



SINTESIS DE COPOLIMEROS GRAFTIZADOS AMFIFILICOS A TRAVES DE LA POLIMERIZACION POR ABERTURA DE ANILLO DE 2-METIL-2-OXAZOLINA INICIADA POR MACROINICIADORES POLI[ISOBUTILENO-co-(p,m-CLOROMETILESTIRENO)]*

Oskar Nuyken**, Juan Rueda Sánchez***, Brigitte Voit
Departamento de Polímeros del Instituto de Química de la Universidad Técnica de Munich, Lichtenbergstrasse 4, D-85747 Garching, Alemania

RESUMEN

Copolímeros graftizados de poli[(isobutileno-co-(p,m-clorometilestireno))-graft-poli(2-metil-2-oxazolina)] (GP) fueron sintetizados utilizando el método "grafting from" a través de la polimerización catiónica por apertura de anillo de la 2-metil-2-oxazolina (MeOXA) iniciada por el copolímero estadístico de isobutileno y clorometilestireno. El comportamiento inusual de las soluciones de estos copolímeros graftizados en cloroformo, los resultados del análisis dinámico por dispersión de luz laser en soluciones acuosas, así como su solubilidad en solventes polares tales como agua y metanol demuestran el carácter amfifílico de estos copolímeros graftizados e indican la formación de agregados en solución.

* Extraído y traducido de: *Macromol. Rapid Comm.* 18, 125-131, (1997).
** Jefe del grupo de investigación y Director del Departamento de Polímeros.
*** Dirección Actual: Pontificia Universidad Católica del Perú.

INTRODUCCION

Los copolímeros amfifílicos en bloque y graftizados son de gran interés debido a sus propiedades especiales en solventes selectivos. Su característica auto-organización en presencia de medios selectivos produce frecuentemente la formación de agregados tales como micelas, microemulsiones y capas de polímeros adsorbidos [1,2]. La parte hidrofílica en estos polímeros consiste, por ejemplo, de poli(óxido de etileno), poli(éter vinílico), poli(acetal), poli(alcohol vinílico) o poli(2-alquil-2-oxazolina) [1]. Copolímeros graftizados con cadenas laterales hidrofílicas pueden ser obtenidos vía el método "grafting onto"; Sin embargo, el método "grafting from" usando macroiniciadores o el método del macromonómero son preferidos en muchos casos debido a la alta incompatibilidad entre la cadena principal y el copolímero graftizado. Copolímeros graftizados conteniendo como cadenas laterales bloques de polioxazolina han sido sintetizados vía macroiniciadores de poliestirenos clorometilados [3], o mediante macroiniciadores de polioxazolina funcionalizados con grupos acrílicos o vinílicos [1,4-6]. En este artículo describiremos la síntesis de copolímeros graftizados de oxazolina iniciados por un copolímero estadístico de isobutileno (IB) y clorometilestireno (CMS)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los copolímeros estadísticos de isobutileno y clorometilestireno (poli(IB-co-CMS)) utilizados como macroiniciadores fueron sintetizados vía polimerización catiónica de isobutileno y una mezcla de isómeros *meta-* y *para-* de clorometilestireno (70:30% molar) a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ en diclorometano. TiCl_4 o BCl_3 fueron los iniciadores de la polimerización [7,8]. La Tabla 1 resume los resultados. Los copolímeros estadísticos

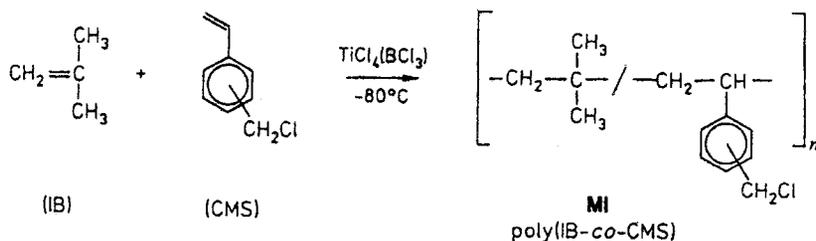
fueron obtenidos con una estructura lineal idealizada como se muestra en el Esquema 1.

