

Grafting of styrene and acrylic monomers onto polybutadiene

Yesid Del Valle¹, Luis Rivas¹, Bernardo Méndez² y Haydee Oliva¹

¹Laboratorio de Polímeros y Reacciones, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela. E-mail: holiva@luz.edu.ve. ²Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Abstract

Isothermal free radical copolymerization of acrylic monomers and styrene in the presence of polybutadiene (PB), in solution, using tert-butylperoxoate (TBPO) as initiator were investigated. The acrylic monomers used were: methyl methacrylate (MMA), ethyl acrylate (EA) and n-butyl methacrylate (BMA). Preliminary tests with acrylic monomers and rubber were carried out to establish the time of styrene addition. Also, two levels of concentration for each acrylic monomer were investigated in order to study its effect on the reaction rate and the grafting efficiency. "Terpolymerizations" were made adding styrene to obtained elastomeric copolymers. For all the reactions, the evolution of the global conversion was determined gravimetrically. These results were compared with those obtained by ¹³C NMR spectra for copolymers and elastomeric terpolymers. The order of the monomer reactivities in the polymerization in the presence of polybutadiene was: MMA > BMA > EA. A composition between 50 and 60% in the poly (butadiene-g- acrylic monomer) copolymer was established like point for addition of styrene. The influence of the polybutadiene like a delaying agent of the reaction of acrylic monomers was verified. The terpolymerizations reaction rates with different relations acrylic monomer/styrene showed a linear behavior, similar to the styrene one, independently of acrylic monomer and of feed comonomers relationship used. The ¹³C NMR spectra of the terpolymerizations samples with BMA displayed the signals corresponding to each monomer, indicating that is possible the formation of the terpolymer.

Key words: Polybutadiene, copolymerization, grafting efficiency.

Injerto de estireno y de monómeros acrílicos sobre polibutadieno

Resumen

En este trabajo se estudió la copolimerización en solución, isotérmica y por radicales libres de estireno y monómeros acrílicos en presencia de polibutadieno (PB), usando terbutilperoxoato (TBPO) como iniciador. Los monómeros acrílicos estudiados fueron: metacrilato de metilo (MMA), acrilato de etilo (EA) y metacrilato de n-butilo (BMA). Se llevaron a cabo pruebas preliminares con los monómeros acrílicos y el caucho, para establecer el momento de adición del estireno. 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 ¹³C para los copolímeros y terpolímeros elastoméricos con el porcentaje de injerto y la composición global, arrojados por gravimetría. Se encontró el siguiente orden de reactividades en la polimerización en presencia de polibutadieno: MMA > BMA > EA, verificándose la acción del polibutadieno como un agente retardador de la reacción de los monómeros acrílicos. Se estableció como punto de adición del estireno una composición del poli(butadieno-g-monómero acrílico) con una fracción de 1 monómero

acrílico incorporado entre 50 y 60%. La velocidad de reacción de las terpolimerizaciones a diferentes relaciones monómero acrílico/estireno, presentó un comportamiento lineal y similar al del estireno, independientemente del monómero acrílico y de la relación de alimentación. Los espectros de ^{13}C RMN de las muestras con BMA presentaron las señales correspondientes a cada monómero adicionado indicando la posibilidad de formación del terpolímero.

Palabras clave: Copolimerización, polibutadieno, eficiencia de injerto.

Introducción

En la actualidad, existe un gran interés por los copolímeros de bloque (di y tribloque) debido a las aplicaciones potenciales como agentes compatibilizantes en polimezclas y a las interesantes morfologías que se desarrollan por la separación en microfases de estos copolímeros. Sin embargo, las limitaciones inherentes a las polimerizaciones aniónicas, dificultan y encarecen su síntesis a nivel industrial. Una alternativa interesante son los copolímeros de injerto los cuales pueden obtenerse por mecanismos más fáciles de controlar y menos costosos.

