



POLI(METACRILATO DE METILO) CON ALTO CONTENIDO SINDIOTÁCTICO OBTENIDO VIA POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN UTILIZANDO DIFERENTES TENSOACTIVOS

POLY(METHYL METHACRYLATE) WITH HIGH SYNDIOTACTIC CONTENT OBTAINED BY MICROEMULSION POLYMERIZATION USING DIFFERENT SURFACTANTS

J. Flores¹, M.A. Corona², F.J. Moscoso¹, O. Oseguera¹, R. Manríquez³,
F.A. López-Dellamary³ y E. Mendizábal^{1*}

¹Departamento de Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías. Universidad de Guadalajara. B. Marcelino García Barragán # 1451, Guadalajara, Jalisco, México. C.P. 44430.

²Departamento de Ingeniería Química, COARA - Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Carretera a Cedral Km 5+600, San José de las Trojes, Matehuala, SLP, México C.P. 78700.

³Departamento de Madera, Celulosa y Papel, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Kilómetro 15.5, Carretera Guadalajara-Nogales, Guadalajara, Jalisco, México. C. P. 45020.

Recibido 7 de Noviembre 2010; Aceptado 2 de Febrero 2011

Resumen

En este trabajo se presenta el estudio de la polimerización de MMA en microemulsión de tres componentes utilizando diferentes tensoactivos (DTAB, DTAC, SDS y AOT). Se obtuvieron látex translúcidos estables de color azul con tamaños de partícula menores a 46 nm y polímeros con masas moleculares grandes ($\geq 1 \times 10^6$ g/mol). Mediante Resonancia Magnética Nuclear protónica y carbono trece (^1H - y ^{13}C -RMN) se encontró que se obtuvo polímero con una sindiotacticidad promedio entre 72 y 78%, valor mayor que el reportado para los PMMA comerciales. Esto se debe a que el crecimiento de las cadenas se lleva a cabo en un espacio restringido por el tamaño tan pequeño de las partículas (18 a 45 nm). El obtener PMMA con un mayor grado de sindiotacticidad dió como resultado que la temperatura de transición vítrea (Tg) se haya incrementado, por lo que estos polímeros se pueden utilizar a mayor temperatura que los polímeros comerciales. La estructura y/o la carga electrostática del tensoactivo no afectaron la proporción de polímero sindiotáctico obtenido.

Palabras clave: metacrilato de metilo, sindiotáctico, polimerización en microemulsión.

Abstract

In this paper, we present the microemulsion polymerization of MMA in three components using different surfactants (DTAB, DTAC, SDS and AOT). Stable latices with particle sizes below 46 nm and polymer with high molecular weights ($\geq 1 \times 10^6$ g/mol) were obtained. ^1H and ^{13}C NMR spectra of poly(methyl methacrylate) indicate that polymer with an average syndiotactic configuration between 72 and 78% was obtained; these values are larger than those reported for commercial PMMA. These results are interpreted on the basis that due to the small size of the particles (18 to 45 nm), chain growth takes place in a confined space. As a result of the higher syndiotactic content, the glass transition temperature increased. On the grounds that Tg is increased, the polymers obtained by microemulsion polymerization can be used at higher temperature than the commercial polymers. The structure and/or the electrostatic charge of the surfactant did not affect the extent of syndiotactic configuration.

Keywords: methyl methacrylate, syndiotactic, microemulsion polymerization.

*Autor para la correspondencia. E-mail: lalomendizabal@hotmail.com

1 Introducción

La polimerización en microemulsión es un proceso con el cual se pueden producir látex con diámetro de partículas muy pequeños (< 50 nm), peso molecular grande ($\geq 1 \times 10^6$ Da) y alta velocidad de reacción (Dunn, 1988; Candau 1992; Puig 1996). La mayoría de reportes sobre polimerización en microemulsión se han enfocado en el estudio cinético (Puig, 1996, 2003; Kuo y col., 1987; Gan y col., 1994, 2003; Perez-Luna y col., 1990, Texter y col., 1991; Full y col., 1992; Escalante-Vázquez y col., 1996; López y col., 1997; Inchausti y col., 2005) y en el mecanismo de la polimerización (Guo y col., 1992; Morgan y col., 1997; Mendizabal y col., 1998, 2000; López-Serrano y col., 2008); sin embargo, se ha prestado poca atención al estudio de las estructuras de los polímeros que se obtienen mediante éste proceso de polimerización.

Algunos trabajos reportan que la sindiotacticidad del poli(metil metacrilato) (PMMA) obtenido mediante polimerización en microemulsión es mayor que cuando el polímero se obtiene mediante otros procesos, tales como son polimerización en masa, en solución y suspensión (Farina, 1988; Allcock, 1994; Pilcher y col., 1998) y emulsion (Shim, 2003). Pilcher y col., (1998) utilizando tensoactivos catiónicos (cloruro de estearil trimetil amonio, STAC, bromuro de cetil trimetil amonio, CTAB), o una mezcla de tensoactivos no iónicos (un nonilfenol polieter y polietilenglicol) obtuvieron PMMA con un contenido sindiotáctico entre 58 y 61 %; y una Tg de 125-126 °C, valor que es mayor que la Tg del PMMA comercial (105 °C) que tiene un 43 % de polímero sindiotáctico (Shim y col., 2003). Jiang y col., (2004) obtuvieron PMMA mediante polimerización en una microemulsión modificada con un contenido alto en polímero sindiotáctico (55-61%) y que presentó una Tg de alrededor de 120 °C. Otros polímeros también muestran un mayor valor de sindiotacticidad cuando se obtienen mediante polimerización en microemulsión, (Tang y col., 2005 y 2007). Se ha reportado que la microestructura de la cadena polimérica depende del antepenúltimo y del penúltimo estereocentro de la cadena creciente en la configuración del nuevo estereocentro (Moad y col., 1986) y que la presencia del tensoactivo puede influir en la forma en que se orienta la parte de la cadena en crecimiento. Ésta podría situarse en la parte

