

Efecto de la Potencia en un Reactor de Microondas en la Síntesis del Polivinilcarbazol

Dra. Ana Claudia Lara Ceniceros¹, Jessica Pérez Valdez¹, M.C. Patricia Vega Sánchez¹, Dr. Tirso Emanuel Flores Guía¹, Dr. José Bonilla Cruz²

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza s/n. Col. República Oriente, Saltillo, Coahuila, C.P. 25280. Tel: +52 (844) 4155392, Fax: +52 (844) 4159534.

²Centro de Investigación de Materiales Avanzados S.C. (CIMAV-Unidad Monterrey). Alianza Norte 202, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica (PIIT), Autopista Monterrey-Aeropuerto Km 10, Apodaca, N.L.C.P. 66628. Tel: (81)11560809.

jessicaperezvaldez@uadec.edu.mx

Resumen

En este trabajo se presenta el efecto de la potencia del microondas en la síntesis de la reacción del 9-vinilcarbazol en presencia de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (Hidroxi-TEMPO). Los productos obtenidos fueron caracterizados por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier de Reflectancia Atenuada (FTIR-ATR) teniendo como resultado que a menor potencia (850 W) se observa en el espectro de infrarrojo las señales características del sistema vinílico del monómero 9-vinilcarbazol mientras que a 1100 W se observa la pérdida del enlace vinílico presente en la materia prima, indicando la polimerización del monómero y la obtención del polivinilcarbazol al incrementar la potencia.

Introducción

Las microondas se pueden definir como ondas electromagnéticas, las cuales tienen un rango de longitud de onda comprendido entre 1 y 0.001m (una frecuencia desde 300MHz hasta 300GHz). Dentro del espectro electromagnético, se encuentran en la sección menos energética, es decir la energía por fotón es menor que la de la mayor parte del espectro.

El uso de la radiación de microondas en el procesado de polímeros ofrece un gran número de beneficios comparado con el procesado convencional y por lo tanto es posible obtener una temperatura uniforme a lo largo de la muestra, esto a su vez trae como resultado una disminución de los esfuerzos residuales.¹

El uso de microondas o tecnología emergente para la síntesis química ha crecido en las últimas dos décadas con la aparición de nuevos dispositivos. Estos permiten una gestión fácil y precisa de la regulación energética, mucho más que las técnicas convencionales de calentamiento en el laboratorio. La eficiencia es la clave en este tipo de método. La polimerización bajo irradiación de microondas se está volviendo más común; algunos ejemplos son la síntesis de poliésteres, polímeros biodegradables hechos por RAFT y polimerización de apertura de anillo².

Las microondas a menudo proporcionan una mejora en la polimerización aumentando las velocidades de reacción y disminuyendo los tiempos de reacción.

Un ejemplo de polimerización asistida por microondas es en la síntesis metatésica de dienos acíclicos, (ADMET, por sus siglas en inglés). En la ADMET parten de un dieno acíclico y termina en un polímero con un doble enlace en la cadena principal, además de gas etileno como subproducto.

La irradiación con microondas aumenta la polimerización ADMET de los x-dienos al acortar el tiempo requerido para producir polímeros de alto peso molecular. Los ajustes de microondas de ambos modos de bajo consumo pulsado y continuo fueron útiles para obtener pesos moleculares altos. En el modo pulsado, se utilizó mayor potencia, variando los disolventes, catalizadores y técnicas de eliminación de etileno para la síntesis de poliolefinas en un reactor de microondas. Otra ventaja del uso de reactores de microondas es la polimerización tanto de sustratos no polares como polares².

