

EFFECTO DEL DISOLVENTE EN LA COPOLIMERIZACIÓN POR INJERTO DEL ESTIRENO Y METACRILATO DE *n*-BUTILO SOBRE EL POLIBUTADIENO

Ida González, María León, Degny Díaz y Haydée Oliva

Laboratorio de Polímeros y Reacciones, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Maracaibo, Estado Zulia. Venezuela. Correo electrónico: idagonzalez2002@yahoo.com

RESUMEN

Se ha estudiado la polimerización vía radicales libres y en solución del estireno (S) y el metacrilato de *n*-butilo (BMA), en presencia de polibutadieno (PB), a 70°C, usando peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador y tetrahidrofurano (THF), tolueno y mezclas de THF/tolueno como disolventes, con el fin de evaluar el efecto de la naturaleza del disolvente sobre la conversión, eficiencia de injerto y composición del copolímero de injerto. La conversión se determinó gravimétricamente, la eficiencia de injerto a través de la técnica de extracción con disolvente y la composición del copolímero de injerto mediante cromatografía de capa fina (TLC) y espectroscopia infrarroja (FTIR). La naturaleza del disolvente influyó sobre la composición del copolímero de injerto y no tuvo un efecto apreciable en la velocidad de la reacción. El THF propiciaría la formación de copolímeros con una o dos ramas injertadas ricas en estireno, mientras que el tolueno favorecería la producción de copolímeros con varias cadenas injertadas ricas en BMA.

Palabras claves: Copolimerización por injerto vía radicales libres, estireno, metacrilato, polibutadieno, eficiencia de injerto.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de los copolímeros de injerto como agentes compatibilizantes de mezclas poliméricas ha recibido gran interés en los últimos años. Los ejemplos más importantes a nivel comercial son el HIPS y el ABS. En estos materiales, el copolímero de injerto actúa como un agente interfacial entre la matriz rígida y las partículas de caucho, mejorando la adhesión entre las fases, y por consiguiente, las propiedades mecánicas del producto final. Existen varios factores que pueden afectar la eficiencia de los copolímeros de injerto como agentes compatibilizantes, siendo los más importantes la composición, número y longitud de las cadenas injertadas. Estas variables a su vez están influenciadas por las condiciones de reacción, las cuales incluyen: naturaleza de la cadena polimérica principal, monómero,

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007

iniciador, temperatura y disolvente entre otros.

El injerto de estireno (S) y monómeros metacrílicos sobre el polibutadieno (PB) vía radicales libres y en solución ha sido objeto de estudio para algunos autores [1-3]. Sin embargo, existe poca información acerca del efecto que ejercen las interacciones entre el disolvente, monómero y los polirradicales presentes, sobre la eficiencia de injerto en este tipo de copolimerizaciones. Por esta razón, se planteó como objetivo de este trabajo estudiar la copolimerización en solución de estireno y metacrilato de *n*-butilo (BMA) en presencia de PB, variando la naturaleza del disolvente con el fin de esclarecer su efecto sobre la evolución de la conversión, eficiencia de injerto y composición del copolímero.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales. El PB Bayer Taktene 550 (40% cis, 50% trans y 10% vinil), fue usado como cadena polimérica principal y el BPO como iniciador. Los monómeros empleados fueron S y BMA, los cuales se purificaron por destilación a vacío. El tolueno y el THF utilizados como disolventes, se destilaron a presión atmosférica, usando en el caso del THF, ácido salicílico para controlar la concentración de peróxidos en el medio de reacción.

2.2. Procedimiento. Las copolimerizaciones se llevaron a cabo en solución a 70°C, adicionando los monómeros en forma simultánea. El diseño experimental se muestra en la Tabla 1. Para todas las reacciones, la conversión se determinó gravimétricamente, la eficiencia de injerto a través de la técnica de extracción con disolvente, empleando como disolvente extracto la metil-ethyl-cetona (MEK), y la composición del copolímero de injerto mediante cromatografía de capa fina (TLC) y espectroscopia infrarroja (FTIR).

Tabla 1. Diseño experimental.

