

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO CON MONÓMEROS POLARES POR EL PROCESO DE SUSPENSIÓN

Rodríguez Pizano Jose Josué (1), Contreras López David (2), Hernández Escoto Héctor (3)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad De Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [jj.rodriguezpizano@hotmail.com]

2,3 [Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [david.contreras@ugto.mx]

Resumen

Actualmente el área de los polímeros en el mundo es una de las que posee un mayor crecimiento debido a la demanda que sus productos en el mercado internacional, es por esta razón que dicho sector se ve en la necesidad de invertir en investigación y tecnología para mejorar los procesos de obtención de sus productos. Éste trabajo de investigación se centra en el estudio de las condiciones de reacción para la obtención de homo y copolímeros de estireno con monómeros polares mediante el proceso de suspensión utilizando una ruta sintética de polimerización por radicales libres convencionales (FRP) y a su vez, observar la influencia que tiene el agente dispersante, en este caso alcohol polivinílico (PVA), encontrándose que a mayor velocidad de agitación, el rendimiento de la reacción se ve incrementada; así mismo, se observó que al tener una concentración de 0.5 de PVA, también influía en el rendimiento pues este se incrementaba. Finalmente, a un mayor peso molecular del agente dispersante, se mantuvo un incremento en el tamaño del material polimérico obtenido, y esto se observó tanto para la homo como para la copolimerización. Es de resaltar que la influencia de la parte polar también se aprecia tanto en el rendimiento como en el tamaño del material polimérico.

Abstract

Currently the area of polymers in the world is one that has a higher growing due to demand their products in the international market, it is for that reason that such sector is the need to invest in research and technology to improve the process of obtaining their products. This research work is focused on the study of reaction conditions for obtaining homo and copolymers of styrene with polar monomers by the suspension process using a route polymerization by conventional free radical (FRP) and observe the influence has the dispersing agent, in this case polyvinyl alcohol (PVA) and found to a high stirring speed, the reaction yield is increased; likewise, it noted that having a concentration of 0.5 PVA, also affected the yield as this increased. Finally, a higher molecular weight of the dispersing agent, an increase in the size the polymer material obtained was maintained, and this was observed both to homo and for copolymerization. It should be emphasized that the influence of the polar part is also seen in both performance and the size of the polymeric material.

Palabras Clave

Estireno; Proceso de Suspensión; Radicales Libres; Monómero Polar; Copolimerización.

INTRODUCCIÓN

En la época actual, resulta difícil creer que los polímeros no juegan un rol de vital importancia actualmente, ya que estos nos han traído grandes ventajas con respecto a materiales tradicionales (metal, madera, cerámicos, etc). Los polímeros, por sus diversas aplicaciones pueden ser utilizados en sectores diversos de la industria como la automotriz, farmacéutica, petroquímica, alimenticia, energética entre otras. Por lo tanto, los polímeros tienen una gran versatilidad y esto se puede observar en el gran desarrollo científico y tecnológico que ha permitido la obtención de nuevos materiales. [1]

Basta mencionar que los polímeros son macromoléculas formadas por compuestos químicos más sencillos llamados monómeros, estos monómeros pueden ser iguales o diferentes entre sí y esto le proporcionará características diferentes al producto final, pues al combinarse mediante una reacción química (reacción de polimerización), podemos obtener un nuevo compuesto químico denominado polímero (ya sea un homopolímero o copolímero dependiendo de las condiciones de polimerización). También es de importancia citar el mecanismo por el cual se efectúa la reacción, el cual puede llevarse a cabo por un mecanismo de adición o de condensación. En este trabajo de investigación, la obtención de los copolímeros de estireno se llevó a cabo por un mecanismo de adición mediante la técnica de polimerización por radicales convencionales (FRP) bajo un proceso de suspensión.[2]

La particularidad que tiene el mecanismo de adición mediante FRP consta de diferentes etapas, la primera etapa es la de *iniciación*, aquí ocurren dos fenómenos importantes, el primero es la formación de los radicales libres provenientes de una molécula iniciadora, comúnmente de tipo peróxido o azo vía descomposición térmica o fotoquímica, aunado a que son solubles en el monómero y esto representa una de las características más importantes que debe poseer este tipo de moléculas iniciadoras; el segundo fenómeno, es la adición del radical libre a una molécula vinílica generando un nuevo radical; en la segunda etapa tenemos la *propagación* que es donde se lleva a cabo el crecimiento de la cadena, donde se genera la adición repetida de un monómero sobre el centro activo del radical y por último, tenemos la etapa de *terminación*, en ésta

etapa se concluye el crecimiento del polímero, ya sea por combinación o por desproporción.

