

Síntesis de copolímeros en bloque

Block copolymer synthesis



Fuente: <https://www.pt-mexico.com/productos/-soluciones-para-el-alto-rendimiento-del-pp-de-milliken> Fuente: <http://blog.pucp.edu.pe/blog/qm2-202-131/2018/04/22/polimeros/>

Área: Biología y Química

QFB. Wendy Yaneth Villastrigo López*.

Dra. Adalí Oliva Castañeda Facio, Facultad de Ciencias Químicas.

Dra. Aidé Sáenz Galindo, Facultad de Ciencias Químicas.

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd.
Venustiano Carranza y José Cárdenas Valdés. C.P. 25280, Saltillo Coahuila,
México

Correo electrónico: *wendy_lopez@uadec.edu.mx

Resumen

Los copolímeros en bloque han ganado importancia en el campo de la nanotecnología, debido a que se usan en la fabricación de nanocompuestos poliméricos, por lo tanto, es de relevancia el análisis de los distintos métodos de síntesis, para su obtención. En el presente artículo de revisión bibliográfica se abordan brevemente las técnicas por las cuales se pueden sintetizar copolímeros, entre las cuales se encuentra la polimerización aniónica, controlada, vía radicales libres estables, mediada por nitroxidos, por transferencia de átomo, por fragmentación y transferencia reversible de cadena, cada una de ellas presentando ventajas y desventajas.

Palabras clave: copolímero, síntesis, copolímero en bloque, polimerización.

Abstract

Block copolymers have gained importance in the field of nanotechnology, because they are used in the manufacture of polymeric nanocomposites, the analysis of the different synthesis methods, to obtain these copolymers. In this bibliographic review article, the techniques by which copolymers can be synthesized are briefly addressed, among which is anionic polymerization, controlled via stable free radicals, mediated by nitroxides, by atom transfer, by fragmentation and reversible chain transfer, each of them presenting advantages and disadvantages.

Keywords: copolymer, synthesis, block copolymer, polymerization.

Introducción

Un copolímero es una macromolécula formada por más de un tipo de monómero y una clasificación de estos, son los copolímeros en bloque en donde la secuencia de un tipo de monómero sigue de otro tipo de monómero, a lo largo de la cadena principal. Esta característica es lo que la diferencia de los homopolímeros, los cuales están constituidos por un solo tipo de monómero o unidad repetitiva (Whitmore, 2005).

La síntesis de copolímeros en bloque ha recibido gran atención en los últimos años, fundamentalmente por los usos que se le puede dar en nanotecnología, ya que mediante su empleo es posible generar estructuras con tamaños de 5-100nm. Las vías de obtención de copolímeros son, polimerización por condensación, polimerización aniónica y catiónica, polimerización radicalica y a su vez polimerización radicalica controlada (Andreozzi y col., 2011).

Los copolímeros tienen diversas aplicaciones en la industria, se emplean en la preparación de pinturas, recubrimientos, mangueras, aislantes, empaques y en la industria automotriz, se usan en la fabricación de llantas, accesorios internos, como la palanca de cambios y volante (Laforgue y col., 2006).

Entre otras aplicaciones destaca en empaques y recipientes para contener alimentos, puesto que sus propiedades presentan una excelente barrera contra la humedad, en la fabricación de artículos para el hogar, como cafeteras, licuadoras, vajillas y en termos (Mahalik y Nambiar, 2010). La finalidad de esta revisión bibliográfica es dar a conocer las diferentes vías de síntesis, que se pueden utilizar para la obtención de copolímeros en bloque.

Antecedentes

Un copolímero está formado por dos o más monómeros diferentes, los cuales pueden ser clasificados en función de cómo estos monómeros están ordenados a lo largo de la cadena, entre las cuales se encuentran, copolímeros al azar, alternados, de injerto y en bloque (Whitmore, 2005).