central de la partícula donde se encontraría rodeada de una mezcla de monómero/polímero o en la superficie de la partícula en contacto con el tensoactivo y tal vez con agua y monómero, lo que podría restringir la variedad de las conformaciones adoptadas por la cadena en crecimiento, lo que a su vez puede determinar la configuración de los nuevos centros quirales creados al ir creciendo la cadena, determinando así como se adiciona el monómero, dando como resultado una tacticidad diferente a la que se obtiene en una polimerización homogénea (Pilcher y col., 1998; Monteiro, 2010).

Debido a que al obtener polímeros de PMMA con un mayor grado de sindiotacticidad la temperatura de transición vítrea se incrementa, estos polímeros se pueden utilizar a mayor temperatura que los polímeros comerciales. Por lo tanto se considera necesario determinar si en la polimerización en microemulsión el tensoactivo tiene influencia sobre el grado de sindiotacticidad. En el presente trabajo, se reportan las cinéticas de polimerización, el grado de tacticidad y la temperatura de transición vítrea de PMMA obtenido mediante polimerización en microemulsión utilizando cuatro tensoactivos con diferentes características: dodecil sulfato de sodio (tensoactivo aniónico), di(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (tensoactivo aniónico de doble cola), bromuro de dodecil trimetil amonio (tensoactivo catiónico) y cloruro de dodecil trimetil amonio (tensoactivo catiónico). La tacticidad se determinó mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear protónica (^1H) y de carbono trece (^{13}C -RMN), analizando las señales de ^1H correspondientes a los protones del α -metilo y las señales de ^{13}C correspondientes al carbonilo del éster, al carbono cuaternario de la cadena y al carbono del α -metilo.

2 Metodología

2.1 Materiales y métodos

Los tensoactivos utilizados fueron bromuro de dodecil trimetil amonio (DTAB), cloruro de dodecil trimetil amonio (DTAC), dodecil sulfato de sodio (SDS) y di(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT 10.5) de Tokyo Kasei Kogyo Co. con una pureza mayor al 98 %. El metil metacrilato (MMA) se obtuvo de Sigma-Aldrich Co. con grado de pureza del 99 %; el cual antes de ser utilizado se pasó a través de una

columna empacada con resina de hidroquinona e hidroquinona metil éter (Scientific Polymer Products) para eliminar el inhibidor. El iniciador utilizado fue el diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) o V-50, de WAKO, con una pureza mayor al 99 %. Para detener las reacciones se utilizó solución acuosa de hidroquinona (Merck) 0.05 M.

2.2 Polimerización del MMA

Inicialmente se mezcló tensoactivo (DTAB, DTAC, AOT o SDS) con agua bidestilada en un reactor Auto-Lab (HEL. Inc) de 500 mL, a una temperatura de 60°C y una velocidad de agitación de 200 rpm. Para eliminar el oxígeno disuelto (debido a que éste actúa como inhibidor durante la reacción de polimerización) se burbujeó nitrógeno por 25 min. A continuación, se agregó el monómero (MMA) en una proporción de 4% en peso con respecto a la cantidad de microemulsión y se siguió burbujeando nitrógeno durante 5 min más; finalmente se adicionó el iniciador (V-50) en proporción de 1% en peso con respecto al monómero. Las relaciones en peso de los materiales utilizados en las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1. A tiempos de reacción determinados se tomaron muestras del reactor para: 1) Calcular las cinéticas de polimerización, 2) medir el tamaño de partícula, 3) determinar el peso molecular, 4) obtener la temperatura de transición vítrea y 5) determinar la tacticidad mediante RMN.

2.3 Determinación de la cinética de polimerización

La cinética de polimerización se determinó por gravimetría, las muestras obtenidas (látex) en función del tiempo se transfirieron a un vial que contenía la solución de hidroquinona y que se mantenía 5°C de los viales se tomó 1 mL para determinar el diámetro promedio de partícula y la otra parte se pesó y se congeló, y a continuación se liofilizó (LABCONCO FreeZone 4.5) para eliminar el monómero no reaccionado y el agua. Una vez eliminado el monómero residual y el agua, el residuo se pesó y el porcentaje de conversión se determinó mediante un balance de materia (considerando que en el reactor existe un mezclado

homogéneo) utilizando la Ec. (1).

$$\%X = \frac{Wt - B \left(\frac{H}{100}\right) - Wm(\%S)}{Wm(\%M)} \quad (1)$$

donde Wt es el peso final de la muestra seca, B es el volumen de la solución de hidroquinona utilizada para detener la reacción, H es el peso de hidroquinona en 100 mL, Wm es el peso de muestra, $\% S$ es el porcentaje de tensoactivo presente en la microemulsión y $\% M$ es el porcentaje en peso de monómero.

