

## EMPLEO DE DITIOLACTONAS COMO AGENTES DE TRANSFERENCIA EN LA POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO Y METACRILATO DE METILO

J. Soriano-Moro<sup>1\*</sup>, J. Rico-Valverde<sup>2</sup>, R. Guerrero-Santos<sup>1</sup>

<sup>1\*</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) Blvd. Enrique Reyna y Hermosillo 140 Saltillo Coahuila 25100  
[sorianomj@posgrado.ciqa.mx](mailto:sorianomj@posgrado.ciqa.mx)

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias Químicas Universidad Autónoma de Coahuila [jcrv\\_84@hotmail.com](mailto:jcrv_84@hotmail.com)

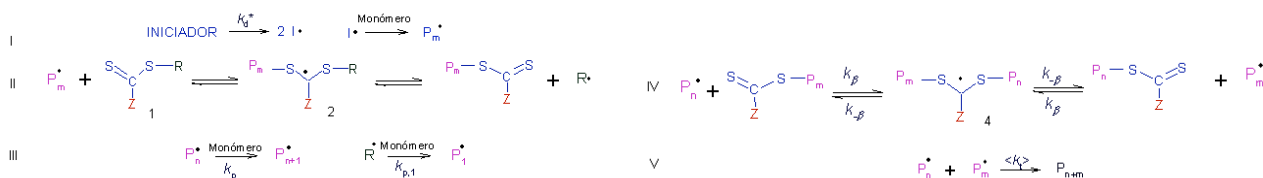
<sup>3</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) Blvd. Enrique Reyna y Hermosillo 140 Saltillo Coahuila 25100  
[ramirog@ciqa.mx](mailto:ramirog@ciqa.mx)

**Abstract** – Aquí se reportan los resultados obtenidos de la polimerización de estireno y metacrilato de metilo en presencia de dos nuevos agentes de transferencia de cadena: el fenil- $\gamma$ -butirotioditiolactona (L1) y de la  $\gamma$ -butirotioditiolactona (L2). De acuerdo al mecanismo propuesto para las polimerizaciones RAFT, los polímeros formados tienen la forma  $(A_m L A_n)_x$ , donde A representa el bloque del monómero A con un grado de polimerización m o n y L la ditiolactona insertada en la cadena. El peso molecular de los polímeros formados debería en principio ser controlado por la relación molar de monómero a agente de transferencia. Sin embargo, la presencia de este tipo de controladores no necesariamente da origen a polímeros con peso molecular predeterminado, debido a que el sistema se comporta como una copolimerización en la cual L1 y L2 dan origen a grupos tioéster que pueden sufrir rompimiento durante un ataque radicalico.

En la polimerización de estireno se observó que la velocidad de polimerización es similar con y sin agente de transferencia. Esto pudiera sugerir que las ditiolactonas no sufren la reacción de transferencia, no obstante las distribuciones de pesos moleculares son monomodales y el peso molecular aumenta con la conversión lo que confirma que L1 y L2 actúan como agentes RAFT. En el caso de la polimerización de MMA la situación es diferente; las distribuciones se mantuvieron constantes a lo largo de la reacción y se confirmó por <sup>1</sup>H NMR que no existe consumo aparente de los agentes de transferencia.

