

PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE COMPATIBILIZANTES PARA MEZCLAS DE POLIESTIRENO/SILICONA Y CAUCHO NATURAL/SILICONA

J.E. PULIDO, R. SALAZAR, O. GOMEZ, L. R. SARMIENTO, J. MEZA, O. NAVARRO

Grupo de Investigación en Polímeros - Escuela de Ingeniería Química
Universidad Industrial de Santander
A.A. 678 Bucaramanga. Fax 6344684, E-Mail: jpulido@uis.edu.co

RESUMEN

Se presentan los resultados experimentales de una investigación realizada para preparar copolímeros de bloque y de injerto del tipo poliestireno-silicona (PS-b-PDMS) y caucho natural-silicona (NR-g-PDMS), utilizando mecanismos de copolimerización por radicales libres. Estos copolímeros fueron caracterizados y evaluados como aditivos de compatibilización de mezclas inmiscibles poliestireno/silicona y caucho natural/silicona en proporción 50/50. La evaluación se realizó haciendo un seguimiento del comportamiento mecánico de dichas mezclas con diferentes porcentajes de aditivo sintetizado y comparando con los mismos sistemas pero sin adicionar el compatibilizante. Los resultados mostraron que bajos porcentajes de adición de copolímero, del 5% al 10%, mejoran la resistencia tensil y la dureza de las mezclas y se consigue un efecto sinérgico con las propiedades de los respectivos homopolímeros mezclados. La compatibilidad alcanzada fue resultado de la reducción de tamaño de la fases dispersas, detectada por microfotografía.

INTRODUCCIÓN

En el desarrollo actual de nuevos materiales poliméricos de ingeniería es deseable obtener productos que combinen las características de dos homopolímeros, que pueden ser indistintamente de naturaleza termoplástica y/o elastomérica. La simple mezcla física de los componentes sería la mejor alternativa de obtener el producto deseado, con propiedades intermedias entre las de los materiales de partida, si se lograra superar la inmiscibilidad que existe en la mayoría de los casos y que ha sido objeto de exhaustivas revisiones¹.

La adición de agentes químicos que compatibilicen el mezclado es una necesidad que exige el desarrollo de nuevos aditivos específicos. Los copolímeros de injerto y de bloque formados por combinación de los dos constituyentes de la mezcla es una alternativa

generalmente utilizada para producir los agentes de compatibilización².

El mecanismo de acción de tales copolímeros consiste en distribuirse a lo largo de la interfaz polimérica, conformando puentes de enlace entre los segmentos afines de la estructura del copolímero y la de los respectivos homopolímeros. Este efecto induce el ensanchamiento de la interfaz, reduce la tensión interfacial, aumenta la adhesión entre fases y promueve una dispersión más fina de los dos componentes que conduce a una mejora en las propiedades mecánicas de la mezcla^{3,4}.

Para el presente trabajo se escogieron los sistemas incompatibles poliestireno(PS)/silicona o polidimetil siloxano (PDMS) y caucho natural (NR)/silicona. El primero de ellos busca aprovechar la combinación de propiedades de un plástico rígido como el poliestireno (PS) y un

elastómero como silicona (PDMS), éste último de mayor resistencia térmica y más impermeable al agua. En el segundo sistema se combinan dos elastómeros, NR y PDMS, con diferentes características de solubilidad y de permeabilidad.

La incompatibilidad del sistema poliestireno/silicona se ha confirmado por estudios de otros autores que han determinado los límites de separación de fases en soluciones de acetato de etilo⁵ y en trabajos sobre las variaciones de la tensión interfacial y las curvas de coexistencia^{6,7}.

Las mezclas caucho natural/silicona son incompatibles y de ellas no se tienen referencias bibliográficas en las que se reporte que se haya estudiado su compatibilidad por medio de aditivos copoliméricos.

En el presente trabajo se experimentó la síntesis de un copolímero de bloques PS-b-PDMS como aditivo compatibilizante en el sistema poliestireno/silicona y para el sistema caucho natural/silicona se preparó un copolímero de injerto NR-g-PDMS⁸⁻¹⁰.