En el poliestireno de alto impacto (PESAI) se tiene la aplicación comercial más importante de los copolímeros de injerto donde el poli(B-g-S) actúa como agente compatibilizante entre la matriz vítrea formada por homopolímero de estireno y las partículas de caucho dispersas [1]. Además, si se incorpora un monómero acrílico (polar) a este material mejoran la resistencia mecánica y la resistencia química a ácidos, solventes y grasas; propiedades requeridas en productos de gran aplicación tales como recubrimientos internos de neveras, envases para alimentos y otros.

Keskkula y col. [2] adicionaron partículas de látex de polibutadieno injertado con MMA (MMA-g de 0.1 a 0.2 μm) a matrices poliméricas frágiles como el PS, PESAI y el ABS, encontrando un incremento en la tenacidad de las mismas. Además, el látex actuó como agente compatibilizante en mezclas de PESAI y ABS, mejorando la ductilidad respecto a la de cada material por separado.

Huang y Sundberg [3] mediante una serie de síntesis de copolímeros de injerto con monómeros vinílicos (estireno, metacrilato de bencilo y acrilato de bencilo) sobre *cis*-polibutadieno concluyeron que el peróxido de benzoilo (BPO) es un iniciador más efectivo que el AIBN para la copolimerización por injerto del estireno y del metacrilato de bencilo, pero que ambos iniciado-

res son igualmente eficientes para el acrilato de bencilo. Además, reportaron formación de los sitios de injerto debido al ataque de los radicales del iniciador BPO sobre la cadena principal, vía extracción del hidrógeno alílico, para los monómeros de estireno y metacrílico, alcanzándose eficiencias de injerto significativas. El porcentaje de monómero injertado resultó dependiente de las concentraciones relativas del monómero y del elastómero pero no de la concentración de iniciador.

En el caso del monómero acrílico, se encontró que los sitios de injerto se generan por el ataque de los radicales poliméricos al doble enlace en la cadena principal (y no al ataque de los radicales primarios), siendo la eficiencia de injerto función de las concentraciones de iniciador y del polímero de cadena principal, pero no de la concentración de monómero.

Jian y Wilkie [4] examinaron la reacción de MMA con copolímero tribloque SBS (estireno-butadieno-estireno) en presencia de BPO o AIBN como iniciadores, disolviendo estos últimos en dos tipos de solvente THF y CHCl_3 . La combinación de BPO en cloroformo dio lugar a una alta eficiencia de injerto, indicando la existencia de un efecto significativo del solvente en la polimerización.

Más recientemente, Chirinos y Dominzain [5] llevaron a cabo la polimerización en solución (con tolueno como solvente), isotérmica y por radicales libres del estireno en presencia de polibutadieno y diferentes monómeros acrílicos, adicionando tales monómeros al principio de la reacción. Observaron que la presencia de un monómero acrílico al inicio de las síntesis, inhibe el injerto de estireno en la cadena de caucho y dirige la reacción hacia la formación de copolímero libre estireno-monómero acrílico.

En este trabajo, se estudió la copolimerización vía radicales libres de estireno y de varios monómeros acrílicos en presencia de polibutadieno, determinando cómo afecta el orden de adi-

ción y la concentración de los comonómeros, variables como: la velocidad de reacción, el índice de injerto y la composición del copolímero obtenido.

Parte Experimental

Materiales

Los solventes empleados (grado reactivo), el polibutadieno (médium *cis* provisto por Bayer) y el *ter*-butil peroxoato (Luperox 26, ELF-ATO Chem) utilizado como iniciador se usaron sin purificación previa, mientras que los monómeros se destilaron al vacío, a diferentes temperaturas. El destilado se colectó en un schlenk y se almacenó en atmósfera de argón a baja temperatura.

Síntesis de copolímeros

En experimentos previos realizados por Chirinos y col. [5], en los cuales se adicionaron simultáneamente el estireno y los monómeros acrílicos, el porcentaje de injerto encontrado fue muy bajo, incluso inferior al determinado cuando las reacciones se hicieron en ausencia de los monómeros acrílicos. Por tal motivo, se realizaron 2 series de experimentos, la primera consistió en la polimerización de monómeros acrílicos en presencia de PB (Experimentos 1 a 5) y en la segunda serie, además de los monómeros acrílicos, se adicionó estireno (Experimentos 6 a 8). En la Tabla 1

se presenta el diseño experimental. La primera serie se efectuó con la finalidad de seleccionar el momento adecuado para la adición del estireno, teniendo como criterio la conversión a la cual se determinara una incorporación significativa del monómero acrílico al copolímero de injerto.

