

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO CON MONÓMEROS POLARES POR EL PROCESO EN SOLUCIÓN

Falcón Torres Paola Denisse (1), Contreras López David (2)

¹ [Licenciatura en Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato] | [paofalcono8@gmail.com]

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

Resumen

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros, siendo posible tener un solo tipo de monómero (homopolímero), o dos o más tipos de monómero (copolímero) en la cadena. Los copolímeros de estireno son muy importantes industrialmente, por lo tanto, la elaboración y obtención de éstos es relevante a nivel mundial. En este trabajo, nos enfocamos en el estudio y realización de la (co)polimerización del estireno con metacrilato de metilo mediante el proceso en solución, utilizando una de las rutas sintéticas más importantes a nivel industrial: polimerización por radicales libres convencionales (FRP), empleando tolueno como disolvente. Se obtuvieron los homopolímeros de estireno y metacrilato de metilo. Posteriormente los copolímeros a diferente porcentaje en peso de los monómeros, observando la influencia del porcentaje de sólidos en el peso molecular del polímero final y teniendo en cuenta la cinética; la conversión del monómero fue calculada mediante análisis gravimétrico a partir de alícuotas tomadas en tiempos de muestreo elegidos. Se determinó el peso molecular por la técnica de viscosimetría. Se concluye que, al aumentar la concentración de estireno, disminuye el peso molecular del polímero, y al aumentar la concentración de metilmetacrilato, la velocidad de la reacción es mayor.

Abstract

Polymers are macromolecules formed by the union of smaller molecules called monomers, being possible the presence of a single type of monomer (homopolymer), or two or more types of monomer (copolymer) in the chain. The styrene copolymers are very important industrially, therefore, the development and production of these is relevant worldwide. In this work, we focus on the study and realization of the (co)polymerization of styrene with methyl methacrylate by the solution process, using one of the most important synthetic routes at industrial level: conventional free radicals polymerization (FRP), using toluene as solvent. The homopolymers of styrene and methyl methacrylate were obtained. Followed the copolymers at different weight percent of the monomers, observing the influence of percent solids on the molecular weight of the final polymer and taking into account the kinetic profiles; the conversion of the monomer was calculated by gravimetric analysis from aliquots taken at chosen sampling times. The molecular weight was determined by the technique of viscosimetry. It is concluded that by increasing the styrene concentration decreases the molecular weight of the obtained polymer, and as the methyl methacrylate concentration increases, the reaction is higher.

Palabras Clave

Copolimerización; Proceso en solución; Tolueno; Radicales libres; Estireno

INTRODUCCIÓN

Generalidades

Los polímeros son un tipo de macromolécula (generalmente orgánica) caracterizados por tener una unidad que se repite a lo largo de la estructura. Se forman por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros [1].

Si en un polímero existe solo un tipo de unidad monomérica, se le llama **homopolímero**, pero si hay dos o más monómeros, recibe el nombre de **copolímero**, los cuales son más procesables por poseer una estructura menos regular.

Obtención de los polímeros sintéticos

Polimerización radicalica. Este tipo de polimerización es un proceso con mucha utilidad para los productos comerciales. Más del 50% de los polímeros sintetizados a nivel mundial se generan por esta vía [2]. De las ventajas que presenta la polimerización por radicales libres son que es altamente tolerante a impurezas, se puede llevar a cabo en presencia de agua y es escalable a nivel industrial.

Caracterización

Peso molecular. En todos los compuestos no poliméricos, el peso molecular es conocido y constante, sin embargo en los polímeros, el número de átomos que contienen las moléculas individuales varía ampliamente y debido a esa variación, debe usarse un promedio en el peso molecular para caracterizar una muestra polimérica. Los dos promedios más comúnmente usados son el peso molecular promedio (Mn), en el cual se encuentra la masa total de las cadenas poliméricas y se divide entre el número de cadenas presentes; y el peso molecular promedio en peso (Mw), en el cual cada molécula contribuye a la medida final de acuerdo con su tamaño.

$$M_n = \frac{\sum n_i * M_i}{\sum n_i} \quad M_w = \frac{\sum n_i * M_i^2}{\sum n_i * M_i} \quad M_z = \frac{\sum n_i * M_i^3}{\sum n_i * M_i^2} \quad [1]$$

Distribución de peso molecular. La medición del ancho de la distribución es la relación entre el peso molecular promedio numérico y el peso molecular promedio en peso. Esta relación es la polidispersidad (PDI o \mathcal{D}). Para los polímeros comerciales, PDI se encuentra entre 2 y 40. En los polímeros sintetizados por vía radicalica, los valores van de 2 a 3.