Los dos tipos de mezclas tienen como aplicación interesante el campo de las películas de recubrimientos protectores de superficies metálicas.

METODOLOGÍA

Para la síntesis del copolímero de bloques PS-b-PDMS se utilizó la silicona divinil terminada $H_2C=CH-[Si(CH_3)_2-O]_n-Si(CH_3)_2-CH=CH_2$ producida por Aldrich®, con peso molecular 500, viscosidad de 0,965 cSt, densidad 0,965 g/ml y temperatura de ebullición superior a 93 C. El monómero estireno fue suministrado por Dow Química.

La copolimerización se realizó en un autoclave de 1 litro, con atmósfera inerte de nitrógeno. El proceso fue por copolimerización en emulsión utilizando 1% de $K_2S_2O_8$ como iniciador y 1% de lauril sulfato de sodio como emulsificante. La relación másica de estireno a silicona divinil terminada fue de 1,87 y la relación másica de agua a monómeros fue 4,32. Se trabajó a una presión de 122 KPa con temperatura de 60-70

C, para un tiempo de reacción de 4 horas con agitación permanente a 300 RPM. Al final de la reacción se obtuvo un látex que se desestabilizó con solución al 20% de sulfato de aluminio. El precipitado se lavó con etanol para remover los excedentes de monómero estireno y luego con agua para eliminar el etanol, iniciador y tensoactivo en exceso. El producto se filtró y se secó en estufa a 110 C para obtener un polvo blanco que fue disuelto en cloroformo y reprecipitado con solución 1:1 metanol/agua, lavado nuevamente con agua y secado a 110 C. El copolímero se caracterizó por espectroscopía IR, H-NMR, medida de la transición vítrea-elástica por calorimetría diferencial y determinación de la viscosidad intrínseca en solución de tolueno a 20 C.

La síntesis del copolímero de injerto NR-g-PDMS fue por proceso en solución iniciada por peróxido de benzoilo (PBO). Los materiales de partida fueron la silicona divinil terminada y látex coagulado de caucho natural proveniente de la plantaciones de Procaucho en El Playón (Santander). Se empleó un autoclave de un litro con atmósfera inerte de nitrógeno. Al reactor se cargó una solución de caucho natural en tolueno en concentración de 0,04 g de caucho / ml de tolueno, agregando silicona divinil terminada en proporción de 0,154 g/ml de solución e iniciador peróxido de benzoilo (PBO) al 1% sobre la carga orgánica. La presión del nitrógeno se ajustó a 122 KPa y la reacción continuó por 6 horas a temperatura de 80 C y con agitación permanente a 300 RPM. El producto sólido se separó por decantación, se lavó con n-butanol para remover la silicona no reaccionada, se filtró y se volvió a lavar con acetona para retirar los excedentes de caucho no reaccionado. Después de separar el sólido se lavó con n-heptano para retirar el posible homopolímero formado con la silicona divinil terminada. El residuo final se secó en horno a 60 C por 48 horas. El copolímero NR-g-PDMS purificado se caracterizó por espectroscopía IR, se le midió la solubilidad en varios solventes y se evaluó la viscosidad intrínseca en solución de tolueno a 25 C.

El efecto compatibilizante de los copolímeros se determinó por seguimiento de las propiedades mecánicas de las mezclas adicionadas en proporciones hasta del 10% del copolímero sintetizado. Las mezclas poliméricas fueron preparadas siempre en proporción 50/50 y

adicionalmente 60/40 para el caso de mezclas PS/PDMS, proporciones que corresponden a los casos de mayor inmiscibilidad posible. Se utilizó poliestireno de uso general Styron 678[®] de Dow Chemical y silicona comercial en barra de punto de fusión 80 C como componentes de las mezclas poliestireno/silicona. Las probetas de ensayo de tensión fueron obtenidas por proceso de inyección de las respectivas mezclas en una inyectora de laboratorio Ray Ran de 40 cc.