### Introducción

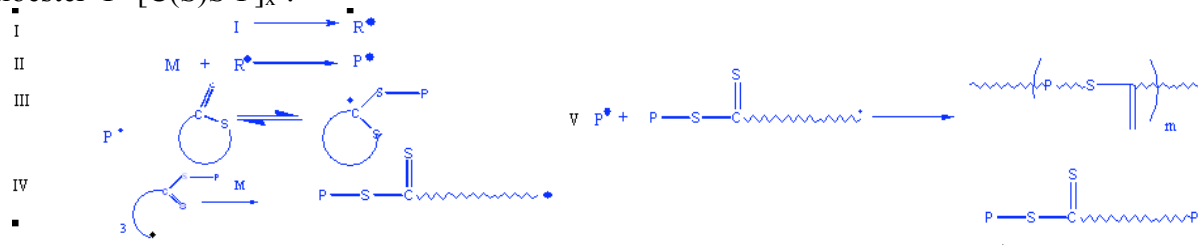
La polimerización radicalica controlada por transferencia de cadena mediante reacciones reversibles de adición-fragmentación (RAFT) ha mostrado tener mayor viabilidad en la obtención de polímeros y copolímeros con estructura controlada, así como en la variedad de monómeros y condiciones de reacción que pueden ser empleados [1,2]. Sin embargo, se ha encontrado que en la mayoría de los agentes RAFT (ZC(S)SR 1 en el Esquema 1) reportados hasta ahora, se presenta una reducción significativa en la velocidad de polimerización comparado con la correspondiente polimerización sin agente RAFT [3, 4]. Este efecto de retardación implica que existen elementos del mecanismo RAFT (reacciones) que aun no han sido entendidos completamente.



Esquema 1. Mecanismo de reacción de la Polimerización RAFT.

Una de las vertientes de la investigación actual en esta área es la búsqueda de nuevos agentes de transferencia que induzcan una mayor dinámica al equilibrio químico descrito en el Esquema 1 con el objetivo de proveer las características vivientes sin reducir la velocidad de polimerización (retardación). Para lograr amalgamar ambas características, nuestra estrategia es el empleo de

agentes de transferencia cíclicos o ditiolactonas que según nuestras estimaciones debieran favorecer el incremento lineal del peso molecular con la conversión sin disminuir la velocidad de polimerización. Estos compuestos al igual que los ditiocompuestos empleados en polimerizaciones RAFT deben sufrir una reacción de adición-fragmentación con un radical en crecimiento (reacción III en el Esquema 2). La fragmentación del radical intermediario **2** daría lugar a un radical **3** que contrariamente a los ditióesteres no-cíclicos quedarían unidos al nuevo ditiocompuesto generado durante la fragmentación y que posteriormente generaría un polímero conteniendo eslabones de tipo ditióéster  $P-[C(S)S-P]_x-$ .



Esquema 2. Mecanismo de reacción en presencia de ditiolactonas

En este trabajo se reporta el empleo de L1 y L2 como agentes de transferencia en la polimerización de estireno y MMA.



### Sección Experimental

Todos los reactivos empleados fueron purificados antes de su empleo. La  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -ditiobutirrolactona (DL1) y la  $\gamma$ -butyroditiolactona (DL2) se sintetizaron de acuerdo a la técnica descrita por Bachi [5]. Se obtuvo un rendimiento de 73.4% para L1, mientras que para L2 se obtuvo un rendimiento de 83.44%. Las ditiolactonas se caracterizaron por  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR en un espectrómetro de 300 MHz marca Jeol a temperatura ambiente. Las polimerizaciones se realizaron en tubos de ignición con la finalidad de monitorear la cinética. Las soluciones fueron desgasificadas mediante ciclos de enfriamiento-descongelamiento y selladas bajo atmósfera reducida. Las ampollitas se introdujeron en un baño de aceite a temperatura constante (60° C) y fueron retiradas a intervalos de tiempo. Una vez polimerizadas el contenido de las ampollitas fueron rotas y su contenido se disolvió en THF y precipitadas en metanol. El porcentaje de conversión se calculó por gravimetría. La distribución de pesos moleculares se determinó por cromatografía de permeación en gel (SEC).

