

Síntesis y caracterización de poliestireno modificado con hule empleando poliisopreno alto-*cis*

Ramón Díaz de León, Gregorio Cadenas, Pablo Acuña, Graciela Morales,
Odilia Pérez, Miguel Sánchez, Maricela García y Víctor Comparán
Centro de Investigación en Química Aplicada
rdeleon@ciqa.mx

1. Resumen

En este trabajo se llevó a cabo un proceso complejo de síntesis para la obtención de poliestireno modificado con poliisopreno (PI) alto-*cis*. Se preparó un catalizador basado en neodimio del tipo $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ROH}$, el cual conjuntamente con trietilaluminio en una determinada relación molar $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ fueron empleados en la polimerización estereoselectiva de isopreno. El poliisopreno obtenido presentó una microestructura alto *cis* mayor al 95 %. Posteriormente, se sintetizó poliestireno modificado con el PI alto-*cis*, empleando una concentración de 8 % P/P y 0.01 % P/P de peróxido de benzoílo (BPO). Bajo las condiciones empleadas de síntesis, la resistencia al impacto obtenida ubica al PS modificado con PI alto-*cis* dentro de la categoría de mediano impacto.

2. Introducción

En la actualidad, los procesos de polimerización requieren cada vez más de un mejor entendimiento y mayor control, principalmente para llevar a cabo una eficiente optimización y tener acceso a una mayor producción. Sumado a una alta productividad, es necesario también contar con materiales capaces de cumplir con las exigencias de servicio, en una aplicación determinada. La tecnología que utiliza catalizadores basados en tierras raras (e.g. neodimio) permite acceder a diversas arquitecturas en forma de homopolímeros o bien copolímeros [1-2] con propiedades superiores comparados con sus semejantes pero obtenidos por otras vías de polimerización [3]. Por ejemplo, recientemente fue reportado que al emplear PB alto *cis* (obtenido a partir de catalizadores de neodimio (Nd)) en la obtención de poliestireno de alto impacto (HIPS), se provocan mejoras en la resistencia al impacto [4]. Aunque este hecho representa una importante aportación al campo del HIPS, cabe hacer mención que la literatura relacionada con el empleo de hules diénicos alto *cis* en la modificación de PS es muy escasa. En este trabajo se realizó la síntesis de poliisopreno alto *cis* (PI-*cis*) usando un catalizador basado en Nd y posteriormente se utilizó el PI-*cis* para modificar PS.

3. Condiciones experimentales

3.1. Síntesis del catalizador

El compuesto NdCl_3 (13.0 mmol) se disolvió en de EHOH (30.0 mmol) a 140°C durante 12 h, el exceso de EHOH se eliminó mediante alto vacío a 110°C, el residuo se

disolvió en Hexanos y se filtro, la parte soluble fue identificada por análisis elemental como $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{EHOH}$ y se logro obtener con 95% de rendimiento. La parte soluble correspondió al compuesto $\text{NdCl}_3 \cdot 1.5 \text{EHOH}$ obtenido con 5% de rendimiento.

3.2. Síntesis del PI-cis.

La polimerización de isopreno se realizó en un reactor Parr de 600 mL empleando como disolvente hexanos a 50°C y con un tiempo de 1-2 h. El $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{EHOH}$ y $\text{NdCl}_3 \cdot 1.5 \text{EHOH}$ fueron activados con trietilaluminio (AlEt_3), la relación molar $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ fue de 20 y 40, la polimerización se terminó agregando una solución de metanol/HCl que contiene 2,6-di-terbutil-p-cresol al 1% como estabilizador, el polímero fue secado a vacío y pesado para determinar el rendimiento.

3.3. Síntesis de poliestireno modificado con PI-cis.

El PS modificado con PI alto *cis*, se llevo a cabo utilizando una técnica de polimerización masa-masa. Inicialmente se disolvió el IP (8 % P/P) en estireno, después se adicionó BPO (0.001 % P/P) para dar comienzo a la reacción, a una temperatura de 90 °C. A distintos tiempos fueron tomadas muestras, para determinar la conversión por gravimetría y evaluar el comportamiento reológico de la reacción. Posterior a un determinado tiempo, la mezcla de reacción fue transferida a diversas ampollas, en las cuales se llevo a cabo la reacción a una temperatura de 150 °C durante 24 h.

