

INFLUENCIA DE COLORANTES FTALOCIANINICOS FUNCIONALES EN EL TAMAÑO MOLECULAR DEL POLIESTIRENO*

J. BERNAL – CASTILLO PH. D**

RESUMEN

Se examina la influencia de Sílico ftalocianinas funcionales en cantidades pequeñas, pero suficientes para colorear el polímero, sobre el tamaño molecular del poliestireno. Los cálculos se basan en la determinación de peso molecular medio a partir de la viscosidad intrínseca.

OUTLINE

The influence of functional silico phthalocyanines in small quantities, however large enough to color the polymer, on the molecular size of polystyrene is examined. The calculation are based on the average molecular weight determined from the intrinsic viscosity.

INTRODUCCION

Una de las tendencias recientes dentro del desarrollo de los polímeros ha sido la utilización de grupos funcionales residuales o terminales de cadena, para modificar la naturaleza del material que éstas forman. Una bien conocida modificación se origina por entrecruzamiento en el polietileno, cuando se trata con SO_2 y Cl, para obtener polietileno sulfoclorinato¹ (Hipalon). El material pierde cristalinidad pero gana elasticidad.

* Trabajo financiado por Colciencias Proyecto 10002-1-28 -82.

** Profesor Titular, Departamento de Química, Universidad Industrial de Santander, AA. 678 Bucaramanga, Colombia.

De igual manera el tratamiento de polialquenos con colorantes, además de modificar su apariencia visual, cambia ciertas propiedades físicas en mayor o menor proporción dependiendo de la cantidad del colorante empleada. La obtención de Silicoftalocianinas que llevan como función el grupo vinilo ²⁻⁵, ha inducido la utilización de estos materiales como colorantes del poliestireno⁶. Las ftalocianinas vinílicas adicionalmente a su capacidad tintórea, modifican la naturaleza del poliestireno. Una de las propiedades que se afectan mayormente, a pesar de los bajos contenidos del colorante es el tamaño molecular ⁶⁻¹¹. El presente artículo examina el grado de influencia del colorante sobre el peso molecular promedio dependiendo de la cantidad de ftalocianina y de la naturaleza vinílica o alílica de su función orgánica.

EXPERIMENTAL

Equipos y Materiales

Las viscosidades relativas, η_r , se midieron en viscosímetros tipo Oswald, operando a temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$. Los solventes del material polimérico fueron el benceno o el tolueno de calidad Reactivo Analítico, adquiridos de la casa "Merck" y utilizados sin posterior purificación. El estireno fue obtenido de la Dow Chemical Co, provisto de inhibidor, el cual fue eliminado antes de la reacción de polimerización mediante lavados con solución acuosa de NaOH al 10% y luego agua neutra. El iniciador de radicales utilizado fue el peróxido de benzoilo adquirido y usado sin ulterior purificación de la casa "Merck".

Procedimiento de Polimerización

Para la obtención de poliestireno incoloro, el estireno libre de inhibidor pero con un contenido de peróxido de benzoilo entre 0.05% y 0.25% p/p (referido a la mezcla total), se llevó en frascos de vidrio blando, a una estufa calibrada a una temperatura de 65°C , 80°C , ó 90°C y se dejó allí por un período definido de 72 a 96 horas condiciones estas que se especifican según el experimento en las anotaciones de la tabla 1.

Los polímeros coloreados se prepararon de igual manera pero agregando previamente porciones variables de ftalocianina funcional, definida en la segunda columna de la Tabla 1. La naturaleza química del colorante se aprecia en las fórmulas moleculares correspondientes a los números romanos de la primera columna y que fueron trasladados al final de las notas de la Tabla 1.

Tabla No. 1

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE COLORANTE
SILICOFTALOCIANINA^a FUNCIONAL EN EL PESO MOLECULAR
PROMEDIO^b DEL POLIESTIRENO

