

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

SÍNTESIS DE PE-comb-(PI-block-PS) MEDIANTE POLIMERIZACIÓN POR COORDINACIÓN DE MACROMONÓMEROS CATALIZADA POR CGC-Ti/MAO

Edgar Catari^{1,2}, Frédéric Peruch¹, François Isel¹, Pierre J. Lutz^{1*}

1) Institut Charles Sadron (UPR CNRS 22) 23, Rue du Loess - BP 84047, 67034 Strasbourg-France. Correo electrónico: lutz@ics.u-strasbg.fr.

2) Laboratorio de Polímeros, Centro de Química, IVIC, Carretera Panamericana Km. 11. Altos de Pipe. Edo. Miranda. Apartado Postal 20632, Código Postal 1020-A, Caracas-Venezuela. e-mail: ecatari@ivic.ve.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros peine (*comb-shaped polymer*) están constituidos por cadenas lineales que poseen ramificaciones equidistantes entre sí, es decir, que sobre la cadena principal existe una ramificación por cada unidad monomérica, este tipo de resinas son empleadas como aditivo y/o compatibilizante para diversos materiales. Una manera de sintetizar polímeros peine es mediante la homopolimerización por coordinación de macromonómeros [1-8]. Los macromonómeros son excelentes bloques de construcción para la síntesis compuestos de arquitecturas complejas [3, 6, 8], además pueden estar constituidos por uno o varios tipos de polímeros. Los macromonómeros constituidos por copolímeros en bloque (*block co-polymer*) exhiben propiedades físico-químicas que no pueden ser obtenidas por la mezcla física de los homopolímeros que lo integran [7]. La síntesis de polímeros peine puede realizarse mediante la polimerización aniónica ó por radicales libres, sin embargo, a excepción de algunos dienos éstos métodos de síntesis no controlan la tacticidad de la cadena principal del polímero [9]. Algunos catalizadores metalocénicos son capaces de homopolimerizar macromonómeros de poliestireno ω -estirenilo [2,4-6], entre estos sistemas catalíticos se encuentran: CpTiCl₃/MAO [2,5], Cp*TiCl₃/MAO [2,5], CpTiF₃/MAO [4,5] y el CGC-Ti/MAO [5,6]. El presente trabajo muestra la homopolimerización de macromonómeros de PS-block-PI ω -undecenilo empleando los siguientes sistemas catalítico: CpTiCl₃/MAO, Cp*TiCl₃/MAO y CGC-Ti/MAO.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales. Las reacciones de homopolimerización, la manipulación de los reactivos y la purificación de los disolventes fueron realizadas empleando técnicas de schlenk bajo

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

atmósfera de argón. El tolueno (*Aldrich*) fue destilado sobre sodio metálico, *sec*-butil litio y difeniletileno como indicador. El tetrahidrofurano (*Aldrich*) fue destilado sobre sodio metálico y benzofenona como indicador. El estireno (*Merck*) fue destilado a presión reducida sobre sodio metálico, el isopreno (*Aldrich*) fue presecado sobre cloruro de calcio y destilado sobre sodio metálico, el 11-bromo-1-undeceno (*Aldrich*) fue destilado a presión reducida sobre hidruro de calcio. Los disolventes, monómeros y el agente funcionalizante fueron colocados en buretas previamente secadas y provistas con llaves rotaflo. El *sec*-butil litio fue sintetizado a partir de 2-clorobutano y litio metálico en ciclohexano seco, la molaridad del *sec*-BuLi fue determinada por el método de la acetanilida. Los complejos CpTiCl₃ (*Aldrich*), Cp*TiCl₃ (*Aldrich*) y Cp*(SiMe₂N^tBu).TiCl₂ (CGC-Ti) (*Boulder Scientific Company*) fueron almacenados bajo atmósfera de argón y utilizados sin purificación previa. El metilaluminoxano (MAO) (*Aldrich*) fue empleado como un polvo blanco obtenido a partir de la evaporación del solvente (60°C, 3 horas), con este tratamiento se redujo la cantidad residual de trimetilaluminio (TMA) del MAO a un 3% aproximadamente.

