

ESTUDIO DE MISCIBILIDAD EN MEZCLAS DE DIFERENTES POLI(MONO-ITACONATOS DE N-ALQUILO) CON POLI(VINILPIRIDINAS)

L. G. Parada^{1)*}, C. E. Acosta¹⁾, O. Canjura¹⁾ y Issa Katime²⁾

1) Escuela de Química. Facultad de Ciencias Naturales y Matemática. Universidad de El Salvador. Final 25 Av. Norte, San Salvador, El Salvador. Correo electrónico: *luisquim@yahoo.com

2) Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular. Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias. Universidad del País Vasco. Apartado 644. Bilbao. España. Correo electrónico: gfpkaami@lg.ehu.es

RESUMEN

En este artículo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la miscibilidad en mezclas de diferentes poli(monoitaconatos de n-alquilo) [poli(monoitaconato de etilo) (PMEI), poli(monoitaconato de n-butilo) (PMBI) y poli(monoitaconato de n-hexilo) (PMHI)] con las poliaminas heterocíclicas poli(4-vinilpiridina) (P4VP) y poli(2-vinilpiridina) (P2VP) empleando la viscosimetría. La influencia que sobre el comportamiento de fases ejercen factores como el tamaño del sustituyente alquílico en el poliitaconato, la estructura de la poliamina y la composición de la mezcla han sido analizadas.

Palabras claves: Poli(mono itaconatos de n-alquilo), polivinilpiridina, miscibilidad, viscosimetría, parámetro de miscibilidad.

INTRODUCCIÓN

El mezclado de polímeros constituye una forma sencilla de obtener nuevos materiales poliméricos que puedan presentar propiedades de utilidad técnica y/o científica. El comportamiento de fases de las mezclas de polímeros puede ser estudiado por diferentes técnicas

experimentales como, por ejemplo, la calorimetría diferencial de barrido [1-5], el análisis dinamo-mecánico [3], la termo-microscopía [4] y la viscosimetría capilar [6,7].

Uno de los métodos para la determinación de miscibilidad en mezclas de polímeros, utilizando la técnica de viscosimetría de flujo capilar, fue propuesto por Sun, Wang y Feng [8]. Los parámetros de miscibilidad obtenidos por estos autores se derivan de la ecuación de Huggins [9], la cual expresa la relación existente entre la viscosidad reducida de una disolución (h_{sp}/c) con su concentración (c):

$$\frac{h_{sp}}{c} = [\eta] + K[\eta]^2 c + \dots \quad (1)$$

La ecuación (1) se aplica sólo a soluciones diluidas, donde la viscosidad reducida (h_{sp}/c) en función de la concentración nos da una recta, cuya ordenada en el origen es la viscosidad intrínseca, $[\eta]$. El parámetro K es una constante hidrodinámica denominada constante de Huggins, que depende de las interacciones que se establecen entre las moléculas vecinas de polímeros que se encuentran en disolución.

El parámetro K se origina por la superposición de contribuciones hidrodinámicas y termodinámicas [10]. Para un sistema ternario polímero A-polímero B-disolvente, tres tipos de interacciones contribuyen al valor de la constante de Huggins de la mezcla (K_m) [11]:

(1) Las interacciones hidrodinámicas de pares de moléculas K_{m1} :

$$K_{m1} = \frac{K_A [\eta]_A^2 w_A^2 + K_B [\eta]_B^2 w_B^2 + 2\sqrt{K_A K_B} [\eta]_A [\eta]_B w_A w_B}{([\eta]_A w_A + [\eta]_B w_B)^2} \quad (2)$$

donde K_A y K_B son las constantes de Huggins para los polímeros puros, $[\eta]_A$ y $[\eta]_B$ son las respectivas viscosidades intrínsecas; w_A y w_B representan la fracción en peso de cada componente.

(2) La formación de dímeros K_{m2} .

