

SÍNTESIS IN SITU DE MACROINICIADORES DERIVADOS DE POLIESTIRENO

Geraldina Rodríguez Riojas¹, Maricela García Zamora¹, Víctor E. Comparan Padilla¹, Odilia Pérez Camacho¹, Luis E. Elizalde Herrera¹, Gregorio Cadenas Pliego^{1*}

Departamento de Síntesis de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna # 140, C.P. 25253, Saltillo, Coahuila, México. Correo electrónico: gpliego@ciqa.mx

Recibido: Febrero 2012; Aceptado: Julio 2012

RESUMEN

La polimerización sindiotáctica de estireno con el sistema catalítico $\text{FluTi}(\text{i-OPr})_3/\text{MMAO}$ fue estudiada empleando tolueno como disolvente, las condiciones de reacción que se analizaron fueron: Tiempo de reacción, temperatura y concentración del catalizador, la finalidad de este estudio fue establecer las condiciones de reacción para la preparación de macroiniciadores de poliestireno funcionalizados con átomos de bromo, la funcionalidad se realizó de manera *in situ* mediante la reacción con Br_2 molecular. Los nuevos macroiniciadores de poliestireno fueron evaluados en la copolimerización de metacrilato de metilo por la técnica de ATRP.

Palabras claves: Poliestireno sindiotáctico, complejos medio Sándwich, ATRP, polímeros funcionales, poliestireno.

ABSTRACT

Syndiotactic styrene polymerization using the system $\text{FluTi}(\text{i-OPr})_3/\text{MMAO}$ was studied using toluene as solvent, where the reaction conditions like polymerization time, temperature and concentration of the catalyst were analyzed. The purpose of this study was to establish the reaction conditions for preparation of functional syndiotactic polystyrene end-capped with bromine atoms; the functionalization reaction was carried out *in situ*, using elemental bromine. The new macroinitiators based on syndiotactic polystyrene were evaluated in the methyl methacrylate copolymerization through the ATRP technique.

Key Words: Syndiotactic Polystyrene, Half-sandwich Complex, ATRP, Functional polymers Polystyrene.

1. INTRODUCCIÓN

El poliestireno sindiotáctico (sPS) con estereoregularidad alta ha sido preparado con catalizadores metallocenos activados con metilaluminóxano. *Ishihara y col.* reportaron la síntesis de sPS en 1986 [1–3]. La primera planta comercial para la producción de sPS fue construida en *Japón* en 1996 por la empresa *Indemitsu* y la comercialización del producto inició en 1997. *Indemitsu* produce compuestos de la resina sPS en *Japón, Asia, Norteamérica y Europa* tomando como base la tecnología de síntesis a partir de catalizadores de tipo metalloceno. En 1988 las compañías *Dow Chemical* e *Indemitsu Kosan* iniciaron un trabajo de investigación en conjunto en el área de síntesis de sPS, mejorando de manera importante el desempeño del sistema catalítico, la tecnología de polimerización, el proceso de manufactura y las áreas de aplicación de este material [4–5].

A partir de enero del 2006 *Indemitsu* comenzó la comercialización de resina sPS en *Norte América y Reino Unido*. *Indemitsu* está expandiendo el ámbito de aplicaciones de este plástico para

incluir conectores con soldadura libre de plomo que sean compatibles con los componentes de los sistemas eléctricos automotrices, cocinas de inducción de calor, centros de lavado y otros aparatos domésticos con componentes de calentamiento, así como antenas y diversos componentes electrónicos.

El sPS es un polímero cristalino con temperatura de fusión de 270°C y con rapidez de cristalización mucho mayor que la del poliestireno isotáctico, resistencia química y baja capacidad de absorción de agua. Estas propiedades hacen del sPS un termoplástico de ingeniería muy interesante. Sin embargo es quebradizo y presenta baja resistencia al impacto y rasgado.

Se han realizado varios estudios con la finalidad de aumentar sus propiedades físicas y mejorar la procesabilidad, entre las que se pueden mencionar son: copolimerización con otros monómeros y enlazamiento con otros polímeros, este último método generalmente conduce a la separación de fases, el problema puede ser resuelto con injertos y/o copolímeros en bloques que contengan sPS y el segundo componente polimérico.

