

COEFICIENTE DE REPARTO DEL TERBUTILPEROCTOATO
Y DEL ESTIRENO EN LA SÍNTESIS DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO

Nancy García ⁽¹⁾, Gregorio Meira ⁽²⁾ y Haydée Oliva ^{(1)*}

⁽¹⁾ Escuela de Ing. Química, Univ. del Zulia, Apdo. 15086, Maracaibo, Venezuela,
fax: 0058-261-759-8100, e-mail: *haydeeol@mail.luz.ve*

⁽²⁾ INTEC (CONICET y Univ. Nac. del Litoral), Güemes 3450, Santa Fe (3000), Argentina,
fax: 0054-342-455-0944, e-mail: *gmeira@ceride.gov.ar*

En sistemas de polimerización heterogéneos, como el que resulta en la polimerización de estireno en presencia de polibutadieno en la síntesis del poliestireno de alto impacto, es importante cuantificar la concentración de las especies reaccionantes en las fases (iniciador y monómero), dado que la velocidad global de reacción es la suma de las velocidades de polimerización en cada fase.

El objetivo de este trabajo es estudiar como se distribuyen un iniciador típicamente utilizado en la síntesis de poliestireno de alto impacto a escala industrial, el terbutilperoctoato (TBPO) y el monómero estireno, entre las fases separadas a partir de mezclas de polibutadieno /estireno/ poliestireno, simulando conversiones de estireno entre el 9 y el 20 % y a una concentración constante de polibutadieno de 6 %p/p. Se analizaron los efectos de la conversión, de la concentración de iniciador y del peso molecular del poliestireno, sobre el reparto del peróxido y del monómero. Las concentraciones de iniciador investigadas fueron 2.5 y 5 g de TBPO/litro de mezcla.

Los coeficientes de reparto del iniciador se determinaron a través de mediciones de la concentración del terbutilperoctoato en cada fase por espectroscopia infrarroja (FTIR), tomando como referencia, la señal a 1770 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento C=O del acil peróxido. Las determinaciones correspondientes al estireno, se llevaron a cabo gravimétricamente.

Para efectos de comparación se realizaron determinaciones agitando las mezclas por 24 h, para favorecer la transferencia entre las fases y por 1 h., condiciones mas semejantes a lo que ocurre realmente en los reactores industriales.

En las Figuras 1 y 2, se muestran los resultados de los coeficientes de partición obtenidos, tanto para el iniciador ($K_I = [I]_{\text{fase PB}} / [I]_{\text{fase PS}}$), como para el estireno ($K_M = [M]_{\text{fase PB}} / [M]_{\text{fase PS}}$).

Al aumentar la concentración de iniciador de 2.5 a 5 gr/l los coeficientes de reparto no experimentaron una variación apreciable y sus valores fueron numéricamente inferiores que la unidad lo cual indica la preferencia del iniciador por concentrarse en la fase rica en poliestireno. Estos resultados son semejantes a los reportados por Ludwico y col.¹, a pesar de las diferencias estructurales existentes entre el peroxido de benzoilo y el terbutilperoctoato. Este autor encontró valores de K_I que cambiaron en apenas un 3% al duplicar la concentración del peroxido. En general, se esperaría poca variación en K_I , debido a la naturaleza orgánica y poco polar que caracteriza a ambas fases incompatibles en este tipo de emulsión denominada por algunos autores² de “aceite en aceite”. El iniciador posee una cola alifática no polar unida al grupo carboxilo levemente polar, razón por la cual no existe una fuerza motriz que justifique una difusión preferencial importante del iniciador a alguna de las fases. No obstante, los valores obtenidos de K_I apuntan hacia una leve afinidad del iniciador por la fase vítrea.

La variación en el peso molecular del poliestireno no inhibió la difusión del iniciador entre las fases para las pruebas preparadas a bajas conversiones (9 y 13%), tal como se observa en la Figura 1. La facilidad de transporte en el medio debido a la baja viscosidad y a una relación área / volumen alta en las pruebas al 9 % hizo independiente la transferencia del iniciador de la masa molecular del polímero, los valores de K_I se mantuvieron prácticamente invariables antes y después del punto equivalente a la inversión de fases.