Tabla 1. Copolimerización de isobutileno y clorometilestireno: detalles experimentales y resultados (en CH_2Cl_2 , -80°C , $t = 1 \text{ h}$ (TiCl_4) o 2 h (BCl_3))

MI	[IB] ₀ mol/l	[IB] ₀ [CMS] ₀	Coini- ciador (CoI)	[CoI] ₀ [CMS] ₀	M _n ^a g/mol	Mw/Mn	Ar-CH ₂ Cl Cl ^b	en mmol/g NMR ^c
MIa	0.25	0.33	BCl ₃	0.2	7400	2.1	5.74	5.18
MIb	0.25	2	TiCl ₄	0.1	16300	2.3	3.38	3.30

- a) Peso molecular numerico medio
 b) Contenido de Ar-CH₂Cl calculado a partir del contenido de cloro (determinado por analisis elemental); este valor fue usado para el calculo de la fracción molar del iniciador en la reacción de graftización.
 c) Contenido de Ar-CH₂Cl calculado de ¹H-NMR;
 5.18 mmol/g = 58 mol-% Ar-CH₂Cl; 3.30 mmol/g = 27 mol-% Ar-CH₂Cl.
 MI = Macroiniciadores; MIa = Macroiniciador a; MIb = Macroiniciador b

Esquema 1



Sin embargo, de experimentos anteriores [7] fue determinado que el grupo funcional cloruro de benzilo puede actuar también como iniciador y por consiguiente en el copolímero formado deben existir ramificaciones de cadena. Además, el contenido de grupos Ar-CH₂Cl (Ar = arilo) en el copolímero determinado por análisis elemental o ¹H-NMR

es usualmente mas bajo que lo esperado, indicando una copolimerización no ideal. Especialmente en el caso de usar tricloruro de boro como co-iniciador [MIa] la reactividad del CMS a través de la polimerización es baja.

La reacción de graftización de la 2-metil-2-oxazolina (MeOXA) iniciada con poli(IB-co-CMS) fue llevada a cabo a 110°C en benzonitrilo. A través de la reacción, el sistema permaneció homogéneo debido a que los copolímeros graftizados (GP) fueron solubles en el medio de reacción. La Tabla 2 resume las condiciones de reacción y los resultados obtenidos.

Tabla 2. Polimerización de 2-metil-2-oxazolina (MeOXA): detalles experimentales y resultados (en benzonitrilo, 110°C, t = 48 h)

GP	MI	MI en g	CMS en mmol	MeOXA en g	Rend. en g	Conv. MeOXA en %	N ^{a)} en%	P _n ^{b)}	P _n ^{d)}
GP1	MIa	0.15	0.86	1.2	0.60	37.5	11.3	4.5	6.2
GP2	MIa	0.15	0.86	1.5	0.72	38.0	12.5	6.4	7.8
GP3	MIa	0.15	0.86	2.0	0.78	31.5	12.8	7.1	8.7
GP4	MIa	0.15	0.86	3.0	0.67	17.3	12.3	6.0	7.1
GP5	MIa	0.15	0.86	6.0	1.39	20.7	14.4	14.5	16.8
GP6	MIb	0.20	0.68	1.5	0.76	37.3	12.3	10.2	9.8
GP7	MIb	0.20	0.68	3.0	1.15	31.7	13.5	15.6	16.5
GP8	MIb	0.15	0.51	5.0	0.89	14.8	13.4	15.2	17.1
B ^{d)}	—	—	—	7.0	0	—	—	—	—

