

SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO DE ESTIRENO-ACRILATO DE BUTILO VÍA ATRP EMPLEANDO EL CATALIZADOR $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCN})(\text{PPh}_3)$

G. De Luna-Guajardo*, J. R. Torres-Lubián

lunagg@posgrado.ciga.mx, rtorres@ciga.mx

Centro de Investigación en Química Aplicada Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo Coah. , C.P. 25100
México.

Abstract- En este trabajo se muestran los resultados obtenidos al estudiar la actividad catalítica del $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCN})(\text{PPh}_3)$ ($\text{Cp}^*=\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) (**1**) en la síntesis controlada de copolímeros estireno-acrilato de butilo, en presencia del 2-bromopropionato de etilo como iniciador y la dibutilamina como aditivo. Se ensayaron tres diferentes relaciones molares de comonómeros: 75/25, 67/33, 50/50 y 25/75, donde la relación molar entre la suma de ambos monómeros respecto a la del iniciador, catalizador y aditivo fueron de 100/1/0.5/5. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en solución de tolueno a 90°C por 48 h.

El análisis de los resultados sugiere que las copolimerizaciones proceden bajo un régimen controlado ya que los pesos moleculares promedio en número (M_n) tienen un valor bajo. Los correspondientes valores de IPD (M_w/M_n) fueron estrechos (1.16 a 1.29) sugiriendo esto un rápido intercambio entre las especies activas y las durmientes. La composición experimental, determinada por ^1H -RMN, fue similar a la composición de alimentación, lo que demuestra que las cadenas crecen simultáneamente dando la misma composición química.

Introducción

En los últimos años la ciencia y la tecnología de polímeros han avanzado de manera importante ya que, numerosos materiales poliméricos han sido creados gracias a la continua investigación de las reacciones de polimerización. Una de las grandes contribuciones en el campo de la química de polímeros sintéticos es el desarrollo de la metodología de polimerización radicalica controlada (CRP).¹ Actualmente la CRP es uno de los métodos más utilizados en la síntesis de polímeros con pesos moleculares predeterminados e índices de polidispersidad estrechos ($\text{IPD} = 1.05 > 1.5$). Además la CRP tiene la posibilidad de controlar arquitectura, composición y funcionalidad de polímeros y copolímeros. A la fecha se considera que son tres los métodos² que logran la polimerización radicalica controlada de manera eficaz; la polimerización mediada por radicales estables tipo nitróxido (*SFRP*), la polimerización por transferencia de adición-fragmentación reversible (*RAFT*) y la polimerización radicalica por transferencia de átomo (*ATRP*).

En particular, la polimerización por ATRP es una técnica muy flexible ya que ha demostrado ser tolerante a la presencia de diversos grupos funcionales y polimerizar una amplia gama de monómeros vinílicos como los ésteres acrílicos y metacrilatos, acrilamidas, acrilonitrilo, estireno y sus derivados, etc.³

En el caso de las copolimerizaciones controladas vía ATRP, se ha llegado a la conclusión,⁴ de que los radicales generados por éste método tienen la misma quimioselectividad que los radicales generados por la técnica radicalica convencional, sin embargo, la microestructura de los copolímeros preparados por los métodos de CRP es muy diferente a la de los preparados convencionalmente. Así que, estas nuevas técnicas de síntesis de polímeros, permiten el diseño adecuado de diversos materiales poliméricos.⁵

Sección Experimental

Materiales.

La purificación de los monómeros Estireno (St) y acrilato de butilo (BA) se hizo por bidedilación con hidruro de calcio (CaH_2), bajo presión reducida. Los monómeros se usaron hasta con una semana de almacenamiento bajo atmósfera de argón a -10°C en la oscuridad y purgados con N_2 por 10 minutos antes de usarlos. El 2-bromopropionato de etilo (ALDRICH), el cloruro de 4-metoxibencen-sulfonilo (ALDRICH), y la dibutilamina (ALDRICH) fueron usados directamente sin ningún tratamiento de purificación:

Equipos.

Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear de 7.07 teslas de intensidad de campo magnético, marca Jeol modelo eclipse de 300+, para la adquisición de los espectros de ^1H , ^{13}C y ^{31}P .