Procedimiento. Los macromonómeros de PS-*block*-PI ω-undecenilo fueron sintetizados mediante la polimerización aniónica y sucesiva de estireno e isopreno, empleando *sec*-BuLi como iniciador y el 11-bromo-undecenilo como agente funcionalizante [7]. La masa molar de los macromonómeros fue determinada por SEC en THF con un detector de índice de refracción (IR) y por espectrometría MALDI-TOF-MS, el grado de funcionalización (GF) se determinó por RMN ¹H empleando un estándar interno de C₂H₂Cl₄. Los rendimientos de síntesis fueron cuantitativos (Figura 1).

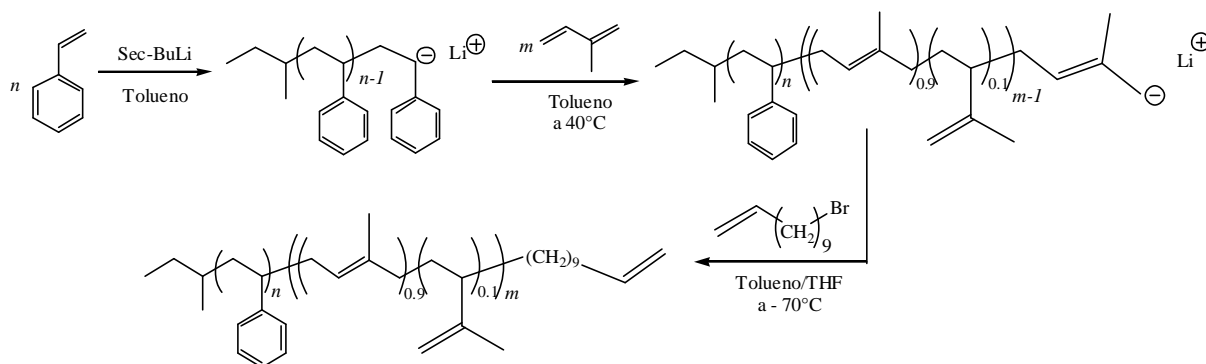


Figura 1. Síntesis de macromonómeros de PS-*block*-PI ω-undecenilo [7].

La síntesis del PE-*comb*-(PI-*block*-PS) se realizó mediante la homopolimerización por

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

coordinación de los macromonómeros empleando el catalizador CGC-Ti/MAO. La polimerización fue interrumpida con etanol acidificado, el producto de la polimerización fue precipitado y lavado con metanol, el sólido obtenido fue secado a 35°C a presión reducida por 24 horas. El producto de la polimerización (macro + poli-macro) fue analizado por SEC en THF (detector de índice de refracción) para determinar el porcentaje de conversión, la masa molar del PE-comb-(PI-block-PS) fue determinada por SEC en THF con detector de difusión de luz (*ls*).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las longitudes de los bloques de poliestireno y poliisopreno de los macromonómeros fueron predeterminadas desde la síntesis y cuantificadas por RMN ¹H. La polidispersidad de los macromonómeros fue estrecha y no se observaron productos de acoplamiento (Tabla 1).

Tabla 1. Caracterización de macromonómeros por SEC, RMN ¹H y MALDI-TOF-MS

Macromonómero w-undecenilo	\overline{M}_n^b g.mol ⁻¹		% p/p de cada bloque ^c		$\frac{\overline{M}_w^b}{\overline{M}_n}$	MALDI-TOF-MS		
	PS	Macro.	PS	PI		Unid. Est.	Unid. Isop.	M g.mol ⁻¹
PS _{1M} -b-PI _{1M} ^a	1.000	2.500	47	45	1,06	8	14	2.103
PS _{1M} -b-PI _{2M} ^a	1.000	3.700	32	61	1,09	9	29	3.022
PS _{5M} -b-PI _{1M} ^a	4.600	6.400	83	14	1,07	d	d	d
PS _{6M} -b-PI _{6M} ^a	5.600	15.300	49	50	1,09	d	d	d
PS _{10M} -b-PI _{2M} ^a	10.400	13.200	90	9	1,06	d	d	d

a) 1M = 1.000 g/mol, 2M = 2.000 g/mol, 5M = 5.000 g/mol, 6M = 6.000 g/mol y 10M = 10.000 g/mol;
 b) SEC en THF con detector de índice de refracción (IR), c) RMN ¹H en CDCl₃, d) No determinado.
 Algunos resultados se han tomado de [7].

