

## COPOLÍMEROS DE INJERTO CONTROLADO: CINÉTICA DE COPOLIMERIZACIÓN RADICÁLICA Y RADICÁLICA CONTROLADA DE ESTIRENO Y ANHÍDRIDO MALEICO

José Bonilla<sup>1</sup>, Laura J. Caballero<sup>2</sup>, Martha Albores<sup>2</sup>, Judith Percino<sup>3</sup>, Enrique Saldívar<sup>1\*</sup>, Víctor Chapela<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). [esaldivar@ciqa.mx](mailto:esaldivar@ciqa.mx) Blvd. Enrique Reyna Hermosillo, No 140 Saltillo Coahuila, México Tel:01(844) 438-98-30 ext. 1385. <sup>2</sup>Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, CU Coyoacán, México D.F., <sup>3</sup>Lab. de Polímeros, Centro de Química del ICUAP, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Pue.

**Abstract-** El desarrollo de nuevas técnicas para incorporar grupos polares en forma controlada en poliolefinas tales como el polietileno y el polipropileno y otros sustratos poliméricos, ha sido y es uno de los objetivos de largo plazo de la ciencia y de la tecnología de polímeros, ya que los materiales resultantes representarían nuevos polímeros con propiedades muy buscadas en las aplicaciones. La motivación original de este trabajo parte de modificar poliolefinas u otros sustratos poliméricos injertándoles ramas con grupos polares en forma controlada, utilizando la polimerización vía radicalica viviente. La técnica planteada requiere un primer paso en el que el sustrato polimérico se funcionaliza fijándole grupos nitróxido que cuelgan de la cadena principal. En un segundo paso, el polímero funcionalizado, que químicamente es una alcoxiamina multifuncional, se pone en presencia de un par de monómeros, por ejemplo estireno y anhídrido maleico, para hacer crecer pequeños injertos de copolímero estireno-anhídrido maleico que contienen los grupos polares. Con el fin de controlar el crecimiento de estos injertos, se ha emprendido el estudio del mecanismo y cinética de polimerización, tanto radicalica como radicalica controlada, del par estireno – anhídrido maleico. Es interesante que este par de monómeros presenta una iniciación térmica espontánea, al igual que otros pares de monómeros donadores-aceptores de electrones. Esta iniciación térmica se acelera en presencia de nitróxidos. Las constantes cinéticas básicas de este proceso no han sido reportadas. En este trabajo se detallan los estudios cinéticos y mecanísticos preliminares realizados para entender este fenómeno y estimar las constantes cinéticas relevantes. Se presenta un estimado preliminar de la constante cinética del paso controlante en la generación de radicales libres térmicos a 80°C para el par de monómeros del estudio. También se comentarán los resultados obtenidos en la injercción de grupos polares en sustratos poliméricos, proyecto que motiva los estudios cinéticos que aquí se discuten.

### Introducción

Recientemente la polimerización por radicales libres vivientes o “controlada” <sup>1,2</sup> (CRP por sus siglas en Inglés) ha atraído considerable interés en los medios académico e industrial, lo que se refleja en más de 4000 artículos y más de 400 patentes publicadas desde 1995. Por un lado, este tipo de procesos ofrece la robustez de la química de polimerización de radicales libres: tolerancia a impurezas y versatilidad en términos de monómeros y tipo de proceso de polimerización (masa, suspensión, emulsión, extrusión reactiva, etc.). Por otro lado, las polimerizaciones vivientes permiten producir polímeros con estructuras controladas, tales como distribuciones estrechas de pesos moleculares o estructuras en bloque, ramificadas, en estrella, etc. Una de las técnicas de CRP que muestra mayores probabilidades de comercializarse en varias aplicaciones es la polimerización radicalica mediada por nitróxidos (NMRP por sus siglas en Inglés).

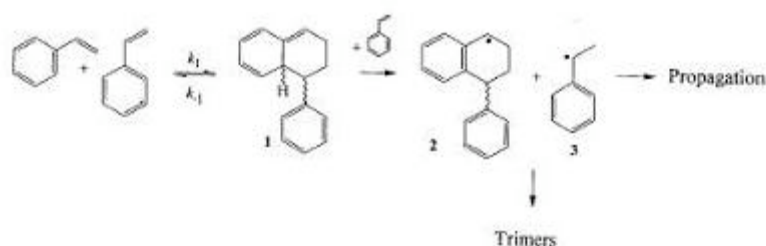
Existen varias revisiones recientes de los aspectos mecanísticos y cinéticos de la química de NMRP. Los trabajos de los grupos de Hawker, Fischer y Fukuda <sup>3-5</sup> han elucidado algunos de estos aspectos; sin embargo, hay muchas interrogantes en la cinética de copolimerización de estireno con varios monómeros de importancia comercial. Son de particular interés las copolimerizaciones de estireno con monómeros funcionales como el anhídrido maleico y el metacrilato de glicidilo, debido a las aplicaciones potenciales de los copolímeros resultantes (compatibilizantes, dispersantes, etc.), así como las copolimerizaciones con los acrilatos y metacrilatos en general y el acrilonitrilo.

