

COPOLIMERIZACIÓN DEL DIITACONATO DE *n*-HEXADECILO CON ESTIRENO

Mayrin C. Cárdenas, Elizabeth Rangel Rangel, Carlos Torres, Francisco López Carrasquero*
Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101A, Venezuela. Correo electrónico: flopezc@ula.ve

1. INTRODUCCIÓN

Los poliitaconatos han sido ampliamente estudiados durante décadas posiblemente debido a su similitud estructural con los poliacrilatos y polimetacrilatos [1]. Algunos ésteres de cadena corta derivados del ácido itacónico, particularmente los diitaconatos de metilo y butilo, han sido copolimerizados con monómeros como metacrilato de metilo y estireno entre otros [2-4]. La factibilidad de copolimerizar estos materiales con monómeros vinílicos y de formar geles, les confiere un campo de aplicación muy amplio, pudiéndose emplear en la fabricación de dispositivos de purificación, como filtros y membranas, o bien como material de relleno para columnas analíticas [5]. A lo largo del tiempo muchas de las investigaciones realizadas con éstos materiales se han orientado al estudio del estado amorfo y las propiedades en disolución [1, 6], mientras que otros autores han enfocado su interés en el estudio de su degradación térmica [7]. En un estudio reciente realizado con poliitaconatos de cadenas *n*-alquílicas largas, se demostró que los poli(monoitaconatos de metilo) y poli(diitaconato)s son polímeros atácticos con un ligero predominio de secuencias sindiotácticas [8]. Allí también se determinó que a partir de cierto tamaño, la cadena lateral del polímero es capaz de cristalizar, observándose que tanto la temperatura como el calor de fusión se incrementan con su longitud de la misma [8, 9]. En este trabajo se describen algunos resultados preliminares relacionados con la copolimerización del diitaconato de *n*-hexadecilo (DI-16) con estireno (S).

2. PARTE EXPERIMENTAL

El DI-16 se sintetizó de acuerdo a métodos previamente reportados [9]. Todas las polymerizaciones se llevaron a cabo en masa, a una temperatura de 60°C por 48 horas y empleando AIBN como iniciador. Las proporciones molares de alimentación de ambos monómeros se variaron entre 3:1 y 1:4. La nomenclatura que se empleó para nombrar los copolímeros es la siguiente: DI16-*co*-S_m_n, donde *m* y *n* son las relaciones molares empleadas

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007

en la alimentación. Los productos fueron caracterizados mediante técnicas de RMN, IR, TLC, DSC, TGA y, SEC.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos para esta serie de copolímeros se muestran en la Tabla 1. Allí puede verse que en todos los casos se obtuvieron copolímeros con rendimientos altos y pesos moleculares entre 10^4 y 10^5 . Las polimerizaciones indicaron que no existe ninguna influencia de la relación molar diitaconato/estireno en el rendimiento de la reacción ni en los pesos moleculares de los mismos. Las composiciones de los copolímeros fueron determinadas por RMN, encontrándose que estas son próximas a las relaciones de alimentación.

Tabla 1. Resultados de la copolimerización de DI-16 con S a varias relaciones molares^(a).

Producto	Composición molar ^(b)	Rto. (%)	$M_w \cdot 10^{-5}$ ^(c) g.mol ⁻¹	$M_n \cdot 10^{-4}$ ^(c) g.mol ⁻¹	M_w/M_n	$T_{10\%}$ ^(d) (°C)	T_p ^(d) (°C)
PDI-16	-	70,3	1,30	6,97	1,87	321	379
DI16-co-S31	2,7:1	72,9	1,88	7,96	2,37	299	-
DI16-co-S21	1,6:1	60,6	0,75	3,43	2,21	304	376
DI16-co-S11	1:1,1	80,0	1,17	5,09	2,31	316	376
DI16-co-S12	1:1,6	79,6	1,53	7,33	2,09	330	385
DI16-co-S13	1:2,1	90,7	1,26	4,40	2,87	339	383
DI16-co-S14	1:2,4	79,3	1,95	8,72	2,24	328	388
PS	-	97,6	1,80	7,20	2,50	343	400

(a) Polimerización en masa a 60°C durante 48 horas empleando AIBN al 1% (mol:mol). (b) Determinado por RMN-¹H. (c) Medidos por SEC en THF empleando columnas de *ultrastyrigel* de 10^3 , 10^4 y 10^5 Å, usando estándares de PS. (d) Medidos por TGA. $T_{10\%}$ temperatura a la cual se pierde el 1% de la masa, T_p temperatura del máximo de la curva del DTGA.