3.4. Caracterización

1) **PI-cis**: Se utilizó GPC para determinar la distribución de pesos moleculares, la microestructura fue determinada por RMN de ^1H y por FTIR. 2) **PS modificado**: La viscosidad se evaluó en Reómetro Dinámico Universal Paar UDS 200. El material final obtenido fue moldeado por compresión a 190 °C y después se obtuvieron probetas para evaluar la RI de acuerdo a las normas ASTM-D256

4. Resultados y discusión

4.1 Obtención del catalizador

La síntesis del catalizador $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{EHOH}$ se realizó mediante la reacción del cloruro de neodimio (NdCl_3) anhidro con exceso del alcohol 2-etilhexanol (EHOH) a una temperatura de 140°C durante 12 h. El rendimiento obtenido fue del 95% y fue altamente soluble en hexanos, el catalizador de Nd de interés se obtuvo junto con otro subproducto identificado como $\text{NdCl}_3 \cdot 1.5\text{EHOH}$ completamente insoluble en hexanos.

4.2. Obtención del PI-*cis*.

La polimerización de isopreno se realizó con los sistemas binarios $\text{NdCl}_3\cdot 3\text{EHOH}/\text{AlEt}_3$ (**A**) y $\text{NdCl}_3\cdot 1.5\text{EHOH}/\text{AlEt}_3$ (**B**), a una temperatura = 50°C y tiempo = 1 h. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1. En dicha Tabla, se ve que la obtención de PI con los sistemas binarios **A** y **B** empleando la relación molar $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ de 20, procede de diferente manera, la formación de PI es más favorecida con el sistema binario **A**, esto es atribuido a una mayor formación de especies activas en el catalizador que es soluble en hexanos ($\text{NdCl}_3\cdot 3\text{EHOH}$), la insolubilidad del catalizador $\text{NdCl}_3\cdot 1.5\text{EHOH}$ impide que la reacción con el catalizador sea inmediata, probablemente un mayor tiempo de activación conduciría a un rendimiento mayor al 25% que fue logrado en nuestro trabajo de investigación, a pesar que este catalizador presento el menor rendimiento el PI presento el M_n más alto y la polidispersidad más estrecha, además la microestructura fue mejor controlada.

Tabla 1.- Datos de la obtención de PI-*cis*.

Sistema Binario	$[\text{Al}]/[\text{Nd}]$	Rendimiento (%)	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol) ^a	M_w/M_n	Cis-1,4 ^b	3,4 ^b
A ^c	20	76	123	3.8	95.8	4.2
A ^d	20	100	110	4.7	95.8	4.2
A ^c	40	16	188	2.6	95.4	3.6
B ^c	20	25	247	2.5	97.3	2.7

a) Obtenido por GPC; b) determinado por FTIR; c) PI Obtenido con 1 h de polimerización y 2.5×10^{-4} mol Nd; d) PI obtenido con 2.5 horas de polimerización y 1.5×10^{-3} mol Nd

El sistema binario **A** con la relación molar $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ de 20 condujo a PI-*cis* con un rendimiento del 76%, los datos de GPC indican que el polímero presento una polidispersidad ligeramente alta (3.8), el escalamiento de la misma polimerización (600%) y el incremento del tiempo de polimerización, condujo a un rendimiento del 100%, sin embargo la polidispersidad del polímero aumento a 4.7 y el M_n disminuyo, el polímero obtenido con este experimento fue utilizado para la obtención de HIPS como se describe a continuación.

4.3. Obtención de PS modificado con PI alto *cis*

En la Figura 1 se muestra i) conversión vs. tiempo de reacción y ii) viscosidad vs. conversión. Se observa un comportamiento casi lineal de la conversión en función del tiempo. La viscosidad presenta un crecimiento prácticamente exponencial. Y se observa que entre 10 y 15 % se presenta el cambio en la curva más pronunciado. Este hecho se relaciona con la inversión de fases. La Figura 2 muestra el comportamiento reológico a

180 y 190 °C. Se ve que al incrementar la temperatura, el tiempo de relajación (tomado como el punto de cruce entre G' y G'') disminuye en casi un 20 % y este proceso trae consigo un $\Delta H = 6.634$ KJ/mol. Finalmente, la RI obtenida de 0.5 ft-lb_f/in, ubica al PS modificado con PI-*cis* dentro de la categoría de mediano impacto. En un futuro, se reportaran las características morfológicas y de injerto del PS modificado.