Los copolímeros en bloque son macromoléculas formados por la unión de dos o más bloques en una serie lineal de monómeros y un bloque es una proporción de la macromolécula, que comprende varias unidades consecutivas. La unión de estos bloques (llamada autoensamblaje) puede producir nanocompuestos poliméricos. Las unidades se alternan en secuencias homogéneas, no necesariamente del mismo tamaño (Whitmore, 2005).

Las principales rutas para sintetizar copolímeros en bloques son polimerización aniónica y polimerización radicalica controlada, la polimerización aniónica se sigue usando en la actualidad a pesar de que es la técnica más antigua y la polimerización catiónica se usa sólo para monómeros que no pueden polimerizarse por vía aniónica.

La selección de algunas de estas técnicas depende de los siguientes criterios:

- La estructura del copolímero.
- El rango en el peso molecular deseado.
- Monodispersidad de cada bloque y la pureza del producto final (Riess, 2003).

Szwarc y col. en 1956 realizaron la primera síntesis de copolímeros en bloque. En la polimerización aniónica, observaron que había un crecimiento en las cadenas hasta que se consumía todo el monómero, al agregar más monómero, continuaba creciendo la cadena y al añadir otro tipo de monómero conducía a la formación de copolímeros en bloque (Szwarc y col., 1956).

Ziegler y Scklenk en 1910, desarrollaron el concepto de polimerización aniónica e iniciaron su trabajo con la polimerización del dieno, en la cual utilizaron sodio metálico como iniciador y fue así como sentaron las bases para usar metales

alcalinos que contengan como iniciadores hidrocarburos aromáticos. La polimerización inicia con la adición de un anión al doble enlace del monómero, se propagan iones aniónicos y iones libres con concentraciones relativas que dependen del medio de reacción, ocurre rápido a bajas temperaturas y dentro de los disolventes que se pueden emplear se encuentran los hidrocarburos alifáticos, aromáticos y éteres. La terminación se produce por la transferencia de un fragmento positivo, por lo general un protón, del disolvente o algún agente de transferencia (Baskaran y Müller, 2009).

Szwarc realizó la polimerización aniónica de estireno disuelto de tetrahidrofurano (THF), empleando como iniciador naftalenuro sódico. Al entrar en contacto el estireno con los aniones radicales, cambiaron inmediatamente de color verde a rojo, lo cual dio indicio de la formación de aniones estirilo, señaló que la iniciación se lleva a cabo por la transferencia de electrones del anión naftalenuro de sodio al monómero de estireno y forma un dianión, como se muestra en la Figura 1 (Baskaran y Müller, 2009).

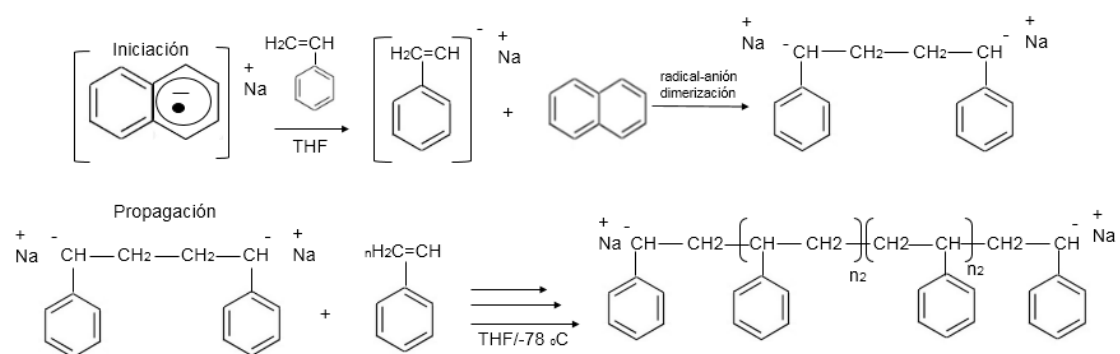


Figura 1. Polimerización aniónica de estireno (Baskaran y Müller, 2009).

