

Modificación Química de Copolímeros Estireno–Butadieno

V.L. Lassalle¹, M.D. Failla¹, E.M. Vallés¹
C. Cepeda², J.M. Martín Martínez²

¹PLAPIQUI, UNS/CONICET, C.C 717 - (8000) Bahía Blanca, ARGENTINA

²Laboratorio de Adhesión y Adhesivos – Universidad de Alicante – 03080 Alicante, ESPAÑA

La modificación química de polímeros en procesos posteriores a los de su polimerización es de gran interés tanto desde el punto de vista tecnológico como académico ⁽¹⁾. Esto permite generar una gran variedad de nuevos materiales con mejoras en algunas propiedades que los hacen potencialmente útiles para aplicaciones específicas. Uno de los procesos de modificación más utilizados es el de funcionalización que consiste en el injerto de monómeros que tienen determinados grupos polares a las cadenas moleculares de un polímero. Los monómeros preferidos para este fin son aquellos que poseen la habilidad de reaccionar con el polímero, particularmente bajo las condiciones del mecanismo radicalario. El anhídrido maléico (MA) ha sido uno de los reactivos mas utilizados para la modificación de polímeros. La información que existe en la literatura sobre su injerto a distintos materiales es abundante ^(1,2,3).

En este trabajo se explora la posibilidad de funcionalizar copolímeros estireno-butadieno-estireno (SBS) con anhídrido maléico (MA) y ácido N-carbamil maleámico (ACM), con el propósito de mejorar sus propiedades de adhesión con pegamentos poliuretánicos ^(5,6). El método de funcionalización se basa en la utilización de un peróxido orgánico capaz de generar oxi-radicales por descomposición térmica. Estos radicales atacan al polímero e inician diversas reacciones que conducen al injerto de los compuestos funcionalizantes ⁽¹⁻⁴⁾. En este estudio se evalúan los efectos del tipo de peróxido y su concentración, y el efecto de la concentración de los agentes funcionalizantes sobre la eficiencia del injerto. La misma es caracterizada a partir de la evaluación de la estructura química y de las propiedades de adhesión del SBS modificado. La concentración de AM y ACM se varió entre 1 y 6% p/p. Los peróxidos empleados son el 2,5 dimetil 2,5 diterbutil peroxi hexano (DBPH) y el peróxido de benzoilo (BPO) usando concentraciones entre 0.025 a 0.05% p/p.

Se prepararon mezclas homogéneas de los componentes usando una mezcladora Brabender Plastograph. La reacción de modificación se realizó moldeando la mezcla reactiva en forma de láminas por acción de presión usando una prensa hidráulica termostastizada. La temperatura de moldeo fue estabilizada a 120°C cuando se utilizo BPO y a 190°C cuando el peróxido empleado fue el DBPH.

La caracterización se llevó a cabo a través de las técnicas de espectrometría IR, de ángulo de contacto y de fuerza de pelado en T. Se utilizó espectrometría de IR trabajando con la técnica de refractancia total atenuada (ATR). La verificación del injerto de los monómeros se realizó sobre muestras limpias, libres de productos secundarios de reacción, siguiendo la evolución de las bandas de absorción características de los grupos funcionales que poseen. En los espectros correspondientes al material modificado presentados en las figuras 1 y 2, es notable una banda de absorción alrededor de 1710 cm⁻¹ que está asociada a la presencia de grupos carbonilo (C=O) de ácido que no se encuentra presente en el material original. Esta situación fue observada cuando el SBS

se modificó con ambos iniciadores (DBPH y BPO) y distintas concentraciones de MA y de ACM. Estos resultados evidencian que una fracción del MA y ACM se han injertado al SBS.

