

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS COPOLIMEROS FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS NITROXIDO. EVIDENCIA CUANTITATIVA

Bonilla-Cruz J., *Saldívar-Guerra E., Torres-Lubián J. R.

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). Depto. de Procesos de Polimerización. Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coahuila, México. CP. 25100, Tel: (844) 438-98-30 ext. 1385. esaldivar@ciqa.mx

Abstract – En este trabajo se presentan evidencias espectroscópicas de la funcionalización de un sustrato polimérico en presencia de iniciador y nitróxido (macroalcoxiamina multifuncional). El conocer a detalle el mecanismo de funcionalización nos provee de información valiosa para estimar/controlar el número de sitios de injerencia generados en esta etapa de síntesis y por consiguiente permite especular sobre la nueva estructura resultante. Para demostrar el mecanismo de funcionalización se funcionalizó polibutadieno (PB) mediante el proceso bimolecular de síntesis (modificación de polímero) con nitróxidos. La evidencia de la funcionalización del PB es por primera vez reportada a detalle y en forma cuantitativa, encontrando monofuncionalización y bifuncionalización con moderadas eficiencias (> 80%) medidas por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protón (^1H) y evidenciada por carbono (^{13}C) y espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR). Finalmente para controlar la longitud del injerto, se realizó una “cinética de injerto” seguida por cromatografía de permeación en gel (GPC), en donde el polímero funcionalizado con grupos nitróxido (PB_f) en presencia de monómero de estireno produjo injertos controlados de poliestireno a lo largo de la cadena principal del polibutadieno.

Introducción El desarrollo de nuevas técnicas para incorporar grupos funcionales en forma controlada a lo largo de sustratos poliméricos como: poli(butadieno, PB), poli(estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno, SIS), poli(etilen-propilen-monómero diénico, EPDM), poli(propileno, PP), etc., ha sido y sigue siendo uno de los retos de la ciencia y tecnología de polímeros¹. Existen diversas rutas vía radicales libres (radiaciones de alta energía, extrusión reactiva, masa, etc.) para injertar monómeros funcionales en sustratos poliméricos; sin embargo, estos métodos no proveen control sobre el número y longitud del injerto, y en la mayoría de los casos es afectada la distribución de pesos moleculares drásticamente. Por otra parte, a partir de los trabajos de Georges y col.² en 1993 muchos investigadores adoptaron técnicas de polimerización radicalica controlada (por ejemplo NMRP: Nitroxide Mediated Radical Polymerization) buscando sintetizar copolímeros con injerto controlado en sus diversas modalidades: “grafting from”^{3,4}, “grafting through”⁵, “grafting onto”⁶⁻⁹, injerencia en superficies siliconadas¹⁰ e injerencias en nanopartículas de sílice¹¹, en donde sólo se han abocado en controlar el crecimiento del injerto. No obstante, poco se ha *profundizado* a nivel fundamental sobre la modificación química de sustratos con grupos nitróxido y prácticamente no existen evidencias de la cuantificación del número de sitios de injerencia generados en esta etapa de síntesis, así como tampoco existe una idea clara del mecanismo de generación de injertos en presencia de iniciador/nitróxido.

