



PROFESORES AL DÍA

El crecimiento en los extremos: reactividad de grupos terminales en polímeros para la síntesis de copolímeros bloque



José E. Báez

Departamento de Química, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México

Recibido el 30 de marzo de 2015; aceptado el 14 de octubre de 2015

Disponible en Internet el 8 de febrero de 2016

PALABRAS CLAVE

Copolímero bloque;
Grupo terminal;
Química clic;
Poliuretano;
Polimerización radical por transferencia de átomo

KEYWORDS

Block copolymer;
End-group;
Click chemistry;
Polyurethane;
Atom transfer radical polymerization (ATRP)

Resumen Tres diferentes tipos de reacciones utilizando grupos terminales en polímeros fueron analizados para la síntesis de copolímeros dibloque, tales como: a) los grupos azida ($R-N_3$) y el alquino ($R-C\equiv CH$) para obtener una cicloadición 1,3-dipolar (química clic); b) los polímeros α,ω -hidoxi-telequélidos ($HO-R-OH$) y los diisocianatos ($OCN-R-NCO$) para sintetizar poliuretanos por policondensación y c) los halogenuros de alquilo ($R-Cl$ o $R-Br$) para preparar copolímeros bloque derivados del poliestireno por polimerización radical por transferencia de átomos (ATRP).

Derechos Reservados © 2015 Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la Licencia Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0.

Growth in the end-groups: Reactivity of terminal groups in polymers to the synthesis of block copolymers

Abstract Three different cases of reactions using end-groups in polymers were analyzed for the synthesis of block copolymers, such as: a) azide ($R-N_3$) and alkyne ($R-C\equiv CH$) end groups to obtain a 1,3-dipolar cycloaddition (click chemistry), b) α,ω -hydroxy telechelic polymers ($HO-R-OH$) and diisocyanates ($OCN-R-NCO$) to synthesize polyurethanes by polycondensation and c) alkyl halides ($R-Cl$ or $R-Br$) to prepare block copolymers derived of polystyrene by atom transfer radical polymerization (ATRP).

All Rights Reserved © 2015 Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. This is an open access item distributed under the Creative Commons CC License BY-NC-ND 4.0.

Correo electrónico: jebaez@ugto.mx

La revisión por pares es responsabilidad de la Universidad Nacional Autónoma de México.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.eq.2015.11.001>

0187-893X/Derechos Reservados © 2015 Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la Licencia Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0.

Panorama

Una característica que es deseable en un profesional de la Química como parte de su formación académica es la llamada «intuición química» que, en términos prácticos, se puede conceptualizar como el conocimiento de la reactividad entre moléculas. Esta intuición se genera y agudiza con el aprendizaje en las clases, las lecturas, tareas, pero, sobre todo, con el interés, vocación, trabajo, dedicación y el sentido de asombro que tenga cada uno de los estudiantes de Química por seguir descubriendo nuevas moléculas, y el cómo estas se pueden sintetizar mediante la reactividad de sus especies precursoras. Este artículo pretende ampliar la «intuición química» sobre un tema en particular: la química macromolecular orgánica o química de polímeros (Báez, 2006 y Báez, 2010). Esto es, la química que se ocupa de la síntesis y transformación de las macromoléculas orgánicas, también llamadas polímeros.

La química de polímeros utiliza los conceptos de reactividad química vistos en Química Orgánica, con la diferencia de que estos principios también pueden ser utilizados para obtener macromoléculas que generalmente sobrepasan los 1,000 g/mol y cuyas propiedades físicas son diferentes de las de las moléculas orgánicas convencionales. En este sentido, las claves que nos llevan a propiciar las reacciones químicas sobre las macromoléculas las proporcionan los mismos grupos funcionales vistos en cursos de Química Orgánica convencional. Sin embargo, dependiendo de la posición donde se encuentren los grupos funcionales dentro de una cadena polimérica, se puede predecir la naturaleza del producto que se obtendrá. Esto es, se pueden obtener los llamados copolímeros bloques (dibloque o tribloque), ramificados, entrecruzados y dendrímeros. En este trabajo hablaremos principalmente de cómo se han utilizado polímeros lineales con grupos funcionales terminales en uno o 2 de sus extremos para obtener copolímeros bloque.