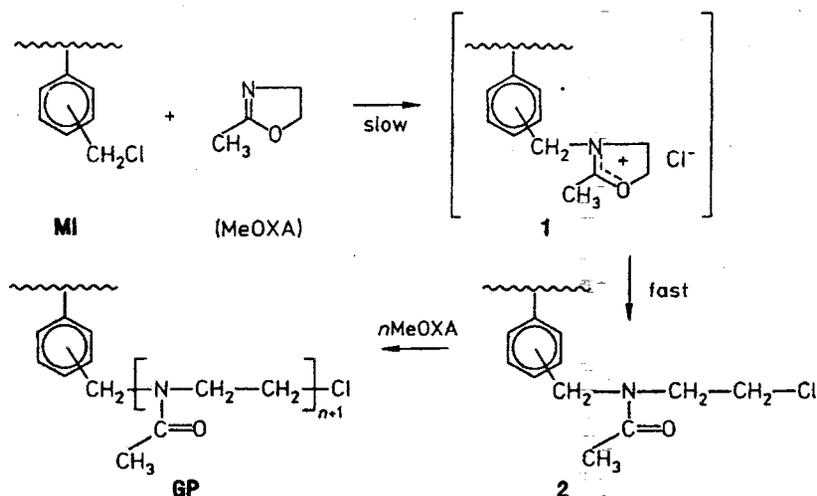
- Contenido de nitrógeno de análisis elemental.
- Grado de polimerización medio de las cadenas laterales calculado a partir del contenido de MeOXA bajo la asunción que todas las funciones Ar-CH₂Cl han iniciado la polimerización.
- P_n (by %N) = $A / [(1 - A) \cdot \text{mol CH}_2\text{Cl por gramo de macroiniciador}]$
con $A = [(\%N : 100) : 14] \cdot 85$.
- Prueba en blanco.

La prueba en blanco (B) de la Tabla 2 demostró que bajo condiciones idénticas de reacción (pero en ausencia del macroiniciador) no fue obtenido ningún polímero. Por otro lado, fue confirmado a través de resonancia magnética nuclear (RMN) y cromatografía de permeación en

gel (GPC) que los macroiniciadores son estables bajo las condiciones usadas para la reacción de graftización.

La polimerización de MeOXA usando poli(IB-*co*-CMS) como macroiniciador se considera que procede de acuerdo al mecanismo mostrado en el Esquema 2. Este mecanismo ha sido propuesto para la polimerización de 2-metil-2-oxazolina iniciada por cloruro de benzilo [9]. Tanto en la iniciación como en la propagación debe estar implicada una sal transitoria de oxazolinio, tal como 1. La especie intermediaria 1 es, sin embargo, inestable y se convierte fácilmente en la especie covalente 2 debido a la mayor nucleofilicidad del anión Cl⁻ en relación a la de la MeOXA. Por consiguiente, las especies propagantes de la polimerización de MeOXA son especies covalentes cloruro de alquilo tales como 2 y los productos graftizados (GP).

Esquema 2



Todos los productos poliméricos preparados mostraron un color amarillo débil y fueron completamente solubles en metanol y agua. Poli(IB-*co*-CMS) es insoluble en metanol y agua, mientras que poli(MeOXA) es completamente soluble en los dos solventes. Así, la solubilidad de los productos indica que el macroiniciador reaccionó completamente formando el copolímero graftizado. Sin embargo la for-

mación de homo-poli(MeOXA) en la reacción de graftización como fue encontrada por Saegusa et al [3] no puede ser completamente excluida por el comportamiento de solubilidad. Diálisis de los productos graftizados en agua (máxima masa molar permeable en la membrana = 6000 g/mol) no evidenciaron la presencia de homo-poli (MeOXA) de bajo peso molecular sino por el contrario un mínimo porcentaje de copolímero graftizado de bajo peso molecular. De estos resultados se puede concluir que el contenido de homo-poli(MeOXA) en los productos graftizados es muy bajo o inexistente.

