

Polimerización Radicálica Controlada tipo RAFT en CO₂ en Condiciones Supercríticas

Jaramillo-Soto G., García-Morán P. R., Vivaldo-Lima Eduardo
*Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Facultad de Química,
Departamento de Ing. Química, Conjunto E, CP 04510, México D.F., México*
jaramillo2000@hotmail.com vivaldo@servidor.unam.mx

1. Resumen

Se ha llevado a cabo un estudio sobre la polimerización radicálica controlada (CRP) tipo adición-fragmentación reversible de cadena (RAFT) de estireno utilizando dióxido de carbono en condiciones supercríticas (scCO₂) como fase continua en un sistema en dispersión. Se estudia los efectos sobre la conversión de monómero de la concentración inicial de tensoactivo, la estructura de los controladores RAFT, la relación molar inicial [controlador]:[iniciador], así como las condiciones de operación del sistema.

2. Introducción

Aunque las técnicas de CRP, en este caso RAFT, en masa y solución son bien entendidas, en las polimerizaciones en fase heterogénea la cinética de polimerización se complica debido a la partición de especies activas en las distintas fases, la rapidez de transporte de estas especies activas y de las durmientes hacia el sitio de reacción, las reacciones en la fase acuosa, la selección del tensoactivo, el control de la distribución de tamaños de partícula (PSD) y la solubilidad y transporte del agente controlador RAFT o bien del grupo R* que es liberado del mismo. [1,2]

El CO₂ en condiciones supercríticas (scCO₂) surge como una alternativa a los disolventes utilizados en la síntesis de polímeros en gran medida debido a sus ventajas ambientales, ya que es un gas ambiental puede ser reciclado después de ser utilizado como disolvente para evitar cualquier contribución al efecto invernadero, además puede obtenerse como subproducto de los procesos de fermentación y combustión, es químicamente estable y no inflamable [3]. El punto crítico del CO₂ se alcanza a una temperatura crítica de 31.1 °C y una presión crítica de 73.8 bar.

Los fluidos en condiciones supercríticas (SCF) exhiben propiedades muy especiales, por ejemplo presentan valores de viscosidad en el mismo rango que los gases, valores densidad similares a los presentes en los líquidos y un valor de coeficiente de difusión que se encuentra entre el propio de gases y líquidos, esto indica que los SCF presentan propiedades de gases en cuanto al comportamiento para penetrar sólidos fibrosos o porosos y al mismo tiempo poseen la propiedad de los líquidos para disolver materiales [4].

Si bien la mayoría de los monómeros vinílicos a presiones relativamente moderadas son solubles en el scCO₂ no sucede lo mismo con los polímeros de alto peso molecular, por lo

tanto los sistemas de polimerización en dispersión en scCO_2 se presentan como una buena opción para la obtención de estos polímeros. Como en todo proceso en dispersión es necesario el uso de tensoactivos, en este caso que cuenten con una región CO_2 fílica y otra CO_2 fóbica. En el presente trabajo se ha utilizado como tensoactivo un copolímero en bloques de poliestireno- polidimetilsiloxano.

Se ha decidido enfocar el presente trabajo de investigación al estudio de los sistemas de polimerización controlados vía RAFT en scCO_2 . Debido a la escasez de publicaciones en este tipo de sistemas se encontró un campo de investigación muy amplio. Existen tres reportes científicos publicados, difiriendo los dos primeros por el monómero que se estudió, estireno (STY) y acrilato de metilo (MA) [5,6]. En ambos estudios se reporta el uso del mismo controlador RAFT, el ditiobenzoato de cumilo (CDB), no se reporta el uso de algún tensoactivo. En una tercera publicación se utiliza el ditionaftilato de α -cianobencilo (α -CBDN) para el caso de meta acrilato de metilo (MMA) conservando siempre la relación $[\text{AIBN}]:[\alpha\text{-CBDN}]$ en 1:1 [7].

Debido a lo anterior, la evaluación de distintos controladores, de distintos monómeros y la variación tanto de las concentraciones iniciales de los reactivos como en las condiciones de operación, así como un estudio sobre el comportamiento del sistema ante la variación del porcentaje en volumen del scCO_2 representa un trabajo inédito y de importante contribución en esta área de investigación.

3. Condiciones experimentales

Los reactivos utilizados son: estireno (Sigma Aldrich 99% SA972-4L), el cual fue lavado con disolución NaOH al 5% peso, secado y destilado a vacío a una temperatura de 22°C ; el 2,2'-Azobisisobutiro nitrilo (AIBN, Akzo Novel Chemicals) fue recrystalizado dos veces en metanol. Los controladores RAFT, Ácido *S*-(Tiobenzoil)tioglicólico y N,N-Dimetil ditiocarbamato de bencilo (Sigma Aldrich) se utilizaron como se recibieron. El tensoactivo poli(estireno-*b*-dimetilsiloxano), utilizado fue sintetizado vía polimerización aniónica.

