

COPOLIMERIZACIÓN ANIONICA DEL 2-VINILDIBENZOTIOFENO CON ESTIRENO

Alejandro Avila-Ortega y Humberto Vázquez-Torres

Departamento de Física, UAM-I, Av. San Rafael Atlixco 186, col. Vicentina C.P. 09340, México, D. F.

INTRODUCCIÓN.

El uso de combustibles fósiles azufrados representa una fuente de contaminación al medio ambiente. El óxido de azufre resultante de la combustión constituye parte de la lluvia ácida con la humedad atmosférica, forma ácido sulfúrico, que es el principal componente de la lluvia ácida. Los óxidos de azufre son dañinos para los seres vivos que los respiran¹.

El contenido de azufre de las gasolinas reduce la eficiencia de los convertidores catalíticos, al remover menos compuestos volátiles, óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono. Por estas y otras razones, el contenido de azufre de los combustibles hidrocarbonados está regulado¹.

Las limitantes de la tecnología actual para remover el azufre de los combustibles, y el aumento en las exigencias de las normas que regulan el contenido de azufre en estos, han provocado la búsqueda de nuevas formas para eliminar el azufre de las gasolinas.

Entre los compuestos que contienen azufre, los derivados alquilados del dibenzotiofeno (DBT) son los más abundantes en el petróleo². Es por eso que actualmente se está explorando la separación del dibenzotiofeno y de sus derivados de las gasolinas por medio procesos biotecnológicos y del estampado molecular, entre otros³.

Una forma de aprovechar los DBT's sería funcionalizarlos y polimerizarlos⁴. Los polímeros que contengan unidades de dibenzotiofeno son importantes debido a que pueden funcionalizarse, mediante la oxidación del azufre, para generar grupos sulfóxidos y sulfonio en a lo largo de las cadenas poliméricas⁵.

PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo se informa sobre la bromación del DBT y su uso para la preparación del monómero 2-vinildibenzotiofeno (2VDBT). La bromación preferencial en la posición 2 del DBT se efectúa en cloroformo; se separa el producto por precipitación con metanol, y se purifica por recristalización de cloroformo. La funcionalización del DBT (Fig. 1) consiste en la reacción catalizada por un complejo del cloruro de difenil-fosfil-propano con Ni(II) (dppp) entre el bromuro de vinilo y un reactivo de Grignard, obtenido este último a partir del bromodibenzotiofeno. El monómero 2VDBT se homopolimerizará y copolimerizará con estireno a diferente relación molar de alimentación, usando n-butil-litio como iniciador en atmósfera de nitrógeno⁵.

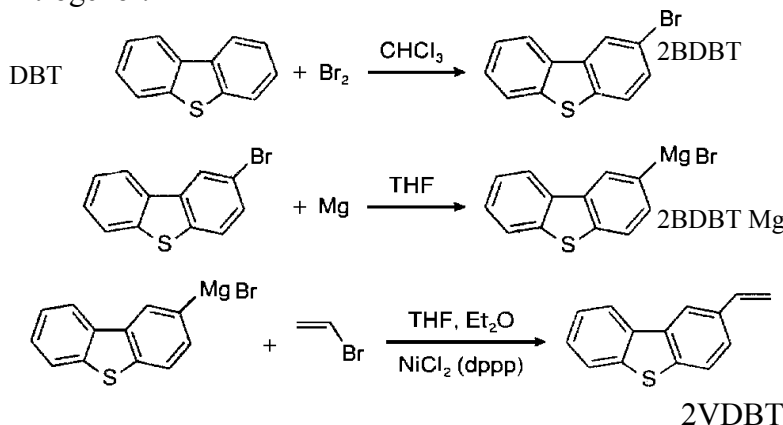


Fig. 1. Esquema de síntesis del 2VDBT

Homopolimerización del 2VDBT en tolueno.

La polimerización aniónica del 2VDBT 10 g (0.047 mol) se llevó a cabo a 60 °C en 250 ml de tolueno por 3 horas usando n-butil-litio (4.9×10^{-4} mol) como iniciador. Al cabo de ese tiempo se procedió a precipitar y lavar el polímero con metanol.

Homopolimerización del estireno en tolueno.