Existen distintos procesos de polimerización para la obtención de polímeros y estos pueden clasificarse como homogéneos y heterogéneos, en el proceso homogéneo, la característica principal es la presencia de una sola fase en el medio de reacción, aquí podemos encontrar la polimerización en *masa* y en *solución*. En la polimerización en masa, en el medio de reacción solo existe el monómero e iniciador; mientras que, en la polimerización en solución el monómero y el iniciador se encuentran disueltos mediante el uso de un disolvente. Por otro lado, en los procesos heterogéneos se puede encontrar dos o más fases distintas en el medio de reacción, la polimerización en *suspensión* y *emulsión* son los representantes de dicho proceso. La emulsión se caracteriza por la adición de un tensoactivo para obtener micelas que dirigirán el tamaño de partícula del polímero final. El proceso de suspensión está constituido por un medio de reacción con una fase continua y una dispersa. La fase continua (generalmente agua) representa la mayor parte del medio de reacción, donde se encuentra solubilizado el agente dispersante y aunado con la agitación, permiten que la coalescencia no se presente en la fase dispersa; además de controlar el tamaño de partícula final del polímero. Por otro lado, la fase dispersa está conformada por el monómero y el iniciador, este último tiene que ser soluble en el monómero para que pueda efectuarse la polimerización. Las condiciones de operación que deben cuidarse son la temperatura de reacción y la velocidad de agitación.[3] Al finalizar la polimerización mediante este proceso, podemos obtener pellets por lo que su proceso de purificación y de separación es sumamente sencilla. Cabe mencionar que entre el 70 y 80% de la producción industrial de poliestireno se realiza por el proceso de suspensión, muchos de los monómeros vinílicos y acrílicos polimerizan por radicales libres. El presente proyecto de investigación está enfocado en estudiar algunas características del proceso de suspensión para llevar a cabo la síntesis de copolímeros de estireno con monómeros vinílicos polares como acetato de vinilo y acrilato de butilo, debido a que dentro del ámbito industrial este proceso se sigue manteniendo en un enfoque de prueba y error, lo que trae como repercusiones negativas económicamente hablando. [4]

Objetivo

Obtener copolímeros de Estireno-Acrilato de butilo y Estireno-Acetato de vinilo por el proceso de suspensión variando la concentración del monómero polar y utilizando como agente dispersante alcohol polivinílico (PVA) a diferentes pesos moleculares y concentraciones de este.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de materias primas

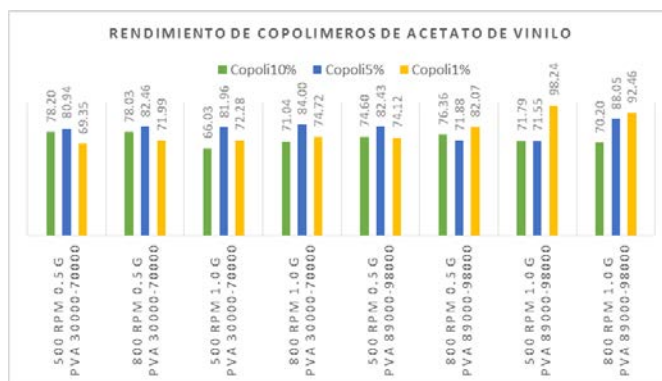
Se utilizó estireno, acrilato de butilo y acetato de vinilo todos al $\geq 99\%$ de pureza y adquiridos en Sigma-Aldrich. A estos monómeros se les realizó previamente un lavado con el fin de retirar el inhibidor, mediante una solución de hidróxido de sodio 1 M y posteriormente con agua destilada.

