

Síntesis de poliestireno en miniemulsión con agente de transferencia RAFT

I. Rodríguez¹, C.A. Hernández¹, F. Paraguay¹, R. Guerrero², H. Maldonado², E.A. Zaragoza¹

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. A. Chihuahua, Chihuahua.

E-mail: armando.zaragoza@cimav.edu.mx

²Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo Coahuila., México

Introducción

La polimerización por radicales libres es el proceso más ampliamente utilizado para la síntesis de polímeros, es rápida, sencilla y se pueden polimerizar gran cantidad de monómeros. Sin embargo, tiene un control muy pobre sobre su funcionalidad y la polidispersidad. Por esta causa, se ha buscado obtener por nuevos métodos radicálicos un control sobre ambos parámetros. Hasta el momento, la polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP) y la polimerización radicálica mediada por nitróxidos (NMRP), han sido las más exitosas. Además en años recientes, se ha dado un crecimiento importante de la polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación (RAFT), la cual consiste en el uso de agentes de transferencia de cadena, que se adicionan secuencialmente a la cadena polimérica convirtiéndola en una cadena durmiente, para luego fragmentarse y darle un carácter viviente al radical fragmentado. Las bondades del RAFT son amplias ya que no necesita catalizadores, tiene la habilidad de controlar el peso molecular y la polidispersidad, se pueden preparar copolímeros en bloques y polímeros de arquitecturas complejas [1], así como también puede llevarse a cabo en intervalos de temperatura moderados y en medio acuoso, por lo que es una técnica muy atractiva para aplicaciones industriales.

Parte Experimental

Materiales

Los reactivos utilizados durante el proceso de experimentación fueron los siguientes: estireno (Aldrich Co.) destilado a presión reducida previo a la polimerización; 2,2'azobisisobutironitrilo (AIBN) (Aldrich Co.) recrystalizado de metanol y persulfato de potasio (KPS) (Aldrich Co.) recrystalizado a partir de agua y metanol; hexadecano (Aldrich Co.), hidroquinona (Fisher Scientific) y dodecil sulfato de sodio (SDS) (Aldrich Co) se utilizaron como se recibieron. Como disolventes se utilizaron: alcohol etílico (Faga Lab.), metanol (Fisher Scientific), tetrahidrofurano (Aldrich Co.) y agua desionizada grado tridestilada. Se utilizó un agente de transferencia RAFT sintetizado en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)

Polimerización en miniemulsión

Las polimerizaciones en miniemulsión se realizaron en un matraz de tres bocas fondo redondo de 250 mL, provisto de agitación mecánica y aditamentos para enfriamiento, calentamiento y burbujeo de nitrógeno. Las pruebas se realizaron a una temperatura de 70 °C manteniendo una velocidad de agitación de 400 rpm. Los sistemas de polimerización consistieron de: 70 g de agua (80 g si el iniciador es soluble en el monómero) y una solución formada por 20 g de estireno, 0.382 g de SDS (8.59 mmolL^{-1}), 0.836 g de hidrófobo (también el iniciador si es soluble en el monómero) y el agente RAFT, cuya concentración se varió durante el desarrollo experimental. Se sonificó el sistema durante 45

min y se burbujeó con nitrógeno por 15 min. Finalmente, para iniciar la polimerización con el iniciador soluble en agua se adicionó una solución que contenía un 1% en peso de iniciador respecto al peso del monómero, con el agua restante (10 mL).

Resultados y discusión

En la Tabla I se puede observar que con el incremento en la concentración del agente RAFT la velocidad de polimerización máxima (R_{pmax}) disminuyó, independientemente del tipo de iniciador utilizado (AIBN ó KPS). Además, la conversión final luego de 9 horas de polimerización, también disminuyó con el incremento en la concentración del RAFT, Figura 1. Estos resultados indican, aparentemente, que las cadenas permanecen en estado durmiente por largos períodos, de manera que al incrementar la concentración del RAFT también incrementa la concentración global de cadenas durmientes incrementando progresivamente, como consecuencia, el avance de la polimerización.

En polimerizaciones en miniemulsión reportadas utilizando un iniciador hidrosoluble (KPS) y otro soluble en el monómero (AIBN), se han obtenido conversiones más bajas con KPS que con AIBN, se ha argumentado que al utilizar AIBN la iniciación en la fase orgánica suprime la formación secundaria de partículas y de esta forma la posibilidad de problemas de transporte del agente RAFT hacia las nuevas partículas [2].

