Regresa al Indice

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN GRADIENTE Y BLOQUE, A PARTIR DEL METACRILATO DE METILO Y ACETATO DE VINILO.

García-Valdez H.C., Maldonado-Textle H., y Guerrero-Santos R.

Centro de Investigación en Química Aplicada
Blvd. Enrique Reyna Hermosillo #140; Saltillo Coahuila, México C.P. 25100
ramirog@polimex.ciqa.mx

Resúmen

El objetivo fundamental de este trabajo fue llevar a cabo la preparación de copolímeros en gradiente y bloque mediante polimerización radicálica "viviente", a partir del metacrilato de metilo (MMA) y acetato de vinilo (VA) empleando al 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-di(trimetilsiloxil) etano (TPSE) como iniciador. Los productos obtenidos son caracterizados mediante SEC, RMN H^1, DSC, TEM.

Palabras claves: polimerización radicálica "viviente", copolímeros en gradiente, metacrilato de metilo, acetato de vinilo.

.

Introducción.

Los copolímeros en gradiente son una nueva clase de materiales, cuya composición instantánea varía continuamente a lo largo de la cadena [1]. Los copolímeros en gradiente no pueden ser considerados como copolímeros en bloque ni como copolímeros al azar. Sus propiedades dependen del tipo de variación en composición de los monómeros. En la Figura 1 se hace una representación esquemática de tales copolímeros.

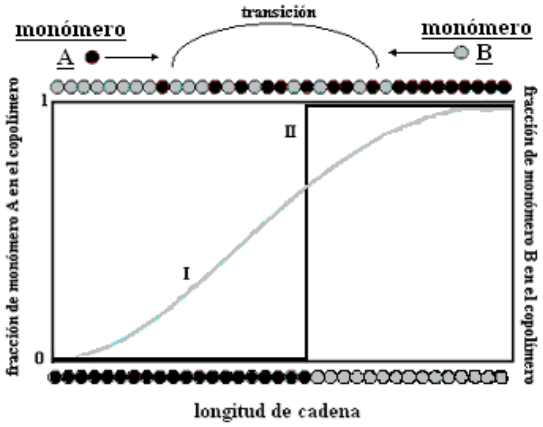


Figura 1 Gráfica de la composición en fracción mol del monómero A y B en el copolímero. Variación gradual: curva I (copolímero en gradiente); variación súbita: curva II (copolímero en bloque).

Se puede inferir que existe un gran número de gradientes posibles para un mismo par de monómeros. Figura 1, curva I. El caso límite es aquel en el que existiría un cambio súbito en la composición instantánea del copolímero, el material resultante es un copolímero en bloque. Figura 1, curva II. La condición necesaria para poder preparar copolímeros en gradiente es que la reacción de terminación sea eliminada, o al menos minimizada del proceso de formación de cadenas. Así solo las polimerizaciones vivientes pueden dar origen a copolímeros en gradiente.

Los copolímeros en gradiente más comunes son preparados mediante polimerización aniónica viviente; por ejemplo copolímeros compuestos de monómeros estirénicos y dienos [2-4] y copolímeros de óxido de etileno y óxido de butileno[5] son los casos más citados. Sin embargo la polimerización aniónica tiene algunos inconvenientes prácticos (uso de solventes, pureza de reactantes, costo), su empleo se limita a pocas familias de monómeros (estirénicos, diénicos) por lo que las nuevas técnicas de polimerización han producido un resurgimiento de investigaciones

Regresa al Indice

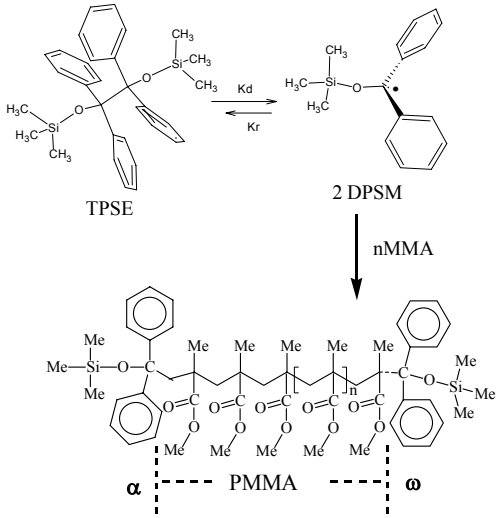
tendientes a establecer condiciones para
En estudios recientes se ha reportado el empleo de la técnica de polimerización radicálica "viviente"/controlada, como una alternativa para la síntesis de una amplia variedad de copolímeros en gradiente con acrilatos y acrilamidas, ejemplos de copolímeros poli(estireno-*grad*-acrilato de butilo) mediante ATRP [6], poli(estireno-*grad*-metacrilato de metilo) mediante SFRP [7] . En este trabajo se describe la preparación de copolímeros en gradiente, a partir de MMA y VA, mediante la polimerización iniciada por el TPSE. Así como también la formación de copolímeros en bloque de MMA/VA.