La polimerización de MeOXA a través del mecanismo covalente es lenta [3]. Por consiguiente, aproximadamente 40% de conversión de MeOXA fue obtenido después de 48 horas de reacción. El contenido de oxazolina en los productos graftizados y consecuentemente, el grado de polimerización promedio P_n de las cadenas laterales fue calculado del contenido de nitrógeno (análisis elemental) y también a través de la conversión bajo la asunción de que todas las funciones iniciantes hubieren reaccionado (Tabla 2). Los dos valores tienen buena concordancia e indican cadenas laterales cortas (menos que 18 unidades de MeOXA). Sin embargo, en el espectro $^1\text{H-NMR}$ de los copolímeros graftizados pudo ser detectado un pico en 4,4 ppm que podría ser atribuido a los protones $\text{Ar-CH}_2\text{Cl}$ del macroiniciador (Fig. 1) lo cual indicaría una eficiencia del iniciador menor que el 100%. Un análisis directo de la longitud de las cadenas laterales no fue posible y la determinación de la masa molecular por medio de GPC no pudo ser aplicada debido a la fuerte tendencia de los productos graftizados a adsorberse en el material de las columnas del cromatografo. El análisis NMR de los productos graftizados reveló un fenómeno que puede ser asignado al carácter anfifílico de los productos graftizados: la formación de agregados. En agua solamente la cadena de poli(MeOXA) es visible (Fig. 1) con una pequeña señal a 7.7 ppm la cual puede ser asignada a los protones aromáticos de las unidades CMS. En contraste a esto, las dos partes del copolímero graftizado, la cadena principal y las cadenas laterales, pueden ser detectadas en solución de cloroformo pero un análisis cuantitativo es problemático debido al hecho que parte del polímero puede estar "escondido" debido a la formación de agregados.

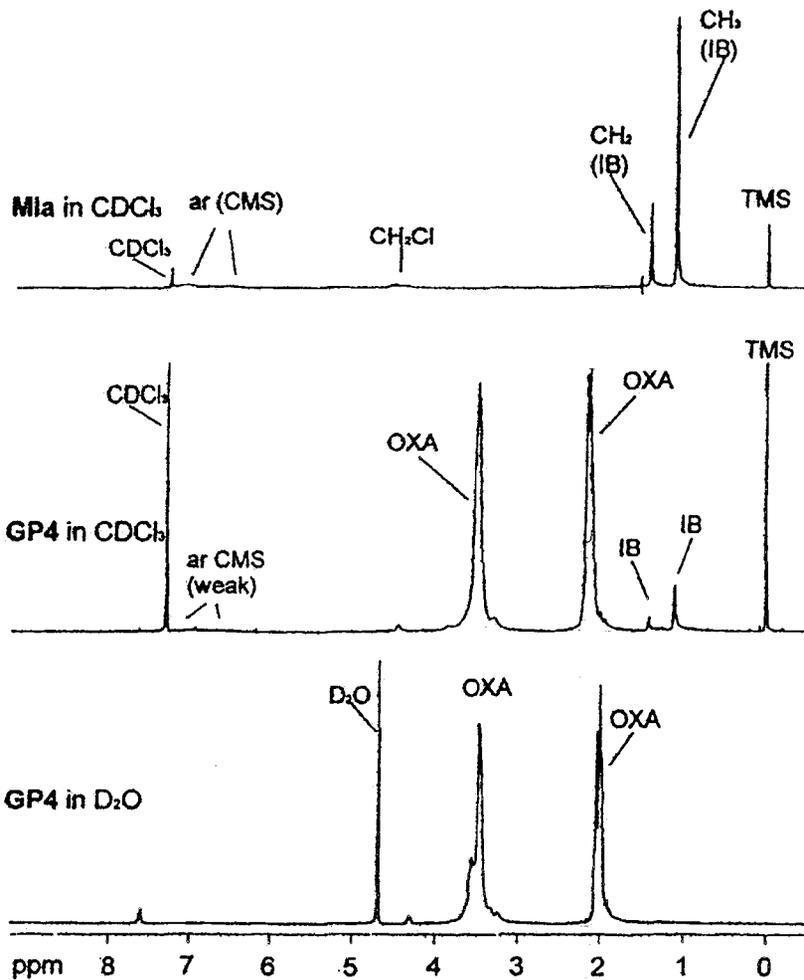


Figura 1. Espectros $^1\text{H-RMN}$ del macroiniciador MIa y de los polímeros grafitados GP4 en diferentes solventes deuterados (OXA = cadenas laterales de polioxazolina; TMS = tetrametilsilano)