(3) Las atracciones o repulsiones intermoleculares $K_{m3} = \alpha$.

En ausencia de fuerzas de atracción considerables o a concentraciones suficientemente bajas el término K_{m2} es despreciable, por tanto:

$$K_m = K_{m_1} + K_{m_3} = \frac{K_A [\eta]_A^2 w_A^2 + K_B [\eta]_B^2 w_B^2 + 2\sqrt{K_A K_B} [\eta]_A [\eta]_B w_A w_B}{([\eta]_A w_A + [\eta]_B w_B)^2} + \alpha \quad (3)$$

Resulta evidente que si las moléculas se atraen en disolución, existirán interacciones específicas en el estado sólido y las mezclas serán miscibles. Por tanto, el valor de α puede ser utilizado como criterio de miscibilidad:

$$\alpha = K_m - \frac{K_A [\eta]_A^2 w_A^2 + K_B [\eta]_B^2 w_B^2 + 2\sqrt{K_A K_B} [\eta]_A [\eta]_B w_A w_B}{([\eta]_A w_A + [\eta]_B w_B)^2} \quad (4)$$

Para un sistema determinado, un valor positivo del parámetro α indica la existencia de miscibilidad entre los componentes de la mezcla.

En este artículo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la existencia de miscibilidad en mezclas de poli(monoitaconato de etilo) (PMEI), poli(monoitaconato de n-butilo) (PMBI) y poli(monoitaconato de n-hexilo) (PMHI) con las poliaminas heterocíclicas poli(4-vinilpiridina) (P4VP) y poli(2-vinilpiridina) (P2VP), por el método viscosimétrico.

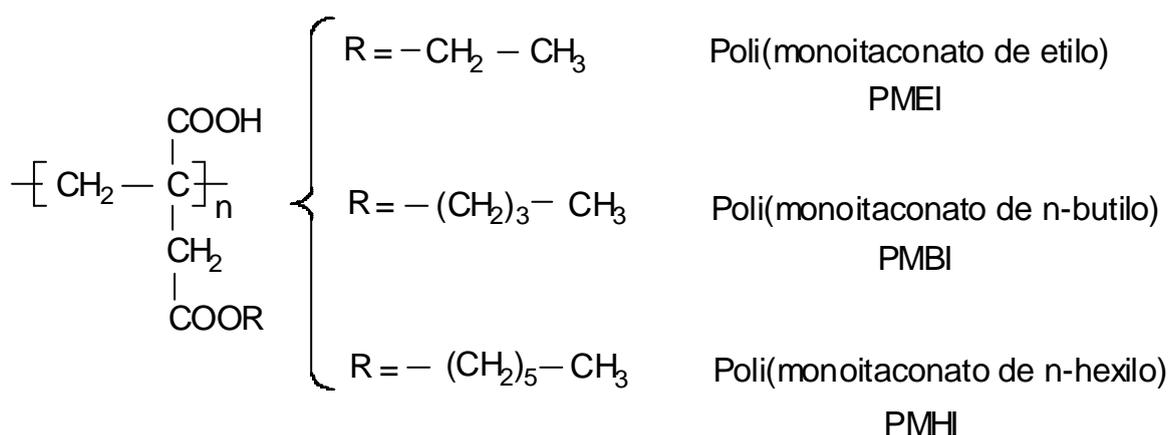


Figura 1. Estructuras químicas de los distintos poli(monoitaconatos de n-alquilo) estudiados en este trabajo.