Considerando el auge del empleo de la tecnología de microondas en otros sistemas de polimerización, se utilizó esta técnica para polimerizar el vinilcarbazol, ya que estos compuestos a base de carbazol son atractivos como fotoconductores o materiales transportadores de carga ya que los grupos carbazolilo forman radicales catiónicos relativamente estables (huecos), presentan alta movilidad como transportadores de carga, alta estabilidad térmica y fotoquímica, además de que es una materia prima económica obtenida a partir de la destilación del alquitrán de hulla.³

Para este fin se va a emplear como materia prima en este trabajo el 9-vinilcarbazol que es un sólido con forma de escamas color marrón claro con un punto de fusión entre 60 y 65 °C que es empleado como monómero en la producción de polivinilcarbazol (PVK).⁴

Para tener un control de la distribución y longitud de cadena, en este proyecto de investigación se va a emplear la polimerización conocida como polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMRP, por sus siglas en inglés). Los nitroxidos, son radicales libres estables N-O· con un electrón desapareado, deslocalizado, compartido entre los átomos de nitrógeno y oxígeno. La densidad electrónica también se puede deslocalizar en los sustituyentes, dependiendo cuales sean estos. Los sustituyentes pueden ser grupos alquilo primarios, secundarios o terciarios. Los más usados son: 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO), 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (Hidroxi-TEMPO), 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexano-N-oxilo (TIPNO) y 2,2,5,5-tetrametil-3-azahexano-N-oxilo (SG1 o DEPN).

El primer ejemplo de polimerización radicalica viviente fue reportado por Moad et al. a principios de los años 80's con la demostración del uso de los nitroxidos, tales como el TEMPO como atrapadores de radicales libres en la polimerización de monómero de estireno y metacrilato de metilo. Este proceso permitió un control limitado sobre el proceso de polimerización. Introdujeron mejoras en el proceso de obtención de resinas de poliestireno de distribución de pesos moleculares bajos, usando TEMPO con peróxido de benzoilo como iniciador a 130 °C. La técnica de polimerización radicalica controlada ofrece un crecimiento de las cadenas poliméricas a través del concepto de terminación reversible.⁵

En la Figura 1 se muestran las estructuras de las materias primas utilizadas en este trabajo, el 9-vinilcarbazol usado como fuente de carbazol y el nitroxido (Hidroxi-TEMPO) como controlador de radicales libres.



Figura 1. Estructura del 9-vinilcarbazol y del 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (Hidroxi-TEMPO).

Exposición

Evaluar el efecto de la potencia de un reactor de microondas en la reacción del 9-vinilcarbazol (VK) en presencia del Hidroxi-TEMPO y así obtener resultados comparables con los métodos convencionales de laboratorio descritos en la literatura.

Materiales

Se utilizaron reactivos Sigma Aldrich: 9-vinilcarbazol (VK) (CAS1484-13-5, 98%), 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (Hidroxi-TEMPO) (CAS2226-96-2, 97%, radical libre), Dimetilsulfóxido (DMSO) (CAS67-68-5). Nitrógeno de alta pureza marca INFRA y agua destilada.

Método

Las reacciones se llevaron a cabo en cada reactor de microondas con burbujeo de nitrógeno, se introduce como solvente una solución de DMSO:Agua (7:1 v/v), 0.1 g de 9-vinilcarbazol por cada mililitro de solvente y una relación de nitroxido-monómero al 10% molar como iniciador de radicales libres. La reacción se efectúa a 125°C a diferentes tiempos de reacción, la solución obtenida se centrifuga a 4000 rpm por 60 minutos para verificar la formación de un precipitado y los productos obtenidos se secan en la estufa a 40°C durante 72 horas con vacío. En el microondas Cem Mars 6 en método clásico se empleó un potencia de 1100 W a dos concentraciones de nitroxido (5 y 10 % molar) manteniendo constante 5 minutos de reacción, mientras que en el microondas Anton Paar 300 se empleó una potencia de 850 W a 1, 3, 5 y 30 minutos de reacción a una concentración de 10% molar de nitroxido.

La caracterización química de los reactivos y los productos obtenidos se efectuó utilizando un Espectrofotómetro de Infrarrojo por transformadas de Fourier por reflectancia atenuada (FTIR-ATR) marca Perkin Elmer modelo Frontier en un rango de 4000 a 600 cm⁻¹ efectuando un total de 16 escaneos por muestra.

