

Polimerización de mirceno en medios dispersos acuosos

Ángel Pablo Morales^{1,2*}, Beatriz Elvira Reyes Vielma¹, Enrique Saldívar Guerra²,
María Esther Treviño Martínez^{1*}

¹Departamento de Química Macromolecular y Nanomateriales, ²Departamento de Procesos de Polimerización, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, 25294, México. *Autor por correspondencia: pablo.angel.d19@ciqa.edu.mx y esther.trevino@ciqa.edu.mx

Resumen: Hay una demanda cada vez mayor de sustituir los materiales poliméricos de origen fósil por alternativas sostenibles. Los terpenos representan una buena alternativa debido a su disposición en el medio ambiente. El mirceno (Myr) es un monómero terpénico de origen biológico, extraído de varias plantas, que tiene el potencial de remplazar a los monómeros de dieno en la producción de elastómeros. En este contexto, se presenta el informe sobre la copolimerización del mirceno (Myr) con metacrilato de metilo (MMA) empleando la técnica de polimerización radicalica controlada en emulsión con la adición del monómero en semicontinuo. Se empleó dodecibencensulfonato de sodio (SDBS) como surfactante, persulfato de potasio (KPS) como iniciador y ácido 4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil) sulfanil] pentanoico (CDSPA) como agente RAFT. Las copolimerizaciones se realizaron a presión atmosférica, una temperatura de 70 °C y con una agitación de 300 rpm. Se investigó el efecto de la relación molar RAFT/KPS y del flujo de adición del monómero sobre la tasa de polimerización, el diámetro promedio de partículas (D_p) y el peso molecular de las cadenas de copolímero. Los látex fueron caracterizados para determinar el contenido de sólidos mediante gravimetría y el D_p mediante DLS. Los polímeros resultantes se analizaron utilizando ¹H-RMN, GPC y DSC.

Introducción.

El uso de materias primas renovables y sostenibles es uno de los principios de la química verde.^[1] Por lo tanto, la sustitución de monómeros de origen fósil, por otros obtenidos de fuentes de origen vegetal, es una opción interesante para la producción de polímeros.^[2] En particular, el uso de mirceno (Myr) para la obtención de polimirceno (PMyr), así como de copolímeros de Myr, se ha logrado con éxito mediante polimerización por radicales libres. En cuanto a los estudios realizados sobre polimerización en emulsión, se ha demostrado la factibilidad de preparar látex de PMyr, así como copolímeros de Myr con estireno (St) y butadieno (Bd), mediante polimerización en emulsión.^[3,4]

Con el fin de obtener un polímero con una estructura más definida y controlada, para aplicaciones en las que se requieren propiedades y comportamientos consistentes y predecibles, se han realizado estudios empleando la técnica de polimerización radicalica por desactivación reversible (RDRP), principalmente mediante polimerización mediada por nitróxidos

(NMP)^[5-7] y polimerización radicalica por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT).^[8-10]

En este trabajo se presentan resultados que muestran la viabilidad de preparar copolímeros de Myr con metacrilato de metilo (MMA) mediante la técnica de polimerización en emulsión, mediadas por RAFT, con adición secuencial de los monómeros en modo semicontinuo.

Parte experimental.

Materiales. Los reactivos se adquirieron de Sigma-Aldrich (salvo que se indique lo contrario). El inhibidor del metacrilato de metilo (MMA $\geq 99\%$) y del metacrilato de glicidil (GMA $\geq 97\%$) se eliminó al pasarlos a través de una columna empacada con resina removedora de inhibidor, mientras que para el mirceno (Myr $\geq 96\%$) se hizo por destilación a presión reducida. El resto de los reactivos se utilizaron tal y como fueron recibidos: dodecibencensulfonato de sodio (SDBS; grado técnico), bicarbonato de sodio (NaHCO_3 ; JT Baker; grado técnico), persulfato de potasio (KPS; $\geq 99\%$) y ácido 4-ciano-4-

[(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] pentanoico (CDSPA; $\geq 97\%$). El agua desionizada (DI) se obtuvo de un equipo de intercambio iónico Milli-Q modelo Advantage A10. También se utilizó Irganox 1076R (BASF $\geq 99\%$), cloroformo deuterado ($\text{CDCl}_3 \geq 99.8\%$) y tetrahidrofurano (THF, grado HPLC $\geq 99.9\%$).

