

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE LÁTEX DE PMMA-UNDECILENATO DE SODIO PARA LA FORMACIÓN DE PELÍCULAS

Karla J. González-Iñiguez^{1*}, Juan J. Varela-Hernández², J. Aguilar³

1) Departamento de Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería, Universidad de Guadalajara, Blvd. M. García Barragán # 1451, 44430, Guadalajara, Jalisco, México. Correo electrónico: karlajgi@hotmail.com

2) Departamentos de Ciencias Básicas, Centro Universitario de la Ciénega, Universidad de Guadalajara, Av. Universidad # 1115, 47820, Ocotlán, Jalisco, México

3) Departamentos de Ciencias Tecnológicas, Centro Universitario de la Ciénega, Universidad de Guadalajara, Av. Universidad # 1115, 47820, Ocotlán, Jalisco, México

Recibido: Febrero de 2018; Aceptado: Abril de 2018

RESUMEN

En este trabajo se realizó la polimerización en fase heterogénea en flujo semicontinuo bajo condiciones ávidas de monómero de polimetacrilato de metilo (PMMA), usando diferentes relaciones de tensioactivo aniónico, dodecilsulfato de sodio (DSS)/tensioactivo polimerizable, undecilenato de sodio (UnNa): 1, 2, y 3. La conversión instantánea (x_i) alcanzo un valor mayor al 90%, la velocidad de polimerización (R_p) de 0,14 g/min y la fracción total de monómero acumulado (m_{ac}) fue menor a 0,1. El tamaño de partícula promedio Z (Dp_z) se mantuvo casi constante durante la reacción de polimerización con un valor final de 22 nm y las partículas del látex final fue observado mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). El peso molecular promedio en peso (M_w) se mantuvo en el orden de $4 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, con una polidispersidad menor a 2. La temperatura de transición vítreo (T_g) fue afectada disminuyendo por el incremento en la cantidad de Undecilenato de sodio (UnNa). Las propiedades mecánicas (Extensión uniaxial) aumentaron proporcionalmente con la cantidad de UnNa agregada en el sistema de reacción de polimerización.

Palabras clave: Nanopartículas, undecilenato de sodio, películas, polimetacrilato de metilo.

ABSTRACT

In this work, semicontinuous heterophase polymerization under monomer-starved condition of poly (methyl methacrylate) (PMMA) at different relationships of anionic surfactant, sodium dodecyl sulfate (SDS)/reactive surfactant, sodium undecylenate (UnNa): 1, 2, y 3, was reported. The instantaneous conversion (x_i) reached a value higher than 90%, with a rate polymerization (R_p) of 0.14 g/min and accumulated monomer fraction (m_{ac}) was less than 0.1. Z-average particle size (Dp_z) was maintained almost constant in the polymerization reaction with a final value of 22 nm. The particles of final latex were observed by transmission electron microscopy (TEM). Average molecular weight (M_w) was maintained in the order of $4 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, with a polydispersity less than 2. The glass transition temperature was decreased by the increase in the amount of UnNa. Mechanical properties (Uniaxial extension) increased proportionally at the amount of UnNa added in the polymerization reaction system.

Keywords: Nanoparticles, sodium undecylenate, films, poly(methyl methacrylate).

INTRODUCCIÓN

La polimerización en microemulsión permite sintetizar partículas de polímero del tamaño de los nanómetros, con altos pesos moleculares y altas velocidades de reacción, respecto a otros procesos de polimerización [1–6]. Una desventaja de la polimerización en microemulsión es la baja producción de polímero y el empleo de grandes cantidades de tensioactivo [7]. Esto se modificó, adicionando de manera semicontinua más monómero al látex final de una polimerización en microemulsión en lotes, alcanzando un alto contenido de sólidos (cercano al 40% en peso) en la polimerización en microemulsión de estireno [7]. Otra alternativa a la polimerización en emulsión [8] y microemulsión [9], es la polimerización en fase heterogénea en flujo semicontinuo bajo

condiciones ávidas de monómero, y se identifica este proceso cuando la relación entre velocidad de polimerización R_p y la velocidad de adición de monómero son cercanos o iguales a 1 ($R_p/R_a \approx 1$), este se basa en la adición controlada de monómero sobre una solución micelar, inicialmente puede estar o no libre de monómero. Este proceso permite controlar el tamaño de partícula y su distribución en el tamaño de los nanómetros, con contenido de sólido mayor al 20% [8–11].

