

Copolimerización de poli (metil metacrilato) sobre fibras de celulosa vía transferencia de átomos

C.A. Castillo Miranda¹, J. A. Andrade Ortega², J. L. Rivera Armenta¹, R C. Antonio Cruz¹,
A. B. Morales Cepeda¹

¹División de Estudios de Posgrado y División del Instituto Tecnológico de Cd. Madero; J. Rosas y Jesús U. S/N, Col. Los Mangos, Cd. Madero Tamaulipas, 89440, México.

² Universidad de Guadalajara, Departamento de madera, celulosa y papel.
acepeda71@yahoo.com

1. RESUMEN

La modificación de las propiedades de polímeros naturales se obtiene combinando estos con un polímero sintético, de tal manera que el material resultante presenta mejores características para su aplicación y es más fácil de degradar del medio ambiente. El método de polimerización por radical controlada, en especial por transferencia de átomos (ATRP) es una herramienta versátil para la producción de polímeros con baja polidispersidad y peso molecular controlado, además, debido a que la ATRP es una polimerización “viviente”, pueden ser fácilmente preparados copolímeros en bloque. Utilizando esta técnica se llevo a cabo la copolimerización de poli(metil metacrilato) (PMMA) sobre fibras de celulosa. Para esto se utilizaron dos tipos de fibras de celulosa: Kimberly Clark y Pondercel y se varió el largo de la cadena de PMMA (DP=50 a 300 unidades de monómero) con la finalidad de que el papel resultante sea hidrofóbico. La caracterización de la fibra de celulosa injertada por FTIR mostró los grupos funcionales correspondientes al PMMA, se determinó el comportamiento hidrofílico/hidrofóbico del material resultante, siendo las fibras de celulosa injertadas con PMMA con DP= 200 a 300, las que presentan mayor tiempo de repelencia al agua (30 a 40 minutos).

2. INTRODUCCION

La modificación química de polímeros naturales o sintéticos para la obtención de nuevos materiales es objeto de creciente interés en el campo de la ciencia y tecnología de los compuestos macromoleculares. Utilizando celulosa o derivados de celulosa como sustratos se han sintetizado diversos productos como plásticos biodegradables, polímeros hidrofílicos biodegradables y surfactantes.

La celulosa es la materia prima orgánica más abundante del mundo. Es barata, biodegradable, fuente renovable y tiene muchas propiedades útiles; sin embargo para algunas aplicaciones, carece de propiedades que presentan los polímeros sintéticos, por ejemplo su resistencia mecánica es baja, pobre resistencia a la intemperie y a la biodegradación. La

modificación de celulosa por copolimerización injertada es una significativa ruta para alterar sus propiedades físicas y químicas. Las propiedades pueden mejorarse son resistencia al calor, elasticidad mejorada, resistencia a la abrasión y al uso, repelencia al aceite y al agua, capacidad de intercambio iónico y actividad antibacterial [1].

El método de polimerización por radical controlada, en especial por transferencia de átomos (ATRP por sus siglas en ingles) es una herramienta versátil para la producción de polímeros con baja polidispersidad y peso molecular controlado. Además, debido a que la ATRP es una polimerización “viviente”, pueden ser fácilmente preparados copolímeros en bloque[2].

En la presente investigación son reportados resultados preeliminares de la copolimerización de poli(metil metacrilato) (PMMA) sobre fibras de celulosa, utilizando la técnica de radicales vía transferencia de átomos y variando la cantidad de PMMA, con la finalidad de que el papel resultante sea hidrofóbico. Se utilizan dos tipos de fibras de celulosa. Posteriormente se realizaron pruebas para determinar el comportamiento hidrofílico/hidrofóbico del material sintetizado además se caracterizó la fibra de celulosa modificada por las técnicas de FTIR y Ángulo de contacto.

3. CONDICIONES EXPERIMENTALES

3.1. Modificación de la celulosa (KCMOD) [3]

Primeramente se corta un rectángulo de 1.5x 2 cm de un papel filtro de fibra de celulosa (marca Pondercel , fibras cortas/largas y Kimberly Clark, fibras largas), el cuál se pesa, posteriormente se lava con acetona y tetrahidrofurano (THF) antes de ser usado. Después el papel inmerso en THF se somete a ultrasonido por 5 minutos. Los grupos hidroxilo sobre la superficie del papel se hacen reaccionar, sumergiéndolo en una solución de THF conteniendo bromuro de 2-bromoisobutirilo como iniciador, para producir sitios polimerizables, trietilenamina y 2- dimetil amino piridina (2-DAP) como catalizador. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente por 24 horas y el papel se lava con diclorometano y metanol, para remover la cantidad de catalizador. El papel también se somete a ultrasonido por 3 minutos en cada solvente. Una vez hecho esto, se procede a realizar la síntesis con el metil metacrilato (MMA).

