

POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO MEDIADA POR TEMPO: AUMENTO DE LA VELOCIDAD DE POLIMERIZACIÓN POR VARIACIÓN DEL RÉGIMEN DE ADICIÓN DEL INICIADOR.

F. Díaz¹, S. López¹, E. Saldivar², L. Alexandrova¹, R. Vera¹

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, circuito exterior sin número, Ciudad Universitaria, delegación Coyoacán, México, D. F., C. P. 04510.

²Centro de Investigación y desarrollo GIRSA, Parque Industrial Lerma, Estado de México.

El método de polimerización en cadena por radicales libres convencional o tradicional ha sido utilizado ampliamente hasta el momento por la industria que se dedica a fabricar este tipo de materiales ya sea en masa, en solución o en emulsión para diversas aplicaciones que van desde recubrimientos (decorativos, automotrices e industriales), adhesivos, surfactantes, dispersantes, lubricantes, aditivos, polímeros de especialidad para áreas electrónicas y biomateriales (resinas de obturación dental, cementos óseos, etc.). Los materiales (homo o copolímeros) obtenidos hasta el momento por medio de esta técnica presentan tanto estructuras como pesos moleculares al azar y con polidispersidades muy altas (arriba de 2.0), además de que es difícil reproducir completamente las características obtenidas para un material entre lote y lote. Lo anterior resulta en un bajo control sobre dichos parámetros, además de materiales con pobres propiedades físico-mecánicas.

Por otra parte, la polimerización en cadena iónica (catiónica y aniónica), es considerada una verdadera polimerización viviente, debido a que todas las cadenas poliméricas se inician al mismo tiempo, lo que permite resolver todos los problemas que se tienen con la polimerización en cadena por radicales libres (control sobre la estructura y el peso molecular), pero este tipo de polimerizaciones presentan varias desventajas muy serias, entre las que se encuentran: a) requerimientos especiales de proceso (eliminación total de la humedad y del oxígeno del medio ambiente en los equipos de proceso, y temperaturas de proceso muy bajas), b) materias primas de alta pureza y supersecas, c) iniciadores muy selectivos, etc., todo lo anterior eleva considerablemente los costos de producción de estos materiales lo que hace inviable este tipo de técnicas de polimerización a nivel industrial.

En las dos últimas décadas y con el afán de encontrar una técnica alternativa con mejores perspectivas para lograr el control tanto sobre la estructura como sobre el peso molecular de los materiales poliméricos, varios científicos que trabajan en esta área se han dado a la tarea de investigar en este sentido, lo que culminó en el desarrollo de la técnica de polimerización radicalica controlada o pseudo-viviente, dicha técnica permite controlar bien los parámetros requeridos en el polímero sin las limitaciones de la polimerización iónica viviente, debido a que para esta técnica desarrollada las condiciones de proceso que se requieren son las normales (presión atmosférica, temperaturas cercanas y por arriba de la temperatura ambiente, la pureza de los reactivos no influye significativamente en el proceso, los iniciadores utilizados son los mismos utilizados para polimerización por radicales libres, la humedad y el oxígeno atmosférico no tienen ningún efecto sobre los materiales, etc.).

Existen varias técnicas para poder acceder a la polimerización radicalica controlada o pseudo-viviente, pero el principio básico mediante el cual funcionan es común para todas ellas y consiste en una serie de transformaciones reversibles que pueden ser realizadas o estimuladas por vía térmica, química o fotoquímica de ciertas especies a las que se les

denomina durmientes, en otras palabras, se trata de bajar la concentración instantánea de los radicales que han crecido, por introducción de especies durmientes, las cuales existen en equilibrio con los radicales activos. Este equilibrio dinámico no solamente minimiza la reacción de terminación bimolecular, sino que también hace que todas las especies radicáticas (activas y durmientes) se propagen con la misma velocidad, esto conduce a la obtención de cadenas poliméricas de longitud uniforme.

Las técnicas basadas en el método de activación reversible de especies durmientes son:

- Técnica Ineferters (INItiators-transFER agents-TERminatorS)
- Polimerización mediada por nitróxidos (NMP por sus siglas en inglés).
- Polimerización radicalica por transferencia atómica (ATRP por sus siglas en Inglés).
- Transferencia de cadena reversible por adición fragmentación (RAFT por sus siglas en inglés).

Sin embargo y pese a los grandes esfuerzos de investigación que se están haciendo en cada una de estas técnicas, la polimerización mediada por nitróxidos es la técnica más simple⁽¹⁾ y económica que existe, razón por la cual todavía existe gran interés en trabajar con este tipo de sistemas.

