

## **Síntesis de Copolímeros con Injerto Controlado y su Aplicación en Compatibilización de Mezclas de Polímeros**

Bonilla C. J.<sup>1</sup>, Saldívar G. E.<sup>1\*</sup>, Torres L. J. R.<sup>1</sup>, Guerrero S. R.<sup>1</sup>, López C. B.<sup>2</sup>, Luna B. G.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>CIQA, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coahuila, 25100, México, FAX (+52) 844-438-9463,

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Polímeros (CIP)

<sup>3</sup>CINVESTAV, Unidad Querétaro, #2000, Real de Juriquilla, Frac. Querétaro, México

email<sup>1\*</sup>: [esaldivar@ciqa.mx](mailto:esaldivar@ciqa.mx)

### **1. Resumen**

Polibutadienos funcionalizados (macroalcoxiamina multifuncional: PBT, PBF1 y PBF2) en solución empleando 4-oxo-TEMPO fueron sintetizados usando dos rutas de síntesis en presencia de: 1.- Únicamente nitróxido (no reportado antes) bajo “condiciones suaves” de reacción: 60 °C, 72 h, y 2.- Usando una relación molar nitróxido/iniciador (N/I = 2.7 y 1.8) a 135 °C, 7h. Los polímeros funcionalizados fueron caracterizados por FT-IR, GPC y NMR (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, COSY and DEPT-135) para: 1) Estudiar y proponer la estructura de la macroalcoxiamina resultante, 2) proponer el mecanismo mas probable de funcionalización tomando en cuenta reacciones laterales de: crosslinking y  $\beta$ -scission, 3) Estimar el nivel de funcionalización, la eficiencia y la relación N/P (grupos nitróxido por cadena). Después de esto, una macroalcoxiamina (PBF1) fue calentada en presencia de monómero de estireno (St) en masa y bajo condiciones diluidas, para estudiar la cinética de injección controlada, en donde injertos de poliestireno (PSt) a lo largo de la cadena de polibutadieno fueron sintetizados.

### **2. Introducción**

Los elastómeros injertados son polímeros muy atractivos desde el punto de vista científico e industrial por sus potenciales aplicaciones como compatibilizantes<sup>[1]</sup>. Particularmente el método “grafting from” vía nitróxidos para la funcionalización de polidienos ha sido extensamente discutida en patentes, no obstante; no muestran evidencia que soporte la funcionalización de los polímeros con nitróxido<sup>[2]</sup>. No tratan aspectos fundamentales como: 1.-Aspectos mecanísticos: El mecanismo de funcionalización se lleva a cabo mediante abstracción de hidrógeno, adición al doble enlace o por ambos mecanismos?, cual es la estructura resultante?, cual es el nivel de funcionalización y cuantos grupos nitróxido por cadena se producen?, cual es la importancia de las reacciones de entrecruzamiento y ruptura de cadena en el proceso de funcionalización?. 2.- Cuando los polímeros funcionalizados se usan para producir injertos controlados, las publicaciones muestran muy poca evidencia de que el injerto creció de manera controlada. Por su parte,

en la literatura científica solo dos publicaciones tratan este tema de manera muy somera. En este trabajo se trata de dar respuesta a algunos de estos cuestionamientos.

### 3. Condiciones Experimentales

Dos rutas sintéticas en solución fueron empleadas para obtener polibutadienos funcionalizados con nitróxido: Ruta **a**: polibutadieno virgen (PB) en presencia de únicamente nitróxido (no reportado anteriormente) y Ruta **b**: PB en presencia de dos relaciones molares nitróxido/iniciador (N/I). La Tabla 1 muestra las condiciones de funcionalización de polibutadieno con grupos nitróxido

**Tabla 1.** Síntesis de polibutadieno con únicamente nitróxido y empleando  $N/I = 2.7$  y  $1.8$ .

<i>Tag</i>	<i>PB(g)</i>	<sup>a)</sup> <i>N (g)</i>	<sup>b)</sup> <i>DTBH (g)</i>	<i>N/I</i>	<i>Time (h)</i>	<i>Temp (°C)</i>	Tolueno (mL)
<b>PBT</b>	2	1.46	-	-	72	60	16
<b>PBF1</b>	10	3.15	1.99	2.7	7	135	80
<b>PBF2</b>	10	3.15	2.98	1.8	7	135	80

<sup>a)</sup> Donde: **N** = 4-oxo-TEMPO, <sup>b)</sup> **DTBH** = 2,5-di(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano

**3.1 Cinética de Injerto Controlado.** Dos cinéticas de injerencia fueron desarrolladas usando la alcoxiamina PBF1 en masa y en condiciones diluidas como lo ejemplifica la Tabla 2.

