

## POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO CONTROLADA CON OXO-TEMPO: EFECTO AL AGREGAR UN EXCESO DE INICIADOR VARIANDO EL RÉGIMEN DE ADICIÓN

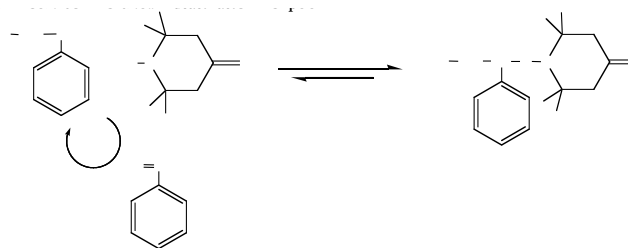
**S. López<sup>\*</sup>, F. Díaz, L. Alexandrova**

*Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, circuito exterior s/n, Ciudad Universitaria, delegación Coyoacán, México, D. F., C.P. 04510 [ig\\_salvatore@yahoo.com.mx](mailto:ig_salvatore@yahoo.com.mx)*

**Abstract-** Al investigar el proceso de polimerización radicalica controlada de estireno mediada con un radical libre estable (Oxo-TEMPO) a diferentes concentraciones y régimen de adición de iniciador AIBN, se demuestra que el curso de la polimerización puede ser cambiado, al variar el régimen de adición de iniciador sin tener que usar algún otro aditivo. Este proceso consigue aumentar la rapidez de polimerización significativamente, puesto que, de un proceso que se llevaba a cabo durante 50 horas de reacción se obtiene un 80% de conversión, mientras que, al variar la concentración de iniciador podemos alcanzar esta misma conversión en la mitad de tiempo o menos, lo cual depende de la concentración de iniciador y del régimen de adición, sin que se vea afectada la distribución de pesos moleculares y en particular no se tiene un ensanchamiento en la polidispersidad del polímero resultante.

### Introducción

El hablar de polimerización radicalica controlada es tener en consideración un principio básico que esta fundamentado en una serie de transformaciones reversibles que pueden ser efectuadas vía térmica, química o fotoquímica de ciertas especies a las que se les denomina durmientes. En la polimerización mediada por nitroxidos es de consenso general, de que el 2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidin-Oxi (TEMPO) y sus derivados, en este caso, 4-Oxo-2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidin-Oxi (4-Oxo-TEMPO), es ideal para la polimerización de estireno principalmente debido a dos factores: (1) presenta una razonable velocidad en el rompimiento del enlace estireno/Oxo-TEMPO (alkoxiamina) comparada con la conversión del monómero y (2) la auto iniciación térmica del estireno en la polimerización, la cual permite dominar el efecto del radical persistente [1] y lograr altas conversiones. Al usar Oxo-TEMPO como agente controlador permite la obtención de poliestireno con baja polidispersidad. Sin embargo, la principal desventaja es que la polimerización es muy lenta incluso entre 120-130 °C alcanzando conversiones del 80% en 50 h de reacción aproximadamente.



**Figura 1.** Esquema de reacción en la polimerización de estireno controlada con 4-Oxo-TEMPO

Se han hecho varios intentos para encontrar el método adecuado para poder incrementar apreciablemente la velocidad de polimerización mediada con TEMPO y sus derivados sin que se presente un ensanchamiento significativo en la Distribución de Pesos Moleculares

