

ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE PMMA OBTENIDO MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN POR ULTRASONIDO DE ALTA FRECUENCIA

Cristina Parra^{1,3*}, Gema González^{1,3*}, Carmen Albano^{2,3*}, Yanixia Sánchez²

1: Lab de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Dpto. de Ingeniería, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Altos de Pipe, Edo. Miranda. Venezuela

2: Lab. de Polímeros, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Altos de Pipe, Edo. Miranda. Venezuela.

3: Facultad de Ciencias, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela (UCV). Caracas, Venezuela.

* E-mail: cparra@strix.ciens.ucv.ve, gemagonz@ivic.ve, calbano@ivic.ve

Recibido: 30-Ene-2006; Revisado: 23-Oct-2006; Aceptado: 27-Oct-2006

Publicado On-Line: 11-Dic-2006

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis de polimetilmetacrilato (PMMA), llevada a cabo por ultrasonido de alta frecuencia, a través de una polimerización en emulsión vía radicales libres. Los reactantes de partida son una solución acuosa de un surfactante aniónico, laurilsulfato de sodio (SLS); o catiónico, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB); a concentraciones de 0,5; 1,0; 1,5 y 2,0% p/v y el monómero metilmetacrilato (MMA) en 14, 10, 8 y 6% v/v. Cuando se emplea SLS en la reacción la conversión máxima alcanzada es de un 50%, a concentraciones de monómero y surfactante de 8% v/v y 1,5% p/v respectivamente. En las síntesis usando CTAB se observa un máximo de 25% de conversión en la polimerización, con el MMA al 8% v/v y el CTAB a la más alta concentración de surfactante usada en este estudio (2,0% p/v). La caracterización del PMMA fue realizada mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía electrónica de barrido MEB y resonancia magnética nuclear de protones (¹H RMN). Se observó que bajo ciertas condiciones de síntesis pequeñas concentraciones de surfactante quedan presentes en la estructura del polímero, para las reacciones llevadas a cabo con el SLS y en mayor concentración cuando se emplea el CTAB. El estudio calorimétrico muestra datos de temperatura de transición vítrea que oscilan entre 106-123°C. Estos resultados conjuntamente con los observados a través de RMN de protones evidencian la obtención de PMMA altamente sindiotáctico, con buen porcentaje de heterotacticidad. La caracterización por MEB muestra que el polímero presenta la morfología típica de un látex, con partículas esféricas de tamaño promedio entre 65-100 nm, para la síntesis con SLS y entre 65 nm-0,3 μm para la síntesis ejecutadas en presencia de CTAB.

Palabras claves: Irradiación ultrasónica, PMMA, polimerización en emulsión, metilmetacrilato, surfactante.

Abstract

In this work the synthesis of polymethylmethacrylate is carried out by high frequency ultrasonic method through emulsion polymerization via free radicals. The reactants are an aqueous solution of an anionic surfactant, sodium lauryl sulfate (SLS) or a cationic surfactant ammonium cetyltrimethylbromide (CTAB) in concentrations of 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0 % p/v and the methylmethacrylate monomer (MMA) in 14, 10, 8 and 6% v/v. When SLS is used in the reaction the maximum conversion reached is 50% for monomer and surfactant concentrations of 8 and 1.5 % v/v, respectively. In the synthesis using CTAB a maximum conversion of 25% was obtained with 8% v/v of MMA and the maximum surfactant concentration used (2.0 % p/v). The characterization was carried out by infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) scanning electron microscopy (SEM) and proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR). It was observed that under certain synthesis conditions small amounts of surfactant remain present in the polymer structure for the reactions carried out with SLS and in higher concentrations when CTAB was employed. The calorimetric study show glass transition temperatures in the range of 106-123 °C. These results together with those from ¹H NMR show the formation of highly syndiotactic PMMA, with a good percentage of heterotacticity. SEM characterization show the typical spherical morphology of the latex particles with an average size in the range of 65-100 nm for the synthesis using SLS and in the range of 65 nm-0.3 μm for the synthesis with CTAB.

Keywords: Ultrasonic irradiation, PMMA, Emulsion polymerization, Methylmethacrylate, Surfactant.

1. INTRODUCCIÓN

El Polimetilmetacrilato (PMMA) es un polímero, que ha sido objeto de muchos estudios debido a su importancia en numerosas aplicaciones, entre las cuales se destacan su uso como cemento óseo, dental, en la fabricación de lentes intraoculares, etc. Debido a ello, la síntesis del mismo se ha realizado por diferentes métodos: polimerización en volumen, en solución, en suspensión y en emulsión [1]. A manera de ejemplo se describe el trabajo realizado por Jae-Sun *et al.* [2], en el cual mediante el empleo de catalizadores metalocénicos del tipo α -diiminas de níquel, se obtuvo PMMA sindiotáctico de alto peso molecular con una estrecha distribución de pesos moleculares.

Empleando otro método de síntesis, siguiendo una polimerización aniónica, Hamaudini *et al.* [3], prepararon también PMMA. En el desarrollo de este trabajo se usó como iniciador el sistema n-butillitio/piridazina, en tolueno y THF (tetrahydro furano). Entre sus principales hallazgos los autores reportaron la obtención de un polimetilmetacrilato sindiotáctico y una conversión de casi el 100%.

Otro método de obtención de este polímero, llevado a cabo por Yutaca *et al.* [4], mostró como el empleo de ácidos Lewis del tipo triflato (OTf), de diferentes metales de transición y elementos del grupo de las tierras raras, como: Sc(OTf)₃, ScCl₃, Yb(OTf)₃, Er(OTf)₃, HfCl₄, HfBr₄ e In(OTf)₃; en la síntesis vía radicales libres del PMMA, permitió la formación de polímeros con una tacticidad preferencial, dependiendo del ácido Lewis usado. Cada uno de estos métodos ha permitido la obtención del mismo material polimérico, pero con propiedades específicas hacia un uso particular.

En el presente trabajo, se plantea una estrategia de polimerización mucho más sencilla que las descritas anteriormente, que se ha venido desarrollando con mucho éxito desde hace aproximadamente dos décadas [5]. Esta nueva ruta de síntesis ha producido un gran impacto en el campo de la química, debido a que facilita la preparación de diversas sustancias entre las que se destacan coloides nanométricos, catalizadores, aleaciones, óxidos de metales y polímeros; emplea como fuente de energía el ultrasonido y se denomina sonoquímica [6].