Los polímeros obtenidos mediante la polimerización en fase heterogénea [12–14], principalmente en emulsión donde se utilizan bajas concentraciones de tensioactivo y alto contenido de polímero, puede perder estabilidad coloidal con el paso del tiempo, colapsando las partículas [15]. La polimerización en microemulsión mejora la estabilidad del látex polimérico, pero las propiedades en formación de las películas en dicha aplicación son muy bajas, debido a que el tensioactivo forma regiones de tensioactivo no afines al polímero, afectando la adhesión entre partículas durante la formación de la película [16, 17] y las propiedades finales del polímero[12]. Los tensioactivos polimerizables pueden ser una alternativa para mantener la estabilidad y mejorar la adhesión entre las partículas de polímero, debido a la interacción con la cadena de polímero. Se ha demostrado similitud en la estabilidad usando sulfato de 11–metacriloiloxi undecan–1–il de sodio como tensioactivo polimerizable y tensioactivo clásico para la polimerización de acrilatos y estireno en miniemulsión [18]. Existen estudios donde se demuestra la estabilidad usando tensioactivos polimerizables en emulsión [19–21] y microemulsión [22, 23]. Sin embargo, cuando el tensioactivo polimerizable se utiliza en las polimerizaciones en fase heterogénea en revestimientos a base de agua, el tensioactivo no puede difundirse entre el polímero debido a la interacción química, afectando las propiedades adhesivas y mecánicas [24]. En este estudio reportamos el efecto de la relación de tensioactivo aniónico/tensioactivo polimerizable (DSS/UnNa) mediante la polimerización en fase heterogénea en flujo semicontinuo bajo condiciones ávidas de monómero de MMA sobre el tamaño de partícula, pesos moleculares, temperatura de transición vítreo y propiedades mecánicas en películas preparadas a partir del látex final aplicando ensayos de extensión uniaxial.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos. El MMA (*Sigma–Aldrich*, 99%) fue pasado a través de una columna de *Scientific Polymer Products Inc.*, para remover el inhibidor de metil éster hidroquinona. El dodecil sulfato de sodio (DSS, *TCI América*, 98%), ácido undecilénico (*Sigma–Aldrich*, 98%), persulfato de potasio (KPS, *Sigma–Aldrich*, 99%), hidróxido de sodio (NaOH anhidro, *Sigma–Aldrich*, ≥ 98%), tetrahidrofurano (*Sigma–Aldrich*, THF, 99,9%), n–hexano (C_6H_{12} , grado A.C.S., de *Golden Bell*

Reactivos), metanol (CH_4O , de reactivos *Bassel*) y el agua se usó bidestilada y desionizada.

Síntesis del UnNa. En la síntesis del UnNa, primero se preparó una curva de calibración ácido débil-base fuerte, para obtener la masa y volumen con propiedad ácido-básica, las cuales fueron 5 g de ácido undecilénico y un volumen de 39 mL a una concentración 1,25 M de NaOH. Segundo, estas cantidades fueron usadas para llevar a cabo el proceso de síntesis del UnNa. Finalmente, se realizó la purificación realizando tres extracciones líquido-líquido, usando hexano para eliminar el ácido undecilénico sin reaccionar.

Polimerización de MMA. Las reacciones de polimerización de MMA se realizaron usando diferentes relaciones en masa de SDS/UnNa en un reactor de vidrio de 250 mL de dos bocas. En todas las reacciones se agrego, 66,5 g de H_2O , el 1% en peso de KPS respecto al monómero total agregado y 3,5 g de agentes tensioactivos (5% en peso). En las diferentes reacciones realizadas se utilizaron las siguientes relaciones en g de SDS/g de UnNa: 1, 2, y 3. La mezcla se mantuvo durante media hora para permitir la formación de radicales a una temperatura de 60°C y estabilización de las micelas en una atmósfera de nitrógeno. Finalmente, se adicionó a cada reacción MMA a una velocidad de adición de monómero (R_a) de 0,15 g/min, hasta completar 23,5 g.

CARACTERIZACIÓN

Cinética de reacción. Para determinar la cinética de reacción se tomaron muestras de los látex durante la reacción de polimerización, las cuales se colocaron en viales. Dichas muestras fueron pesadas y posteriormente colocadas en hielo seco (para congelar el látex) y colocadas en un liofilizador por 24 horas para eliminar el monómero residual y el agua presente, hasta que no hubo variación en el peso. La cinética fue calculada por gravimetría. Se calcularon las conversiones instantánea y global.