Todas la polimerizaciones se realizaron a 70°C en presencia de polibutadieno (6,844 g/L), utilizando tolueno como solvente y *ter*butilperoxoato (0,00925 M) como iniciador. La preparación de las soluciones se efectuaron, como sigue:

a) El polibutadieno (3,422 g) se adicionó en pequeños trozos a un balón aforado (500 mL de capacidad) con 150 mL de tolueno en su interior. Se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente y en ausencia de luz.

b) Dependiendo del experimento (Tabla 1), el procedimiento tuvo variaciones. Para los experimentos 1 a 5, se adicionaron el monómero acrílico (en cantidad según la concentración correspondiente) y el iniciador (1,000 g) al balón conteniendo la solución de polibutadieno, enrasando con tolueno y agitando hasta homogeneizar. Posteriormente, se transvasó esta solución a un balón de tres bocas donde transcurrió la polimerización isotérmicamente a 70°C (+/- 1°C) por 8 horas.

Los experimentos 6 a 8 se realizaron agregando un monómero adicional, el estireno (152,460 g). El momento de adición de este monó-

Tabla 1
Concentraciones de los monómeros acrílicos y de estireno usadas en cada experimento

Serie	Exp. N°	Monómero Acrílico	Alimentación		
			Concentración Monómero Acrílico	Concentración Estireno	Relación Mon. Acril./estireno
Serie 1	1	MMA	2,3 M	–	
	2	BMA	2,3 M	–	
	3	EA	2,3 M	–	
	4	MMA	1,95 M	–	
	5	BMA	1,95 M	–	
Serie 2	6	MMA	2,3 M	2,79 M	0,53
	7	BMA	2,3 M	2,47 M	0,65
	8	BMA	1,95 M	3,15 M	0,33

mero dependió de la conversión a la cual se encontró una masa significativa de monómero acrílico injertado, en la copolimerización polibutadieno-monómero acrílico, realizada previamente. Durante estas síntesis fue necesario trabajar en igualdad de condiciones respecto a las copolimerizaciones, con la finalidad de garantizar la reproducibilidad de los valores del índice de injerto en el punto de adición. Al igual que en el caso anterior, la reacción se llevó a cabo durante un período de 8 horas en un balón de vidrio de tres bocas, en atmósfera inerte, temperatura (70°C) y agitación (<100 rpm) constantes.

La toma de muestras se realizó a intervalos de una hora durante 8 horas. En todos los casos, el polímero se separó por precipitación con un no solvente al cual se adicionó hidroquinona y se enfrió con nitrógeno líquido antes de verter la muestra para detener la reacción de polimerización. El no solvente o agente precipitante se seleccionó de acuerdo con la composición del mismo (Tabla 2). Posteriormente, el sólido se secó bajo vacío hasta peso constante.

Caracterización

Se utilizó metil-etil cetona como solvente extractor con la finalidad de separar de la mezcla el homopolímero o el copolímero libre, según el caso, del copolímero de injerto.

El procedimiento seguido para cada muestra por triplicado, se describe a continuación: a) Se agregaron 10 mL de metil-etil cetona a 0,30 g de muestra en un tubo de centrifuga previamente pesado. b) La dispersión se sometió a agitación durante 12 h a temperatura ambiente (25°C) y en ausencia de luz, separándose después en dos fracciones (una soluble y otra insoluble) por centrifugación a 6000 r.p.m. durante dos horas. c) Luego de extraer cuidadosamente la fracción soluble, se precipitó el homo- o copolímero libre con el agente seleccionado (Tabla 2). d) Se repitió dos veces el ciclo de disolución /agitación /centrifugación e) La fracción insoluble final (correspondiente al copolímero de injerto) se secó bajo vacío a temperatura ambiente hasta peso constante. f) Por último, se determinó la eficiencia global de injerto de los monómeros sobre el polibutadieno.