El mecanismo cinético para la homopolimerización vía NMRP está razonablemente establecido. Sin embargo, hay varios aspectos fundamentales que no se han elucidado sobre la cinética de copolimerización vía NMRP de estireno (S) con monómeros de gran importancia como el anhídrido maleico (AnhM), el acrilonitrilo (AN) y monómeros acrílicos. Las copolimerizaciones de estireno – anhídrido maleico y estireno – acrilonitrilo (y en general de estireno con otros monómeros aceptores de electrones) presentan un mecanismo de autoiniciación térmica similar al que se presenta en el caso del estireno, mediante la formación de aductos Diels-Alder <sup>6-9</sup> (dímeros de Mayo). Los mecanismos de homopolimerización y copolimerización difieren en que en el caso de homopolimerización (ver esquema 1) la dimerización implica solamente dos moléculas de estireno, mientras que en la copolimerización la dimerización involucra también en forma competitiva la reacción de estireno con el comonómero para formar aductos. Se cree que esta segunda reacción de dimerización puede ser más rápida que la de dos moléculas de estireno. Adicionalmente, está reportado que la iniciación autotérmica en polimerizaciones de estireno exhibe una aceleración en presencia de nitróxido debido a la rápida generación de radicales por reacción del nitróxido con el aducto DA (ver esquema 2 <sup>10,11</sup>). Finalmente, en nuestro grupo se han hecho observaciones que demuestran inequívocamente <sup>12</sup> que la velocidad de generación de radicales libres en experimentos de copolimerización de estireno con AnhM en presencia de nitróxidos es mayor que la que se tiene en un experimento similar pero en el que se homopolimerice estireno.

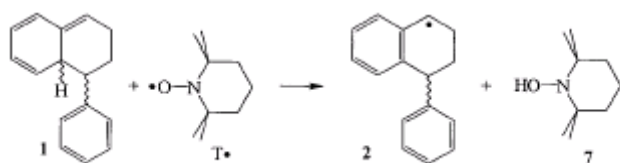
### Fundamento Teórico

Con base en los antecedentes se puede entonces establecer la hipótesis de que, en el caso de copolimerización, los aductos de DA que se forman entre estireno y el comonómero reaccionan con TEMPO y aceleran también la generación de radicales. La velocidad de iniciación que se observa en este caso es entonces el resultado de un paso limitante de dimerización con constante cinética  $k_1$  (Esquema 1) y un paso rápido de reacción del aducto DA (dímero) con el radical nitróxido. En esta hipótesis también se asume que, como en el caso del estireno <sup>8</sup>, la concentración del aducto de Diels-Alder estará en estado quasi-estacionario debido a la rapidez de la reacción con nitróxido.

El esquema 1 muestra el mecanismo de autoiniciación térmica en el caso del estireno y el esquema 2 el mecanismo de aceleración de la autoiniciación debido a la reacción del aducto de DA con TEMPO en el caso del estireno; las reacciones en el caso de copolimerización son similares, excepto que la formación del dímero involucra una molécula de estireno y otra del comonómero. Esta aceleración de la velocidad de autoiniciación es significativa y puede dificultar el control de temperatura de dichas polimerizaciones. Tanto desde el punto de vista científico como del aplicado es importante la confirmación de estos mecanismos y la medición de las constantes cinéticas asociadas.