### Resultados y Discusión

En la Figura 1, se reporta la conversión contra el tiempo de polimerización para las reacciones llevadas a cabo en presencia de L1 y L2 a dos distintas relaciones molares estireno:L:iniciador. Para el caso de estireno, a una relación molar de 300:2:1 (Figura 1), el comportamiento de ambos experimentos es muy similar al experimento testigo realizado bajo las mismas condiciones en ausencia de agente de transferencia. La única diferencia estriba en la autoaceleración observada a 14 horas promovida por la poca movilidad de los radicales libres debido a la alta viscosidad. En el caso de L1 y L2 esto no es observado. Se debe hacer resaltar que en esta grafica no se observa el efecto de retardación ni periodo de inducción lo cual es característico en las polimerizaciones RAFT con ditióesteres. Sin embargo cuando la concentración de ditiolactona fue duplicado se observó una

disminuye la velocidad de polimerización. Esta disminución es más marcada para L1 lo cual indica que el sustituyente aromático en este agente lo hace más susceptible a la reacción de adición.

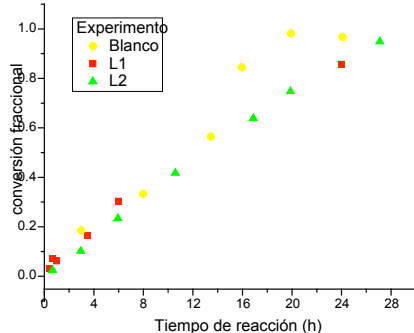


Figura 1. Conversión fraccional vs. Tiempo de la polimerización de estireno en presencia de L1 y L2, relación molar 300:2:1

En la Figura 2, se muestra la tendencia de la conversión contra el tiempo de la polimerización de MMA llevadas a cabo en presencia del L1 y L2. A una relación molar de MMA:L:iniciador igual a 300:2:1 (Figura 2), el comportamiento es muy similar para los dos agentes de transferencia. Pero, contrariamente al caso del estireno, ambos experimentos difieren del experimento testigo. La adición de L1 y L2 reduce la velocidad del consumo de monómero y retrasa la aparición del efecto gel. Cuando la concentración de los agentes de transferencia se duplica, no se observa tal efecto.

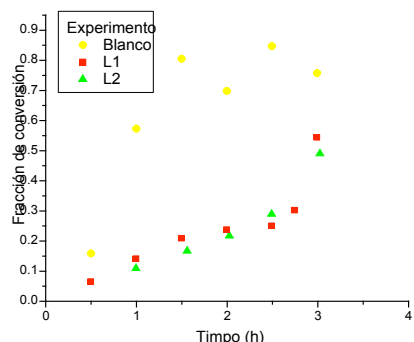


Figura 2. Conversión fraccional vs. Tiempo de la polimerización de MMA en presencia de L1 y L2 iniciada por AIBN a 60° C, relación molar 300:2:1

El peso molecular promedio en número  $\overline{M}_n$  correspondiente a estos experimentos. Se muestra en las Figura 3 y 5, el  $\overline{M}_n$  aumenta con el avance de la conversión. Sin embargo, el comportamiento no ajusta al  $\overline{M}_n$  calculado a partir de la Ecuación 1.

$$M_{n\text{ th}} = M[M]_0 \text{conv} / [ATC]_0 + M_{ATC} \quad (1)$$

Donde M corresponde al peso molecular de monómero,  $[M]_0$  es la concentración inicial de monómero, conv es la conversión de monómero a un tiempo t,  $[ATC]_0$  y  $M_{ATC}$  corresponden a la concentración inicial de agente de transferencia y a su peso molecular, respectivamente.

