

SÍNTESIS DE POLIESTIRENO MEDIANTE RAFT EMPLEANDO ENERGIA DE MICROONDAS

Melina G. Pelúas, Leticia Bravi Costantino, Tamara G. Oberti*

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata – CONICET CCT–La Plata. CC 16 Sucursal 4, 1900 La Plata, Argentina. Correo electrónico: toberti@inifta.unlp.edu.ar

Recibido: Octubre 2018; Aceptado: Noviembre 2018

RESUMEN

Se presenta la síntesis de poliestireno (PS) mediante una técnica de polimerización radical controlada RAFT aplicando energía de microondas. Se obtuvo PS con diferente arquitectura, lineal y ramificado. Los mismos fueron caracterizados mediante cromatografía de exclusión molecular y técnicas espectroscópicas como FTIR y ¹H-RMN. Las propiedades térmicas de ambos tipos de polímeros fueron analizadas encontrándose que los polímeros estrella poseen menor estabilidad térmica que los que poseen estructura lineal.

Palabras Claves: Poliestireno lineal y estrella, microondas, polimerización RAFT, termogravimetría

ABSTRACT

The synthesis of polystyrene (PS) is presented by RAFT controlled radical polymerization technique applying microwave energy. Linear and star PS were obtained. The characterization of polymers was performance by gel permeation chromatography and spectroscopic techniques: FTIR and ¹H-NMR. The thermal properties of both types of polymers were analyzed by TGA, finding that star polymers have lower thermal stability than linear polystyrene.

Key words: Linear and star polystyrene, microwave, RAFT polymerization, thermogravimetry

INTRODUCCION

La aplicación de los materiales poliméricos en distintas áreas depende fundamentalmente de la estructura y de las propiedades finales de los mismos. Una de las características química que domina la aplicación de estos polímeros es su peso molecular promedio y distribución, ya que está directamente relacionado con sus propiedades finales, tales como viscosidad, formación de películas, propiedades mecánicas, entre otras. Por ello se han desarrollado varias técnicas de polimerización que permiten un control preciso de dichas características macromoleculares. Así el peso molecular promedio y la polidispersidad de los polímeros sintéticos pueden ser regulados mediante polimerización radical por transferencia de átomo (atom transfer radical polymerization, ATRP) [1], polimerización por radicales libres estables (stable free radical polymerization, SFRP) [2] y transferencia adición –fragmentación reversible (reversible addition fragmentation transfer, RAFT) [3,4] entre otras. El amplio desarrollo de las técnicas de polimerización radical controlada permite crear estructuras macromoleculares con determinadas características estructurales y funcionales. Gopinath, y Nasar emplearon la técnica ATRP con el fin de obtener homopolímeros estrellas fluorescentes con 5 ó 6 ramas empleando metacrilato de metilo como monómero, debido a las propiedades de transmitancia óptica de los polímeros obtenidos los mismos podrían utilizarse

como reemplazo del vidrio inorgánico [5]. Mediante estas técnicas de polimerización radical controlada es posible obtener copolímeros en bloque como los sintetizados por *Tortosa* y colaboradores quienes obtuvieron copolímeros con un bloque de estireno y otro de acrilato de butilo aplicando la metodología SFRP en mini emulsión [6]. Particularmente la técnica denominada RAFT es muy versátil debido a que puede ser aplicada a distintos tipos de monómeros vinílicos [7] tales como estireno [8], acetato de vinilo [9], monómeros acrílicos [10] y fumáricos [11].

Dado que varias de las técnicas de polimerización mencionadas anteriormente, emplean solventes nocivos para el medio ambiente y los tiempos de reacción, en algunos casos son muy prolongados, lo que conlleva a un consumo importante de energía; surgió el empleo de la energía de microondas en las reacciones químicas como una alternativa factible para el cuidado del medio ambiente. Entre las principales ventajas de esta metodología respecto a los métodos convencionales pueden mencionarse: la disminución en los tiempos de reacción, la mejora en los rendimientos y en algunos casos, selectividad en los productos obtenidos [12]. Trabajar en ausencia de solvente y con menores tiempos de reacción constituye una clara ventaja desde el punto de vista económico y de la seguridad ambiental. Así, la aplicación de la energía de microondas en síntesis orgánica es utilizada desde hace algún tiempo y ha sido empleada en gran variedad de reacciones químicas: N-acilación, alquilación, sustitución nucleofílica y aromática, etc. [13]. La síntesis de polímeros utilizando esta novedosa metodología es relativamente nueva [14]. En particular, ha sido investigada la polimerización radical convencional empleando energía de microondas de varios tipos de monómeros, incluyendo estireno [15], metaacrilatos [16] y fumaratos de dialquilo [17].