Tamaño de partícula. Dispersión dinámica de luz (DDL), fue usada para determinar el tamaño de partícula promedio en Z y su polidispersidad durante la reacción, en un aparato *Malvern Zetasizer ZS90* a 25°C.

Observación de la partícula. Mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) se observó, se determinó el tamaño de partícula y su distribución, para ello, los látex se disolvieron hasta 500 veces, se adicionó ácido fosfatúngstico para teñir las partículas, después se colocó una gota en una rejilla de cobre y se dejó secar durante 24 horas a temperatura ambiente.

Peso molecular. HPLC fue usada para determinar el peso molecular promedio y su distribución del PPMA purificado en un cromatógrafo de permeación de gel (CPG) LC-30 *Perkin Elmer* usando como fase móvil tetrahidrofuran y para la calibración estándares de poliestireno.

Temperatura de transición vítrea. Un calorímetro diferencial de barrido (CDB) Q100 de

TA Instruments calibrado con indio y zafiro fue usado para determinar la T_g en el segundo barrido de temperatura, las mediciones fueron realizadas a una velocidad de calentamiento de 3 grado/min desde 50 hasta 180°C con una frecuencia modulada de 1/60 s⁻¹ y una amplitud modulada de $\pm 1^\circ\text{C}$ empleando nitrógeno como gas de purga a un flujo de 50 mL/min.

Pruebas mecánicas. Una máquina de pruebas universales SFM-10 se usó para realizar las pruebas de extensión uniaxial a una temperatura de 25°C a una velocidad de 5 mm/min de acuerdo a la norma ASTM D-882. Las películas fueron formadas a 70°C y vacío a 60 kPa en una estufa de secado *Vaccum Oven* modelo 19, estas presentaron un espesor entre 0,3 y 0,5 mm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cinética de reacción. La forma de adición de los monómeros en el caso de polimerización en flujo semicontinuo determina las características de un polímero, como pueden ser peso molecular, control de la distribución y tamaño de partícula así como morfología de las cadenas y partículas de polímero [25]. La Figura 1 muestra la conversión instantánea y global de las diferentes relaciones de SDS/UnNa, 1, 2, y 3, para la polimerización del MMA. La conversión instantánea se define como la razón de polímero formado a monómero alimentado a un tiempo t y la conversión global se define como la razón de polímero formado a un tiempo t con respecto al monómero total [8].

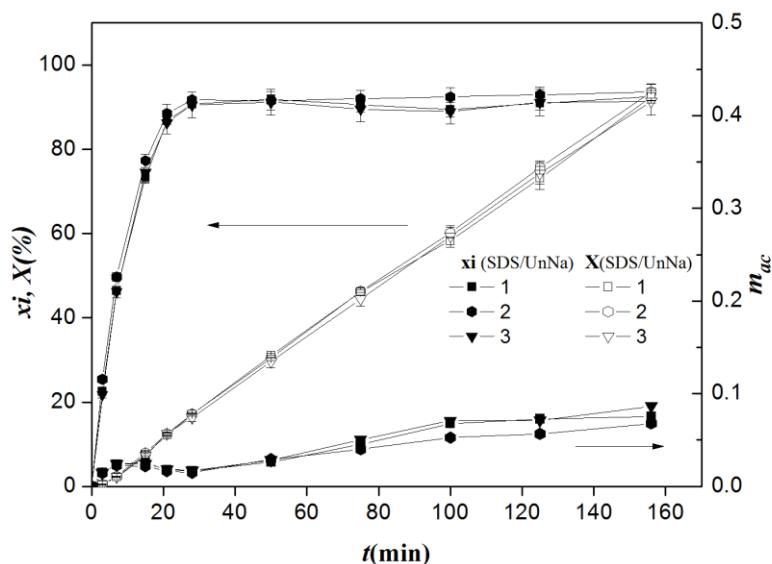


Figura 1. Evolución de la conversión global, X (—), la conversión instantánea, x_i (—) y la fracción en peso de monómero acumulado (m_{ac}) en función del tiempo en la polimerización de MMA para las diferentes relaciones de SDS/UnNa: 1, 2, y 3.

