

POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO EN PRESENCIA DE TETRAFENILSILOXILETANO (TPSE) Y DITIOPENZOATO DE BENCILO (BDB)

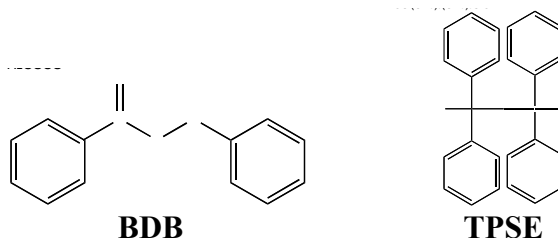
H. Maldonado-Textle^{1*}, J. Soriano-Moro², R. Guerrero-Santos³

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) Blvd. Enrique Reyna y Hermosillo 140 Saltillo Coahuila 25100

Abstract– En este trabajo se emplea el tetrafenilsiloxiletano (TPSE) como iniciador en la polimerización RAFT de estireno empleando una temperatura de 110° C. Los resultados obtenidos del sistema estireno-TPSE-ditiobenzoato de bencilo (BDB) muestran que a bajos tiempos de reacción existe un alto consumo de monómero, el cual disminuye al incrementar la concentración de BDB. El peso molecular se ajusta bien a la línea teórica. La diferencia principal de este sistema con respecto a otros sistemas en el que se usan iniciadores de baja temperatura (60° C) es que se pueden obtener mayores pesos moleculares. Sin embargo, la velocidad de polimerización es retardada como en cualquier otro sistema. De este hecho se infiere que la velocidad de disociación de los iniciadores de los iniciadores no tiene efecto observable.

Introducción

El desarrollo de la polimerización radicalica controlada por transferencia de cadena mediante reacciones reversibles de adición-fragmentación (*RAFT*) ha permitido preparar polímeros con topologías antes inaccesibles con la polimerización radicalica convencional. El uso de polimerización RAFT permite obtener de polímeros y copolímeros con estructura controlada para una gran variedad de monómeros y condiciones de reacción [1]. Sin embargo, la polimerización RAFT reduce la velocidad de polimerización debido a los ciclos de activación-desactivación que experimentan los radicales en propagación [2, 3]. Una de las vertientes de la investigación actual en esta área es proveer el carácter viviente sin reducir la velocidad de polimerización (retardación/inhibición). Para lograr amalgamar ambas características se ha implementado la polimerización de estireno con agentes RAFT convencionales pero inducida con iniciadores de no convencionales. Es decir, con iniciadores que no experimenten reacciones de recombinación (o efecto caja). En particular el tetrafenilsiloxietano (TPSE) entre cuyas características principales se encuentran su facilidad de disociación a temperaturas del orden de 80-110° C y su acción como agente de terminación reversible. De la disociación quasi-instantánea del TPSE se postulo que se favorecería el rápido consumo del BDB evitando el periodo de inhibición en la polimerización del estireno.



Sección Experimental

El TSPE se sintetizo de acuerdo a la técnica descrita con anterioridad [4] obteniendo un rendimiento de 70%. El ditiobenzoato de bencilo se preparó a partir de bromuro de fenilmagnesio y CS₂ de acuerdo a un método preestablecido [5]. Las polimerizaciones se realizaron en tubos sellados al

vacío evitando el oxígeno disuelto por desgasificación mediante ciclos de enfriamiento-descongelamiento. Los tubos sellados se introdujeron en un baño de aceite a temperatura constante (110° C) y fueron retiradas a intervalos de tiempo. Una vez polimerizadas el contenido de los tubos fue precipitado en metanol, recuperando luego el polímero por filtración. 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 los resultados de la cinética de polimerización de estireno en la que se utiliza una concentración constante de TPSE y estireno y una cantidad variable de BDB. El caso del experimento testigo es particular pues la velocidad de polimerización inicial R_{pi} es muy alta y permite alcanzar 62% de conversión en tan solo 3 h, aproximadamente. A partir de ese valor de conversión la velocidad de polimerización decrece paulatinamente –por efectos de viscosidad- hasta alcanzar 95% en 24 horas. La adición de BDB reduce significativamente la R_{pi} reduciéndose 2.5 veces para luego llegar a una velocidad de polimerización en el estado estable de $3.5228\text{E-}5$ mol/l-s. Al aumentar [BDB] se observa nuevamente una reducción en R_{pi} pero la velocidad de polimerización en el estado estable mantiene un valor constante. Este comportamiento es típico en polimerizaciones RAFT, es decir la velocidad de polimerización disminuye al incrementar la concentración del agente de transferencia. Sin embargo, aún a concentraciones elevadas (300:4:1) de BDB no se observa un periodo de inducción.