Sección Experimental

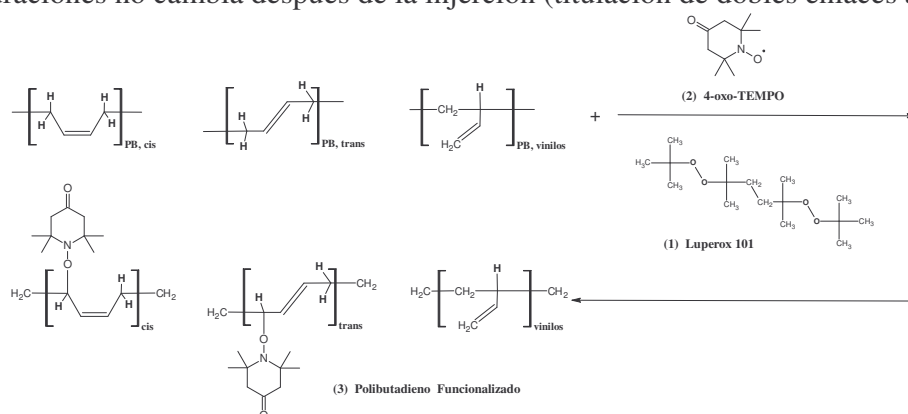
Materiales y Reactivos. Polibutadieno (PB) de Mn = 5000 Daltons, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (4-oxoTEMPO), metanol, cloroformo y 2,5-dimetil -2,5-di(ter-butilperoxi) hexano (Luperox 101) se usaron como se recibieron. Tolueno se destiló antes de usarse. El monómero de estireno (St) se destiló dos veces bajo vacío y sodio metálico antes de usarse. Todos los reactivos fueron proveídos por Aldrich. El PB (80% *cis*/*trans* y 20% vinilos) se caracterizó por ^1H NMR¹² (CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ 5.55 (-CH=), 5.41 (-CH=CH-)_{trans}, 5.37 (-CH=CH-)_{cis}, 4.9 - 4.98 (=CH2)_{vinilos}, 2.07 (-CH2-)_{cis}, 2.03(-CH2-)_{trans}, 1.26-1.65 (-CH2-)_{vinilos}. ^{13}C NMR¹² (CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ 142, 130, 130.1, 129.7, 129.5, 114.3, 43.7, 38.28, 34.05, 32.8, 30.2, 27.4, 24.9 y FT-IR^{13,14}(v, cm^{-1}): 725.6(_{cis}), 911.44(_{vinilos}), 965.88(_{trans}).

Instrumentación. Espectros de resonancia magnética nuclear de protón (^1H) y carbono 13 (^{13}C) se obtuvieron en un equipo FT-NMR “Jeol Eclipse 300” de 7.1 teslas de intensidad de campo magnético a temperatura ambiente usando cloroformo deuterado (CDCl_3). El tiempo de adquisición para espectros de protón fue equivalente a 1000 scans y los de carbono se adquirieron por más de 12h (toda la noche). Espectros de Infrarrojo se obtuvieron por “casting” en un FT-IR “Nexus 470 Spectrometer” de 4000-400 cm^{-1} a 32 scans y 4 cm^{-1} de resolución.

Funcionalización de polibutadieno mediante iniciador/nitróxido (PB_{f1}). Dos niveles de funcionalización se probaron. En el primer caso: 5 g de PB y 1.57 g de nitróxido (31% peso referido al hule) se disolvieron en 40 mL de tolueno seco recién destilado a temperatura ambiente. La solución fue calentada a 135°C y una solución de iniciador (Luperox 101, 0.98 g en 5 mL de tolueno) se adicionó gota a gota para prevenir el entrecruzamiento. La funcionalización se llevó a cabo en un reactor de vidrio enchaquetado de 100 mL equipado con un condensador y agitador magnético a 135°C bajo atmósfera de argón de alta pureza (99.9%) durante 7 h. El polímero funcionalizado (PB_{f1}) se purificó mediante ciclos de disolución en cloroformo y precipitación en metanol. Finalmente un producto café oscuro fue recuperado, secado a vacío 48 h a 35°C y caracterizado por ^1H NMR, ^{13}C NMR (CDCl_3) y FT-IR. Para el segundo caso (PB_{f2}) se emplearon 0.78 g de nitróxido (15 % en peso referido al hule) y 0.49 g de iniciador.

Síntesis de injertos de poli(estireno) sobre PB_{f1} . 9.6g de PB_{f1} (12 % peso referido a St) se disolvieron en 80 mL de monómero de estireno en un reactor de vidrio enchaquetado. La injerencia se llevó a cabo a 125°C bajo atmósfera de argón durante 13 h. Durante la reacción se tomaron alícuotas de 6 g c/u. 1 g de cada muestra de empleo para determinar conversión por gravimetría y el material restante se purificó mediante ciclos de disolución en cloroformo y precipitación en metanol (3 veces). Finalmente se secó a vacío a 35°C por 48 h y se caracterizó por ^1H NMR y cromatografía de permeación en gel (GPC).