El paso de una onda sonora a través de un medio líquido, ocasiona la formación de un número elevado de microburbujas que se forman, crecen y colapsan en unos pocos microsegundos. Este

fenómeno físico se conoce como cavitación ultrasónica [7]. Diversos estudios de teoría sonoquímica [8] han mostrado que la cavitación ultrasónica puede generar temperaturas alrededor de 5000 K y presiones locales de unas 500 atm, calentando y enfriando el sistema a velocidades tan grandes como 10⁹ K/s. Este medio de síntesis, propiciado por el colapso abrupto de las burbujas, posee la energía suficiente para ocasionar la ruptura de enlaces, con la subsecuente formación de radicales libres. En estos casos se considera que la energía del ultrasonido actúa como iniciador de la reacción. Por tanto, mediante el empleo de este tipo de energía, una polimerización en emulsión iniciada por ultrasonido de alta frecuencia, se convierte en un atractivo y sencillo método de síntesis, donde los únicos reactantes de partida son el monómero y una solución acuosa del emulsificante.

Debido a la eficiente dispersión del medio, a través de este método, se han logrado sintetizar diversos polímeros [9] cuyos tamaños de partícula están enmarcados dentro de la escala nanométrica. Por otra parte este tipo de reacciones pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente, lo cual es una de las ventajas de este método. Por otro lado, si se varían apropiadamente tanto la concentración de monómero como la del surfactante, pueden obtenerse polímeros con diferente estereoregularidad. La polimerización de metilmetacrilato (MMA) con irradiación ultrasónica fue realizada por primera vez por Kruus *et al.* [10] utilizando como único reactante el MMA. En sus resultados los autores mostraron bajos porcentajes de conversión (en el orden de 10-13%). Sin embargo, tratando de dilucidar la complejidad del proceso, proponen un mecanismo de reacción para la polimerización. En un estudio similar, Price *et al.* [11] estudiaron la dependencia de parámetros de síntesis como temperatura e intensidad del ultrasonido sobre la conversión de la polimerización. Los polímeros sintetizados en esta investigación presentaron polidispersidad, tacticidad y peso molecular controlados; en función de la variación de los parámetros de reacción antes descritos. Sin embargo, las conversiones observadas estuvieron por debajo del 20%.

Más recientemente, Liao *et al.* [12] sintetizaron PMMA a través de una polimerización en emulsión en presencia de Lauril sulfato de sodio. Estos autores reportaron una conversión del 67% para 30 minutos de reacción, y a diferencia de los dos casos

anteriores donde se polimerizó el monómero puro; este grupo de investigadores lograron la obtención de un polímero de alto peso molecular. El respetable porcentaje conversión observado es atribuido a la presencia del surfactante en el medio de reacción. Adicionalmente al variar apropiadamente la concentración del surfactante se observan apreciables incrementos en la conversión de monómero a polímero.

Los trabajos citados muestran que el uso del ultrasonido en reacciones químicas, ha abierto una puerta hacia la síntesis eficiente de materiales poliméricos. Generalmente para que se efectúe una reacción de polimerización, se necesita una fuente de energía que permita el incremento de la temperatura (por encima de 80°C).

Empleando como fuente de energía ultrasonido de alta frecuencia, las reacciones pueden ser llevadas a cabo a temperatura ambiente. Por otro lado, las ondas sónicas fungen como iniciador de la polimerización, no siendo necesaria la presencia de los sistemas redox que se emplean para tal fin; lo que propicia un ambiente de reacción más limpio.

En virtud de todas estas ventajas, el presente trabajo tiene como objetivo sintetizar PMMA mediante una polimerización en emulsión por irradiación ultrasónica variando el tipo y la concentración del surfactante y la concentración del monómero.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Metilmetacrilato (MMA) grado análisis (D: 0,943 g/cm³), suministrado por RIEDEL DE HAEN, fue sometido a sucesivos lavados con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 10%, para remover el agente inhibidor. Seguidamente, fue lavado varias veces con agua destilada para eliminar los restos de NaOH, secado con sulfato de sodio (Na₂SO₄) anhidro, para ser finalmente destilado al vacío y almacenado en frío para su uso posterior. Lauril Sulfato de Sodio (SLS) y Bromuro de Cetil Trimetil Amonio (CTAB), ambos grado analítico y suministrados por RIEDEL DE HAEN, se usaron sin ningún tipo de tratamiento adicional.

2.2 Síntesis

El proceso de polimerización se realizó empleando un generador ultrasónico marca FISHER, Modelo 150W, a una frecuencia fija de 20 kHz.

Volúmenes de 3, 4, 5 y 7 ml (correspondientes a 6,

8, 10 y 14% v/v, respectivamente) de MMA fueron introducidos al recipiente de reacción; conjuntamente con 47, 46, 45 y 43 ml de una solución acuosa del surfactante, hasta completar un volumen total de 50 ml. La Tabla 1 muestra la matriz de trabajo con todas las variables de síntesis.

Tabla 1: Matriz de variables de síntesis

Concentración MMA (% v/v)	Concentración Surfactante (% p/v)	Tipo de Surfactante
14	0,5; 1,0; 1,5; 2,0	SLS, CTAB
10	0,5; 1,0; 1,5; 2,0	SLS, CTAB
8	0,5; 1,0; 1,5; 2,0	SLS, CTAB
6	0,5; 1,0; 1,5; 2,0	SLS, CTAB

Una vez colocadas ambas fases en el recipiente de reacción, se burbujeó N₂ libre de oxígeno en todo el volumen de líquido; en un flujo constante por espacio de 15 minutos. La mezcla de reactivos fue sometida a una hora de sonicación, manteniendo en todo momento atmósfera de N₂ y la temperatura durante todo el proceso, se mantuvo constante en 28°C; con ayuda de un sistema de enfriamiento que permite la circulación de agua a través de las paredes reactor.

Para lograr la precipitación del polímero, la emulsión producto de la reacción fue vertida en una mezcla agua-metanol (1:1) semi-congelada. El material precipitado fue separado del licor madre por centrifugación. Se sometió a lavados consecutivos con metanol frío. El sólido obtenido fue colocado en una estufa de vacío a 60°C, para el proceso de secado. Finalmente se determinó la masa de polímero obtenido y se calculó el porcentaje de conversión.

2.3 Caracterización del Polimetilmetacrilato

La eficiencia de la polimerización fue determinada mediante la expresión:

$$\% \text{ Conversión} = M_p / M_m \times 100 \quad (1)$$

donde M_p es la masa de polímero obtenido de la reacción y M_m es la masa de monómero empleada en la reacción, ambos en gramos.

Para la caracterización por Espectroscopia Infrarroja se prepararon pastillas del polímero con yoduro de cesio (CsI) y los espectros se registraron en un equipo marca NICOLET modelo 500.

El estudio térmico se realizó en un calorímetro diferencial de barrido marca METTLER TOLEDO, modelo *DSC821*. Las muestras fueron sometidas a calentamiento desde 25 hasta 230°C, a una velocidad constante de 20°C/min. Dado que se trata de un polímero amorfo, el interés del análisis estuvo centrado en la determinación de la temperatura de transición vítrea.