La polimerización sindiotáctica de estireno ha sido estudiada por varios grupos de investigación, los catalizadores más empleados son los medio sándwich de titanio que contienen diferentes ligantes en su estructura. En nuestro grupo de investigación se ha trabajado con el catalizador medio sándwich fluorenil titanio triisopropóxido (1) [FluTi(i-OPr)₃; Flu = (C₁₃H₉)] que contiene ligantes alcóxidos y fluorenilo. El catalizador 1 cuando es activado con metilaluminoxano modificado (MMAO) es capaz de polimerizar el monómero estireno en forma sindiotáctica. Empleando el sistema catalítico FluTi(i-OPr)₃/MMAO se estudió la obtención de macroiniciadores de poliestireno funcionalizados con bromo (sPS-Br) con la finalidad de ser empleados en la obtención de copolímeros que contengan segmentos de sPS y PMMA.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La reacción de polimerización de estireno se realizó en un reactor *Parr* 5.100 de 600 mL al cual se adicionó 40 mL de tolueno, $9,67 \cdot 10^{-3}$ moles de MMAO, 0,0267 g del catalizador FluTi(i-OPr)₃, y finalmente se adicionaron 10 g de estireno a una temperatura de 50°C y 60 min., de reacción. Al finalizar la polimerización de estireno se adicionó 3 mL de Br₂ disueltos en 10 mL de cloruro de metileno y se dejó agitando durante 15 minutos. Después de aislar y caracterizar el poliestireno funcionalizado se procedió a la copolimerización con metacrilato de metilo (MMA); se

adicionó 0,037 mol de MMA, $7,5 \cdot 10^{-4}$ de sPS-Br, $3,77 \cdot 10^{-4}$ mol de CuCl y $3,77 \cdot 10^{-4}$ de PMDETA empleando tolueno como disolvente a 50°C empleando la técnica de ATRP.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El sistema catalítico empleado para la síntesis de macroiniciadores funcionalizados con bromo está conformado por un complejo de titanio de tipo medio sándwich FluTi(i-OPr)₃; activado con metilaluminoxano modificado. Este sistema catalítico fue probado a nivel laboratorio y la propiedad intelectual del mismo fue protegida con una patente nacional [6]. El catalizador 1 se obtiene partir de la reacción entre el FluLi y ClTi(OiC₃H₇)₃, la reacción se realizó a -40°C. Al terminar la adición de los reactivos la mezcla se llevó a temperatura ambiente calentando y después se filtró. Finalmente los disolventes se evaporaron a vacío, y el residuo se disolvió en n-hexano, se enfrió a -78°C, dando un compuesto amarillo cristalino. La solución madre se decantó y el precipitado se secó a vacío dando así un 66% de rendimiento de catalizador obtenido, el esquema de reacción se presenta en la Figura 1.

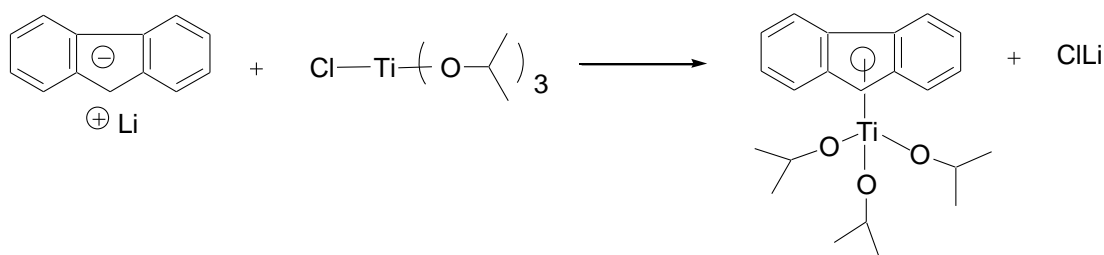


Figura 1. Síntesis del Catalizador FluTi(i-PrO)₃.