Parte experimental.

El TPSE fue preparado a partir de benzofenona y clorotrimetilsilano, siguiendo el método reportado en la referencia [8]. Los monómeros fueron purificados mediante destilación a vacío para remover el inhibidor. Las polimerizaciones se realizaron en tubos de ignición, desgasificados a vacío mediante tres ciclos de congelamiento y descongelamiento, polimerizadas en baño de recirculación de aceite. Los copolímeros obtenidos fueron precipitados en hexano, y caracterizados por RMN H^1, SEC, TEM.

Resultados y discusiones.

En el caso de la preparación de copolímeros en bloque, en primer lugar se llevó a cabo la homopolimerización en masa del MMA con 10% de TPSE a 110ºC por 1h. El TPSE se descompone térmicamente en dos radicales simétricos y tienen la capacidad de iniciar la polimerización del MMA y terminar de manera reversible las cadenas poliméricas en crecimiento, obteniendo un macroiniciador PMMA α,ω-difuncionalizado (Esquema 1) con un 65% producir copolímeros en gradiente.
de conversión, un $Mn_{(SEC)}$=29000 g/mol y un índice de polidispersidad=1.5.



Esquema 1. Síntesis del macroiniciador PMMA α,ω-difuncionalizado

Posteriormente, este macroiniciador se utilizó para polimerizar al VA, adicionando un 15% de PMMA-α,ω-difuncionalizado con respecto al VA, a 120ºC por 2h, obteniendo un $Mn_{(SEC)}$=81000 g/mol, una conversión de 52% del copolímero en bloque PMMA-*b*-PVA, Figura 2, y un 90.21 % de composición PVA en el copolímero calculado mediante RMN H^1.

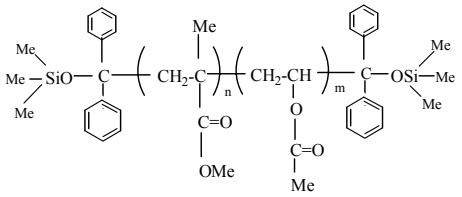


Figura 2. Compolímero en bloque PMMA-*b*-PVA

En la comparación de los cromatogramas obtenidos mediante SEC, tanto del macroiniciador como del copolímero se observa un claro desplazamiento hacia pesos moleculares mayores del copolímero con respecto al macroiniciador. Figura 3.

Regresa al Indice

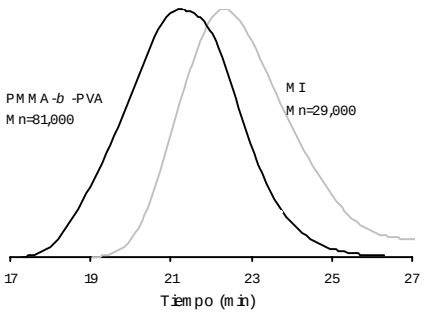


Figura 3. Cromatogramas del macroiniciador PMMA α,ω-difuncionalizado y el copolímero PMMA-*b*-PVA.

En la literatura existen pocos reportes sobre la síntesis de copolímeros compuestos de MMA y VA. La razón principal es que la diferencia entre las relaciones de reactividad de este par de monómeros es muy grande (r_{MMA}=137, r_{VA}=1.3). Las implicaciones de esta disimilitud es que en una copolimerización la velocidad de incorporación del VA a las cadenas es muy baja con respecto a la del MMA. En este trabajo, se aprovecha el hecho de que el radical producido por el calentamiento del TPSE no inicia la polimerización del acetato de vinilo, en un rango de temperatura comprendido entre la temperatura ambiente y 140ºC, por lo que postula que la formación de copolímeros en gradiente depende de la factibilidad de producir la reacción de propagación cruzada a temperaturas de 120ºC y de la termoestabilidad del copolímero.

Cuando dos monómeros con relaciones de reactividad $r_1 >> r_2$ son copolimerizados en una relación molar 1:1, inicialmente se incorpora en el copolímero el monómero más reactivo en nuestro caso MMA, pero al disminuir progresivamente su concentración el monómero menos reactivo (VA) también empieza ha incorporarse. Esto conduce a cambios en la composición del copolímero con respecto a la conversión, misma que en una polimerización "viviente" es proporcional a la longitud de las cadenas.

Se realizó una cinética de copolimerización en masa para evaluar el carácter "viviente" de la polimerización del MMA/VA/TPSE, donde se preparó una solución conteniendo VA/MMA/TPSE, con una relación molar de 70:30:0.73. Esta solución fue repartida en 12 tubos, los cuales se desgasificaron para eliminar el oxígeno y se sellaron. Luego se colocaron en un baño termostatado a 110ºC. Y fueron colectados a diferentes tiempos de polimerización. Los resultados obtenidos mediante SEC, indican un aumento gradual del peso molecular respecto al tiempo. Figura 4.