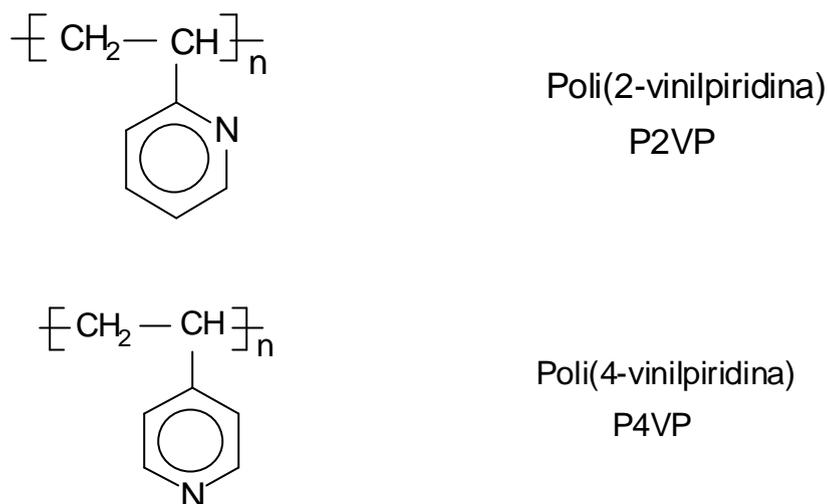


Figura 2. Unidad repetitiva de las polivinilpiridinas estudiadas en este trabajo.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales empleados. En el trabajo se han utilizado los polímeros miembros de la familia de los polimonoitaconatos de n-alkilo cuyas unidades monoméricas pueden verse en la Figura 1. Éstos se obtuvieron por polimerización radical en bloque usando α, α' -azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador, utilizando una concentración de entre 0,3 y 0,5% en peso con respecto al monómero. Las reacciones tuvieron lugar en atmósfera de nitrógeno durante dos horas, a 60°C. Los polímeros fueron purificados utilizando metanol o THF como disolventes y éter etílico o n-hexano como precipitantes, seguido de una extracción sólido-líquido con diclorometano o n-hexano en soxhlet. Los pesos moleculares promedio en peso se han determinado por difusión de luz en metanol a 25°C, usando un fotogoniodifusómetro FICA 42000 modificado equipado con un láser de He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm). Los pesos moleculares promedio en peso obtenidos de esta manera son: 227.000, 216.000 y 287.000 g/mol para PMEI, PMBI y PMHI, respectivamente.

Las polivinilpiridinas utilizadas son de origen comercial y fueron suministradas por Reilly Chemical Corporation. El producto recibido se purificó mediante disolución y precipitación repetida en el par metanol/éter etílico. El peso molecular promedio en peso es de $4,90 \times 10^4$ g/mol

para la poli(4-vinilpiridina) y de $5,00 \times 10^4$ g/mol para la poli(2-vinilpiridina), según el fabricante. En la Figura 2 se muestra la estructura de la unidad repetitiva para ambos polímeros.

Preparación de las mezclas. Las mezclas de los polímeros se prepararon por disolución de los componentes en un disolvente común, piridina. La concentración total de polímero fue $1,0 \times 10^{-2}$ g/mL en todos los casos.

Para los seis sistemas polimonoitaconato/polivinilpiridina estudiados se prepararon cinco mezclas de composiciones diferentes. Las composiciones de polivinilpiridina utilizadas son: 20, 40, 50, 60 y 80% en peso. Es importante diferenciar entre lo que es la concentración de la mezcla, que se refiere al peso total de polímero disuelto por unidad de volumen, y la composición de la mezcla, la que está relacionada con la proporción en peso de cada polímero en el sistema.