La estrategia empleada para sintetizar macroiniciadores del tipo (sPS-Br) consistió en realizar la polimerización de estireno y funcionalizar de manera *in situ* con el reactivo Br₂, en la Figura 2 se establece el mecanismo de funcionalización propuesto.

El sistema catalítico empleado en la polimerización sindiotáctica de estireno fue FluTi(i-OPr)₃/MMAO, se estudiaron diferentes condiciones de reacción para estudiar el efecto del tiempo de reacción, temperatura y concentración del catalizador, la finalidad de este estudio fue establecer las condiciones de reacción para realizar la funcionalización con Br₂. Todas las reacciones se realizaron empleando 15 g de estireno y 80 mL de tolueno y con una relación molar [Al]/[Ti] = 200.

Siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental de este trabajo, se realizaron diversas reacciones para la obtención de poliestireno sindiotáctico.

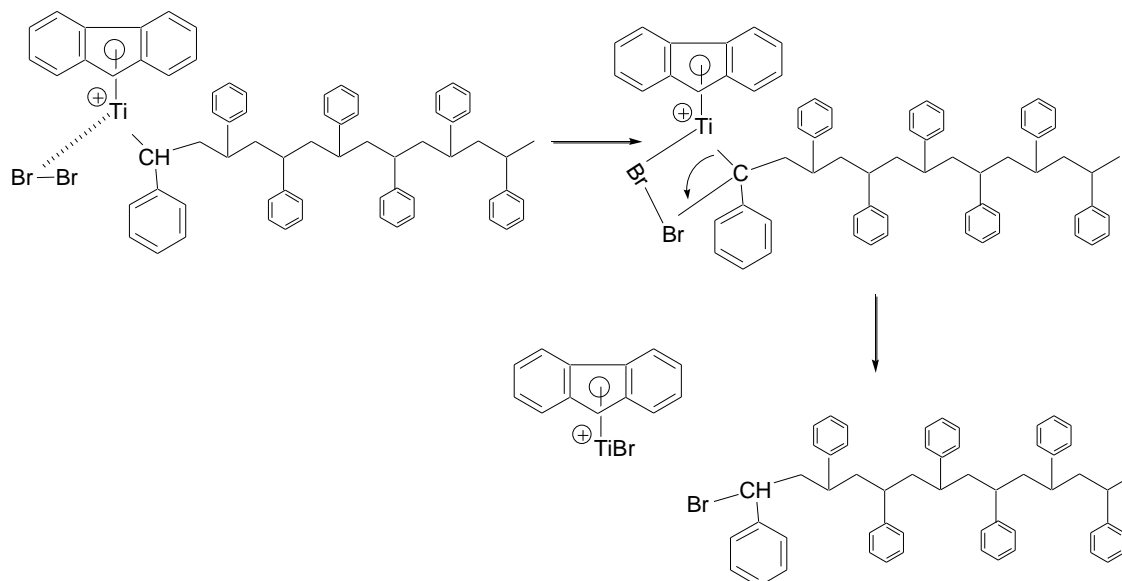


Figura 2. Esquema de funcionalización de sPS.

La reacción transcurrió en un tiempo específico para cada experimento y finalmente al término de ésta, se desactivación del catalizador adicionando 40 mL de una solución de MeOH/HCl al 10%. El polímero se precipito en metanol limpio, filtro, lavo y secó a vacío para su caracterización.

3.1. Efecto del tiempo de reacción. Con el fin de evaluar el efecto del tiempo de reacción sobre el rendimiento y el peso molecular del polímero se realizaron diversos experimentos en las mismas condiciones sólo que a diferentes tiempos 90, 120 y 180 minutos, los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de la reacción de polimerización con variación de tiempo de reacción.

<i>Exp.</i>	<i>Tiempo min</i>	<i>[Ti] Moles</i>	<i>[MMAO] moles</i>	<i>Peso molecular g·mol⁻¹</i>	<i>%R</i>
GRR 01	90	$6,89 \cdot 10^{-5}$	0,0137	52.000	19,3%
GRR 02	120	$6,57 \cdot 10^{-5}$	0,0131	67.000	20,7%
GRR 04	180	$7,02 \cdot 10^{-5}$	0,0140	57.000	24,0%

Las tres reacciones se realizaron a 50°C, 15 g (0,144 moles) de estireno.