**Tabla 2.** Síntesis de injertos controlados de poliestireno sobre PBF1.

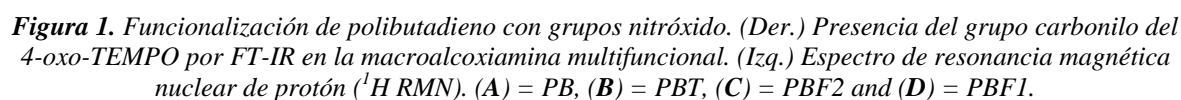
<i>Tag</i>	<i>PBF1 (g)</i>	<i>St (g)</i>	<i>Toluene (mL)</i>	<i>Temp (°C)</i>	[PBF1]
<b>PBF1-g-PS_1</b>	10.88	72.8	-	125	0.0427
<b>PBF1-g-PS_2</b>	5	10	85	125	0.0163

### 4. Resultados y discusión.

PB, PBT, PBF1 y PBF2 fueron analizados y sus estructuras evidenciadas por FT-IR y FT-RMN como lo muestra la Figura 1 La Figura **1A** (FT-IR) muestra vibraciones características del PB, las cuales exhiben bandas intensas en las regiones de  $730\text{-}665\text{cm}^{-1}$ ,  $960\text{-}980\text{cm}^{-1}$  y  $905\text{-}915\text{cm}^{-1}$  correspondiendo a vibraciones de tensión (C-H) de los isómeros: cis, trans y porción vinílica, respectivamente. En la Figura **1D** correspondiente al PBF1, se observan nuevas bandas en las regiones de  $1723\text{cm}^{-1}$  y  $1260\text{cm}^{-1}$ , atribuidas a las vibraciones simétricas de estiramiento y estiramiento/tensión del carbonilo del grupo cetona (vs,C=O) y (C-CO-C) respectivamente del 4-oxo-TEMPO. En Figura **1B y 1C** muestran las mismas nuevas bandas observadas en **1D**, aunque en estos casos son menos evidentes. La Figura **1A** (RMN) muestra desplazamientos químicos típicos para el PB el

Figure 1 displays four rows of  $^1\text{H}$  NMR spectra and chemical structures, labeled A, B, C, and D. Each row shows a spectrum with peaks labeled 'a' through 'e' and a corresponding chemical structure with atoms labeled 'a' through 'e'.

- Row A:** Spectrum of poly(1,3-butadiene) (10). The chemical structure shows a 1,3-butadiene unit with protons labeled 'a' (vinyl), 'b' (internal), 'c' (internal), and 'd' (vinyl). The spectrum shows peaks at approximately 6.5 ppm (a), 5.5 ppm (b), 4.5 ppm (c), and 3.5 ppm (d).
- Row B:** Spectrum of poly(1,3-cyclohexadiene) (11). The chemical structure shows a 1,3-cyclohexadiene unit with protons labeled 'a' (vinyl), 'b' (internal), 'c' (internal), and 'd' (vinyl). The spectrum shows peaks at approximately 6.5 ppm (a), 5.5 ppm (b), 4.5 ppm (c), and 3.5 ppm (d).
- Row C:** Spectrum of poly(1,3-butadiene) (12). The chemical structure shows a 1,3-butadiene unit with protons labeled 'a' (vinyl), 'b' (internal), 'c' (internal), and 'd' (vinyl). The spectrum shows peaks at approximately 6.5 ppm (a), 5.5 ppm (b), 4.5 ppm (c), and 3.5 ppm (d).
- Row D:** Spectrum of poly(1,3-cyclohexadiene) (13). The chemical structure shows a 1,3-cyclohexadiene unit with protons labeled 'a' (vinyl), 'b' (internal), 'c' (internal), and 'd' (vinyl). The spectrum shows peaks at approximately 6.5 ppm (a), 5.5 ppm (b), 4.5 ppm (c), and 3.5 ppm (d).