Resultados y Discusión El iniciador juega un papel importante es la determinación de ¿cómo y en que sitios? se enlaza químicamente el grupo nitróxido en los sustratos poliméricos. En este caso se empleó 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butilperoxi)hexano (Luperox 101) con vida media de 1h a 134°C, el cual produce dos radicales *t*-butoxi ($\text{RO}\bullet$) y un radical metilo ($\text{CH}_3\bullet$). Este tipo de radicales son bien conocidos por ser excelentes abstractores de hidrógenos^{15,16}. Por otra parte, de acuerdo con Gupta y col.¹⁷ el contenido de insaturaciones no cambia después de la injerencia (titulación de dobles enlaces antes y



Esquema 1. Especulación de la reacción de funcionalización de PB en presencia de 4-oxo-TEMPO/Luperox 101 en solución

después de la injercción); por tanto, la Figura 1 esquematiza la especulación del mecanismo de funcionalización de PB en presencia de iniciador-nitróxido.

Los radicales provenientes de la descomposición del iniciador (**1**) abstraen los hidrógenos alílicos del polibutadieno, generando sitios radicálicos vacantes los cuales son atrapados por el radical nitróxido (**2**) para producir un polímero funcionalizado (**3**).

Funcionalización de polibutadieno (PB_fI) En base a la previa identificación de los desplazamientos por ^1H NMR de la materia prima, el espectro de ^1H NMR del PB_fI de la Figura 2 muestra los siguientes nuevos desplazamientos: 1.02-1.21 ppm son atribuibles a los 12 protones de los cuatro metilos (**d**) del anillo piperidínico del 4-oxo-TEMPO. Desplazamientos químicos centrados en 4-4.2 ppm son atribuibles a los protones de los metinos (**a**) que sólo aparecen cuando un grupo nitróxido esta enlazado a la cadena principal del PB en la posición alfa al doble enlace (monofuncionalización). Este desplazamiento se observa en los isómeros *cis* y *trans*, y por tanto su correspondiente integral es dividida entre dos protones. En el rango de 2.7-2.85 ppm (**c**) se observan desplazamientos atribuidos a los metilenos de la cadena principal del PB cuando existe doble funcionalización (dos nitróxidos enlazados al mismo átomo de carbono). Estas señales son desplazadas a campos bajos debido a la influencia de dos grupos nitróxido y como en el caso anterior se observan en los isómeros *cis* y *trans*, por tanto su correspondiente integral es dividida entre cuatro protones. Finalmente, se observaron desplazamientos químicos en 2.34-2.61 ppm atribuibles a los cuatro protones de los dos metilenos (**b**) característicos del anillo piperidínico del 4-oxo-TEMPO. Todos los desplazamientos fueron asignados acorde a bibliografía², “ ^1H NMR predictor” del software ACDlabs, ^{13}C NMR, COSY y HETCOR. Note que la relación de integración entre (**b**) y (**d**) corresponde a 1:3 la cual fue observada en este caso confirmando la asignación propuesta para (**b**).