Grado de polimerización. Esta se define como el número de unidades monoméricas que se unen para formar una cadena.

Peso molecular promedio de viscosidad. En soluciones viscosas, la medición es el peso molecular promedio de viscosidad (Mv). Cuanto mayor es el peso molecular, más viscosa será la solución. Este método es barato, rápido y de rutina básica.

$$\bar{M}_v = \left[\sum w_x M_x^a \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a} \quad [1]$$

a es una constante dada para cada polímero y se encuentra entre 0.5 y 1.0.

En este trabajo nos enfocamos principalmente en estudiar y llevar a cabo la (co)polimerización del estireno con metacrilato de metilo mediante el proceso en solución, a diferentes porcentajes de sólidos. La razón de atender este tema es debido a la importancia del método para la producción de la mayoría de los polímeros sintetizados industrialmente. Se obtuvieron los homopolímeros de estireno y metacrilato de metilo respectivamente. Posteriormente se obtuvieron los copolímeros a diferente porcentaje en peso de los monómeros (1, 5, 10 y 15%), siempre con estireno en mayor proporción, poniendo especial atención en la influencia del porcentaje en sólidos en el peso molecular del polímero final. La conversión del monómero fue calculada mediante análisis gravimétrico a partir de alícuotas tomadas en tiempos de muestreo elegidos. Para caracterizar, se determinó el peso molecular por la técnica de viscosimetría y la ecuación de Mark-Howink.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de copolímeros

La obtención de los copolímeros de estireno (S) y metacrilato de metilo (MMA), fue realizada mediante una polimerización en solución vía radicales libres convencionales (FRP). Para dicha reacción se utilizó un reactor batch y como disolvente tolueno. Los monómeros estireno y metacrilato de metilo, así como el peróxido de benzoilo (BPO) (iniciador) fueron adquiridos de alta pureza (Sigma-Aldrich) y etanol (Grado RA, Merk). En una reacción típica, en un reactor batch se adicionan 50 mL de tolueno y se calienta a una temperatura de 80°C. Alcanzada esta temperatura, se agregan al reactor estireno y metacrilato de metilo (correspondiente al 1% en peso con respecto al estireno), terminando con la adición BPO. La reacción se llevó a cabo a 85°C a una agitación constante (150 rpm) y se detuvo hasta que se alcanzó un valor de conversión arriba del 85% de los monómeros (aprox. 2:30 horas). La solución obtenida se somete a calentamiento con el fin de evaporar la mayor cantidad de tolueno posible. Para separar el polímero de la solución, se agregaron 50 mL de etanol, volviendo la solución lechosa y precipitando el polímero en el fondo del reactor. Por decantación se elimina la solución tolueno-alcohol y el polímero obtenido se seca en horno a 80°C por aproximadamente 1 hora, tiempo en el cual se obtiene un peso constante. La metodología descrita anteriormente se repitió, utilizando las cantidades correspondientes al 5%, 10% y 15% en peso con respecto al estireno.

La determinación de los pesos moleculares de viscosidad (Mv) y en peso (Mw) de los copolímeros se realizó por una técnica de viscosimetría capilar utilizando un viscosímetro de Ostwald número 150 y la ecuación de Mark-Houwink.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos para la conversión de los homopolímeros de S y MMA y sus rendimientos correspondientes se presentan en las **FIGURAS 1 y 2**. Se obtuvieron 2 muestras para cada polímero.

Perfiles de conversión. La conversión del monómero fue calculada por análisis gravimétrico de alícuotas tomadas en tiempos de muestreo elegidos con pipeta (0.8 mm D.I) y colocadas en placas de aluminio que contenían la solución inhibidora (hidroquinona).