La determinación de la composición de los copolímeros de injerto obtenidos se llevó a cabo mediante RMN ¹³C. El equipo utilizado fue un

espectrómetro JEOL Eclipse 270, usando como solvente cloroformo deuterado y tetrametil silano como estándar interno.

Resultados y Discusión

Se observó un efecto retardante del caucho sobre la velocidad de reacción de los monómeros metacrílicos en comparación con las respectivas homopolimerizaciones. Igual que en el caso del estireno, este comportamiento respondería a la interacción de dos factores: el consumo de una fracción de los radicales primarios generados por el iniciador en la formación de sitios de injerto y a la menor reactividad del radical alílico del PB con relación a los radicales de los monómeros metacrílicos [7].

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 [1]. 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 (Figura 1).

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 3 se muestran las composiciones de los copolímeros de injerto a diferentes conversiones, obtenidas a partir de la relación de señales de los carbonos metilénicos en los espectros ¹³C RMN, en cada caso. En general, se observa un comportamiento semejante al descrito anteriormente con aumento progresivo del porcentaje de

Tabla 2
No solventes utilizados en la separación por precipitación de los polímeros

Reactantes	Posibles productos de reacción	No solvente [6]
MMA/PB	PMMA PB PB-g-MMA	Etanol
BMA/PB	PBMA PB PB-g-BMA	Metanol
EA/PB	PEA PB PB-g-MMA	Alcohol Amilico
MMA/PB/S	PMMA PS PB MMA-S PB-g-MMA PB-g-S PB-g-(MMA-S)	Etanol
BMA/PB/S	PBMA PS PB BMA-S PB-g-BMA PB-g-S PB-g-(MMA-S)	Metanol

monómero incorporado al copolímero y una tendencia a la estabilización de la composición a partir de una determinada conversión.

En el caso de las "terpolimerizaciones" se detectó la presencia de unidades estirénicas al examinar la región de los carbonos aromáticos (125-128 ppm), así como también del BMA a través de las señales de los $(C)_{\alpha(S)}$ y el $(C)_{\alpha(BMA)}$. Las señales del PB en las configuraciones *cis* y *trans* se presentaron intensas, no así los carbonos de las unidades vinílicas del PB.

Análisis mediante "Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT)"

Mediante estos experimentos, es posible diferenciar los carbonos CH y CH₃ de los carbonos metilénicos. Los átomos de carbono cuaternarios no producen señal alguna mediante esta técnica, aunque pueden identificarse sin dudas por comparación con el espectro de ¹³C RMN convencional, una vez asignados los correspondientes metilos, metilenos y metinos. Los grupos

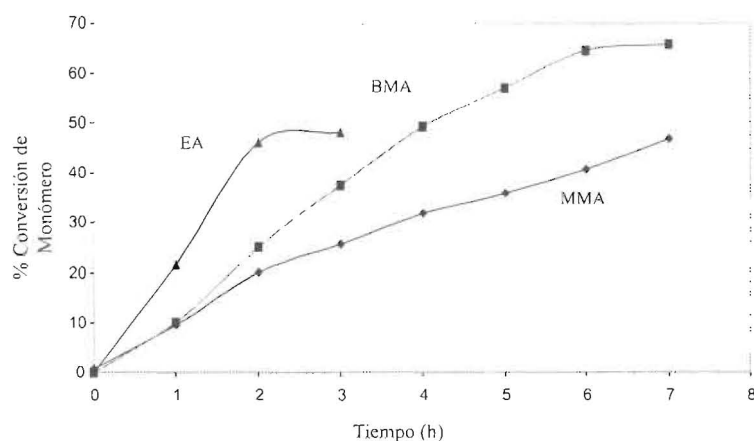


Figura 1. Evolución de la conversión en la polimerización de varios monómeros acrílicos sobre PB (Exps. 1-3).

