

COPOLIMERIZACIÓN DE CARBOXIMETIL CELULOSA MODIFICADA Y METIL METACRILATO UTILIZANDO ATRP

J. L. Cervantes López, , R. Antonio Cruz, M. Martínez Martínez, A. Mendoza Martínez A. B. Morales Cepeda*

** División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Cd. Madero, J Rosas y J. Urueta s/n Col. Los Mangos. Cd. Madero, Tamaulipas, 89490, México. acepeda71@yahoo.com*

Abstract– Resultados preliminares en la síntesis del copolímero en bloque de carboximetilcelulosa y polimetilmetacrilato vía polimerización radicalica viviente ATRP son reportados en la presente investigación. El efecto de la amida es un paso crucial para la síntesis del macroiniciador de CMC-Br para su posterior copolimerización con polimetil metacrilato. El incremento en el catalizador de CuBr aumenta la polimerización del metilmetacrilato en el el macroiniciador.

Introducción

La celulosa, el polímero natural más antiguo, ha adquirido importancia en la síntesis de copolímeros debido a sus propiedades renovables y biodegradables y a la facilidad para sintetizar varios de sus derivados, aunque para algunas aplicaciones esta carece de propiedades para competir con los polímeros sintéticos. La modificación de derivados de celulosa mediante copolimerización por injerto es una ruta viable para alterar sus propiedades físicas y químicas. Estas mejoras incluyen resistencia térmica, a la abrasión, al uso, propiedades mecánicas superiores, repelencia al agua y/o aceite y actividad antibacterial.

Las fibras de celulosa han sido copolimerizadas por injerto utilizando varias técnicas en el pasado, la mayoría de ellos están basados en el proceso tradicional de injerto, en el cual los radicales son formados a lo largo del esqueleto del polímero ya sea mediante iniciadores químicos o por irradiación, seguido por una polimerización de radicales libres de monómeros vinílicos. En estos métodos, incisiones en la cadena polimérica pueden ocurrir y la estructura de la celulosa puede no resultar intacta. Todo esto debido a que este método es altamente incontrolado, además es imposible predeterminar la longitud de los injertos de las fibras de celulosa, los pesos moleculares resultan altos con distribuciones muy anchas. Una solución para la obtención de copolímeros en bloque son las técnicas de polimerización radicalica controlada.

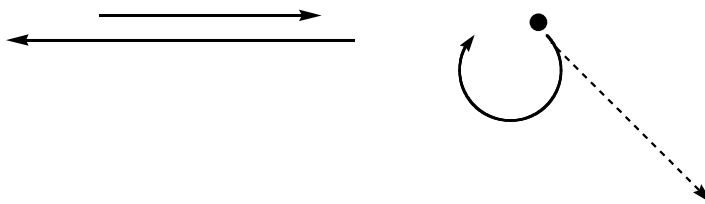
Por otro lado, la polimerización por radicales se realiza bajo ciertas condiciones para controlar el peso molecular, la polidispersidad y la formación de copolímeros en bloque.

El método de polimerización controlada de radicales (CRP) ofrece una alternativa de sintetizar polímeros con una estructura definida. La polimerización controlada de radicales se divide en diferentes técnicas.

El concepto de polimerización controlada de radicales libres esta enfocado en la supresión o eliminación de la terminación y reacciones de transferencia. La polimerización por control de radicales libres depende de dos factores:¹

- 1) la relación entre las velocidades de propagación, de la suma de la velocidad de las reacciones de terminación. Este primer factor depende de la conversión y del largo absoluto de las cadenas que pueden ser polimerizadas sin la interferencia de la terminación y
- 2) la vida media del radical. Este segundo factor depende del tiempo de escala durante la reacción, como debe ser sintetizado y terminado. Un camino para incrementar el tiempo de vida media de los radicales es disminuyendo la concentración y la movilidad de estos. Ambos factores afectan la re-combinación y la dis-proporcionalidad.

El *Esquema 1* ilustra los métodos de polimerización controlada por radicales libre, incluyendo la activación y des-activación de los radicales.²



Esquema 1 Equilibrio entre los activos y especies latentes en (ATRP).