En nuestro grupo de trabajo, hemos aplicado este tipo de energías en la polimerización de monómeros vinílicos. En particular se ha analizado el comportamiento de polimerización de acrilato de bencilo bajo distintas condiciones experimentales: calentamiento convencional y por microondas, tiempo de reacción, concentración de iniciador, etc [18], el material obtenido se empleó en aplicaciones odontológicas como adhesivo de implantes dentales y matriz para liberación controlada de fármacos [19]. Además, se ha analizado la relación estructura-propiedad de una serie de monómeros acrílicos polimerizados vía radicalaria empleando energía de microondas. Este trabajo permitió obtener el siguiente orden de reactividad de los monómeros estudiados: ATHF > A2EH > AB > ANB para los acrilatos de tetrahidrofurfurilo (THF), 2-etilhexilo (2EH), bencilo (B) y p-nitrobencilo (NB), respectivamente. Posteriormente se estudiaron en profundidad diversas propiedades de algunos de los polímeros obtenidos, tales como: comportamiento solvatocrómico [16], viscosimétrico (capilar y rotacional) y cromatográfico. De esta manera se demostró la ventaja del empleo de la energía de microondas en la síntesis de polímeros debido al ahorro de energía, cortos tiempos de reacción y altos porcentajes de conversión.

En este contexto el presente trabajo propone avanzar en el conocimiento de tales reacciones empleando un sistema de iniciación RAFT, con el fin de obtener poliestireno monodisperso mediante un procedimiento rápido y sencillo.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales: Etanol absoluto (*Sintorgan*, previamente tratado con tamiz molecular 3 Å), ácido 3-mercaptopropanoico (*Sigma Aldrich*), ácido sulfúrico (*Merck*), cloroformo (*Anedra*), acetato de etilo (*Cicarelli*), n-hexano (*Anedra*), cloruro de calcio Anhidro (*Anedra*), disulfuro de carbono (*Baker*), cloruro de bencilo (*Aldrich*), trietilamina (*Merck*), estireno (*Sigma Aldrich*, purificado mediante lavados con NaOH 10%, seguido de lavados con agua hasta pH 7, posterior secado con desecante y finalmente destilación), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) (*Merck*), metanol (*Merck*), y tolueno (*Anedra*).

Espectroscopia IR (Infrarrojo): Para la caracterización de los polímeros se preparó una solución concentrada en cloroformo, la cual se extendió sobre una pastilla de cloruro de sodio y se dejó evaporar el disolvente. Se secó en estufa antes de registrar el espectro en un equipo *Shimadzu IR-435*.

RMN (Resonancia magnética nuclear): Los espectros de ^1H -RMN fueron realizados en un equipo *Magneto Bruker UltraShield 14.1 T*, 600 MHz, empleando cloroformo deuterado (CDCl_3) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como estándar interno.

CG-MS (Cromatografía gaseosa-espectrometría de Masas): Se empleó un cromatógrafo de gases *Shimadzu QP2010* con detector de masas. Como gas portador se empleó hidrógeno. La columna utilizada fue SPB1 de 24,0 m·0,25 mm·0,10 μm . Se utilizó el siguiente programa de temperatura de horno: temperatura inicial 120°C, incrementando la misma a 5°C/min hasta 165°C, se hizo otro aumento a 14°C/min hasta 280°C, por último, se dejó constante a 280 °C. Todas las muestras inyectadas fueron corridas en el modo de control de iones totales (TIC). La muestra a analizar (CTA sintetizado) fue disuelta en acetato de etilo en una proporción 1 en 100.

Cromatografía de exclusión molecular (SEC, Size Exclusion Chromatography): Se evaluó el peso molecular promedio en peso (M_w) y la distribución de pesos moleculares ($\text{IP} = M_w/M_n$) mediante cromatografía de exclusión molecular (SEC) en un instrumento LKB-2249 a 25°C. Se utilizó un juego de 4 columnas $\mu\text{Styragel}$ en serie, con tamaño de poro 105, 104, 500, 100 Å y cloroformo como eluyente. La concentración del copolímero fue 10 mg/mL a una velocidad de flujo de 0,5 mL/min. Se empleó doble detección: UV-Visible (SPD-10A *Shimadzu*) e Infrarrojo (*Miram 1 A*). La calibración se realizó mediante el procedimiento normal, empleando estándar de poliestireno (*Polyscience*).

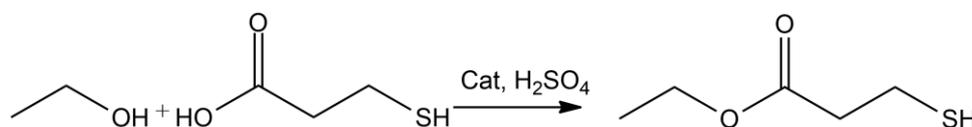
Termogravimetría. La estabilidad térmica de los polímeros sintetizados se estudió

mediante análisis termogravimétrico (TGA), empleando un equipo de TGA Q5000 y aire como gas portador a un flujo de 25 mL/min.

Síntesis del tritioarbonato empleado como agente de transferencia de cadena RAFT

(CTA): La misma se llevó a cabo mediante dos etapas de síntesis:

Síntesis de 3-mercaptopropanoato de etilo (MPE) mediante esterificación de ácido 3-mercaptopropanoico y etanol absoluto. La primera etapa de síntesis para la obtención del CTA buscado, involucra una esterificación de Fischer entre un alcohol (etanol) y un ácido carboxílico (ácido 3-mercaptopropanoico). El siguiente esquema muestra la reacción llevada a cabo:

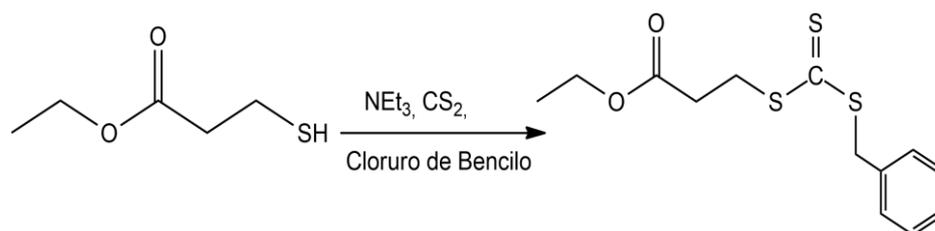


Esquema 1. Reacción de ácido 3-mercaptopropanoico y etanol absoluto para dar 3-mercaptopropanoato de etilo (MPE).