La conversión instantánea incrementa hasta un valor superior al 90% aproximadamente a los 30 min, alcanzar un valor casi constante. La conversión global presenta un comportamiento lineal

durante toda la reacción. Las conversiones instantánea y global para las todas reacciones a las diferentes relaciones SDS/UnNa son muy similares durante la reacción. En los primeros minutos se observa que existe monómero acumulado, pero también existe polímero formado, como se puede observar en la conversión instantánea. Es posible que la baja solubilidad en agua del MMA, una pequeña fracción de monómero agregado se difundió al interior de las micelas y reacciono hasta que radicales oligoméricos o radicales de cadenas crecientes en la fase continua se difundieron al interior para formar una nueva partícula de polímero. Después de este tiempo, la conversión instantánea se mantiene prácticamente constante, logrado que la velocidad de polimerización sea semejante a la velocidad de adición ($R_p \approx R_a$), a estas condiciones donde el monómero reacciona rápidamente debido a la presencia de altas cantidades de radicales activos, ya sea monoméricos o poliméricos, que finalmente formaran una nueva partícula (Figura 2). Bajo estas condiciones, algunos autores demuestran que se alcanzo las condiciones ávidas de monómero [8–10].

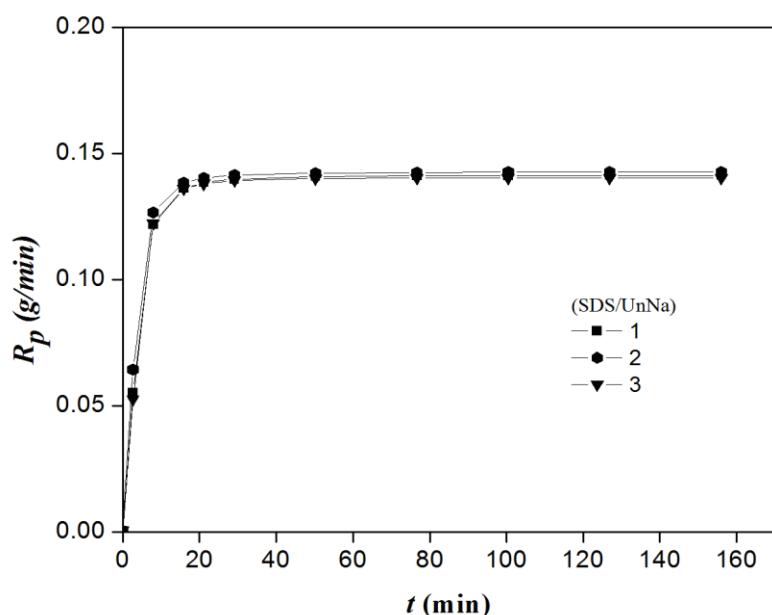


Figura 2. Velocidades de polimerización globales obtenidas en la polimerización de MMA en función del tiempo, para las diferentes relaciones de SDS/UnNa: 1, 2, y 3.

Partículas y su tamaño. En la Figura 3 muestra la evolución del diámetro promedio de partícula, D_p , en función del contenido de sólidos para las diferentes relaciones de SDS/UnNa. En esta figura se observa que al incrementar el contenido de sólidos durante la reacción, el tamaño de partícula promedio incrementa. El tamaño de partícula es mayor a relaciones menores de SDS/UnNa al final de la reacción, probablemente a que existe mayor cantidad de tensioactivo polimerizable que reacciona con radicales de cadena, aumentando ligeramente su tamaño.

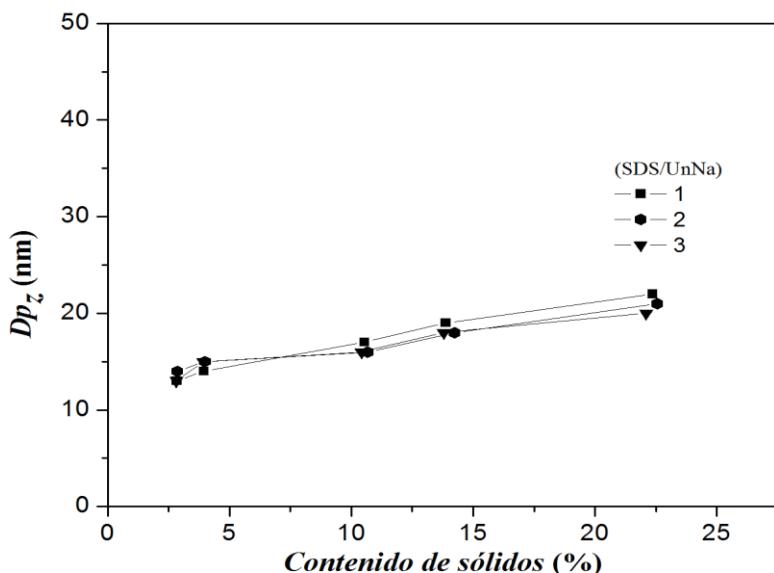


Figura 3. Cambio en el tamaño de partícula promedio z (Dp_z) determinado mediante DDL en función del contenido de sólidos para las diferentes relaciones de SDS/UnNa: 1, 2, y 3.