La polimerización por radicales de transferencia de átomo (ATRP) ofrece una oportunidad de sintetizar copolímeros en bloque con metil metacrilato. ATRP establece un equilibrio entre radicales activos e inactivos usando una reacción reversible redox, entre un bajo número de oxidación de un metal y un halógeno orgánico. El átomo del halógeno es homolíticamente transferido de un alcano halogenado al átomo metálico (R-X), con una velocidad constante k_a , convirtiendo un centro del radical ($R\cdot$) y el grado de oxidación del metal es incrementado en una unidad ($X-M_t^{n+1}$). Este radical puede iniciar la polimerización entre monómeros vinílicos (M). La propagación de los radicales reactivos reversibles, con velocidad constante k_d , con un metal halogenado a re-formar el estado de oxidación del metal de transición y el oligómero con un grupo terminal del halógeno. La velocidad de polimerización es definido por la ecuación 3, donde R_p es la velocidad total de polimerización, k_p es la constante de polimerización y $K_{eq} = k_a/k_d$ es la constante de equilibrio, $[M]$ es la concentración del monómero, $[I]_0$ es la concentración inicial del iniciador, $[M_{tn}]$ es la concentración en bajo estado de oxidación del metal de transición y $[X-M_{tn}]$ es la concentración en estado alto de oxidación del metal en transición.

$$R_p = k_p K_{eq} [M] [R] - X_0 \left[\frac{[M_t^n]}{[X - M_t^{n+1}]} \right] \quad Ec. 1$$

$$\overline{X}_n = \frac{[M]}{[I]} \cdot p \quad Ec. 2$$

\overline{X}_n = Número promedio del grado de polimerización.

p = conversión del polímero

$[M]_0$ = Concentración inicial del monómero

$[I]_0$ = Concentración inicial del iniciador

Diferentes sistemas poliméricos pueden ser diseñados para específicas aplicaciones como: surfactantes, en medicina (tecnología de órganos artificiales), recubrimientos de fibras, recubrimientos (monumentos históricos, piezas arqueológicas, etc), en nuevas formulaciones de pinturas, etc. En general existe una gran gama de posibles aplicaciones de copolímeros en bloque.

La presente propuesta de investigación pretende explotar una nueva ruta de síntesis de polímeros en bloque usando monómeros de metil metacrilato con diferente polaridad vía polimerización controlada por radicales libres. La preparación de un sistema polimérico, consiste en un monómero hidrófilico dentro de una matriz de un monómero hidrofóbico, el cual exhibe una separación (micro-fase) entre ambos monómeros, este sistema exhibirá ambas propiedades³.

Carboximetilcelulosa (CMC)-injerto-PMMA: La celulosa nativa debe ser modificada químicamente antes de ser utilizada en esteres derivados de la celulosa, éstos han tenido una gran importancia en

la fabricación de fibras. La síntesis de ésteres de Barton fue investigada por Bergbreiter y col. (1992), aplicando luz ultravioleta o calor para generar esteres injertado sobre una superficie de polietileno.

Carlmark and Malmstro (2003) reportan la injerccion de metacrilatos en una superficie de celulosa (papel Whatman) via ATRP, logrando la hidrofobicidad de este material al agua.

Sección Experimental

Reactivos: Carboximetilcelulosa DS= 0.9 (marca Aldrich), Trietilamina (marca Aldrich), Etil 2-Bromoisobutirato, 98 % EBiB (marca Fluka), 1,1,4,7,10,10-Hexametiltriethilenetetramina, 97 % HMETA (Aldrich), Bromuro de Cobre (I), 99.999 % (Fluka), Bromuro de Cobre (II), 99.999% (Fluka), THF grado HPLC (Aldrich), previamente filtrado atravez de una columna de Al_2O_3 , Metil metacrilato (MMA, Aldrich) previamente destilado a vacio sobre CaH_2 , Acetato de Etilo (Ac. Et, Fluka),

Síntesis del macroiniciador CMC-Br: En un vial con septum se introduce 1 g de CMC y THF, se agita en un baño de ultrasonido por 20 min a temperatura ambiente. Se prepara una solución con 2.7 mmol de EBiB y 2.86 mmol de trietilamina. Esta solución se introduce al vial con la CMC e inmediatamente se introduce una cierta cantidad de amida (N, N-Dimetilamida o 2-dimetilamino piridina) y se deja reaccionar por 4 horas a temperatura ambiente. Este se lava con metanol y se filtra, dejándolo secar a 50°C por 24 horas.

Síntesis de CMC-bloque-PMMA: 10 mmol de MMA, 0.01 mmol de CuBr, 0.1 mmol de HMETA, 0.1 mmol de EBiB y 33% en peso de Acetato de Etilo y 0.5 gramos de CMC-Br es introducido en el vial, se deja reaccionar por 18 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se lava con THF y metanol para eliminar el MMA no reaccionado.

Caracterización: Los espectros de FTIR fueron realizados en pastilla de KBr en, análisis térmico del copolímero fue realizado en el rango 0 a 180°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min. La hidrofobicidad del copolímero se verifico por medio de la absorción de agua contra el tiempo utilizando la ecuación de Park y col., 2000.