Síntesis de homopolímero de estireno

Un procedimiento típico para llevar a cabo la homopolimerización del estireno por FRP mediante el proceso de suspensión, en donde se probó la influencia que se tiene al adicionar Alcohol Polivinílico o PVA como agente dispersante a diferentes pesos moleculares de 30000-70000 Da con un porcentaje de hidrólisis de 87-90% y de 89000-98000 Da con un porcentaje de hidrolizado de 99+%, ambos adquiridos en Sigma-Aldrich. La síntesis se llevó a cabo en un reactor Batch de 250 mL, utilizando 100 ml de agua destilada como fase continua y en esta fase, se varió la concentración del PVA trabajando con 0.5 g y 1 g para cada síntesis; mientras que, para la fase dispersa, se agregaron 20 ml de estireno con 0.242 g de BPO, variando la velocidad de agitación del sistema (agitación magnética) utilizando 500 y 800 revoluciones por minuto (rpm) a una temperatura de $85 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 3 horas (culminación de la reacción). Para la purificación y separación del polímero, se filtró a vacío y se lavó en el instante con etanol de 96 % de pureza, se dejó secar a temperatura ambiente hasta obtener un peso constante. Se procedió a calcular el rendimiento de la síntesis polimérica llevada a cabo.

Síntesis de copolímeros de estireno

La copolimerización del estireno se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento descrito: *síntesis de homopolímero de estireno* con la diferencia de que se varió la concentración del monómero polar (acrilato de butilo y acetato de vinilo), la concentración del monómero polar en el sistema de reacción fue del 10%, 5% y 1% en peso con respecto al estireno agregado al sistema, como



iniciador de radicales libres se utilizó 0.242 g de BPO.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los rendimientos de la homopolimerización del poliestireno con el PVA de 30000-70000 y 89000-98000 Da a distintas concentraciones con velocidades de agitación de 500 y 800 rpm y una temperatura de $85 \pm 2^\circ\text{C}$ se pueden observar en la **Figura 1**. De acuerdo a dicha figura, al utilizar una concentración de 0.5 g de cualquiera de los PVA se obtiene un rendimiento mayor en ambas velocidades de agitación que en los sistemas donde se tiene una concentración de 1 g, por otro lado, notamos que al utilizar el PVA de 89000-98000 Da se tiene una conversión más alta que al utilizar un PVA de 30000-70000 Da y esto se puede deber a que la cadena de este último tiene más movilidad por la longitud que posee aunado a su arreglo estructural, que le permite formar más puentes de hidrogeno con la fase continua, lo que conlleva a que se tenga una menor conversión del polímero.

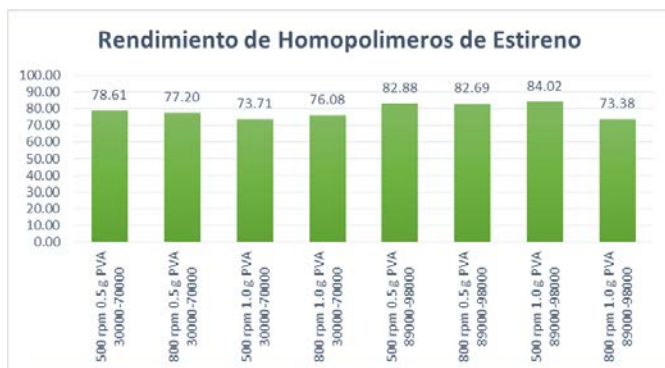


Figura 1. Rendimiento de los homopolimeros de estireno.

En relación a los rendimientos de la copolimerización de estireno con acetato de vinilo a diferentes concentraciones de la parte polar y con los PVA de 30000-70000 y 89000-98000 Da con las velocidades de agitación de 500 y 800 rpm a una temperatura de $85 \pm 2^\circ\text{C}$ se pueden observar en la **Figura 2**.

Figura 2. Rendimiento de los copolímeros sintetizados de Estireno y Acetato de vinilo.

En la figura anterior podemos observar que para una concentración del 1% en peso del monómero polar con 1 g del PVA de 89000-98000 Da, obtenemos altos rendimientos en base a los resultados obtenidos en la homopolimerización, dado que el resto de las condiciones de reacción los rendimientos se mantienen en un mismo rango sin importar el tipo de PVA y su concentración en el sistema, de igual manera a concentraciones altas del monómero polar no se nota un cambio significativo de la conversión y esto puede deberse a la influencia que tiene el acetato de vinilo con el PVA debido a sus características fisicoquímicas, lo cual puede estar formando algún tipo de enlaces intermoleculares como puentes de hidrógeno evitando con lo que interfiere con la conversión del copolímero.