**Esquema 1. Dos moléculas de estireno dimerizan formando el aducto de Diels-Alder (1) que reacciona con otra molécula de estireno para dar radicales iniciales (2) y (3)**



**Esquema 2. El aducto de Diels Alder (1) reacciona con Tempo (T) formando un radical iniciador (2) y la hidroxiamina (7)**

El objetivo de esta investigación es entonces elucidar el mecanismo de iniciación en copolimerización de estireno con monómeros aceptores de electrones, comprobar la hipótesis planteada y medir las constantes cinéticas relevantes. Este informe presenta resultados preliminares de esta investigación

### Sección Experimental

Se utilizó monómero de estireno de Aldrich grado reactivo, recientemente destilado y secado. Los radicales libres estables que se usaron son derivados del 2,2,6,6, tetrametil piperidín, N-oxil (TEMPO) provistos por Aldrich (derivados 4-oxo-TEMPO y 4-hidroxi-TEMPO). El anhídrido maleico (pureza superior al 99%) es de Aldrich. Los derivados de TEMPO y el anhídrido maleico se usaron como se recibieron.

Cinéticas por dilatometría. Se realizaron cinéticas de copolimerización en masa de poli(estireno-*alt*-anhídrido maleico) vía radicalica viviente controlada con un radical nitróxido (4-oxo-TEMPO), mediante la técnica de dilatometría en base a 20ml de estireno total bajo las siguientes condiciones de síntesis:

Tabla 1. Condiciones de síntesis reacciones estireno-Anh. maleico-4-Oxo TEMPO

(%wt) nitroxido	(%wt) AnhM	(gr) oxotempo	(gr) AnhM	(mol) oxotempo	(mol) de AnhM	[oxotempo]	[AnhM]
0.01	0.01	0.001802	0.001802	1.05E-05	1.84E-05	5.23E-04	9.18E-04
0.01	0.1	0.001802	0.01802	1.05E-05	1.84E-04	5.23E-04	9.18E-03
0.01	1	0.001802	0.1802	1.05E-05	1.84E-03	5.23E-04	9.18E-02

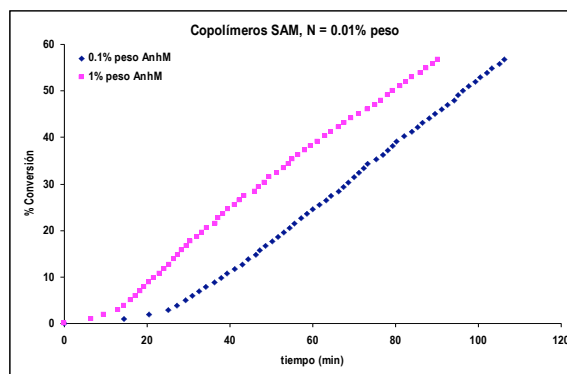
Los dilatómetros fueron desgasificados durante 40 min. bajo corriente de Argón puro antes de colocarlos en un baño de aceite térmico con agitación mecánica a temperatura constante de 125°C. Cada cinética se corroboró por triplicado. El tiempo cero se tomó a partir de que la solución ya no dilató más; posteriormente se observó la primera contracción de volumen para determinar los tiempos de inducción en el caso de las cinéticas mediadas con nitróxido.

Mediciones en ESR (espectroscopia de resonancia del spin del electrón). En un espectrómetro Bruker de ESR se efectuaron experimentos a 80°C con estireno, 1% de anhídrido maleico y 10<sup>-6</sup>M de OH-TEMPO, en los que se registró la disminución de la concentración del nitróxido con el tiempo debido a la generación espontánea de radicales libres.

Cinéticas por espectroscopia de UV. Se efectuaron una serie de reacciones de estireno – anhídrido maleico a 80°C en presencia del radical libre estable dipicril-hidrazilo (DPPH) con y sin presencia de OH-TEMPO. La concentración de DPPH se registró en función del tiempo mediante espectroscopia de UV a 550 nm.

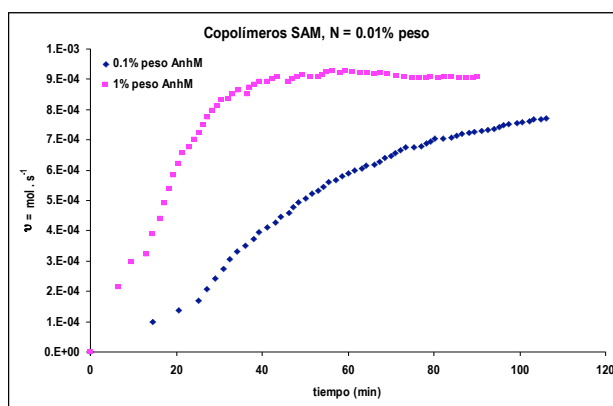
### Resultados y Discusión

Dilatometría. La Figura 1 revela el periodo de inducción a diferentes concentraciones de AnhM. En este caso, para poder tener el AnhM soluble en estireno se encontró conveniente añadir 0.3 ml de dimetil formamida (DMF) en 20 ml de estireno, correspondiente a 1.5% en volumen.