Estas se realizaron al copolímero agregando agua al inicio de ésta y cada vez que se ha absorbido el agua agregada y pesando el copolímero.

Resultados y Discusión

La síntesis del macroniciador de CMC-Br se realizo a diferentes tiempos para estudiar la reacción con el 2-bromoisobutirato sobre la CMC, debido a que tan solo se encuentra un OH para la adición del grupo Bromuro a la carboximetilcelulosa, encontrando que el tiempo óptimo es de 2 horas de reacción.

Otra variable fue el tipo de amida y la cantidad de esta en la síntesis del macroiniciador CMC-Br, primeramente se determino el tiempo de reacción con la N, N-dimetilacetamida y la 2-Dimetilamino piridina. La verificación del grupo bromuro y la eficiencia de la mida se verifico cuando la copolimerizacion fue realizada. Obteniendo que la NNDMA permite la síntesis del macroiniciador CMC-Br

La reacción de copolimerización de CMC-bloque-PMMA es exotérmica e inicia rápidamente y se muestra un cambio de color notorio.

La figura 1 se muestra el FTIR donde se observan las bandas de los grupos carbonilos se incrementan debido a la injercción del MMA en el copolímero. El efecto del CuBr se ve reflejado en el incremento en el porcentaje de copolimerizacion del bloque de PMMA. Se observan los grupos COOR en las bandas 1700 cm^{-1} y este se incrementa al aumentar la cantidad de CuBr.

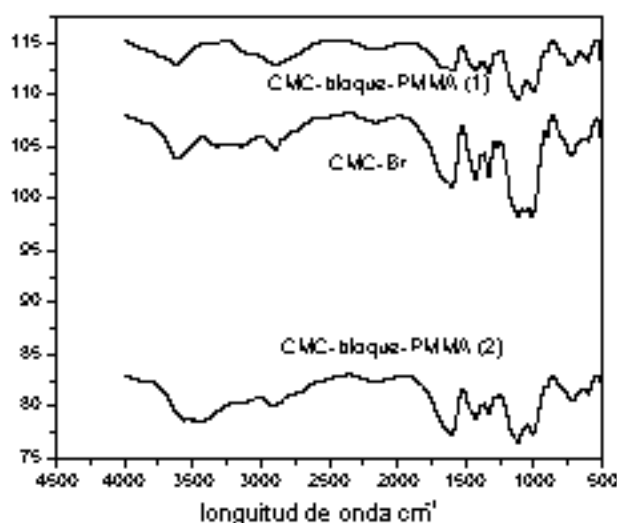


Figura 1 Espectro de infrarrojo del macroiniciador CMC-Br y CMC-bloque-PMMA con diferente relacion molar de CuBr a) 0.2 y b) 0.002 mol%

El grado de hinchamiento decrece con el tiempo lo que indica una hidrofobicidad contra el agua del copolímero CMC-bloque –PMMA. En general los copolímeros muestran que después de 180 minutos no presentan absorción de agua

Conclusiones

Las primeras investigaciones en la síntesis del copolímero en bloque con un polímero natural de carboximetilcelulosa y polimetilmetacrilato fueron reportados utilizando la polimerización radicalica viviente (ATRP). La amida es un factor importante para la síntesis del macroiniciador CMC-Br. Su posterior copolimerización con polimetilmetacrilato es posible incrementarse con la cantidad de CuBr en la reaccion hasta un 10%.

La hidrofobicidad del copolímero fue comprobada con el grado de hinchamiento después de 3 horas los copolimeros no absorben agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la DGEST por el apoyo al proyecto con clave UR612 y UR600.

Referencias

- 1 Rempp P. Merrill E., *Polymer Synthesis*, second edition, Editorial Huthig & Wepf, Basel: Heidelberg: New York, Chapter 4, 5 and 10 (1991).
- 2 Matyjaszewski K., *Controlled Radical Polymerization*, ACS Symposium Series 685, 1998
- 3 A, MoralesCepeda, Ph. D. Thesis University of Ulm 2003,
- 4 D. E. Bergbreiter and Zhou J., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1992, **30**, 2049
- 5 Carlmark and E. Malmstro, *Biomacromolecules*, **2003**, *4*, 1740-1745
- 6 Park J. S., Park J. W., Ruckenstein E.; "Thermal and Dynamic Mechanical Analysis of PVA/MC Blend Hydrogels"; *J. Appl Polymer Sci*; Vol. 42, 4271 – 4280; (2000).