Tabla 3
Composición de los copolímeros de injerto a diferentes conversiones de monómero (Exps. 1-3), [Monómero]= 2,3 M

Monómero	Conversión (%)	% PB	% Monómero Acrílico
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

CH y CH₃ muestran una variación de amplitud o desplazamientos químicos característicos con picos hacia arriba, mientras que los CH₂ muestran desplazamientos químicos con picos hacia abajo, si bien el posicionamiento de los picos respecto al eje es arbitrario. En este trabajo se aplicó este procedimiento con la finalidad de detectar los CH que caracterizarían los sitios de injerto (Figura 2).

Además de las señales indicadas, se observaron las correspondientes a restos de metil etil cetona (MEK), por ejemplo a 7,8573 ppm. El desplazamiento a 21,1957 ppm correspondería al grupo metilo (CH₃) de la configuración isotáctica del poli(metacrilato de metilo). No fue posible detectar a través de esta técnica los CH correspondientes a los sitios de injerto (Figura 3).

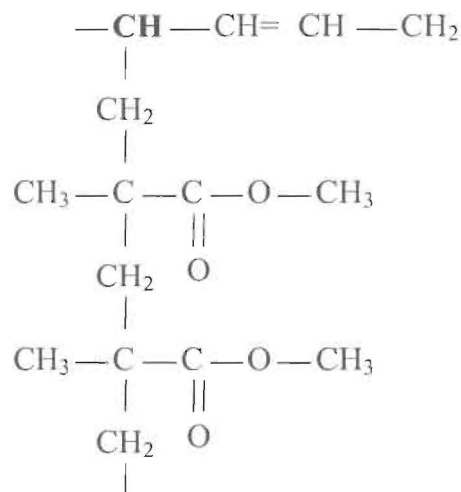


Figura 2. Representación esquemática del copolímero de injerto MMA-PB.

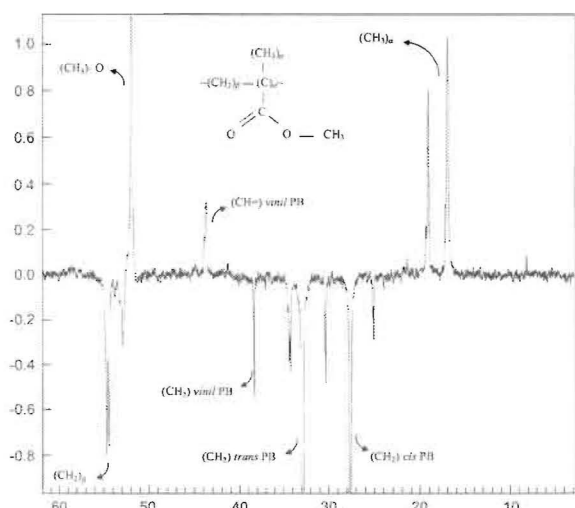


Figura 3. Espectro DEPT para la fracción insoluble extraída de la copolimerización PB-MMA (Exp. 1) a una conversión de 9,54%.

Para el cálculo de las composiciones de los "terpolímeros" se hicieron las siguientes consideraciones:

- Para el PB se tomaron como referencia los carbonos
 CH_2 *trans* a 32,78 ppm
 CH_2 *cis* a 27,48 ppm
- Para el estireno se integraron las señales en la región de 44 a 46 ppm en la cual aparecerían tanto el CH_2 del PS, como el carbono cuaternario del BMA. No obstante, a bajas concentraciones del BMA la contribución de esta señal es poca y podría despreciarse frente a la contribución del metileno estirénico.

En caso contrario, debería aplicarse una corrección que considere la contribución del carbono cuaternario, lo cual resulta complicado debido a que la integral de este tipo de carbonos se ve afectada por los largos tiempos de relajación, entre otros factores.

La Figura 4 muestra un espectro ^{13}C RMN típico para una muestra de terpolímero con ramas de BMA y de estireno sobre PB.