El grado de funcionalización (GF) determinado por RMN ¹H fue mayor a 98 %, como ejemplo se muestra el espectro de RMN ¹H del macromonómero PS_{5M}-b-PI_{1M} ω-undecenilo (Figura 2). El análisis MALDI-TOF-MS determinó la masa molar exacta de los macromonómeros y la cantidad de unidades de estireno e isopreno que lo integran, para ello se empleó la siguiente ecuación: $M_{(MALDI)}/Ag^+ = 107,87(Ag^+) + 153,29$ (P.M. undecenilo) + 57,11(P.M. *s*-Bu) + *n* 104,15(estireno) + *m* 68,12 (isopreno), donde *n* y *m* son las unidades de estireno e isopreno (Tabla 1). Los macromonómeros cuya masa molar es mayor a 6.000 g/mol no pudieron ser analizados por MALDI-TOF-MS debido a la poca ionización del compuesto.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

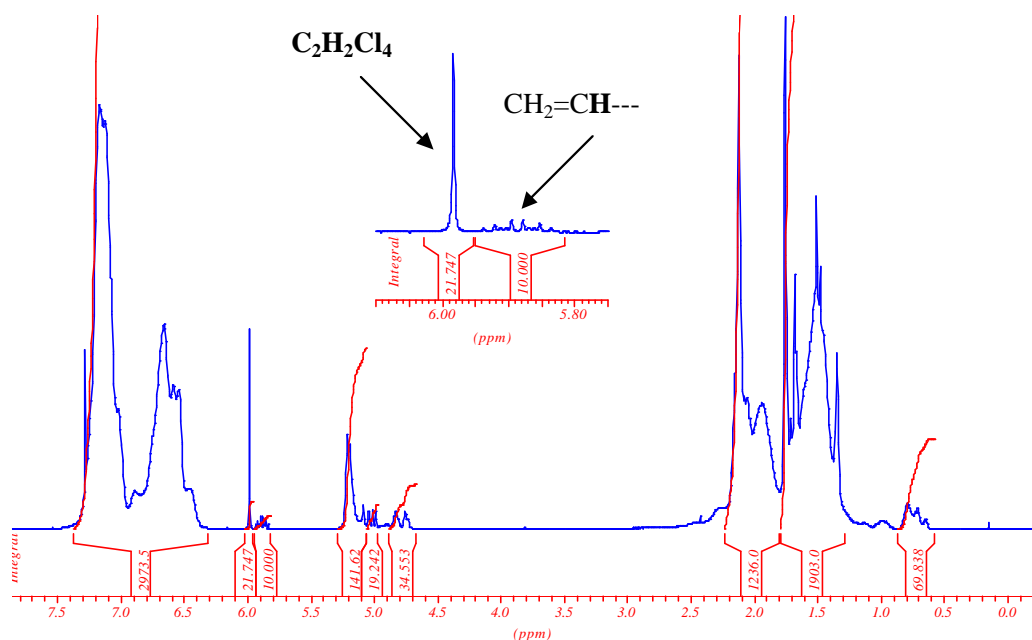


Figura 2. Espectro de RNM ¹H del macromonómero PS_{5M}-*b*-PI_{1M} ω-undecenilo.