Algunas de las muestras de PMMA, se caracterizaron mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de protones (¹H RMN). Para la ejecución del este análisis, unos pocos miligramos de las muestras fueron colocados en el fondo de un tubo cilíndrico de cuarzo y se le añadió cloroformo deuterado (CDCl₃) hasta observar la disolución total del material. Los espectros de ¹H RMN se registraron en un espectrómetro BRUKER AVANCED modelo *300*. Las pruebas se realizaron con el equipo operando a 300,13 kHz.

La morfología del material polimérico fue estudiada a través de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con un microscopio marca HITACHI, modelo *S-4500*. Las muestras a estudiar fueron preparadas por suspensión con una mezcla etanol-agua (75/25) y cubiertas con Platino sobre carbono, en un evaporador BALZERS modelo *BAE 300*.

Para comprobar la presencia de nitrógeno en las muestras de PMMA, se practicaron estudios mediante la técnica de Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS); empleando un espectrómetro marca VG SCIENTIFIC, modelo *Escalab 220i-XL*, operando con una fuente de emisión magnesio/aluminio.

Adicionalmente se efectuó la determinación de azufre en algunas de las muestras del polímero sintetizado, para lo cual se usó un analizador LECO, modelo *CS200*, empleando el método gasométrico, según la norma N-203-601-048 (15).

3. RESULTADOS

En la Figura 1 se presenta la conversión en función de la concentración de surfactante, para cuatro concentraciones de monómero distintas; en las síntesis ejecutadas con SLS. En general se observa que al incrementar la concentración del lauril sulfato de sodio hay un aumento en el porcentaje de conversión de la reacción. El rendimiento máximo se obtiene siempre con un 1,5% del surfactante, salvo para la más alta concentración de monómero (14%v/v) que exhibe conversión límite en presencia

de un 2,0% del emulsificante.

Debido a que en algunas de las síntesis, se ha corroborado la permanencia de un remanente de surfactante en la estructura del polímero, es más apropiado hablar de *conversión aparente*, por lo que en lo sucesivo se empleará este término en vez de conversión.

Para el caso de las síntesis llevadas a cabo con CTAB la tendencia en la conversión, en función de la concentración del surfactante se muestra en la Figura 2, en la cual se aprecia que las más bajas conversiones fueron alcanzadas con el surfactante catiónico. El máximo rendimiento observado para las síntesis con CTAB fue de alrededor de un 20%, menos de la mitad de lo obtenido cuando se usó SLS en las reacciones de polimerización.

Esto puede deberse a que siendo el CTAB un surfactante con una molécula de gran tamaño, este contribuye a incrementar la viscosidad del medio de reacción, ocasionando una disminución de la velocidad de reacción. Este comportamiento también fue observado por Zhang *et al.* [13] en reacciones de polimerización de estireno seguidas por ultrasonido. Estos autores concluyen en su trabajo que la conversión en presencia de SLS, es mucho más alta que cuando se emplea CTAB, atribuyéndole este comportamiento radica al hecho de que el SLS produce un mayor número de radicales bajo condiciones de irradiación, debido a su menor tamaño. A partir de estos resultados puede inferirse que la concentración y el tipo de emulsificante usado tienen marcada influencia sobre el proceso de conversión de MMA en PMMA. La Tabla 2 resume los diferentes experimentos de síntesis llevados a cabo, con la cantidad de polímero obtenido y las condiciones de cada reacción.

A pesar de que se realizó un exhaustivo lavado del producto, en la mayoría de las síntesis realizadas con CTAB y también en algunas donde se usó SLS; se observó la presencia de surfactante remanente. Los termogramas de DSC (Figuras 3 y 4) corresponden a muestras de PMMA preparado a las mismas condiciones de síntesis, con los dos surfactantes estudiados. Entre 100 y 120°C revelan la zona de transición vítrea del polímero. En ambas figuras, en el intervalo comprendido entre 200 y 220°C, se observa un pico asociado a procesos de demicelización de los surfactantes [14].

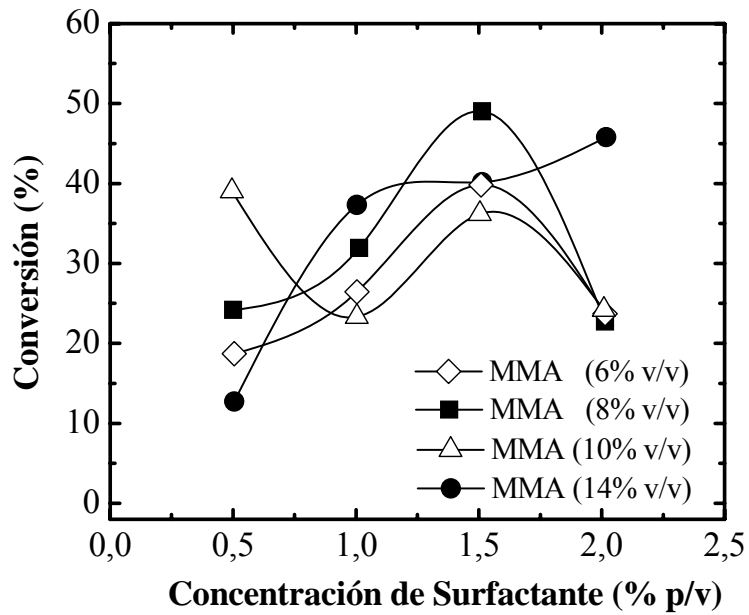


Figura 1: Variación de la conversión en función de la concentración del surfactante para el SLS

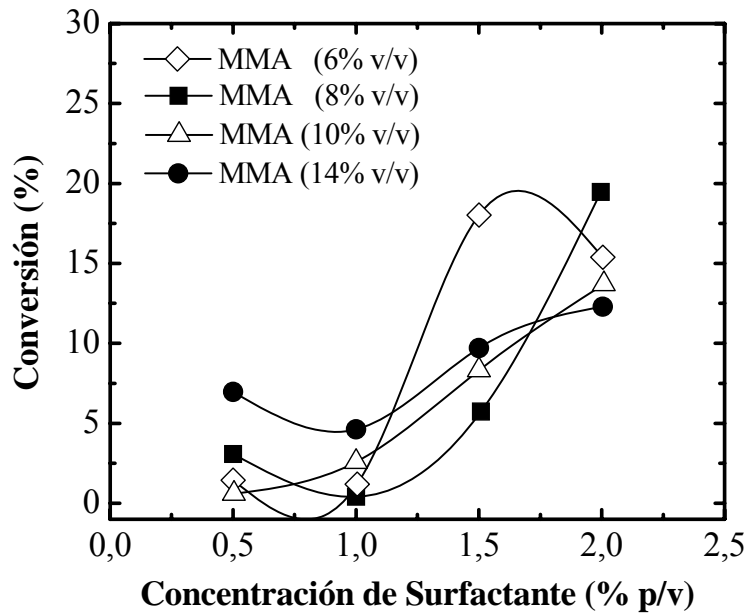


Figura 2: Variación de la conversión en función de la concentración del surfactante para el CTAB