El espectro ultravioleta (UV) de los copolímeros graftizados (Fig. 2) muestran la típicas absorciones del grupo carbonilo de las unidades de N-acetiliminoetileno (transición $\pi \rightarrow \pi^*$ a 300 nm), encontrado en el espectro UV de homo-poli(MeOXA), y de los anillos aromáticos (transición $\pi \rightarrow \pi^*$ 250 nm) los cuales son parte de la cadena principal. Los correspondientes espectros UV de homo-poli (MeOXA) y de MIa se dan para comparación. El espectro infrarrojo (IR) de los copolímeros graftizados mostraron una fuerte banda de absorción para los grupos carbonilo ($\nu_{C=O}$ a 1642 cm^{-1}) característica de amidas terciarias.

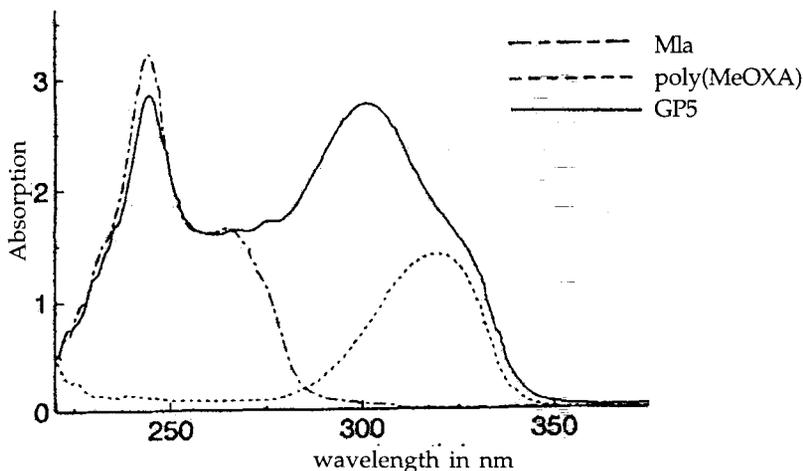


Figura 2. Espectros UV en CHCl_3 a 25°C del macroiniciador **MIa**, homopoli(MeOXA), y copolímero graftizado **GP5**.

Las medidas de viscosidad de las soluciones de copolímeros graftizados en cloroformo a 25°C mostraron valores de viscosidad bajos en comparación con polímeros lineales, por ejemplo, homopoli(CMS) (sintetizado a través de la polimerización por radicales libres, peso molecular medio $M_n = 18600 \text{ g/mol}$) y MIb (Fig. 3). En adición, el ploteo de la viscosidad reducida (η_r/c) versus la concentración c fue aproximadamente una función constante (Fig. 3). Este comportamiento de viscosidad es típico de soluciones poliméricas en las cuales las macromoléculas están completamente colapsadas, formando agregados moleculares o micelas.