La reacción se llevó a cabo colocando etanol absoluto (4,1 mL; 70,0 mmoles) y ácido 3-mercaptopropanoico (1,2 mL; 14,0 mmoles) en un balón de 25 mL y se agitó hasta observar la homogeneidad de la solución. Posteriormente se adicionó una mezcla de etanol absoluto (4,0 mL; 68,0 mmoles) y ácido sulfúrico (0,1 mL; 1,8 mmoles) utilizado como catalizador de la reacción. Al balón de reacción se le adaptó un refrigerante, conteniendo en la parte superior una bocha de cloruro de calcio. La reacción transcurrió durante 6 horas a reflujo y se siguió por cromatografía en capa delgada (CCD), empleando cloroformo como fase móvil. La etapa de aislamiento consistió en eliminar el exceso de etanol mediante destilación fraccionada y sucesivas extracciones con agua destilada. Posteriormente se vertió la mezcla de reacción en una ampolla de decantación y se agregó 10 mL de agua destilada. Una vez separada la fase acuosa, se extrajo la misma con 3 porciones de 3 mL de diclorometano. A continuación se mezclaron las fracciones orgánicas extraídas y la proveniente de la reacción y se realizaron los siguientes lavados: primeramente, con agua, luego con bicarbonato de sodio 20% p/v hasta pH alcalino y finalmente 2 lavados agua destilada hasta pH 7. Se secó la fase orgánica empleando sulfato de magnesio, se filtró el desecante y la fase orgánica se concentró en rotavapor. La caracterización se realizó mediante espectroscopia IR y medida del índice de refracción.

Síntesis de CTA mediante reacción de MPE con trietilamina, disulfuro de carbono y cloruro de bencilo. La segunda etapa de síntesis de obtención del CTA, involucra la adición de disulfuro de carbono al MPE sintetizado en la etapa anterior, seguida de una sustitución nucleofílica con cloruro de bencilo adaptando una técnica experimental previamente descrita para un compuesto similar

[20]. En el siguiente esquema se muestra la reacción llevada a cabo:



Esquema 2. Reacción de obtención del tritioarbonato empleado como CTA.

En un balón de dos bocas de 100 mL, provisto de una ampolla de compensación, se agregó MPE (0,57 gr; 4,2 mmoles) obtenido en la reacción anterior, cloroformo (13,0 mL, 161,5 mmoles) y disulfuro de carbono (2,0 mL; 33,2 mmoles) y se agitó la solución hasta homogeneidad. Desde ampolla de compensación se adicionó gota a gota trietilamina (4,7 mL; 35,2 mmoles) en cloroformo (9,0 mL; 111,8 mmoles), en un lapso de 1 hora con agitación magnética. De igual manera, se adicionó gota a gota cloruro de bencilo (2,0 mL; 18,3 mmoles) en cloroformo (9 mL; 111,8 mmoles) durante 30 minutos y se dejó reaccionar. El seguimiento de reacción se realizó mediante CCD empleando cloruro de bencilo como patrón. La reacción se dio por finalizada al cabo de 3 horas. El aislamiento se realizó vertiendo la mezcla de reacción sobre una solución de ácido clorhídrico al 10% en un vaso de precipitado. Luego se extrajo la fase acuosa con acetato de etilo. Se secó la fase orgánica empleando sulfato de magnesio y se concentró en rotavapor. Se purificó mediante cromatografía en columna rápida (flash) según técnica descripta [21], empleando éter de petróleo-acetato de etilo (95:5) como fase móvil. El producto obtenido se identificó por CG-MS.

Síntesis, separación, purificación y caracterización de los polímeros. La homopolimerización en masa del estireno, mediante un mecanismo RAFT a partir del agente de transferencia previamente sintetizado se llevó a cabo utilizando azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador de polimerización. Para ello se colocaron las cantidades adecuadas de CTA, monómero e iniciador en un erlenmeyer de 25 mL adaptando en el estándar un septum. Se purgó con nitrógeno, en baño de hielo durante media hora por medio de una jeringa hipodérmica, ya que es esencial trabajar bajo atmósfera inerte para obtener resultados reproducibles.

Una vez que el erlenmeyer conteniendo la muestra alcanzó la temperatura ambiente, se colocó en el centro de un horno de microondas (*Zenith*) y se irradió a una potencia de 280 W durante 30 minutos.