2.4 Determinación de los tamaños promedio de partícula

Para la determinación de tamaños de partícula, los látex se diluyeron en agua bidestilada. Las diluciones se realizaron tomando 1 mL del látex y agregándole de 10 a 20 mL de agua. El equipo utilizado para determinar el tamaño de partícula fue un dispersor cuasielástico de luz modelo Malver. Este equipo cuenta con un láser de He-Ne con una longitud de onda de 664 nm y de una potencia de 60 mW y un correlacionador modelo BI-9000AT de 522 canales que permite tomar mediciones cada 0.025 ns. Las celdas son rectangulares y con espesor de 1 cm y el volumen de muestra utilizado fue de aproximadamente 1 mL.

2.5 Obtención del polímero para su caracterización

El polímero se obtuvo por precipitación, añadiéndole metanol a la muestra de látex para romper la microemulsión. El precipitado resultante se lavó abundantemente con agua bidestilada a temperatura ambiente para eliminar el tensoactivo, el inhibidor y el iniciador residuales. Enseguida se sometieron los precipitados a un proceso de diálisis durante 120 h a temperatura ambiente para eliminar el tensoactivo remanente; después se secaron al aire a temperatura ambiente, para obtener el polímero puro.

2.6 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Los pesos moleculares de los polímeros se determinaron en un cromatógrafo de líquidos

Perkin Elmer LC-40, equipado con un detector de índice de refracción y de dispersión de luz multiángulo Dawn-F (Waytt Technologies). Se utilizó una columna empacada con intervalos de separación de 1×10^3 a 2×10^7 g/mol. La fase móvil fue THF con una velocidad de flujo de 1 mL/min. Las muestras se prepararon de la siguiente manera: 1) Se pesaron entre 15 y 20 mg de polímero puro y se disolvieron en 2 mL de THF, 2) las soluciones se pasaron por filtros con diámetro de poro de $0.2 \mu\text{m}$ para eliminar cualquier residuo de polímero que no haya sido disuelto y 3) se inyectaron $100 \mu\text{L}$ en el cromatógrafo.

2.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros se determinó utilizando un DSC modulado, DSC Q100 (TA Instruments). La cantidad de muestra utilizada fue entre 7 y 15 mg. Los barridos de temperatura se realizaron de 75 a 200°C y la velocidad de calentamiento se fijó a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Se reporta un promedio de tres mediciones de T_g obtenidos en un segundo barrido.

2.8 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Para determinar la tacticidad de los polímeros se utilizó la técnica de Resonancia Magnética Nuclear protónica y carbono trece (RMN- ^1H y ^{13}C). Todas las muestras fueron disueltas en cloroformo deuterado (CDCl_3) y analizadas a una frecuencia de 199.97 MHz para el caso de ^1H y 50.28 MHz para el de ^{13}C en un espectrómetro Varian Gemini 2000, de banda ancha de 200 MHz. Aunque en cierta región de los espectros de ^{13}C se pueden observar niveles de configuración de pentadas (i.e. carbonilo), los valores de tacticidad en todos los casos fueron obtenidos a nivel de triadas por mantener una concordancia con las regiones donde no es posible obtener un mayor nivel de sensibilidad. La tacticidad se determinó mediante la integración de las señales de los espectros de ^1H y ^{13}C correspondientes a cada configuración (sindiotáctica, atáctica e isotáctica) presente en cada una de las muestras. En el caso del análisis de ^{13}C , es necesario evitar el efecto nuclear de Overhauser, el cual

interfiere con el cálculo cuantitativo de las señales de interés, mediante el experimento conocido como *inverse gated decoupling*, el cual desacopla los ^1H del ^{13}C sólo durante la adquisición de datos para la obtención del espectro, suprimiendo así dicho efecto. El cálculo del porcentaje de sindiotacticidad (r) en cada polímero se realizó aplicando la siguiente Ec. (2)

$$\% \text{ Sindiotacticidad} = (r) = \frac{A_{(rr)} + \frac{1}{2}A_{(rm)}}{A_T} \times 100 \quad (2)$$

donde $A_{(rr)}$ y $A_{(rm)}$ son las áreas de las señales correspondientes a la configuración sindiotáctica y a la atáctica, respectivamente. A_T es la suma de todas las áreas que conforman la tacticidad del polímero en esa región del espectro ($A_{(rr)} + A_{(rm)} + A_{(mm)}$). (Frisch y col., 1966).

3 Resultados

Se obtuvieron látex traslucidos con coloración azul que fueron estables por varios meses. En la Fig. 1 se muestran las curvas de conversión vs tiempo para la polimerización en microemulsión del MMA para los tensoactivos utilizados (DTAB, DTAC, SDS y AOT). En la gráfica se puede observar que en todos los casos las reacciones son rápidas (conversiones alrededor del 85% a los 15 min de reacción) y se alcanzan conversiones finales altas (cercanas al 95%).

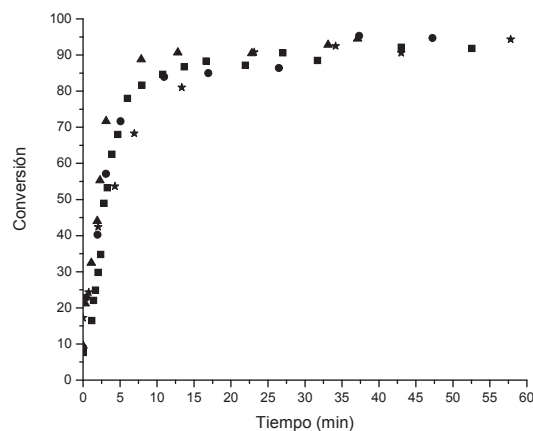


Fig. 1: Cinética de la polimerización en microemulsión del MMA como función del agente tensoactivo utilizado. (■ AOT, ●DTAB, ▲ DTAC, *SDS).