Exp	M1	M2	THF:Tolueno
1	BMA	S	1:0
2	BMA	S	3:1
3	BMA	S	1:1
4	BMA	S	1:3
5	BMA	S	0:1

[S] = 2,93 mol/L; [BMA] = 2,06 mol/L; [BPO] = 0,010 mol/L; [PB] = 0,2812 mol/L

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Evolución de la conversión

En la Tabla 2 se muestra la evolución de la conversión durante la polimerización simultánea de estireno y metacrilato de *n*-butilo en presencia de polibutadieno, llevada a cabo en tetrahidrofurano, tolueno y mezclas de ambos disolventes. Los resultados indican que el cambio de la naturaleza del disolvente tuvo poco efecto en la evolución de la conversión. Sin embargo, a altos tiempos de reacción, se observa la tendencia de una conversión ligeramente superior con tolueno que con THF.

Tabla 2. Efecto de la naturaleza del disolvente sobre la evolución de la conversión en la polimerización simultánea de S y BMA en presencia de PB.

Tiempo horas	Conversión (%)				
	THF	THF+Tolueno (3:1)	THF+Tolueno (1:1)	THF+Tolueno (1:3)	Tolueno
2,5	13	13	14	13	14
4,0	19	19	20	19	20
5,5	24	25	26	26	27
7,0	30	32	32	33	35
8,5	37	41	39	40	39
10,0	43	46	45	47	46
12,0	50	55	53	56	54

[S] = 2,93 M, [BMA] = 2,06 M, [PB] = 0,28 M, [BPO] = 0,01 M, T = 70°C

En sus investigaciones, *Krotochvil et al.* [4] y *Olaj et al.* [5] determinaron que durante la polimerización de estireno en disolventes con diferentes polaridades, los radicales propagantes se encuentran solvatados por moléculas de monómero. En el caso de los monómeros acrílicos y metacrílicos, *Kamachi et al* [6] reportaron la formación de un complejo entre los radicales en crecimiento y las moléculas de disolventes aromáticos en la polimerización de los acrilatos de butilo (BA) y metilo (MA), los metacrilatos de metilo (MMA) y fenilo (PMA), siendo esta interacción mayor para los monómeros acrílicos que para

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007

los metacrílicos, debido a los impedimentos estéricos que ocasiona el grupo metilo sobre el centro activo.

En base a estas observaciones, cuando la polimerización de estireno y metacrilato de *n*-butilo en presencia de polibutadieno se llevó a cabo en tolueno, el extremo del radical propagante con la unidad de estireno estaría solvatado por moléculas de monómero, mientras que el extremo del radical propagante con la unidad de metacrilato de *n*-butil se encontraría solvatado por moléculas de disolvente. En consecuencia, el aumento de la velocidad de propagación producto del incremento de la concentración de monómero alrededor del centro activo del radical S^\bullet estaría contrarrestado por la disminución de la velocidad de propagación del radical BMA^\bullet debido a la solvatación de estos radicales por el disolvente. Esta tendencia también se observaría cuando la polimerización se realizó en THF. Por esta razón no se evidenciaron cambios significativos en la evolución de la conversión con el tipo de disolvente. Los mayores valores de conversión para un mismo tiempo de reacción, alcanzados en las polimerizaciones llevadas a cabo con tolueno, se justificarían por la mayor interacción de los radicales de BMA^\bullet con el THF, debido a la mayor polaridad de este disolvente.

Tabla 3. Eficiencia de injerto y composición de los copolímeros sintetizados.

Exp	Eficiencia de injerto (%)	Composición de la FI ^a (%)			Masa PB FS ^b (g)
		PB	PS	PBMA	
1	0	70	11	19	0,023
2	7	72	11	17	0,007
3	8	62	15	23	0,012
4	9	58	17	25	0,015
5	10	60	16	24	0,012

Tiempo de reacción 4 h (19% de conversión). ^a Determinada a partir de los espectros de absorción infrarroja; ^b Calculada mediante un balance de masa

3.2. Eficiencia de injerto. Se aplicó la técnica de extracción con disolvente (disolvente extractor MEK), para separar los productos de la copolimerización. La fase insoluble (FI) corresponde al copolímero de injerto y/o polibutadieno libre y la fracción soluble (FS), contiene homopolímeros (PS, PBMA) y/o copolímero S-BMA libre. El espectro infrarrojo de los productos presentes en la FI confirma la ocurrencia de injerto (Figura 1), ya que se observan las señales características para el PB y los monómeros involucrados. El análisis por TLC indica la ausencia de homopolímeros y/o copolímero libre en la FI. Este

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007

comportamiento fue reproducible para todas las condiciones de reacción. Los productos en la FS también se caracterizaron por FTIR (Figura 2), y en todos los casos se observó la señal característica del polibutadieno. La presencia de polibutadieno en esta fracción podría corresponder a polibutadieno libre de bajo peso molecular y/o copolímero de injerto. El hecho de que parte del copolímero de injerto se encuentre en la fracción soluble, justificaría los bajos niveles de injerto reportados en la Tabla 3.