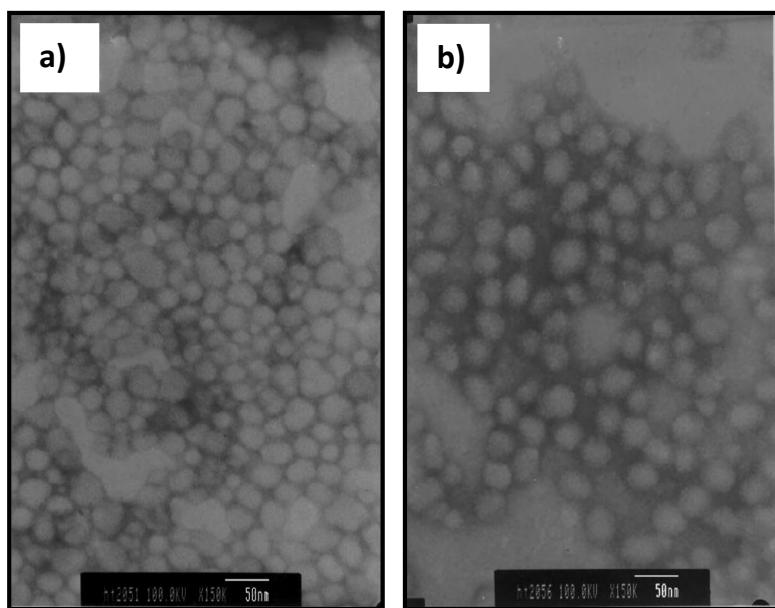


Figura 4. Fotografías de partículas obtenidas del látex final de las relaciones de SDS/UnNa: 1(a) y 3(b).

En la Figura 4 se muestran fotografías obtenidas mediante MET del látex final sintetizado para SDS/UnNa, 1(a) y 3 (b). Se observan partículas esféricas con tamaños nanométricos, con tamaños muy similares. Esto ocurre debido a que en la polimerización en fase heterogénea bajo condiciones ávidas de monómero, el crecimiento de las partículas formadas a bajas conversiones está restringido por la baja concentración de monómero entre las partículas, por lo tanto, la formación de nuevas partículas predomina sobre el crecimiento de las partículas existentes [11].

Por otro lado, en la Figura 5 se muestran las distribuciones de los tamaños de partícula finales obtenidos por DDL y MET. Las distribuciones de tamaños de partícula son angostas y se hacen más estrechas conforme se incrementa la relación SDS/UnNa. La concentración de tensioactivo es uno de los factores principales que determina el número de micelas disponibles, para llevar a cabo las reacciones de polimerización (nucleación micelar), así como la disponibilidad de las moléculas de tensioactivo disponibles para estabilizar las partículas crecientes en la fase acuosa (nucleación homogénea) [26]. Al inicio de la reacción, es probable que la polimerización se lleve a cabo primordialmente en la fase acuosa debido a la baja velocidad de adición de monómero y la rapidez de polimerización.