Discusión de resultados

Los espectros FTIR del 9-vinilcarbazol y de los productos obtenidos a 1100 W se presentan en la Figura 2.

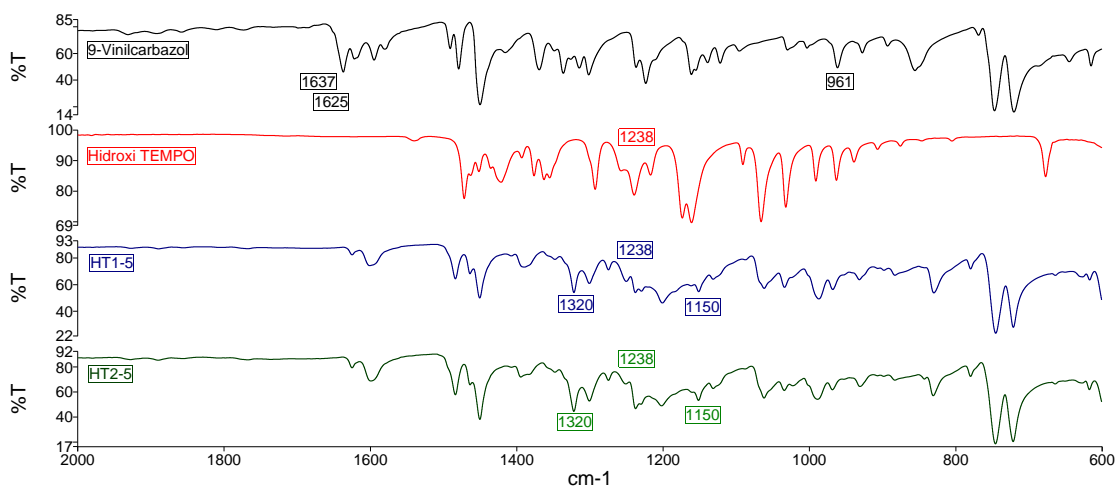


Figura 2. Espectros FTIR-ATR de las muestras estudiadas a 1100 W y sus precursores.

Se pueden observar, en el espectro del 9-vinilcarbazol, las bandas características del grupo vinilo ($\text{CH}=\text{CH}_2$) y del anillo del carbazol en 1637 y 1625 cm^{-1} ; en el espectro obtenido del Hidroxi-TEMPO las bandas características del N-O^\bullet del radical del grupo nitroxido⁶. Los espectros de los productos de la reacción entre el 9-vinilcarbazol y el Hidroxi-TEMPO en la concentración 5% molar (HT1-5) y 10 % molar (HT2-5) presentan bandas características de CH_2 y CH_3 alifáticos en 1320 y 1150 cm^{-1} , así como la ausencia de las bandas características del grupo vinilo presentes en la materia prima y la banda en 1490 cm^{-1} del grupo carbazoilo⁷.

En la Figura 3 se presentan los espectros de los precursores y los productos obtenidos a 5 (HT1-5) y 30 minutos de reacción (HT1-30) a una concentración de 10% molar de nitroxido empleando una potencia de 850 W en el reactor de microondas. A pesar del incremento en el tiempo de reacción, se siguen presentando las señales características del grupo vinilo ($\text{CH}=\text{CH}_2$) en 1637 y 1625 cm^{-1} presentes en el monómero 9-vinilcarbazol, este es un fuerte indicativo de que bajo estas condiciones de reacción no se ha podido favorecer el rompimiento homolítico del doble enlace en presencia de los radicales libres del Hidroxi-TEMPO.