Tabla I. Polimerización en miniemulsión con agente de transferencia RAFT

Iniciador	Monómero	Surfactante	Hidrófobo	Agente de Transferencia		Conversión %	R_{pmax} (Mol/L min)
AIBN	St	SDS	HD	R_w	200 mg	85	0.00652
AIBN	St	SDS	HD	R_w	250 mg	67	0.00450
AIBN	St	SDS	HD	R_w	400 mg	42	0.00216
AIBN	St	SDS	HD	R_w	800 mg	10	-----
KPS	St	SDS	HD	R_w	100 mg	88	0.00726
KPS	St	SDS	HD	R_w	200 mg	65	0.00668
KPS	St	SDS	HD	R_w	400 mg	10	0.00098

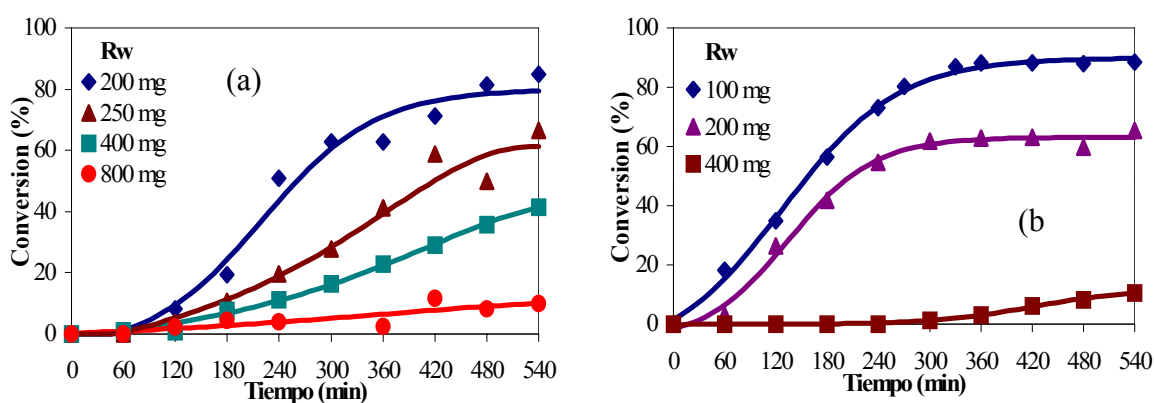


Figura 1. Cinética de polimerización en miniemulsión: (a) con AIBN y (b) con KPS.

Por otro lado, cuando las miniemulsiones se polimerizan con KPS, puede hacerse evidente una separación de fase (coagulo rojo en el vórtice) tan pronto como se inicia la reacción. Se ha determinado experimentalmente que esta capa no se origina por la coalescencia de las gotas, sino por la acumulación de monómero que se extrae de las partículas existentes. Aunque la nucleación micelar es poco probable, se ha visto que la nucleación homogénea produce la formación de nuevas partículas y la probabilidad de que esto suceda depende de numerosos factores, los más importantes son la cantidad de surfactante y de monómero en la fase acuosa, el tipo de iniciador usado y la estabilidad de las gotas monoméricas. Para el caso de las polimerizaciones vía RAFT, la nucleación secundaria es altamente indeseable tanto que las partículas formadas podrían no contener al agente y la polimerización en estas partículas no lograría ser controlada [2].

En la Tabla II se muestran los pesos moleculares obtenidos mediante GPC, como se observa, el control sobre la polidispersidad (M_w/M_n) fue más bien pobre y no se aprecia una tendencia definida del peso molecular respecto a la concentración utilizada de agente RAFT. Lo que se puede mencionar es que las concentraciones más bajas de RAFT generaron las polidispersidades más bajas con ambos iniciadores. Esto indica, al parecer, que conforme se incrementa la concentración del agente RAFT se va perdiendo el control de la polimerización. Para corroborar esto se tendría que realizar otro conjunto de polimerización utilizando concentraciones menores del agente [3].

El diámetro de las partículas poliméricas obtenidas en miniemulsión se sitúa alrededor de los 200 nm y es claro que existe homogeneidad en este tamaño, como se observa en la Figura 1. De aquí se asume que las partículas tienen una correspondencia muy cercana 1:1 con las gotas monoméricas que iniciaron la polimerización.