Se detuvo la polimerización por enfriamiento y agregado de 5 mL de metanol. Se dejó en congelador durante 24 horas, se llevó a la centrifuga, a 5.000 rpm, durante 30 minutos. Se descartó el sobrenadante realizando posteriormente el secado del producto precipitado. El polímero se purificó por disolución con agitación magnética en 15 mL de tolueno. Se dejó durante 24 horas y se

reprecipitó sobre 40 mL de metanol. Se centrifugó, a 5.000 rpm durante 30 minutos, descartándose el sobrenadante obtenido y posteriormente se secó el polímero precipitado, hasta peso constante al vacío. La conversión se calculó gravimétricamente de la siguiente manera:

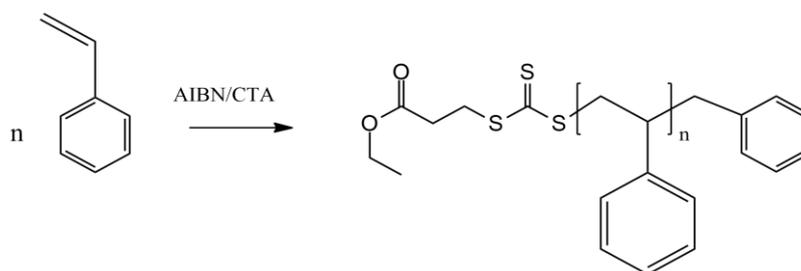
$$\% \text{ conversion} = \frac{\text{masa de polímero}}{\text{masa de monomero}} \cdot 100$$

Los pesos moleculares promedio en peso y sus distribuciones fueron determinadas mediante cromatografía de exclusión molecular (SEC).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Agente de transferencia de cadena (CTA). El CTA utilizado en el presente trabajo fue obtenido por primera vez mediante dos etapas de síntesis, en la primera de ella se obtuvo el 3-mercapto propanoato de etilo (MPE) con un rendimiento de reacción del 30,4% y se caracterizó mediante espectroscopía IR, donde se encontraron las bandas características correspondientes al 3-mercapto propanoato de etilo (MPE) IR (cm^{-1}): 1.250 (acyl-O-R), 1.720 (C = O), 2.550 (S-H). El MPE obtenido fue utilizado como reactivo en la segunda etapa de síntesis, obteniéndose el CTA buscado con un 40,1% de rendimiento de reacción. La caracterización del producto final se realizó mediante HPLC/MS señales características de la molécula: m/z: 65,73, 91, 101, y 123. Finalmente, el mismo fue utilizado en reacciones de polimerización de estireno mediante mecanismo RAFT, evidenciando su comportamiento como agente de transferencia de cadena.

Polímeros. Síntesis. Mediante el empleo de estireno y el nuevo agente de transferencia obtenido se realizaron ensayos de homopolimerización empleando energía de microondas. A continuación, se muestra el esquema de polimerización llevada a cabo:



Esquema 3. Polimerización RAFT de estireno (St) empleando el agente de transferencia de cadena sintetizado.

En la Tabla 1 se muestran los porcentajes de conversión (%C), peso molecular promedio en peso (M_w) e índice de polidispersidad (IP) obtenidos para los poliestirenos sintetizados, variando la concentración del CTA empleado.

Tabla 1. Ensayos de homopolimerización de estireno, empleando: [AIBN] = 0,004M; potencia y tiempo de reacción de 280 W y 30 min, respectivamente.

Polímero	[M] (mol/L)	[CTA] (mol/L)	%C	M _w (g/mol)	IP = (M _w /M _n)
1	8,74	0,097	11,0	5800	1,4
2	8,74	0,054	24,0	8500	1,5

Al analizar el efecto de la concentración del agente de transferencia sobre las características del polímero obtenido se observa que al disminuir la [CTA] empleada, aumenta el peso molecular promedio del PS sintetizado, lo cual es de esperar para un mecanismo de polimerización RAFT donde el Mn es función de 1/ [CTA] [4]. Además, se observó que al disminuir la [CTA] empleada, aumenta el % C como se ha evidenciado por otros autores al emplear estireno ó acrilato de metilo con AIBN como iniciador [20]. Las polidispersidades obtenidas, han sido algo superior a las reportadas en la bibliografía para el mecanismo involucrado, aunque menor a las obtenidas bajo un mecanismo de polimerización radical convencional. Lo cual puede deberse probablemente a que en el presente trabajo se ha empleado atmosfera de nitrógeno en lugar de un tubo de reacción sellado al vacío.

Con el fin de poner en evidencia otra característica de la metodología de polimerización RAFT, se realizó la síntesis de un homopolímero de estireno, empleando un agente de transferencia ramificado y así obtener un polímero estrella con diferente arquitectura química que el obtenido con el CTA lineal. El CTA estrella fue sintetizado en nuestro grupo de trabajo, siguiendo una técnica previamente descrita [20].