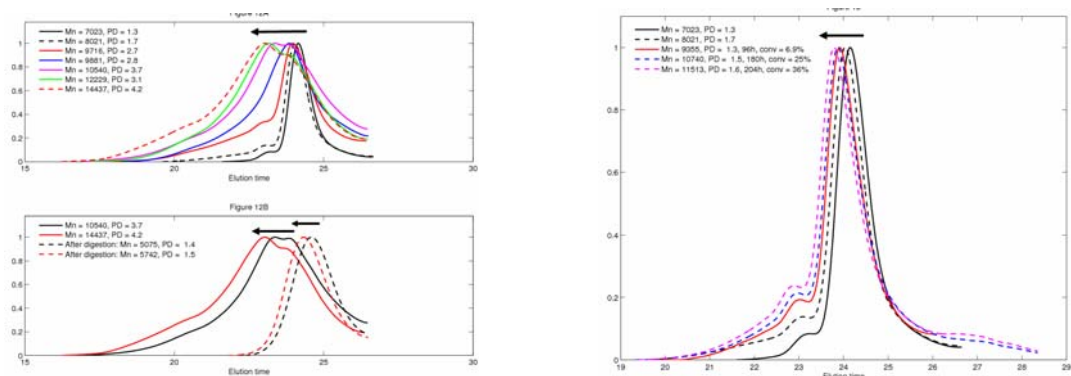


**Tabla 3.** Composición química, eficiencia de funcionalización y número de unidades nitróxido por mol de polibutadieno funcionalizado con únicamente nitróxido (PBT) y nitróxido/iniciador (PBF1 y PBF2)

Tag	[N/I]	Composición Molar $H^1$ RMN			% Eficiencia	N/P
		PB <sub>cis/trans</sub>	PB <sub>vinyl</sub>	Nitroxido		
PB_w/a	-	0.803	0.196	-	-	-
PBF1	2.7	0.803	0.196	0.013	70.24	6.5
PBF2	1.8	0.800	0.199	0.011	59.63	5.5
PBT	-	0.803	0.196	0.005	58.29	12.5

#### 4.1 Cinética de injerto controlado en masa y solución de poliestireno sobre PBF1. La

Figura 2 muestra el movimiento de los picos de elusión hacia la región de altos pesos moleculares, mostrando que las cadenas crecieron controladamente



**Figura 2.** Cinética de injerto controlado de PSt sobre PBF1. (Izq.) en masa, (Der.) en condiciones diluidas. La línea sólida en color negro corresponde al PB, la línea semicontinua en color negro representa al PBF1.

En Figura 2 (Der.) es observable un ensanchamiento progresivo en la distribución ocasionando altos índices de polidispersidad (PDI). Este incremento se atribuyó: 1) al crecimiento de las cadenas controladas de PSt sobre el PB en los sitios de funcionalización, 2) aparición de PSt libre (no injertado) y, 3) a la clásica eliminación radical-radical entre los radicales poliestiril por combinación.

## 5. Conclusiones

Demostramos la funcionalización de polibutadieno empleando únicamente nitróxido bajo condiciones “suaves” de reacción (Ruta **a**). También el PB se funcionalizó empleando iniciador, en donde relaciones molares cercanas al equilibrio ( $N/I = 2.7$ ) proveen altos niveles de funcionalización. Se propone por primera vez con evidencias espectroscópicas la estructura funcionalizada con nitróxidos mas probable. Finalmente se demuestra el crecimiento controlado del injerto vía GPC.

## 6. Referencias.

[1] J. W. Cho, D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 80, 484

[2] [2a] U.S. Patent 5,721,320, 1997, (The Dow Chemical Company), invest: D. B. Priddy, I. Q. Li, [2b] U.S. Patent 6,521,710, 2003, M. Roth, R. Pfaendner, P. Nesvadba, (Ciba Specialty Chemicals Corporation).