

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y CRISTALIZACIÓN DE CADENAS LATERALES EN POLI(ALQUILESTIRENO)S TIPO PEINE.

Carlos Torres¹, Francisco López-Carrasquero^{1*}, Giuseppe Giammanco¹, Angélica Díaz¹, Johanna Dávila¹, Estrella Laredo²

1: Grupo de Polímeros ULA, Dpto. de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela

2: Grupo FIMAC, Departamento de Física, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

* E-mail: flopezc@ula.ve

Trabajo presentado en el XIII COLOQUIO VENEZOLANO DE POLÍMEROS, 11 al 14 de Mayo de 2009 (Naiguatá, Venezuela).
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento.

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Abstract

In this work a series of comb like poly(*p-n*-alkylstyrene)s with linear alkyl chains, containing even number of carbon atoms from 12 up to 22 were synthesized by radical polymerization and characterized by FTIR, ¹H NMR, TGA, TVA DSC, and WAXS. All polymers were obtained in good yields and were soluble in organic solvents as chloroform, dichloromethane or tetrahydrofuran and insoluble in methanol. They are stable up to temperatures near 300°C. On the other hand, the alkylic side chains of all series are able to crystallize in a paraffinic phase in which melting temperature and enthalpy increase with the methylene number of the *n*-alkyl chain.

Keywords: poly(*p-n*-alkylstyrene)s, *p-n*-alkylstyrene, crystallization.

Palabras Claves: poli (*p-n*-alquilestireno)s, cristalización

1. INTRODUCCIÓN

Las primeras síntesis de *p-n*-alquilestirenos (*n*AS) fueron reportadas por Sulzbacher en 1948 y se realizaron con la finalidad de obtener poliestirenos solubles en aceites minerales [1]. Estos derivados alquílicos del estireno tenían como máximo siete átomos de carbonos. Posteriormente Overberger publicó un trabajo donde describe la síntesis y polimerización de los derivados *n*-alquílicos del estireno con cadenas de hasta de 18 átomos de carbono [2]. A partir de entonces, posiblemente debido a que el proceso de síntesis de los monómeros es largo y laborioso, han sido pocos los trabajos reportados en esta área, y los mas relevantes se han enfocado en la síntesis esteroespecífica de poliestirenos *p*-sustituídos mediante el empleo de sistemas metalocénicos [3,4]

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de una serie de poli(*p-n*-alquilestirenos) (*Pn*AS) obtenidos vía radical y donde *n* corresponde al número de carbonos de la cadena *n*-alquílica (*n*= 12, 14, 16, 18 y 22).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Todas las polimerizaciones fueron llevadas a cabo en masa, empleando AIBN como iniciador a una

temperatura de 75°C durante 48 horas. Los polímeros obtenidos se purificaron disolviéndolos en cloroformo y precipitándolos con metanol [5].

Los polímeros obtenidos se caracterizaron estructuralmente mediante FTIR, RMN, el peso molecular se midió por GPC, la estabilidad térmica se determinó por TGA y TVA, el comportamiento térmico se estudió mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), y finalmente difracción de rayos X de ángulo grande (WAXS).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todos los polímeros fueron obtenidos con buen rendimiento y resultaron solubles en los disolventes orgánicos como cloroformo, diclorometano o tetrahydrofurano e insolubles en metanol. Los espectros de FTIR Y de RMN fueron consistentes con las estructuras esperadas y los pesos moleculares estuvieron en el orden de 2·10⁵ Dalton. Algunos de los resultados obtenidos para la serie se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Resultados de la polimerización de los poli(*p-n*-alquilestirenos).

PnAS	Rto. (%)	Mw ^(a) x 10 ⁻⁵ (Da)	Mn ^(a) x 10 ⁻⁵ (Da)	Mw/Mn	Td ^(b) (°C)
PS	60	2.26	0,80	2.82	435
P12AS	51	2.02	1.04	1.95	465
P14AS	64	1.78	0.93	1.95	459
P16AS	65	nd.	nd.	nd.	457
P18AS	69	2.80	1.06	2.65	464
P22AS	65	1.38	0.70	1.97	486

(a) determinado por GPC. (b) Temperatura de descomposición correspondiente al mínimo de la curva de DTGA.