El sistema experimental consta de un tanque de CO_2 al 99.99% de pureza (INFRA). El CO_2 se comprime a la presión deseada mediante una bomba de jeringa ISCO dual 260D. El medidor de presión es de marca Precisión Digital modelo PD765 con una precisión de ± 10 psi. La reacción se realiza en una celda de acero inoxidable con capacidad de 38 cm^3 ; dicha celda es sumergida en un baño de calentamiento. La temperatura de la celda es monitoreada a través de un termopar colocado en un termo pozo sobre la celda y un indicador de temperatura Cole Parmer. El calentamiento del baño es logrado por un serpentín calentado por medio de un recirculador de calentamiento Polyscience. La agitación se realiza con una barra magnética y un plato de agitación.

4. Resultados y discusión

Como se mencionó anteriormente son escasas las publicaciones sobre sistemas RAFT en scCO_2 , en un par de ellas [5, 6] se utiliza el CDB (ditiobenzoato de cumilo) como controlador RAFT, una vez adquiridos un par de controladores disponibles a nivel comercial se procedió a comparar los resultados reportados utilizando el CDB contra los resultados obtenidos en el laboratorio utilizando los controladores disponibles comercialmente, el Ácido *S*-(Tiobenzoil)tioglicólico (RAFT1) y el N,N-Dimetil ditiocarbamato de bencilo (RAFT2),

haciendo notar que el primero es un ditiobenzoato y el segundo un ditiocarbamato, dos tipos distintos de controladores RAFT que se estudian por separado debido a las diferencias en la estructura en el grupo Z del controlador que a la postre generan resultados a veces muy distantes sobre todo en los valores de polidispersidad.

Según los resultados podemos concluir que los controladores trabajan de manera muy similar bajo estas condiciones de operación, tan solo un 20 % en volumen del reactor contenía scCO_2 lo cual podría más asemejar una polimerización en masa que una en dispersión, cabe mencionar que no se utilizó tensoactivo alguno.

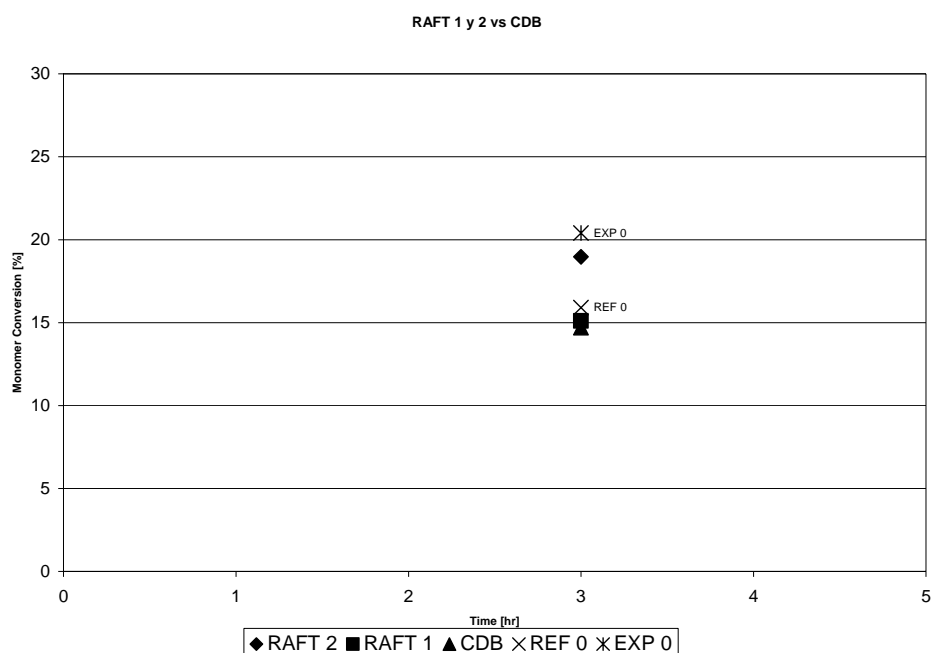


Figura 1. Comparación entre CDB y agentes RAFT comerciales en polimerización de STY utilizando AIBN como iniciador, 20% vol. de disolvente.

Como referencia se incluyen en la Figura 1 el resultado reportado por Arita et al. [5] para el sistema sin presencia de controlador, en ese caso CDB, el punto REF 0. Además el punto EXP 0 representa el resultado experimental sin la presencia de controlador.

