

SÍNTESIS DE NUEVOS COPOLÍMEROS “INJERTADOS” VÍA POLIMERIZACIÓN POR RADICÁLICA “VIVIENTE”/CONTROLADA MEDIADA POR NITRÓXIDOS

Enrique Saldivar Guerra, Grisel Ramírez, Roberto Alexander,
Bruno López Carpy

Introducción

Actualmente se han reportado diferentes rutas de polimerización para obtener copolímeros bien definidos con arquitecturas moleculares predeterminadas. Dentro de éstas técnicas se pueden mencionar las siguientes vías de polimerización: aniónica, catiónica (en ausencia de transferencia de cadena), transferencia de grupo, apertura de anillo, radicales por transferencia de átomo, metatesis por apertura de anillo y radicales vivientes entre otros. Uno de los métodos más utilizados para sintetizar copolímeros en bloque bien definidos mediante radicales libres y con un gran campo académico e industrial es el uso de nitróxidos que proporcionan radicales “vivientes”/controlados¹. A través de un mecanismo particular asemejan una polimerización “viviente” como la polimerización aniónica, pero finalmente con algunas variantes. Las polimerizaciones con especies completamente vivientes, como son el caso de las polimerizaciones aniónicas, están limitadas solamente al uso de ciertos monómeros por su alta selectividad y extrema sensibilidad a la presencia de pequeñas concentraciones de impurezas. En cambio una polimerización por radicales libres que contiene un controlador tipo nitróxido es indudablemente menos sensible a las impurezas de los monómeros y del medio de reacción y puede ser implementada con la mayoría de los monómeros vinílicos. De esta manera, en la actualidad se está buscando optimizar la síntesis de determinados (co)polímeros con la ayuda de nitróxidos para que puedan utilizarse en procesos industriales y conseguir materiales con propiedades mejoradas que no se podrían obtener con los mecanismos de síntesis convencionales. El empleo de esta técnica para la producción de elastómeros funcionalizados con grupos nitróxidos ha tenido poco impacto académico, mientras el interés industrial por materiales de este tipo que impartan mejores propiedades en comparación a sus contrapartidas convencionales se ha ido incrementando².

La hipótesis general de este trabajo se centra en el control del crecimiento de las cadenas injertadas del monómero vinílico empleando un controlador nitróxido que se encuentre anclado en cierta cantidad en las unidades monoméricas del elastómero. Al existir un crecimiento controlado y ordenado de los injertos del monómero vinílico en el hule, se espera que el material forme lamelas u otras estructuras interesantes en lugar de partículas con oclusiones que se presentan en la mayoría de los hules modificados convencionales.

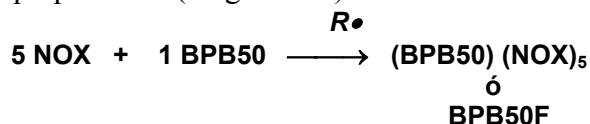
Metodología

El presente trabajo pretende como objetivo principal utilizar un controlador nitróxido para obtener un copolímero definido con una arquitectura tipo peine o estrella con injertos de un polímero duro, como es el caso del poliestireno que presenta una Tg alta. Este a su vez es unido químicamente a un “backbone” elastomérico como es el caso de un hule polibutadieno que presenta una Tg baja. La parte experimental se desarrolló en dos etapas:

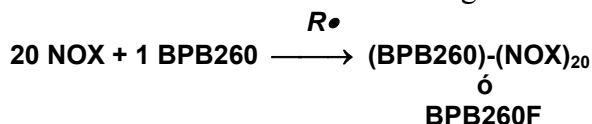
- 1) Funcionalización de hules polibutadieno de diferente peso molecular con nitróxido
 - a) Bajo peso molecular ($M_n=7000$)
 - b) Alto peso molecular ($M_n=172,000$)
- 2) Reacciones de injerto del monómero de estireno con el hule funcionalizado y sin funcionalizar.