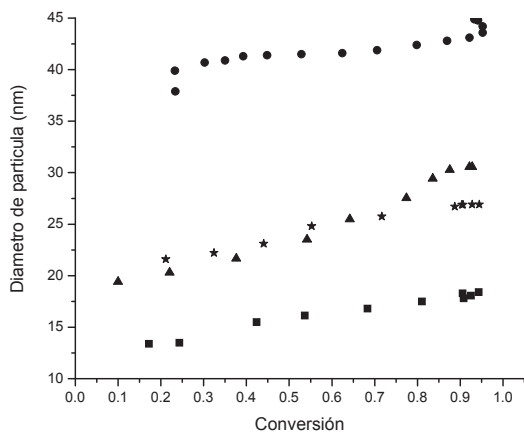


Fig. 2: Evolución del tamaño promedio de partícula con la conversión. (●AOT, ▲ DTAB, * DTAC, ■ SDS).

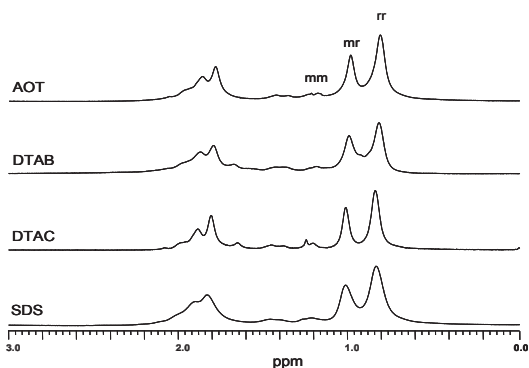


Fig. 3: Espectros de RMN-¹H del PMMA con los diferentes tensoactivos, se muestran las señales correspondientes a las triadas rr, rm y mm (sindiotáctico, atáctico y isotáctico) de la región correspondiente al α-metilo.

En la Fig. 2 se muestra el tamaño promedio de partícula en función de la conversión para cada uno de los tensoactivos utilizados. En todos

los casos se observa que el tamaño de partícula aumenta al avanzar la conversión. Al final de la reacción se obtuvieron partículas con diámetro promedio menor a 46 nm (Tabla 2). En todos los casos se obtuvieron valores de $T_g \geq 120^\circ\text{C}$ (Tabla 2), valores que son mayores que la T_g del PMMA comercial ($105\text{-}115^\circ\text{C}$) (Zhou y col., 2003). En la misma Tabla 2 se observa que se obtuvieron pesos moleculares grandes ($\geq 1000,000$ g/mol) y que el número de cadenas por partícula es pequeño. El número de cadenas de polímero por partícula (N_{cp}) se estimó con la Ec. (3)

$$N_{cp} = \frac{V_{part}}{V_{cad}} = \frac{\pi D_{part}^2 \rho_p}{6 M_n N_A} \quad (3)$$

donde V_{part} es el volumen de una partícula, V_{cad} es el volumen que ocupa una cadena de polímero, D_{part} es el diámetro de una partícula, ρ_p es la densidad del polímero en g/cm³, M_n es el peso molecular promedio en número de las cadenas de polímero y N_A es el número Avogadro.

La Fig. 3 muestra el espectro de RMN-¹H del PMMA sintetizado mediante polimerización en microemulsión utilizando los tensoactivos SDS, DTAC, DTAB and AOT. En esta figura, las señales correspondientes al grupo α-metilo del PMMA se encuentran en el campo más alto de los espectros (entre 1.5 a 0 ppm). Como se puede observar, todos los espectros mostraron el mismo patrón de señales. La tacticidad se calculó a nivel de triadas mediante la integración de las señales a 1.18 ppm, 0.98 y 0.80 ppm, que corresponden a las configuraciones isotáctica, atáctica y sindiotáctica de PMMA, respectivamente (Chújô y col., 1987.; Shim y col., 2003; Jiang y col., 2004). En general, la proporción de sindiotacticidad en las muestras obtenida por la integración de éstas señales fue de 0.52 a 0.58 (Tabla 3), lo que representa, aplicando la Ec. (2), que el porcentaje de sindiotacticidad está alrededor de 72-75% (Tabla 5).

Tabla 1. Formulaciones utilizadas en la polimerización en microemulsión.

Sistema	MMA	Tensoactivo	Agua	V-50
MMA/DTAB/Agua	16 g	19.2 g	364.8 g	0.16 g
MMA/SDS/Agua	16 g	19.2 g	364.8 g	0.16 g
MMA/AOT/Agua	16 g	3.84 g	384.0 g	0.16 g
MMA/DTAC/Agua	16 g	19.2 g	364.8 g	0.16 g

Tabla 2. Tamaños promedio de partícula, masas moleculares (Mn), temperaturas de transición vítrea (Tg), número de cadenas por partícula.

