

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE St-b-BuA A PARTIR DE UN POLIESTIRENO FUNCIONALIZADO VÍA RAFT MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN MINIEMULSIÓN

L. Talamantes López^{1*}, C. Hernández Escobar¹, A. Zaragoza Contreras¹, R. Guerrero Santos²

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Av. Miguel de Cervantes No. 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, México,

² Centro de Investigación en Química Aplicada, Boulevard Enrique Reyna No. 140, Saltillo Coahuila. luiz.talamantes@cimav.edu.mx, armando.zaragoza@cimav.edu.mx, ramirog@polimex.ciqa.mx

Abstract - Se sintetizaron copolímeros en bloque St-b-BuA en miniemulsión a partir de un polímero de estireno que se sintetizó en masa y que fue funcionalizado vía RAFT con un compuesto derivado del ácido ditiobenzóico. Se estabilizó un sistema en miniemulsión disolviendo directamente el polímero funcionalizado en el nuevo monómero (BuA), para copolimerizar directamente sin hinchar semillas. Se obtuvo un polímero elastomérico, que forma películas translúcidas y de un ligero color azul. Para corroborar la copolimerización se llevaron a cabo análisis de GPC tanto del polímero funcionalizado como de los copolímeros, además de análisis térmicos como DSC y TGA. Es patente en el DSC un desfase en la transición vítrea del copolímero hacia mayores temperaturas con respecto al homopolímero de BuA de hasta 20° C, además el TGA muestra una degradación a una temperatura intermedia a la de los homopolímeros usados. Estos análisis comprueban la presencia de copolímeros en bloque aunque es remarcable que su pureza no es óptima ya que los análisis de GPC muestran la existencia de homopolímeros en las muestras.

Introducción

Los copolímeros en bloque han sido y siguen siendo preparados por técnicas de polimerización iónica (aniónica y catiónica) que presentan grandes ventajas como el permanecer vivos y la posibilidad de controlar la polidispersidad y la tacticidad de la macromolécula. En oposición a esto, las desventajas incluyen temperaturas bajas de reacción (-20 a -78°C) [1] y gran sensibilidad a la más pequeña traza de impurezas, además de que pocos monómeros polimerizan por esta vía.

La polimerización por radicales libres tiene grandes ventajas a este respecto dado que las temperaturas de reacción son moderadas y puede polimerizarse una amplia variedad de monómeros, por lo que esta vía de polimerización es en efecto la más usada comercialmente, no obstante, el producto es un polímero muerto y no pueden obtenerse copolímeros en bloque por esta vía. Son entonces deseables nuevos métodos de polimerización radicalica que permitan la obtención de arquitecturas moleculares más complejas.

Es debido a esto que en los últimos años la investigación ha dado un viraje hacia nuevos sistemas de polimerización radicalica que disminuyen las reacciones de terminación y transferencia irreversibles, dándole al polímero un carácter vivo y posibilitando la síntesis de copolímeros en bloque, pesos moleculares predeterminados y bajas polidispersidades [2]. De estas técnicas pueden destacarse como más exitosas la polimerización por radicales libres vivos mediada por nitróxidos (NMLFRP), la polimerización radicalica por Autor: usuariode átomos (ATRP) y más recientemente la

polimerización radicalica por transferencia de cadena de adición fragmentación reversible (RAFT).

Tomando en consideración que estas nuevas rutas de síntesis son aún de muy poca o nula importancia industrial, se hace necesario aplicarlas a procesos comercialmente favorables para darles una proyección de mayor rentabilidad. Por ello el presente trabajo discutirá la síntesis de copolímeros en bloque St-*b*-BuA en medios dispersos vía RAFT, pues se intenta aprovechar los beneficios que las técnicas de polimerización en medios dispersos ofrecen para la industria.

Sección Experimental

El polímero designado como PFSt (Polímero Funcionalizado de Estireno) fue sintetizado en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) utilizando la técnica de polimerización en masa para polimerizar estireno en presencia de un agente de transferencia de cadena RAFT derivado del ácido ditiobenzóico [3]

Para la síntesis del polímero funcionalizado, se trató de usar una relación baja de iniciador-agente RAFT, esto con la finalidad de obtener el mayor número de cadenas durmientes, pues si la adición al doble enlace ditiocarbonilo es suficientemente más rápida que la propagación, puede suprimirse la terminación bajando el número de radicales. Esta consideración debe hacerse cuando se desea obtener copolímeros en bloque [4].

