

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

SÍNTESIS DE OCTA(POLIESTIRENO) SILSESQUIOXANO ESTRELLA A PARTIR DE MACROMONÓMEROS DE POLIESTIRENO ω -UNDECENILO

Edgar Catari^{1,2*}, Hassan Harris¹, François Isel¹, Pierre J. Lutz¹

1) Institut Charles Sadron (CNRS-UPR 22) 6, Rue du Loess. BP 84047, 67034 Estrasburgo, Francia

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

INTRODUCCIÓN

Los materiales híbridos (orgánico/inorgánico) poseen propiedades físicas que no pueden obtenerse por la simple mezcla de sus componentes, la estructura molecular de este tipo de materiales puede ser controlada a una escala nanométrica [1]. Los silsesquioxanos octafuncionales son compuestos de estructura molecular bien definida, poseen una gran área superficial y ocho puntos o secciones funcionalizables [2-5]. Algunos compuestos híbridos basados en el silsesquioxano octafuncional son: el octa(bromofenil)silsesquioxano [6], el octa(2-bromo-2-metil propionoxipropilo dimetilsiloxi)silsesquioxano [7] y el octa(aminofenil)silsesquioxano [8]. Para sintetizar compuestos híbridos se utilizan diversos métodos, uno de ellos es el uso macromonómeros como bloques de construcción, en este sentido macromonómeros de poli(óxido de etileno) han sido combinados con el silsesquioxano octafuncional, el compuesto obtenido es un polímero híbrido estrella de ocho brazos de poli(óxido de etileno) de longitud regular [9-12]. Lutz y colaboradores [13] han sintetizado exitosamente octa(poliestireno) silsesquioxano estrella mediante la hidrosililación de macromonómeros de poliestireno ω -undecenilo, en el presente trabajo se muestra la síntesis de dos macromonómeros de poliestireno ω -undecenil y los resultados de la hidrosililación de estos macromonómeros con silsesquioxano octafuncional.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales. La síntesis de los polímeros híbridos estrella, así como la purificación de los disolventes y los reactivos se realizaron empleando técnicas de *Schlenk* bajo atmósfera inerte de argón. El tolueno (*Aldrich*) fue destilado sobre sodio metálico, *sec*-butil litio y

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

difeniletileno como indicador. El tetrahidrofurano (*Aldrich*) fue destilado sobre sodio metálico y benzofenona como indicador. El estireno (*Merck*) fue destilado bajo presión reducida sobre sodio metálico, el 11-bromo-1-undeceno (*Aldrich*) fue destilado bajo presión reducida sobre hidruro de calcio. Los disolventes, el monómero 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. El silsesquioxano octafuncional (*Aldrich*) y el H_2PtCl_6 (*Aldrich*) fueron utilizados sin purificación previa.

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimiento experimental. Los macromonómeros de poliestireno ω -undecenilo fueron sintetizados mediante la polimerización aniónica de estireno empleando *sec*-BuLi como iniciador y el 11-bromo-undecenilo como agente funcionalizante (Fig. 1). Se sintetizaron dos macromonómeros de masa molar diferente: 5.000 y 25.000 g/mol. El rendimiento de síntesis y el grado de funcionalización fueron cuantitativos (= 98%), la caracterización fue realizada por SEC en THF (detector de índice de refracción), RMN 1H en $CDCl_3$ y espectrometría MALDI-TOF-MS.

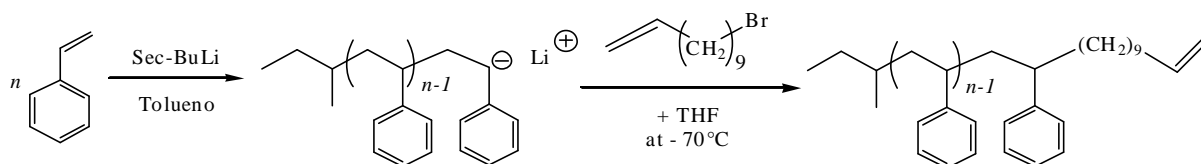


Figura 1. Síntesis del macromonómero de poliestireno ω -undecenilo.

La síntesis del octa(poliestireno) silsesquioxano estrella se realizó mediante la reacción de hidrosililación entre el poliestireno ω -undecenilo (15% exceso molar) y el silsesquioxano octafuncional (H_2PtCl_6 , 75°C, 15 horas) (véase la Figura 2).

El octa(poliestireno) silsesquioxano fue purificado por precipitación fraccionada y caracterizado por RMN 1H ($CDCl_3$) y SEC en clorobenceno (empleando dos detectores en línea: índice de refracción y difusor de luz).