Para las mezclas caucho natural/silicona se utilizó el mismo tipo de silicona en barra y además caucho natural coagulado. El caucho se pasó por un molino mezclador de rodillos, produciendo bandas con cortes hasta lograr la homogeneización completa y posteriormente se agregó la silicona y el copolímero en las proporciones requeridas hasta uniformidad de la mezcla. Seguidamente se laminó a 1 mm de espesor en prensa de moldeo y las probetas de tensión se cortaron por troquelado siguiendo las dimensiones de norma Icontec 444. Los ensayos de resistencia tensil se realizaron en máquina universal Scott Tester a velocidad de 50 cm/min para las mezclas caucho/silicona y en una máquina Instron para el sistema poliestireno/silicona, siguiendo la norma ASTM D638.

La dureza de las mezclas se midió en la escala Shore D para el sistema poliestireno/silicona y la Shore A para las mezclas caucho/silicona, según las normas ASTM D2240 y ASTM D4483.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis de espectroscopía IR practicados al copolímero de bloques PS-b-PDMS revelaron la desaparición de la bandas a 1638 cm^{-1} , correspondientes al doble enlace vinílico, lo cual es indicativo de que ocurrió el enlace entre los dos segmentos copolimerizados. Además, se observaron claramente las siguientes bandas características de los dos materiales copolimerizados:

- a) Bandas de la silicona: 802 cm^{-1} para el grupo SiCH_3 y 1024 cm^{-1} para el grupo SiO_2 .

- a) Bandas del poliestireno: 1601 y 1493 cm^{-1} representativas del anillo aromático.

La composición del copolímero PS-b-PDMS se determinó por análisis H-NMR resultando una relación másica de PS/PDMS de 1/0,385.

La temperatura de transición vítrea del copolímero PS-b-PDMS, medida por calorimetría diferencial DSC registró un solo valor en 85 C. La solubilidad de este copolímero a 27 C fue posible en benceno, tolueno, cloroformo y acetato de etilo. Resultó insoluble en acetona, éter, metanol, etanol, n-butanol, n-hexano, ciclohexano y agua. La viscosidad intrínseca medida en solución de tolueno a 20 C fue de 2,76 dl/g.

Para el copolímero de injerto NR-g-PDMS purificado, la caracterización por espectroscopía IR corroboró la presencia de las siguientes bandas de grupos característicos de la silicona y del caucho natural:

- a) 1261 y 806 cm^{-1} : grupo Si-CH_3 .
 b) 1020 cm^{-1} : grupo Si-O .
 c) 1640 cm^{-1} : vibración del -C=C- en el caucho.

El copolímero resultó soluble a 27C en: benceno, tolueno, cloroformo y éter de petróleo. Insoluble en agua, acetona, etanol, n-butanol, n-heptano. La viscosidad intrínseca del NR-g-PDMS disuelto en tolueno a 25 C, fue de 0,862 dl/g.

Las propiedades mecánicas de las mezclas poliestireno (PS)/silicona (PDMS) se muestran en las Tablas 1 y 2 y en las Figuras 1 y 2 para porcentajes de copolímero PS-b-PDMS adicionado hasta un 10% y para las mezclas sin aditivo.

TABLA 1. Esfuerzo de ruptura de las mezclas PS/PDMS con copolímero PS-b-PDMS.

% Copolímero	Esfuerzo [MPa]		
	0%	5%	10%
Mezcla 50/50	13,91	15,80	16,58
Mezcla 60/40	14,95	17,76	18,22

TABLA 2. Dureza Shore D en las mezclas PS/PDMS con copolímero PS-b-PDMS.

% Copolímero	Dureza Shore D		
	0%	5%	10%
Mezcla 50/50	43	46	49
Mezcla 60/40	45	50	55
Poliestireno	80		
Silicona	19		

Las pruebas de resistencia tensil para las mezclas PS/PDMS, en proporciones 60/40, indican un notable aumento en el módulo de elasticidad (representado por la pendiente inicial de la curva esfuerzo - deformación) y en el esfuerzo de ruptura a medida que se incrementa el porcentaje de copolímero compatibilizante con respecto a la mezcla sin aditivo. Este resultado es consecuencia de un mejor grado de compatibilidad impartido por el uso del copolímero adicionado. Por otra parte, la resistencia tensil resulta un poco mayor que la estimada teóricamente por la ley de mezcla como contribución porcentual a partir de los dos homopolímeros. Los efectos de mejoramiento de las propiedades mecánicas de las mezclas PS/PDMS fueron más notables cuando estos componentes se encuentran respectivamente en la proporción 60/40 que en la 50/50. En ambos casos se observó que la adición del 10% de copolímero PS-b-PDMS imparte el mayor efecto compatibilizante.