Tabla 2: Matriz de síntesis de PMMA

<i>Ensayo</i>	<i>Surfactante</i>	<i>Concentración surfactante (% p/v)</i>	<i>Concentración MMA (% v/v)</i>	<i>Masa PMMA (g)</i>	<i>Conversión (%)</i>
1	SLS	0,5	14	1,60787	24,33
2	SLS	1,0	14	2,11355	31,98
3	SLS	1,5	14	3,24469	49,10
4	SLS	2,0	14	1,50693	22,80
5	SLS	0,5	10	1,85814	39,37
6	SLS	1,0	10	1,11620	23,65
7	SLS	1,5	10	1,73340	36,72
8	SLS	2,0	10	1,15328	24,43
9	SLS	0,5	8	0,48393	12,81
10	SLS	1,0	8	1,41163	37,38
11	SLS	1,5	8	1,51681	40,17
12	SLS	2,0	8	0,53320	15,78
13	SLS	0,5	6	2,83200	18,61
14	SLS	1,0	6	0,74746	26,39
15	SLS	1,5	6	1,12714	39,80
16	SLS	2,0	6	0,67833	23,95
17	CTAB	0,5	14	0,46085	6,97
18	CTAB	1,0	14	0,29685	4,49
19	CTAB	1,5	14	0,63387	9,59
20	CTAB	2,0	14	0,80940	12,25
21	CTAB	0,5	10	0,02861	0,61
22	CTAB	1,0	10	0,12274	2,60
23	CTAB	1,5	10	0,39065	8,28
24	CTAB	2,0	10	0,65099	13,79
25	CTAB	0,5	8	0,10300	3,05
26	CTAB	1,0	8	0,01316	0,39
27	CTAB	1,5	8	0,19287	5,71
28	CTAB	2,0	8	0,65905	19,52
29	CTAB	0,5	6	0,03536	1,25
30	CTAB	1,0	6	0,02858	1,01
31	CTAB	1,5	6	0,50803	17,94
32	CTAB	2,0	6	0,1382	4,88

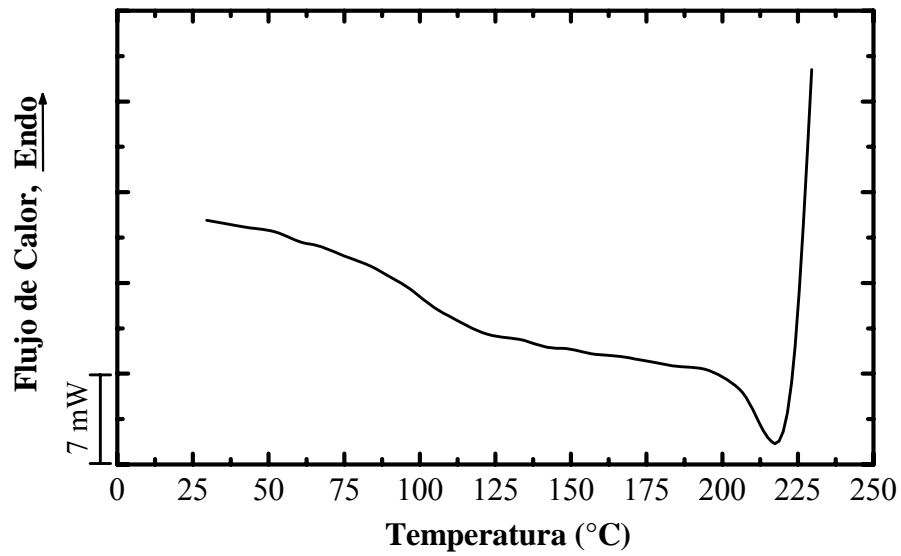


Figura 3: Termograma de una muestra de PMMA sintetizada con 0,5% de SLS y 8% de MMA

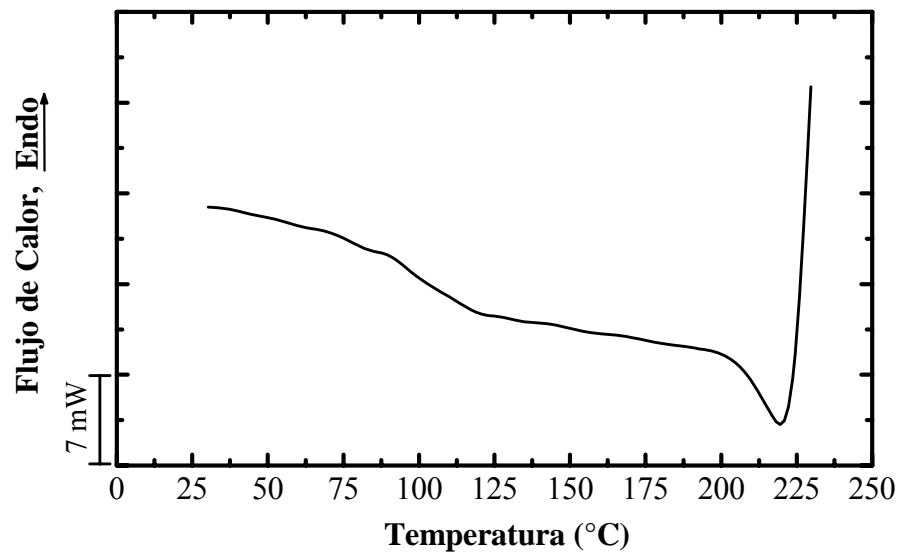


Figura 4: Termograma de una muestra de PMMA sintetizada con 0,5% de CTAB y 8% de MMA