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

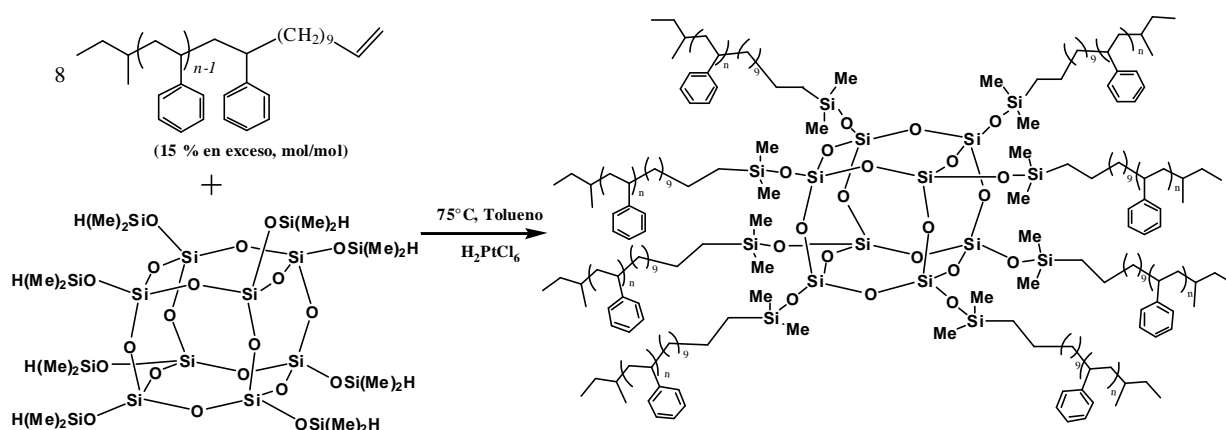


Figura 2. Síntesis de octa(poliestireno)silsesquioxano estrella.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los macromonómeros de poliestireno ω -undecenilo fueron sintetizados empleando el método de *captura del grupo terminal sobre la cadena viviente*, para ello, el poliestireno viviente sintetizado vía polimerización aniónica reacciona con un agente funcionalizante, el cual incorpora un grupo funcional (grupo undecenilo) sobre el extremo viviente de la cadena de poliestireno. La caracterización por SEC mostró que los macromonómeros son monodispersos y sus masas molares corresponden con los valores esperados teóricamente (Tabla 1).

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

Macromonómero w-undecenilo	SEC			RMN ^1H		MALDI-TOF-MS	
	\overline{M}_n g.mol $^{-1}$	\overline{M}_w g.mol $^{-1}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	GF (%)	\overline{M}_w g.mol $^{-1}$	\overline{M}_w g.mol $^{-1}$	Unidades de estireno
PS _{5M}	5.100	5.400	1,06	98	6.500	5422	49
PS _{25M}	25.000	27.000	1,08	98	25.500	-	--

SEC en THF, RMN ^1H en CDCl_3 .

El grado de funcionalización (GF) determinado por RMN ^1H fue realizado empleando un estándar interno de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ($\delta = 5,98$ ppm), la señal del estándar se comparó con la señal del grupo undecenilo ($\delta = 5,80$ ppm), el GF de los macromonómeros fue = 99% (Figura 3). En la Tabla 1, pueden verse las masas molares (M_w) de los macromonómeros estimada por RMN ^1H .

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

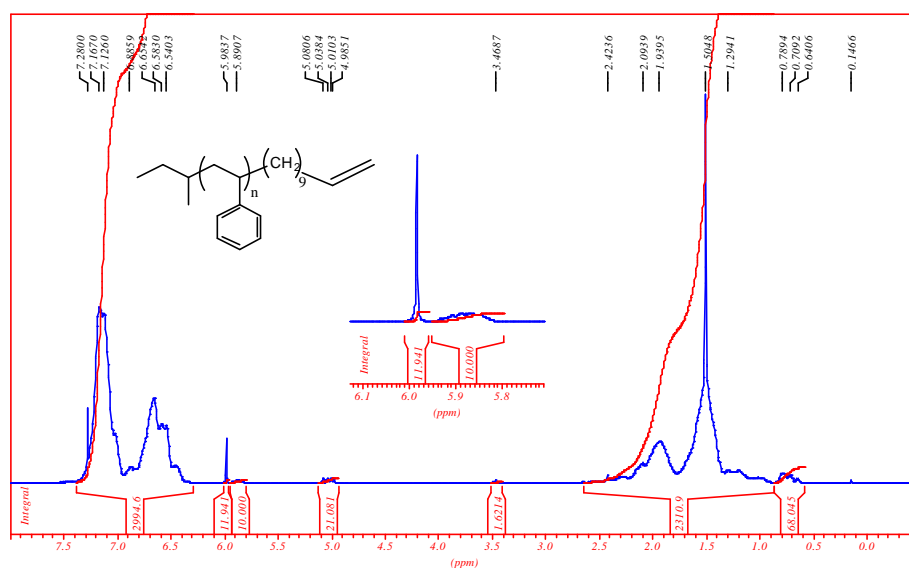


Figura 3. Espectro de RMN ¹H del macromonómero PS_{5M} ω-undecenilo.