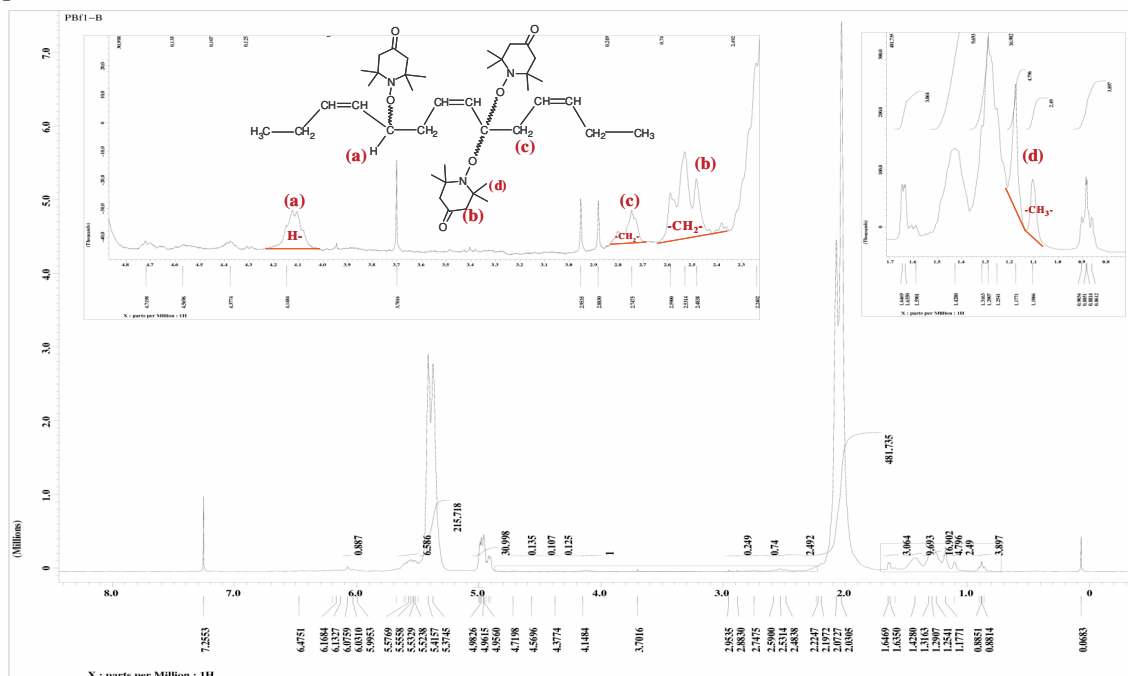


Figura 2. Polibutadieno funcionalizado con grupos nitróxido (PB_fI). Caracterización por ^1H NMR

En base a la identificación de las nuevas señales en la Figura 2, se estimó la composición molar y la eficiencia de funcionalización mediante dos rutas:

1.- Usando la integral para **(b)** y las correspondientes integrales del PB se tiene:

$$(PB_{cis/trans})_{0.8} (PB_{vinil})_{0.19} (Nitroxide)_{0.009}$$

2.- Usando las integrales para **(a)** y **(c)** y las correspondientes integrales del PB se tiene:

$$(PB_{cis/trans})_{0.8} (PB_{vinil})_{0.19} (Nitroxide)_{0.0083}$$

Ambos caminos proveen composiciones molares muy parecidas. Note que la composición molar de los dobles enlaces y los grupos vinilos no cambia después de la funcionalización, lo que corrobora el mecanismo propuesto en la Figura 1 (abstracción de hidrógenos alílicos). Utilizando las composiciones molares obtenidas por resonancia se puede calcular la eficiencia de la siguiente manera: Se cargaron inicialmente 0.009259 moles de nitróxido en el reactor y se obtuvieron 0.009 moles medidos por ^1H NMR, así:

$$\begin{array}{ccc} 0.00925 \text{ mol} & & 100\% \text{ efficiency} \\ 0.009 \text{ mol} & \xrightarrow{\hspace{2cm}} & X = ? \\ & & X = 97\% \text{ de eficiencia usando (b) o } 90.6\% \text{ de eficiencia usando (a) y (c)} \end{array}$$

Inclusive, usando **(a)** y **(c)** es posible estimar la composición molar del nitróxido cuando existe monofuncionalización y bifuncionalización:

$$(PB_{cis/trans})_{0.8} (PB_{vinil})_{0.19} (Nitroxide_{cis/trans, monofunc.})_{0.0074} (Nitroxide_{cis/trans, bifunc.})_{0.00092}$$

Adicionalmente y en forma cualitativa, la Figura 3 muestra el espectro de FT-IR del *PB_f1* y *PB_f2* en comparación con el PB virgen.