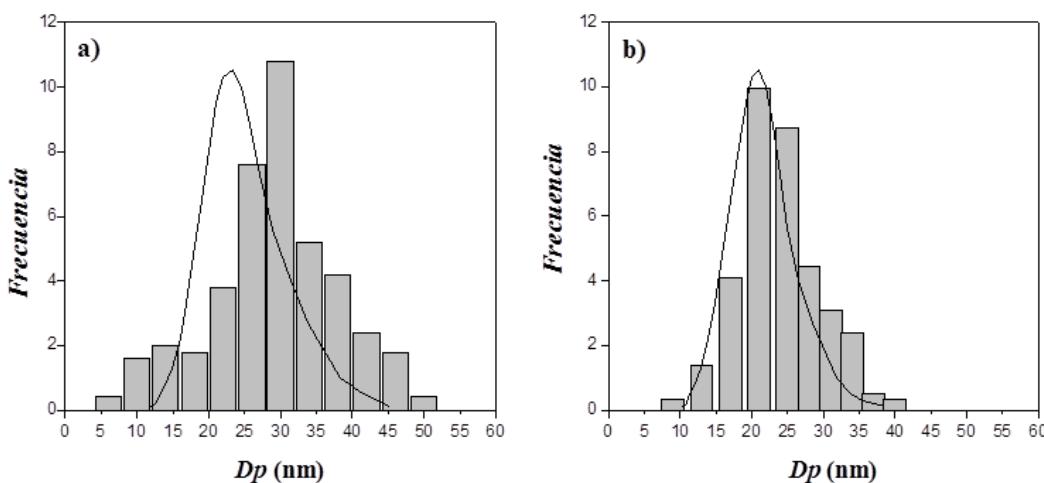


Figura 5. Distribuciones de tamaño de partícula obtenidos mediante DDL (líneas continuas) y MET (histogramas) para las relaciones de SDS/UnNa: 1(a) y 3(b).

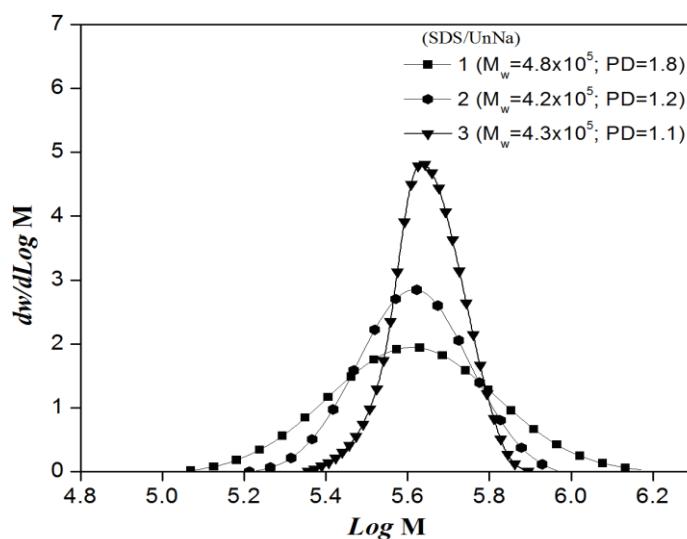


Figura 6. Distribución de pesos moleculares al final de la reacción de polimerización de MMA para las diferentes relaciones de SDS/UnNa: 1, 2, y 3.

En la Figura 6 se muestra la distribución de los pesos moleculares de los polímeros obtenidos, observándose que las distribuciones son angostas cuando la relación SDS/UnNa es 1,1, conforme

disminuye esta relación la polidispersidad incrementa. Este incremento, puede ser provocado por la reacción del UnNa con radicales poliméricos de MMA debido a la presencia de mayor cantidad de UnNa, donde el UnNa puede quedar unido en varias secciones de la cadena polimérica.

La Figura 7 muestra las curvas calorimétricas correspondientes al segundo barrido usando calorimetría diferencial de barrido modulado (CDBM) de los polímeros obtenidos de las tres relaciones de SDS/UnNa. Los termogramas muestran la inflexión correspondiente a la temperatura de transición vítrea. Se observa que la T_g disminuye con el incremento en la concentración del UnNa. A mayor concentración de SDS, mayor T_g , esto concuerda con lo descrito en la distribución de pesos moleculares, que existe mayor cantidad de UnNa, éste se incorpora en mayor proporción a las cadenas del PMMA disminuyendo la T_g . Aguilar *et al.* [10], reportaron PMMA con tacticidad usando flujo semi-continuo bajo condiciones ávidas de monómero en mayor porcentaje de sindiotacticidad y demostraron que la T_g es mayor, comparado con un proceso de polimerización en microemulsión por lotes. El incremento en la T_g se lo atribuyeron a la tacticidad que presento el PMMA. Por lo tanto, es posible que la interacción del UnNa con las cadenas de PMMA afectara la T_g , disminuyendo al presentar mayor cantidad de UnNa en el sistema.