Los resultados de la Tabla 1 indican que el incremento del tiempo de reacción no favoreció

ninguna de las dos variables a estudiar. En el caso del peso molecular el incremento del tiempo no favorece, debido a que en este tipo de reacciones, a un tiempo determinado se llega a una conversión en la cual el polímero sale de fase y, por lo tanto, es prácticamente imposible que las cadenas de poliestireno continúen creciendo y de esta manera el peso molecular ya no se incrementa (Figura 3).

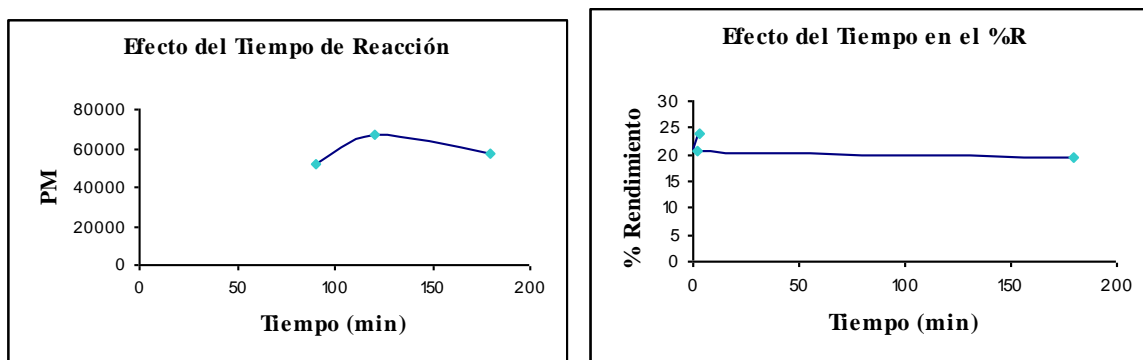


Figura 3. A) Efecto del tiempo de reacción sobre el peso molecular y B) Efecto del tiempo de reacción en el rendimiento.

En lo que respecta al rendimiento (%R), el efecto fue muy similar, es decir tampoco se observó algún incremento en el rendimiento de la reacción a medida que aumentó el tiempo de reacción, este hecho también se explica por la dificultad de polimerizar el estireno en estado sólido (Figura 3).

3.2. Efecto de la temperatura. Para determinar el efecto de la temperatura, se realizaron diversos experimentos bajo las mismas condiciones, variando únicamente la temperatura a 50, 80 y 90°C. En la Tabla 2 se pueden observar las condiciones y los resultados que se obtuvieron de tres reacciones llevadas a cabo con 15 g de estireno como monómero, 80 mL de tolueno, y con un tiempo estimado de reacción de 90 minutos.

Tabla 2. Polimerización de estireno a diferente temperatura.

<i>Exp.</i>	<i>Temp (°C)</i>	<i>[Ti] Moles</i>	<i>[MMAO] moles</i>	<i>PM</i>	<i>%R</i>
GRR 01	50°C	$6,89 \cdot 10^{-5}$	0,0137	51853	19,3%
GRR 06	80°C	$6,10 \cdot 10^{-5}$	0,0122	3300	14,0%
GRR 07	90°C	$5,56 \cdot 10^{-5}$	0,0111	2609	10,8 %

15 g estireno, 80 mL tolueno y 90 minutos de reacción.

Como puede apreciarse en la Tabla 2 los resultados obtenidos no fueron los esperados, el incremento en la temperatura no favorece la obtención de sPS, más bien se observa una disminución del rendimiento, probablemente esto se deba que al incrementar la temperatura se provoca inestabilidad del enlace Ti-C conduciendo a su rompimiento y formando cadenas de sPS de peso molecular bajo. En la Figura 4 se ilustran gráficamente estos efectos.