La dureza también mostró similares efectos de favorabilidad con la compatibilización al aumentar sus valores con el porcentaje de copolímero adicionado, respecto a la mezcla sin aditivo, tal como se observa en la Tabla 2. La mayor dureza se alcanzó a niveles del 10% de copolímero adicionado a mezclas PS/PDMS en proporciones tanto 50/50 como 60/40.

Para las mezclas caucho/silicona en proporciones 50/50, con y sin aditivo copolímero NR-g-PDMS, se presentan los resultados de los ensayos de resistencia mecánica en la Tabla 3 y en la Figura 3.

Se puede apreciar una mejoría muy notable en toda la extensión de la curva esfuerzo - deformación para la mezcla con 5% de aditivo, comparada con la mezcla sin aditivo. Se incrementan en gran extensión los valores de

módulo elástico, esfuerzo de ruptura y porcentaje de elongación a la ruptura.

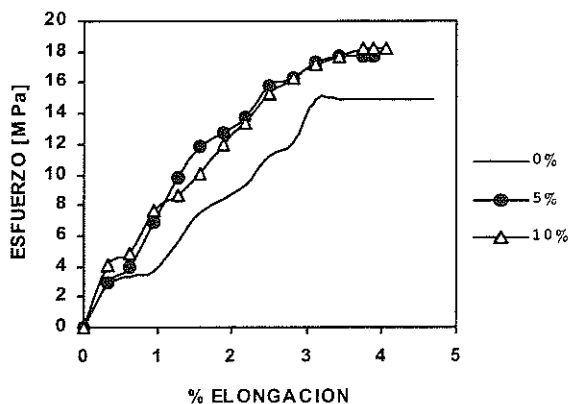


FIGURA 1. Esfuerzo tensil de mezclas 60/40 PS/PDMS según el % de copolímero PS-b-PDMS adicionado.

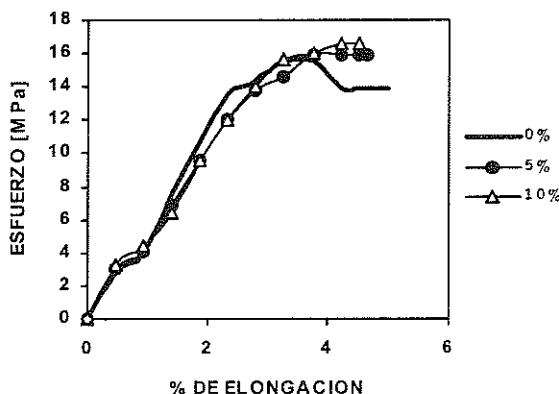


FIGURA 2. Esfuerzo tensil de mezclas 50/50 PS/PDMS según el % de copolímero PS-b-PDMS adicionado.

Estos valores, para el caso de la mezcla NR/PDMS 50/50 adicionada en un 5% de copolímero, están por encima del promedio estimado por composición a partir de los solos componentes de las mezclas. Para la mezcla sin aditivo los valores de la resistencia tensil resultan inferiores al promedio estimado. Por lo tanto, resulta evidente el incremento en el grado de compatibilidad impartido por la adición del 5% de copolímero NR-g-PDMS.

En la Figura 3 también se presentan, para efecto de comparación, las curvas esfuerzo-deformación para el solo elastómero de caucho natural no vulcanizado (NR), para la silicona (PDMS) y para el solo copolímero (NR-g-PDMS). La resistencia tensil de este solo copolímero es superior a la de la mezcla NR/PDMS 50/50 con 5% de copolímero compatibilizante.