Se colocaron 18 g de estireno en un reactor con 250 ml de tolueno, a 60 °C y se añadió 0.23 ml de iniciador (1.9×10^{-3} mol/ml) y se dejó polimerizar por 3 horas. Durante el tiempo de polimerización se tomaron muestras alícuotas de 20 ml, en intervalos de tiempo de 30, 60, 120 y 180 min de reacción, con el fin de calcular el porcentaje de conversión de monómero en polímero con respecto al tiempo. Al cabo de ese tiempo se procedió a precipitar y lavar el polímero con metanol.

Copolimerización del 2VDBT con estireno.

Se alimentó el reactor con los monómeros de 2VDBT y estireno, en diferente relación molar (ver Tabla 1), en un reactor con 250 ml de tolueno a 60 °C en agitación mecánica. Luego se añadieron 0.23 ml de iniciador (4.9×10^{-3} mol/ml) y se dejó copolimerizar por 3 horas. Durante el tiempo de copolimerización se fueron sacando muestras de 20 ml por intervalos de tiempo de 30, 60, 120 y 180 min de reacción para determinar la rapidez de conversión y, junto con los resultados del análisis de composición de los copolímeros, evaluar las razones de reactividad. Al cabo de ese tiempo se procedió a precipitar el polímero y lavarlo con metanol.

Los polímeros obtenidos se caracterizaron mediante calorimetría diferencial de barrido con un DSC 2920 TA Instruments, en charolas de aluminio semiherméticas, en 30-200 °C, a una rapidez de calentamiento de 10 °C y flujo de nitrógeno de 50 cc/min. Se efectuó el análisis elemental con un Analizador Elemental de Perkin Elmer.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados del rendimiento de las polimerizaciones y copolimerizaciones, así como de la caracterización de los plímeros resultantas, se incluyen en la tabla 1:

Tabla 1. Composición de la mezcla de reacción, rendimiento, composición química y propiedades térmicas de los polímeros resultantes.

Corrida	Relación Molar en el reactor St: 2VDBT	Rendimiento (%) ^a	Composición ^b : St : 2VDBT	Tg (°C) ^c	Td (°C) ^d
1	100 : 0	97	100 : 0	100	328
2	85 : 15	98	86 : 14	115	331
3	70 : 30	99	71 : 29	131	343
4	50 : 50	59	49 : 51	133	345
5	30 : 70	42	39 : 61	140	346
6	0 : 100	99	0 : 100	155	351

^a Parte insoluble en una mezcla de metanol/tolueno (50/50 V/V)

^b Estimado por análisis elemental

^c Determinada por DSC

^d Temperatura en donde se pierde el 10% de masa, calculada por TGA

En la figura 2 se muestran las curvas de conversión de la homopolimerización aniónica del 2VDBT y estireno, así como de la copolimerización del 2VDBT con estireno a diferentes relaciones en la alimentación en el reactor.

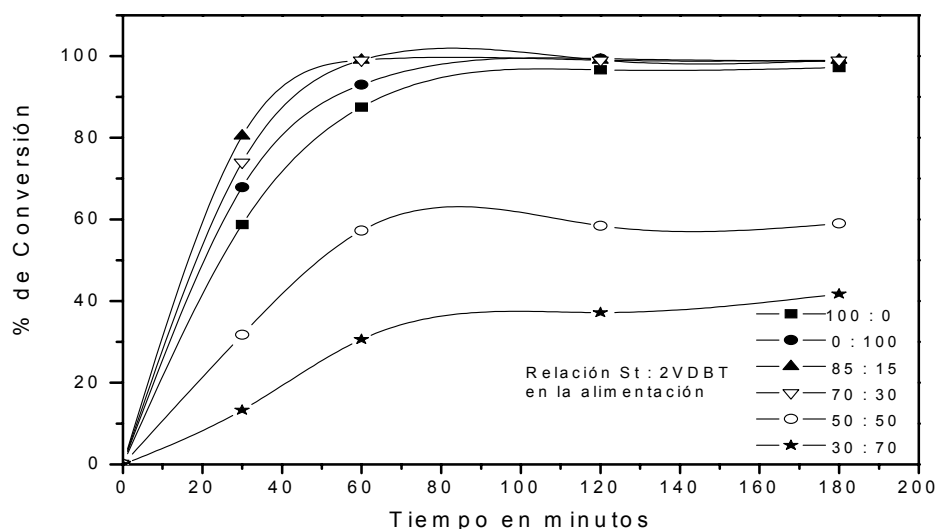


Figura 2. Curvas de conversión de monómero en polímero.