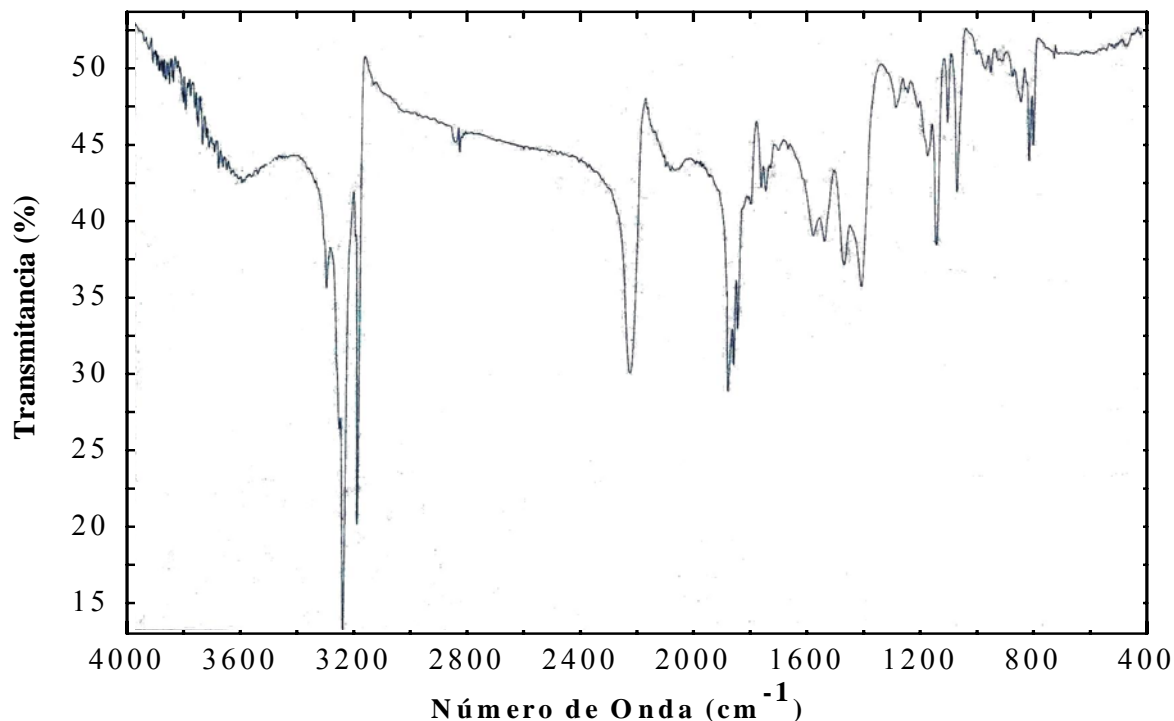


Figura 5: Espectro FTIR de PMMA sintetizado a partir de 8% v/v de MMA y 1,0% p/v de CTAB

A manera de ejemplo de la presencia de CTAB en algunas muestras del polímero; la Figura 5 representa el espectro de infrarrojo de PMMA sintetizado empleando este emulsificante, donde se aprecia la coexistencia de todas las bandas de absorción del polímero (1730, 1100, 1150, 1200 y 1300 cm^{-1}) así como también las del surfactante (entre 1400 y 1500 cm^{-1} y entre 3200-2800 cm^{-1}).

Dada la evidencia hallada por DSC e IR, a cerca de la presencia de pequeñas cantidades de surfactante en los productos de síntesis, a algunas muestras del PMMA obtenido (en presencia de SLS), se le realizaron análisis químicos para determinar el contenido de azufre y de forma indirecta, estimar la cantidad de lauril sulfato de sodio presente en el polimetilmetacrilato. En la Tabla 3 se presentan los resultados del análisis de azufre para dos muestras de PMMA preparadas con diferentes condiciones de reacción.

Se puede apreciar que a mayor concentración del surfactante en la síntesis, queda un mayor contenido de azufre en el producto, lo cual evidencia la dependencia de la presencia del surfactante en la estructura del material, con la concentración inicial del mismo.

Tabla 3: Contenido de azufre en muestras sintetizadas con SLS

Concentración MMA (% v/v)	Concentración SLS (% p/v)	Masa PMMA (g)	S (%)
14	1,5	0,027	0,21
10	0,5	0,026	0,06

Dada la estructura polar-apolar y la naturaleza anfílica que presenta este tipo de sustancia, su afinidad por sustratos tanto de naturaleza orgánica como inorgánica, facilita que sus moléculas establezcan fuertes interacciones con el polímero permaneciendo en su estructura aun después de numerosos lavados con mezclas de solventes, de distinta polaridad [15]. Sin embargo, es importante resaltar que en este caso, el contenido de azufre en el polímero no supera un 0,2%.

Análisis realizados por XPS muestran la presencia de nitrógeno en la mayoría de las muestras provenientes de la síntesis con CTAB.

En la Tabla 4 se muestra el resultado de estas pruebas para dos muestras representativas del grupo de muestras estudiadas.

Tabla 4: Contenido atómico de nitrógeno en muestras sintetizadas con CTAB

Concentración MMA (% v/v)	Concentración CTAB (% p/v)	Contenido Atómico de Nitrógeno (%)
8	1	3,52
8	2	3,46

En la Tabla 4 se observa que el contenido atómico de nitrógeno es muy similar para ambos materiales, aun con un incremento considerable en la concentración de surfactante. A pesar de que a través de los resultados de esta técnica, no puede ser cuantificada la cantidad de nitrógeno presente en el polímero, se comprueba que algunas moléculas de CTAB se quedan en la superficie del PMMA.

Sin embargo, a diferencia de las muestras de PMMA en las cuales se verificó la presencia de SLS remanente (donde a mayor concentración de surfactante, mayor cantidad de azufre en el polímero); para los casos de las síntesis realizadas con CTAB, la cantidad superficial del surfactante en el polímero pareciera no depender de la cantidad de CTAB usada para llevar a cabo la reacción. Sin embargo el resultado no es concluyente en cuanto a la cantidad total que pudiera quedar remanente dentro del polímero, ya que IR muestra evidencias en algunos casos de cantidades apreciables.

Estos resultados no son sorprendentes, ya que durante el proceso de polimerización se forman radicales libres provenientes de las moléculas de monómero, de solvente (agua) y de surfactante; y en la dinámica del proceso, tal y como ha sido observado por otros autores [16], algunas de estas especies químicas pueden enlazarse directamente a la cadena polimérica; debido a las condiciones de este método de síntesis.

Adicionalmente también es conocido el hecho de que en todos los procesos de polimerización en emulsión el surfactante es un agente contaminante común [17].

Las Tablas 5 y 6 reflejan los resultados del estudio térmico ejecutado a un grupo representativo, de las muestras de polímero obtenidas para las diferentes condiciones de síntesis. Los valores de T_g observados en los experimentos, se encuentran dentro del intervalo reportado en la literatura para

Polimetilmetacrilato (106-126)°C, valores que están asociados directamente con el peso molecular y la microestructura [17].

Para determinar las características estructurales del polimetilmetacrilato obtenido por ultrasonido de alta frecuencia, a un conjunto de muestras seleccionadas, producto de la síntesis con los dos surfactantes, se les efectuaron análisis de Resonancia magnética Nuclear de Protones (¹H RMN).