La polimerización aniónica es una opción viable para los procedimientos por radicales libres. Por ejemplo, el poliestireno se obtiene, adicionando butil-litio a una solución de estireno en tetrahidrofurano (THF) y esta polimerización inicia

con la adición del butil-litio al doble enlace del monómero. La selectividad de la adición está determinada por la formación del carbanión más estable, que en este caso es el bencílico. Posteriormente el 1-fenilhexil-litio se une a una segunda molécula de estireno y así sucesivamente para formar una macromolécula. La reacción continua hasta que se consume todo el estireno y finalmente se obtiene el poliestireno, como se muestra en la Figura 2 (Henry y Quirk, 1996).

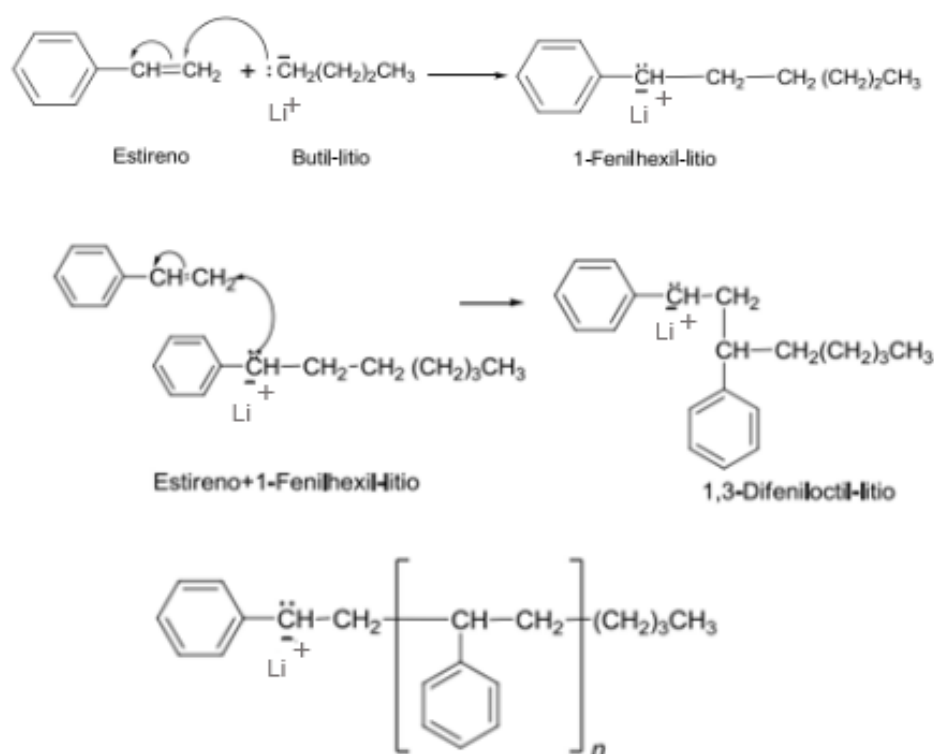


Figura 2. Mecanismo de polimerización de poliestireno (Henry y Quirk, 1996).

La polimerización aniónica se aplica para una gran diversidad de monómeros y se puede sintetizar una amplia gama de copolímeros en bloque, a partir de estireno, dienos, metacrilatos y lactonas. Las limitaciones de la polimerización aniónica es que sólo se aplica a un número limitado de monómeros y se tiene que tomar en cuenta la reactividad relativa de estos para su adición secuencial

(Hongbo y col., 2017). Los copolímeros en bloque que se obtienen por polimerización aniónica, pueden aplicarse en el área biomédica, participando en la liberación de principios activos (Contreras y Medina, 2020).

Szwarc en 1956, propuso la polimerización viviente con respecto a la polimerización aniónica, con la desaparición de la terminación por desproporción y acoplamiento radical, el polímero debía “vivir”, especialmente en la ausencia de transferencia de cadena ya que los grupos terminales que aún quedaban activos permitirían el incremento del peso molecular al agregar más monómero. Webster, elaboró los siguientes requerimientos para una polimerización viviente:

- El peso molecular promedio en número debe aumentar linealmente con la conversión.
- La concentración de las cadenas poliméricas debe permanecer constante durante la reacción de polimerización.
- La polimerización debe permitir la extensión de la cadena por la adición de un nuevo monómero.
- La dispersidad de los pesos moleculares, debe permanecer baja (Matyjaszewski, 1998).