(DPM). El avance ha sido logrado con la adición de ácidos orgánicos y otros derivados en el caso de TEMPO [2-6], tales como: dodecil bencensulfónico, anhídrido acético, ácido camforsulfónico, 2-fluoro-1-metilpiridina, p-tolueno sulfato o usando una combinación de dos iniciadores con diferente tiempo de vida media [7,8]. En ambos casos, la aceleración en la rapidez de polimerización es debido al decrecimiento de la concentración del enlace reversible de la alkoxiamina o especie durmiente, lo que genera nuevos radicales creciente que pueden combinarse con el aditivo o acoplarse con algún otro radical, generando polímero muerto. Usando tal combinación de iniciadores parece teóricamente preferible porque evitan la adición de mas componentes en la mezcla de reacción y permiten un mayor control en la DPM. Al tener iniciadores con tiempo de vida media largo se puede evitar el efecto del radical persistente y así un incremento en la rapidez de polimerización puede ser alcanzada al variar el régimen de adición de iniciador con tiempo de vida media corto. Recientemente el grupo de L. Alexandrova [9] a ideado un método para aumentar la rapidez de polimerización de estireno mediada con un radical libre estable (TEMPO), al adicionar un exceso de iniciador (AIBN) en diferentes regímenes de adición a intervalos constantes de tiempo, alcanzando una conversión del 94% en aproximadamente 7 horas de reacción, mientras que anteriormente eran necesarias mas de 50 horas de reacción para alcanzar conversiones similares. El método que propone L. Alexandrova permite un buen control en el peso molecular numero promedio ( $M_n$ ), así como en la polidispersidad del polímero. El grupo de S. Brinkmann [10] hace un intento por disminuir los tiempos de síntesis, ellos proponen un sistema con adición continua de iniciador durante un intervalo constante de tiempo, logrando una conversión máxima del 76% durante 16 horas de proceso.

En el presente trabajo se pretende utilizar un método alternativo [9] para lograr el aumento en la velocidad de polimerización de estireno mediada por Oxo-TEMPO. En esta técnica el incremento en la velocidad de polimerización se logra al adicionar un exceso de iniciador azobisisobutironitrilo (AIBN) a diferentes concentraciones, en cinco partes iguales y a cinco diferentes intervalos constantes de tiempo, cada una de las síntesis se llevaron a cabo a  $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$  y en atmósfera inerte usando  $\text{N}_2$ .

Al variar la concentración de iniciador se espera tener un efecto en la velocidad de polimerización, ya que se generaran mayores sitios activos y se disminuirá la concentración de cadenas durmientes. El exceso de iniciador puede también afectar el control en el proceso de polimerización, ya que, al tener una mayor concentración de radicales activos, la probabilidad de que se combinen dos cadenas activas es mayor y el proceso de transferencia de cadena también puede aumentar.

### Sección Experimental

**Reactivos.** Estireno 99+0% (Aldrich) que es lavado con agua destilada y NaOH al 2%, secado con  $\text{MgSO}_4$  y destilado a vacío, el AIBN (Akzo Novel) es recristalizado con metanol y el 4-Oxo-TEMPO (Aldrich) es usado así como es recibido.

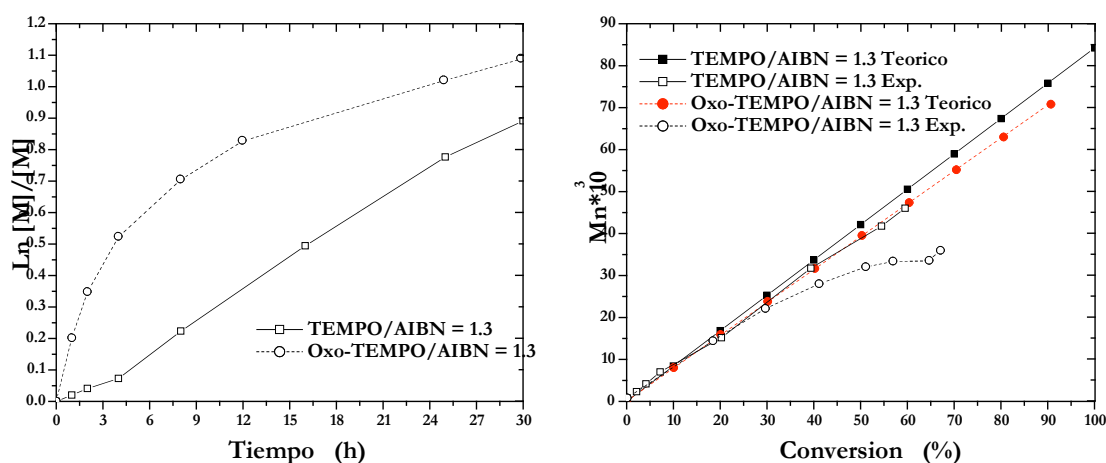
La polimerización de estireno se lleva a cabo en masa bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  a  $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Un procedimiento típico es el siguiente. El estireno (8.7 M), AIBN ( $5.5 \times 10^{-3}\text{ M}$ ) y Oxo-TEMPO ( $7.2 \times 10^{-3}\text{ M}$ ) son mezclados en un matraz bola de tres bocas, en una de las bocas se tiene un termómetro, en la segunda un condensador y en la última la entrada del