Las distribuciones de pesos moleculares fueron obtenidas en un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) HPLC 1100 Hewlett Packard con columnas en serie PLGel (40 M-1 K) y detector de índice de refracción, utilizando estándares de poliestireno y THF como eluyente; con una velocidad de flujo de 1 mL/min a temperatura ambiente. El estudio de DSC fue llevado a cabo utilizando un TA instrument MDSC 2920 con una velocidad calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ y con atmósfera de N_2 50 mL/min.

Síntesis de los copolímero estireno/acrilato de butilo.

En un Schlenk de llave de teflón se añadió el catalizador (**1**) y se dejó en vacío; mientras tanto en otro Schlenk de llave de vidrio con tapón de hule se preparó una mezcla formada por estireno, el acrilato de butilo; y de tolueno, la mezcla se desgasificó tres veces con ciclos de vacío/atmósfera inerte a temperatura ambiente e inmediatamente después se adicionaron el 2-bromopropionato de etilo (EBP) y la dibutilamina. Posteriormente se transfirió un volumen de la mezcla de estireno iniciador al schlenk que previamente contenía el catalizador, enseguida el tubo fue desgasificado por medio de tres ciclos de congelamiento/vacío/descongelamiento y finalmente colocado en un baño de recirculación de aceite a temperatura constante a 90°C . La polimerización fue interrumpida a las 48 h sacando el schlenk del baño y enfriándolo a temperatura ambiente. El crudo de reacción fue disuelto en CHCl_3 y el copolímero precipitado adicionando la solución gota a gota a un vaso de precipitados conteniendo 90 mL de metanol industrial, para después ser decantado. El polímero obtenido fue secado a temperatura ambiente por uno o dos días. La conversión fue determinada por gravimetría. El copolímero se obtuvo como una película semitransparente. El producto fue analizado por; ^1H y ^{13}C -RMN, GPC, DSC.

Resultados y Discusión

En la tabla-1 se resumen los resultados obtenidos de diferentes ensayos de copolimerización de St/BA.

Tabla-1. Datos de la copolimerización de estireno-acrilato de butilo bajo condiciones de ATRP.

	Composición de alimentación (St/BA)	Catalizador	Temp (°C)	Tiempo (h)	Conv (%)	Composición por ¹ H-RMN	M _{n(th)} ^c	M _{n(exp)} ^d	PDI ^f
1	50/50 ^a	(1)	90	48	30	56/44	6970	12568	1.17
2	67/33 ^a	(1)	90	48	8.2	66/34	1560	7432	1.16
3	75/25 ^a	(1)	90	48	87.6	74/26	19442	8938	1.18
4	25/75 ^a	(1)	90	48		29/71		10375	1.19
5	67/33 ^b	(1)	90	48	23.6	71/29	4176	15679	1.29

Las copolimerizaciones fueron ensayadas en tolueno. a) Con EBP como iniciador. b) Con cloruro de metoxi bencen sulfonilo (MBSC) como iniciador. c). Calculado de acuerdo a $M_{n(th)} = \{([St]_0 + [BA]_0)/[Inc]_0\} \times M_wSt + M_wBA \times \text{conversión}$. d) $M_{n(exp)}$ y M_w/M_n determinados por GPC.

Puede observarse que los pesos moleculares promedio en número (M_n) tienen un valor bajo y las correspondientes distribuciones de pesos moleculares (M_w/M_n) son estrechas (de 1.16 a 1.29). Esto claramente indica que la copolimerización procede bajo un régimen controlado, como era de esperarse mediante el uso de la técnica de ATRP.

En casi todos los experimentos se obtuvo una composición experimental similar a la composición de alimentación, lo que demuestra que todas las cadenas van creciendo simultáneamente dando la misma composición química. En los experimentos 2 y 5 hay una pequeña diferencia en composición que se considera puede deberse al error experimental.

En la figura-1 se muestran las curvas de GPC, las cuales son unimodales.

