

Título de la Tesis: “Síntesis y caracterización de copolímeros bloque de Estireno-Butadieno y Estireno-Polietileno”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Muñoz Peñaloza, María Patricia

Director: Dr. Enrique Vallés

Resumen

Los copolímeros tribloque formados por dos monómeros, son por regla general materiales multifase de gran interés, ya que además de mantener el comportamiento de sus correspondientes homopolímeros adicionan nuevas propiedades debido a su morfología de fase. La técnica de polimerización aniónica viviente permite la síntesis de copolímeros bloque modelo, ya que se pueden controlar parámetros importantes como secuencia y longitud de segmentos, peso molecular y polidispersión. Por otro lado, la técnica de hidrogenación catalítica heterogénea aplicada en polímeros insaturados (reducción de los dobles enlaces carbono-carbono), es un proceso utilizado para producir modificaciones en una amplia variedad de polímeros.

En el presente trabajo se utilizaron las dos técnicas mencionadas, con el fin de obtener copolímeros de estireno y polietileno lineal de baja densidad. Por tal motivo se sintetizaron copolímeros di y tribloque de estireno-butadieno, de diferente composición y peso molecular, por polimerización aniónica secuencial de monómeros. En una segunda etapa los copolímeros fueron hidrogenados para reducir la insaturación del bloque de polibutadieno y obtener de esta forma los copolímeros de estireno y polietileno lineal de baja densidad.

Para lograr las condiciones experimentales en la síntesis aniónica, es decir, un sistema libre de cualquier presencia de hidrógeno activo que pudiera finalizar prematuramente los aniones y por tanto la polimerización, cada uno de los reactivos fue rigurosamente purificado y se trabajó en atmósfera inerte, provista por una línea de vacío. Las polimerizaciones se realizaron en su mayoría a temperatura ambiente, usando reactores de vidrio en donde fueron soldadas las ampollas con sellos quebrables para transferir los reactivos al balón de reacción. Se usó como iniciador n-butil-litio y como solvente de polimerización, tolueno o ciclohexano.

Los polímeros obtenidos se caracterizaron por las siguientes técnicas: i) espectroscopía infrarroja (IR), con la cual se determinó la composición global de los copolímeros y la microestructura del segmento de polibutadieno, ii) Resonancia magnética nuclear de hidrógeno (H-NMR), con la cual se determinó la composición global de los copolímeros y iii) Cromatografía de permeación de geles (GPC) con la cual se determinaron los pesos moleculares promedio y las polidispersiones que presentaron los polímeros. Los valores de composición

Título de la Tesis: “Síntesis y caracterización de copolímeros bloque de Estireno-Butadieno y Estireno-Polietileno”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Muñoz Peñaloza, María Patricia

Director: Dr. Enrique Vallés

reportados por IR y H-NMR, presentaron buena concordancia entre sí. Por GPC se determinó que del total de polímeros sintetizados, se cuenta con un poliestireno y dos tribloques de distribución simétrica de pesos moleculares y baja polidispersión, ya que los dibloques presentaron hombros en las distribuciones de pesos moleculares.

Para obtener la estructura estireno-polietileno lineal de baja densidad (S-LLDPE), o estireno-polietileno lineal de baja densidad-estireno (S-LLDPE-S), por medio de la hidrogenación de dibloques o tribloques de estireno-butadieno, se estudió inicialmente la estabilidad del poliestireno a dicho proceso. La hidrogenación se realizó en un reactor Parr de alta presión, se utilizó como catalizador paladio al 5% soportado en carbonato de calcio (CaCO_3) o sulfato de Bario (BaSO_4) y ciclohexano como solvente. Las condiciones de reacción se variaron de la siguiente forma: tiempo de reacción entre 24-48 horas, temperatura 75, 85, 90, 95, 100, 105, 120 y 140°C, con una presión inicial de hidrógeno de 580 Psig. La caracterización del poliestireno sometido al proceso se realizó por IR sobre films de los mismos, encontrándose que el anillo aromático del estireno permanecía estable al proceso de hidrogenación según el catalizador y las condiciones de reacción utilizadas. Una vez encontrados los límites de resistencia del poliestireno al proceso de hidrogenación, se sometieron dibloques y tribloques al mismo proceso.