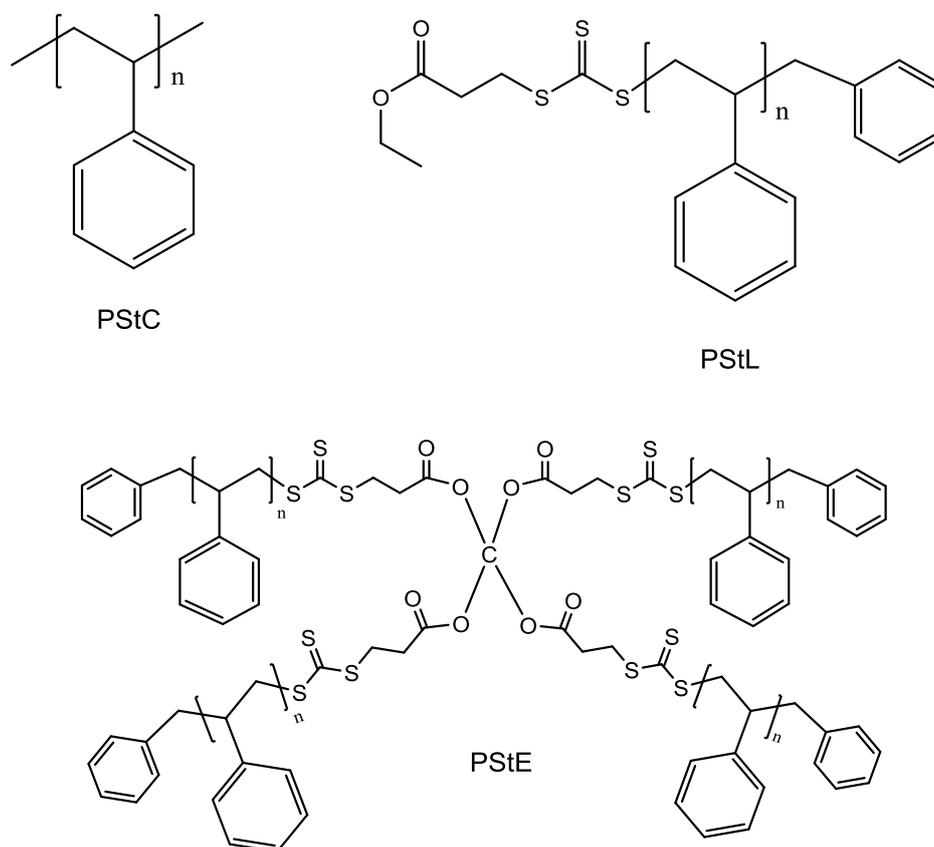
Los resultados de la síntesis llevada a cabo en comparación con un poliestireno (PS) lineal se muestran a continuación:

Tabla 2. Síntesis de PS con distinta arquitectura, empleando AIBN como iniciador, atmósfera de nitrógeno, [AIBN] = 0,004M; [CTA] = 0,097M; [M] = 8,74 M, Potencia (W) = 280, Tiempo (minutos) = 30.

Polímero	CTA	%C	M _w (g/mol)	IP
PSL	Lineal	11,0	5800	1,4
PSE	Estrella	13,6	3400	1,4

Se observa que, si bien el %C y la polidispersidad obtenida para ambos casos es comparable, no sucede lo mismo con el valor de M_w, siendo menor para el polímero con arquitectura estrella. Esto puede deberse probablemente a que los pesos moleculares fueron obtenidos mediante

cromatografía de exclusión molecular donde se evalúa el M_w de manera relativa a estándares lineales de PSt teniendo en cuenta los volúmenes hidrodinámicos de la macromolécula. Además, para polímeros con igual M_w tendrá menor volumen hidrodinámico el que posea una estructura ramificada en comparación con el polímero que posea una estructura lineal [22].



Esquema 4. Estructura de Poliestireno Convencional (PSC), Poliestireno Lineal (PS) y Poliestireno Estrella (PS)

Caracterización estructural. La caracterización espectroscópica de los homopolímeros obtenidos se realizó mediante espectroscopia IR y RMN.

Con el fin de comparar los poliestirenos obtenidos por RAFT con un poliestireno obtenido empleando polimerización radical convencional y así realizar una caracterización estructural de los mismos, se obtuvo el espectro de IR de los polímeros de la Tabla 2: lineal PSL y estrella PSE y de un poliestireno obtenido mediante microondas bajo polimerización radical convencional denominado PSC. En el esquema 4 que se representan las estructuras de los correspondientes PS.

Caracterización estructural. La caracterización espectroscópica de los homopolímeros obtenidos se realizó mediante espectroscopia IR y RMN.

Con el fin de comparar los poliestirenos obtenidos por RAFT con un poliestireno obtenido empleando polimerización radical convencional y así realizar una caracterización estructural de los

mismos, se obtuvo el espectro de IR de los polímeros de la Tabla 2: lineal PSL y estrella PSE y de un poliestireno obtenido mediante microondas bajo polimerización radical convencional denominado PSC. En el esquema 4 que se muestran las estructuras de los correspondientes PS.

En la siguiente imagen se muestran los espectros IR para las tres muestras mencionadas anteriormente.