La polimerización radicalica controlada (CRP) o “polimerización radicalaria viviente” se usa debido a la amplia tolerancia a grupos funcionales e impurezas, comparada con los métodos de polimerización iónica. Para lograr esta polimerización se debe contar con los siguientes criterios:

- La etapa de inicio comparada con la de propagación, debe ser rápida, ya que se requiere que todas las cadenas crezcan simultáneamente.
- Los radicales deben de tener una baja concentración, para disminuir el tiempo en la etapa de terminación y permita el crecimiento de las cadenas (Matyjaszewski, 1998).

Una forma de sintetizar copolímeros es empleando las diversas técnicas de polimerización radicalaria controlada (CRP), entre las cuales se encuentran polimerización por radicales libres estables (SFRP), por adición, fragmentación y transferencia de cadena reversible (RAFT), por transferencia de átomo (ATRP) y mediada por nitróxidos (NMP) (Acar y col., 1999). El fundamento de estas técnicas es el crecimiento de las cadenas poliméricas, utilizando el principio de equilibrio entre radicales libres y diversos tipos de especies inactivas o activas. Numerosas técnicas de polimerización radicalica controlada se basan en un proceso catalítico, en el que los radicales en crecimiento pueden activarse o desactivarse reversiblemente a través de un equilibrio mediante un complejo metálico de transición, utilizando ligandos específicos e iniciadores (Harihara y col., 2008).

La técnica de polimerización por radicales libres estables (SFRP), se lleva a cabo de dos maneras, la primera implica la descomposición térmica de una alcoxiamina en un radical reactivo y uno estable, mientras que la segunda consiste en una mezcla de iniciador convencional de radicales libres, el mecanismo de reacción inicia con el rompimiento homolítico de una alcoxiamina, generando un radical iniciador y una especie radical, donde las concentraciones del radical persistente y del radical iniciador son iguales, en el punto de disociación del compuesto iniciador. En la etapa de iniciación, ocurre una terminación irreversible entre los radicales iniciadores y propagadores, formando moléculas de bajo peso molecular en pequeñas cantidades y el radical estable no sufre acoplamiento, lo cual forma una pequeña cantidad de exceso en la concentración del radical persistente con respecto al radical propagador. Este proceso desplaza el equilibrio hacia la desactivación, haciendo que la polimerización por radicales libres estables, sea un proceso autorregulador, como se muestra en la Figura 3 (Wiley, 2004).

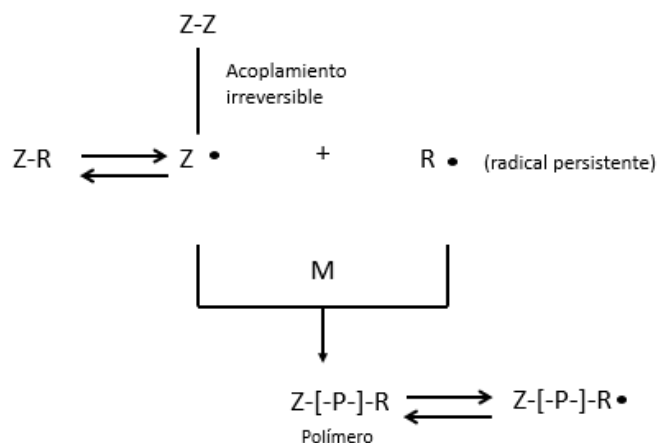


Figura 3. Mecanismo general para la polimerización vía radicales libres estables (Wiley, 2004).

La polimerización por transferencia de átomo (ATRP) es una técnica que permite la formación de estructuras poliméricas complejas usando un catalizador específico. Estas reacciones se llevan a cabo en solventes no polares, como el tolueno, utilizando sales de cobre (I) y ligandos específicos que actúan como activantes en la formación de radicales para la polimerización (Tom y col., 2010). La polimerización por transferencia de átomo es una técnica eficiente para controlar de manera precisa la estructura de los polímeros sintetizados, la composición química y que el crecimiento de las cadenas del polímero sea uniforme, utilizando una amplia gama de monómeros (Matyjaszewski, 2012).