Así mismo, se muestran los rendimientos de los copolímeros estireno con acrilato de butilo, los cuales se pueden observar en la **Figura 3**. Podemos apreciar en dicha figura que al aumentar la concentración del monómero polar en el medio y la concentración de PVA, la conversión del polímero aumenta en ambos casos, esto puede deberse a las

interacciones que ejerce el monómero polar en este caso el acrilato de butilo en el medio de reacción dado que se favorece la formación del copolímero cuando se encuentra en un mayor porcentaje, aunque podemos notar que utilizando el PVA de 89000-98000 wt se tiene una mayor conversión que con el de 30000-70000 wt, esto lo podemos relacionar por la configuración que puede adquirir el PVA en el medio de reacción por ser una cadena más grande llegando a tener una configuración de ovillo y gracias a esto, no le permite formar con facilidad enlaces intermoleculares con la fase continua como sería el caso del PVA de 30000-70000 ya que su cadena es considerablemente más corta puede adquirir una configuración lineal y tener una mayor movilidad y formar enlaces intermoleculares con la fase continua y el monómero polar disminuyendo así la conversión del polímero.[5]

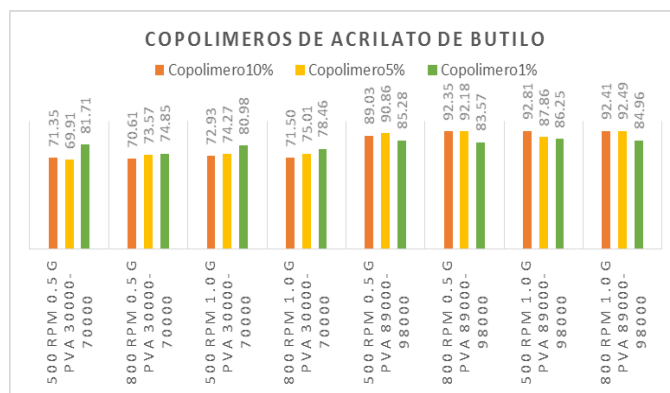


Figura 3. Rendimiento de los copolímeros de Estireno y Acrilato de Butilo.

CONCLUSIONES

Se encontró que al disminuir el peso molecular y al aumentar la concentración del agente dispersante (PVA) se tiene una menor conversión en los homopolímeros de estireno. Por otra parte, podemos decir que al disminuir la concentración del acetato de vinilo en el medio de reacción, esto favorecerá la formación del copolímero con una concentración alta del agente dispersante, en el caso de los copolímeros de estireno y acrilato de butilo podemos decir que al aumentar la

concentración del monómero polar así como la concentración y el peso molecular del agente dispersante la conversión del copolímero se ve favorecida, por lo que en base a lo anterior es una muy buena aproximación del conocimiento de las condiciones óptimas para la obtención de este tipo de polímeros.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Dr. Héctor Hernández Escoto por facilitar el área de trabajo donde se desarrolló el trabajo experimental así como al Mtro. Fernando de Jesús Amézquita López, la Mtra. Diana Mendoza Olivares y la Q. Odemaris Vallejo Tinoco por la buena disposición al momento de utilizar los equipos del laboratorio de Instrumental “Fernando de Jesús Amézquita López” de la universidad de Guanajuato, de igual manera se agradece el apoyo de la Dra. Rosalba Fuentes y de la Q. Karla técnico del laboratorio de Polímeros y a la Universidad de Guanajuato por apoyar este tipo de proyectos innovadores.

REFERENCIAS

- [1] Utracki LA. Introduction to polymer blends New York: Polymer Blends Handbook; 2003.
- [2] Moad G, Solomon DH. The Chemistry of Radical Polymerization. 2nd ed. Oxford, U. K.: Elsevier Science; 2006.
- [3] Santos, J. C. et al. Comparison of techniques for the determination of conversion during suspension polymerization reactions. Brazilian J Chem Eng 2008, 25, 399
- [4] Mark JE, Erman B. Science and Technology of Rubber. 3rd ed. San Diego, CA. EUA: Elsevier Academic Press; 2005.
- [5] Olayo, R et al. Poly(vinyl alcohol) as a Stabilizer in the Suspension Polymerization of Styrene : The Effect of the. JAPS 1998, 67, 71