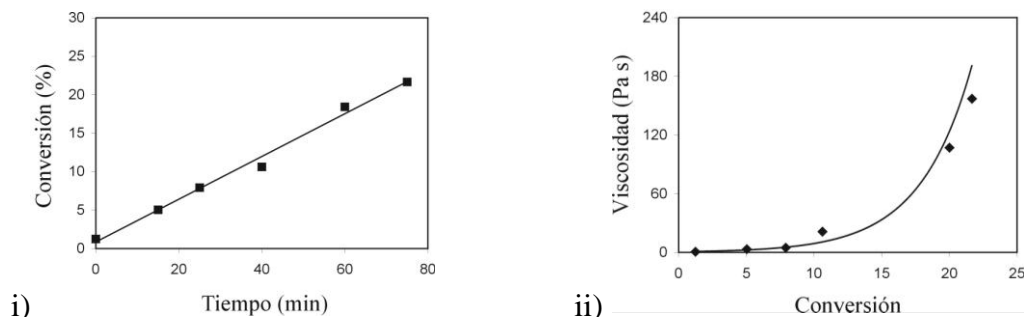


Figura 1. A) Conversión en función del tiempo de pre-polimerización, $T = 90^{\circ}\text{C}$; rpm = 100, B) Viscosidad en función de la conversión, $T = 25^{\circ}\text{C}$; velocidad de corte = 1.27 1/s (pre-polimerización).

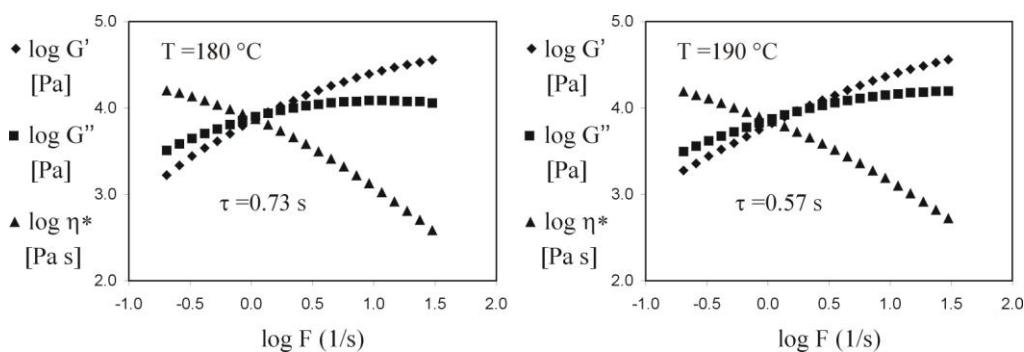


Figura 2. Módulos de almacenamiento, pérdida y viscosidad compleja en función de la frecuencia a $T = 180^{\circ}\text{C}$ y $T = 190^{\circ}\text{C}$, para el HIPS-IP-1 (producto final).

5. Conclusiones

El empleo de un catalizador tipo binario basado en neodimio, permite el acceso a PI-*cis*, el cual bajo las condiciones experimentales [PI-*cis*] = 8 % P/P y [BPO] = 0.001% P/P, conduce a un PS que lo posiciona dentro de la categoría de mediano impacto.

6. Referencias

- [1] Qisheng Z., Xufeng Ni., Yifeng Z., Zhiquan S., *Macromolecular Rapid Communication*, **22**, 764-767 (2004)
- [2] Friebe L., Müller J. M., Nuyken O., and Werner O., *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **43**, 11-22, (2006)
- [3] Ban H.T., Kase T., Kawabe M., Miyazawa A., Ishihara T., Hagihara H., Tsunogae Y., Murata M. and Shiono T., *Macromolecules*, **39**, 171-176
- [4] Correa C.A., Rovere J., Grassi, V.G., Pizzol F. D., *J. Mat. Sci.*, **43**, 952-959 (2008).