Los monómeros principalmente utilizados en la polimerización por transferencia de átomo, son estirenos, metacrilatos, metilacrilamidas y acrilonitrilos entre otros. Otro componente importante de esta polimerización es el iniciador ya que juega un papel importante en la determinación del peso molecular final del polímero a una conversión total del monómero, algunos ejemplos son haluros de alquilo y compuestos halogenados. El catalizador debe ser selectivo y no participar en otras etapas de la polimerización, como la propagación y la terminación, se debe desactivar rápido con constantes de velocidad controladas (Odian, 2004). El efecto del ligante es solubilizar la sal del metal de transición en el medio orgánico

y ajustar el potencial redox del centro metálico para una apropiada activación (Matyjaszewski, 2012).

En el mecanismo de la polimerización por transferencia de átomo, se generan radicales a partir de que un haluro (R-Br / Cl) se activa como iniciador promoviendo un proceso redox reversible, a partir de un compuesto metálico (CuBr). El radical (R*) es el responsable de iniciar la polimerización y se forma debido a que ocurre una transferencia de electrones en el centro metálico junto con el halógeno, posteriormente el radical se unirá a un monómero y la reacción se repetirá hasta que se obtenga la longitud de la cadena requerida (Gao y col., 2006). En la Figura 4 se muestra el mecanismo de la polimerización por transferencia de átomo (Alberto y col., 2013).

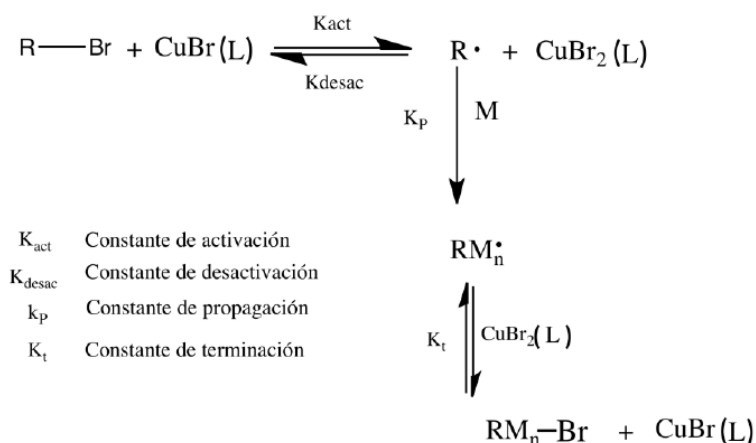


Figura 4. Mecanismo de reacción de ATRP (Alberto y col., 2013).

El mecanismo de ATRP está conformado por un monómero, un iniciador con un halógeno transferible y un catalizador compuesto por metales de transición unidos a un ligante. Otros factores que influyen para que se realice una exitosa polimerización son el disolvente y la temperatura que va en función del monómero a utilizar y varía desde los 60 a 120 °C (Alberto y col., 2013). Una aplicación de la polimerización por es en la preparación de copolímeros recubiertos con nanopartículas y eso debe a la buena interacción de los grupos funcionales, las condiciones de reacción y la presencia de los grupos terminales

activos, la incorporación de nanopartículas en la matriz polimérica, tales como nanotubos de carbono, mejora las propiedades mecánicas y térmicas de los nanomateriales resultantes (Castelain, 2012).