Metodología. Para las polimerizaciones se usó un reactor de vidrio enchaquetado de 100 mL con tapa de 4 bocas, provisto de un sistema de agitación mecánico con una propela de acero inoxidable de 4 álabes de 45° de inclinación, así un sistema de reflujo y un dispositivo para muestreo. Para mantener la temperatura de reacción, se pasó agua de un baño de circulación de PolyScience mantenido a $70 \pm 1^\circ\text{C}$ a través de la chaqueta del reactor. Para alimentar los monómeros se utilizó una bomba de infusión KD Scientific modelo 200. En la Tabla 1 se presentan las formulaciones empleadas para llevar a cabo las polimerizaciones. El procedimiento de una polimerización típica se describe a continuación: 1) en un vaso de precipitado disolvieron 2.05 g de SDBS y 0.085 g de NaHCO_3 en 70 g de agua; 2) en un vial de 10 mL se disolvieron 0.07 g del agente RAFT (CDSPA) en 0.37 g de St; 3) en un vial de 20 mL se disolvieron iniciador 0.064 g de KPS en 15 g de agua; 4) las tres soluciones se cargaron en el reactor y se pasó un flujo de Ar para eliminar el oxígeno, durante 1 h a temperatura ambiente; 5) el reactor se calentó a 70°C y se dejó que procediera la reacción por 30 min para la formación de la semilla y; 6) se dio inicio a la adición del Myr en semicontinuo a un flujo determinado, seguido por un periodo de polimerización de 24 h; 7) se adicionó el MMA en semicontinuo a un flujo determinado. Al finalizar la adición de los monómeros se permitió que la reacción continuara por 3 h adicionales para que incrementara la conversión del monómero. El flujo de Ar se mantuvo durante todo el tiempo de reacción para evitar cualquier acumulación de oxígeno y la agitación se mantuvo a 300 rpm. Durante la polimerización se tomaron muestras de látex a ciertos intervalos para determinar la evolución de la conversión y D_p por DLS en un equipo Nanotrack Wave II Q. La composición del copolímero se determinó por $^1\text{H-RMN}$ en un equipo Bruker Avance III

HD 400 MHz. El peso molecular se determinó por SEC Waters modelo Alliance 2695. Los pesos moleculares se determinaron utilizando una curva de calibración universal realizada con 10 estándares de PS con pesos moleculares entre 580 y 3,250,000 g/mol y considerando los parámetros de Mark-Houwink-Sakurada (MHS).

Tabla 1. Formulaciones empleadas para llevar a cabo las copolimerizaciones en emulsión de Myr con MMA.

Reactivo	RES3	RES4
NaHCO_3	0.85	0.87
KPS	0.017	0.017
Agua	84.91	85.13
SDBS	2.11	2.10
St	1.35	1.24
RAFT	0.11	0.25
Myr	10.75	9.93
MMA	1.27	1.29

Resultados y Discusión.

En la Figura 1 se presentan las gráficas de conversión vs. tiempo de las copolimerizaciones en presencia de semilla de PS. La línea punteada que une los símbolos vacíos representa la conversión instantánea, que se calcula tomando como referencia el peso de monómero agregado al tiempo de tomar la muestra, mientras que los símbolos llenos representan la conversión global, que se calcula tomando en cuenta el peso total del monómero adicionado.