A continuación se muestra el espectro MALDI-TOF-MS del macromonómero PS_{1M}-*b*-PI_{1M} ω-undecenilo:

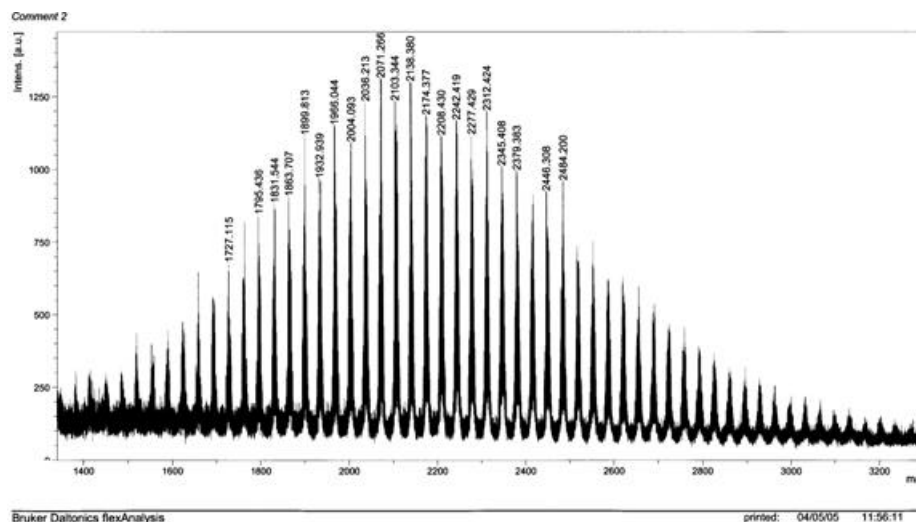


Figura 3. Espectro MALDI-TOF-MS del macromonómero PS_{1M}-*b*-PI_{1M} ω-undecenilo.

Los macromonómeros fueron empleados en la homopolimerización por coordinación, para ello se utilizaron los siguientes sistemas catalíticos CpTiCl₃/MAO, Cp*TiCl₃/MAO y CGC-Ti/MAO. Los catalizadores CpTiCl₃/MAO y Cp*TiCl₃/MAO mostraron una baja actividad catalítica en la homopolimerización de macromonómeros, solo produjeron dímeros

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

y trímeros con bajos rendimientos (Figura 4). La Tabla 2 presenta los resultados de la homopolimerización de macromonómeros de PS-*block*-PI ω-undecenilo con el catalizador CGC-Ti/MAO.

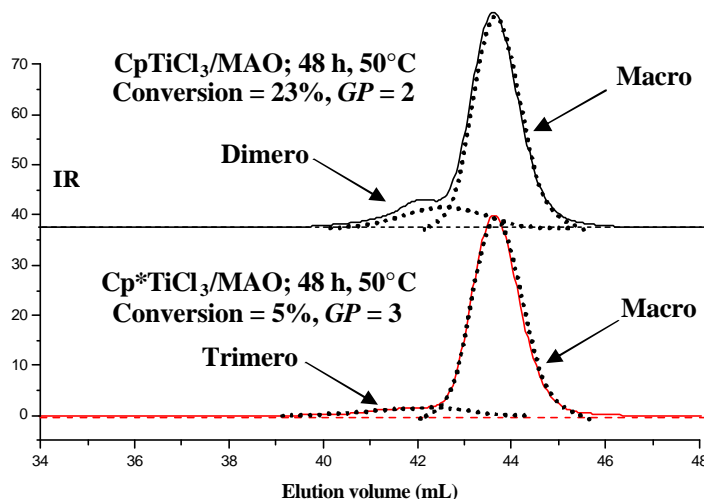


Figura 4. SEC de la homopolimerización del PS_{1M}-*b*-PI_{1M} ω-undecenilo con CpTiCl₃/MAO y Cp*TiCl₃/MAO.

Tabla 2. Síntesis de polímero peine PE-*comb*-(PI-*block*-PS).