Medidas viscosimétricas. Las medidas viscosimétricas se han realizado en un viscosímetro capilar de tipo Ubbelohde, a una temperatura de 30°C , utilizando piridina como disolvente y a una concentración inicial de $1,0 \times 10^{-2}$ g/mL. Una vez establecidas las condiciones de trabajo se procedió a determinar el tiempo de caída de la disolución polimérica y, a partir de la ecuación de Poiseuille, calcular su viscosidad. Dicho procedimiento se repitió para otras cuatro soluciones con concentraciones de: $8,89 \times 10^{-3}$, $7,99 \times 10^{-3}$, $6,67 \times 10^{-3}$ y $5,71 \times 10^{-3}$ g/mL. Las soluciones se prepararon por dilución sucesiva de la solución inicial en el interior del viscosímetro.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Según Sun, Wang y Feng [8] para establecer la existencia de miscibilidad en un sistema polímero A-polímero B basta con calcular el parámetro de miscibilidad α , que mide las atracciones y repulsiones intermoleculares. Como se deduce de la ecuación (4), para calcularlo basta con conocer la constante de Huggins de mezcla (K_m), las constantes de Huggins de los polímeros puros (K_A y K_B), las viscosidades intrínsecas de los polímeros puros ($[\eta]_A$ y $[\eta]_B$) y la composición de la mezcla (las fracciones en peso de cada polímero w_A y w_B).

En las Figuras 3 y 4 se muestran las representaciones de Huggins para los polímeros puros y mezclas PMHI/P2VP y PMBI/P2VP de diferentes composiciones. Las medidas han sido realizadas usando piridina como disolvente y a una temperatura de 30°C, la concentración total inicial de polímero en todos los casos fue de $1,00 \times 10^{-2}$ g/mL. El coeficiente de correlación para estos sistemas, así como el de los que se presentarán posteriormente, en ningún caso fue menor a 0,998.

En las Tablas 1 y 2, junto con los resultados de viscosidad intrínseca y constante de Huggins para las mezclas PMBI/P2VP y PMHI/P2VP, se presentan los valores del parámetro de miscibilidad α calculado por el método de Sun, Wang y Feng ($\alpha = K_m - K_{ml}$). Con respecto a las viscosidades intrínsecas de las mezclas, se observa una disminución en los valores obtenidos a medida que la proporción de P2VP aumenta en la mezcla. Para las mezclas de composición 50% el valor de la constante de Huggins es más alto, lo que es indicativo de que en ese sistema el grado de agregación es mayor.

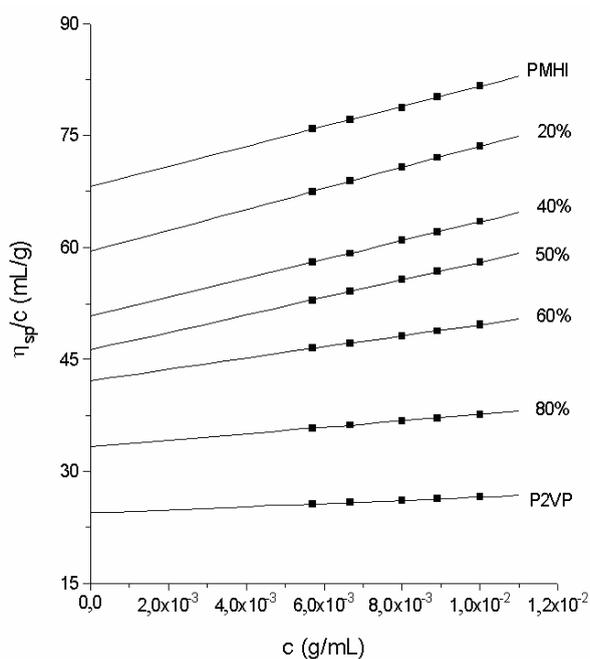


Figura 3. Representación de η_{sp}/c en función de la concentración para PMHI, P2VP y mezclas PMHI/P2VP en función del porcentaje en peso de P2VP.