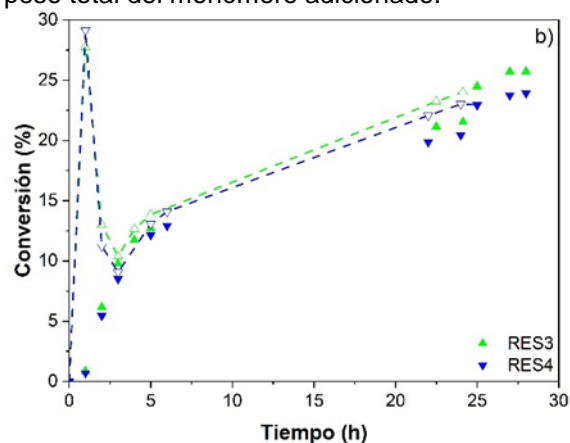


Figura 1. Gráficas de conversión vs. Tiempo para las copolimerizaciones en emulsión de Myr con MMA con la formación in situ de semilla de PS.

Tabla 2. Formulaciones de la copolimerización en emulsión vía RAFT de Myr-GMA y Myr-MMA.

Exp	Reactivo (g)								$M_1/M_2/M_3/I/R/S^b$	Formación de semilla (h)
	NaHCO ₃	KPS	Agua	SDBS	RAFT	MMA	GMA	Myr ^a		
RME1	0.42	0.02	85.02	2.12	0.14		2.39	9.41	00/20/80/0.08/0.4/7	2
RME2	0.43	0.02	85.41	2.11	0.14	1.81		10.00	20/00/80/0.07/0.4/7	2
RME3	0.43	0.02	84.83	2.11	0.28	1.83		9.13	21/00/79/0.08/0.8/7	2
RME4	0.43	0.02	84.93	2.11	0.14	1.88		10.26	20/00/80/0.07/0.4/6	7
RME5	0.45	0.02	84.93	2.19	0.25	1.90		10.24	20/00/80/0.07/0.7/7	7
RME6	0.42	0.02	84.99	2.11	0.26	1.55	0.28	8.62	19/02/79/0.08/0.8/7	7
RME7	0.42	0.02	84.73	2.10	0.26	1.85		16.27	13/00/87/0.05/0.5/4	7
RME8	0.42	0.02	84.95	2.12	0.14	1.38	0.49	30.77	06/01/93/0.03/0.1/2	4
RME9	0.43	0.02	84.99	2.12	0.26	1.56	0.29	31.46	06/01/93/0.03/0.1/2	4

^a Adición del Myr en semicontinuo. ^b M_1 = MMA, M_2 = GMA, M_3 = Myr, I=KPS, R = agente RAFT y S = surfactante

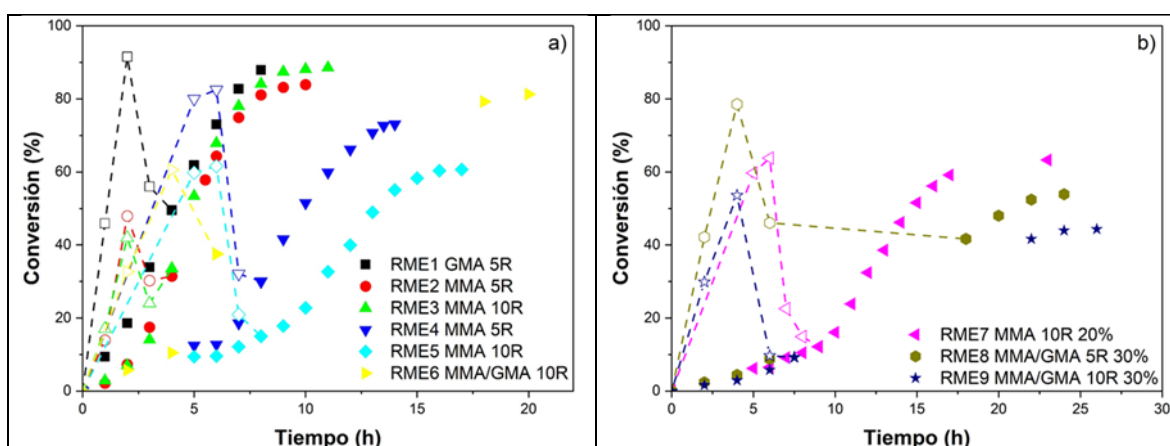


Figura 2. Evolución de la conversión a lo largo del tiempo en la polimerización en emulsión de Myr, empleando semillas de monómero polar mediante la técnica RAFT, con KPS como iniciador. a) Contenido de sólidos teóricos (15% en peso) y b) Contenido de sólidos teóricos (30% en peso). Las líneas punteadas corresponden a guías visuales para la conversión instantánea.