El análisis MALDI-TOF-MS determinó con gran exactitud el número de unidades monoméricas que integran el macromonómero. Para el macromonómero PS_{5M} ω-undecenilo se determinó una masa molar pico de 5.422 g.mol⁻¹ (Figura 4), lo cual representa un macromonómero de 49 unidades de estireno, un grupo terminal undecenilo y un grupo terminal *sec*-butilo. El análisis MALDI-TOF-MS del macromonómero PS_{25M} ω-undecenilo no pudo realizarse debido la baja ionización del compuesto.

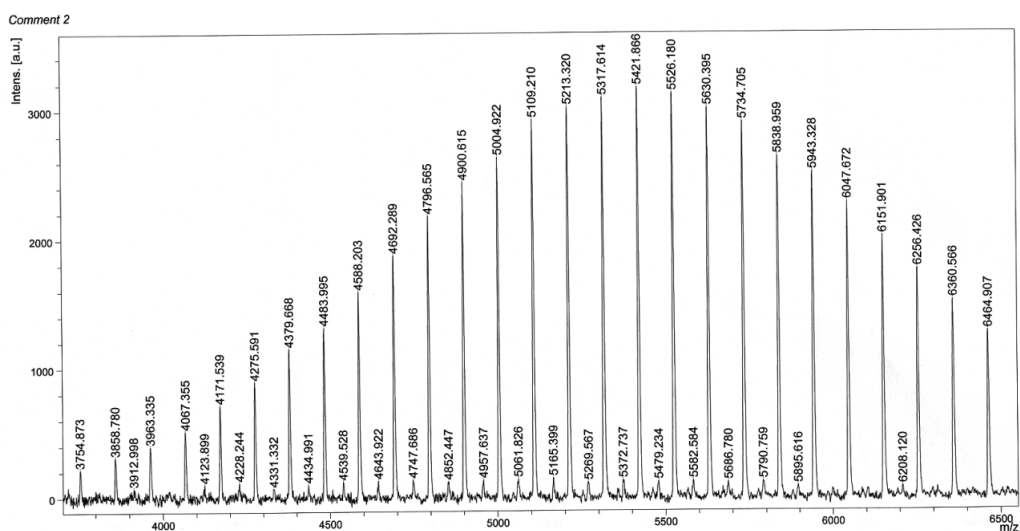


Figura 4. Espectro de MALDI-TOF-MS del macromonómero PS_{5M} ω-undecenilo.

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

La reacción de hidrosililación entre el silsesquioxano octafuncional y el macromonómero de PS ω -undecenilo produjo un polímero híbrido estrella constituido por un cubo central inorgánico de silicio y oxígeno (silsesquioxano), el cual posee ocho brazos de poliestireno (Figura 2). El producto de la reacción de hidrosililación entre el macromonómero PS_{5M} ω -undecenilo y el silsesquioxano octafuncional fue analizado por SEC (Figura 5), el cromatograma mostró dos curvas de distribución de masa molar, una curva corresponde al macromonómero PS_{5M} ω -undecenilo que no reaccionó, y otra curva corresponde al octa(PSt_{5M}) silsesquioxano estrella, sin embargo, esta segunda curva ostenta un pequeño hombro el cual corresponde al producto de acoplamiento del polímero híbrido estrella (Figura 5). La deconvolución de esta segunda curva permite observar con claridad la curva de distribución de masa molar correspondiente al producto de acoplamiento. El análisis de SEC del producto de la reacción de hidrosililación entre el PS_{25M} ω -undecenilo y el silsesquioxano octafuncional produjo las mismas tres curvas de distribuciones de masa molar, por lo tanto, la formación de productos de acoplamiento es independiente de la masa molar del macromonómero precursor.

