso de templado térmico, el cual se prolongó hasta por 21 días. Para

todas las mezclas se detectó una sola Tg, no obstante el tiempo en que se desarrolló el proceso de templado. Esto indica que las mezclas son miscibles. Un análisis por espectroscopia de infrarrojo demuestra que entre estas mezclas se forman enlaces de hidrógeno. Estas interacciones físicas favorecen la formación de heterocontactos entre los componentes de las mezclas y reducen, por tanto, la natural segregación del PVPhKH y del PVP-co-VAc.

Referencias

M. Maldonado-Santoyo, S. M. Nuño-Donlucas, L. C. Cesteros e I. Katime, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, (3), 1887-1892 (2004).

M. Maldonado-Santoyo, C. Ortiz-Estrada, G. Luna-Bárcenas, I. C. Sanchez, L. C. Cesteros, I. Katime y S. M. Nuño-Donlucas, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **42** (4), 636-645 (2004).

M. Maldonado-Santoyo, L. C. Cesteros, I. Katime y S. M. Nuño Donlucas, *Polymer*, **45** (16), 5591-5596 (2004).