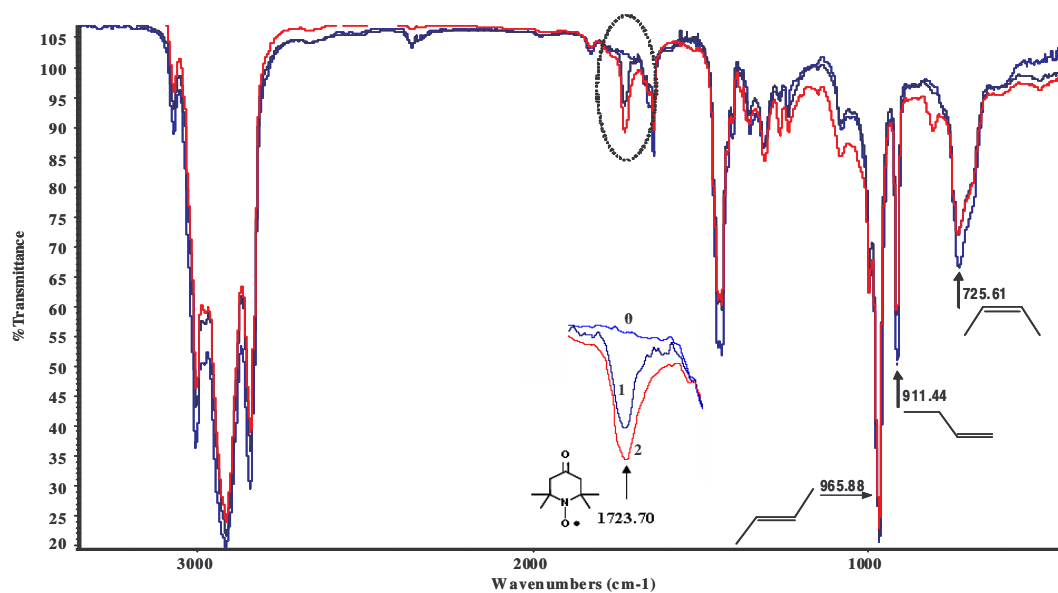


Figura 3. Evidencia cualitativa de la funcionalización del PB en presencia de 4-oxo-TEMPO. (0) = PB virgen, (1) = *PB_f2* y (2) = *PB_f1*.

Como se muestra en la Figura 3 se comparan los hules funcionalizados respecto al hule virgen, observándose 3 nuevas bandas: Una muy intensa en 1723cm^{-1} correspondiente a la señal del carbonilo del 4-oxo-TEMPO y en 802cm^{-1} y 1260cm^{-1} correspondiente al enlace N-O.

Por economía de espacio en la presentación se mostrarán los cromatogramas de GPC en donde se observa el crecimiento controlado del poliestireno en comparación con una muestra control (hule + St).

Conclusiones. El valor encontrado de funcionalización es moderadamente alto respecto a los reportados en literatura de nitróxidos (> 80%), por otro la caracterización detallada de los sitios de funcionalización y la doble funcionalización encontrada es por primera vez reportada y obtenida en un proceso de síntesis en solución mediante NMRP. La especulación del mecanismo de injerencia fue comprobado, por último la cinética de injerto proveyó información adicional sobre la viabilidad científica en la generación de materiales de ingeniería.

Referencias

- 1.- Inoue Y., Matsugi T., Kashiwa N., Matyjaszewski K., *Macromolecules* (2004), 37, 3651
- 2.- Georges M. K., Veregin R. P. N., Kazmaier P. M., Hamer G. K. *Macromolecules* 1993, 26, 2987
- 3.- Hawker C. J., Frechet J. M. J., Grubbs R. B., Dao J. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 10, 763
- 4.- Stehling U. M., Malmstroem E. E., Waymouth R. M., Hawker C. J. *Macromolecules* 1998, 31, 4396
- 5.- Hawker C. J., Mecerreyes D., Else E., Dao J., Hedrick J. L., Barakat I., Dubois P. Jerome R., Volksen I. *Macromol. Chem. Phys.* 1997, 198, 155
- 6.- Desai A., Atkinson N., Rivera F Jr., Devonport W., Rees I., Branz S. E., Hawker C. J. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2000, 38, 1033
- 7.- Wiyatno W., Fox., Fuller G. G. Hawker C. J., Waymouth R. M. *Polymer Preprints* 2000, 41(1), 85
- 8.- Hawker C. J., Bosman A. W., Harth E. *Chem. Rev.* 2001, 101, 3661
- 9.- Abbasian M., Namazi H., Entezami A. A. *Polym. Adv. Technol.* 2004, 15, 606
- 10.- Husemann M., Malmstroem E. E., McNamara M., Mate M., Mecerreyes D. Benoit D. G., Hedrick J. L., Mansky P., Huang E., Russell T. P. Hawker C. J. *Macromolecules* 1999, 32, 1424
- 11.- Weimer M. W., Chen H., Giannelis E. P., Sogah D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 1615
- 12.- Tho P. Q., Pétiaud R., Waton H., Llauro-Darricades M-F. *Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers*, Fifth Ed. Wiley 2003.
- 13.- Jiang D. D., Wilkie C. A. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1997, 35, 965
- 14.- Chandrasiri J. A., Wilkie C. A. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1996, 34, 1113
- 15.- Moad G. *Prog. Polym. Sci.* 1999, 24, 81
- 16.- Bednarek D., Moad G., Rizzardo E., Solomon D. H. *Macromolecules.* 1988, 21, 1522
- 17.- Gupta V. K., Bhargava G. S., Bhattacharyya K. K. *J. Macromol. Sci.-Chem.* 1981, A16(6), 1117