Funcionalización de los hules.

La idea para funcionalizar el hule de bajo peso molecular fue hacer reaccionar cinco moles de nitróxido NOx con un mol de polibutadieno BPB50 de bajo peso molecular a 120°C en xileno y con un iniciador tipo peróxido (Trigonox C):



Para la funcionalización del hule BPB260 que presenta un alto peso molecular se hicieron reaccionar 20 moles de NOx por cada mol de polibutadieno (notar que esto resulta en una densidad menor de grupos nitróxido por unidad monomérica comparado al caso anterior del hule BPB50). La reacción de funcionalización es la siguiente:



Reacciones de injerto con estireno para los diferentes hules polibutadienos.

Las reacciones de injerto de los hules polibutadienos con y sin funcionalizar (como controles o blancos) se llevaron a cabo por un proceso de polimerización en masa haciendo únicamente una mezcla con 10% de hule y 90% de monómero sin introducir algún otro reactivo adicional. La mezcla se vertió en frascos viales que tienen una capacidad de 20 mL, la adición fue de una manera equitativa con aproximadamente 8 gramos de mezcla en cada uno. Los viales fueron sellados y después inertizados burbujeando nitrógeno de alta pureza durante 1 minuto. Finalmente los viales se colocaron en el baño de temperatura del equipo Head Space estabilizado a una temperatura de 125°C y que se mantuvo a lo largo de toda la reacción durante 8 horas (480 min). Para llevar a cabo el seguimiento de la cinética de la polimerización, a determinados tiempos de reacción se retiraron los viales correspondientes y se detuvo la cinética enfriando el vial en un baño de hielo. Se evitó el uso de una solución de hidroquinona (que generalmente se emplea para detener la reacción de polimerización) debido a que es difícil de disolver por la alta viscosidad que presentan las muestras.

Resultados

En base a los resultados obtenidos por espectroscopia infrarroja se pudo determinar que la funcionalización de los hules polibutadienos con los radicales nitróxido tiene un rendimiento que oscila alrededor del 40%. Estos valores fueron obtenidos por una metodología cuantitativa elaborada especialmente para el equipo de infrarrojo donde existe una disminución de las áreas de las bandas correspondientes a los grupos cis-1,4, trans-1,4 y vinilo-1,2 del polibutadieno. Posterior a su purificación, la funcionalización del hule ocasionó cambios en su coloración (de incoloro a color rojo), prueba cualitativa de la presencia del nitróxido unido químicamente a este material.

En la etapa de funcionalización del polibutadieno no se pudo evitar un efecto mínimo de entrecruzamiento. De acuerdo a los resultados de las distribuciones de pesos moleculares antes y después del proceso, existe un incremento de la polidispersidad de más del doble (1.14 a 2.9) y del peso molecular (Mn de 7,000 a 13,000), pero de alguna manera resultó adecuado para llevar a cabo las reacciones de injerto y formar los peines en este polímero.

Se evaluaron las reacciones de injerto empleando los hules funcionalizados y sus testigos (hules sin funcionalizar) monitoreando las distribuciones de los pesos moleculares por GPC durante el transcurso de la polimerización. En este proceso de injerto no se empleó un iniciador como tal, sino únicamente la iniciación térmica del monómero de estireno que a través de reacciones entre el mismo produce radicales libres así como la generación de radicales en la cadena de hule por la ruptura de los enlaces carbono – oxígeno entre la cadena de hule y los grupos nitróxido colgantes, en el caso de hules funcionalizados. Los resultados muestran la desaparición gradual de la curva de distribución original del polibutadieno conforme avanza la reacción para el caso de los hules funcionalizados (ver Figura 1) y una distribución estacionaria para las reacciones de hule sin funcionalizar (ver Figura 2). Esto indica aparentemente que el nitróxido unido químicamente al polibutadieno en forma de alcoxiamina favorece en primera instancia el injerto del estireno. Sin embargo, las curvas cinéticas de $\ln[1/(1-x)]$ en función del tiempo son iguales para ambas reacciones lo cual indica que la velocidad de polimerización es independiente de la concentración del aducto o alcoxiamina y es igual a la velocidad de polimerización vía radicales libres tradicional (ver Figura 3). Este fenómeno lo propone Fukuda et. al.³ en una de sus publicaciones donde la velocidad de polimerización no depende de la concentración del nitróxido en medios poco viscosos.