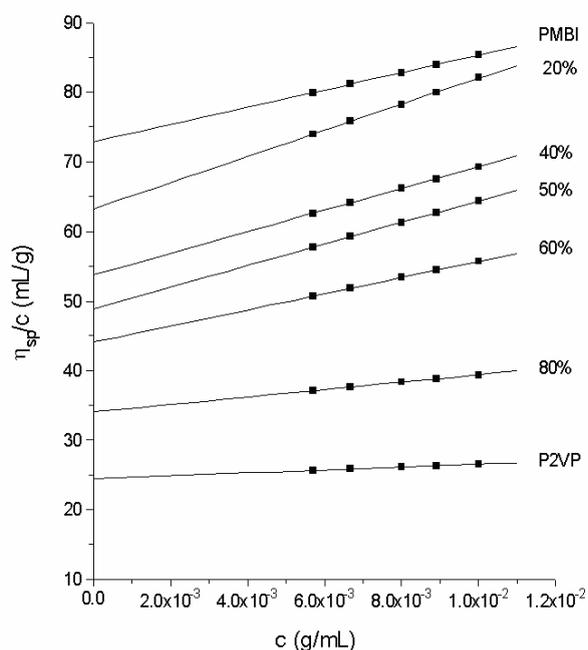


Figura 4. Representación de (h_{sp}/c) en función de la concentración para PMBI, P2VP y mezclas PMBI/P2VP en función del porcentaje en peso de P2VP.

Tabla 1. Resultados del análisis viscosimétrico y parámetros de Sun, Wang y Feng de mezclas PMBI/P2VP (piridina a 30°C).

SISTEMA	$[\eta]$ (mL/g)	$K=K_m$	K_{m1}	α
PMBI	72,8	0,24	—	—
PMBI/P2VP (20%)	63,3	0,47	0,25	+0,22
PMBI/P2VP (40%)	53,7	0,54	0,26	+0,28
PMBI/P2VP (50%)	48,9	0,65	0,27	+0,38
PMBI/P2VP (60%)	44,1	0,60	0,27	+0,33
PMBI/P2VP (80%)	34,1	0,46	0,30	+0,16
P2VP	24,5	0,35	—	—

Tabla 2. Resultados del análisis viscosimétrico y parámetros de Sun, Wang y Feng de las mezclas PMHI/P2VP (piridina a 30°C).

SISTEMA	$[\eta]$ (mL/g)	$K = K_m$	K_{m1}	α
PMHI	68,1	0,29	–	–
PMHI/P2VP (20%)	59,4	0,40	0,29	+0,11
PMHI/P2VP (40%)	50,8	0,49	0,30	+0,19
PMHI/P2VP (50%)	46,5	0,55	0,31	+0,24
PMHI/P2VP (60%)	42,2	0,42	0,31	+0,11
PMHI/P2VP (80%)	33,3	0,39	0,33	+0,06
P2VP	24,5	0,35	–	–

El parámetro de miscibilidad α es una medida de las atracciones o repulsiones intermoleculares, valores positivos indican la presencia de atracciones intermoleculares entre los constituyentes de la mezcla y, por tanto, ésta es miscible. De lo anterior se deduce que las mezclas PMHI/P2VP y PMBI/P2VP preparadas por disolución en piridina presentan atracciones intermoleculares de tipo termodinámico y son miscibles en todo el intervalo de composiciones.

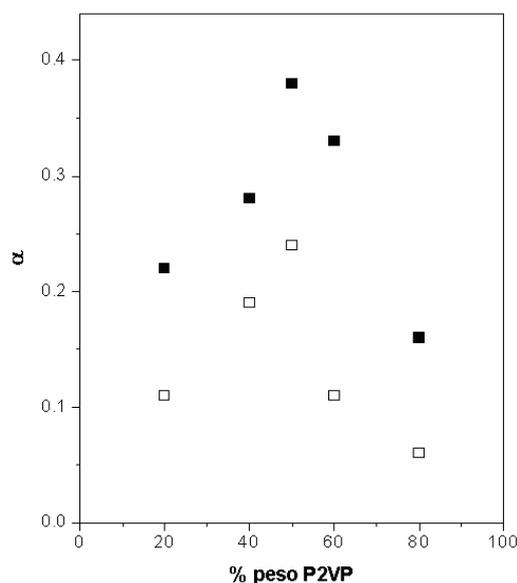


Figura 5. Parámetros de miscibilidad en función de la composición para los sistemas PMBI/P2VP (■) y PMHI/P2VP (□).