En la Figura 1 se muestran los espectros de ¹³C-RMN de estos copolímeros y se comparan con el obtenido para el poli(diitaconato de *n*-hexadecilo) (PDI-16). Allí se puede apreciar un ligero desplazamiento a campo alto de las señales correspondientes a los carbonos de los metilenos enlazados directamente al oxígeno de cada grupo carboxilo, indicados como 4 y 4' en la figura, conforme se incrementa el contenido de estireno en el copolímero. Esto parece ser debido a que cuando una unidad del itaconato es vecina a una de estireno, uno de estos metilenos queda dentro del cono de protección producido por el anillo bencénico del

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007

estireno con el consecuente desplazamiento, indicando que la estructura de estos copolímeros es al azar, ya que en el caso de obtenerse copolímeros alternantes o en bloque no se observarían estos cambios en los desplazamientos químicos de estos carbonos. El desplazamiento de estas señales también se observa en el caso de los copolímeros obtenidos a partir de metil *n*-hexilitaconato con estireno, pero con mucha mayor intensidad [10]. Estos resultados fueron corroborados por los estudios de DSC tal como se describirá mas adelante.

Los espectros de RMN-¹³C también muestran un desdoblamiento de las señales de los carbonilos (a y b en la Figura 1) similares a los mostrados por el homopolímero, lo que indica que en los DI16-co-S las secuencias del diitaconato en el mismo son mayormente atácticas pero con un ligero predominio de polímero sindiotáctico tal como ocurre con los homopolímeros respectivos [9].

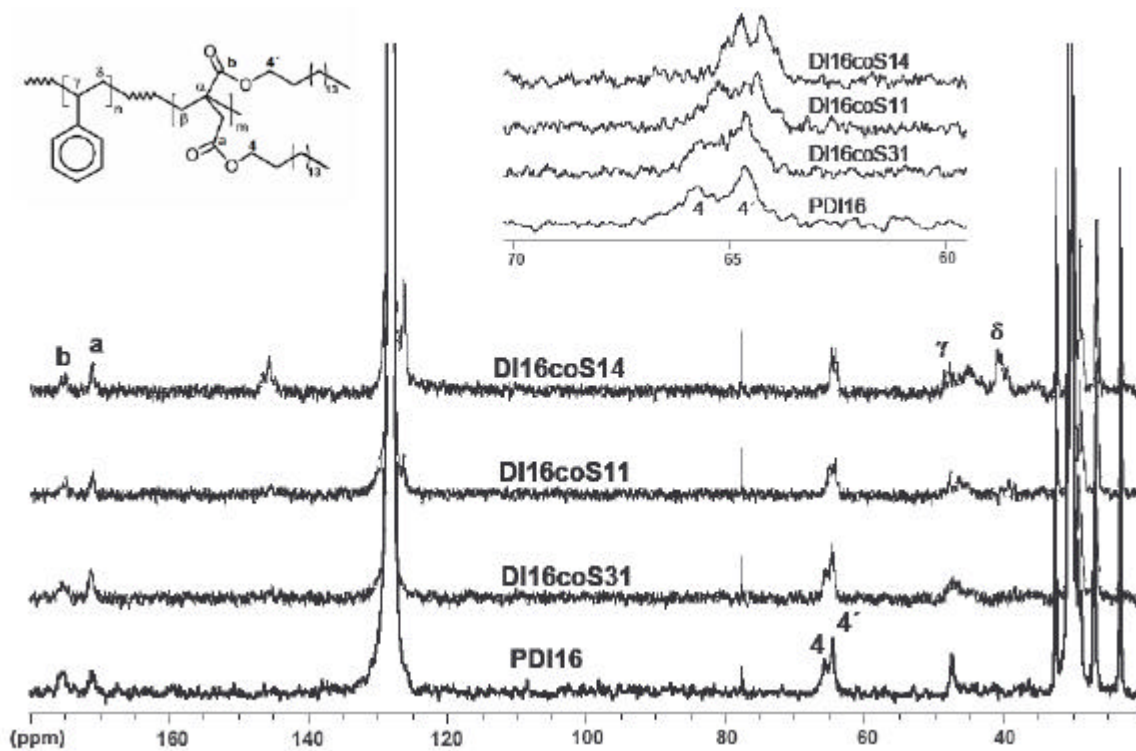


Figura 1. Espectros de ¹³C-RMN de la serie de copolímeros formados por DI16-co-S.