3.2 Procedimiento para la inserción de MMA sobre las fibras de celulosa modificada [3]

El procedimiento para injertar el MMA sobre la celulosa modificada se lleva a cabo sumergiendo el papel modificado con iniciador, dentro de un recipiente con una mezcla de reacción conteniendo: (dependiendo del grado de polimerización deseado) cantidades de MMA, Cu(I)Br (catalizador), 1,1,4,7,10,10-hexametiltriétilentetramina (HMTETA) LIGANTE (iniciador sacrificial), 2-etil bromoisobutirato (EBiB) (iniciador sacrificial, para poder medir el peso molecular del polímero injertado e iniciará la polimerización) y acetato de etilo. El recipiente se sella con goma septum, el vial con la mezcla de reacción se somete a ultrasonido por 5 minutos. Se evacua el oxígeno presente mediante vacío y se somete a un flujo de N₂, esta operación se repite tres veces, la polimerización comienza después de esto. Todas las polimerizaciones se llevan a cabo a temperatura ambiente por espacio de 24-36 horas. Después de cumplir el tiempo de reacción, los papeles son sujetos a lavados, primero con THF y después con diclorometano, para eliminar el catalizador. Se someten a ultrasonido con cada uno de los solventes. Las fibras de celulosa copolimerizadas con MMA se secan en la estufa por 24 horas a 50° C. Se pesan los papeles modificados con PMMA la nomenclatura de las muestras se resume en la tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura de las muestras sintetizadas.

Papel	Gramaje	Grado de DP	Nomenclatura
Pondercel	100	200	PA100-PMMA200
Kimberly Clark	100	50	KC100-PMMA50
Kimberly Clark	100	100	KC100-PMMA100
Kimberly Clark	100	150	KC100-PMMA150
Kimberly Clark	100	200	KC100-PMMA200
Kimberly Clark	100	250	KC100-PMMA250
Kimberly Clark	100	300	KC100-PMMA300

3.3 Caracterización:

Se utilizó un Espectrómetro FTIR con ATR en un rango de 4000 a 400 cm⁻¹ Perkin Elmer modelo Spectrum A.

La medición de ángulo de Contacto se empleó la Técnica Estandarizada TAPPI T458 cm-94, usando un equipo Contact Angle System OCA de Dataphysics con el software SCA20. Se usó agua destilada a temperatura ambiente en las determinaciones, la cual fue dosificada en forma

automatizada por el equipo a través de una jeringa de 500 μL con un rango de dosificación de 11.1 $\mu\text{L/s}$, el cual genera gotas de 5.0 μL . Se realizaron dos determinaciones (pruebas por duplicado).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 COMPORTAMIENTO HIDROFÍLICO/HIDROFÓBICO

La prueba de hidrofobia/hidrofilia se realizó agregándole una pequeña gota de agua destilada a cada una de las muestras de celulosa copolimerizadas con el metil metacrilato (MMA). La tabla 2 muestra que para $\text{DP} = 50$ y 100 no presenta un comportamiento hidrofóbico, ya que el tiempo fue menor o igual a 10 min., por otro lado la copolimerización de las fibras de celulosa con grado de polimerización de 200 a 300 de PMMA fue exitosa logrando un tiempo de repelencia al agua de 30 y 40 minutos.

Mientras que el papel Pondercel que proviene de fibras de celulosa largas y cortas no se logró una polimerización satisfactoriamente, debido a que la superficie al finalizar la reacción era heterogénea.

Tabla 2. Resultados de las pruebas de repelencia al agua de los copolímeros KC100-g-PMMA

Muestra	DP	Tiempo (min)*	Comportamiento
PA100-PMMA200	100	a	Hidrofílico
KC100-PMMA50	50	10	Ligeramente hidrofóbico
KC100-PMMA100	100	10	Ligeramente Hidrofóbico
KC100-PMMA150	150	15	Ligeramente Hidrofóbico
KC100-PMMA200	200	30	Hidrofóbico
KC100-PMMA250	250	40	Hidrofóbico
KC100-PMMA300	300	40	Hidrofóbico

a: No presento una buena copolimerización

En las figuras 1a) y 1b) se puede apreciar la repelencia al agua de las muestras sintetizadas, ya que la gota del líquido se mantiene intacta sobre la superficie.



Figura 1. Imagen que muestra la hidrofobicidad del papel injertado con PMMA: a) para DP=200 y b) para DP=250

4.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR-ATR)

Las figuras 2a) y 2b) muestran los espectros para KCMOD y KC100-PMMA50 respectivamente. En ambas gráficas se puede observar de manera general que los espectros presentan picos bien definidos en la región de 3500 cm^{-1} debido al estiramiento OH, entre 1350 y 1300 cm^{-1} por la flexión del mismo grupo, el pico a 2900 y 2926 cm^{-1} atribuible al estiramiento del grupo $-\text{CH}_2$. Se aprecia que en la figura 3b) se presenta muy intenso el grupo carbonilo del PMMA en la región de los 1730 cm^{-1} , a diferencia de la figura 3a) donde no aparece en el rango correspondiente. El pico cerca de los 1050 cm^{-1} correspondiente al enlace C–O–C de la unidad de anhidroglucosa típica de la celulosa. Esto se corrobora con Cervantes [3].