**Figura 1.** Determinación del periodo de inducción. Efecto de la concentración de Anh. maleico en la copolimerización de estireno-anhídrido maleico controlada con nitróxidos.

Se puede observar que entre más AnhM este presente, el periodo de inducción se acorta, esto se explica ya que al haber más AnhM se genera más rápidamente una población suficientemente grande de radicales para que se alcance el equilibrio dinámico entre dichos radicales y el radical nitróxido libre. Si sólo el estireno presente generara radicales y el nitróxido los atrapara para llegar al equilibrio, los tiempos de inducción para las diferentes concentraciones de anhídrido maleico serían parecidas, sin embargo, existe una diferencia que permite suponer la existencia de un mecanismo adicional entre el AnhM y el estireno capaz de generar suficientes radicales para acortar el periodo de inducción. La Fig. 2 muestra que también la velocidad de reacción se incrementa al aumentar la concentración de AnhM; lo cual también es un indicio de que la velocidad de autogeneración de radicales se incrementa con el AnhM; sin embargo, en este caso es difícil separar el efecto del AnhM sobre los pasos de iniciación y propagación.



**Figura 2.** Velocidad de reacción. Efecto de la concentración de Anh. maleico en la copolimerización de estireno-maleico controlada mediada con nitróxidos.

Para estimar el efecto del DMF en la cinética de reacción, se corrieron cinéticas por pares con una concentración inicial idéntica de AnhM. En una se añadió DMF y en la otra no (blanco). La conclusión es que hay un pequeño efecto perceptible en la velocidad de reacción pero que es consistente con un efecto de dilución del DMF.

Cinéticas por espectroscopia de UV. La Fig. 3 muestra la disminución en la concentración de DPPH para tres experimentos: i) estireno con DPPH, ii) estireno con Anh. maleico, OH-TEMPO y DPPH y iii) estireno con A. maleico y DPPH. En todos los casos se observa que el DPPH libre disminuye presumiblemente porque atrapa los radicales libres que se generan térmicamente. Es claro que en presencia únicamente de estireno (expto. i) la generación de radicales es lenta y en el otro extremo (expto. iii) se tiene una rápida generación de radicales y la consecuente disminución rápida de la concentración de DPPH. El experimento (ii) demuestra que en presencia de OH-TEMPO la

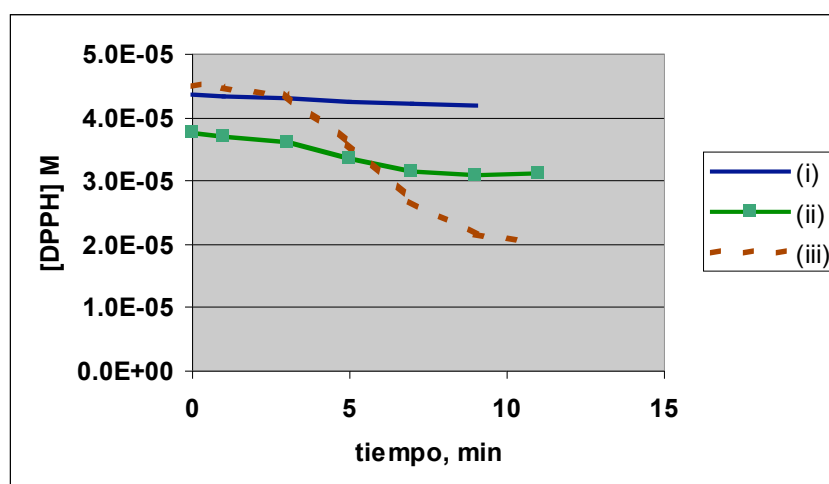
concentración de DPPH no disminuye tanto como en (iii) debido a que compite con el radical nítróxido por los radicales generados térmicamente.

**Mediciones en ESR.** En un experimento cuya gráfica no se muestra por economía de espacio, se observa que la concentración de éste disminuye monotónicamente desde su valor inicial hasta alcanzar un valor constante en aproximadamente 280 segundos. Esta es otra fuerte evidencia de la generación de radicales libres en forma muy rápida. Nuestra hipótesis es que estos radicales se generan por un primer paso (limitante con coeficiente cinético  $k_1$ ) de reacción entre el par AnhM y el estireno para formar un aducto de Diels Alder (similar al mostrado en el esquema 1).