Tabla 5: Valores de T_g obtenidos a una concentración de MMA de 14%v/v

Surfactante	Concentración de Surfactante (% p/v)	T _g (°C)
SLS	0,5	117
SLS	1,0	120
SLS	1,5	116
SLS	2,0	106
CTAB	0,5	111
CTAB	1,0	120
CTAB	1,5	117
CTAB	2,0	123

Tabla 6: Valores de T_g obtenidos a una concentración de MMA de 8% v/v

Surfactante	Concentración de Surfactante (%p/v)	T _g (°C)
SLS	0,5	126
SLS	1,0	115
SLS	1,5	126
SLS	2,0	120
CTAB	0,5	120
CTAB	1,0	110
CTAB	1,5	110
CTAB	2,0	111

Un espectro de protones típico, de los registrados para el PMMA sintetizado con SLS y CTAB; se muestra en las Figuras 6a y 6b. En el espectro de la Figura 6a pueden verse tres tipos de señales importantes para el análisis: Un pico ancho y otro

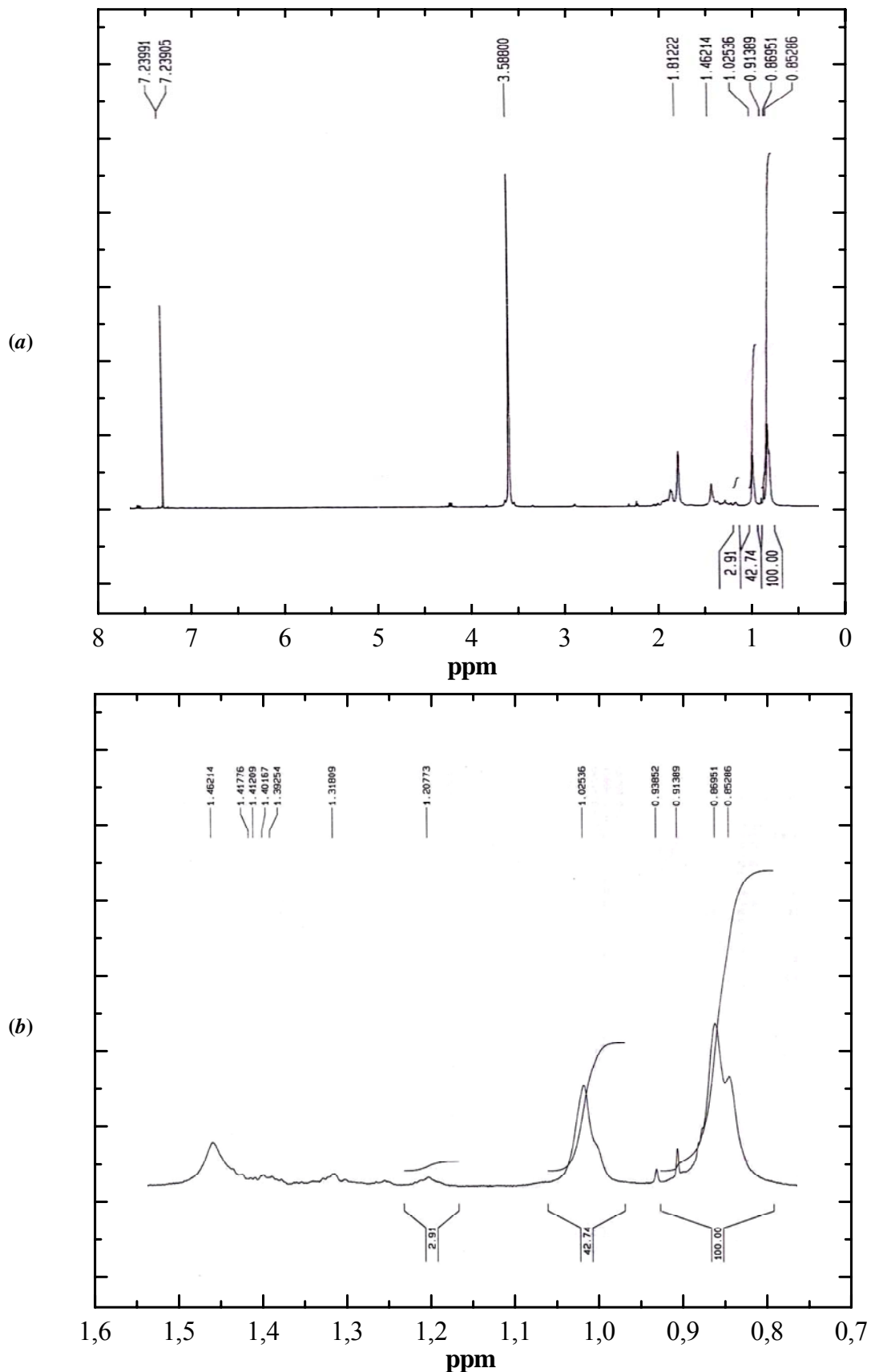


Figura 6: (a) Espectro de ¹H RMN para PMMA sintetizado a partir de 1,5% p/v de SLS y 8% v/v de MMA, (b) Ampliación del espectro en la zona correspondiente a los protones del metilo.

más estrecho ubicados en 0,85286 y 0,86951 ppm respectivamente; asignables a los protones del grupo metilo correspondientes a las formas sindiotácticas (rr) del polímero. Dos picos menos intensos ubicados en 0,91389 y 0,93852 ppm y otro en 1,02536 ppm; correspondientes a los protones del CH₃ de las formas heterotácticas (rm y mr). Una última señal más tenue ubicada en 1,20773 ppm, perteneciente a los protones metílicos de las formas isotácticas del PMMA (mm).

La Tabla 7 presenta la microtacticidad de un grupo representativo de muestras de PMMA sintetizadas bajo diferentes condiciones de reacción

En casi todos los casos, independientemente del surfactante empleado, se obtiene polímero eminentemente sindiotáctico, lo cual está en concordancia con los resultados observados por DSC, pues el rango de temperaturas de transición vítrea reportados en la literatura [17] para el PMMA es el siguiente: (105-110)°C para la forma atáctica, alrededor de 43°C para la isotáctica y 116-126 °C para la sindiotáctica.

Ha sido reportado que en la síntesis de PMMA realizadas por diversos métodos se puede obtener el polímero con un alto grado de sindiotacticidad [18-20].

Los termogramas de las Figuras 7 y 8 reflejan la

obtención de PMMA sindiotáctico a partir de algunas de las síntesis llevadas a cabo mediante ultrasonido de alta frecuencia. En estos se muestra la temperatura de transición vítrea del polimetilmetacrilato preparado en presencia de CTAB y SLS respectivamente. Por encima de 200°C, puede apreciarse claramente la fusión de las cadenas (a 239°C cuando se empleó bromuro de cetil trimetil amonio (CTEAB) y a 230°C en los casos donde se usó lauril sulfato de sodio (SLS).

Estos valores de temperatura de fusión observados en los experimentos están en concordancia con los reportados en la literatura [21].