Sistema	D_{part} (nm)	Masa molecular Mn (g/mol)	Tg (°C)	Cadenas por partícula
MMA/SDS/Agua	18	1.00×10^6	125	2
MMA/DTAC/Agua	27	1.00×10^6	122	7
MMA/DTAB/Agua	31	1.02×10^6	120	11
MMA/AOT/Agua	45	1.77×10^6	123	19

Tabla 3. Valores de tacticidad de PMMA determinados por RMN-¹H

Proporción de tacticidad a nivel de triadas basada en las áreas de los protones del α -metilo del PMMA			
Muestras	rr	rm	mm
PMMA+AOT	0.55	0.35	0.11
PMMA+DTAB	0.52	0.39	0.09
PMMA+DTAC	0.58	0.33	0.09
PMMA+SDS	0.58	0.33	0.08

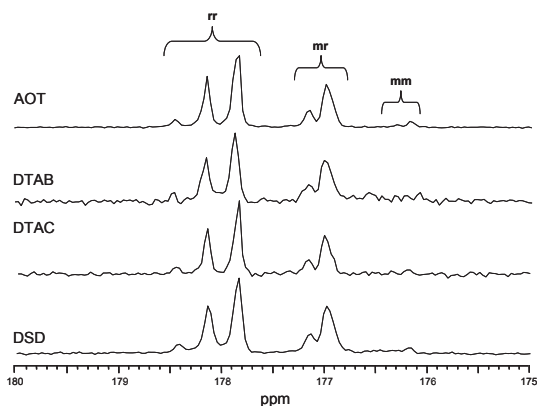


Fig. 4: Espectros de RMN-¹³C del PMMA con los diferentes tensoactivos en la zona del carboxilo del éster donde se muestran las señales correspondientes a las triadas rr, rm y mm (sindiotático, atático y isotático).

La tacticidad de las muestras de polímero también se evaluó mediante los espectros de RMN-¹³C. Para ello, los espectros se analizaron en tres regiones: la primera cubre las señales correspondientes al grupo carbonilo entre 180-175 ppm (Fig. 4), la segunda corresponde a las señales pertenecientes al carbono cuaternario entre 46-43 ppm (Fig. 5) y la tercera región que se compone

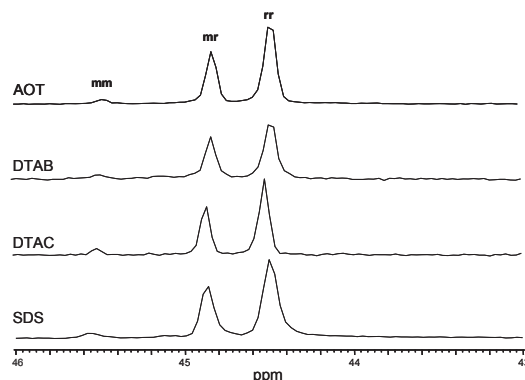


Fig. 5: Espectros de RMN-¹³C del PMMA con los diferentes tensoactivos en la zona del carbono cuaternario donde se muestran las señales correspondientes a las triadas rr, rm y mm (sindiotático, atático y isotático).

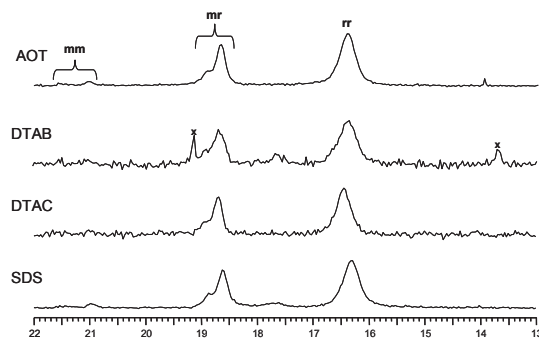


Fig. 6: Espectros de RMN-¹³C del PMMA con los diferentes tensoactivos en la zona del α -metilo donde se muestran las señales correspondientes a las triadas rr, rm y mm (sindiotático, atático y isotático).

de las señales del grupo α -metilo entre 22-13 ppm (Fig. 6). La región para el grupo metileno y el MeO no se muestra. Las áreas bajo la curva de las diferentes señales en estas regiones fueron calculadas conforme a la asignación de las señales

Tabla 4. Valores de tacticidad de PMMA determinados en las zonas correspondientes a las triadas rr, rm y mm de las señales para carbonilo, carbono cuaternario y del α -metilo del espectro de RMN- ^{13}C .

Muestras	Carbonilo			Carbono cuaternario			α -Metilo		
	rr	rm	mm	rr	rm	mm	rr	rm	mm
PMMA+AOT	0.60	0.35	0.05	0.60	0.35	0.04	0.59	0.36	0.05
PMMA+DTAB	0.59	0.35	0.06	0.56	0.38	0.06	0.59	0.35	0.06
PMMA+DTAC	0.57	0.36	0.04	0.57	0.38	0.05	0.57	0.37	0.06
PMMA+SDS	0.56	0.39	0.05	0.56	0.39	0.05	0.56	0.37	0.06

Tabla 5. Porcentajes de sindiotacticidad obtenidos mediante el análisis de RMN de ^1H y ^{13}C de las zonas correspondientes a las señales para carbonilo, carbono cuaternario y del α -metilo, aplicando la Ec. (2).

Sistema	Dpart nm	^1H α -metilo	^{13}C Carbonilo (C=O)	^{13}C Carbono cuaternario	^{13}C α -metilo	Promedio
MMA/AOT/Agua	45	72	78	78	77	76.2
MMA/DTAB/Agua	31	72	77	75	77	75.2
MMA/DTAC/Agua	27	75	77	76	76	76.0
MMA/SDS/Agua	18	75	76	76	75	75.5

en carbono trece para las triadas mm, rm y rr según ha sido reportado previamente (Ferguson *y col.*, 1987; Brar *y col.*, 2004). Los valores de áreas encontrados en las cuatro muestras y para las tres regiones analizadas mantienen una proporción de tacticidad de entre 0.04-0.08 de PMMA mm; de 0.35-0.39 de PMMA rm y de 0.56-0.60 de PMMA rr (ver Tabla 4), los cuales estos últimos representan, según la Ec. (2), un total de 75 a 78% de la configuración sindiotáctica (Tabla 5).