Los TGAs muestran que el poliestireno tiene una estabilidad térmica más alta que el PDI-16 y que los respectivos copolímeros, cuyas temperaturas de descomposición se incrementan conforme aumenta el contenido de estireno en el mismo tal como se aprecia en la Tabla 1.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007

En la Figura 2 se muestran los de DSC de todos los copolímeros obtenidos en este trabajo. Allí puede verse que todos ellos exhiben una transición endotérmica reversible, cuyos valores de temperatura y ΔH disminuyen con el incremento del contenido de estireno en el copolímero. Por su parte, los DSC de mezclas preparadas en la misma proporción que las obtenidas para los copolímeros, mostraron en todos los casos que la transición ocurre siempre a la misma temperatura y que esta además coincide con la del homopolímero. En ambos casos, esta transición es atribuida a la fusión de las cadenas laterales hexadecílicas, que como se sabe son capaces de cristalizar en fases parafínicas independientes de la cadena principal de la misma forma que lo hace el PDI-16 [9].

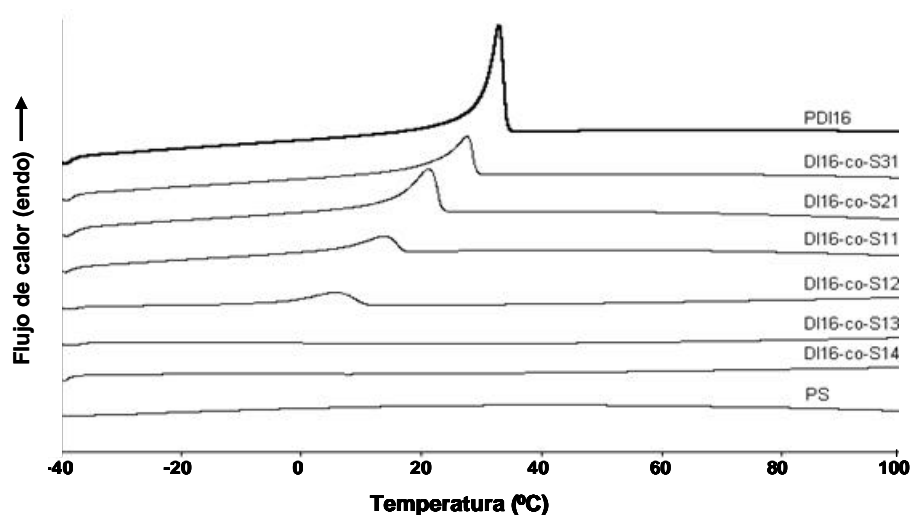


Figura 2. Curvas de calentamiento de DSC a 10°C/min de todos los DI16-co-S.

En las curvas calorimétricas también se aprecia que mientras los ΔH observados para las mezclas disminuyen proporcionalmente conforme aumenta el contenido de poliestireno, la disminución de la entalpía de los copolímeros es mucho más acusada de la que se esperaría tomando en cuenta solo la composición, tal como se puede apreciar cuando se comparan los valores medidos y calculados que se muestran en la Tabla 2 y que se representan en la Figura 3. Estos hechos confirman de manera efectiva las observaciones obtenidas del estudio de RMN, que indicaban que estos copolímeros son al azar. Por otra parte, los resultados obtenidos de las curvas calorimétricas también sugieren fuertemente que la presencia de las unidades de estireno distribuidas de forma aleatoria en el copolímero dificultan el arreglo de las cadenas *n*-alquílicas para permitir su cristalización.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007

Tabla 2. Resultados obtenidos y calculados para las entalpías de fusión a partir de los análisis de DSC de los copolímeros DI16-co-S.