Este aducto reacciona rápidamente con OH-TEMPO alcanzando el estado quasi-estacionario (mecanismo análogo al del esquema 2). Se asume que la generación de radicales por reacciones de tipo Diels Alder entre dos moléculas de estireno es despreciable comparada con las del par S-AnhM. Esto es especialmente cierto a 80°C en que la autoiniciación del estireno es casi nula. Bajo estas suposiciones la ecuación que describe el decaimiento de la concentración de radicales OH-TEMPO,  $[N]$ , está dada por:

$$\frac{d[N]}{dt} = -2k_1[S][AM] \quad (1)$$

donde  $[S]$  y  $[AM]$  son las concentraciones iniciales de estireno y anhídrido maleico respectivamente, que se pueden considerar constantes en el periodo de inducción. Integrando (1) y



**Figura 3.** Velocidad de desaparición de DPPH para diversas condiciones de reacción. Explicación de experimentos en el texto.

asumiendo que la concentración final de  $[N]$  (de equilibrio) es despreciable respecto a la inicial  $[N]_0$  resulta que:

$$[N]_0 \approx 2k_1[S][AM]t_{ind} \quad (2)$$

donde  $t_{ind}$  es el tiempo (de inducción) en el que se alcanza la concentración de equilibrio de  $[N]$ . Estas ecuaciones son análogas a las empleadas previamente para el caso de estireno<sup>8</sup>. Utilizando la medición de ESR un primer estimado es que la  $k_1$  a 80°C es del orden de  $1 \times 10^{-8}$  L/mol-s, comparado con el valor reportado para una reacción similar de estireno puro con TEMPO a 80°C,  $3.5 \times 10^{-10}$  L/mol-s,<sup>8</sup> pero ese estimado tiene que ser corroborado con más experimentos. A partir de los datos de dilatometría (tiempo de inducción) el estimado inicial de  $k_1$  a 125°C es  $5 \times 10^{-6}$  L/mol-s contra  $1.3 \times 10^{-8}$  L/mol-s para estireno a esa temperatura.<sup>8</sup>

## Conclusiones

Los datos cinéticos obtenidos por dilatometría, ESR y espectroscopia UV, apuntan a que existe un mecanismo de generación de radicales libres para el par estireno-anhídrido maleico que produce radicales a una tasa mucho mayor que en el caso de la polimerización térmica de estireno a una

temperatura dada, lo que es consistente con nuestra hipótesis mecanística. En futuro trabajo obtendremos más datos de tiempos de inducción y de decaimiento de la concentración de nitróxido para confirmar la validez de la ecuación (2) y probar más estrictamente el mecanismo propuesto, además de obtener estimados más finos de  $k_1$  a distintas temperaturas.

## Referencias

1. K. Matyjaszewski, Chapter 1 in *Advances in Controlled / Living Radical Polymerization*, Ed. By K. Matyjaszewski, ACS Symposium Series 854, ACS Washington D.C. **2003**.
2. a) Fukuda, T.; Terauchi, T.; Goto, A.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Miyamoto, T.; Kobatake, S.; Yamada, B. *Macromolecules* **1996**, 29, 6393; b) Yoshikawa, C., Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2002**, 35, 5801.
3. a) Fischer, H. *Macromolecules* **1997**, 30, 5666; b) H. Fischer, *Chem. Rev.* **(2001)** 101, 3581.
4. C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **(2001)**, 101, 3661.
5. A. Goto, T. Fukuda, *Prog. Polym. Sci.* **(2004)** 29, 329.
6. G. Moad, D. H. Solomon, *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Elsevier Science Inc. NY (1995), pág. 95.
7. T. Sato, M. Abe, T. Otsu, *Makromol. Chem.* **(1977)** 178, 1061.
8. T. Kothe, H. Fischer *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.* **(2001)**, 39, 4009.
9. D. Liu, A. B. Padias, H. K. Hall, *Macromolecules* **(1995)**, 28, 622-626
10. G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Polymer Bulletin* **(1982)** 6, 589.
11. B. Boutevin, D. Bertin, *Eur. Polym. J.* **(1999)** 35, 815.
12. E. Saldívar, E. Fernández, G. Fuentes, J. Bonilla, G. Zacahua, L. Alexandrova, Nitroxide Mediated Styrene - Maleic Anhydride Copolymerization, *Memorias, XVI Congreso Nacional de Polímeros, Mérida, Yucatán, Nov 2003*.