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. Una prueba típica de polimerización se realizó de la siguiente manera: en primer lugar, se adicionaron 70 g de agua (80 g si el iniciador era soluble en el monómero), se preparó una mezcla formada por 15 g de n-Acrilato de Butilo, 2.5 g de PS, 0.3458 g de SDS (12 mmolL^{-1}) y 2.0834 g de hidrófobo (también el iniciador si era soluble en el monómero) y se adicionó al reactor manteniendo una velocidad de agitación de 400 rpm. Enseguida, se sometió el sistema a sonificación durante 45 min, manteniendo el baño de ultrasonido con hielo para evitar la generación de radicales libres por efecto del incremento en la temperatura, producto del alto esfuerzo de corte. Terminada la sonificación se burbujeó la miniemulsión por 15 min y se calentó a 70°C. Finalmente, para iniciar la polimerización se adicionó la solución de iniciador formada a partir de 10 g de agua y la cantidad de iniciador dependiendo de la prueba a realizar. En el caso del iniciador soluble en el monómero se consideró el inicio de la polimerización al iniciarse el calentamiento. Las polimerizaciones se dejaron reaccionar durante 120 min.

Resultados y discusión

Se obtuvo como se deseaba un bajo peso molecular del polímero para ser usado como el primer bloque del copolímero que se sintetizó, no obstante la polidispersidad es bastante alta (2.48), y podría pensarse que esto se debe a un alto porcentaje de reacciones de terminación, sin embargo está reportado que cuando esto sucede en presencia de agentes

RAFT, se forma un hombro en la distribución de peso molecular, cuyo pico aparece al doble de peso molecular del pico principal indicando terminación por recombinación [5] y como puede apreciarse en la Figura 1 la curva de distribución de pesos moleculares del Poliestireno sintetizado en este caso particular es monomodal.

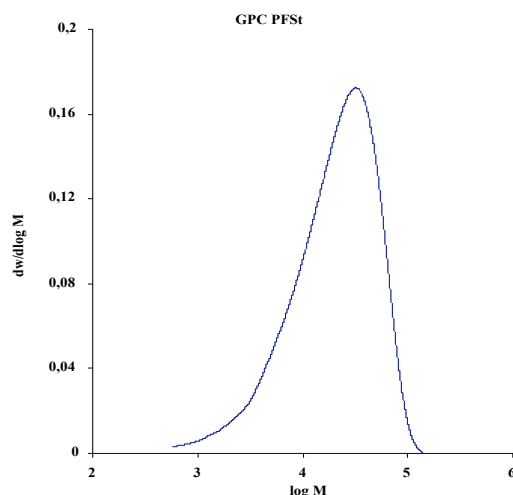


Figura 1 Gráfico de GPC obtenido para el polímero funcionalizado de estireno

La polidispersidad es alta aún para una reacción convencional en masa y puede deberse a que el agente usado es una mezcla de compuestos, varios de ellos pueden actuar como agentes, teniendo tiempos de retardo distintos para el estireno, de este modo algunas cadenas se ven más inhibidas y no pueden crecer a más altos pesos moleculares [6]

La figura 2 muestra las curvas de conversión contra tiempo para las polimerizaciones en miniemulsión llevadas a cabo con AIBN. De estas es evidente que la concentración del iniciador modifica la cinética visiblemente. Tanto la velocidad de polimerización como la conversión son afectadas. Es además destacable que hay un retardo de la polimerización con respecto al blanco usado [6]