En la grafica anterior (Fig. 2) se observa que se obtuvieron buenas conversiones (~ 99 %) al cabo de 180 min para las polimerizaciones del 2VDBT y estireno, y también en las copolimerizaciones en donde la relacion estireno: 2VDBT fueron del 85 : 15, y 70 : 30. Sin embargo con mayor composición de 2VDBT (50 : 50 y 30 : 70) en la alimentación, la conversión no alcanzó un porcentaje cercano al 100 %, esto se debe a que la rapidez de polimerización en estos dos últimos casos se vieron afectadas por las razones de reactividad de 2VDBT y del estireno.

Evaluación de las razones de reactividad.

Se determinó la composición inicial de los copolímeros a bajas conversiones (6-8%) para las diferentes composiciones en la alimentación. Se encontró que el contenido de 2VDBT es mayor que la del estireno, lo que nos indica que el carbanión de 2VDBT, en el extremo reactivo de la cadena, reacciona más fácilmente con su mismo monómero que con el del estireno; es decir que el 2VDBT es más anionicamnete polimerizable que el estireno. No obstante, a mayor grado de conversión, después de 30 minutos, la composición de los polímeros resultantes es semejante a la composición inicial de la de mezcla de reacción.

Con base en lo anterior se puede suponer que, a altos grados de conversión, las unidades monoméricas se distribuyen al azar, con un poco de alternancia, por influencia del cambio en la composición de la mezcla, al consumirse más rapido el 2VDBT, en todo el proceso de polimerización. Este comportamiento se puede apreciar mejor en la figura 3. Así, podemos ver que, después de 60 minutos de reacción, la composición de los copolímeros es semejante a la de la mezcla inicial de reacción. En corcondancia con estos resultados, la Tg de los copolímeros varía hacía mayor valor conforme mayor es el contenido de 2VDBT, pues el homopolímero de éste tiene una Tg de 155 °C, mayor que la del poliestireno (100 °C), medida en el punto medio del cambio correspondiente del Cp del termograma de DSC.

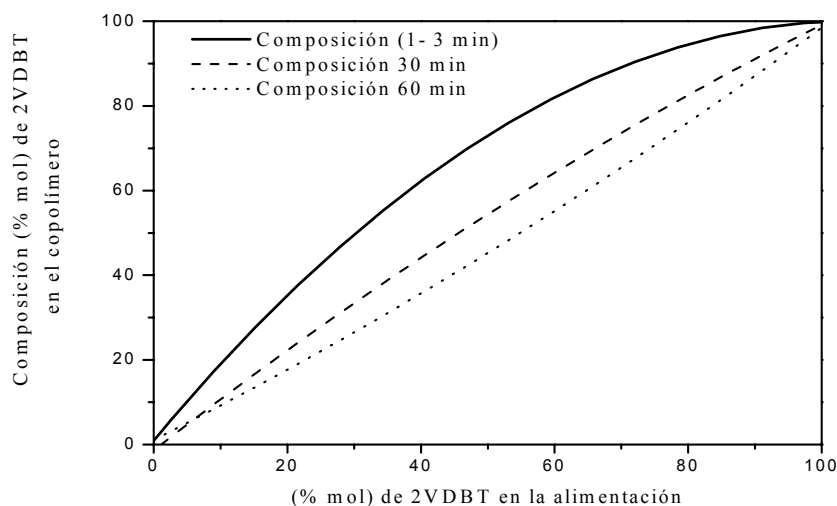


Figura 3. Curva de alimentación contra la composición del copolímero en la copolimerización del estireno con el 2VDBT

CONCLUSIONES

Se demostró que el 2VDBT puede polimerizar aniónicamente en conversiones cercanas al 99%, y que la copolimerización con estireno, bajo condiciones similares, rinde copolímeros más ricos en 2VDBT en la etapa temprana de reacción; pero, conforme avanza la copolimerización, la composición de 2VDBT y estireno es similar a la inicial en el reactor. Finalmente como es de esperarse, la T_g y la T_d de los copolímeros aumente conforme mayor proporción de 2VDBT halla en el copolímero.

REFERENCIAS

1. Environmental Protection Agency, 1998
2. B. Chawala y F. D. Sanzo, *J. Chromatogr.*, **589**, 271 (1992).
3. J. Aburto, "Molecular imprinting of natural polymers". Memorias; 7th Pacific Polymer Conference 64, Diciembre 3-7, 2001, Oaxaca, Mexico
4. Chem. Abstr. **66**, 38327 (1967).
9. O. Shimomura *et al.*; *J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.* **35**, 2813 (1997).