

POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO EMPLEANDO DITIOESTERES COMO AGENTES RAFT

Soriano-Moro J. G.¹; Santos-Guerrero R.¹; Vivaldo-Lima E.²; Maldonado-Texttle H.¹

Centro de Investigación en Química Aplicada
Boulevard Enrique Reyna No. 14 Saltillo Coahuila

Desde la aparición del termino *Iniferter* en 1982 [1] se han desarrollado tres estrategias que imparten características vivientes a la polimerización por radicales libres convencional: *SFRP* (Stable Free Radical Polymerization,) [2], *ATRP* (Atom Transfer Radical Polymerization) [3,4] y *RAFT* (Reversible Addition Fragmentation Transfer) [5]. La estrategia común de estas técnicas es la desactivación reversiblemente del radical polimérico, esta reacción de terminación reversible o activación-desactivación reduce la concentración de radicales poliméricos en el medio de reacción y con esto, se evita que las reacciones de terminación irreversibles tengan lugar mayoritariamente.

En la polimerización RAFT la forma de iniciación corresponde a un sistema convencional de radicales libres; sin embargo, el control del crecimiento de las cadenas se efectúa al agregar un agente de transferencia reversible (CTA). Mediante esta técnica es posible obtener polímeros con baja polidispersidad [6]; así como, copolímeros a partir de una gran variedad de monómeros. Adicionalmente pueden llevarse a cabo en medio disperso (emulsión, miniemulsión, suspensión). Existiendo una alta compatibilidad entre monómeros, solventes e iniciadores. Sin embargo esta versatilidad no se alcanza sino se hace una selección adecuada del agente de transferencia y de las condiciones de reacción. En muchos casos, se observan retardación y un pobre control en peso molecular y polidispersidad, que son frecuentemente atribuidos a la inapropiada selección de agente RAFT, monómero y/o condiciones de reacción. Esto no significa que diferentes agentes RAFT necesiten ser seleccionados para cada polimerización; más bien, que el desempeño de un agente RAFT dado debe ser bueno bajo un grupo de condiciones que no necesariamente sean óptimas en todas las circunstancias.

La selección de los grupos Z y R es importante en la determinación de las velocidades de adición y fragmentación, así como en la efectividad del agente RAFT. Por lo que con la finalidad de evaluar el efecto que ejerce el grupo Z, en este trabajo se empelaron dos agentes de cadena reversibles tipo ditioester: el ditiopropianato de bencilo (PDB) y el ditiobenzoato de bencilo (BDB) en la polimerización de estireno a 60° C (Tabla 1).

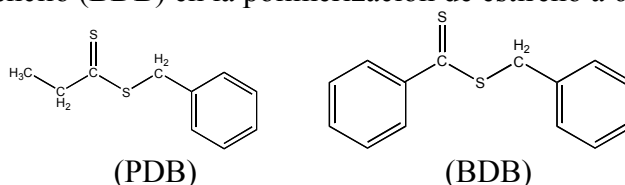


Tabla 1. Diseño experimental utilizado en la polimerización del estireno empleando BDB y PDB, T=60°C.

	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>
Moles de estireno	2.29E-01	2.28E-01
Moles de Agente RAFT	7.64E-04	3.8E-04
Moles de BPO	3.79E-04	8.1E-04

¹ Centro de Investigación en Química Aplicada CIQA Enrique Reyna y Hermosillo

² Facultad de Química Universidad Nacional Autónoma de México UNAM

En presencia del PDB los valores fueron aproximadamente 16% mejores con respecto a los obtenidos con BDB. En la Figura 1 se presenta el comportamiento del peso molecular M_n con la conversión. Los puntos experimentales correspondientes al BDB con una relación de $ATC/I = 2$ (Experimento1) se aproxima a la línea teórica descrita por:

$$M_{teorico} = \left(\frac{[M]}{[ATC]_0} \right) M + ATC \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde $[M]$ = concentración de monómero, $[ATC]_0$ = concentración inicial de agente RAFT, M = peso molecular del monómero, ATC = peso molecular del agente RAFT

El cambio de agente de transferencia (PDB) muestra una ligera desviación de dicho comportamiento. En ambos experimentos el peso molecular incrementa con la conversión, pero esto no implica una mejora en el control de la polidispersidad. Para el caso en donde la relación de ATC/I es 0.5 (Experimento 2) las curvas se desvían considerablemente del peso molecular M_n predicho por la línea teórica.