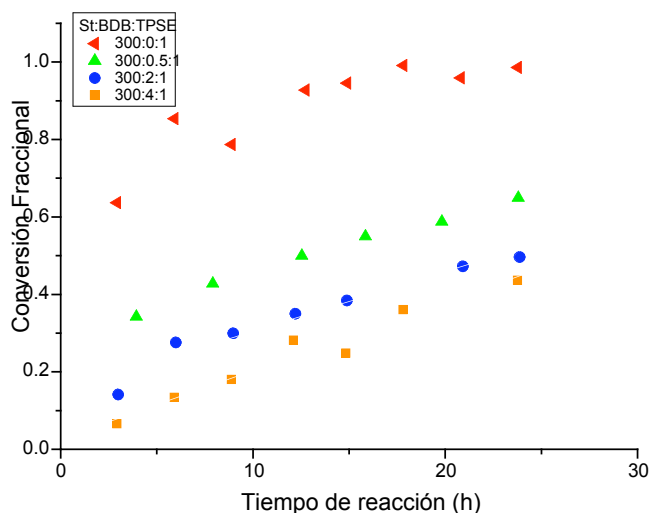


Figura 1. Conversión vs. tiempo de la polimerización de estireno y BDB iniciada por TPSE a diferentes concentraciones

El peso molecular experimental incrementa con la conversión y se ajusta considerablemente bien al predicho por la ecuación (1) para cualquiera de las relaciones molares empleadas (Figura 2).

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

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, $[\text{BDB}]_0$ y M_{BDB} corresponden a la concentración inicial de agente de transferencia y a su peso molecular, respectivamente.

Las distribuciones del peso molecular de los polímeros preparados en ausencia de BDB son considerablemente distintas con relación a los polímeros preparados en presencia de BDB como se muestra en la Figura 3.

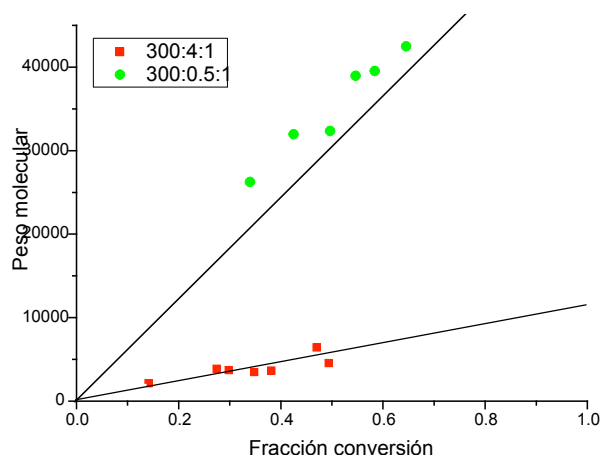


Figura 2. Peso molecular en función de la conversión para los polímeros preparados en presencia de BDB.

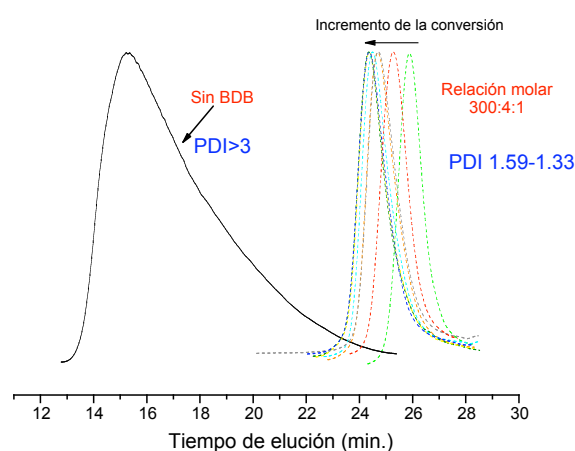


Figura 3. Comparación de GPC entre Poliestireno sintetizado con agente de transferencia y TPSE (curvas punteadas) y Poliestireno con TPSE y sin ATC (línea continua)

Conclusiones

La implementación de TPSE como iniciador en la polimerización estireno en presencia de BDB muestra características vivientes. Sin embargo, al igual que en las polimerizaciones iniciadas con peróxidos o AIBN muestra retardación, es decir que la generación de especies radicales a un mismo instante no favorece el incremento en la velocidad de polimerización. No observándose periodo de inhibición.

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. Mayaddune; G. F. Meijs; C. L Moad; G. Moad; E. Rizzardo; S. H. Thang *Macromolecules*. 1998, *31*, 5559.
2. C. Barner-Kowollick; J. F. Quinn, D. R. Morsley, T. P. Davis *J. Polym. Sci., Polym Chem.* 2001, *39*, 1353.
3. R. T. A. Mayadunne; E. Rizzardo; J. Chiefari; Y. K. Chong; G. Moad; S. H. Thang *Macromolecules* 1999, *32*, 6977
4. D. Braun; K. Becker *Makromol. Chem.* 1971, *147*, 91.
5. T. P. T. Le; G. Moad; E. Rizzardo; S. H. Thang WO Patent 9801478, 1998