En este estudio los efectos difusivos juegan un papel importante en la cinética de las reacciones de injerto. Cuando se emplea un hule funcionalizado con mayor viscosidad en solución, caso del hule BPB260F, se observa claramente un incremento en la reacción de polimerización debido probablemente a efectos difusionales. Otra posibilidad para explicar este fenómeno es la presencia de una reacción de “mejoramiento de la velocidad de reacción” (rate enhancement) como lo describen Boutevin et al.⁴ y Bonilla et al.⁵ (ver Figura 4). Es posible incrementar las velocidades de polimerización con grupos controladores siempre y cuando sea importante el papel de la reacción de “mejoramiento” en la iniciación térmica del estireno o cuando la alcoxiamina utilizada sea muy efectiva, como se ha demostrado recientemente⁶.

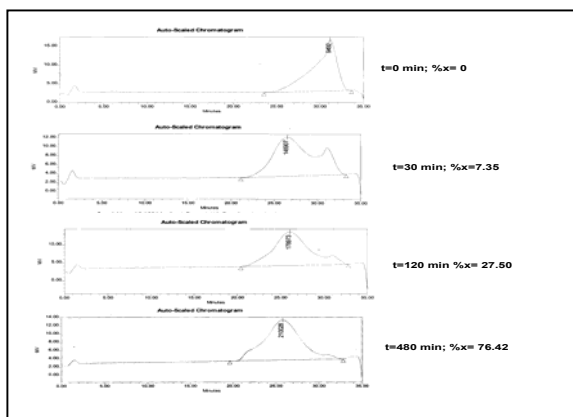


Figura 1. GPC de intermediarios durante el proceso de injerto de estireno en hule funcionalizado con nitróxido.

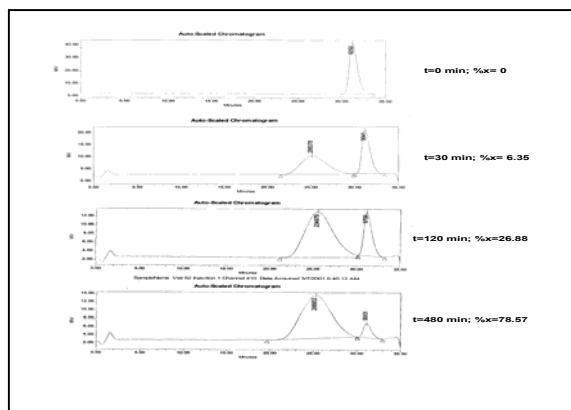


Figura 2. GPC de intermediarios durante el proceso de injerto de estireno en hule sin funcionalizar con nitróxido.

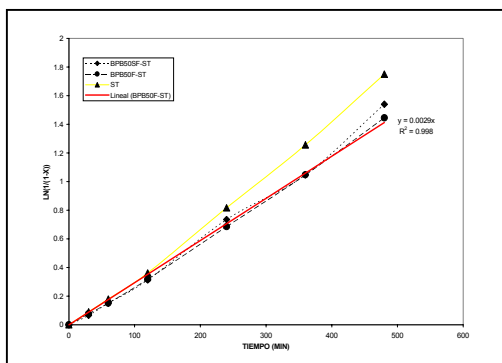


Figura 3. Cinética de injerto de hules BPB50 con estireno.