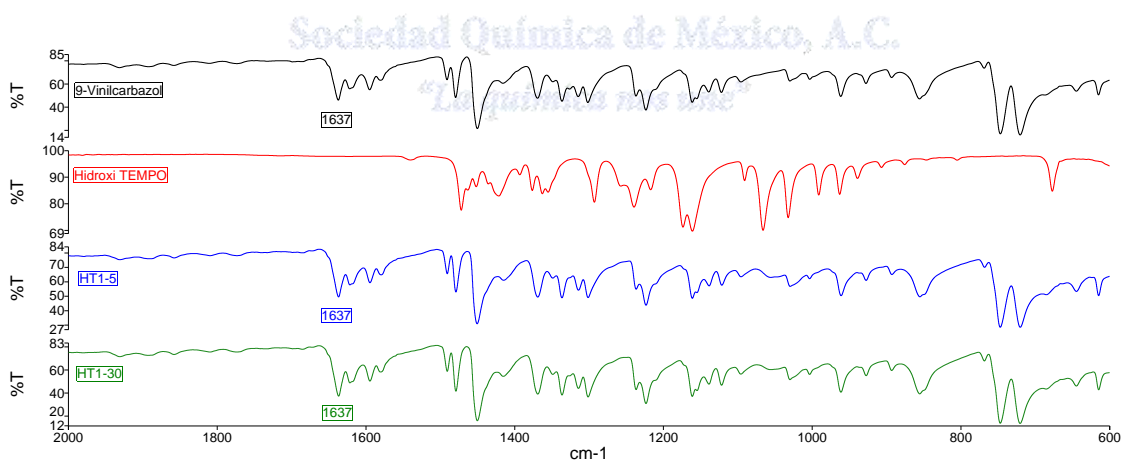


Figura 3. Espectros FTIR-ATR de las muestras estudiadas a 850 W y sus precursores.

Conclusiones

En base a los resultados en la caracterización química del producto obtenido en la reacción del 9-vinilcarbazol con Hidroxi-TEMPO empleando microondas como tecnología emergente, se puede concluir de acuerdo a los resultados obtenidos mediante la técnica de espectroscopía infrarroja con reflectancia atenuada FTIR-ATR que a 1100 W y a tiempos muy cortos de reacción es posible obtener polivinilcarbazol (PVK), pero que es necesario caracterizar por GPC y otras técnicas si se pudo mantener controlada y de carácter viviente la polimerización. A 850 W a pesar de incrementar el tiempo de reacción las señales del grupo CH=CH₂ del monómero 9- vinilcarbazol siguen presentes, siendo esto una prueba contundente de que no es posible efectuar la polimerización mediante nitróxidos bajo estas condiciones de reacción, sin embargo esta información nos proporciona fundamentos para descartar la formación de radicales libres generados por la técnica de microondas in situ.

Bibliografía

- [1] García A.F. Irradiación de termoplásticos mediante microondas y su efecto sobre la adhesión en materiales compuestos. Tesis en grado de maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales. Cd. Universitaria. 1997
- [2] Gaines T.W.; Williams K. R.; Wagener K. B.; Rojas G. *Sci* 2015, 56, 3923-3927.
- [3] Grazulevicius, J. V.; Strohriegl P.; Pielichowski. J; Pielichowski, K, *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, 1297-1353.
- [4] Sigma-Aldrich, 9-vinylcarbazole product page
- [5] Moad, G.; Rizzardo, E.; Salomon, D.H.; *Macromolecules*, 1982, 15, 909.
- [6] Smith, B., *Infrared Spectral Interpretation: A systematic Approach*. CRC, 1998, p 288
- [7] Chemek, M.; Khlaifia, D.; Massuyeau, F.; Duvail, J.L.; Faulques, E.; Wéry, J.; Alimi, A Copolymer of PVK and P3HT and its nanocomposite with single-walled carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 2014, 197, 246-251.
- [8] Vetrichelvan, M.; Nagarajan, R.; Valiyaveettil, S. Carbazole-Containing Conjugated Copolymers as Colorimetric/Fluorimetric Sensor for Iodide Anion: *Macromolecules* 2006, 39, 8303-8310
- [9] Aïch, R.D.; Blouin, N.; Bouchard, A.; Leclerc, M. Electrical and Thermoelectric Properties of Poly(2,7-Carbazole) Derivatives: *Chem. Mater.* 2009, 21, 751-757



Sociedad Química de México, A.C.
"La química nos une"