Macromonómero w-undecenilo	T (°C)	\overline{M}_n^a g/mol	$\overline{M}_w ls^b$ g/mol	GP ^d	Conv. ^a (%)
PS _{1M} - <i>b</i> -PI _{1M}	50	19 600 (~100)	32 000	13	36
	70	18 000 (~100)	35 800	14	35
PS _{1M} - <i>b</i> -PI _{2M}	50	24 400 (~100)	36 100	10	44
	70	23 000 (~100)	32 900	9	41
PS _{5M} - <i>b</i> -PI _{1M}	50	16 500 (16%) ^c 44 700 (84%)	13 500 74 600	2 12	48
	70	16 400 (20%) ^c 38 700 (80%)	13 900 59 000	2 9	48
PS _{10M} - <i>b</i> -PI _{2M}	50	29 800 (26%) ^c 64 100 (74%)	25 600 93 500	2 7	63
	70	29 600 (28%) ^c 61 600 (72%)	25 200 87 800	2 7	63
PS _{6M} - <i>b</i> -PI _{6M}	50	33 900 (20%) ^c 68 800 (80%)	25 600 84 500	2 6	69
	70	32 800 (18%) ^c 63 400 (82%)	26 400 73 600	2 5	64

Condiciones: CGC-Ti: 1 mg. (2,72 μmol), co-catalizador: P-MAO: 157 mg (2,71 mmol), Macrom.: 1,0 g., Al:Ti = 1.000:1, Tiempo: 48 h. a) SEC en THF (detector IR) calibrado con PS lineal. b) SEC con difusión de luz (*ls*) online, c) la masa molar del dímero se calculó con la

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

ecuación: $M_{SEC} = y M_{Poli(Macro)} + (1 - y) M_{Dímero}$, donde y = contenido de macromonómero obtenido por deconvolución del SEC. d) $M_{W,ls} (Poli-Macro) / M_{W, SEC} (Macro)$. Algunos datos son de [7].

El grado de polimerización (GP) disminuye a medida que la masa molar del macromonómero es mayor, el efecto estérico de la cadena del macromonómero induce un aumento de la velocidad de terminación de cadena, lo cual reduce la coordinación del macromonómero sobre el catalizador, mientras mayor sea la masa molar del macromonómero menos unidades de éste se incorporaran en el polímero. Las temperaturas de polimerización empleadas en la síntesis del polímero peine PE-comb-(PI-block-PS) fueron de 50 y 70°C, en este rango de temperaturas no se observo ningún efecto sobre el rendimiento o el grado de polimerización [7]. A medida que la longitud del bloque de poliestireno del macromonómero es mayor, se observa la formación de dímeros (Figura 5).