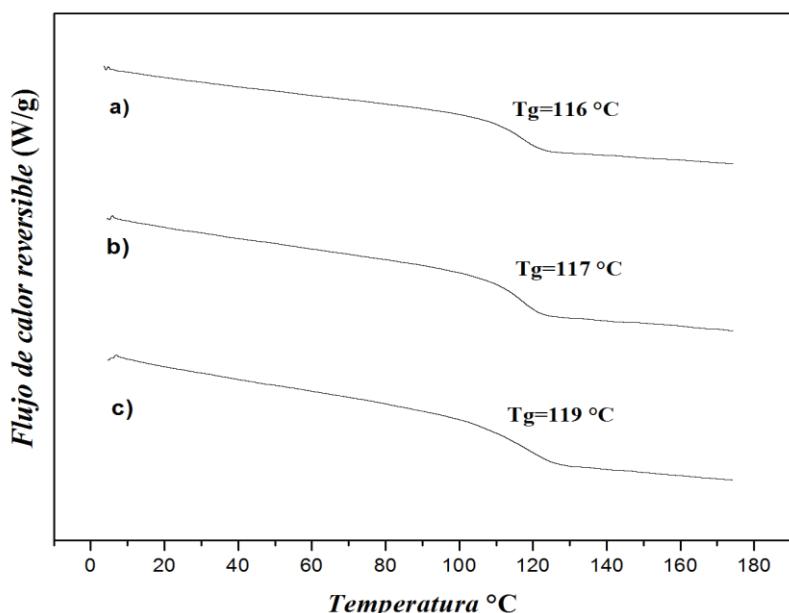


Figura 7. Curvas calorimétricas correspondientes al segundo barrido de los polímeros de MMA para las diferentes relaciones de SDS/UnNa: 1, 2, y 3.

En la Figura 8 se muestran las curvas de esfuerzo-deformación de las películas a partir del látex final de cada reacción de polimerización de las diferentes relaciones SDS/UnNa, 1, 2 y 3. Se puede apreciar que a mayor cantidad de UnNa, el *módulo de Young (E)* incrementa. La interacción física y la morfología de las cadenas de PMMA le proporcionan atracción entre las cadenas, por

tanto, este se caracteriza por ser un material rígido, aunado a esto, el UnNa puede funcionar como un plastificante, incrementando la ductibilidad del PMMA, incrementando su deformación a la ruptura. Sin embargo, a la concentración más alta de DSS el *módulo de Young*, esfuerzo (σ_p) y elongación a la ruptura (ε). La disminución de sus propiedades mecánicas se le atribuye al tensioactivo (Tabla 1). A concentraciones altas de DSS es muy probable la formación de dominios o regiones de DSS que pueden contribuir a la fractura a bajos esfuerzos de tensión debido a la falta de adhesión de las cadenas en esas regiones [16].

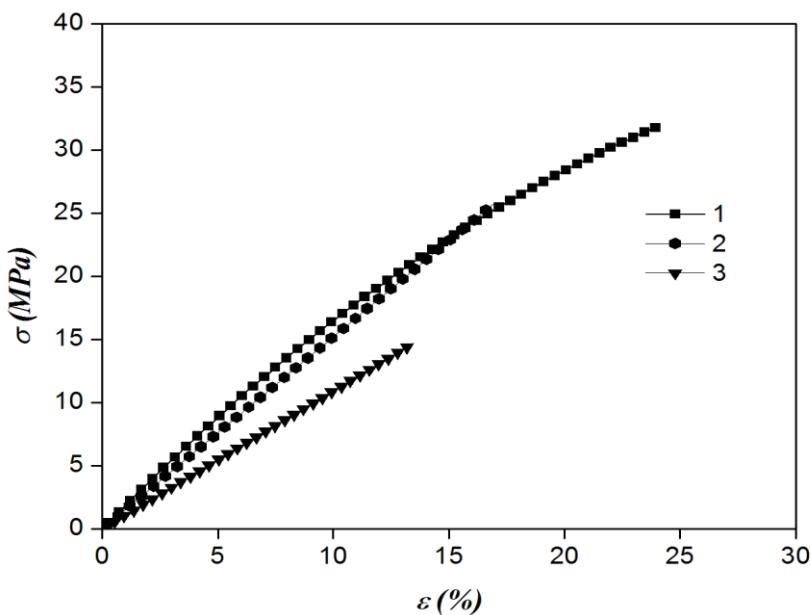


Figura 8. Curvas de esfuerzo-deformación de las películas formadas a partir de látex final del PMMA a las diferentes relaciones de DSS/UnNa: 1, 2, y 3.

Tabla 1. Resultados finales de las pruebas de extensión uniaxial, *módulo de Young* (E), esfuerzo máximo (σ_p), y elongación a la ruptura (ε) de las distintas relaciones DSS/UnNa: 1, 2, y 3.