En la Figura 1 se puede notar que el valor de conversión instantánea más alto se logra al final de la etapa de formación de semilla de PS. Al iniciar la adición del Myr disminuye notablemente la tasa de polimerización debido a que este monómero tiene una constante de velocidad de propagación baja y, después de 24 h de reacción se alcanza una conversión global cercana al 20 %. Después de la adición del MMA, que tiene una constante de velocidad de polimerización más alta, se logra una conversión final cercana al 25 %. El D_p de

fue de 312 nm y 225 nm para RES3 y RES4, respectivamente.

En la Tabla 2 se presentan las formulaciones empleadas en una segunda serie de polimerizaciones, donde la semilla se preparó utilizando mezclas MMA, GMA y mezclas de ambos monómeros. Las gráficas de conversión vs. tiempo para estas polimerizaciones se presentan en la Figura 2. En algunas reacciones se incrementó la cantidad de Myr con la finalidad de incrementar el contenido de sólidos del látex. En estas reacciones, se siguió el procedimien-

to descrito con la diferencia de que el agente RAFT se disolvió en el monómero polar (MMA, GMA o mezcla de MMA con GMA). También se hicieron variaciones en el tiempo destinado a la formación de la semilla y la adición en semicontinuo solo aplicó para el Myr.

El comportamiento de las curvas de conversión vs tiempo cambió drásticamente (ver Figura 2), en comparación con las reacciones donde se usó St para la formación de la semilla. En RME1, donde se usó GMA para la formación de la semilla, se obtuvo una conversión cercana al 90%. Sin embargo, el copolímero presentó un alto contenido de gel debido a reacciones de entrecruzamiento provocadas por el GMA. En las reacciones RME2 y RME3, donde se utilizó MMA para la formación de la semilla, se obtuvo también un notable incremento en la conversión del monómero y disminución del contenido de gel. Al adicionar el Myr en semicontinuo, no había reaccionado todo el monómero polar presente en la semilla para RME2 y RME3. La presencia de monómero polar favoreció la tasa global de velocidad de polimerización, formando cadenas con zonas ricas con el monómero polar y zonas con disposición aleatoria ambos monómeros. Este proceso se mantendría hasta que se agotara el monómero polar, momento en el cual la polimerización para dar lugar a la formación de una zona rica en unidades de Myr.

En las reacciones con un tiempo de 2 h para la formación de la semilla (RME1-RME3), se lograron conversiones superiores al 80%. A diferencia de lo observado en las reacciones donde se dio un tiempo de 7 h de reacción para la formación de la semilla (RME4-RME6), se puede notar una ampliación significativa en el retardo de la polimerización. Este comportamiento se puede interpretar de la siguiente manera. A tiempos cortos de formación de semilla (2 h), el monómero polar no había reaccionado por completo, como se observa en la conversión instantánea (líneas punteadas de la Figura 2a). El monómero polar restante y la baja concentración de los macroRAFT formados contribuirían a acelerar la copolimerización al agregar Myr en semicontinuo. A tiempos más largos para la formación de semilla (4, 6 o 7 h) se observa una desaceleración de la reacción debido a que las partículas se quedaron con una menor

concentración del monómero con una mayor constante de velocidad de polimerización. Por otra parte, este retardo está directamente relacionado con la concentración del macroRAFT generado (a mayor concentración del agente RAFT, se tiene mayor tiempo de retardo) y la acumulación de Myr en las partículas (sitio de reacción). En tiempos de reacción de semilla superiores a 6 h, la formación completa de macroRAFT sería el principal factor que afecta la velocidad de polimerización, lo que resultaría en un mayor efecto de retardo.

Las polimerizaciones RME7, RME8 y RME9 se realizaron con el propósito de aumentar el contenido de sólidos (Figura 2b) y una relación de R/I de 10. En estos casos solo se logró la obtención de látex estables para el caso del RME7, donde no se incluyó al GMA en la formación de la semilla.