4 Discusión

La Fig. 1 muestra que independientemente del tensoactivo utilizado las reacciones son rápidas y que se obtienen conversiones mayores al 90%. La Fig. 2 muestra que el tamaño promedio de las partículas se incrementa con la conversión y que al final de la reacción se obtienen partículas muy pequeñas. Debido a que la concentración utilizada de AOT es menor que la de los otros tensoactivos (Tabla 2), el tamaño de partícula final en este caso es mayor (45 nm) que cuando se utilizan los otros tensoactivos, pero se encuentra en el intervalo de los tamaños de partícula obtenidos mediante polimerización en microemulsión (Gan *y col.*, 1993; Puig, 1996). Con los otros tensoactivos se obtuvieron tamaños promedio de partícula

menores a 32 nm (Tabla 2). Debido a que en la polimerización en microemulsión la terminación del crecimiento de las cadenas es principalmente por transferencia de monómero se obtuvo polímero con masas moleculares grandes. El número de cadenas poliméricas por partícula es pequeño y como es de esperarse aumenta con el tamaño de la partícula.

Las figs. 3, 4, 5 y 6 muestran que los polímeros de metacrilato de metilo obtenidos mediante polimerización en microemulsión utilizando tensoactivos con diferentes características presentan patrones similares de tacticidad (mm, mr y rr); siendo en todos los casos, la configuración sindiotáctica la que se encuentra en mayor proporción. El análisis de de las señales del carbonilo, carbono cuaternario y el de α -metilo de los espectros RMN de ^{13}C da como resultado valores de polímero sindiotáctico entre 75-78 % (Tabla 5); dado que se ha reportado que el error posible en las mediciones por RMN es de alrededor del 3 al 4% (Chûjô *y col.*, 1987), se puede considerar que estos son valores similares a los obtenidos mediante el análisis de RMN de ^1H de 72-75% (Tabla 5). Cuando se promedian los valores de sindiotacticidad obtenidos mediante las diferentes señales para cada tensoactivo (Tabla 5) el tipo de tensoactivo utilizado no parece

ser un factor importante en la obtención de polímeros con alta sindiotacticidad. La alta sindiotacticidad se puede explicar como debida al espacio restringido en el que se lleva a cabo el crecimiento de las cadenas (Pilcher *y col.*, 1988, Ming 1996), aunado a que la micro-viscosidad dentro de las partículas es mucho mayor que la que se tiene en las soluciones homogéneas, por lo que los reactantes tienen una menor movilidad (Yamashita *y col.*, 1991). En nuestro caso se obtuvieron moléculas con masa molecular igual o mayor a 1×10^6 g/mol y de 2 a 19 cadenas por partícula en partículas con un diámetro menor a 46 nm; considerando una molécula de PMMA con una masa molecular de 1×10^6 g/mol en un solvente θ o en la parte amorfa del polímero, la distancia por raíz cuadrática media entre extremos sería de 55 nm y el diámetro de la esfera que englobaría todos los segmentos en la mayoría de las conformaciones sería aún mayor (Pilcher, 1998), por lo tanto se infiere que el volumen donde crecieron las moléculas de PMMA se encontraba restringido por lo que se les obligó a las moléculas de monómero a incorporarse a las cadenas en crecimiento con un arreglo estereoquímico preferente que en este caso fue sindiotáctico; situación diferente a cuando se lleva a cabo la polimerización en masa o en solución donde no se tiene restricción con respecto al volumen en el que puede crecer una molécula polimérica. La Tabla 5 también muestra que en el rango de tamaños obtenidos el tamaño final de la partícula parece no afectar el porcentaje de sindiotacticidad. Resultados similares han sido reportados por Pilcher *y col.* (1998), en la polimerización en microemulsión utilizando 2 tensoactivos catiónicos, CTAB y DTAB, o una mezcla de tensoactivos no iónicos donde obtuvieron partículas con diámetros entre 15 y 70 nm y sindiotacticidades entre 58% y 66%, donde no se observa una relación directa entre tamaño de partícula y sindiotacticidad; Jiang *y col.* (2004) en la polimerización de MMA en microemulsión utilizando SDS y tensoactivos no iónicos como tensoactivos obtuvo partículas entre 17 y 27 nm con porcentajes de sindiotacticidad entre 55% y 61% sin una relación directa entre tamaño de partícula y sindiotacticidad; cuando utilizaron un agente de transferencia de cadena para disminuir el tamaño de las moléculas observaron que la sindiotacticidad disminuía hasta valores semejantes (47% a 50 %) a los que obtuvieron para

el PMMA sintetizado mediante polimerización en emulsión (partículas entre 105 y 137 nm) y el que presentó el PMMA comercial (48%). Aguilar *y col.* (2010) mediante polimerización en heterofase en semicontinuo utilizando SDS como tensoactivo obtuvieron PMMA con diámetros de partícula entre 23 y 32 nm y sindiotacticidad entre 54% y 59% donde tampoco se observa una relación entre tamaño de partícula y sindiotacticidad. Estos resultados indican que para tamaños menores de 70 nm, la sindiotacticidad prácticamente no se modifica al variar el tamaño de las partículas posiblemente porque el número de conformaciones gauche que puede asumir una cadena en un espacio delimitado es constante por abajo de un diámetro de partícula de alrededor de 70 nm. Todos los autores anteriormente mencionados reportaron la sindiotacticidad calculada como la división del área rr sobre el área total y no consideraron la aportación de la parte del polímero con estructura rm, por lo que obtuvieron valores más pequeños que los reportados aquí.