Los resultados observados para las mezclas PMHI/P2VP y PMBI/P2VP, preparadas en piridina, evidencian el efecto del tamaño del grupo alquilo de la unidad monomérica del polimonoitaconato en el comportamiento de miscibilidad de las mezclas: en todos los sistemas estudiados α es mayor en el caso de las mezclas PMBI/P2VP que en las mezclas PMHI/P2VP (Figura 5). Si la existencia de miscibilidad es atribuible a la presencia de interacciones específicas por enlace de hidrógeno que se establecen entre el grupo carboxilo de los itaconatos y el nitrógeno piridínico [12,13] (Figura 6), es de esperar que en el caso de el PMHI, dado el tamaño del grupo n-hexilo, exista un mayor impedimento estérico que disminuye el número y la intensidad de las interacciones intermoleculares.

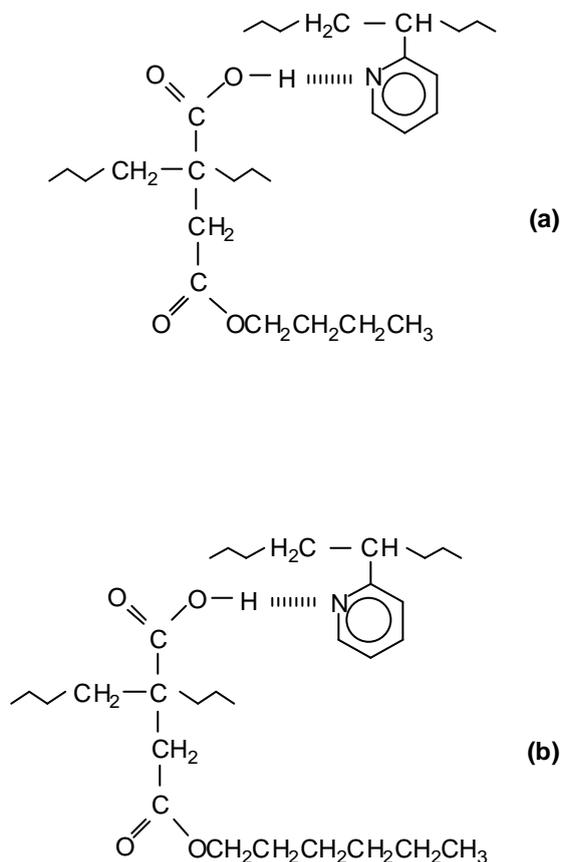


Figura 6. Esquema de las interacciones por enlace de hidrógeno existentes en las mezclas (a) PMBI/P2VP y (b) PMHI/P2VP.

Tabla 3. Resultados del análisis viscosimétrico y parámetros de Sun, Wang y Feng de mezclas PMEI/P2VP (piridina a 30°C).

SISTEMA	$[\eta]$ (mL/g)	$K = K_m$	K_{m1}	α
PMEI	38,5	0,32	–	–
PMEI/P2VP (20%)	35,7	0,60	0,32	+0,28
PMEI/P2VP (40%)	32,9	0,67	0,33	+0,34
PMEI/P2VP (50%)	31,4	0,73	0,33	+0,40
PMEI/P2VP (60%)	30,1	0,67	0,33	+0,34
PMEI/P2VP (80%)	27,3	0,50	0,34	+0,16
P2VP	24,5	0,35	–	–

Tabla 4. Resultados del análisis viscosimétrico y parámetros de Sun, Wang y Feng de mezclas PMHI/P4VP (piridina a 30°C).