En la Figura 3 se presentan se representa la relación entre el peso molecular promedio (M_n) y la conversión de las polimerizaciones seleccionadas, donde se visualiza la influencia reguladora del agente RAFT. Asimismo, se puede observar la buena correlación entre los pesos moleculares obtenidos experimentalmente y aquellos calculados teóricamente mediante la aplicación de la siguiente ecuación. Donde $[M]_{(0,i)}$ indica la concentración molar inicial del i -ésimo monómero, MW_i representa el peso molecular del monómero i , X denota la conversión del monómero, $[RAFT]_0$ es la concentración molar inicial del agente RAFT y MW_{RAFT} es el peso molecular del agente RAFT.

$$M_{n,th} = \frac{\sum [M]_{0,i} MW_i}{[RAFT]_0} X + MW_{RAFT}$$

El incremento en la polidispersidad que se observa a altas conversiones en la Figura 2b se atribuye a reacciones de transferencia de cadena al polímero una vez que inicia la adición del Myr, lo cual se corrobora al analizar la distribución de pesos moleculares para muestras tomadas a diferentes tiempos de la polimerización REM5.

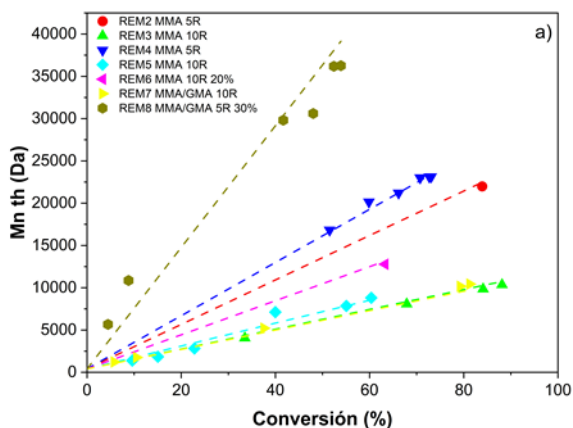


Figura 3. Peso molecular promedio en número, M_n , con el avance de la conversión.

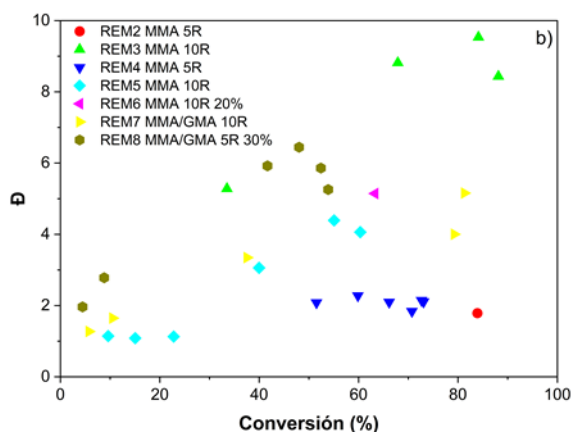


Figura 4. Dispersidad de la distribución de pesos moleculares (\bar{D}) con el avance de la conversión.

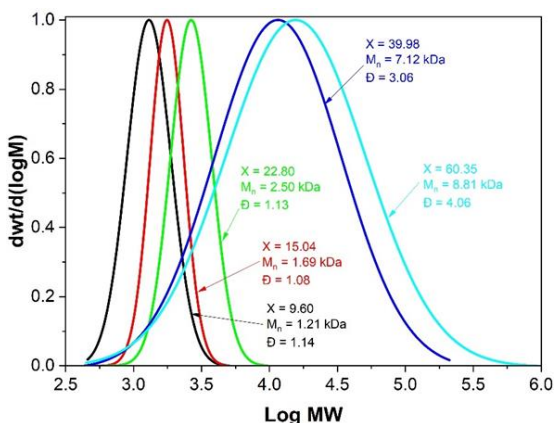


Figura 5. Distribución de pesos moleculares de muestras de copolímero tomadas durante la reacción REM5.