La dureza Shore A mostrada en la Tabla 3, también muestra un incremento al adicionar en 5% el compatibilizante sintetizado. Se observa igualmente que la dureza del solo copolímero NR-g-PDMS es mayor que la de las mezclas NR/PDMS 50/50 con compatibilizante y los valores corresponden a un valor intermedio entre la dureza de la silicona y la del caucho natural y superior al promedio estimado por composición.

Los resultados encontrados muestran que el solo copolímero NR-g-PDMS tiene propiedades de resistencia mecánica que se acercan más a las del caucho natural, pero se diferencia de él por la insolubilidad del copolímero en acetona, solvente que sí disuelve al caucho. Se resalta igualmente que de este copolímero no se encontró reporte de información en la literatura técnica, ni tampoco sobre la valoración de su efecto como compatibilizante en la mezcla caucho natural/silicona, aspecto que con el presente trabajo en la UIS constituye una novedad científica.

TABLA 3. Dureza Shore A de las mezclas NR/PDMS y sus componentes.

Material	Dureza Shore A
Silicona	61,2
Caucho natural	27,8
Mezcla 50/50 sin aditivo	51,6
Mezcla 50/50 + 5% aditivo NR-g-PDMS	53,7
Copolímero NR-g-PDMS	56,8

Cabe mencionar que complementariamente el presente trabajo realizado en la UIS se extendió hasta estudiar la morfología de las fases en las mezclas con y sin aditivo, para los dos sistemas de mezclas poliméricas discutidos. Se tomaron películas muy delgadas de cada mezcla, obtenidas

por evaporación del solvente tolueno en una solución de cada mezcla, se examinaron al microscopio óptico de luz transmitida y se tomaron microfotografías con aumentos de 100X.

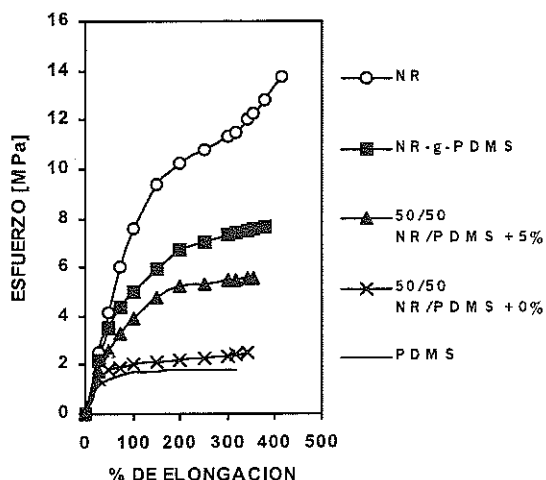
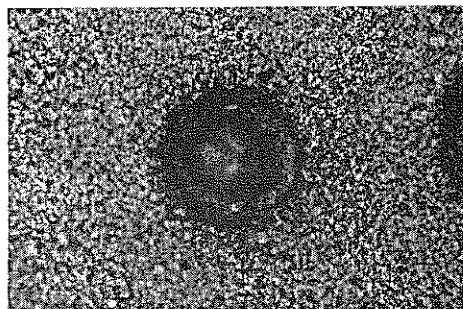
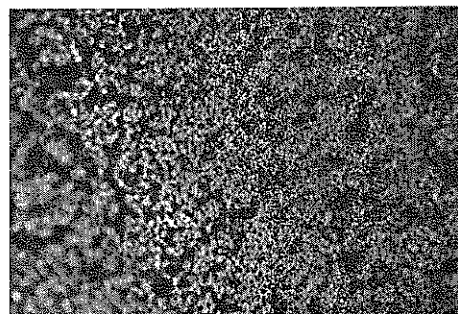


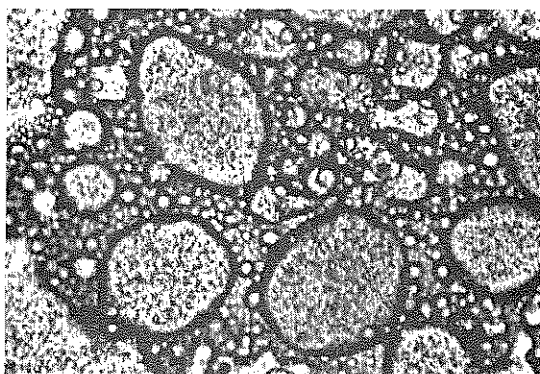
FIGURA 3. Esfuerzo tensil de mezclas 50/50 NR/PDMS según el % de copolímero NR-g-PDMS adicionado.