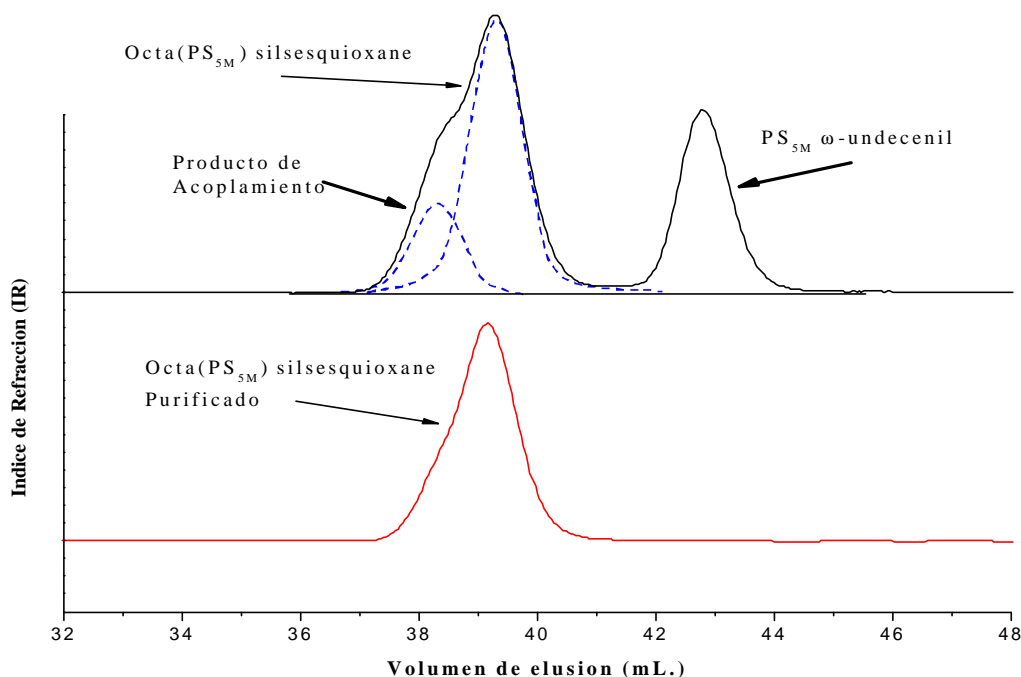


Figura 5. Curvas de SEC de Octa(PSt_{5M}) Silsesquioxano estrella antes y después de purificarlo.

La purificación de los polímeros híbridos estrella fue realizada mediante sucesivas precipitaciones fraccionada (tolueno/metanol), en la Figura 5 se observa la curva de

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

distribución de masa molar del octa(PS_{5M}) silsesquioxano estrella purificado (curva roja), sin embargo, esta curva presenta una pequeña cantidad de producto de acoplamiento que no pudo ser removido en la purificación.

Tabla 2. Caracterización de los polímeros estrella.

Polímero estrella	\overline{M}_n (Macro) g.mol ⁻¹	\overline{M}_n g.mol ⁻¹	\overline{M}_w g.mol ⁻¹	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	GF
Octa(PS _{5M}) Silsesq.	5100	39.000	42.000	1,07	8,2
Octa(PS _{25M}) Silsesp.	25.000	161.000	193.000	1,19	7,7

SEC en diclorobenceno.

Los polímeros híbridos estrellas purificados fueron analizados por SEC empleando clorobenceno como disolvente; el clorobenceno permite a las cadenas de poliestireno extenderse más fácilmente durante el análisis de SEC, esto ayuda a determinar una masa molar más adecuada. En la Tabla 2 se presentan las masas molares de los octa(PS) silsesquioxano estrella purificados, el GP para ambos polímeros híbridos estrella fue aproximadamente igual a ocho (GF ~ 8), lo cual confirma la incorporación de ocho macromonómeros por cada molecular de silsesquioxano octafuncional. Los análisis de RMN ¹H confirmaron que el enlace entre los macromonómeros y el silsesquioxano octafuncional se produjo sobre los átomos de silicio ubicados en los extremos del cubo del silsesquioxano octafuncional (Figura 6).