Tabla 7: Tacticidad para el PMMA sintetizado con CTAB y SLS por ultrasonido de alta frecuencia

Surfactante	Conc. Surfac. (% p/v)	Conc. MMA (% v/v)	Tacticidad			Tg (°C)
			S	A	I	
SLS	1,5	14	69,2	29,3	1,6	122
SLS	1,5	10	69,7	30,3	2,0	116
CTAB	1,5	14	70,4	27,5	2,1	117
CTAB	1,5	10	50,6	22,1	27,3	109

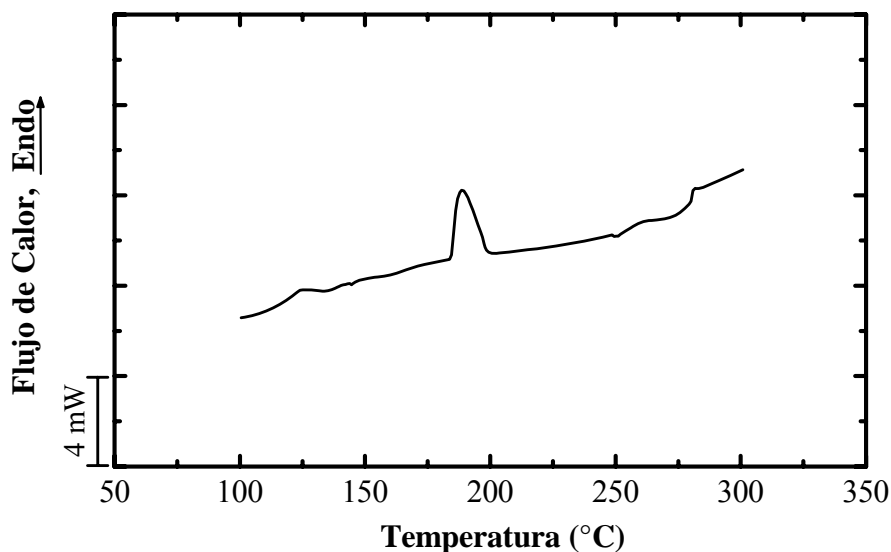


Figura 7: Termograma de DSC de PMMA sintetizado con 1,5% de CTAB y 14% de MMA

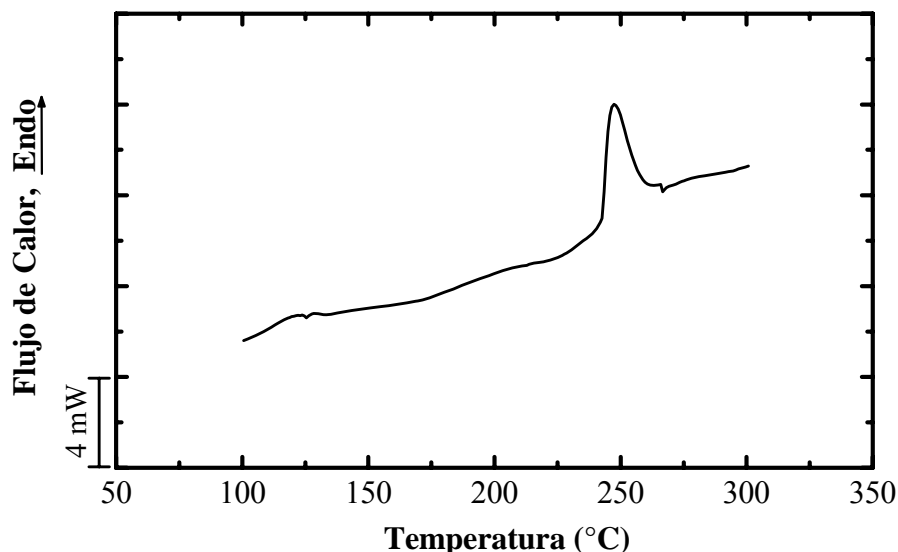


Figura 8: Termograma de DSC de PMMA sintetizado con 1,5% de SLS y 14% de MMA

La Figura 9 corresponde a las micrografías de barrido de un grupo representativo de muestras del polímero, preparadas a dos distintas concentraciones de surfactante y la misma concentración de MMA. Las Figuras 9a y 9b muestran el polímero sintetizado con el surfactante aniónico (SLS). En ambas se observan partículas esféricas con un alto grado de aglomeración.

Presentan una morfología propia de este tipo de látex, tal como ha sido reportado por diferentes autores [22,23]. El tamaño promedio de dichas partículas se ubica entre 65 y 100 nm, lo cual corresponde a una distribución bimodal. Para las dos diferentes concentraciones de surfactante mostradas se observa una situación similar.

En cuanto a las muestras sintetizadas con CTAB (Figuras 9c y 9d), para la concentración más baja de surfactante (1,0% p/v), la morfología esférica está mejor definida. A concentraciones mayores de CTAB aumenta la tendencia a la aglomeración y se observan en la micrografía muy pocas partículas esféricas. Por otro lado en presencia de este surfactante, las partículas de PMMA, superan los 100 nm, es decir, que se encuentran muy por encima del rango de tamaños de las partículas obtenidas con el SLS. A partir de estos resultados, se aprecia que el tamaño de las partículas de polímero y el grado de aglomeración de las mismas va a estar influenciado de forma directa por la concentración y el tipo de surfactante empleado.

4. CONCLUSIONES

La irradiación ultrasónica es un método sencillo de síntesis, que puede ser empleado satisfactoriamente para la obtención de PMMA. La naturaleza química y la concentración del surfactante afectan el tamaño, la morfología y la distribución de partículas; así como también su facilidad de aglomeración. Sin embargo dada su estructura anfílica el surfactante tiende a permanecer en cierta concentración la estructura del polímero; con mayor tendencia cuando se emplea el CTAB. El intervalo de temperaturas de transición vítrea observado para el material polimérico fue 105-126°C. La amplitud del mismo corrobora la obtención de PMMA altamente sindiotáctico con un considerable grado de heterotacticidad.

5. AGRADECIMIENTOS

Al FONACIT por el soporte financiero a través del proyecto G-200100900.

6. REFERENCIAS

- [1] Sandler SR, Wolf K, *Polymer Syntheses*, vol. 1, Serie: Organic Chemistry, a Series of Monographs, 2da Ed. California (EE.UU.): Academic Press Inc., 1992, p. 850
- [2] Kim I, Kim J-S, Han BH, Ha C-S, *Macromol. Res.* 2003; **11** (6): 514-517.