Los análisis de TGA mostraron que los PnAS degradan en una sola etapa por encima de los 300 °C con un máximo de descomposición superior a los 455 °C. Por su parte, los análisis de TVA mostraron que la fracción de productos volátiles producida durante la degradación consistía básicamente de monómero y fracciones de polímero de muy bajo peso molecular, lo que indica que en este proceso el mecanismo predominante es la despolimerización.

Los DSCs de los polímeros muestran una endoterma a temperaturas entre -17 y 59°C, en las que tanto la temperatura como la entalpía de fusión aumentan con el número de metilenos en la cadena *n*-alquílica y que es completamente reversible durante el enfriamiento tal como se muestra en la **Figura 1**.

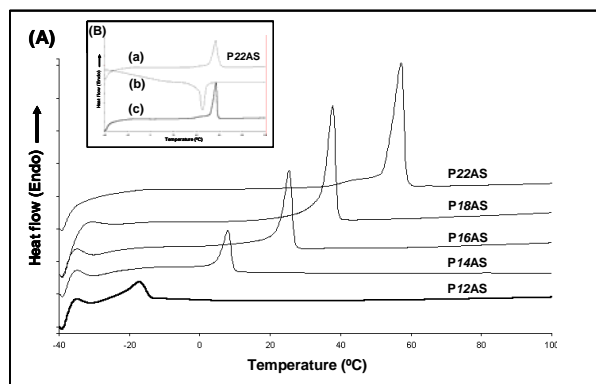


Figura 1. (A) Barridos de calentamiento DSC a 10 °C / min para la serie de poli (*p-n*-alquilestirenos). (B) Insertado poli (*p-n*-dococilestireno) (a), primer calentamiento, (b) enfriamiento, (c), segundo calentamiento.

Estas transiciones térmicas son debidas a la fusión y cristalización de las cadenas laterales. Estos resultados fueron confirmados mediante estudios de WAXS, donde los difractogramas de los polímeros

mostraron una reflexión estrecha a 4.2Å característica de las fases parafínicas cristalizadas a temperaturas inferiores a la endoterma de fusión y que cambia a un halo ancho centrado en aproximadamente 4.5Å a temperaturas superiores, indicando la fusión de la fase parafínica.

4. CONCLUSIÓN

El método de síntesis empleado permite obtener los poli(*p-n*-alquilestirenos) con rendimientos del orden de 60-70% y con altos pesos moleculares. Estos polímeros, independientemente de la longitud de la cadena lateral tienen una buena estabilidad térmica y su degradación térmica ocurre principalmente por despolimerización. Los resultados obtenidos mediante DSC y WAXS indican que las cadenas laterales de PnAS son capaces de cristalizar en fases parafínicas independientes de la cadena principal en las cuales tanto la temperatura como la entalpía de fusión dependen de la longitud de la misma.

5. REFERENCIAS

- [1] M. Sulzbacher, E. Bergmann, *J. Org. Chem.*, 1948, **13**, 303-308.
- [2] C.G. Overberger, C. Frazier J. Mandelman, H.F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3326-3330.
- [3] a) F.M. Rabagliati, M. Pérez, M. Soto, A. Martínez de Ilarduya, S. Muñoz Guerra, *Eur. Polym. J.*, 2001, **7**, 1001-1006. b) F.M. Rabagliati, M. Pérez, C.A. Cancino, M. Soto, F.J. Rodríguez, A.G. León, J. Ayal, R. Quijada *Macromol. Symp.*, 2001, **168**, 31-42. c) F.M. Rabagliati, C.J. Caro, M. Pérez *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 2002, **47**, 137-144.
- [4] R.P. Quirk, M-A. Ok *Macromolecules*, 2004, **37**, 3976-3982.
- [5] G. Giammanco, J. Dávila, A. Díaz, A. Bahsas, F. Lopez-Carrasquero, *Revista iberoamericana de Polímeros*, 2008, **9**: 228-235.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por CDCHT-ULA (proyectos C-1517-07-08-A y C-1522-07-08-F) y DID-USB (DID-G15).