

POLIMERIZACION RADICAL CONTROLADA DE ACETATO DE VINILO: EFECTO DE LAS CONDICIONES DE REACCION

Tamara G. Oberti¹, Magali Pasqualone¹, M. Susana Cortizo¹, Marta Fernandez-Garcia²

¹Grupo Macromoléculas, INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CCT La Plata, La Plata Argentina

² Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), C/Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España

Tamara Oberti: INIFTA, CC 16 Suc 4, E-mail: tamaraoberti@hotmail.com

Introducción: Las reacciones de polimerización radical controlada, son conocidas desde hace algunos años y se basan en el principio del establecimiento de un equilibrio dinámico entre los radicales en propagación y una especie “durmiente” (desactivada), lo que permite minimizar las reacciones normales de terminación bimolecular y prolongar el tiempo de vida de los macroradicales. Este tipo de proceso permite obtener polímeros con un peso molecular promedio (M_w) bien definido y distribución angosta, tal como la obtenida mediante polimerización aniónica clásica. En tales polimerizaciones es posible obtener también copolímeros en bloque los cuales han mostrado una gran diversidad de propiedades y aplicaciones [1]. Una de las metodologías que sigue los principios antes mencionados es la polimerización por transferencia adición –fragmentación reversible (RAFT) que puede ser aplicada a una gran variedad de monómeros. Sin embargo, una de sus desventajas es la baja velocidad de polimerización, un problema que podría subsanarse mediante el empleo de energía de microondas, como ha sido demostrado en nuestro grupo para otros sistemas de reacción [2]. En este trabajo se presentan los resultados experimentales de la polimerización RAFT de acetato de vinilo a partir de un iniciador (CTA, previamente sintetizado) bajo diferentes condiciones experimentales. Las reacciones se realizaron bajo condiciones de calentamiento térmico convencional (T , 60 °C, 4 y 24 hs) y empleando energía de microondas (MO, 140W, 14 min). Todos los productos fueron caracterizados e identificados por métodos espectroscópicos (FTIR, ^1H -, ^{13}C -RMN) y sus tamaños moleculares analizados por cromatografía de exclusión molecular (SEC).

Resultados: Todos los polímeros obtenidos presentaron las señales típicas de PAcV, tanto por FTIR como por RMN, sin evidencia de estructuras ramificadas o entrecruzadas (material insoluble), lo que sugiere que bajo todas las condiciones ensayadas la reacción procede por el mismo mecanismo de polimerización. Se observaron diferencias significativas respecto a la fuente de energía utilizada, siendo la conversión de reacción un orden de magnitud mayor en la reacción llevada a cabo empleando energía de microondas (0,11 y 1,2 %conv/min, T y MO, respectivamente). También se observó un efecto respecto al tipo de atmosfera utilizada (vacío o N_2) respecto al % de conversión, siendo 3 veces mayor al trabajar en condiciones de vacío. Respecto al M_w , todas las muestras exhiben valores del mismo orden de magnitud (10^4 g/mol) y creciente con el tiempo de reacción, acorde a lo esperado para un proceso de polimerización “living”. El índice de polidispersidad (IP) fue en todos los casos mayor a lo observado en otros sistemas similares (entre 1,6 y 2,0), probablemente debido a la relación empleada entre los reactivos, que se mantuvo constante en todos los ensayos realizados.

Conclusiones: El iniciador CTA sintetizado junto con el empleo de energía de microondas constituyen un sistema eficiente para la síntesis de PAcV con mayor

velocidad de reacción en comparación con la realizada bajo condiciones térmicas, si bien es necesario optimizar las condiciones de reacción respecto a las relaciones entre las concentraciones de los 3 reactivos a fin de mejorar el IP obtenido.

Referencias

[1] WA Braunecker, K Matyjaszewski. Prog. Polym. Sci. 32 (2007) 93–146

[2] TG Oberti, JL Alessandrini, MS Cortizo. J. Therm. Analysis Calorim, 109(2012), 1525-1531.