

Polimerización de monómeros funcionalizados con grupos amida y éster vía radicales libres y ATRP

Urzúa, O., Percino, M. J., Chapela, V.M.
Centro de Química, Instituto de Ciencias,
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edif. 194
Av. 22 Sur y San Claudio, C.P. 72570, Puebla, Pue., México.
uso71@hotmail.com

1. Resumen

En el presente trabajo se describe la polimerización vía radicales libres y por ATRP de los monómeros S-(-)- α -metilbencilmacetacrilolamina (S-(-)- α -MBMA, el cual posee un grupo amida en su estructura) y α -metilbencilmacetacrilato (α -MBM, el cual posee un grupo éster), utilizando el método de dilatometría para la obtención de datos cinéticos. En el caso de la polimerización por ATRP se utilizaron diferentes tipos de iniciador y sistema catalítico, para elegir las mejores condiciones de polimerización. A partir de las reacciones por ATRP se obtuvieron macroiniciadores del S-(-)- α -MBMA y α -MBM y el macromonómero del S-(-)- α -MBMA.

2. Introducción

Las técnicas de polimerización radicalica controlada/viviente (CRP, Controlled Radical Polymerization) han atraído interés pues permiten obtener una amplia variedad de materiales poliméricos con pesos moleculares controlados, bajas polidispersidades y altos grados de funcionalización de la cadena terminal. La polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) es uno de los métodos de CRP más versátiles y eficientes [1]. Para la ATRP se utiliza un sistema multicomponente formado por el monómero (M), un iniciador con un pseudohalógeno transferible (R-X, donde X = Cl o Br) y un complejo de un metal de transición (M_t^n -Y/Ligante). El mecanismo para la ATRP implica una transferencia homolítica reversible de X hacia el complejo del metal de transición en su estado de oxidación más bajo (M_t^n -Y/Ligante), para formar radicales de propagación (R^*), los cuales pueden propagarse al reaccionar con el monómero (M), pero son desactivados por reacción con el metal oxidado ($X-M_t^{n+1}$ -Y/Ligante) para formar nuevamente el complejo M_t^n -Y/Ligante y el halogenuro de alquilo oligomérico ($R'-X$, especie durmiente) [2,3]. En la ATRP existe un equilibrio dinámico entre una baja

concentración de cadenas activas de propagación y un gran número de cadenas durmientes (R-X). Entre más desplazado se encuentre el equilibrio hacia las especies durmientes, menor será el número de las cadenas de propagación, y con ello la contribución de las reacciones de terminación se reduce de manera significativa, permitiendo obtener materiales poliméricos con pesos moleculares definidos y distribuciones de pesos moleculares estrechas.

En el siguiente trabajo se describe la polimerización vía radicales libres y vía ATRP de los monómeros S-(-)- α -metilbencilmecacrilolamina (S-(-)- α -MBMA) y α -metilbencilmecacrilato (α -MBM), y su estudio por dilatometría, a diferentes condiciones de reacción.

3. Condiciones Experimentales

Los monómeros S-(-)- α -MBMA y α -MBM fueron sintetizados por medio de la condensación de la S-(-)- α -feniletilamina (en el caso de la síntesis del S-(-)- α -MBMA) o del 1-feniletanol (en el caso de la síntesis del α -MBM) con el cloruro de metacrililo, a una temperatura de 4°C.

Las reacciones de polimerización vía radicales libres de ambos monómeros se llevaron a cabo utilizando AIBN como iniciador, a una temperatura de 70°C. Para el monómero S-(-)- α -MBMA se usó etanol como disolvente; para el monómero α -MBM se usó una mezcla 65:35 en volumen de etanol/N,N-dimetilformamida (DMF). La cinética de la polimerización se siguió por el método de dilatometría, el cual consiste en medir el cambio del volumen de la solución de reacción en función del tiempo y relacionarla con el cambio de la densidad, para poder determinar la conversión de monómero en función del tiempo.

Para las polimerizaciones por ATRP se utilizaron como iniciadores el 2-bromoisobutirato de etilo (EBIB), aliltricloroacetamida (ATCA) y 2-cloropropionato de metilo (MCP). Para el sistema catalítico se usó el CuCl o CuBr y como ligantes el tris(2-dimetilaminoetil)amina (Me₆-TREN) o el [2-di(butilacrilato)aminoetil]amina (BA₆-TREN), los cuales se sintetizaron de acuerdo a los métodos reportados [4]. Los disolventes utilizados fueron los mismos que para las polimerizaciones vía radicales libres. El procedimiento general para realizar las reacciones de polimerización por ATRP fue el siguiente: se adicionó al dilatómetro una solución de iniciador y se purgó con argón, sellándose de inmediato. Posteriormente se adicionó una solución conteniendo el monómero y el sistema catalítico previamente purgada con argón. El dilatómetro se colocó en un baño a temperatura constante de 48°C, y se midió el cambio de altura de la solución con respecto al tiempo de reacción. En todos los casos los productos fueron purificados

y caracterizados por FT-IR, ^1H -RMN y punto de fusión.

4. Resultados y discusión

Para el S-(-)- α -MBMA, al utilizar MCP como iniciador en las reacciones por ATRP se obtuvieron los productos esperados, pero al usar el iniciador EBIB no se obtuvo producto alguno. Para el α -MBM, el uso del iniciador EBIB permitió la preparación del material polimérico esperado. Al utilizar como iniciadores el EBIB o MCP en las reacciones de ATRP el producto que se obtiene posee un halógeno como grupo terminal en la cadena (Figura 1a), por lo cual le conoce como macroiniciador, y puede ser usado en otras reacciones por ATRP para producir copolímeros. El iniciador ATCA se utilizó en la reacción por ATRP del S-(-)- α -MBMA, obteniéndose un producto al cual se le conoce como macromonómero, pues contiene un doble enlace como grupo terminal (Figura 1b) y puede funcionar como centro reactivo en una copolimerización con otro monómero funcionalizado.