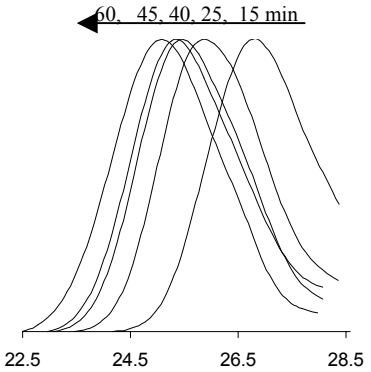


Figura 4. SEC correspondiente al copolímero en gradiente de MMA y VA, a diferentes tiempos.

Las polidispersidades varían de 1.5 a 1.62, a una hora de reacción la conversión obtenida es de 55%, y el contenido de VA calculado por RMN H^1, fue de 24%. En la Figura 5 se muestra la conversión del monómero versus tiempo, y se observó que el polímero formado muestra una tendencia lineal característica de una polimerización "viviente"

Regresa al Indice

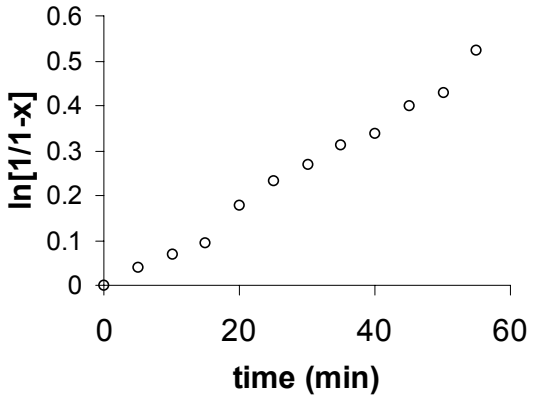
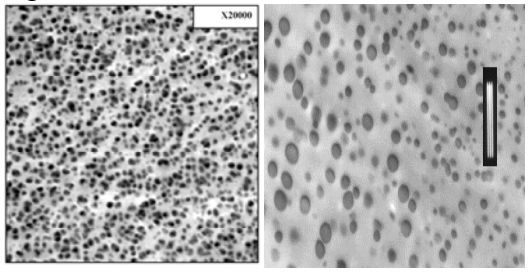


Figura 5. Gráfica de conversión de monómero versus tiempo del copolímero en gradiente de MMA/VA/TPSE.

Las micrografías obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión muestran claramente que en ambos casos (copolímeros en bloque y gradiente) existe separación de fases.



(a) **(b)**

Figura 6 Micrografías obtenidas mediante TEM. (a) copolímero en bloque y (b) copolímero en gradiente. Fase obscura=PVA, fase clara=PMMA

Las micrografías para el copolímero en bloque muestra una morfología de esferas cuyo diámetro es de 200nm con una estrecha distribución. Esta morfología y su escala en tamaño es particular de copolímeros en bloque. La Figura 6 (b), corresponde al copolímero en gradiente obtenido a partir de los dos monómeros, también se presenta una morfología de esferas de tamaño similar (150nm). La única diferencia es la distribución del tamaño de partícula.

La micrografía 6(b), indica que el copolímero formado tiene segmentos ricos en PMMA y segmentos ricos en PVA, en cada cadena. El tamaño de los dominios excluye la posibilidad de que el material sea una mezcla de homopolímeros. De hecho, una mezcla de homopolímeros, produciría dominios de tamaño micro o milimétrico.

Conclusión El TPSE actúa como un iníter, que induce a la polimerización cuasi viviente de la mezcla MM/VA. Obteniendo copolímeros que tienen la característica de formar películas flexibles y transparentes.

Bibliografía

[1] Matyjaszewski K. *Chem. Eur. J.* **5**, 3095-3012(1999)

[2] Cunningham R. E. *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 2907-2913(1978).

[3] Ishizu K, Sunahara K, Asai S. *Polymer* **39**, 953(1998).

[4] Sardelis K, Michels HJ, Allen G. *Polymer* **25**, 1011-1019(1984).

[5] Sardelis K, Michels HJ, Allen G. *Polymer* **28**, 244-250(1987).

[6] Greszta, D.; Matyjaszewski, K. *Polymer Prepr., ACS, Polym. Div.* **38(1)**, 705(1995).

[7] Benoit D, Chaplinski V, Braslau R. *J. Am. Chem. Soc.***121**,3904-3920(1999).

[8] J.V. Crivello, D.A. Conlon, J. L. Lee. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **24**, 1197(1986).