Los resultados de la Tabla 4, 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 mo-

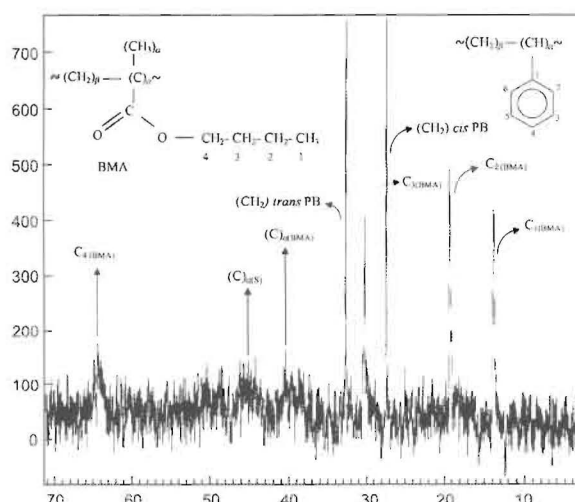


Figura 4. Espectro de RMN ^{13}C para la terpolimerización BMA-PB-S a una relación molar BMA/S= 0,65 (Exp. 7).

número, parece existir una conversión a la cual cesa o disminuye la inclusión de estas unidades.

Conclusiones

La presencia de las señales correspondientes a la cadena de polibutadieno y a las unidades metacrílicas y estirénicas a las dos relaciones molares BMA/S estudiadas, evidencia la posibilidad de formación de "terpolímeros de injerto" indicando que el procedimiento de adicionar el estireno luego de haber asegurado la inserción del BMA, aumenta las posibilidades de adición del estireno al copolímero de injerto y disminuye la tendencia a la formación de copolímero libre observada al adicionar el caucho, el estireno y el monómero acrílico desde el inicio de la reacción.

En próximos trabajos, se verificará la separación de homo- y copolímeros por cromatografía de capa fina (TLC).

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo. A Estizulia e Intequim por el suministro de los monómeros.

Tabla 4

Composición de "terpolímeros" basados en polibutadieno, estireno y metacrilato de n-butilo

BMA-PB-S Relación de monómeros en la alimentación	% Global de monómero convertido	Composición del copolímero de injerto %		
		% PB	% BMA	% Estireno
BMA/S 0,65	3,21	52,48	25,41	22,11
	8,85	31,32	43,20	25,48
	16,27	29,22	41,15	29,63
BMA/S 0,33	11,20	36,93	38,86	24,21
	15,69	18,81	50,30	30,88
	19,19	6,31	46,30	47,28

Referencias Bibliográficas

1. Odian, G.: "Principles of Polymerization". John Wiley & Sons, 2nd Edition, Cap. 6, 1981.
2. Keskkula, H., Paul, D.R., McCreedy, K.M., Henton, D.E.: "Methyl methacrylate grafted rubbers as impact modifiers for styrenic polymers". *Polymer*, Vol. 28, 2063-2068, 1987.
3. Huang, N.J. y Sundberg, D.: "Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization III. Grafting of styrene, acrylate and methacrylate monomers onto cis-polybutadiene using benzoyl peroxide in solution polymerization". *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem.* Vol. 33, 2571-2585, 1995.
4. Jian, D. y Wilkie, C.: "Chemical initiation of graft copolymerization of methyl methacrylate onto styrene-butadiene block copolymer". *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.* Vol. 35, 965-973, 1997.
5. Chirinos M. y Dominzain, N.: "Copolimerización en Solución de Estireno y Polibutadieno en Presencia de Monómeros Acrílicos". Tesis de Grado. LUZ, 1999.
6. Brandrup, J. y Immergut, E.M.: "Polymer Handbook". John Wiley & Sons, 2nd. Edition. New York. 1975.
7. Brydon A., Burnett G., Cameron J.: "Free-Radical Grafting of Monomers to Polydienes. I. Effect of Reaction Conditions on Grafting of Styrene to Polybutadiene". *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, Vol. 11, 3255-3269, 1973.

Recibido el 17 de Junio de 2003

En forma revisada el el 15 de Junio de 2004