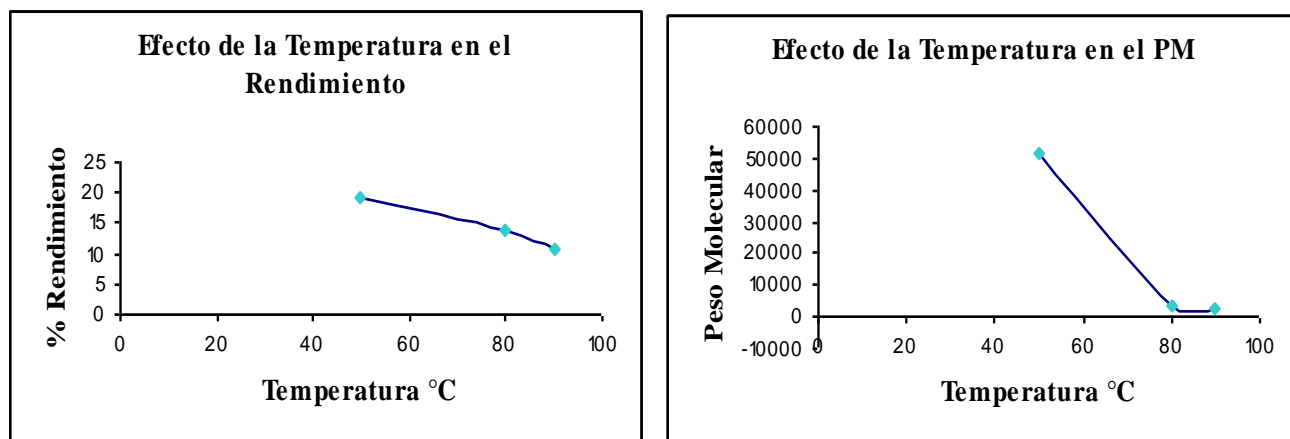


Figura 4. Efecto de la temperatura en el rendimiento y peso molecular.

3.3. Efecto de la concentración de catalizador. La polimerización sindiotáctica de estireno con el sistema catalítico $\text{FluTi}(\text{i-OPr})_3/\text{MMAO}$ se realizó variando la concentración del catalizador, con la finalidad de conocer el efecto sobre el peso molecular y el rendimiento. Se emplearon tres concentraciones de catalizador diferentes manteniendo una relación molar MMAO/Ti de 200, las condiciones de reacción y los datos experimentales se presentan la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de la reacción de polimerización de estireno variando la concentración de catalizador.

<i>Exp</i>	<i>[Ti]</i> <i>Moles</i>	<i>[MMAO]</i> <i>moles</i>	<i>PM</i>	<i>%R</i>
GRR 14	$6,435 \cdot 10^{-5}$	0,0128	90.433	32
GRR 15	$1,833 \cdot 10^{-4}$	0,0366	70.436	46
GRR 16	$3,023 \cdot 10^{-4}$	0,0604	44.381	66

30 g de monómero, 100 mL de tolueno a 50°C y 120 minutos de reacción.

Físicamente se observó que al incrementar la concentración del catalizador, la velocidad de formación del sPS se favoreció, la presencia de polímero en la pared del reactor, en los primeros minutos de reacción confirmó este hecho. El peso molecular de los polímeros disminuyó considerablemente, mientras que el rendimiento se incrementó y se logró obtener el sPS con un 66% de rendimiento.

Los resultados presentados tienen una interpretación lógica, al aumentar la concentración del catalizador el número de especies activas también se incrementa, como resultado se consume mayor cantidad de monómero y su conversión a polímero aumenta. El hecho de tener una concentración alta de especies activas provoca una reducción bimolecular de los átomos de titanio formando especies Ti–Ti que son inactivas al proceso de polimerización; sin embargo, las concentraciones de catalizador empleadas en los experimentos GRR 14–16 parecen ser adecuadas y no hay evidencias claras de este tipo de reducción. Estos resultados parecen ser una ventaja; no obstante, cuando se emplea gran cantidad de MMAO provoca dificultad en la recolección del sPS debido a que se requiere una mayor cantidad de la solución metanol/HCl para desactivarlo completamente. En este caso de investigación, fue de interés estudiar la reducción del peso molecular, debido a que para trabajos a futuro será necesario contar con datos que permitan manipular la solubilidad del sPS.