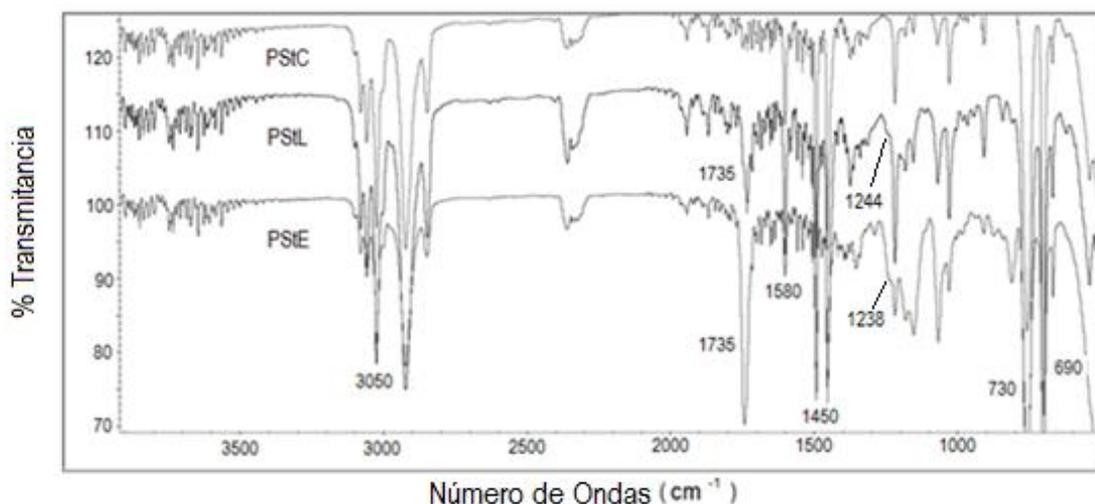


Figura 1. Espectro IR para Poliestireno Convencional (PSC), Poliestireno Lineal obtenido mediante RAFT (PSL) y Poliestireno Estrella obtenido mediante RAFT (PSE); bajo condiciones de microondas.

Las asignaciones generales correspondientes para todos los PS son (cm^{-1}): 690–730 (C–H fuera del plano, anillo aromático monosustituido), 1.450–1.580 (C=C anillo aromático), 3.050 (C–H, aromáticos), en el caso de PSE y PSL se observa claramente la frecuencia de estiramiento del 1.735 (C = O) y 1.238–1.244 (S = C) provenientes de los respectivos agentes de transferencia de cadena empleados en las homopolimerizaciones RAFT.

Para la confirmación de la estructura polimérica, se analizaron los espectros de ^1H -RMN de Poliestireno Lineal (PSL) y Poliestireno Estrella (PSE) que se muestran a continuación:

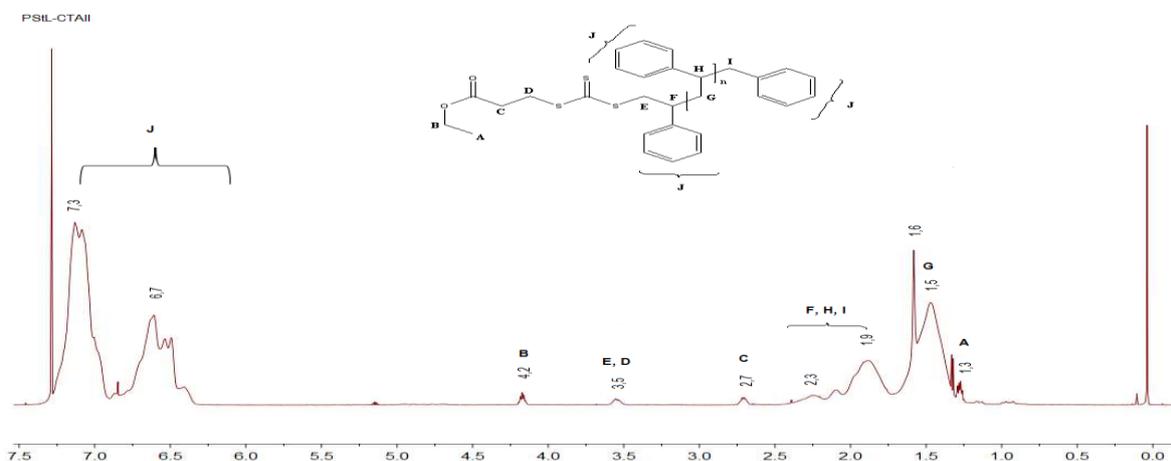


Figura 2. Espectro ^1H -RMN de Poliestireno Lineal (PSL).

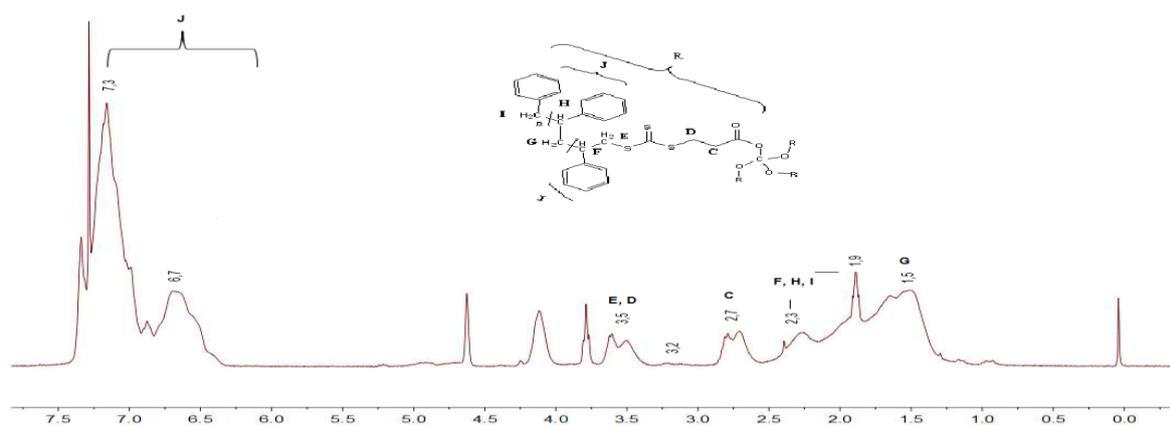


Figura 3. Espectro ^1H -RMN de Poliestireno Estrella (PSE).