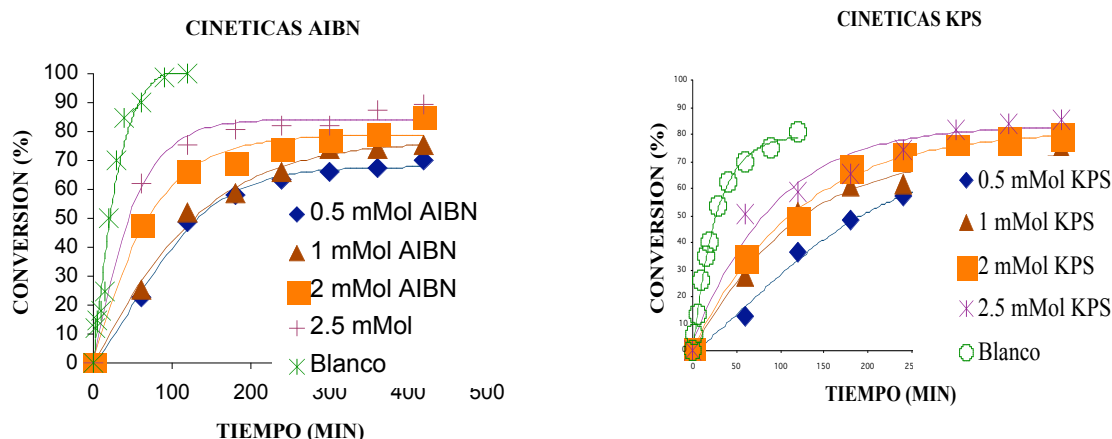
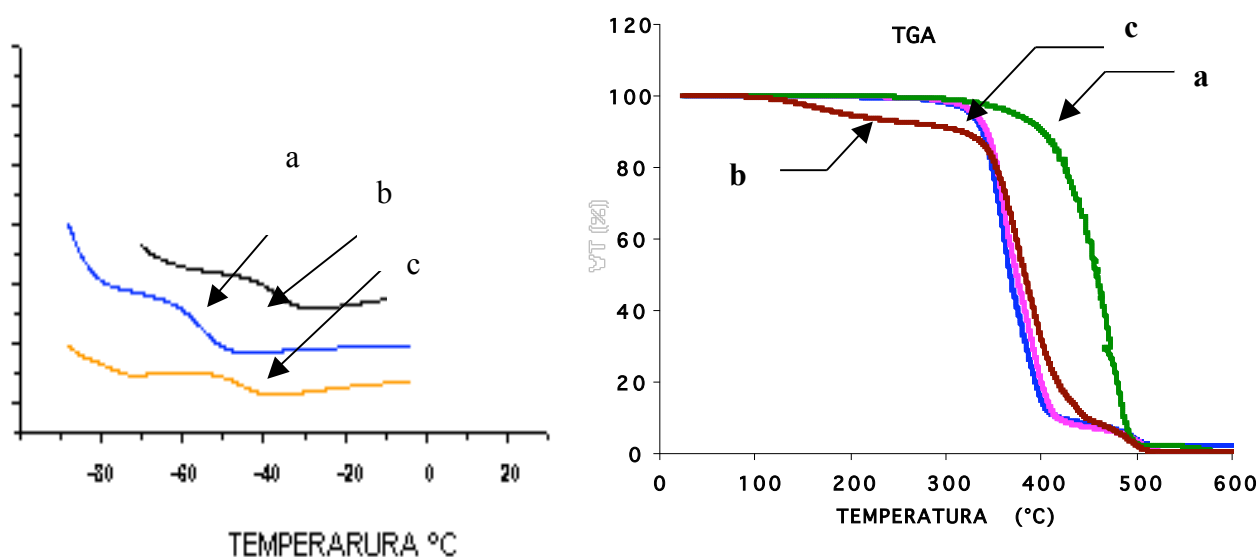


Figura 2 Gráficas de conversión vs tiempo de los copolímeros utilizando dos iniciadores distintos

Tabla 1 Pesos moleculares de copolímeros obtenidos por GPC

Iniciador	Conc.mM	Mn	Mw	Mw/Mn
AIBN	0.5	36479	1044128	28.623
	1	25916	1009144	38.939
	2	43658	1105895	25.33
	2.5	46307	1156788	24.98
KPS	0.5	24652	936478	37.98
	1	26458	957252	36.18
	2	25867	928238	35.885
	2.5	36137	1013954	28.059

En la tabla 1 se ve que los pesos moleculares promedio en número (Mn) son colosalmente altos y las polidispersidades son del orden de decenas. Esto es debido a la formación de homopolímero de PBA que crece a altos pesos moleculares y a que existen reacciones de terminación, probablemente por una baja constante de transferencia del BuA hacia el Poliestireno funcionalizado. Las altas polidispersidades son un resultado lógico de la combinación de cadenas muertas de Poliestireno de bajo peso molecular con el recién formado copolímero en bloques y el homopolímero PBA [7].