Asimismo, el análisis dinámico por dispersión de luz laser (DLSA) de los copolímeros graftizados en soluciones acuosas también dio evidencia de la formación de agregados (Tabla 3). Los radios hidrodinámicos determinados R_d fueron mucho más grandes que el de una simple molécula de polímero graftizado. Por ejemplo para GP4 basado sobre M1a el R_d fue de 400 Å. Mientras que el polímero lineal en una hipotética conformación completamente extendida tiene una longitud aproximada teórica de máximo 170 Å. Aún

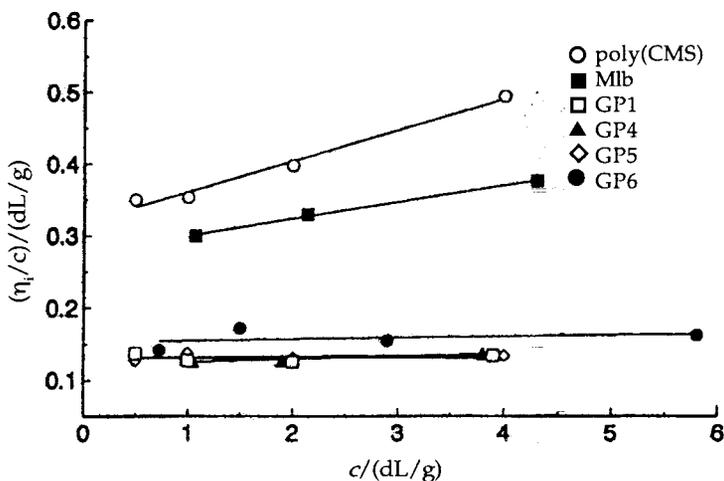


Figura 3. Viscosidad reducida (η_r/c) vs concentración c para M1b, homopolí(CMS), y varios copolímeros graftizados en CHCl_3 a 25°C.

estructuras más grandes (100 nm) fueron observadas para GP6 el cual contiene una cadena principal y cadenas laterales mas grandes. Es muy probable que agregados con un interior hidrofóbico denso (poli(IB-co-CMS)) y un exterior hidrofílico flexible (poli(MeOXA)) fueron formados en agua como también es indicado por medidas de $^1\text{H-NMR}$ (Fig.1). Debería ser notado, sin embargo, que las medidas de viscosidad y los experimentos de dispersión de luz laser fueron llevadas a cabo en solventes diferentes (cloroformo y agua, respectivamente). Sin embargo, primeras medidas de viscosidades de soluciones poliméricas acuosas dieron resultados muy similares a las medidas hechas en cloroformo indicando la formación de agregados tanto en agua como en cloroformo.

Tabla 3. Radio hidrodinámico, R_h , de los polímeros grafitizados determinados en agua a 25 °C por medio del Análisis Dinámico por dispersión de Luz Laser.

Polímeros grafitizados	Concentración en mg/L.	R_h en nm
GP4	100	40
GP4	500	40
GP5	100	100
GP5	500	95

Podemos concluir que estos copolímeros grafitizados anfifílicos con cadenas laterales hidrofílicas de poli-(MeOXA) y cadena principal hidrofóbica la cual contiene unidades de isobutileno pueden ser muy interesantes debido a sus propiedades de solubilidad, comportamiento de viscosidad de sus soluciones y su fuerte tendencia a formar agregados. Posteriores estudios sobre las propiedades en diferentes solventes y la actividad superficial de estos copolímeros grafitizados están en progreso.

PARTE EXPERIMENTAL

Material es

Tricloruro de boro, tetracloruro de titanio, diclorometano (grado HPLC) e isobutileno (pureza >99,96%) (Aldrich, Steinheim, Germany) fueron usados como recibidos. Clorometil estireno (mezcla de isómeros 70% *meta*- y 30% *para*-sustituidos, Aldrich) fue destilado dos veces bajo vacío y guardado bajo atmósfera de nitrógeno seco. Benzonitrilo (Aldrich) y 2-metil-2-oxazolona (MeOXA) de Aldrich fueron bidestilados sobre CaH_2 y guardados bajo atmósfera de nitrógeno seco. Por motivos de comparación fue preparado homo-poli(MeOXA) (muestra preparada^{a)} con iniciador *p*-toluenosulfonato de metilo a 80°C, $M_n = 2000$ g/mol) y homo-poli(CMS) (sintetizado a través de polimerización por radicales libres, $M_n = 18600$ g/mol, distribución de peso molecular $M_w/M_n = 2.3$)