1°	2°	3° ^b	4°	5°
COLORANTE P _c ^a	MOLES P _c x 10 ⁶ MOLES ESTIRENO	$\bar{M} \times 10^{-6}$	$\bar{X} \times 10^{-3}$	\bar{X} / \bar{X}_0^e
I ^c	0.0	4.11	39.46	(\bar{X}_0) 1.00
	13.1	3.73	35.81	0.91
	129.5	2.13	20.45	0.52
	648.7	1.66	15.94	0.40
	975.1	1.06	10.18	0.26
II ^d	0.0	1.23	11.81	(\bar{X}_0) 1.00
	11.5	1.23	11.81	1.00
	113.2	1.23	11.81	1.00
	569.5	0.71	6.82	0.58
	156.0	0.64	6.15	0.52
III ^c	0.0	4.11	39.46	(\bar{X}_0) 1.00
	10.6	2.27	25.64	0.65
	106.7	1.64	18.63	0.47
	836.6	1.73	16.61	0.42
	609.2	1.24	11.96	0.30
IV ^d	0.0	1.23	11.81	(\bar{X}_0) 1.00
	10.8	1.23	11.81	1.00
	106.7	1.14	10.95	0.93
	536.8	0.69	6.62	0.56
	806.8	0.48	1.12	0.10
V ^f	0.0	1.70	16.32	(\bar{X}_0) 1.00
	12.6	1.61	15.46	0.95
	62.5	1.60	15.36	0.94
	100.1	1.55	14.88	0.91
	125.4	1.47	14.11	0.86
VI ^g	0.0	1.00	9.60	(\bar{X}_0) 1.00
	12.6	1.15	11.04	1.15
	25.2	1.27	12.19	1.27
	37.8	1.29	11.91	1.24
	50.4	1.33	12.77	1.33
	63.0	1.36	12.42	1.35
	75.6	1.36	13.06	1.36
	88.2	1.36	13.36	1.39
	100.8	1.36	13.36	1.39
	113.4	1.42	13.63	1.42
	126.0			
	138.6			
	151.2			
758.3	1.32	12.67	1.32	
1013.2	1.73	16.61	1.73	
1269.0	2.03	20.07	2.09	
VII ^g	0.0	1.99	19.11	(\bar{X}_0) 1.00
	11.7	1.30	12.48	0.75
	23.5	1.44	13.83	0.72

1° COLORANTE Pc	2° MOLES Pc x 10 ⁶ MOLES ESTIRENO	3° $\bar{M} \times 10^{-6}$	4° $X \times 10^{-3}$	5° X / X_0^e
	58.7	1.22	11.71	0.61
	70.5	0.87	13.35	0.44
	93.9	1.38	13.25	0.69
VIII ^f	0.0	1.70	16.32 (\bar{X}_0)	1.00
	13.2	1.68	16.13	0.99
	65.3	1.84	17.67	1.08
	107.8	1.92	16.43	1.13
	131.1	2.26	21.70	1.33
IX ^f	0.0	1.05	10.68 (\bar{X}_0)	1.00
	10.68	1.16	11.14	1.10
	15.97	1.21	11.62	1.15
	35.00	1.29	12.39	1.23
	53.93	1.32	12.67	1.26
	89.91	1.37	13.15	1.30
	167.86	1.45	13.92	1.38
	236.44	1.75	16.80	1.67
	472.88	1.81	17.38	1.72
	709.32	1.91	18.34	1.82

a. Pc. Abreviatura para el colorante ftalocianínico agregado al poliestireno.

b. \bar{M} Peso molecular promedio del poliestireno obtenido, libre de ftalocianina o coloreado.

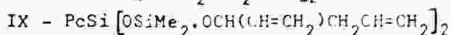
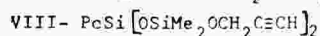
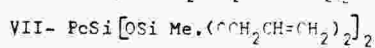
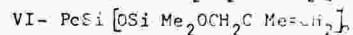
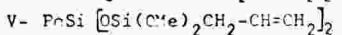
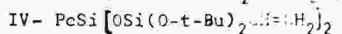
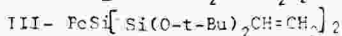
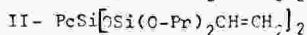
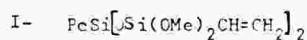
c. La reacción de polimerización se llevó a cabo a 65°C, con 0.05 (p/p, referido a la mezcla total) de peróxido de benzoilo como iniciador, 4 días el tiempo de reacción. Las viscosidades se determinaron en tolueno.

d. La reacción de polimerización se llevó a cabo a 80°C, con 0.25 % (p/p, referido a la mezcla total) de peróxido de benzoilo como iniciador, y cuatro días el tiempo de reacción. Las viscosidades se determinaron en benceno.

e. X es el grado de polimerización que resulta de dividir \bar{M}_n por el peso molecular medio del estireno (104.1512 g/mol); X_0 corresponde al estireno polimerizado en cada serie de ensayos libres de colorante.

f. La reacción de polimerización se llevó a cabo a 90°C, con 0.25 % (p/p, referido a la mezcla total) de peróxido de benzoilo como iniciador y 72 hr de tiempo de reacción. Las viscosidades se determinaron en benceno.

g. Temperatura de reacción 80°C. Tiempo de reacción: 72 hr. Iniciador: peróxido de benzoilo en concentración de 0.25 % p/p referido a la mezcla total. Solvente para la medida de viscosidades benceno a 25°C.