El análisis térmico mediante DSC confirma la formación de copolímeros de bloques, con

regiones ricas en Myr (T_g cercanas al PMyr, $T_g = -68^\circ\text{C}$) y bloques con MMA (T_g cercanas al PMMA, $T_g = 78^\circ\text{C}$). En la Figura 6 se presentan los termogramas para copolímeros que se tomaron a diferentes tiempos en la reacción REM5. Se puede notar que a medida que avanza la reacción, hay un cambio en el valor de la T_g asociada a la formación del bloque de PMyr, la cual disminuye a medida que se adiciona una mayor cantidad de unidades de Myr, mientras que la T_g del bloque de PMMA se mantiene constante.

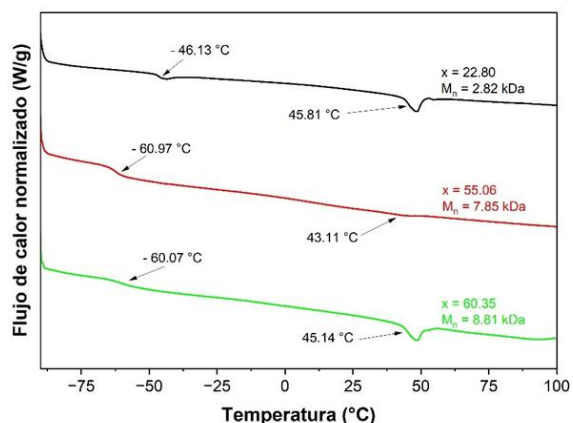


Figura 6. Termogramas de muestras de copolímero tomadas durante la reacción REM5.

Conclusiones.

- Se confirma la viabilidad de utilizar la polimerización en emulsión controlada por RAFT (CDSPA), con adición del monómero en semicontinuo, para la obtención de copolímeros de bloque de Myr con MMA.
- El agente RAFT permite lograr copolímeros con conversiones de 74-85%, cuando se usa PSt en la semilla y se adiciona Myr y GMA de manera semicontinua. Mientras que cuando se usa PGMA, PMMA o mezcla de P(MMA/GMA) en la semilla, las conversiones alcanzadas están entre un 60% y 90%.
- Las dispersidades de los pesos moleculares se mantienen bajas (1.14-1.65) al usar PMMA en la semilla en condiciones RAFT, confirmando un control efectivo. Sin embargo, al añadir Myr en modo semicontinuo, la dispersidad aumenta debido a posibles reacciones de transferencia.

Agradecimientos.

Los autores agradecen a la M.C. María Teresa Rodríguez, a la Ing. Maricela García y a la L.C.Q. María Guadalupe Méndez por su apoyo en la caracterización de las muestras de polímero.

Referencias.

1. M. A. Dubé, S. Salehpour, *Macromol React Eng* **2014**, 8, 7.
2. M. A. R. Meier, J. O. Metzger, U. S. Schubert, *Chem Soc Rev* **2007**, 36, 1788.
3. P. A. Wilbon, F. Chu, C. Tang, *Macromol Rapid Commun* **2013**, 34, 8.
4. M. E. G. Mosquera et al., *Sustainable Chemistry* **2021**, 2, 467.
5. A. Métafiot, J. F. Gérard, B. Defoort, M. Marić, *J Polym Sci A Polym Chem* **2018**, 56, 860.
6. A. Métafiot, Y. Kanawati, J. F. Gérard, B. Defoort, M. Marić, *Macromolecules* **2017**, 50, 3101.
7. A. Métafiot *et al.*, *RSC Adv* **2019**, 9, 3377.
8. N. Bauer, J. Brunke, G. Kali, *ACS Sustain Chem Eng* **2017**, 5, 10084.
9. U. Kalita, S. Samanta, S. L. Banerjee, N. C. Das, N. K. Singha, *Macromolecules* **2021**, 54, 1478.
10. A. Pablo-Morales, M. E. Trevino, E. Saldivar-Guerra, *Macromol React Eng* **2022**, 16, 2200007.