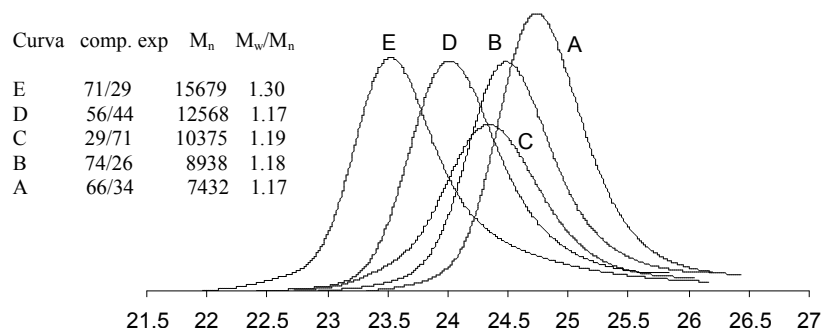


Figura-1. Curvas de GPC normalizadas de los copolímeros PS-PBA.

En la figura-2 se muestran dos espectros de ¹H-RMN, uno del homopolímero de BA, obtenido también por ATRP y otro del copolímero St/BA correspondiente al experimento 3. Del análisis comparativo de estos espectros se puede concluir que la muestra obtenida en el experimento 3 se trata en realidad de un copolímero y no de una mezcla de homopolímeros, ya que la señal asignada al grupo OCH₂ en 4.0 ppm en el homopolímero se desplaza un poco a frecuencias bajas en el espectro del copolímero. Además el ensanchamiento en todas las señales sugiere la presencia de una estructura diferente⁵

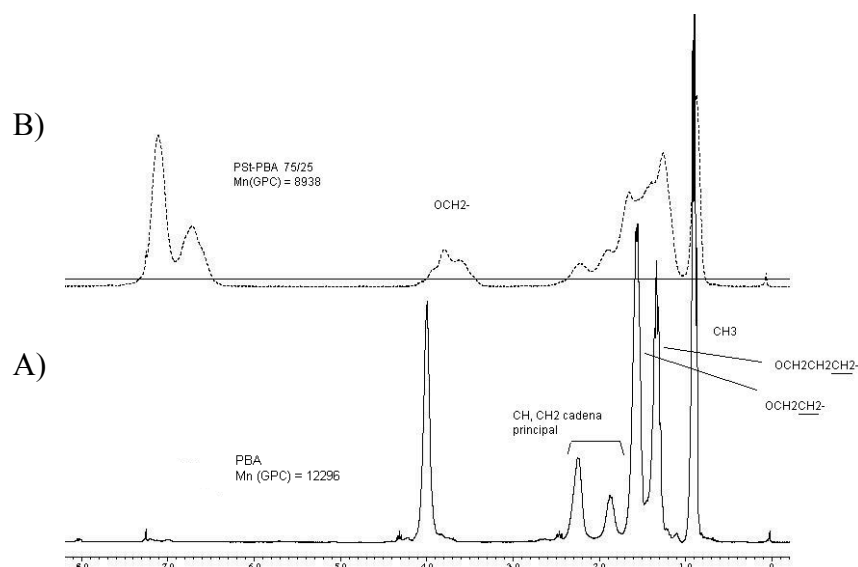


Figura-2. Espectros de ^1H RMN del; A) homopolímero BA (12h, 61% conv.) y del B) copolímero St/BA 74/26 de composición (experimento 3).

Por otra parte, en el análisis comparativo de los ^{13}C -RMN, figura-3, de los copolímeros St/BA preparados por ATRP con diferentes composiciones (ver tabla 1), la señal en alrededor de 175 ppm asignada al carbonilo del grupo ester se toma como una sonda que indica el cambio en la composición de los copolímeros estudiados. Ésta señal es relativamente libre de efectos estereoquímicos los cuales pueden extenderse al nivel de pentadas.⁶ Cuando la cantidad de estireno se incrementa, la señal se ensancha y se desplaza hacia frecuencias altas, esto se entiende por el efecto electroattractor del anillo bencénico del estireno.⁷