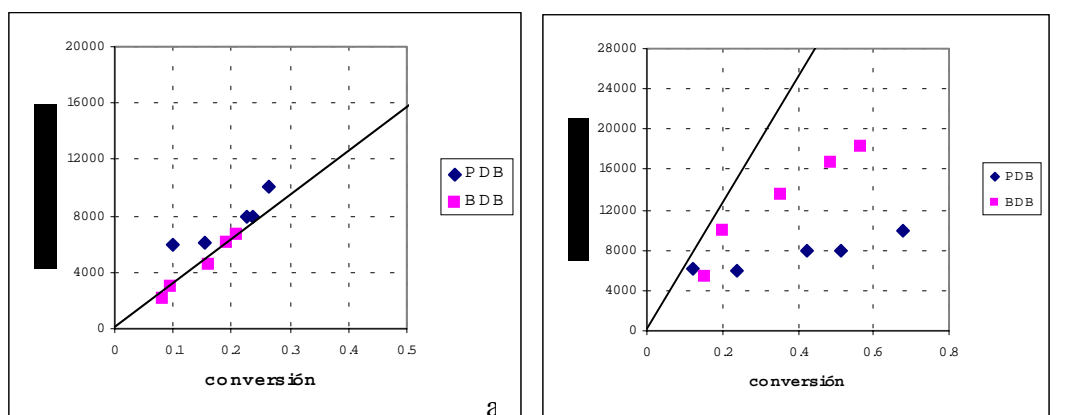


Figura 1. Peso molecular promedio en numero M_n contra conversión en la polimerización de estireno iniciada por BPO a 60° C a) Experimento 1 St:ATC:BPO 300:2:1 (b) Experimento 2 St:ATC:BPO 300:1:2

Los índices de polidispersidad (PDI) correspondientes a los polímeros presentados en la Figura 2 deben teóricamente ser del orden de 1.2 o menores si el agente de transferencia realiza su papel eficientemente. Para el caso del DDB/BPO = 2 el control de la polidispersidad se mantiene en límites muy aceptables, $1.17 < PDI < 1.25$ lo que significa que en las condiciones elegidas el BDB actúa muy eficientemente, Si las condiciones son cambiadas (BDB/BPO=0.5) el índice de polidispersidad se ve afectado seriamente (Figura 13b) y sale del rango de aceptabilidad aceptable ($PDI < 1.5$).

El caso del PDB es diferente. Si $PDB/BPO = 2$, la polidispersidad es del orden de 1.4 y si $PDB/BPO = 0.5$ el PDI cae en el rango de 1.5-1.9. Este experimento demuestra cuan importante son las condiciones de reacción y su interrelación con la naturaleza del agente de transferencia. El caso del PDB no cumple con las expectativas bajo las condiciones utilizadas.