SISTEMA	$[\eta]$ (mL/g)	$K = K_m$	K_{m1}	α
PMHI	68,1	0,29	–	–
PMHI/P4VP (20%)	61,9	0,45	0,29	+0,16
PMHI/P4VP (40%)	55,5	0,56	0,30	+0,26
PMHI/P4VP (50%)	52,2	0,70	0,30	+0,40
PMHI/P4VP (60%)	49,3	0,64	0,30	+0,34
PMHI/P4VP (80%)	42,7	0,52	0,30	+0,22
P4VP	36,5	0,31	–	–

Tabla 5. Resultados del análisis viscosimétrico y parámetros de Sun, Wang y Feng de mezclas PMBI/P4VP (piridina a 30°C).

SISTEMA	$[\eta]$ (mL/g)	$K = K_m$	K_{m1}	α
PMBI	72,8	0,24	–	–
PMBI/P4VP (20%)	64,8	0,52	0,25	+0,27
PMBI/P4VP (40%)	57,6	0,72	0,26	+0,46
PMBI/P4VP (50%)	54,6	0,75	0,26	+0,49
PMBI/P4VP (60%)	50,9	0,71	0,27	+0,44
PMBI/P4VP (80%)	43,5	0,67	0,29	+0,38
P4VP	36,5	0,31	–	–

En función de lo antes expuesto, cabría suponer que las interacciones entre la poli(2-vinilpiridina) y el poli(monoitaconato de etilo) son más intensas debido a que el grupo alquilo es aún más pequeño que en los casos anteriores. Este extremo ha sido demostrado experimentalmente y los resultados se presentan en la Tabla 3.

Para demostrar el efecto de la estructura de la poliamina heterocíclica sobre la intensidad de las interacciones intermoleculares, se prepararon mezclas de PMHI y PMBI con la poli(4-vinilpiridina) (P4VP). Los resultados viscosimétricos junto con los valores del parámetro de miscibilidad α se presentan en las Tablas 4 y 5. Los valores del parámetro de miscibilidad α obtenidos indican que las mezclas de PMHI y PMBI con la P4VP preparadas en piridina y analizadas a 30°C son miscibles en todo el intervalo de composiciones estudiadas.

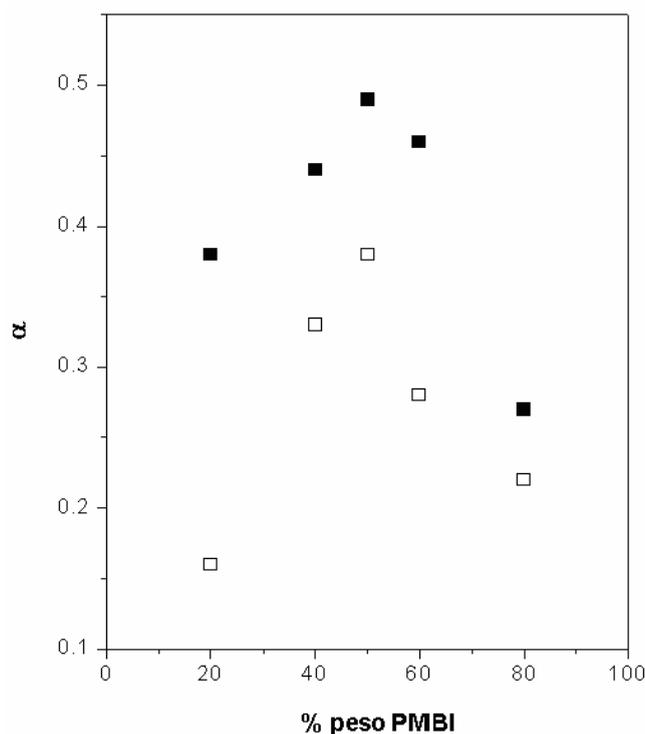


Figura 7. Parámetros de miscibilidad en función de la composición para los sistemas PMBI/P4VP (■) y PMBI/P2VP (□).