gas inerte ( $N_2$ ). EL reactor es introducido en un baño de aceite previamente establecida a la temperatura de reacción ( $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Posteriormente se extraen pequeñas cantidades de muestra a los tiempos ya establecidos, esto es, 30, 50, 60, 75 y 90 minutos, donde en cada tiempo se agrega un pequeño exceso de iniciador (el 25 o 50% del peso inicial) disuelto en tolueno durante cinco intervalos constantes de tiempo, obteniendo una razón final de 4-Oxo-TEMPO/AIBN de 1.04 y 0.87, respectivamente. La concentración de nitroxido (4-Oxo-TEMPO) y estireno es constante durante todo el tiempo de polimerización ( $7.2 \times 10^{-3}\text{ M}$  y  $8.7\text{ M}$  respectivamente), variando solamente la concentración de iniciador (AIBN). La relación 4-Oxo-TEMPO/AIBN que se utilizó fueron, 1.3, 1.04 y 0.87 M. Todos los experimentos se elaboraron por triplicado. La conversión del monómero es determinada gravimetricamente.

**Equipo de caracterización.** La medición del peso molecular se llevó a cabo por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), usando un equipo Waters ALLIANCE 2695 con un detector de índice de refracción, equipado con un desgasificador en línea y un banco de dos columnas HSPgel HR MB-L y MB-M, usando como eluyente Tetrahidrofurano (THF). La calibración se realizó con estándares de poliestireno.

## Resultados y discusión

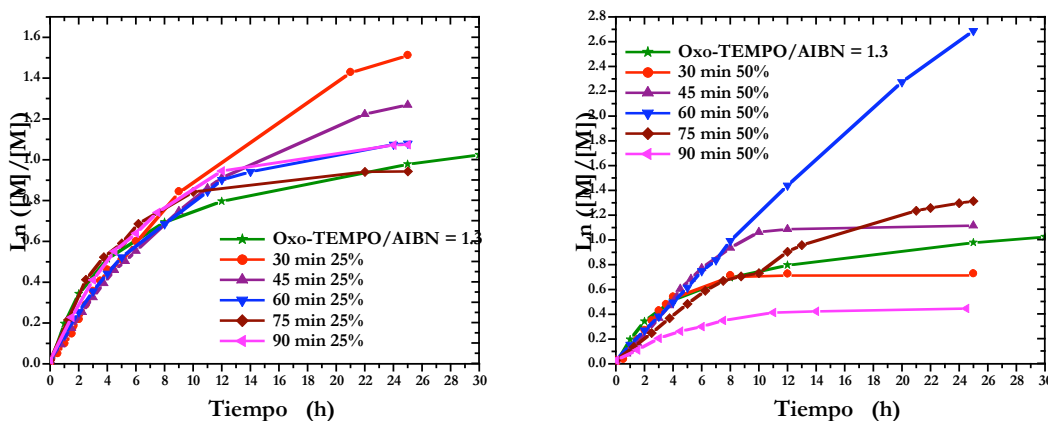
La relación molar nitróxido/iniciador que se utilizó fue Oxo-TEMPO/AIBN = 1.3, alcanzando una conversión máxima del 67% en 30 horas y una polidispersidad (PDI) igual a 1.31, lo cual nos indica que algo está pasando con el 4-Oxo-TEMPO, puesto que la conversión y la polidispersidad con TEMPO en ese intervalo de tiempo es menor teniendo el 59% y PDI=1.28, respectivamente, ver Figura 2. También podemos observar que el control con ambos nitroxidos se mantiene, aunque para el Oxo-TEMPO, conforme se aumenta la conversión, se pierde un poco de control en el peso molecular número promedio ( $M_n$ ).



**Figura 2.** Gráfica del  $\ln[M]_0/[M]$  contra el tiempo y  $M_n$  versus tiempo, para una polimerización en masa de estireno a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  en presencia de TEMPO y 4-Oxo-TEMPO, variando la relación Nitroxido/Iniciador.