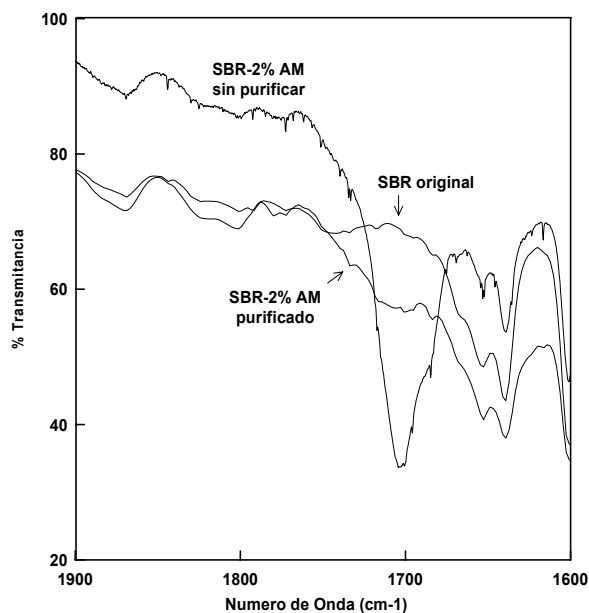


Figura 1. Espectros de FTIR-ATR de SBS modificado con 2% de AM y 0.05% de DPBH

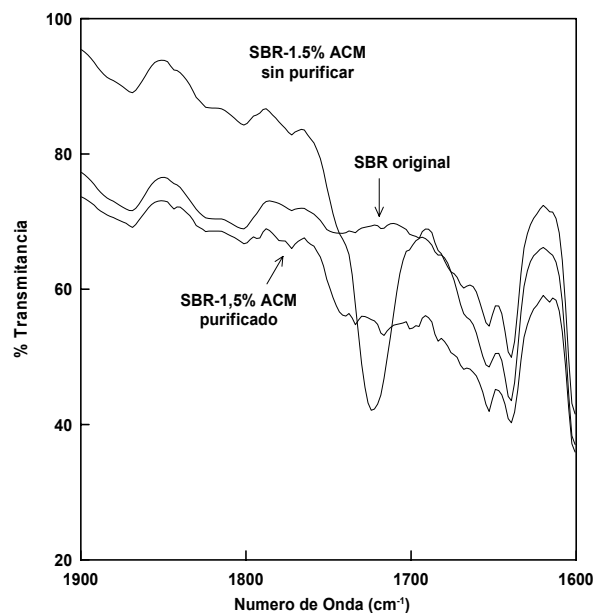


Figura 2. Espectros de FTIR-ATR de SBS modificado con 1.5% de ACM y 0.050% de DPBH

Para caracterizar la superficie de los materiales en términos de la energía superficial se utilizó la técnica de ángulo de contacto, la cual se estimó siguiendo la aproximación de Owens y Wend⁽⁸⁾. Se observaron incrementos en la energía superficial de los cauchos modificados respecto del SBS original. También se realizaron test de adhesión por ensayo de pelado en T, con el objeto de evaluar las diferentes propiedades de adhesión de los SBS modificados respecto del material puro. Se pudo observar un aumento de la fuerza de pelado de los cauchos modificados respecto de los copolímeros SBS originales. Los resultados muestran que, cuando se usa una concentración de 4% de MA, la fuerza de pelado se triplica respecto de la correspondiente al material original. El mismo cambio en la fuerza de pelado se apreció cuando el SBS se modificó con 1.5% de ACM.

Referencias

1. M. Xanthos, *Reactive Extrusion: Principle and Practice*, New Jersey, Hoboken, 1992
2. Trivedi and Culbertson, *Maleic Anhydride*, Plenum Press, New York, 1982, p 459
3. Zeitlin, R.J, *U.S Patent 3.267.193*, Allied Chemical (1966)
4. Saito, D, Asashi, n, I. Yamori and T. Ibaragui, *U.S Patent 4,492,414*, 1981.
5. A. Sanchez Solis, M.R Estrada, J Cruz, and O. Manero. *Pol. Eng. Science*, 2000, **40** (5) : 1216-25
6. A. Sanchez Solis, M.R Estrada, O. Manero and F. Calderas, *Polymer*, **42** (2001) 7335-7342
7. N.P Gergen A. Lutz and T. Gelles, *U.S Patent 4,578,429*, Shell Oil, 1986.
8. D.K. Owens, R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).