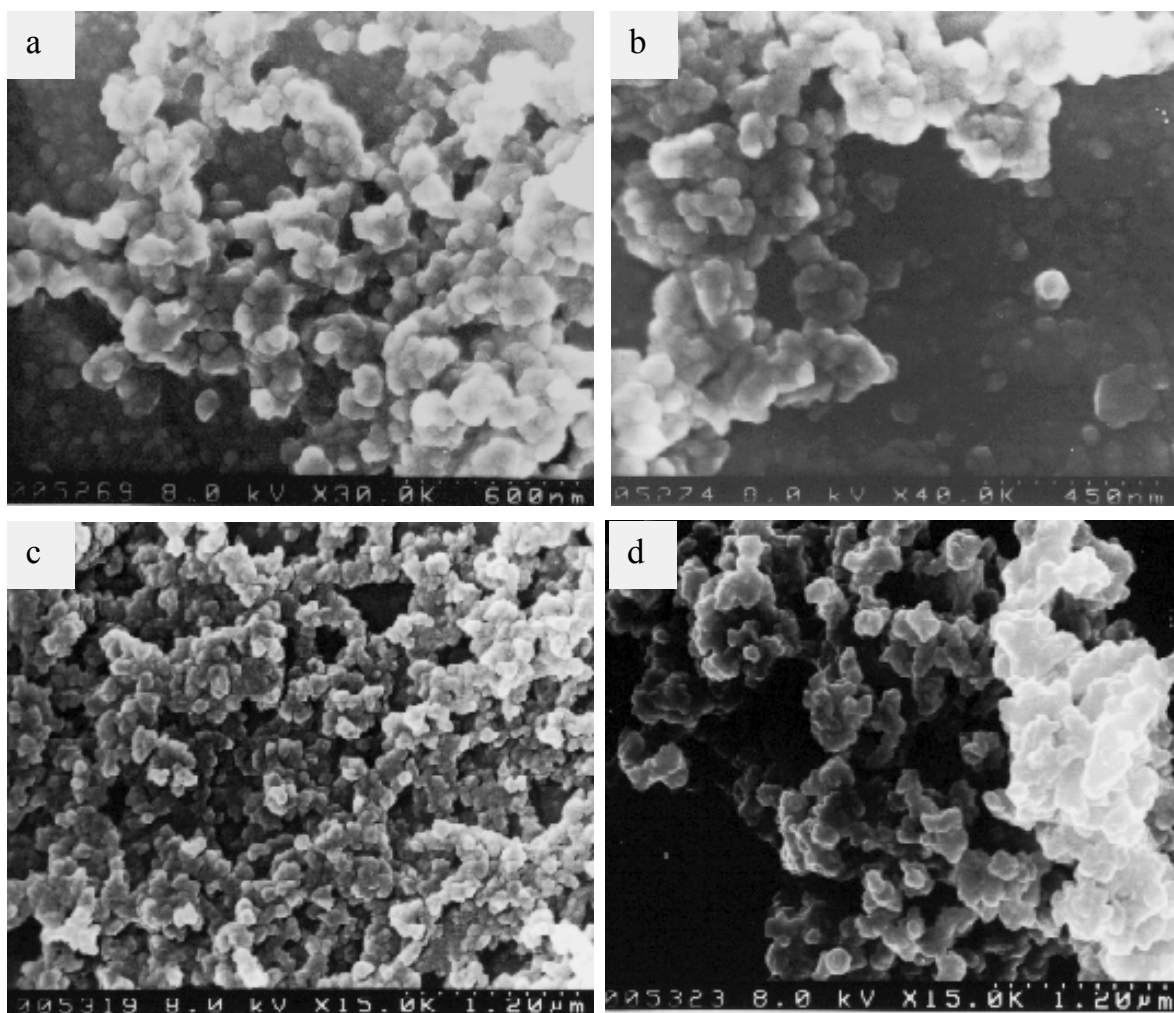


Figura 9: PMMA sintetizado a partir de (a) 1,0% de SLS y 6% de MMA, (b) 2,0% de SLS y 6% de MMA, (c) 1,0% de CTAB y 6% de MMA, y (d) 2,0% de CTAB y 6% de MMA

- [3] Hamaudini ZT, Nugay N, Nugay T, *Turk. J. Chem.* 2004; **28** (3): 387-394.
- [4] Isobe Y, Nakano T, Okamoto Y, *J. Polym Sci.-A Polym. Chem.* 2001; **39** (9): 1463-1471.
- [5] Suslick KS, Price GJ, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1999; **29**: 295-326.
- [6] Suslick KS, *Science* 1990; **247** (4949): 1439-1445.
- [7] Lepoint T, Mullie F, *Ultrason. Sonochem.* 1994; **1** (1): S13-S22.
- [8] Mason TJ, *Sonochemistry*. Serie: Oxford Chemistry Primers. New York (EE.UU.): Oxford University Press USA, 1999, p. 300.
- [9] Xia H, Wang Q, Liao Y, Xu X, Baxter SM, Slone RV, Wu S, Swift G, Westmoreland DG, *Ultrason. Sonochem.* 2002; **9** (3): 151-158.
- [10] Kruus P, Patraboy TJ, *J. Phys. Chem.* 1985; **89** (15): 3379-3384.
- [11] Price GJ, Norris DJ, West PJ, *Macromolecules* 1992; **25** (24): 6447-6454.
- [12] Liao Y, Wang Q, Xia H, Xu X, Baxter SM, Slone RV, Wu S, Swift G, Westmoreland DG, *J. Polym. Sci.-A Polym. Chem.* 2001; **39** (19): 3356-3364.
- [13] Zhang C, Wang Q, Xia H, Qiu G, *Eur. Polym. J.* 2002; **38** (9): 1769-1776.

- [14] Majhi PR, Blume A, *Langmuir* 2001; **17** (13): 3844-3851.
- [15] Heimenz PC, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 2da Ed. New York (EE.UU.): Marcel Dekker Inc., 1986, p. 545.
- [16] Bradley M, Grieser F, *J. Colloid. Interf. Sci.* 2002; **251** (1): 78-84.
- [17] Stevens MP, *Polymer Chemistry. An Introduction*, 2da Ed. New York (EE.UU.): Oxford University Press USA, 1990, p. 700.
- [18] Inoue Y, Nishioka A, Chûjô R, *Polym. J.* 1971; **2** (4): 535-540.
- [19] Hu W-Q, Sun J-Q, Pan Z-D, Wu Z-L, *J. Zhejiang Univ. Sci.* 2000; **1** (2): 157-161.
- [20] Pan Z-D, Sun J-Q, Yang S-L, *J. Zhejiang Univ. Sci.* 2000; **1** (1): 20-26.
- [21] Cowie JMC, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, 2da Ed. London (U.K.): Blackie Academic & Professional, 1997, p. 120.
- [22] Ye Q, Zhang Z, Ge X, Ni Y, Wang M, *Colloid Polym. Sci.* 2002; **280** (12), 1091-1096.
- [23] Özer F, Beşkardeş O, Pişkin E, *J. Appl. Polym. Sci.* 2000; **78** (3): 569-575.