Copolímeros bloque

Los copolímeros bloque son macromoléculas en las que unidades diferentes (A y B) se agrupan separadamente formando secuencias y están enlazadas químicamente en una zona definida, lo cual puede generar copolímeros dibloque ($\dots AAAA-BBBB \dots = -[A]_n-[B]_m-$), tribloque ($\dots AAAA-BBBB-AAAA \dots = -[A]_n-[B]_m-[A]_n-$), etc. Su nombre dependerá directamente del número de segmentos que integren la cadena principal del polímero (Cowie y Arrigui, 2008). Estos segmentos son químicamente distintos y pueden generar una segregación de fases (cristalino-cristalino o amorfo-cristalino) que alcanza escalas nanométricas (5–100 nm) y puede producir complejas nanoestructuras (Kim, Yang, Lee y Kim, 2010). Se conoce que los copolímeros dibloque y tribloque tienen propiedades de autoensamble (Darling, 2007) y forman estructuras tridimensionales ordenadas que pueden ser depositadas en sustratos, generando patrones que, a su vez, son analizados por diversas técnicas analíticas, como diferentes microscopías, por ejemplo: microscopía de electrónica de transmisión, microscopía de fuerza atómica y microscopía óptica de luz polarizada, entre otras. Aunado a lo anterior, los copolímeros bloque presentan potenciales aplicaciones que pueden

abarcar aspectos como la fabricación en microelectrónica, implantes médicos, agentes compatibilizantes de mezclas poliméricas, entre otros. Las características intrínsecas de los copolímeros bloque permiten a los químicos obtener propiedades de 2 diferentes polímeros en una sola cadena polimérica. Tradicionalmente los copolímeros bloque se habían sintetizado usando el mismo mecanismo de polimerización para ambos bloques; por consiguiente, los comonómeros precursores comparten el mismo grupo funcional para ser polimerizados por el mismo mecanismo de reacción. Sin embargo, en la actualidad esto no es restrictivo.

Objetivo

El objetivo de este trabajo es explorar la química de polímeros sintéticos utilizando la reactividad de los grupos funcionales orgánicos estrictamente ubicados en los extremos (o grupos terminales) de una cadena en un polímero.

Los precursores: homopolímeros monofuncionales y telequélcos

Contrariamente a los copolímeros bloque, un homopolímero es una macromolécula cuya unidad repetitiva está compuesta de una sola especie química ($\dots AAAA \dots = -[A]_n-$) (Báez, 2006) y es continua a lo largo de la cadena principal. Dentro de los polímeros, podremos encontrar una clasificación según el orden dimensional en el espacio. En consecuencia, puede haber polímeros que presenten un orden lineal, ramificado, entrecruzado o dendrímérico. Según su orden se observan propiedades físicas características de cada uno de ellos. En el presente trabajo nos interesa estudiar una familia de polímeros que tiene como características: 1) ser lineales y 2) presentar grupos funcionales en cada uno de sus extremos. Teniendo en mente un homopolímero lineal, es de esperarse que en ambos extremos de la cadena polimérica existan grupos terminales específicos que pueden ser de naturaleza química variable ($R-[A]_n-R$) con grupos funcionales (R) como hidroxilos ($-OH$), ácidos carboxílicos ($-CO_2H$), olefinas ($-CH=CH_2$), etc. Cuando un homopolímero tiene el mismo tipo de grupos funcionales reactivos en ambos extremos de la cadena polimérica se dice que es un homopolímero telequélco o α, ω -telequélco (fig. 1a) y, por otra parte, cuando cuenta con un solo grupo funcional se llama homopolímero monofuncional (α no simétrico).

Una característica que presentan estos polímeros telequélcos es que, al ser utilizados como precursores, se puede obtener diferentes productos poliméricos mediante la reacción de los grupos terminales. Productos como copolímeros dibloque o tribloque son de interés sintético debido a que

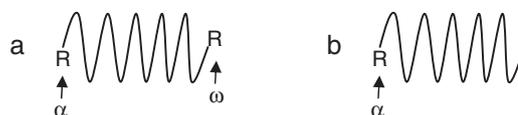


Figura 1 Concepto de polímero a partir de su analogía con curvas, donde R es un grupo funcional reactivo terminal: a) homopolímero α, ω -telequélco; b) homopolímero monofuncional o α no simétrico.

Download English Version:

<https://daneshyari.com/en/article/1183251>

Download Persian Version:

<https://daneshyari.com/article/1183251>

[Daneshyari.com](https://daneshyari.com)