Fueron usados los siguientes análisis: NMR: Bruker ARX 300 (frecuencia de resonancia: 300 MHz para ^1H y 75,5 MHz para ^{13}C); solven-

tes: CDCl_3 , D_2O . Tetrametilsilano (TMS) como standard interno. FT-IR: Bruker IRS 55 (KBr, solución de cloroformo o film). UV/VIS: modelo Beckman 25 (soluciones cloroformo). GPC: sistema Waters: bomba 510, detector UV 486, detector RI 410; columnas de ultrastragel 7 mm (500 , 10^3 , 10^4 , 10^5 Å^o), eluyente tetrahidrofurano (THF), velocidad de flujo 0.5 ml/ min, calibración con estándares de poliestireno. Análisis dinámico de dispersión de luz laser (DLSA): ALV 5000/E (mediciones hechas en el Departamento de Física de la Technische Universität München). Análisis elemental en los Laboratorios de Química Orgánica e Inorgánica de la Technische Universität München, medidas de viscosidad de soluciones polimericas: MGW- Lauda Thermostate D60S, viscosímetros tipo Ubbelohde de Schott, at 25°C, solvente cloroformo.

Síntesis de Macroiniciadores MI

Los macroiniciadores MIa y MIb fueron sintetizados en solución de dicloruro de metileno a -80°C con un rendimiento de aproximadamente 75% en forma similar como es descrita en la literatura [7,8]. Los detalles experimentales y los datos de caracterización son resumidos en la Tabla 1. Para los datos de ^1H -NMR ver Fig. 1. Para el cálculo del contenido de CMS en los copolímeros fue usado el contenido de cloro obtenido mediante análisis elemental.

Síntesis de Productos Graftizados GP

El procedimiento general fue como sigue: La polimerización fue llevada a cabo en un balón bajo atmósfera de nitrógeno. El MeOXA fue adicionado a temperatura ambiente a una solución de MIa o MIb en benzonitrilo. Entonces el balón fue cerrado y calentado a 110°C. El tiempo de reacción fue de 48 h. Después de la polimerización fue adicionado metanol a la mezcla y el polímero fue precipitado en éter dietílico. El copolímero graftizado fue filtrado y purificado por reprecipitación usando el sistema cloroformo/éter dietílico, seguido por secado a temperatura ambiente del producto graftizado hasta peso constante. Para mas detalles ver Tabla 2.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al *German Academic Exchange Service (DAAD)* por la Beca de Investigación concedida a uno de ellos (Juan Carlos Rueda Sánchez), y a Roman Götter del Departamento de Física de la Technische Universität München, por las mediciones hechas mediante el análisis dinámico por dispersión de luz laser.

BIBLIOGRAFÍA

1. R. S. Velichkova, D. C. Christova, *Prog. Polym. Sci.* **20**, 819 (1995)
2. B. Lindman, H. Wennerström, *Top. Curr. Chem.* **87**, 1 (1980)
3. T. Saegusa, S. Kobayashi, A. Yamada, *Macromolecules* **8**, 390 (1975)
4. S. I. Shoda, E. Masuda, M. Furukawa, S. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **30**, 1489 (1992)
5. S. Kobayashi, M. Kaku, S. Sawada, T. Saegusa, *Polym Bull. (Berlin)* **11**, 253 (1984)
6. S. Kobayashi, T. Saegusa, *Ring-Opening Polymerization*, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, UK, 1984, pp. 761-807
7. O. Nuyken, F. Gruber, S. Pask, A. Riederer, M. Walter, *Makromol. Chem.* **194**, 3415 (1993)
8. M. Tazi, M. Tardi, A. Polton, P. Sigwalt, *Eur. Polym J.* **22**, 451 (1986)
9. T. Saegusa, S. Kobayashi, A. Yamada, *Makromol. Chem.* **177**, 2271 (1976)