Relación	E (MPa)	σ_p (MPa)	ε (%)
1	180,2	32,8	24,3
2	146,8	26,5	16,1
3	116,3	14,5	13,4

CONCLUSIONES

Mediante la polimerización en fase heterogénea usando DSS/UnNa se logró obtener látex

con alto contenido de polímero (22,5%) con estabilidad en el tamaño de los nanómetros, donde se utilizo una concentración del 5% de ambos tensioactivos. A estas concentraciones de tensioactivo en procesos de polimerización en microemulsión se puede obtener un contenido de polímero mucho más bajo. En este sistema, la fracción de monómero acumulado no supero el 0,1 y la $R_a \approx R_p$, permite demostrar que la reacción de polimerización se realizo en condiciones ávidas de monómero. Además, se puede controlar el crecimiento en el tamaño de partícula, debido que favorece la nucleación continua de la partícula durante la reacción de polimerización. Se demostró que la cinética, las características del polímero y morfología de las nanopartículas se mantienen, pero las propiedades mecánicas incrementan, por lo tanto, es benéfico remplazar hasta la mitad de DSS por el UnNa.

REFERENCIAS

1. Full AP, Puig JE, Gron LU, Kaler EW, Minter JR, Mourey TH, Texter J, *Macromolecules*, **25**, 5157 (1992)
2. Gómez-Cisneros M, Treviño ME, Peralta RD, Rabelero M, Mendizábal E, Puig J, Cesteros C, López RG, *Polymer*, **46**, 2900 (2005)
3. Gan LM, Chew CH, Lye I, Imae T, *Polym Bull.*, **25**, 193 (1991)
4. Gan LM, Lian N, Chew CH, Li GZ, *Langmuir*, **10**, 2197 (1994)
5. López RG, Treviño ME, Salazar LV, Peralta RD, Becerra F, Puig J, Mendizábal E, *Polym. Bull.*, **38**, 411 (1997)
6. Sosa N, Zaragoza EA, López RG, Peralta RD, Katime I, Becerra F, Mendizábal E, Puig J, *Langmuir*, **8**, 3612 (2000)
- Rabelero M, Zacarias M, Mendizábal E, Puig J, Dominguez JM, Katime I, *Polym. Bull.*, **38**, 695 (1997)
7. Sajjadi S, *Langmuir*, **23**, 1018 (2007)
8. Ledezma R, Treviño ME, Elizalde LE, Pérez-Carrillo LA, Mendizábal E, Puig J, López RG, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 1463 (2007)
9. Aguilar J, Rabelero M, Nuño-Donlucas SM, Mendizábal E, Martínez-Richa A, López RG, Arellano M, Puig E, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 1827 (2011)
10. Ovando-Medina VM, Peralta RD, Mendizábal E, *Colloid Polym. Sci.*, **287**, 561 (2009)
11. Asua JM, Schoonbrood HAS, *Acta Polym.*, **49**, 671 (1998)
12. De la Cal JC, Asua MJ, *J. Polym. Sci. Part A*, **39**, 585 (2001)
13. Wald S, Simon J, Dietz JP, Wurm FR, Landfester K, *Macromol. Biosci.*, **17**, 1700070 (2017)
14. Shaffei KA, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 1949 (2008)
15. Zosel A, Ley G, *Macromolecules*, **26**, 2222 (1993)
16. Charmeau JY, Berthet R, Gringreau C, Holl Y, Kientz E, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **17**, 169 (1997)
17. Matahwa H, Mcleary JB, Sanderson RD, *J. Polym. Sci. Part A*, **44**, 427 (2006)
18. Basinka T, Slomkowski S, Dworak A, Panchev I, Chehimi MM, *Colloid Polym Sci.*, **279**, 916 (2001)
19. Zaragoza-Contreras EA, Stockton-Leal M, Hernández-Escobar CA, Hoshina Y, Guzmán-Lozano JF, Kobayashi T, *J. Colloid Interface Sci.*, **377**, 231 (2012)
20. Xu XJ, Chen F, *Polymer*, **45**, 4801 (2004)
21. Bunio P, Zielińska K, Chlebicki J, Wilk KA, *Cent. Eur. J. Phys.*, **9(2)**, 570 (2011)
22. Summers M, Eastoe J, *Adv. Colloid Interface Sci.* **100 – 102**, 137 (2003)
23. Guyot A, *Colloid Surf. A Physico-chem. Eng. Asp.*, **153**, 11 (1999)
24. Lovell PA, In *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Lovell P A, El-Aasser MA, Wiley, New York, Chapter 7, p. 239–277 (1997)
25. Kuhn I, Tauer K, *Macromolecules*, **28**, 8122 (1995)