A partir del 13 %, las pruebas preparadas con poliestireno de peso molecular alto presentan coeficientes de partición mayores que las soluciones con poliestireno de bajo peso molecular cuando se agitaron las mezclas por 1 h. El paso del TBPO a través de las fases se hace más difícil a la zona vítrea en las soluciones de alto peso molecular debido a que la combinación de efectos de la conversión y del peso molecular, provoca un ascenso considerable en la viscosidad respecto a las soluciones preparadas con poliestireno de bajo peso molecular. Si bien la variación en el reparto del iniciador con el peso molecular disminuyó sensiblemente con el tiempo de agitación de la mezcla, la tendencia general del comportamiento en cuanto a la conversión, se mantuvo.

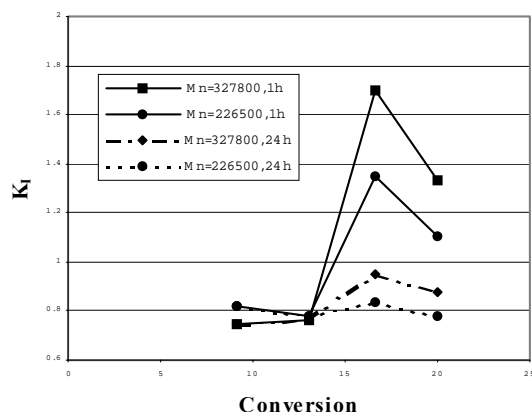


Fig. 1. Efecto del Mn sobre K_I a diferentes tiempos de agitación de las mezclas, $[I]= 5\text{g/l}$.

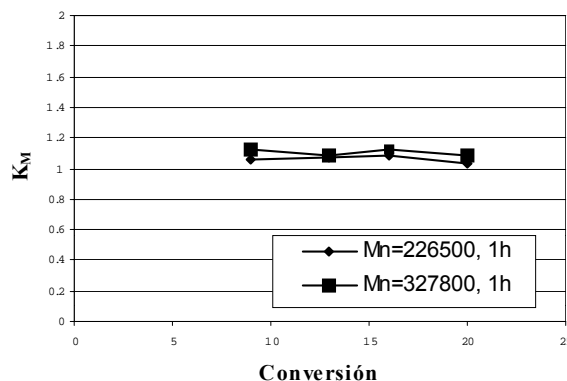


Fig. 2. Efecto de Mn sobre K_M

El coeficiente de reparto del estireno determinado experimentalmente a partir de las fases simuladas, fue prácticamente constante con la conversión en el intervalo estudiado ($X= 9$ a 20%) (Figura 2) y sus valores fueron todos mayores que la unidad, lo cual sugiere una preferencia del monómero por la fase gomosa. Estos resultados son similares a los presentados por Ludwico y col.¹ quien reportó coeficientes que incrementaron levemente con la conversión y que también fueron superiores a uno.

Los coeficientes obtenidos indican la tendencia del monómero por permanecer en la fase gomosa antes y después de la inversión de fases con poca difusión hacia el poliestireno independientemente de la cantidad de polímero presente por masa de estireno. Las razones para este comportamiento del monómero son poco conocidas hasta el momento, en algunos casos se asocia con un posible impedimento estérico del poliestireno que desfavorece el transporte del monómero hacia la fase vítrea, aunado al aumento que experimenta la viscosidad en esta fase con el progreso de la reacción.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Universidad del Zulia, al CONDES-LUZ y al INTEC por el financiamiento de este trabajo y al convenio CONICET(Argentina) –FONACIT(Venezuela).

1. Ludwico, A. y Rosen L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 757-768, (1975)
1. Molau, G.E., *J. Polym. Sci.*, Part A, **3**, 1267-1278 (1965).