Moad y col. en 1998, reportaron que la técnica de polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible de cadena (RAFT) proporciona polímeros con un peso molecular determinado y polidispersidad estrecha (usualmente <1.2). Se logra mediante la combinación de compuestos tioester (RTIa-RTId) los cuales actúan en la fragmentación reversible de adición con los agentes de transferencia de cadena. Hay un proceso secundario antes del paso de propagación controlada en adición a la iniciación que se conoce como pre-equilibrio, el paso crítico es el equilibrio adición-fragmentación, la fuente de inicio generalmente es un compuesto azo o un material peróxido y la adición del monómero al radical es rápida, creando cadenas oligoméricas radicalicas (Moad y col., 1998). La adición de los radicales propagadores se da sobre el agente de transferencia de cadena (CTA) con una constante de velocidad, k_{ad} , generando una especie radicalaria intermedia, como se muestra en la Figura 5 (Wiley, 2004). Una de las mayores ventajas de esta técnica sobre los otros métodos es su amplia tolerancia a grupos funcionales práticos y tiene aplicación en nanotecnología.

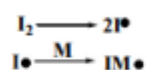
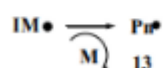
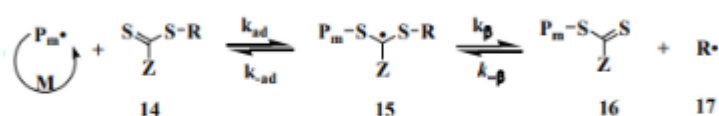
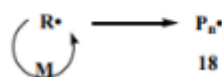
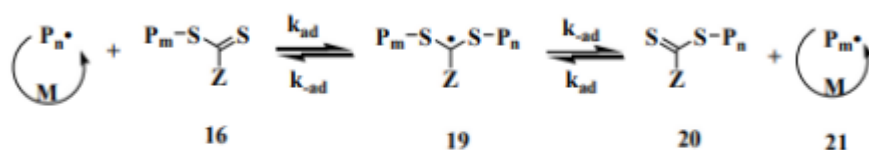
Iniciación

Propagación

Transferencia de cadena

Reiniciación y propagación

Equilibrio de cadena

Terminación


Figura 5. Mecanismo de polimerización RAFT (Wiley, 2004).

Georges y col. en 1993, mostraron que al usar TEMPO en la polimerización de estireno era posible sintetizar un polímero con baja polidispersidad (Georges y col., 1993). El mecanismo es conocido como disociación-combinación donde la especie durmiente se disocia térmica o fotoquímicamente en P y N, donde N solo experimenta reacciones de desactivación del radical P y debido a que es un radical estable, no experimenta reacciones de acoplamiento consigo mismo ni desproporción con P, como se muestra en la Figura 6 (Hoare, 2008).

procesos de purificación. Entre los inconvenientes se encuentra la restricción de ciertos monómeros, en especial cuando se emplea el TEMPO como agente de control, así como las altas temperaturas que se requieren para iniciar el proceso de polimerización, esta polimerización tiene aplicación en el campo de materiales, ya que se pueden fabricar materiales compuestos, debido a las ventajas que presenta (Georges y col., 1993).

Conclusión

En esta revisión bibliográfica se abordan de manera general los métodos por los cuales se pueden sintetizar copolímeros en bloque, concluyendo que este tipo de materiales poliméricos presentan importantes aplicaciones en biomedicina, en el campo de materiales y nanotecnología.

Al hacer un comparativo entre los distintos métodos que aquí se describen, se observa que estas técnicas proveen de herramientas de síntesis versátiles para la preparación de nuevos copolímeros con estructura controlada y materiales con propiedades que pueden ser objetivo para novedosos avances tecnológicos, ya que ofrecen un amplio panorama para elegir el método más adecuado, para las características tanto físicas como químicas que se desean obtener, tomando en cuenta la aplicación final del producto.

Referencias

Acar, M. & Matyjaszewski, K. (1999). Block copolymers by transformation of living anionic polymerization into controlled/"living" atom transfer radical polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 200: 1094–1100. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3935(19990501)200:5<1094::AID-MACP1094>3.0.CO;2-I

Alberto, D., Aide, S. & Catalina, P. (2013). Nanocompuestos obtenidos mediante la polimerización radical controlada por transferencia de átomo (ATRP). *Revista iberoamericana de polímeros*. 14(3): 117-126. DOI: 2019/07/2013-davila.pdf

Andreozzi, A., Poliani, E., Seguini, G. & Perego, M. (2011). The effect of random copolymer on the characteristic dimension of cylinder-forming PS-b-PMMA thin films. *Nanotechnology*. 22(18). DOI: 10.1088/0957-4484/22/18/185304

Baskaran, D. & Müller, A. (2009). Anionic Vinyl Polymerization. *Controlled and living Polymerizations: from mechanisms to applications*. Ed. Wiley-VCH.1-45 Pp.