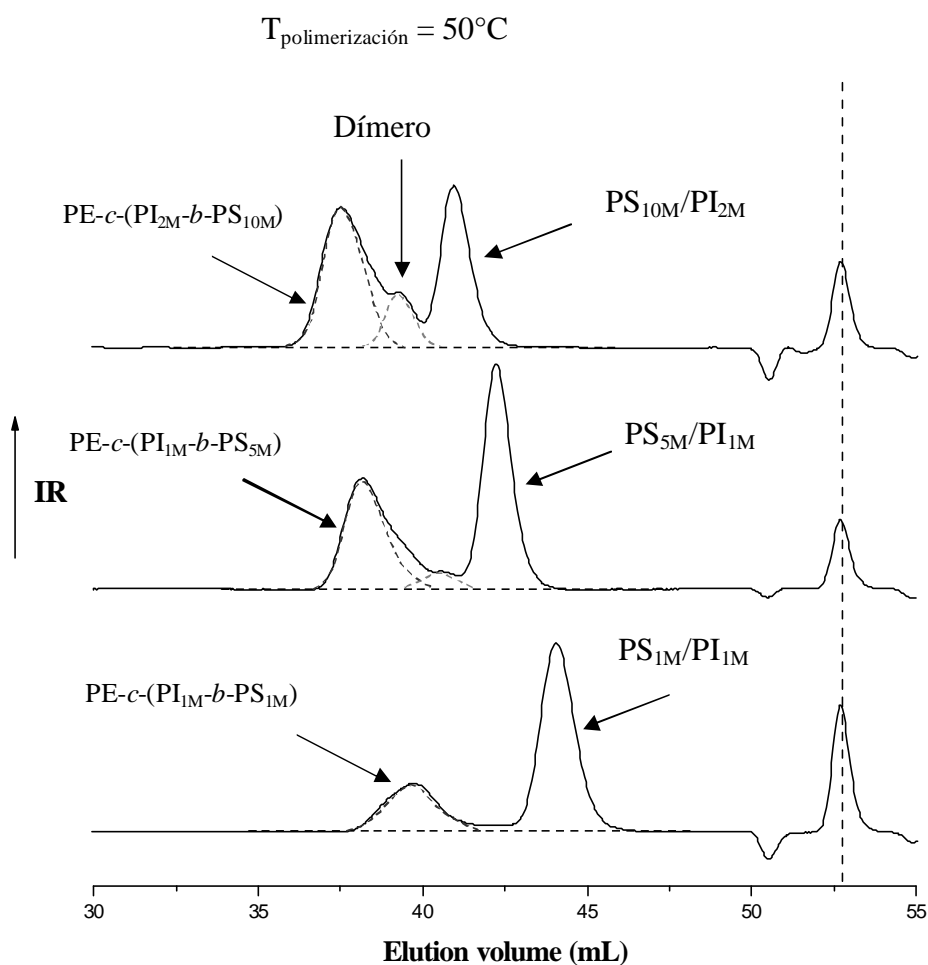


Figura 5. SEC del Producto de la Homopolimerización de Macromonómeros con CGC-Ti/MAO.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

La formación de estos dímeros se atribuye al aumento de la velocidad de terminación de cadena en comparación a la velocidad de prolongación de cadena, por lo tanto, la cadena de polímero en crecimiento se separa del catalizador prematuramente. El rendimiento de la síntesis del polímero peine aumenta a medida que el macromonómero posee una masa molar mayor, la máxima conversión observada fue de 69%. Para evaluar el desempeño del catalizador CGC-Ti/MAO se realizaron homopolimerización a diferentes tiempos y con diversas concentraciones de macromonómero, para este estudio se seleccionó el macromonómero $PS_{IM}-b-PI_{IM}$ ω -undecenilo.

En la Figura 6 se observa el porcentaje de conversión y el grado de polimerización (GP) de macromonómero $PS_{IM}-b-PI_{IM}$ ω -undecenilo en función del tiempo de polimerización. La curva de conversión indica que a las 48 horas de homopolimerización se ha alcanzado una conversión de 38% y un grado de polimerización de 11. Luego de aproximadamente seis horas de homopolimerización el catalizador CGC-Ti/MAO ha alcanzado su máximo desempeño, luego de este tiempo no se aprecia ningún incremento en el porcentaje de conversión o en el grado de polimerización (GP).

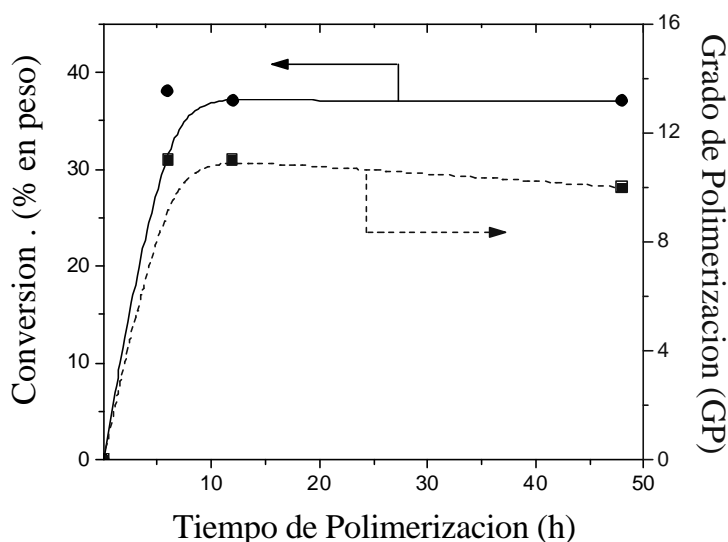


Figura 6. Conversión (%) y GP (□) del macromonómero $PS_{IM}-b-PI_{IM}$ ω -undecenilo [7].