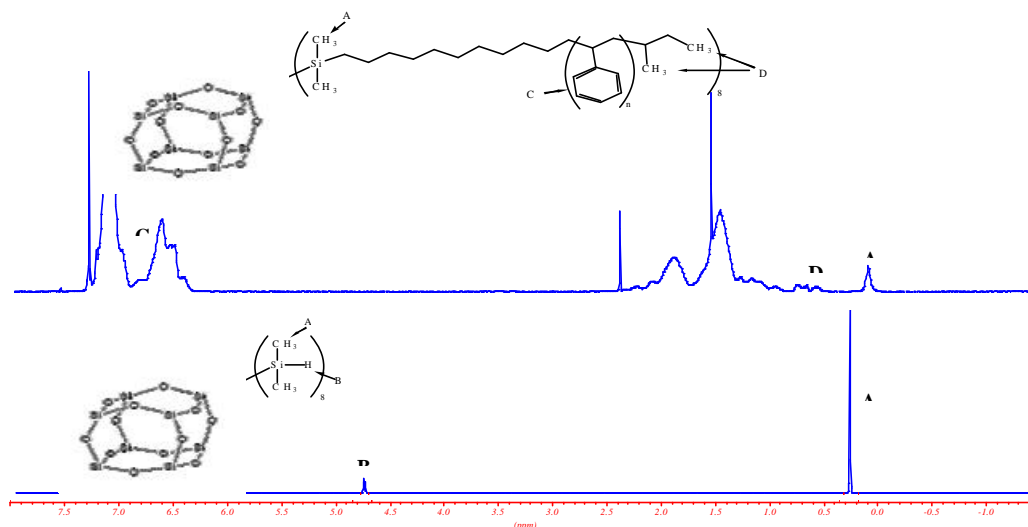


Figura 6. Espectro de RMN ¹H del Silsesquioxano octafuncional y del octa(PS₅₀₀₀) Silsesquioxano estrella.

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

La Figura 6 muestra el espectro de RMN ^1H del silsesquioxano octafuncional y del octa($\text{PS}_{5\text{M}}$) silsesquioxano estrella purificado, el espectro del silsesquioxano octafuncional exhibe la señal del hidrógeno perteneciente a los grupos silanos (Si-H) del silsesquioxano octafuncional ($\delta = 4,75$ ppm), en el espectro del polímero híbrido estrella no se observa ésta señal, lo cual comprueba que éste hidrogeno ha sido sustituido por el macromonomero. Además, se observa un desplazamiento de la señal de los grupos metilos del silsesquioxano octafuncional de 0,27 a 0,17 ppm, este desplazamiento a campo alto es causado por el apantallamiento de los protones metilénicos por la cadena alifática del macromonomero.

CONCLUSIONES

Los macromonomeros de poliestireno ω -undecenilo fueron sintetizados satisfactoriamente por la polimerización aniónica del estireno, el grupo undecenilo terminal fue incorporado al polietileno mediante la desactivación de la cadena viviente con 11-bromo-1-undecenilo, los rendimientos de síntesis y el grado de funcionalización fueron cuantitativos. Las masas molares de los macromonomeros fueron predefinidas desde la síntesis y corroboradas mediante SEC y espectroscopia MALDI-TOF-MS.

Los polímeros híbridos estrella fueron sintetizados a partir de la reacción de hidrosililación entre el macromonomero de poliestireno ω -undecenilo y el silsesquioxano octafuncional. La reacción de hidrosililación produjo una pequeña fracción de productos de acoplamiento, los cuales fueron separados del polímero híbrido estrella mediante precipitación fraccionada. Los análisis de SEC y RMN ^1H mostraron que la incorporación de los macromonomeros se produjo sobre los ocho grupos silanos ubicados en los vértices del cubo del silsesquioxano.

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

BIBLIOGRAFÍA

1. Pyun J, Matyjaszewski K, *Chem. Mater.*, **13**, 3436 (2001)
2. Knischka R, Dietsche F, Hanselmann R, Frey H, Mühlaupt R, Lutz PJ, *Langmuir*, **15**, 4752 (1999)
3. Rikowski E, Marsmann HC, *Polyhedron*, **16(19)**, 3357 (1997)

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

4. Huang J, Lim PC, Shen L, Pallathadka PK, Zeng K, He C, *Acta Materialia*, 2005, 53(8), 2395.
5. Zheng L, Hong S, Cardoen G, Burgaz E, Gido SP, Coughlin EB, *Macromolecules*, **37**, 8606 (2004)
6. Brick CM, Ouchi Y, Chujo Y, Laine RM, *Macromolecules*, **38**, 4661 (2005)
7. Costa ROR, Vasconcelos WL, Laine RM, *Materials Research*, **5(3)**, 247 (2002)
8. P. S. G. Krishnan, C. He, *J. Pol. Sci.: Parte A: Pol. Chem.*, **43**, 2483 (2005)
9. 7. P. Maitra, S. L. Wunder, *Chem. Mater.*, **14**, 4494 (2002)
10. Mya KY, Li X, Chen L, Ni X, Li J, He C, *J. Phys, Chem. B*, **109**, 9455 (2005)
11. Mu J, Liu Y, Zheng S, *Polymer*, **48**, 1176 (2007)
12. Mya KY, Pramoda KP, He CB, *Polymer*, **47**, 5035 (2006)
13. Catari E, Harris H, Lutz PJ, *Polymer*, **47(2)**, 714 (2006)