En la Figura 3a se aprecia que el L1 pierde su actividad a una conversión del orden de 30%. Mientras que el L2 es más satisfactorio pues el incremento del peso molecular se mantiene hasta conversiones elevadas. El hecho que exista una diferencia importante entre los pesos moleculares teóricos y experimentales se puede explicar si se considera el mecanismo de fragmentación descrito en el Esquema 2. Con este resultado se podría pensar que los agentes de transferencia

“copolimerizan” con el estireno sin perder la característica de transferir reversiblemente. Esto explicaría también los altos índices de polidispersidad mostrados en la Figura 4 cuyo comportamiento se explica por los posibles ataques sobre las cadenas  $P-[C(S)S-P]_x$  (Esquema 2) que resultaría en su fragmentación. Se podría, por otro lado, postular que los agentes de transferencia L1 y L2 tienen poco efecto en el control de la polimerización lo cual tendría sustento con los resultados de conversión y de peso molecular mostrados en la Figura 3a. Sin embargo, al duplicar la concentración de ambos agentes se obtiene un marcado efecto en el peso molecular. Esto indica sin ambigüedad el efecto de los agentes L1 y L2.

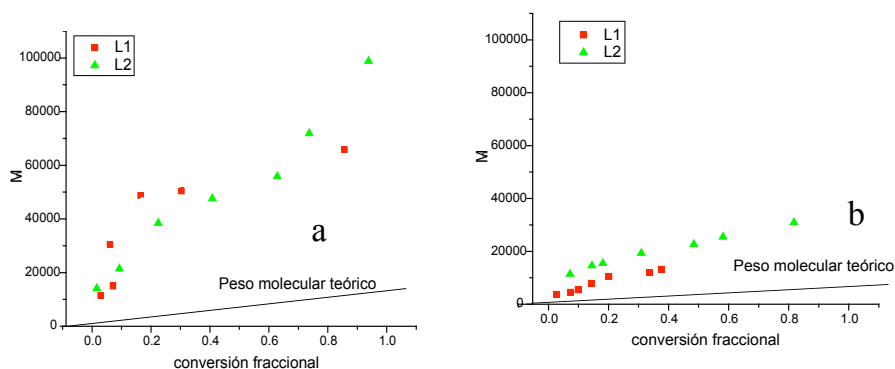


Figura 3. Peso molecular promedio en numero  $\bar{M}_n$  vs. Conversión a) relación molar 300:2:1 y b) relación molar 300:4:1 de la polimerización de estireno a 60° C.

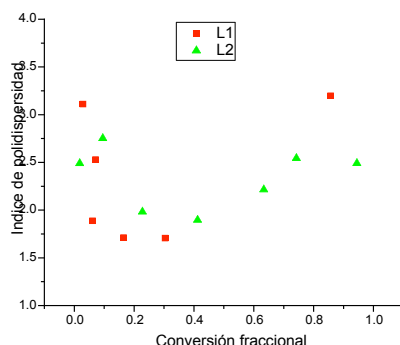


Figura 4. Índice de polidispersidad vs. Conversión, relación molar 300:2:1

Al igual que para el caso de estireno, para las polimerizaciones con MMA se obtuvieron pesos moleculares superiores a los predichos por la Ecuación 1 (Figura 5a). El índice de polidispersidad tiende a disminuir cuando la concentración de ditiolactona se duplica (Figura 5b).

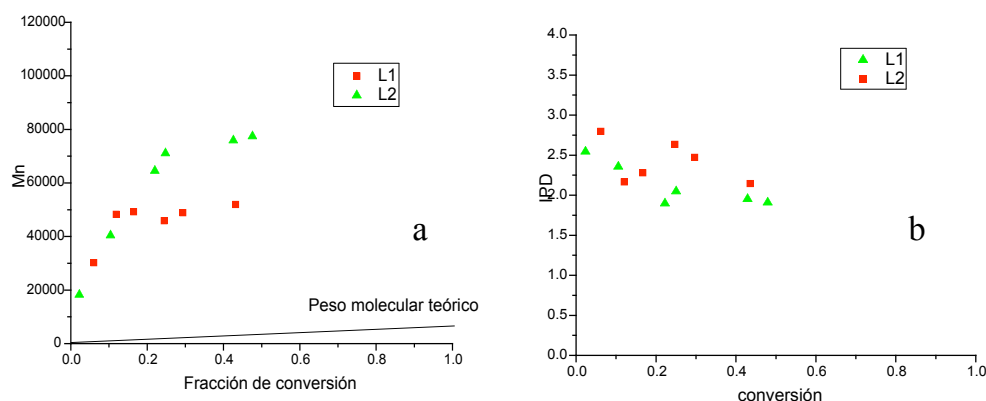


Figura 5. Polimerización de MMA relación molar 300:4:1a) Peso molecular vs. Conversión y b) Índice de polidispersidad vs. Conversión