Figuras 3 y 4 Termogramas TGA y DSC de los homo y copolímeros

Las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros en bloque Ps-b-PBA fueron tomadas por DSC y se muestran en la figura 3. En esta se aprecia que la Tg del PBA puro es de $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ lo cual concuerda con la Tg reportada para el homopolímero [8], sin embargo se observa que para los copolímeros producidos con KPS el valor de la Tg se desplaza hacia valores más altos de temperatura ($-45\text{ }^{\circ}\text{C}$), y aún más para los copolímeros que se obtuvieron con AIBN ($-35\text{ }^{\circ}\text{C}$); este incremento en la Tg se explica por la presencia de enlaces covalentes y otras fuerzas interactivas hacia un bloque de mayor rigidez (PS). En el caso de que ambas fases existieran sin interacción mutua, este incremento no existiría en absoluto [9]. La diferencia entre las Tg de los copolímeros obtenidos con AIBN y KPS indica un mayor crecimiento en bloques para los sistemas

iniciados directamente en la fase oleica (AIBN) ya que la naturaleza y extensión de los enlaces entre las dos fases determina de forma crítica las propiedades del material [10]

Además de lo anterior, en este trabajo se realizaron análisis termogravimétricos para apoyar los datos obtenidos por calorimetría diferencial de barrido, la figura 4 muestra los resultados obtenidos. En ella se observan las descomposiciones de los homopolímeros PBA y PS y las de los copolímeros obtenidos por medio de los iniciadores AIBN y KPS (1 mmol respectivamente). La descomposición del PBA se da antes de los 200 °C y la descomposición del PS es a los 420 °C; mientras que para los copolímeros la descomposición es a una temperatura entre las dos anteriores (350 °C) y de forma continua, esto corrobora la idea de que ambos polímeros están enlazados covalentemente.

Conclusiones

Del corrimiento en las temperaturas de transición vítrea, así como de una mayor temperatura de degradación y el decremento de la polidispersidad con la conversión de los elastómeros obtenidos, se puede concluir que se obtuvieron copolímeros en bloque vía RAFT en miniemulsión y aunque evidentemente no existe un control en la polidispersidad del copolímero y la pureza del producto no es muy buena, su aplicación industrial es factible.

Agradecimientos

Al CONACYT por el apoyo económico otorgado durante el desarrollo de este trabajo, al CIMAV y muy especialmente al Dr Armando Zaragoza por sus valiosas asesorías, así como al CIQA por las facilidades prestadas y particularmente al Dr Ramiro Guerrero por sus asesorías y Tania Paloma Ramírez por el apoyo en el laboratorio.

Referencias

- [1] H. S. Bisht; A. K. Charttejee; *J. macromol Sci.-Polymer Reviews*, 2001, C4(3), 139
- [2] K. Matyjaszewski, *Polymers*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1996, 1, 769
- [3] T. P. Ramirez, Tesis de Licenciatura, Centro de Investigación en Química Aplicada, 2004
- [4] G. Moad; R. Mayadunne; E. Rizzardo; M. Skidmore; S. Thang *Macromolecules symp*, 2003, 192, 1.
- [5] G. Moad; J. Chiefari, E. Rizzardo *polymer international*, 2000, 49, 993.
- [6] S. Perrier; C. Barner-Kowollik; T Davis, *macromolecules*, 2002, 35, 8300.
- [7] M J Monteiro; M Sjöberg; J Van der Vlist; C M Göttgens *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38, 4206.
- [8] J Brandrup, E H Immergut in *polymer Handbook* John Wiley and sons Inc. Third edition, 1989.
- [9] Deniz; Baran; Akgun; Dincer *Turk J Chem*, 2004, 28, 645.
- [10] L. H. Sperling in *Introduction To Physical Polymer Science* second edition 1992