Tomando en cuenta estos experimentos se puede decir que la obtención de poliestireno sindiotáctico es un procedimiento que puede realizarse de manera exitosa a 50°C de temperatura y con un tiempo no mayor a los 120 minutos y que además el incremento en la concentración da como resultado un aumento en la velocidad de polimerización así como un notable incremento del rendimiento, lo anterior permite pensar que la obtención de sPS de bajo peso molecular sin problemas de solubilidad es un proceso factible.

3.4. Síntesis de macroiniciadores del tipo sPS–Br. Como se mencionó anteriormente, el procedimiento para obtener macroiniciadores de manera “*in situ*” consiste en realizar la polimerización sindiotáctica de estireno y después de un determinado tiempo de polimerización adicionar el reactivo Br₂, para funcionalizar el extremo de la cadena del poliestireno con bromo. Se considera que aún cuando el sPS formado en la polimerización sale de fase, es posible romper el enlace Ti–CH por la reacción con Br₂. Se realizaron dos diferentes reacciones cuyas condiciones se muestran en la tabla 4, ambas reacciones se realizaron a 50°C, con la misma concentración de Br₂. Al finalizar la reacción de funcionalización, el polímero se lavó con MeOH, se filtró y secó a vacío a 70°C.

Tabla 4. Condiciones de la reacción de funcionalización in situ de poliestireno con Br₂.

<i>Exp.</i>	<i>Polimerización minutos</i>	<i>Funcionalización minutos</i>	<i>Conversión %</i>	<i>Mn de PS-F</i>	<i>IPD De PS-F</i>
M1	90	15	42,1	11.395	1,7
M2	60	30	39,5	2.300	4,8

La relación–equimolar [Al]:[Br₂]

Los macroiniciadores fueron caracterizados por GPC y RMN ¹H, los resultados de GPC mostraron que a medida que el tiempo de funcionalización con Br₂ aumenta, el peso molecular Mn disminuye y la IPD incrementa significativamente. El análisis por RMN de protón presentó evidencias de la estructura de los macroiniciadores, el espectro del macroiniciador M2, no presentó resonancias en el intervalo de 4,2–4,5 ppm correspondientes al fragmento CH–Br; sin embargo, al comparar la integral de las resonancias pertenecientes al CH y CH₂ de la cadena principal se observa que la integral del CH es menor, lo que sugiere que la bromación se realizó en este tipo de carbono.

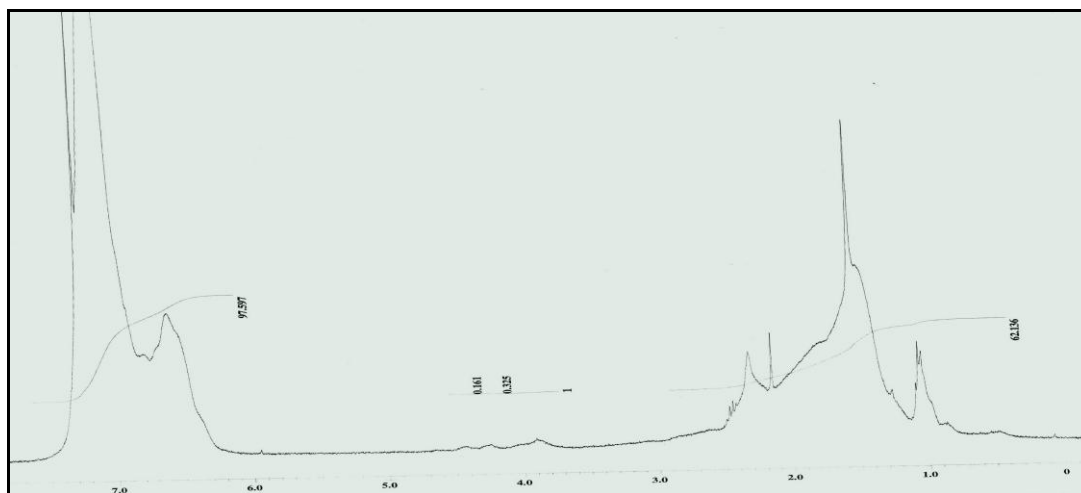


Figura 5. Espectro de RMN ¹H del macroiniciador M1.