En las hidrogenaciones de los dibloques y tribloques usando paladio soportado en sulfato de bario y ciclohexano como solvente, no se llegó a saturación total del segmento de polibutadieno y además el proceso se desvió a saturar el bloque de poliestireno, es decir, dejaba de ser selectivo del polibutadieno.

Para el caso del tribloque (S-B-S)1 con 70% de butadieno, $M_w = 107 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.15$, el máximo porcentaje de hidrogenación que se obtuvo fue de 45%, usando 105 °C durante 48 horas, trabajando con paladio soportado en sulfato de bario y ciclohexano como solvente.

Título de la Tesis: “Síntesis y caracterización de copolímeros bloque de Estireno-Butadieno y Estireno-Polietileno”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Muñoz Peñaloza, María Patricia

Director: Dr. Enrique Vallés

Abstract

Triblock copolymers, which are composed of two different monomers, are interesting materials because they add new properties to those of their original homopolymers that are a consequence of phase morphology. The anionic polymerization technique allows the synthesis of model block copolymers, due to the fact that important parameters like segment sequence and length, molecular weight and polydispersity can be controlled. On the other hand the heterogeneous catalytic hydrogenation technique used to reduce the carbon-carbon double bonds in unsaturated polymers is a process utilized to produce modifications in several polymers.

In this work both techniques are used, in order to obtain block copolymers of styrene and linear low density polyethylene. Therefore, on a first stage diblock and triblock copolymers of styrene-butadiene with different composition and molecular weight are synthesized, by sequential anionic polymerization. In a second stage the copolymers are hydrogenated to reduce the insaturation of the polybutadiene blocks.

Experimental conditions were those common to anionic polymerization synthesis, i.e. all the reactants were rigorously purified and all the steps of the polymerization were carried out under vacuum. Most of the polymerizations were done at room temperature. Glass reactors were used, ampoules with break seals were soldered to the main flask in order to transfer the reactants. N-butyl-lithium was used as initiator, while cyclohexane or toluene were the solvents chosen to carry out the polymerization reaction.

The resulting polymers and copolymers were characterized by the following techniques: i) infrared spectroscopy (IR), to determine overall composition and microstructure of the polybutadiene segments, ii) proton nuclear magnetic resonance (H-NMR), for the evaluation of the copolymers composition and iii) gel permeation chromatography (GPC), for average molecular weights and polydispersity. The copolymers compositions, obtained by IR and H-NMR, showed good agreement. GPC measurements demonstrate that among all the polymers synthesized, only one of the polystyrenes and two triblocks have symmetric distributions of molecular weights and low polydispersity.

The stability of the polystyrene to the hydrogenation process was evaluated in order to

Título de la Tesis: “Síntesis y caracterización de copolímeros bloque de Estireno-Butadieno y Estireno-Polietileno”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Muñoz Peñaloza, María Patricia

Director: Dr. Enrique Vallés

determine the optimal conditions to obtain the styrene-linear low density polyethylene (S-LLDPE) or styrene-linear low density polyethylene-styrene (S-LLDPE-S) structures. The hydrogenations were carried out in a high pressure Parr reactor. The catalyst was 5% palladium supported in calcium carbonate (CaCO_3) or barium sulfate (BaSO_4). Cyclohexane was used as solvent. The reaction conditions were varied in the following ranges: time of reaction between 24-48 hours, reaction temperatures 75, 85, 90, 95, 100, 105, 120 and 140°C, initial hydrogen pressure was kept constant at 580 Psig. The characterization of the polystyrene subject to this process was done by IR on films. It revealed that the aromatic ring of the polystyrene remained stable to the hydrogenation process, in the range of reaction conditions explored. Once the limits of resistance of polystyrene to the hydrogenation process were found, the diblock and triblock copolymers were subjected to the same hydrogenation process.

In the hydrogenations of both diblocks and triblocks, full saturation of the polybutadiene segment was not achieved and the process showed some deviation to saturate part of the polystyrene blocks, i.e. it was not polybutadiene selective. For the triblock (S-B-S)1 with 70% of butadiene, $M_w = 107 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.15$, the maximum percentage of hydrogenation that was obtained was 45% at 105°C with a total reaction time of 48 hours.