Medición de las Viscosidades Relativas

En las soluciones preparadas para la determinación de las viscosidades relativas, n_r , se emplearon como solventes el tolueno o el benceno. En las notas de la Tabla 1 se hacen precisiones para cada tipo de mezcla poliestireno-ftalocianina funcional. La técnica del laboratorio fue la descrita en artículo anterior⁶ que consiste en medir el tiempo de flujo de una solución diluida del polímero, al que se llama t , y compararlo con el tiempo de flujo t_0 del solvente puro bajo las mismas condiciones de temperatura. La relación t/t_0 representa la viscosidad relativa, n_r , para cada solución.

RESULTADOS, DISCUSION Y RECOMENDACIONES

Las viscosidades relativas, n_r , halladas para cada solución de un poliestireno, identificado por la cantidad y naturaleza de ftalocianina que contiene (ver primera y segunda columna de la Tabla 1), se convirtieron en viscosidades inherentes, n_{inh} , mediante la fórmula,

$$n_{inh} = \ln \cdot n_r / C = \ln(t/t_0) / C$$

en donde C es la concentración del polímero en el benceno o tolueno. Los valores así calculados para cada serie de soluciones de un determinado poliestireno se localizaron en un sistema de coordenadas cartesianas, con viscosidades inherentes en las ordenadas y concentraciones (g/dl) en las abscisas. Esta serie de puntos constituyó una primera base de obtención de la viscosidad intrínseca (n) del poliestireno analizado. La segunda base para el logro de este parámetro lo constituyó el grupo de puntos resultantes de situar en eje de las ordenadas, de la misma gráfica, las viscosidades reducidas n_{red} de cada solución, obtenidas al dividir las viscosidades específicas por la respectiva concentración, contra las concentraciones en el eje de las abscisas.

$$n_{red} = n_{sp} / C = (t - t_0) / t_0 \cdot C$$

Para cada uno de los dos grupos de puntos se trazo una recta de tal manera que cumplieran dos condiciones. La primera de estas, obliga a la recta a tener los puntos lo más cercano y sobre todo a que las desviaciones negativas compensen exactamente las desviaciones positivas. La segunda condición que deben guardar las dos rectas es que al ser extrapoladas se corten en el eje de las ordenadas para obtener en ese punto la viscosidad intrínseca (n). La gran abundancia de esta clase de trazos no permitió reproducirlas en este trabajo, sin embargo en la Figura 1 se da como ejemplo cuatro parejas de líneas. El par inferior define (n) para el

poliestireno libre de ftalocianinas, mientras que los cortes superiores en las ordenadas, corresponden a poliestirenos con contenidos cada vez mayores del colorante. Las cifras que definen la cantidad del colorante y su naturaleza se precisan en la primera y segunda columna de la Tabla 1, respectivamente. En el cuadro de datos de la figura 1 se dan en las primeras dos columnas los contenidos del colorante, en el poliestireno, mediante las relaciones, moles de ftalocianina divididos por moles de estireno y gramos de ftalocianina divididos por gramos de estireno