El espectro de RMN ¹H del macroiniciador M1 (Figura 5) presentó señales en la región de 3,9–4,5 ppm que sugieren la presencia de bromo en la cadena principal, evidentemente el proceso de bromación no es selectivo y el bromo se insertó en los grupos CH y CH₂ sin alguna preferencia.

A pesar de no contar con una evidencia fuerte que indique la funcionalización con bromo en los macroiniciadores M1 y M2, se emplearon en la copolimerización con MMA empleando la

técnica de ATRP. Los resultados obtenidos presentaron evidencias indirectas e incuestionables de la presencia de bromo en los macroiniciadores.

La copolimerización con MMA vía ATRP, se realizó con relaciones molares [Cu] / [I] clásicas para este tipo de procedimientos. En la Tabla 5 se presentan las condiciones de reacción y los resultados obtenidos.

Tabla 5. Copolimerización de M1 y M2 por ATRP.

<i>Exp</i>	<i>CuL:MI</i>	<i>Tempe</i>	<i>Tiempo</i>	<i>%Conv</i>	<i>M_n</i> <i>g·mol⁻¹</i>	<i>IPD</i>
G1 ^a	1:2	50 °C	60 min	10,5	19.000	1,4
G3 ^b	1:2	50	60 min	68,1	15.000	2,6
G4 ^b	1:1	70	120 min	20,6	5.600	1,5
G6 ^b	1:3	75	120 min	23,77	3.200	3,2

a) Macroiniciador M1 y b) Macroiniciador M2

Los valores de peso molecular obtenidos por GPC indican que el proceso de copolimerización se realiza exitosamente en la mayoría de los experimentos, ya que se logró el incremento en peso molecular del macroiniciador; otra evidencia que demostró la formación del copolímero se logró obtener por análisis de RMN ¹H, los espectros presentaron claramente las señales de los segmentos de PS y PMMA, los copolímeros obtenidos con el macroiniciador de mayor M_n presentaron un 3% de PMMA, mientras que los obtenidos con el macroiniciador de menor M_n presentaron de 28–39% de PMMA. Un estudio más detallado sobre la copolimerización se presentará próximamente.

4. CONCLUSIONES

La polimerización sindiotáctica de estireno se realizó con el sistema catalítico FluTi(i–OPr)₃/MMAO, la terminación de la polimerización con bromo molecular conduce a macroiniciadores del tipo sPs–Br, los resultados obtenidos sugieren que es posible obtener macroiniciadores con diferentes características estructurales. El empleo de macroiniciadores de poliestireno en la copolimerización de MMA mediante la técnica de ATRP conduce a la obtención de copolímeros que presentan en su estructura los segmentos PS y PMMA.

Agradecimientos. Los autores agradecen al CONACYT el apoyo financiero y la beca doctoral de *Geraldina Rodríguez R.* También se agradece el apoyo técnico de *Guadalupe Méndez P.* y *José G. Telles P.*

BIBLIOGRAFÍA

1. Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M, Uoi M, *Macromolecules*, **19(9)**, 2464 (1986)
2. Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M, Uoi M, en EP 210615. 1986, Indemitsu Kosan Co. Ltd.: Japón.
3. Ishihara N, Kuramoto M, Uoi M, *Macromolecules*, **21(12)**, 3356 (1988)
4. Tomotsu N, Malanga M, Schellenberg J “*Synthesis of syndiotactic polystyrene, in Modern styrenic polymers*”, John Wiley & Sons Inc. 2003
5. Malanga M, Isogai O, Yamada T, Iwasaki S, Kuramoto M “*Historical Overview and Commercialization of Syndiotactic Polystyrene. Syndiotactic Polystyrene*”. John Wiley & Sons, Inc. 2009
6. Knjazhanski SYa, Cadenas G, García M, Pérez CM, Nifant'ev I, Kashulin IA, Ivchenko PV, *Organometallics*, **21**, 3094 (2002)
7. Knjazhanski SY, Cadenas G, García M. Patente Mexicana 9801717, CIQA: México.