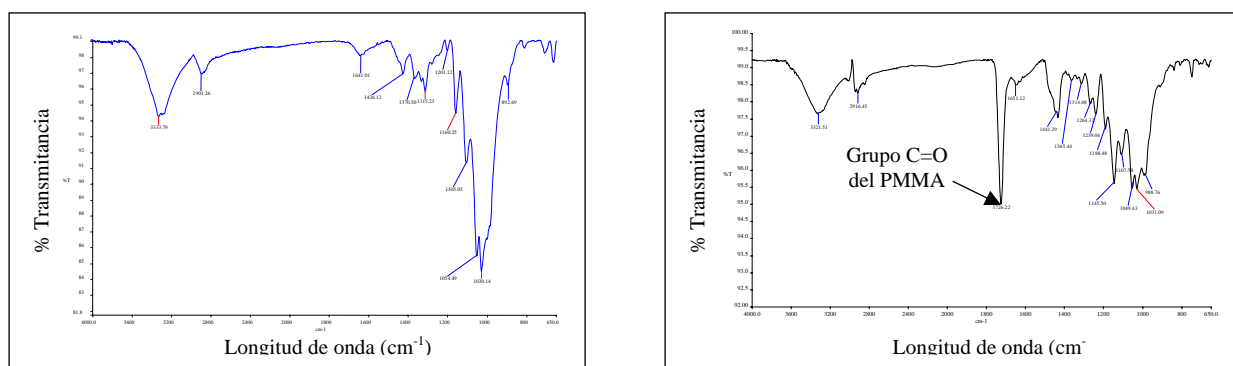


Figura 2. Espectro FTIR-ATR del papel filtro: a) modificado, b) injertado con PMMA DP=250

4.3 . ÁNGULO DE CONTACTO

En la tabla 3 se presentan en resumen los resultados para las pruebas realizadas, en donde se puede ver que para muestras con grado de polimerización 50 y 100, el ángulo de contacto es menor de 90° por lo que se considera no hidrofóbico, mientras que las de DP 200 y 300 resultaron hidrofóbicas ya que su ángulo de contacto fue mayor de 90° .

Tabla 3. Resultados de las pruebas de medición de ángulo de contacto de los copolímeros KC100-g-PMMA

Ángulo de contacto	Muestras
Menor de 90°	KC100-PMMA50, KC100-PMMA100
90°	KC100-PMMA150
Mayor de 90°	KC100-PMMA200, KC100-PMMA300

Las figuras 3a y 3b corresponden a los fotogramas en donde se aprecia el ángulo de contacto formado entre la gota de líquido y la superficie del copolímero obtenido es mayor de 90°.

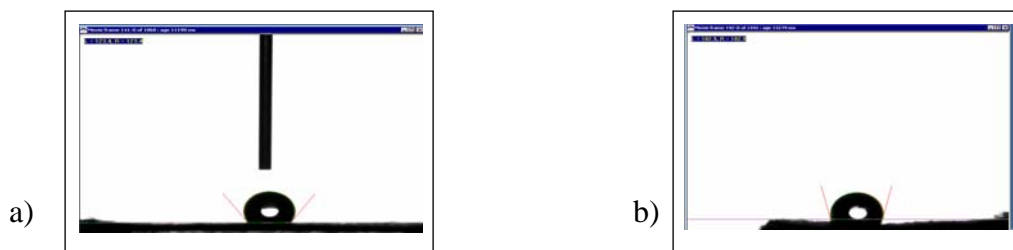


Figura 3. Fotogramas que muestran la formación de un ángulo mayor a 90° entre el papel injertado con PMMA y una gota de agua: a) para DP=200 y b) para DP=300

5. CONCLUSIONES

- ❖ No es conveniente utilizar fibras de celulosa de la marca de Pondercel (fibras largas y cortas) ya que la apariencia no es buena.
- ❖ A través de las pruebas de comportamiento hidrofílico/hidrofóbico se aprecia que el carácter hidrofóbico del copolímero aumenta con la incorporación de injertos de metil metacrilato en las fibras de celulosa.
- ❖ Mediante FTIR-ATR se confirma la obtención de copolímeros injerto de MMA en fibras de celulosa (papel filtro) marca Kimberly Clark.
- ❖ El ángulo de contacto formado en la superficie de las fibras de celulosa copolimerizadas confirman que el carácter hidrofóbico de las muestras está en función del DP de los injertos de MMA.

6. REFERENCIAS

- [1] Wang, J. S., Matyjaszewsky, K. J. *Macromolecules* 28, 7901 (1995).
- [2] Matyjaszewsky K., Xia, J. H. *Chem. Rev.* 101, 2921-2990 (2001).
- [3] Carlmark A. y Malmstrom E., “ATRP Grafting from Cellulose Fibers to Create Block-Copolymer Grafts”; *Biomacromolecules*, vol 4, pp 1740-1745 (2003).
- [4] Cervantes López J. L., “Copolimerización en injerto de poli metil metacrilato sobre celulosa y CMC modificadas vía polimerización radicalica por transferencia de átomo

(ATRP)”; Tesis de maestría en Ciencias en Ingeniería Química, División de Estudios de Posgrado e Investigación del ITCM, Junio 2006.