La Tabla 2 muestra que los polímeros sintetizados mediante polimerización en microemulsión presentan valores de Tg mayores que los reportados para PMMA comercial. Los mayores valores de Tg se relacionan con el incremento de la sindiotacticidad (Karasz *y col.*, 1968; Wunderlich *y col.*, 1999) ya que la Tg reportada para PMMA 100% sindiotáctico está entre 127 a 141°C y la de PMMA 100% isotáctico está entre 38 a 52°C.

Conclusiones

Mediante polimerización de MMA en microemulsión utilizando como tensoactivos dodecil sulfato de sodio (tensoactivo aniónico), di(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (tensoactivo aniónico de doble cola), bromuro de dodecil trimetil amonio (tensoactivo catiónico) y cloruro de dodecil trimetil amonio (tensoactivo catiónico), es posible obtener partículas con tamaños en escala de nanómetros, que contienen PMMA con masa molecular grande y con valores de sindiotacticidad mayores a los de los polímeros comerciales. La estructura o carga del tensoactivo no afecta la proporción de polímero sindiotáctico obtenido mediante polimerización en microemulsión.

El obtener PMMA con un mayor grado

de sindiotacticidad da como resultado que la temperatura de transición vítrea, T_g , se incrementa por lo que estos polímeros se pueden utilizar a mayor temperatura que los polímeros comerciales.

Referencias

- Aguilar, J., Rabelero, M., Nuño-Donlucas, S. M., Mendizábal, E., Martínez-Richa, A., López, R.G., Arellano M. y Puig J.E. (2010) Narrow size-distribution poly(methyl methacrylate) nanoparticles made by semicontinuous heterophase polymerization. *Journal Applied Polymer Science*. Published online
- Allcock, H.R., Silverberg, E.N. y Dudley, G.K. (1994). Stereocontrolled polymerization within a cyclophosphazene clathrate tunnel system. *Macromolecules* 27, 1033-1038.
- Alvarez, J., López-Serrano, F., Mendizábal, E., Flores, J., y Puig, J. E. (1998) On the modeling of microemulsion polymerization. *European Polymer Journal* 34, 411-420
- Brar, A.S., Singh, G. y Shankar, R. (2004) Structural investigation of poly(methyl methacrylate) by two-dimensional NMR. *Journal of Molecular Structure* 703, 69-81.
- Candau, F. (1992). Polymerization in microemulsion. *Polymerization in Organized Media*, (C.M. Paleos ed.), Pp. 215-282. Gordon Breach Sci., Philadelphia.
- Chûjô, R., Hatada, K., Kitamaru, R., Kitayama, T., Sato, H. y Tanaka, Y. (1987). NMR measurement of identical polymer samples by round robin method I. Reliability of chemical shift and signal intensity measurements. *Journal of Polymers* 19, 413-424.
- Dunn, A.S. (1988). *Comprehensive Polymer Science* Vol. 4, (G.C. Eastwood, A. Ledwith Y P. Sigwaalt eds.), Pp. 219-224 Pergamon Press, New York.
- Escalante-Vázquez, J.I., Rodríguez-Guadarrama, L.A., Mendizábal, E., Puig, J., López, R.G. y Katime, I. (1996). Synthesis of poly(butyl methacrylate) in three-component cationic microemulsions. *Journal of Applied Polymer Science* 62, 1313-1323.
- Farina, M. y Giuseppe, D.S. (1988). *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 12, (JI Kroschwitz, ed.), Pp. 486. John Wiley & Sons, New York.
- Ferguson, R.C. y Ovenall, D.W. (1987), High resolution NMR analysis of the stereochemistry of poly(methyl methacrylate). *Macromolecules* 20, 1245-1248.
- Frisch, H., Mallows, C.L., y Bovey, F.A. (1966). On the stereoregularity of vinyl polymer chains. *The Journal of Chemical Physics* 45, 1565-1577.
- Full, A.P., Kaler, E.W., Arellano, J. y Puig, J.E. (1996). Microemulsion polymerization of styrene: The effect of salt and structure. *Macromolecules* 29, 2764-2775.
- Gan, L.M., Chew, C.H., Lee, K.C. y Ng, S.C. (1993). Polymerization of methyl methacrylate in ternary oil-in-water microemulsions. *Polymer* 34, 3064-3069.
- Gan, L.M., Chew, C.H., Lee, K.C. y Ng, S.C. (1994). Formation of polystyrene nanoparticles in ternary cationic microemulsions. *Polymer* 35, 2659-2664.
- Gan, L.M., Chew, C.H. y Lye, I. (2003). Styrene polymerization in oil-in-water microemulsions: kinetics of polymerization. *Die Makromolekulare Chemie* 193, 1249-1260.
- Guo, J.S., Sudol, E.D., Vanderhoff, J.W. y El-Aasser, M.S. (1992). Modeling of the styrene microemulsion polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 30, 691-702.
- Inchausti, I., Sasia, P.M. y Katime, I. (2005). Copolymerization of dimethylaminoethylacrylate-methyl chloride and acrylamide in inverse emulsion. *Journal of Materials Science* 40, 4833-4838.
- Jiang, W., Yang, W., Zeng, X., y Fu, S. (2004). Structure and properties of poly(methyl methacrylate) particles prepared by a modified microemulsion polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 42, 733-741.