De forma similar a lo observado en las polimerizaciones con agentes RAFT convencionales, la polimerización de estireno en presencia de L1 y L2 (Figura 6a) muestra que al incrementar la conversión la población de especies poliméricas se desplazan hacia valores de mayor peso molecular. Mientras que permanece casi constante en el caso de MMA Figura 6b.

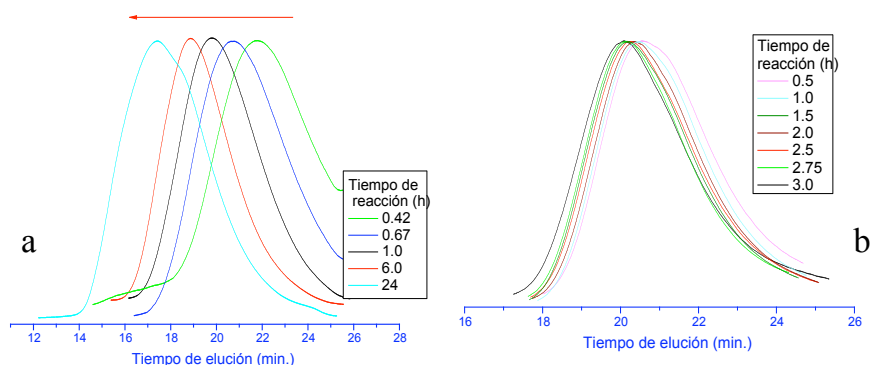


Figura 6. Curvas de GPC de a) la polimerización de estireno y b) polimerización de MMA, una relación molar de 300:2:1 empleando L1.

Mediante el método de Mayo se determinaron las constantes de transferencia obteniéndose para L1 un valor de 2.4- 2.8 en estireno y de 0.3 para MMA, mientras que para L2 fue de 0.7 para estireno y de 0.2 para MMA.

### Conclusiones

Aun cuando las constantes de los agentes de transferencia de L1 y L2 son bajas, estos compuestos son capaces de controlar el peso molecular en la polimerización de estireno y MMA. Las distribuciones de pesos moleculares son monomodales y amplias, lo que indica que L1 y L2 actúan de acuerdo a lo esperado, es decir, las cadenas  $P-[C(S)S-P]_x$  se fragmentan como resultado de un ataque por  $P_n$ . Esto da lugar a cadenas de diferentes tamaños. Usando concentraciones de ditiolactona apropiadas se puede obtener alto peso molecular y alta conversión.

### Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Centro de Química Aplicada (CIQA) por el apoyo otorgado a la realización de este trabajo

### Referencias

1. J. Chiefari; Y. K. Chong; F. Ercole; J. Krstina; J. Jeffery; T. P. Lee; R. T. A. Mayadunne; G. F. Meijs; C. L. Moad; G. Moad; E. Rizzardo; S. H. Thang *Macromolecules*. 1998, *31*, 5559.
2. T. P. T. Le; G. Moad; E. Rizzardo; S. H. Thang WO Patent 9801478, 1998
3. C. Barner-Kowollick; J. F. Quinn, D. R. Morsley, T. P. Davis *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001, *39*, 1353.
4. R. T. A. Mayadunne; E. Rizzardo; J. Chiefari; Y. K. Chong; G. Moad; S. H. Thang *Macromolecules* 1999, *32*, 6977
5. M. D. Bach; B. Bosh *J. Chem. Perkin Trans.* 1988, 6977.