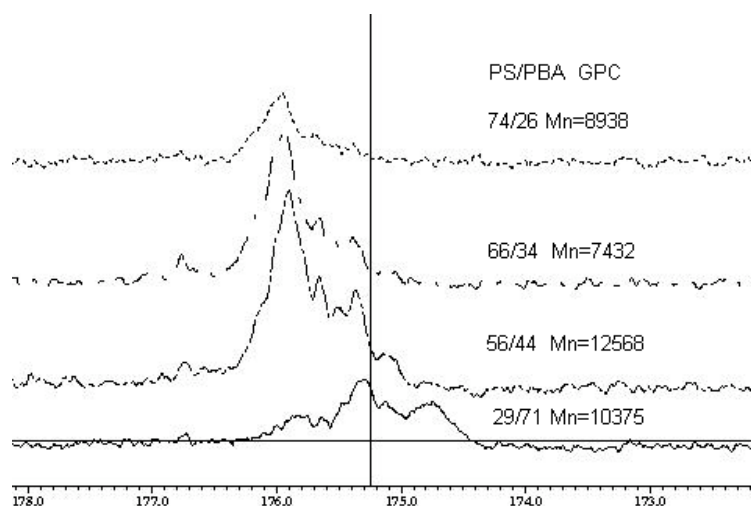


Figura-3. Zona del grupo carbonilo en los espectros de ^{13}C -RMN de los copolímeros correspondientes

Los resultados del estudio por DSC se muestran en la tabla 2. Se encontró que el PBA tiene una $T_g = -46.14^\circ\text{C}$ y el PS $T_g = 100.36^\circ\text{C}$ y los valores de T_g de los copolímeros formados se encuentra entre 37 y 55°C , que son hasta cierto punto un valor intermedio de las dos temperaturas de transición de los homopolímeros.

Tabla-2. T_g obtenidas por DSC de los copolímeros de St/BA a diferentes composiciones

Experimento (composición)	T_g ($^\circ\text{C}$) DSC	$M_{n(\text{exp})}$
PBA (100)	-46.14	33631
1	37.24	12568
2	40.91	7432
5	54.91	15679
PS (100)	100.36	14446

Conclusiones

El sistema iniciante formado por el catalizador (1) y EBP como iniciador, mostró ser eficiente en la copolimerización de St/BA, como lo evidencian los bajos M_n 's y los estrechos valores de IPD. La eficiencia de iniciación disminuye cuando se usa el MBSC como iniciador.

Se determinaron las diferentes composiciones del copolímero St/BA por ^1H - y ^{13}C -RMN, en particular el desplazamiento químico del carbono del grupo carbonilo muestra el incremento del contenido de estireno al desplazarse a frecuencias altas, concordando con lo reportado en la literatura para este mismo copolímero.

El diagrama de DSC para los copolímeros St/BA muestra temperaturas de transición vítrea intermedias a las T_g de los homopolímeros indicándonos que se formó un copolímero predominantemente al azar.⁸

Agradecimientos

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), por el apoyo que me brindan al realizar mi tesis doctoral. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada (176089).

Referencias

- ¹ Qui J., Charleux B., Matyjaszewski K.; *Prog. Polym Sci.*, **2001**, 26, 2083-2134.
- ² Patten, T. E.; Matyjaszewski, K.; *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 8, 95-903.
- ³ a) Matyjaszewski, K.; Xia, J.; *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921-2990, pg 2945, b) Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689-3745.
- ⁴ Haddleton, D.M.; Grossman, M.C.; Hunt, K.H.; Topping, C.; Waterson, C.; Suddaby, K.G. *Macromolecules* **1997**, 30, 3992.
- ⁵ Roger N Ibbett, *NMR Spectroscopy of Polymers*, Chapman & Hall, **1993**.
- ⁶ Llauro-Darricades, M. F.; Pochot, C.; Guillot, J.; Ríos, L.; Cruz, M.A.; Guzman, C. *Polymer* **1986**, 27, 889
- ⁷ Arehart SV, Matyjaszewski K; *Macromolecules*, **1999**, 32, 2221-2231.
- ⁸ Matyjaszewski, K.; Ziegler, M.J.; Arehart, S.V.; Greszta, D.; Pakula, T. *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, 13,