Los tiempo de reacción, en los cuales se vario el régimen de adición del exceso de iniciador fueron: 30, 45, 60, 75 y 90 minutos. La concentraciones de iniciador en exceso que se manejo es del 25 y 50% en peso. Al variar la concentración de iniciador agregando un exceso del 25% la conversión del monómero presenta una tendencia a tiempos largos de polimerización, al adicionar un exceso cada 30 minutos como se observa en la grafica de la Figura 3. A conversiones bajas prácticamente no existe dicha tendencia, puesto que en los cinco diferentes tiempos el comportamiento es el mismo, hasta aproximadamente 12 horas de reacción.

La curva cinética del  $\ln [M]_0/[M]$  contra el tiempo, que se tiene al adicionar un exceso de iniciador del 50 % a diferentes regímenes de adición, presenta una tendencia al adicionar un exceso de iniciador cada 60 minutos, pero nuevamente dicha tendencia se ve reflejada a tiempos largos de reacción, esto es, por arriba de las 12 horas de síntesis, cabe señalar que a bajos tiempos la variación del grado de conversión si se ve afectada por los regímenes de adición de iniciador, así como se observa en la Figura 3.



**Figura 3.** Grafica del  $\ln [M]_0/[M]$  contra tiempo, para una polimerización en masa de estireno a 120 °C en presencia de 4-Oxo-TEMPO y variando la concentración y régimen de adición de iniciador.

## Conclusiones

En este trabajo se a demostrado que al variar los regímenes de adición de iniciador y la concentración, del exceso de iniciador en la polimerización de estireno mediada con 4-Oxo-TEMPO, se presenta un cambio en el curso de la polimerización. Aumentando la rapidez de polimerización al encontrar un régimen de adición específico, pero este aumento no es significativo como se observo al usar TEMPO como agente mediador. Sin embargo se puede observar que la concentración de iniciador en exceso que es adicionado, si afecta la velocidad de reacción en la síntesis del polímero, ya que para alcanzar altas conversiones se requieren tiempos largos polimerización . Debido a que no se generaran una gran cantidad de sitios activos, por lo que aumenta la concentración de cadenas durmientes, lo cual conserva el carácter viviente de la polimerización. El exceso de iniciador también afecta el control en el proceso de polimerización, ya que, al tener una mayor concentración de radicales activos, la probabilidad de que se combinen dos cadenas activas es mayor. Aunque el peso molecular es menor al teórico, podemos

observar que incrementa linealmente con la conversión. La polidispersidad permanece estrecha y por debajo del límite teórico que se presenta en una polimerización por radicales libres convencional.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT, también a PAPIIT y DGEP, UNAM por financiar este trabajo.

### Referencias

1. Fischer H, Chemical Review, **(2001)**, 101, 3581.
2. Cheng K. C., Chen J. J., Chiu W. Y., Wang L. Y., Wang P. C., J Polym Sci Part A Polym Chem, **(2005)**, 42, 42-49.
3. Baumann M, Schmidt-Naake G, Macromol Chem Phys, **(2001)**, 202, 2727.
4. Malmstrom E, Miller R. D., Hawker C. J., Tetrahedron, **(1997)**, 53, 15225.
5. Odell P. G., Veregin R. P. N., Michalak L. M., Brousmiche D, Georges M. K., Macromolecules, **(1997)**, 30, 2232.
6. Odell P. G., Veregin R. P. N., Michalak L. M., Brousmiche D., Georges M. K., Macromolecules, **(1995)**, 28, 8453
7. Greszta D, Matyjaszewski K, J Polym Sci Part A Polym Chem, **(1997)**, 35, 1857.
8. Fukuda T, Terauchi T, Goto A, Ohno K, Tsujii Y, Miyamoto T, Macromolecules, **(1996)**, 29, 6393.
9. Diaz F., López S., Vivaldo E., Saldivar E., Vera R., Alexandrova L., Polymer Billetin, **(2004)**, 52, 5, 339-347.
10. He J., Chan J., Li L., Pan J., Li C., Cao J., Tao Y., Hua F., Yang Y., McKee G. E., Brinkmann S., Polymer, **(2000)**, 41, 4573.