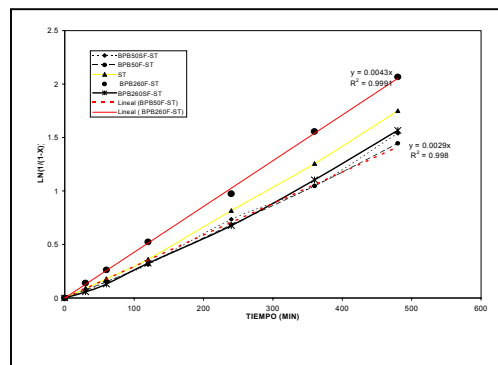


Figura 4. Cinética de injerto de hules BPB260 con estireno.

Conclusiones

La eficiencia de funcionalización de los grupos nitróxidos en los hules polibutadieno de alto y bajo peso molecular oscila alrededor del 40%. Sin embargo, hay evidencia de probables reacciones de entrecruzamiento durante el proceso de funcionalización para estos hules debido al incremento en su polidispersidad de 1.14 a 2.9 y peso molecular de 7,000 a 13,000 como ejemplo para el caso del hule de bajo peso molecular. Las distribuciones de pesos moleculares en los injertos de estireno con los hules funcionalizados demuestran la desaparición gradual de la curva de distribución original del butadieno, en cambio para las reacciones de hule sin funcionalizar se observa una distribución estacionaria. Esto indica que en el caso de los hules funcionalizados con nitróxidos, el monómero de estireno se está incorporando químicamente al polibutadieno a través de injertos. Caso que no llega a suceder con el polibutadieno sin funcionalizar con grupos nitróxidos, en donde se van formando dominios de poliestireno sin injertarse en el hule.

Por otro lado, la cinética de polimerización de injerto para este tipo de materiales presenta un comportamiento diferente de acuerdo al tipo de hule utilizado. Para el caso del hule de bajo peso molecular, la cinética de injerto es igual a la velocidad de polimerización vía radicales libres tradicional del estireno, lo cual ya está referenciado en otras publicaciones³. Sin embargo, para el hule de alto peso molecular que contiene agentes acoplantes, la cinética de injerto es mayor a la del estireno por sí solo. Esto se explica por la presencia de una reacción de “mejoramiento” en donde se incrementan las velocidades de polimerización con los grupos controladores o en la iniciación térmica del estireno como se ha descrito recientemente^{4,5,6}.

Todos estos parámetros estudiados se orientan hacia el diseño de nuevos materiales estirénicos modificados con propiedades específicas. El nivel y tamaño de los injertos deberá impartirle diferentes características al material, es por eso que el empleo de una técnica de polimerización capaz de controlar la microestructura, como en este caso es la química de nitróxidos, es de suma importancia para los sectores académicos e industriales.

¹ M.K. Georges, R. P. Veregin, P.M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process*, *Macromolecules*, 26, p. 2987, 1993.

² United States Patent No. 5,721,320, 24 Feb. 1998, D. B. Priddy, I.Q. Li, *In Situ Block Copolymer Formation During Polymerization Of a Vinyl Aromatic Monomer*, asignada a The Dow Chemical Company, Midland, Mich.

³ T. Fukuda, A. Goto, K. Ohno, *Mechanisms and kinetics of living radical polymerizations*, *Macromol. Rapid Commun.*, 21, p. 151, 2000.

⁴ B. Boutevin, D. Bertin, *Controlled free radical polymerization of styrene in the presence of nitroxide radicals. I. Thermal initiation*, *Eur. Polym. J.*, 35, p.815, 1999.

⁵ J. Bonilla, E. Saldivar, A. Flores-Tlacuahuac, E. Vivaldo-Lima, R. Pfaender, F. Tiscareño-Lechuga, Detailed modeling, simulation and parameter estimation of nitroxide mediated living free radical polymerization of styrene, *Polym. React. Eng.*, Vol. 10, No. 4, p. 227, 2002.

⁶ Schulte, T.; Knoop, C. A.; Studer, A. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, Vol. 42, 3342-3351, 2004