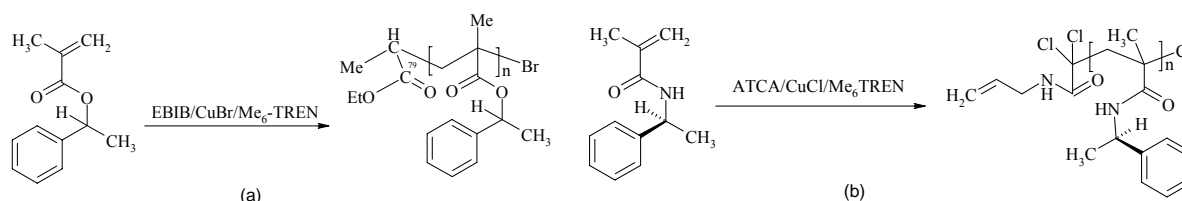


Figura 1. (a) Obtención del macroiniciador del α -MBM vía ATRP. (b) Obtención del macromonómero del S-(-)- α -MBMA vía ATRP.

En la figura 2a se observa que al disminuir la concentración del iniciador (AIBN) en las reacciones de homopolimerización del S-(-)- α -MBMA la velocidad disminuye. Al comparar los valores obtenidos con la misma concentración inicial de AIBN (0.005M) y de monómero (0.5M) para la homopolimerización del α -MBM, se observa que su velocidad de reacción disminuye. Sin embargo, en este caso se utilizó un disolvente diferente (una mezcla de etanol/DMF), lo cual puede influir en su cinética de polimerización.

Respecto a las polimerizaciones por ATRP, las velocidades de reacción son más bajas comparadas con las de radicales libres (figura 2b). Para la ATRP del α -MBM utilizando EBIB como iniciador, la velocidad de reacción a bajas conversiones fue mayor que para el S-(-)- α -

MBMA utilizando como iniciador MCP y casi la misma que para la ATRP del S-(-)- α -MBMA usando ATCA como iniciador.

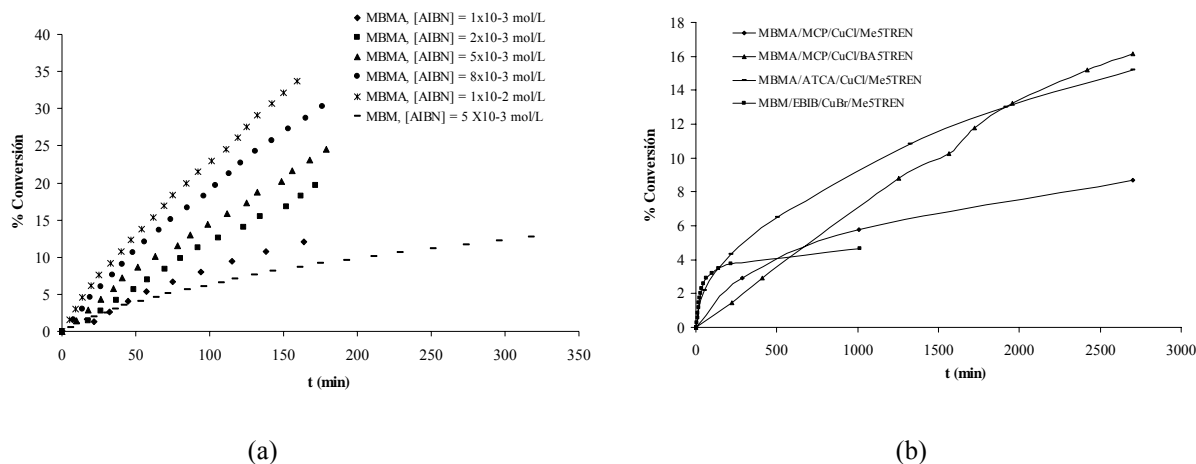


Figura 2. (a) Cinética de polimerización vía radicales libres a diferentes concentraciones de iniciador, con $[M]_0 = 0.5$ mol/L. (b) Cinética de polimerización vía ATRP para diferentes sistemas, con relaciones molares 100:5:15:15.

5. Conclusiones

La caracterización de los productos obtenidos por ATRP muestra que se trata de oligómeros con polidispersidades mayores a las esperadas en un proceso ATRP, por lo que se modificarán las condiciones de reacción para obtener polímeros con un mayor control en su distribución de pesos moleculares. Por otra parte, el hecho de que se haya logrado obtener un macroiniciador del monómero con el grupo éster (α -MBM) usando el iniciador EBIB, el cual no funcionó con el monómero que contiene el grupo amida (S-(-)- α -MBMA), da una indicación de que la estructura del monómero también influye en la polimerización por ATRP, y no únicamente el iniciador y el sistema catalítico utilizado, aunque aún es prematuro dar conclusiones definitivas. Se efectuarán polimerizaciones por ATRP con el α -MBM a diferentes condiciones de reacción, para poder hacer una comparación completa con los resultados obtenidos con el monómero S-(-)- α -MBMA.

6. Referencias.

- [1] Matyjaszewski, K.; Spanswick, J. *Materials Today*, 2005, 8, 26-33.
- [2] Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chemical Review*, 2001, 101, 2921-2990.
- [3] Matyjaszewski, K.; Wang, J.; Grimaud, T. *Macromolecules*, 1998, 31, 1527-1534.

- [4] Alcantarilla, T. Tesis de licenciatura, “*Síntesis y caracterización de diferentes iniciadores y ligantes, para su aplicación en la polimerización ATRP*”, 2006.