En la Figura 2 se observa la incidencia en la conversión de monómero de la concentración inicial de tensoactivo en experimentos de 8 horas de duración bajo condiciones de operación 80°C y 300 bares de presión, utilizando un 80% en vol. de disolvente.

Según se reporta en distintos trabajos dicha concentración inicial de tensoactivo se encuentra entre el 3 y 7% en peso respecto al monómero, en los datos obtenidos se aprecia un comportamiento ascendente y casi lineal de la conversión respecto a la concentración de tensoactivo.

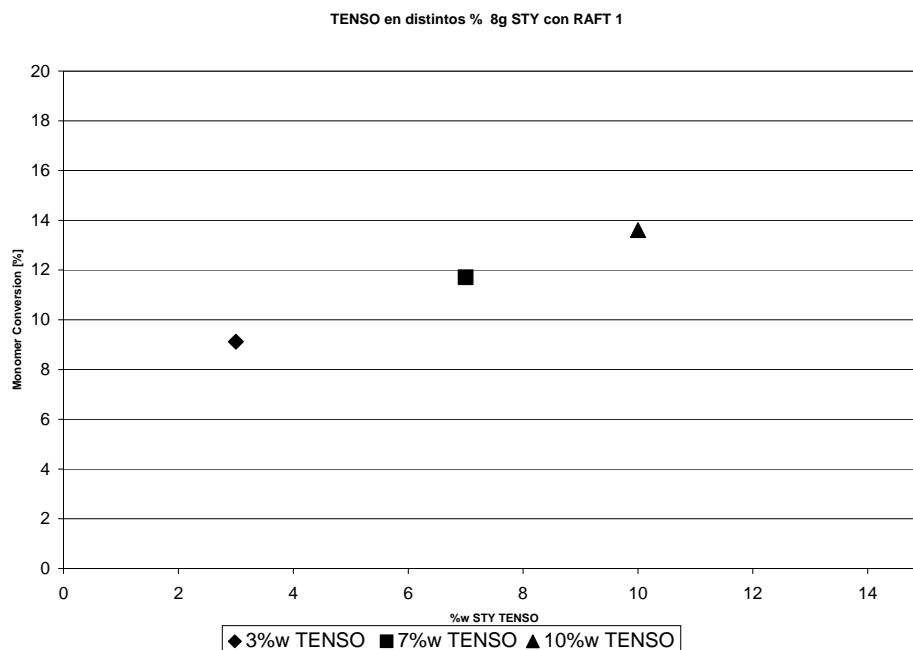


Figura 2. Relación entre conversión de monómero y concentración inicial de tensoactivo en polimerización de STY, [AIBN]:[RAFT1], 1:2, con 80% vol. de disolvente.

5. Conclusiones

Los resultados obtenidos son comparables con aquellos presentados con anterioridad en la literatura, además se han desarrollado estudios inéditos, en sistemas controlados, en cuanto al estudio de concentraciones iniciales y condiciones de operación. Cada uno de estos estudios implica una variación importante en los resultados obtenidos tanto en conversión de monómero como en los valores de peso molecular y polidispersidad.

El desarrollo de este trabajo ha sido posible gracias al apoyo recibido por parte del CONACYT para el financiamiento del proyecto CIAM U40259-Y cuyo responsable es el Dr. Eduardo Vivaldo Lima así como por medio de las becas para estudiante de postgrado otorgadas a G. J. S. y P. R. G. M. y el apoyo DGAPA-UNAM (PAPIIT IN104107).

6. Referencias.

- [1] Cunningham M. *Living/controlled radical polymerizations in dispersed phase systems*. Prog. Polym. Sci., 2002; 27, 1039-1067
- [2] Qiu J., Charleux B. & Matyjaszewski K. *Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems*. Prog. Polym. Sci., 2001; 26, 2083-2134
- [3] J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. DeSimone. Chemical Reviews. 1999, 99, 543-563.
- [4] F. Cansell, S. Rey, *Revue de l' Institut Français du Petrole*, **1998**, 53, 71.
- [5] Arita, T., Beuermann, S. & Vana Philipp *Reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of styrene in fluid CO₂* e-Polymers 2004, no. 003. <http://www.e-polymers.org>
- [6] Arita, T., Beuermann, S. & Vana Philipp *RAFT Polymerization of Methyl Acrylate in Carbon Dioxide* Macromol. Mater. Eng. 2005, 290, 283-293
- [7] Kristofer J. Thurecht, Andrew M. Gregory, Wenxin Wang, and Steven M. Howdle *Living Polymer Beads in Supercritical CO₂* Communications to the Editor Macromolecules, Vol. 40, No. 9, 2007