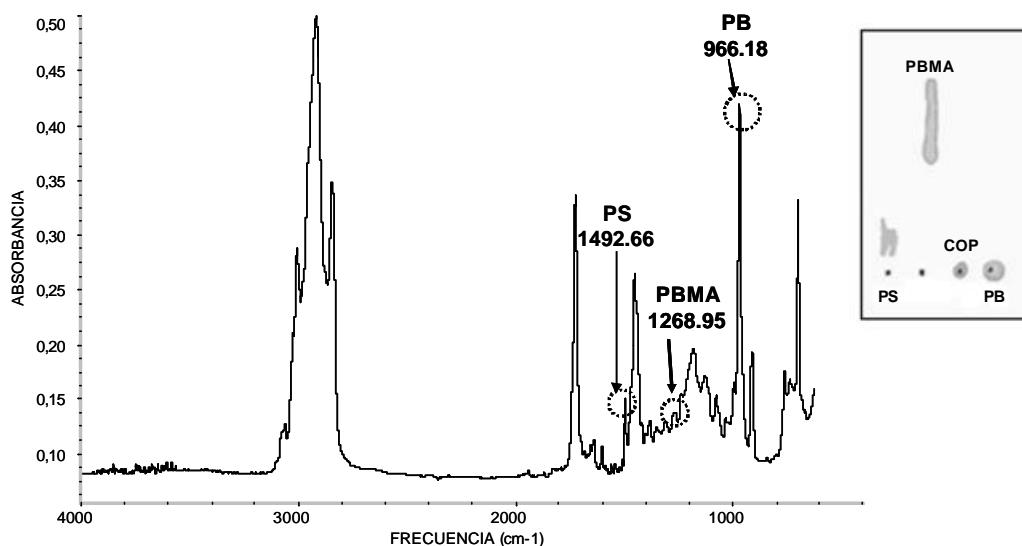


Figura 1: Espectro IR y TLC de la fracción insoluble. Conversión global: 19%; disolvente: THF.

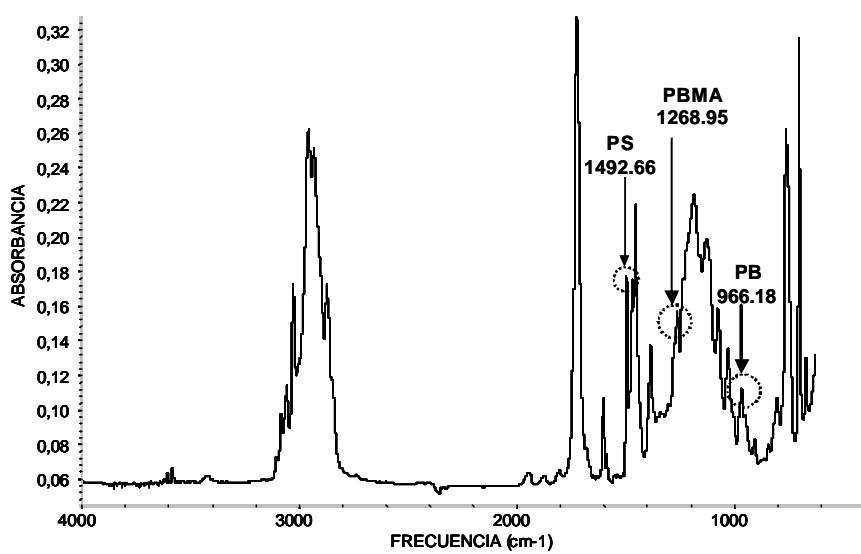


Figura 2. Espectro IR de la fracción soluble. Conversión global: 19%; disolvente: THF.