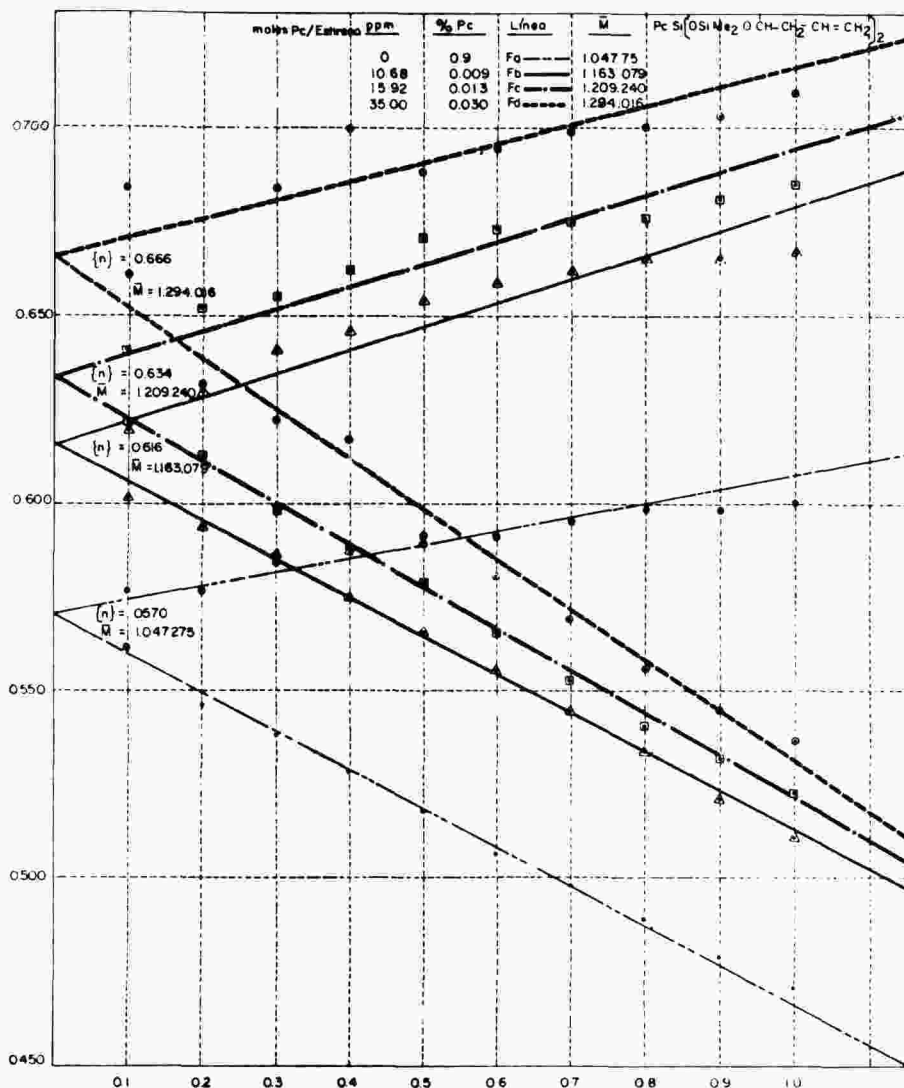


Fig 1 Determinación de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ para el cálculo del peso molecular promedio, \bar{M} .

respectivamente. La 3a. columna identifica las líneas con cada poliestireno. La 4a. columna ordena los pesos moleculares promedio calculados para cada polímero. También se muestra en la gráfica la fórmula molecular del colorante utilizado para la serie específica de ensayos del ejemplo representado.

Las viscosidades intrínsecas obtenidas se utilizaron para calcular los pesos moleculares promedios, \bar{M} para cada poliestireno, utilizando la ecuación de Mark, Houwink y Sakurada, ^{12b}

$$(\eta) = K \bar{M}^a$$

$$\log \bar{M} = \frac{1}{a} \log (\eta) \cdot 1/K)$$

en donde K y a son constantes que dependen del solvente utilizado en la determinación de viscosidades. Para los dos solventes usados en el presente trabajo se tomaron los siguientes valores,

Benceno	K: 0.2×10^4	a: 0.74
Tolueno	K: 1.7×10^{-4}	a: 0.69

La tercera columna de la tabla 1, relaciona los pesos moleculares medios calculados en unidades de millón. Dividiendo los anteriores valores por el peso molecular medio del estireno (104.1512 g/mol) se hallaron los grados de polimerización para cada poliestireno libre de ftalocianina, X_0 , o coloreado X. La cuarta columna de la Tabla 1 ordena estos valores en unidades de millar. La relación entre X y X_0 de cada serie de polímeros se muestra en la quinta columna. Un examen visual de las últimas tres columnas muestra que adición de sílico ftalocianinas siloxivinílicas, es decir aquellas que llevan un doble enlace C = C, directamente unido al grupo siloxilo (Colorantes I, II, III de la primera columna de la tabla 1) causan el decrecimiento del tamaño molecular del poliestireno a medida que aumenta su concentración. Por otra parte la adición de sílico ftalocianinas que poseen un doble enlace C = C o un triple enlace C \equiv C separado del grupo siloxilo por radicales .OCH₂. o OCH (colorantes VI, VIII y IX) conllevan el aumento del tamaño molecular. La coloración con el compuesto VII a pesar de poseer el grupo vinilo igualmente aislado por la secuencia OCH₂, hace descender el peso molecular promedio probablemente debido a la competencia entre la reacción de entrecruzamiento en donde la ftalocianina actúa como puente y la reacción intramolecular de ciclización entre los dos vinilos al mismo lado de plano ftalocianina. El Colorante V en el cual el grupo vinilo se une al siloxilo mediante un metileno disminuye sólo ligeramente \bar{M} para el poliestireno.