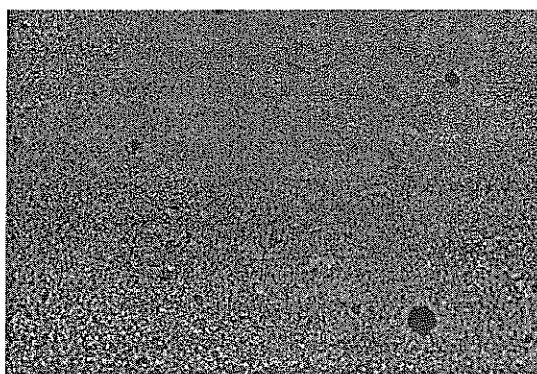
MICROFOTOGRAFÍA 1. Mezcla 50/50 PS / PDMS. Sin copolímero, aumento: 100X.



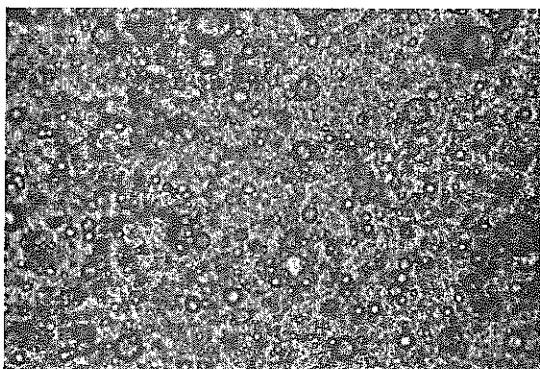
MICROFOTOGRAFÍA 2. Mezcla 50/50 PS/PDMS. +10% de copolímero, PS-b-PDMS, Aumento: 100X.



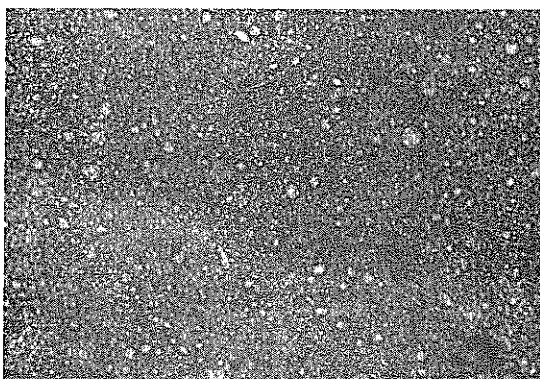
MICROFOTOGRAFÍA 3. Mezcla 50/50. Sin copolímero, aumento: 100X.



MICROFOTOGRAFÍA 6. Puro copolímero. NR-g-PDMS, aumento: 100X.



MICROFOTOGRAFÍA 4. Mezcla 50/50. +2% de copolímero, NR-g-PDMS, aumento: 100X.



MICROFOTOGRAFÍA 5. Mezcla 50/50. +5% de copolímero, NR-g-PDMS, aumento: 100X.

Las microfotos mostraron claramente la ostensible mejoría alcanzada en la compatibilidad por la adición de los copolímeros sintetizados, puesto que el tamaño de la fase dispersa (silicona) decreció progresivamente al aumentar el porcentaje de copolímero en las mezclas. Estos efectos se aprecian en las Microfotografías 1 y 2 para el sistema poliestireno/silicona y en las Microfotografías 3 - 6 para las mezclas caucho natural/silicona.

También se observa que en los solos copolímeros se tiene una muy alta uniformidad de fases, mayor que en las mezclas preparadas con estos aditivos. Tal como lo muestra la Microfotografía 6 para el copolímero NR-g-PDMS, el grado de compatibilidad indicado por la fina microdispersión de fases concuerda con el mejor comportamiento esfuerzo – deformación y con el mayor grado de dureza indicados en la Figura 3 y en la Tabla 3.