Castelaín M., Salvagione J. & Martinez G. (2012). Funcionalización de nanotubos de carbono con polímeros mediante ARTP. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 12: 239-254.

Contreras, J. & Medina, D. (2020). Macromonómeros: síntesis y aplicaciones. *Revista bases de la ciencia*. 5(1): 15-40.

Gao, C., Wenwen L., Hisao M. & Yutaka N.(2006). Magnetic Carbon Nanotubes: Synthesis by Electrostatic Self-Assembly Approach and Application in Biomanipulations.

Chem. 110: 7213-7220. DOI: 10.1021/jp0602474

Georges, M., Veregin, N., Kazmaier, P. & Hamer, G. (1993). Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules*. 26: 2987–2988. DOI: 10.1021/ma00063a054

Harihara, S., Prakash, R. & Dhamodharan, R. (2008). Ambient temperature polymerization of styrene by single electron transfer initiation, followed by reversible addition fragmentation chain transfer control. *Macromolecules*. 41: 262–265. DOI:10.1021/ma7021056

Henry, L. H. & Quirk, R. P. (1996). Anionic Polimerization: *Principles and Practical Applications*. New York: Ed. Marcel Dekker, Inc.

Hoare, R. (2008). Hydrogels in Drug Delivery: Progress and Challenges. *Polym. Rev.* 49: 1993–2007. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.01.027.

Hongbo, F., Xinyi, L., Weiyu, W., Nam-Goo, K. & Jimmy, W. (2017). Copolímeros de bloque: síntesis, autoensamblaje y aplicaciones. *Polimeros (brasilea)*. 9(10): 494. DOI:10.3390/polym9100494

Laforgue, A., Bazuin, C. & Prud'homme, R. (2006). A study of the supramolecular approach in controlling diblock copolymer nanopatterning and nanoporosity on surfaces. *Macromolecules*. 39: 6473-6482. DOI:10.1021/ma061129h

Mahalik, N. & Nambiar, A. (2010). Trends in food packaging and manufacturing systems and technology. *Trends in Food Science & Technology*. 21: 117- 128. DOI: 10.1016/j.tifs.2009.12.006

Matyjaszewski, K., Coote, M. & Davis, T. (1998). *Copolymerization Kinetics*, Handbook of radical polymerization, 263 Pp.

Matyjaszewski, K. (2012). Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspective, *Macromolecules*. 45 (10): 4015. DOI: 10.1021/ma3001719

Moad, G., Rizzardo, E. & Thang, H. (1998). Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules*. 31: 5559-5562. DOI: S0024-9297(98)00495-1

Odian, G. G. (2004). *Principles of polymerization*. (Cuarta edición).Ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience. 839 Pp.

Riess, G. (2003). Micellization of block copolymers. *Progress in polymer science*. 28: 1107-1170. DOI:10.1016/S0079-6700(03)00015-7

Szwarc, M., Levy, M. & Milkovich, R.(1956). Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block polymers. *Journal of the American chemical society*. 78(11): 2656-2657. DOI: 10.1021/ja01592a101

Tom, J., Hornby, B., West, A., Harrison, S. & Perrier, S. (2010). Copper(0)-mediated living radical polymerization of styrene. *Polymer Chemistry*. 1: 420-422. DOI:10.1039/b9py00382g

Whitmore, M. D. (2005). Theory of block copolymers, *Supramolecular Polymers*. (Second edition). 305-340 Pp.

Wiley, J. (2004). Odian G., *Principles of polymerization*. (Fourth edition). Ed. Wiley-Interscience. 360 Pp.