Aun cuando las conversiones obtenidas con tolueno y THF en el presente trabajo

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007

fueron similares y probablemente las eficiencias de injerto también lo sean, es posible que el tipo de solvente afecte a la estructura y composición del copolímero de injerto formado. El THF propiciaría la producción de copolímeros con una o dos ramas injertadas ricas en S, mientras que el tolueno favorecería la formación de copolímeros con varias cadenas injertadas ricas en BMA (Figura 3). Esta hipótesis justificaría el valor de cero como eficiencia de injerto para el THF, y la menor proporción de PB en la fracción soluble con tolueno (Tabla 3). Con THF, los radicales BMA^\bullet estarían solvatados por las moléculas de solvente y por consiguiente serían los radicales S^\bullet los que se estarían adicionando a los centros activos. En el caso del tolueno, como la solvatación es menor, ambos radicales estarían propagando, pero los BMA^\bullet en mayor proporción por ser los más reactivos.

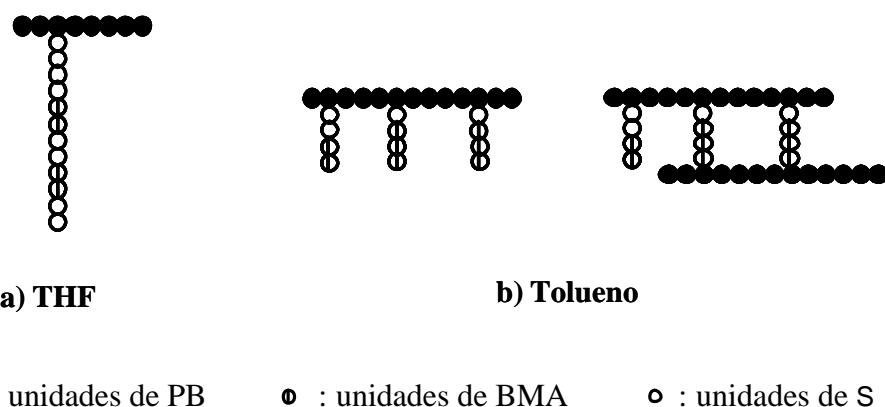


Figura 3. Posibles estructuras de los copolímeros de injerto presentes en las fracciones soluble e insoluble, favorecidas por un determinado disolvente:

La incorporación de cadenas de estireno y BMA en el polibutadieno podría cambiar su afinidad hacia el disolvente extractor. Tomando en cuenta que la mayoría de los autores que han empleado la técnica de extracción con disolvente coinciden en que el disolvente extractor más adecuado para separar el poliestireno (PS) libre es la MEK, y para polímeros metacrílicos es la acetona [2], podría inferirse que el copolímero de injerto afín al solvente extractor es el rico en estireno, y el que precipita es el rico en metacrilato de *n*-butilo. Lo anterior explicaría las mayores eficiencias de injerto obtenidas con tolueno, y la mayor cantidad de PB presente en la fracción soluble cuando la polimerización se realizó en THF (Tabla 3).

4. CONCLUSIONES

Los resultados que hemos obtenido en este trabajo nos permiten determinar que la

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007

naturaleza del disolvente influyó sobre la composición del copolímero de injerto y no tuvo un efecto apreciable en la eficiencia de injerto y en la velocidad de la reacción.

Agradecimientos. A las empresas ESTIZULIA e INTEQUIM por el suministro de la materia prima, al Laboratorio de Polímeros de la Facultad de Ciencias –LUZ por los análisis FTIR y al CONDES-LUZ por el financiamiento. Este trabajo fue financiado por el Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación, FONACIT (Venezuela) a través de los proyectos F-2005000236 y LAB-2001001442 y por la Universidad de Oriente (IIBCA-UDO y Consejo de Investigación).

BIBLIOGRAFÍA

1. Jiang D, Wilkie C, *J. Polym. Sci.*, **35**, 965 (1997)
2. Park D, Ha C, Cho W, *J. Applied Polym. Sci.*, **54**, 763 (1994)
3. Gordon G, Younus M, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **18**, 3149 (1980)
4. Kratochvil P, Straková D, Stejskal J, Tuzar Z, *Macromolecules*, **16**, 1136 (1983)
5. Olaj O, Schnöll-Bitai I, *Monatshfte für Chemie*, **130**, 731 (1999)
6. Kamachi M, Fujii M, Ninomiya S, Katsuki S, Nozakura S, *J. Polym. Sci.*, **20**, 1489 (1982)