El valor del parámetro de miscibilidad α es mayor en los sistemas PMAI/P4VP que en los PMAI/P2VP en todo el intervalo de composiciones (véase la Figura 7). La evidencia experimental muestra que las atracciones intermoleculares son mayores en las mezclas PMAI/P4VP que en las PMAI/P2VP. Estos resultados son lógicos si se considera que en la P4VP el grupo amínico se encuentra en posición para, con respecto a la cadena polimérica, mientras que en la P2VP dicho grupo se encuentra en posición orto, generándose en este último caso mayores impedimentos estéricos (Figura 8).

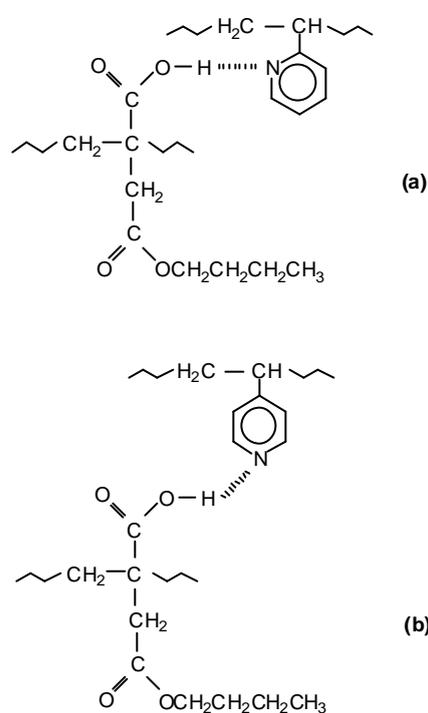


Figura 8. Esquema de las interacciones por enlace de hidrógeno existentes en las mezclas (a) PMBI/P2VP y (b) PMBI/P4VP.

CONCLUSIONES

El criterio de miscibilidad empleado demuestra que las mezclas de los poli(monoitaconatos de alquilo) con las poli(vinilpiridinas), preparadas usando piridina como disolvente y analizadas a 30°C, son miscibles en todo el intervalo de composiciones. En los

sistemas estudiados se ha puesto de manifiesto que la intensidad de las interacciones termodinámicas es más alta cuando la proporción en peso de cada componente es 50/50.

A partir de los valores del parámetro de miscibilidad α se ha demostrado la importancia del tamaño del grupo alquílico y de la estructura de las poli(vinilpiridinas) sobre el comportamiento de los sistemas estudiados: la intensidad de las interacciones polímero-polímero aumenta a medida que disminuye el impedimento estérico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Parada LG, Cesteros LC, Meaurio E, Katime I, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 2505 (1997)
- [2] Katime I, Parada LG, Meaurio E, Cesteros LC, *Polymer* **41**, 1369 (2000)
- [3] Nuño S, Cesteros, LC, Puig, JE, Katime, I, *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 663 (2001)
- [4] Cesteros LC, Isasi, JR, Katime I, *Macromolecules* **27**, 7887 (1994)
- [5] Meaurio E, Cesteros LC, Parada LG, Katime I, *Polymer J.*, **36(2)**, 84 (2004)
- [6] Parada LG, Meaurio E, Cesteros LC, Katime I, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1597 (1998)
- [7] Parada LG, Miranda R, Cesteros LC, Katime I, enviado a *Eur. Polym. J.* (2004)
- [8] Sun Z, Wang W, Feng Z, *Eur. Polym. J.*, **28**, 1259 (1992)
- [9] Huggins ML, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942)
- [10] Yamakawa H, *J. Chem. Phys.* **34**, 1360 (1961)
- [11] Cragg LH, Bigelow CC, *J. Polym. Sci.*, **16**, 177 (1955)
- [12] Velada JL, Cesteros LC, Meaurio E., Katime I, *Polymer* **36**, 2765 (1995)
- [13] Velada JL, Cesteros LC, Katime I, *Appl. Spectrosc.* **50**, 893 (1996)