Mediante el análisis de los espectros anteriores (Figuras 2 y 3) se encontraron las señales características de los protones de los grupos metilenos y protones del anillo aromático correspondientes a la unidad repetitiva del estireno en PS. Así como también, las señales de los protones de los grupos metilenos y metilos (este último solo para el caso de PSL) pertenecientes a la molécula de CTA. Lo que deja en evidencia que las estructuras de PS Lineal y Estrella se encuentran unidas a la molécula de CTA, lo cual era de esperarse para un mecanismo de homopolimerización RAFT. Además, en el espectro ^1H -RMN de PSE, se observaron señales cuyos desplazamientos no han podido ser asignados a las moléculas esperadas, lo que sugiere la presencia del CTA-E como impureza.

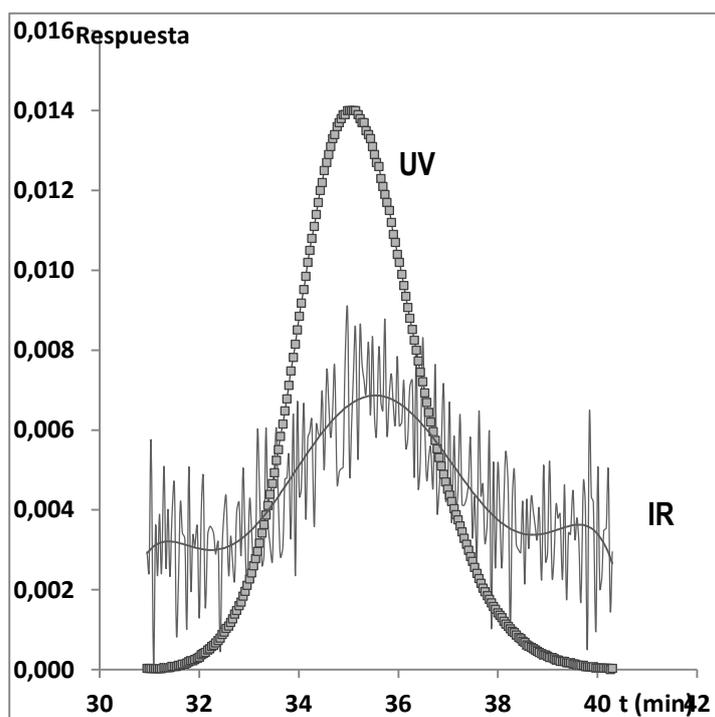


Figura 4. Cromatograma SEC con doble detección del PSE.

Con el fin de evidenciar la presencia del agente de transferencia como parte de la estructura de los PSL y PSE, se analizaron las señales de los grupos carbonilos mediante detección IR por cromatografía de exclusión molecular. La detección UV es general para observar la presencia de anillos aromáticos en cualquier muestra de poliestireno mientras que la detección por IR (para la frecuencia de estiramiento $C = O$) solo será observada en el caso de los PS sintetizados mediante RAFT ya que parte de los CTAs utilizados para la síntesis quedarán en la estructura final del polímero sintetizado (ver esquema 4). La siguiente figura muestra el cromatograma obtenido mediante SEC con doble detección para la muestra de PSE.

Se observa que para el mismo tiempo de retención (peso molecular) hay dos señales presentes en el cromatograma. Una señal correspondiente a la detección IR ($C = O$), proveniente de la estructura del CTA-E y otra al UV ($\lambda = 254$ nm, correspondiente a los anillos aromáticos) proveniente de la unidad repetitiva de estireno en el polímero y de los anillos aromáticos provenientes del CTA. De esta manera se confirmó la síntesis de los PSE y PSL mediante polimerización RAFT.

Caracterización térmica. Con el fin de evaluar el efecto de la estructura sobre una propiedad final del polímero, se analizó la estabilidad térmica del polímero lineal y se comparó con la misma propiedad del polímero estrella. A continuación, se muestran los termogramas (TGA, línea llena) y su derivada (DTG, línea cortada) para ambas muestras (Figura 5).

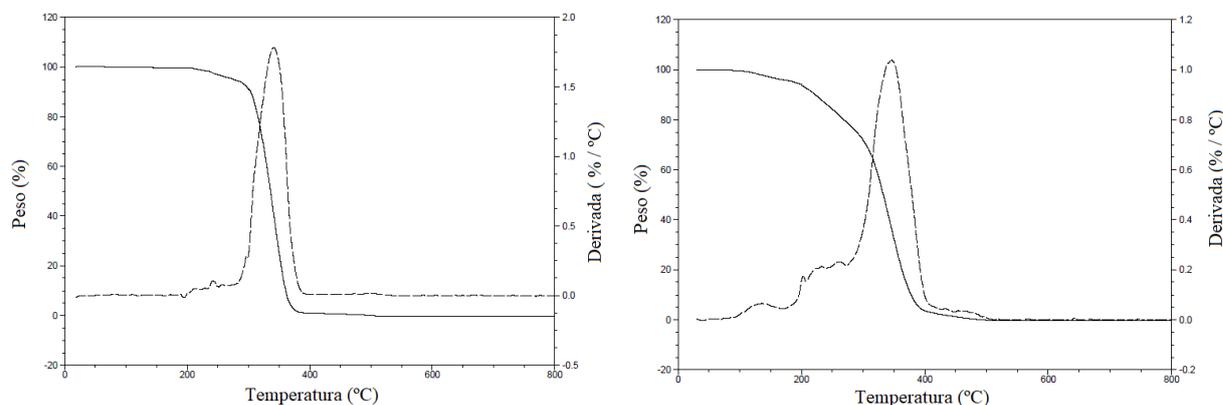


Figura 5. TGA (línea llena) y DTG (línea cortada) de PSL (izquierda) y PSE (derecha).