Producto	Fracción en peso de DI ^(a)	DH esperado ^(b) (J/g)	DH medido ^(c) (J/g)	DH diitaconato ^(d) (J/g)
PDI-16	1,00	66,38	66,38	66,38
DI16-co-S31	0,94	62,24	46,09	49,16
DI16-co-S21	0,90	59,79	42,43	47,11
DI16-co-S11	0,84	55,55	29,82	35,63
DI16-co-S12	0,77	51,32	16,63	21,51
DI16-co-S13	0,72	48,02	9,79	13,53
DI16-co-S14	0,69	46,08	6,36	9,16

(a) En base a la composición molar del copolímero determinada por RMN. (b) ΔH calculado en base a la composición en peso ($\Delta H_{PDI16} \times (a)$). (c) Medido por DSC. (d) ΔH referido a la fracción en peso del diitaconato que se sabe que es el responsable de la transición ((c)/(b)).

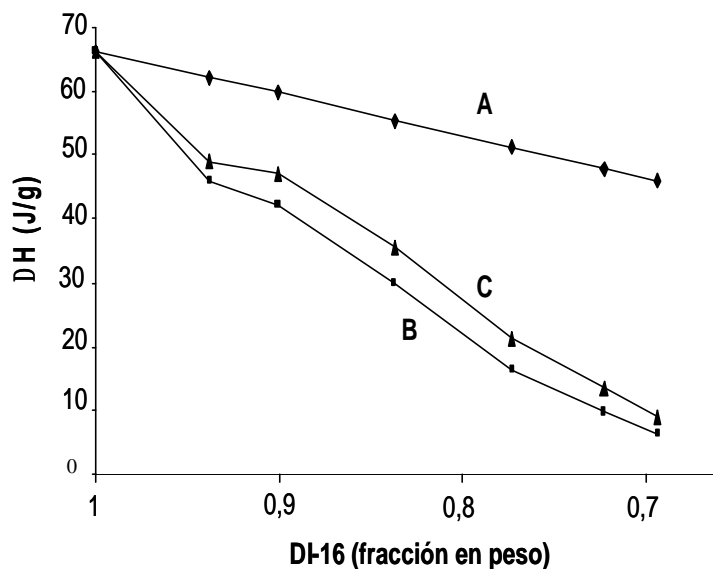


Figura 3. Representación del valor del ΔH de fusión esperado y medido para toda la serie de copolímeros en función de la fracción en peso. (A) Valores esperados para el ΔH en base a la composición. (B) Valores medidos por DSC. (C) Valores corregidos en función de la fracción de PDI-16.

4. CONCLUSIONES

Los estudios realizados hasta el momento permiten llegar a las siguientes conclusiones:

El método de síntesis produce copolímeros al azar con composiciones cercanas a las

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007

relaciones de alimentación tal como lo demuestran los estudios de RMN y DSC. Por otra parte la incorporación de estireno incrementa la estabilidad térmica del PDI-16 pero reduce la capacidad de cristalización de las cadenas *n*-hexadecílicas. Actualmente en nuestro laboratorio se está desarrollando trabajo adicional sobre la copolimerización de estireno con otros itaconatos a fin de conocer mejor el comportamiento de estos copolímeros.

AGRADECIMIENTOS. Este trabajo fue financiado por el Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico de la Universidad de los Andes, Mérida (Venezuela) (CDCHT-ULA) a través del proyecto C-1517-07-08-A.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Cowie JMG, Haq C, *Br. Polym. J.*, **9**, 241 (1977)
- (2) Fernandez M, De la Fuente JL, Madruga EL, *Polymer Engineering and Science*, **41**, 1616 (2001)
- (3) Nakamura H, Seno M, Tanaka H, Sato T, *Makromol. Chem.*, **194**, 1773 (1993)
- (4) Otsu T, Wanabe H, *Eur. Polym. J.*, **29**, 167 (1993)
- (5) Petit De Peña Y, López W, Burguera M, Burguera JL, López Carrasquero F, Carrillo M, *Analytica Chimica Acta*, **438**, 259 (2001)
- (6) Velickovic J, Filipovic J, *Makromol. Chem.*, **185**, 569 (1984)
- (7) Boskovic G, Katsikas L, Velickovic J, Popovic IG, *Polymer*, **41**, 5769 (2000)
- (8) Carrillo M, Martínez de Ilarduya A, Arnal ML, Torres C, López Carrasquero F, *Polymer Bull.*, **48**, 59 (2002)
- (9) López Carrasquero F, Martínez de Ilarduya A, Cárdenas M, Carrillo M, Arnal ML, Laredo E, Torres C, Méndez B, Müller AJ, *Polymer*, **44**, 4969 (2003)
- (10) Dugarte N. Trabajo Especial de Grado de Licenciatura en Química. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida. Venezuela. 2004