- Karasz, F.E. y MacKnight, W.J. (1968). The influence of stereoregularity on the glass transition temperatures of vinyl polymers. *Macromolecules* 1, 537-540.
- Kuo, P.L., Turro, N.J., Tsang, C.M., El-Aasser, M.S. y Vanderhoff, J.W. (1987). Photoinitiated polymerization of styrene in microemulsions. *Macromolecules* 20, 1216-1221
- F. López-Serrano, J. E. López-Aguilar E. Mendizábal, J. E. Puig and J. Alvarez (2008) Modeling Assessment of Microemulsion Polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 5924-5933.
- López, R.G., Treviño, M.E., Salazar, L.V., Peralta, R.P., Becerra, F., Puig, J. y Mendizábal, E. (1997). Polymerization of vinyl acetate in ternary microemulsions stabilized with hexadecyltrimethylammonium bromide. *Polymer Bulletin* 38, 411-417.
- Mendizábal, E.; Flores, J.; Puig, J. E.; López-Serrano, F.; Alvarez, J. (1998) On the modeling of microemulsion polymerization. *Journal European Polymer* 34, 411-420.
- Mendizábal, E., Flores, J., Puig, J.E., Katime I., López-Serrano F. y Alvarez J. (2000). On the modeling of microemulsion polymerization. Experimental validation. *Macromolecular Chemistry and Physics* 201, 1259-1265.
- Ming, W., Zhao, J., Lu, X., Wang, C. y Fu, S. (1996). Novel characteristics of polystyrene microspheres prepared by microemulsion polymerization. *Macromolecules* 29, 7678-7682.
- Moad, G., Soloman, D. H.; Spurling, T. H.; Johns, S. T. y Willing, R. I. (1986). Tacticity of poly(methyl methacrylate). Evidence for a penultimate group effect in free-radical polymerization. *Australian Journal of Chemistry* 39, 43-50.
- Monteiro M. J. (2010). Nanoreactors for polymerizations and organic reactions. *Macromolecules* 43, 1159-1168.
- Morgan, J. D., Lusvardi, K. M., y Kaler, E. W. (1997). Kinetics and Mechanism of Microemulsion Polymerization of Hexyl Methacrylate. *Macromolecules* 30, 1897-1905.
- O'Reilly, J.M. y Mosher, R.A. (1981). Conformational energies of stereoregular poly(methyl methacrylate) by Fourier transform infrared spectroscopy. *Macromolecules* 14, 602-608.
- Perez-Luna, V.H., Puig, J.E., Castaño, V.M., Rodríguez, B.E., Murthy, A.K. y Kaler, E.W. (1990). Styrene polymerization in three-component cationic microemulsions. *Langmuir* 6, 1040-1043.
- Pilcher, S.C. y Ford, W.T. (1998). Structures and properties of poly(methyl methacrylate) latexes formed in microemulsions. *Macromolecules* 31, 3454-3460.
- Puig, J.E. (1996). Microemulsion polymerization. *Encyclopedia of polymeric materials*, (J.C. Salomone ed.), Pp. 6, 4333. CRC Press, Boca Raton.
- Puig, J., Mendizábal, E., Delgado, S., Arellano, J. y López-Serrano, J. (2003). Cosurfactant effects on the microemulsion polymerization of styrene. *Comptes Rendus Chimie* 6, 1267-1273.
- Shim, S. E., Shin, Y., Jun, J. W., Lee, K., Jung, H. y Choe, S. (2003). Living-free-radical emulsion photopolymerization of methyl methacrylate by a surface active iniferter (suriniferter), *Macromolecules* 36, 7994-8000.
- Tang, R., Yang, W. y Wang, C. (2005). Fu S., Rich-syndiotacticity of poly(ethyl methacrylate) prepared by modified microemulsion polymerization. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 42, 291-299.
- Tang, R., Xue, Y., Yang, W., Zha, L. y Fu, S. (2007). Rich-syndiotacticity of poly(cyclohexyl methacrylate) prepared by modified microemulsion polymerization. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 44, 569-575.

- Texter J., Oppenheimer, L. y Minter, J.P. (1991). Microemulsion polymerization in the water, aerosol-OT, tetrahydrofurfuryl methacrylate system. *Polymer Bulletin* 27, 487-494.
- Wunderlich, B. y Okazaki, I. (1999). Temperature-modulated calorimetry of the frequency dependence of the glass transition of poly(ethylene terephthalate) and polystyrene. *Structure and Properties of Glassy Polymers* (M.R. Tant, A.J. Hill, eds.) Pp. 103-116. American Chemical Society.
- Yamashita, K., Chiba, M., Ishida, H. y Ohkubo, K. J. (1991) Micellar promoted photoreduction of ethylenediaminetetraacetato cobaltate(III) by 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 367-372.
- Zhou, D., Xue, G., Li, L., Chen, J. y Wang, Z. (2003). Depletion effect on partial organization of atactic polymer chain segments in microcells. *European Physical Journal E* 11, 111-115.