

## SP-I-5

### SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE INJERTO DE ESTIRENO Y DE MONÓMEROS ACRÍLICOS SOBRE POLIBUTADIENO.

Yesid Del Valle, Luis Rivas y Haydée Oliva\*

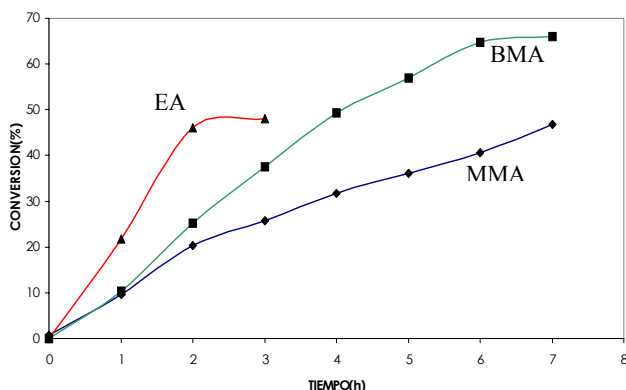
Escuela de Ing. Química, Univ. del Zulia, Apdo. 15086, Maracaibo, Venezuela,  
fax: 0058-261-759-8100, e-mail: [haydeool@mail.luz.ve](mailto:haydeool@mail.luz.ve)

En la actualidad, existe un gran interés por los agentes compatibilizantes en polimezclas. Una alternativa importante, son los copolímeros de injerto, con los cuales podrían producirse materiales con morfologías similares a las obtenidas con el uso de copolímeros de bloque.

En el presente trabajo se estudió la copolimerización en solución, isotérmica y por radicales libres de estireno y de monómeros acrílicos en presencia de polibutadieno (PB), usando terbutilperoxoato (TBPO) como iniciador. Los monómeros acrílicos estudiados fueron: metilmetacrilato (MMA), etilacrilato (EA) y n-butil metacrilato (BMA). Inicialmente, se llevaron a cabo las polimerizaciones, adicionando el estireno y el monómero acrílico al principio de la reacción. No obstante, mediante este procedimiento no se injertó el monómero acrílico al polibutadieno, e incluso se inhibió la incorporación del estireno al copolímero de injerto. Por esta razón, se llevaron a cabo pruebas preliminares con los monómeros acrílicos y el caucho para iniciar la polimerización solo en presencia de estos componentes y establecer el punto de adición del estireno, una vez incorporado el acrílico al polibutadieno. Asimismo, se investigaron dos niveles de concentración para cada monómero acrílico con el propósito de estudiar el efecto sobre la velocidad de reacción y el índice de injerto. Se realizaron “terpolimerizaciones” adicionando el estireno, como segundo comonomero, a los copolímeros elastoméricos obtenidos.

Para todas las reacciones, se determinó gravimétricamente la evolución de la conversión global. Se compararon los resultados obtenidos mediante el análisis de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  para los copolímeros y terpolímeros elastoméricos con el % de injerto y la composición global, arrojados por gravimetría.

Los monómeros MMA y BMA fueron menos reactivos que el EA. Esta diferencia en reactividades es producto de la conjugación de efectos estéricos y de resonancia. La presencia del metilo en el carbono alfa, da lugar a impedimentos estéricos en el BMA y en el MMA. Asimismo, este sustituyente aumenta la estabilización por resonancia de estos monómeros, disminuyendo su reactividad en comparación con los acrilatos (ver Fig. 1).



**Fig 1.** Evolución de la conversión en la polimerización de varios monómeros acrílicos sobre PB

La longitud del sustituyente alquílico influyó sobre la evolución de la conversión de los monómeros metacrílicos. El mayor volumen libre asociado con el poli-(BMA) produjo un efecto plastificante requiriéndose una mayor conversión para restringir la movilidad de estos polirradicales en relación con el MMA.

La tendencia observada en cuanto a la evolución del copolímero de injerto fue similar en todos los casos. Al principio de la reacción,

creció la eficiencia de injerto. En la medida en que avanza la polimerización, se observó un decaimiento en la velocidad de copolimerización, producto del posible impedimento estérico que ocasionarían las ramas injertadas sobre la cadena de PB dificultando la generación de nuevos sitios de injerto.

En la Tabla 1 se muestran, a diferentes conversiones, las composiciones de los copolímeros de injerto obtenidas a partir de la relación de señales de los carbonos metilénicos en los espectros  $^{13}\text{C}$  en cada caso. En general, se observa un comportamiento semejante al descrito anteriormente con aumento progresivo del porcentaje de monómero incorporado al copolímero y una tendencia a la estabilización de la composición a partir de una determinada conversión.

**Tabla 1.** Composición de los copolímeros de injerto @ 2.3 M en monómero

Monómero	% X	% PB	% Mon.
MMA	9.59	76.41	23.59
BMA	10.28	40.81	59.19
	25.18	22.33	77.67
	49.31	23.95	76.05
EA	21.71	13.00	87.00
	46.11	13.30	86.73
	48.15	11.79	87.21

Los resultados de la Tabla 2, apuntan hacia la incorporación creciente de unidades metacrílicas y estirénicas con la evolución de la reacción. Para el BMA si bien el terpolímero es más rico en este monómero, parece existir una conversión a la cual cesa o disminuye la inclusión de estas unidades.

**Tabla 2.** Composición de “terpolímeros”

BMA-PB-S	% X	%PB	% Mon. Acrílico	% Estireno
	3.21	52.48	25.41	22.11
BMA/S	8.85	31.32	43.20	25.48
0.65	16.27	29.22	41.15	29.63
BMA/S	11.20	36.93	38.86	24.21
0.33	15.69	18.81	50.30	30.88
	19.19	6.31	46.30	47.28

La presencia de las señales correspondientes a las unidades monoméricas (BMA y S) y a la cadena de polibutadieno, a ambas relaciones molares en las síntesis, evidencia la posibilidad de formación de “terpolímeros de injerto” indicando que el procedimiento de adicionar el estireno, luego de haber asegurado la injerencia del BMA, aumenta las posibilidades de adición del estireno al copolímero de injerto y disminuye la tendencia a la formación de copolímero libre observada por Chirinos y col.<sup>1</sup>, al adicionar los tres componentes desde el inicio de la reacción.

#### Agradecimientos

A la Univ. del Zulia, al CONDES-LUZ por el soporte económico, a ESTIZULIA e INTEQUIM por el suministro de los reactivos.

1. M. Chirinos, Dominzain N. Tesis de Grado. Universidad del Zulia (1999)