El Poliestireno sintetizado a partir del CTA lineal (Figura 5, izquierda) muestra un proceso de descomposición en una etapa con una velocidad máxima de descomposición a 340°C. El proceso de degradación es homogéneo y constante debido a que el rango de temperatura entre el 20% de pérdida de peso con respecto a la muestra original (316°C) y el 50% (336°C) es pequeño (20°C) tal como ha sido observado por Grande [23]. En cambio, la descomposición térmica del PSE,

sintetizado a partir del CTA estrella, es diferente al caso anterior (Figura 5, derecha), la misma se produce en más de una etapa y con distintas velocidades de descomposición presentando un máximo a los 346°C. La estabilidad térmica del PSE es menor respecto al PS ya que el 20% de pérdida de peso con respecto al peso original se alcanza a los 270°C (46°C antes que para el PSL) y el 50% se da a los 331°C, lo cual podría deberse a los enlaces tritioesteres presentes en su estructura (ver Esquema 4).

CONCLUSIONES

Se ha obtenido un nuevo agente de transferencia específico para la polimerización de estireno mediante la metodología RAFT, el cual ha sido caracterizado estructuralmente.

Fue posible obtener poliestireno con bajo índice de polidispersidad y de variada arquitectura, haciendo uso de la metodología RAFT mediante un método rápido y sencillo como es el empleo de la energía de microondas, lo cual permite el ahorro de energía y cuidado del medio ambiente frente al calentamiento convencional.

Los polímeros obtenidos han sido identificados y caracterizados mediante técnicas espectroscópicas confirmando así su estructura y el mecanismo de polimerización empleado. El análisis de las propiedades térmicas permitió concluir que el poliestireno estrella obtenido posee menor estabilidad térmica que el que posee estructura lineal.

Agradecimientos. Los autores agradecen a ANPCyT (PICT-0913) y UNLP (11/X769) por el apoyo financiero.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M, *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001)
- [2] Veregin RPN, Georges MK, Hamer GK, Kazmaier PM, *Macromolecules*, **28**, 4391 (1995)
- [3] Moad G, Rizzardo E, Thang SH, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1133 (2008)
- [4] Gregory A, Stenzel MH, *Progr Pol Sci.*, **37**, 38 (2012)
- [5] Gopinath A, Nasar, *Polymer*, **153**, 139 (2018)
- [6] Tortosa K, Smith JA, Cunningham MF, *Macromol. Rapid. Commun.*, **22**, 957 (2001)
- [7] Grande CD, Zuluaga F, *Revista Iberoamericana de Polímero*, **11**, 339 (2010)
- [8] Holdsworth CI, Jia Z, Monteiro MJ, *Polymer*, **106**, 200 (2016)
- [9] Oberti TG, Pasqualone M., Cortizo MS, Fernandez-García M, *J. Arg. Chem. Soc.*, **101**, 93 (2014)
- [10] Palmiero U, Chovancova A, Cuccato D, Storti G, Lacik I, Moscatelli D, *Polymer* **98**, 156 (2016)
- [11] Matsumoto A, Maeo N, Sato E, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **54**, 2136 (2016)
- [12] Loupy A, *C. R. Chimie*, **7**, 103 (2004)
- [13] Lidstrom P, Tierney J, Wathey B, Westman J, *Tetrahedron*, **57**, 9225 (2001)
- [14] Bogdal D, *Adv. Polym. Sci.*, **163**, 193 (2003)
- [15] Chia HL, Jacob J, Boey FYC, *J. Polym. Sci.*, 2087 (1996)
- [16] Oberti TG, Lavecchia MJ, Cortizo MS. *J. Polym. Res.*, **18**, 1293 (2011)
- [17] Cortizo MS, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3785 (2007)
- [18] Oberti TG, Schiavoni MM, Cortizo MS, *Radiat. Phys. Chem.*, **77**, 597 (2008)
- [19] Cortizo MC, Oberti TG, Cortizo M S, Cortizo AM, Fernández Lorenzo de Mele M, *J. Dent.* **40**, 329 (2012)
- [20] Mayadunne R, Jeffery J, Moad G, Rizzardo E, *Macromolecules*, **36**, 1505 (2003)
- [21] Still WC, Kahn M, Mitra A, *J. Org. Chem.*, **43**, 2923 (1998)
- [22] Katime I “*Química Física Macromolecular*”. Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 1994. ISBN 13: 978-84-7585-583-7; Seymour RB, *Introducción a la química de polímeros*. Editorial Reverte, S.A. Barcelona, España 1998
- [23] Grande CD, Jiang G, Zuluaga F, Advincola R, *Rev. Iberoam. Polímero*, **10**, 321 (2009)