Aunque el trabajo aquí desarrollado tuvo como objetivo principal el examinar las consecuencias sobre el tamaño del polímero de la adición de ftalocianinas funcionales, también se observaron las modificaciones en la apariencia física que implica la existencia del intenso color azul del colorante en la matriz del poliestireno.

Igualmente, aunque no se hicieron ensayos al respecto, son de esperarse modificaciones en la resistencia al rompimiento. Investigaciones recientes¹³ demuestran que el injerto de partículas de caucho, igualmente mediante grupos alquenos, a la cadena de poliestireno mejora la resistencia al impacto. Otras adiciones bajo investigación actual, incluyen macromoléculas naturales como los polisacáridos¹⁴.

BIBLIOGRAFIA

1. H.A. WITTCOFF y B.G. Reuben "Industrial Organic Chemicals in Perspective, part 2", Wiley Interscience, N.Y., (1980), p. 94.
2. A.R. ZULUAGA, E. PAEZ y J. BERNAL CASTILLO "Copolímeros entre Monómeros Industriales y ftalocianinas Sílicas Organo-funcionales" Rev. 10N Bucaramanga (Colombia) 4, 143, (1977).
3. J. BERNAL CASTILLO, M.E. Kenney "Ftalocianinas Sílicas Organifuncionales" Rev. Univ. Ind. Santander. Invest. 8, 5 (1978).
4. A.R. ZULUAGA, y J. BERNAL CASTILLO "Síntesis de Ftalocianinas vinílicas". Rev. Univ. Ind. Santander, Invest. 9, 59 (1979).
5. J. BERNAL CASTILLO, y M.E. Kenney "Ftalocianinas Sílicas Alqueno Funcionales". Rev. Col. Quim. (Colombia) 10, 53 (1980).
6. A.R. ZULUAGA, y J. BERNAL CASTILLO "Copolimerización entre Ftalocianinas Organofuncionales y Estireno" Rev. Univ. Ind. Santander, Invest. 10, 29, (1980).
7. A.R. ZULUAGA "Síntesis de Bis (dialcoxivinilsiloxi) ftalocianinas Si(IV) y su copolimerización con el Estireno" Proyecto de Grado, Química, Univ. Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia (1978).
8. J. RAMIREZ "Síntesis de Bis(dimetilmetaliloxisiloxi) silicoftalocianina" Proyecto de Grado, Química, Univ. Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia (1981).
9. A. LOPEZ "Síntesis de Bis(metildialiloxisiloxi)sílico ftalocianina y su acción colorante sobre el Poliestireno" Proyecto de Grado, Química, Univ. Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia (1982).
10. G. JAIME. "Síntesis de Silicoftalocianinas con la función alqueno, alquino o

alcohol y sus acciones como colorantes de Poliestireno o celulosa" Proyecto de Grado, Química, Univer. Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia (1982).

11. B.C. MARTINEZ "Síntesis y Estudio de las Propiedades de Dos nuevos Colorantes Silicoftalocianínicos" Proyecto de Grado, Química, Univ. Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia (1984).
12. E.A. COLLINS, J. BARES, F.W. BILLMEYER, Jr., "Experiments in Polymer Science" John Wiley & Sons, N.Y. (1973) a) p. 398 b) p., 150.
13. M. YOKOUCHI, S. SETO y Y. KOBAYASHI "Comparison of Polystyrene Poly(styrene/acronitrile), High-impact Polystyrene and Poly(acronitrile/butadiene/styrene) with respect to Tensile and Impact Properties. J. Appl. Polym. Sci. **28**, 2209, (1983).
14. C.F. FONTA, C.L. SWANSON, R.C. BURR y W.M. DOANE, "Polysaccharide-g-Polystyrene Copolymers by Persulfate Initiation: Preparation and Properties", J. Appl. Polym. Sci. **28**, 2455, (1983).