El mecanismo general de la polimerización mediada por nitróxidos ha sido bien establecido⁽²⁾ y existe un consenso general acerca de que el TEMPO es un mediador ideal para la polimerización de estireno, el cual permite obtener poliestireno de muy baja polidispersidad. La desventaja principal que presenta este proceso es que se necesitan tiempos de reacción muy largos (mayores a 50 horas) para obtener conversiones arriba del 80%, aún cuando se utilicen temperaturas de reacción altas (entre 120-130°C). Se han hecho varios intentos para encontrar caminos que conduzcan a incrementar la velocidad de polimerización sin perder el carácter controlado o pseudo-viviente de la polimerización. Se han logrado progresos mediante varias técnicas entre las cuales podemos listar: a) adición de algunos compuestos orgánicos ácidos, b) adición de sales orgánicas ácidas y c) adición de iniciadores con tiempos de vida media diferentes⁽³⁾, en los casos (a) y (b) estas compuestos reaccionan con el TEMPO disminuyendo su concentración, lo que trae consigo un aumento considerable de la velocidad de polimerización con la consiguiente perdida sobre el control de la polimerización, en el caso (c) se logra un aumento sobre la velocidad de polimerización pero también aumenta considerablemente la polidispersidad. En el presente trabajo se investigo la influencia de la adición de un exceso de AIBN variando el régimen de adición de dicho exceso de iniciador, sobre la velocidad de polimerización, así como, sobre el carácter controlado o pseudo-viviente del proceso de polimerización.

La polimerización de estireno en masa se llevo a cabo en atmósfera inerte (N₂) a 120 °C. La relación molar TEMPO/AIBN usada fue de 1.3, adicionando un exceso de 50 % del AIBN original disuelto en tolueno en cinco cargas iguales a intervalos de tiempo constante (τ), estos intervalos de tiempo fueron previamente establecidos y fueron los

siguientes ($\tau = 30, 50, 60, 75$ y 120 minutos). De esta manera, la relación molar final TEMPO/AIBN fue igual a 0.87. La conversión del monómero fue determinada gravimétricamente y el peso molecular de la muestra se midió por GPC usando como eluyente THF.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes y se pueden observar en la siguiente tabla:

TEMPO/AIBN	Regime of Addition of AIBN (τ)	Conversion, %	Mn exp (10^3)	Mn teo. (10^3)	PD
1.8	-	11	8.3	8.5	1.22
		54 (24 hrs)	39.3	41.8	1.17
1.3	-	13	9.6	10.1	1.28
		61 (24 hrs)	45.6	47.1	1.25
0.87	0	14	12.8	10.8	2.61
		32	24.4	24.7	1.97
		63 (24 hrs)	33.3	48.7	1.94
0.87	30	16	17.4	12.4	2.42
		30	26.0	23.2	2.08
		64 (24 hrs)	27.7	49.5	2.01
0.87	50	4	3.2	3.1	2.09
		36	29.5	27.8	1.59
		67	45.3	51.8	1.47
		92 (24 hrs)	52.0	71.1	1.44
0.87	60	10	11.5	7.7	1.56
		44	30.2	34.0	1.36
		66	43.4	51.0	1.27
		94 (7 hrs)	52.9	72.7	1.27
0.87	75	9	7.5	7.0	2.96
		36	20.9	27.8	2.00
		58	35.2	44.9	1.80
		84 (24 hrs)	40.0	65.0	1.75
0.87	120	17	18.0	13.1	2.07
		43	29.3	33.3	2.93
		61	28.7	47.2	2.92
		74 (24 hrs)	30.1	57.2	2.66

Como se puede observar en la anterior tabla, al variar el régimen de adición de un exceso de AIBN del 50 % de la carga original, se logra aumentar considerablemente la velocidad

de reacción (para los casos en que el tiempo de adición es de 30, 50, 60, 75 y 120 minutos) con respecto a los experimentos llevados a cabo sin la adición de un exceso de iniciador, así mismo, se observa que este aumento en la velocidad de polimerización se hace a expensas del control sobre la polimerización (debido a que aumenta la polidispersidad), excepto para el régimen de adición de 60 minutos, el cual permanece con su carácter controlado o pseudo-viviente, por lo que se puede concluir que este sistema es el que mejor trabaja.

Referencias

- [1] (a) Benoit, D; Chaplinski, V; Braslau, R; Hawker, C.J.. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3904. (b) Hawker, C.J; Bosman, A.W; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661.
- [2] (a) Georges, M.K; Veregin, R.P.N; Kzmaier, P.M; Hamer, G.K. *Macromolecules* **1993**, 26, 2987. (b) Veregin, R.P.N; Georges, M.K; Hamer, G.K; Kzmaier, P.M. *Macromolecules* **1995**, 28, 4391. (c) Saban, M.D; Georges, M.K; Veregin, R.P.N; Hamer, G.K; Kzmaier, P.M. *Macromolecules* **1995**, 28, 7032. (d) Greszta, D; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1996**, 29, 7661.
- [3] (a) Odell, P.G; Veregin, R.P.N; Michalak, L.M; Brousmiche, D; Georges, M.K. *Macromolecules* **1995**, 28, 8453. (b) Odell, P.G; Veregin, R.P.N; Michalak, L.M; Brousmiche, D; Georges, M.K. *Macromolecules* **1997**, 30, 2232.. (c) Fukuda, T; Terauchi, T; Goto, A; Tsujii, Y; Miyamoto, T. *Macromolecules* **1996**, 29, 6393. (d) Creszta, D ; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 1857. (e) Malmstrom, E; Miller, R.D; Hawker, C.J. *Tetrahedron* **1997**, 53, 15225.