Tabla II. Pesos Moleculares y Polidispersidad

<i>Iniciador</i>	<i>Rw</i>	<i>Mn</i>	<i>Mw</i>	<i>Mw/Mn</i>	<i>Iniciador</i>	<i>Rw</i>	<i>Mn</i>	<i>Mw</i>	<i>Mw/Mn</i>
<i>AIBN</i>	200 mg	41229	93640	2.271	<i>KPS</i>	100 mg	22222	60781	2.735
<i>AIBN</i>	250 mg	108794	567639	5.218	<i>KPS</i>	200 mg	18685	91710	4.908
<i>AIBN</i>	400 mg	18277	54548	2.985	<i>KPS</i>	400 mg	3701	14549	3.931

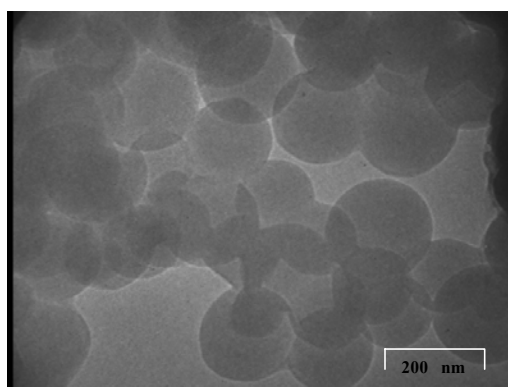


Figura 1. Micrografía de Látex de poliestireno con agente de transferencia RAFT.

Conclusiones

Los poliestirenos obtenidos mediante polimerización en miniemulsión, utilizando dos iniciadores de diferente naturaleza, mostraron que sí pueden verse afectados por el agente de transferencia empleado para el control del peso molecular, el cual es altamente soluble en la fase oleica. Se encontró que la concentración de iniciador utilizada presenta un efecto importante sobre la cinética de la polimerización, ya que cuando la concentración de radicales de iniciador es alta, respecto a la concentración de agente de transferencia, la probabilidad de que suceda un enlace radicalico convencional con el monómero es más alta; sin embargo, al aumentar la cantidad de agente, esta probabilidad se invierte, siendo preferencial la unión de una molécula monomérica con un radical del agente de transferencia, lo que se manifestó como períodos de inhibición más largos.

Por otro lado, un aspecto bastante positivo en este trabajo fue el tiempo de polimerización para alcanzar conversiones importantes, ya que, de acuerdo a resultados reportados, los tiempos suelen ser muy largos, incluso de hasta 80 horas; sin embargo, también existen casos de polimerizaciones muy cortas con tiempos de polimerización de 6 horas (miniemulsión), pero a temperaturas de más de 135 °C con conversiones de alrededor del 60 % [4]. En el presente caso después de 9 horas de polimerización se obtuvieron, a bajas concentraciones de agente RAFT, conversiones cercanas al 80 %.

Se puede concluir que a pesar de que el control de la polimerización no fue muy bueno, la funcionalización de las cadenas de poliestireno sí se llevó acabo; es decir, el control fue pobre pero la polimerización si es viviente. Esto último se puede mencionar, ya que se han realizado estudios preliminares de copolimerización utilizando algunos de los poliestirenos obtenidos con acrilato de butilo y los materiales obtenidos sí muestran propiedades elastoméricas, lo cual sólo puede obtenerse con cadenas funcionalizadas.

Referencias

1. John Chiefari, Y. K. (Bill) Chong, Frances Ercole, Julia Krstina, Justine Jeffery, Tam P.T. Le, Roshan T. A. Mayadunne, Gordon F. Meijs, Catherine L. Moad, Graeme Moad, Ezio Rizzardo, and San H. Thang. *Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process*. *Macromolecules* **1998**, 31, 5559-5562
2. Hans de Brouwer, John G. Tsavalas, F. Joseph Schork, and Michael J. Monteiro. *Living Radical Polymerization in Miniemulsion Using Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer*. *Macromolecules* **2000**, 33, 9239 – 9246
3. Alessandro Butte, Guiseppe Storti and Massimo Morbidelli. *Miniemulsion Living Free Radical Polymerization of Styrene*. *Macromolecules* **2000**, 33, 3485-3487
4. Barkev Keoshkerian, Paula J. MacLeod, and Michael K. Georges. *Block Copolymer Synthesis by a Miniemulsions Stable Free Radical Polymerization Process*. *Macromolecules* **2001**, 34, 3594 – 3599