CONCLUSIONES

Fue posible realizar la síntesis de los copolímeros PS-b-PDMS y NR-g-PDMS mediante una técnica de polimerización por radicales libres, en condiciones operacionales menos estrictas que la técnica competitiva de polimerización aniónica.

De especial interés científico resulta la síntesis experimentada del copolímero NR-g-PDMS, del cual no se tenían antecedentes bibliográficos sobre el efecto compatibilizante en mezclas

caucho natural/silicona, aspecto que ha sido determinado en este trabajo.

La compatibilidad obtenida en las diferentes mezclas estudiadas en este trabajo ha alcanzado los mayores niveles de miscibilidad para adiciones de los copolímeros en porcentajes relativamente bajos, entre 5% y 10%, con lo cual se espera favorecer la economía del proceso de producción de las mezclas de interés. La resistencia tensil y la dureza de las mezclas preparadas con adición de los respectivos copolímeros sintetizados fue superior a los de la mezcla sin aditivo y en valores ligeramente mayores que los estimados teóricamente como promedio porcentual por contribución individual de los homopolímeros mezclados.

Las propiedades de las mezclas compatibilizadas con copolímero adicionado muestran sinergia con las de los homopolímeros constituyentes, efecto que las hace útiles para la obtención de materiales de características intermedias controladas por la composición de las mezclas.

AGRADECIMIENTOS

A la Dirección de Investigaciones de la Facultad de Ingenierías Físicoquímicas de la Universidad Industrial de Santander por la financiación del trabajo.

A Extrucol S.A. en Bucaramanga por facilitar la inyectora de plástico y sus laboratorios.

A Dow Química de Colombia por suministrar el monómero estireno.

ABSTRACT

Block and graft copolymers of the type polystyrene-b-poly(dimethylsiloxane) and natural rubber-g-poly(dimethylsiloxane), were synthesized by using a free-radical polymerization mechanism. These copolymers were characterized and evaluated as compatibilizers for non-miscible blends of polystyrene/poly(dimethylsiloxane) and natural

rubber/poly(dimethylsiloxane) both with a mass ratio of 50/50.

The evaluation was carried out by following the mechanical behavior of the blends prepared with different percentages of compatibilizer added and comparing with the same systems without additive. The results indicated that low additions (5%-10%) of the synthesized copolymers increase tensile strength and hardness of the blends with a synergistic effect between the properties of the respective homopolymers in the blends. A good degree of morphological compatibilization was observed in thin films by optical microscopy of light transmission as a consequence of the size reduction in the dispersed microphases.

BIBLIOGRAFÍA

1. S. Krause, *Polymer-Polymer Compatibility, Polymer Blends*, 1, Academic Press, 1978.
2. G. Riess, C. Kohler, C. Tounut, A. Banderet, *Makromol. Chem*, 101:58-63, 1967.
3. T. Tang, B. Huang, *Polymer*, 35(2): 281-291, 1994.
4. S. Thomas, G. Groeninckx, *Polymer*, 40: 5799-5819, 1999.
5. T. Okazawa, *Macromolecules*, 8: 371, 1975.
6. N. Takehei, N. Kasemura, *Polymer*, 39(24): 6137-6143, 1998.
7. N. Takehei, *Polymer*, 36(11): 2243-2248, 1995.
8. R. Salazar, J.E. Pulido, Síntesis y caracterización de copolímeros compatibilizantes de mezclas poliméricas, Informe Final Proyecto DIF Físicoquímicas 7417, UIS, Bucaramanga, Colombia, 2000.
9. O. Gómez, L.R. Sarmiento, Producción de copolímeros compatibilizantes de mezclas poliestireno – polidimetilsiloxano, Proyecto de Grado Ing. Química UIS, Bucaramanga, Colombia, 1999.
10. J. Meza, O. Navarro, Síntesis y caracterización de copolímeros de injerto silicona – caucho natural, Proyecto de Grado Ing. Química UIS, Bucaramanga, Colombia, 1999.