El aumento de la concentración del macromonómero induce un incremento en el grado de polimerización (GP) y una disminución de la conversión (Tabla 3). El grado de polimerización aumenta debido a un incremento en las reacciones de prolongación de cadena en comparación a las reacciones de terminación, por otra parte, el aumento de la

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

concentración de macromonómero genera una disminución en el porcentaje de conversión posiblemente debido al aumento de la viscosidad del medio, lo cual reduce la velocidad de reacción.

Tabla 3. Efecto de la cantidad de macromonómero sobre la homopolimerización.

Macro g	\overline{M}_n^a g/mol	\overline{M}_w^a g/mol	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}^a$	$\overline{M}_w I_s^b$ g/mol	GP ^c	Conversión ^a (%)
0,5	17.300	21.200	1,23	26.700	10	37
1,0	19.600	23.300	1,19	32.000	13	36
2,0	22.300	26.900	1,20	40.300	16	29

CGC-Ti: 1 mg. (2,72 μ mol), co-cat.: MAO: 157 mg. (2,71 mmol), Al:Ti = 1.000:1, T = 50°C, tolueno: 2,5 mL. ^a Medido por SEC in THF (detector IR), calibración con PS lineal. ^b Medido por SEC con diffusion de luz (*I_s*) online, ^c $M_{W,I_s}(\text{Poli-Macro})/M_{W,SEC}(\text{Macro})$. Algunos datos son de [7].

CONCLUSIONES

Es posible la síntesis de polímeros peines del tipo PE-comb-(PI-block-PS) mediante la homopolimerización por coordinación de macromonómeros de PS-block-PI ω -undecenil empleando el catalizador CGC-Ti/MAO. Los porcentajes de conversión fueron de 36 a 64 % y el mismo dependen de la masa molar del macromonómero empleado. El grado de polimerización disminuye de 14 a 9 a medida que la masa molar del macromonómero es mayor. La temperatura de polimerización empleada en este estudio no afecta el rendimiento catalítico ni el grado de polimerización (50 y 70°C). Al aumentar la longitud del bloque de poliestireno se observa un incremento en la formación de dímeros.

PERSPECTIVAS

La purificación del polímero peine PE-comb-(PI-block-PS) mediante precipitación fraccionada ha sido realizada, y el estudio morfológico por microscopía electrónica de transmisión (TEM) esta siendo evaluado y discutido para su pronta publicación. Además, se realizaran estudios comparativos entre las propiedades mecánicas del polímero peine PE-comb-(PI-block-PS) y el polímero híbrido octa(PS-block-PI) silsesquioxano estrella.

Agradecimientos. Un especial agradecimiento a A. Rameau, C. Foussat y R. Meens[†] (fallecido en 2005) por los análisis de SEC. Al ICS, IVIC y Fonacit por el financiamiento otorgado a E. Catarí para la realización de la pasantía en el ICS.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

BIBLIOGRAFÍA

1. Lahitte JF, Palascini F, Peruch F, Plentz-Meneghetti S, Lutz PJ, *C.R. Chimie*, **5**, 225 (2002)
2. Lahitte JF, Peruch F, Plentz-Meneghetti S, Isel F, Lutz PJ, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 2583 (2002)
3. Batis C, Karanikolopoulos G, Pitsikalis M, Hadjichristidis N, *Macromolecules*, **36**, 9763 (2003)
4. Lahitte JF, Kaminsky W, Stojkovic O, Peruch F, Lutz PJ, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1010 (2004)
5. Lahitte JF, Peruch F, Isel F, Lutz PJ, *Macromol. Symp.*, **213**, 253 (2004)
6. Peruch F, Catari E, Zahraoui S, Isel F, Lutz PJ, *Macromol. Symp.*, **236**, 168 (2006)
7. Catari E, Peruch F, Isel F, Lutz PJ, *Macromol. Symp.*, **236**, 185 (2006)
8. Lahitte JF, Plentz-Meneghetti S, Peruch F, Isel F, Muller R, Lutz PJ, *Polymer*, **47**, 1063 (2006)
9. Capek I, Akashi M, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C33(4)**, 369 (1993)