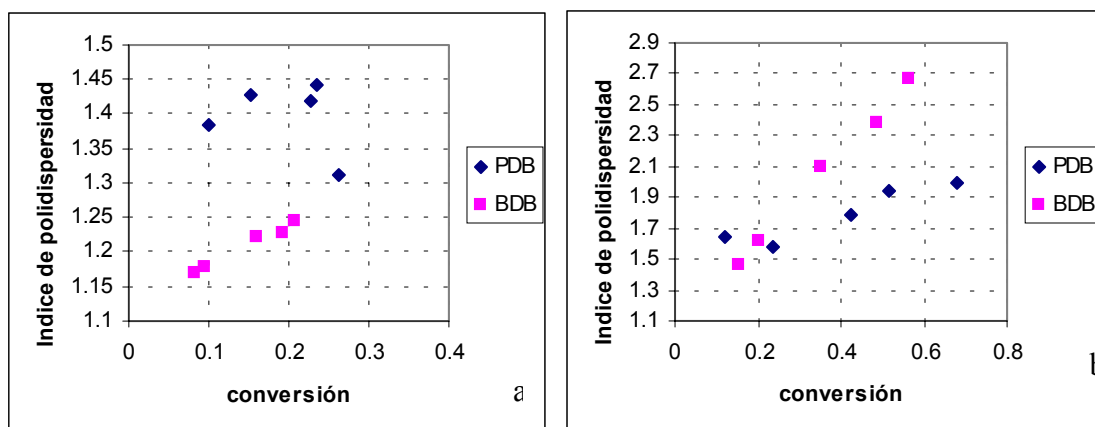


Figura 2. Índice de polidispersidad contra conversión en la polimerización de estireno iniciada por BPO a 60° C a) Experimento 1 St:ATC:BPO 300:2:1 (b) Experimento 2 St:ATC:BPO 300:1:2

La distribución del peso molecular correspondiente a estos experimentos se presenta en la Figura 3 para el caso del PDB en sus dos distintas relaciones con el iniciador. Como se observa claramente, el aumento de la concentración de iniciador incrementa la asimetría de las curvas. A medida que aumenta el tiempo de polimerización se ensancha la curva debido a la reacción de terminación bimolecular irreversible.

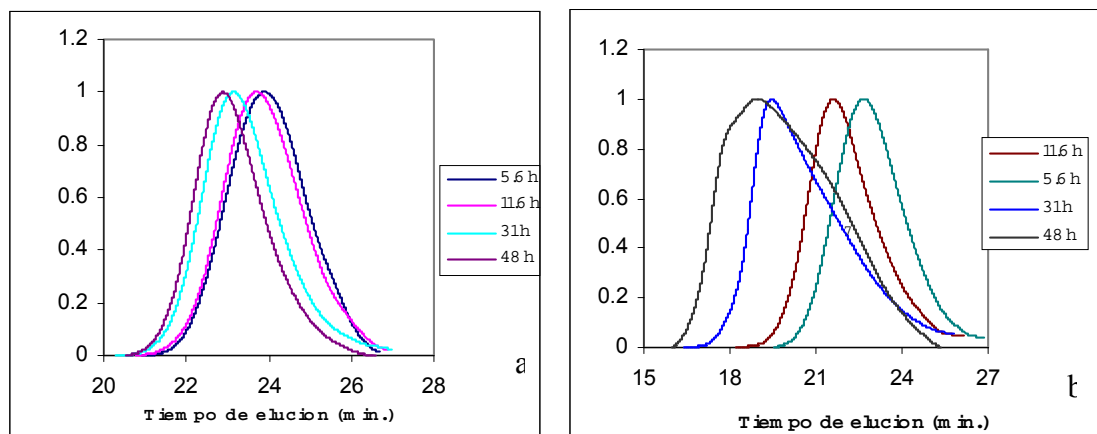


Figura 3. Distribución de pesos moleculares empleando PDB a) Experimento 1 St:ATC:BPO 300:2:1 (b) Experimento 2 St:ATC:BPO 300:1:2

Derivado de las graficas anteriores se deduce que: el sustituyente Z determina la velocidad de adición de los radicales a las especies durmientes. Cuando $Z = Et$, se observa una mejor tendencia en conversión. Sin embargo el control del peso molecular y de la polidispersidad se favorece cuando Z es un grupo fenilo.

- [1] Otsu, T.; Yoshida, M. *Makromol Chem Rapid Commun* 1982, 3, 127
- [2] Georges, M.K.; Veregin, R.P.N.; Kazmaier P.M.; Hamer G. K. *Macromolecules* 1993, 26, 2987
- [3] Wang, J.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5614
- [4] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* 1995, 28, 1721
- [5] Chiefari, J.; Chong, Y.K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Lee, T.P.; Mayadunne, R.T.A.; Meijs, G.F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. *Macromolecules* 1998 31, 16, 5559
- [6] Le, T.P.T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. *PCT Int. Appl. WO 9801478*, 1998