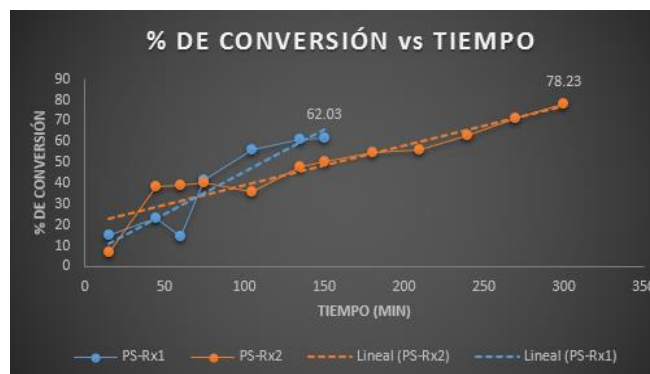


FIGURA 1: Gráfico de % de conversión vs Tiempo (min) para las muestras PS-Rx1 y PS-Rx2. Rendimientos: 24.4% y 29.3% respectivamente.

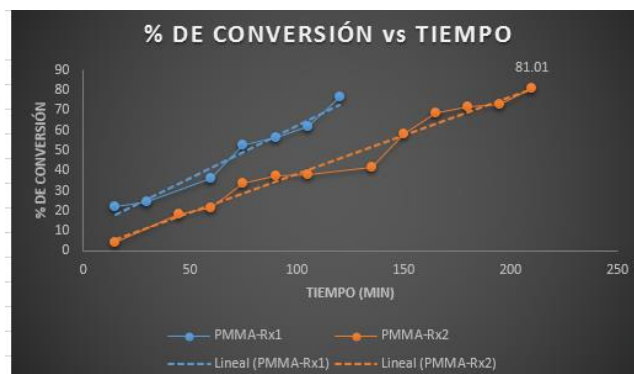


FIGURA 2: Gráfico de % de conversión vs Tiempo (min) para las muestras PMMA-Rx1 y PMMA-Rx2. Rendimientos: 23.5% y 33.6% respectivamente.

Se puede observar que ambas polimerizaciones tienen una tendencia lineal, lo que implica que siguen una cinética de reacción de 1er orden con respecto al monómero. Este comportamiento es el típico para este tipo de reacción.

Caracterización

Los resultados del peso molecular se muestran en la **FIGURA 3**, que corresponde a PS-Rx1; este procedimiento se realizó de manera similar para las otras muestras (PS-Rx2, PMMA-RX1 y PMMA-

Rx2). Los resultados se pueden apreciar en la **Tabla 1**. Como se muestra en dicha tabla, se confirma la obtención de polímeros de pesos moleculares arriba de las 2000 unidades.

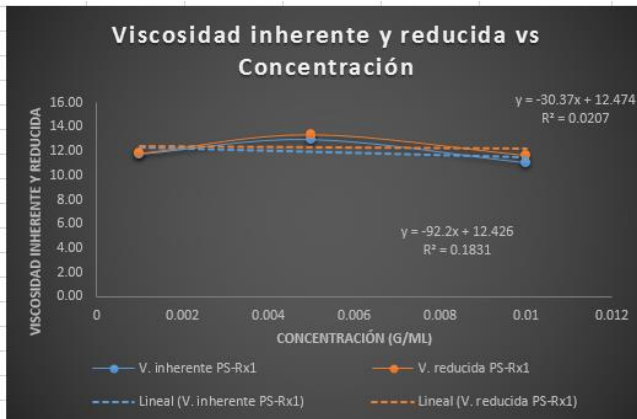


FIGURA 3: Gráfico de Viscosidad inherente y reducida vs Concentración para la muestra PS-Rx1.

Tabla 1. Pesos moleculares de homopolímeros estireno y metilmetacrilato. PS-Rx1, PS-Rx2, PMMA-Rx1 y PMM-Rx2.

Muestra	Mv (g/mol)	Mw (g/mol)	DP
PS-Rx1	11921.1	14305.2	137.35
PS-Rx2	4552.63	5463.156	52.45
PMMA-Rx1	24197.60	29037.12	290.02
PMMA-Rx2	46737.59	56085.108	560.17

Conversión de las copolimerizaciones

Los resultados obtenidos para la conversión de los copolímeros SMMA a distintos porcentajes de monómeros y sus rendimientos correspondientes se presentan en el gráfico de la **FIGURA 4**. Se sintetizaron copolímeros al 1:99, 5:95, 10:90 y 15:85 de monómeros, estando siempre en mayor proporción el estireno.

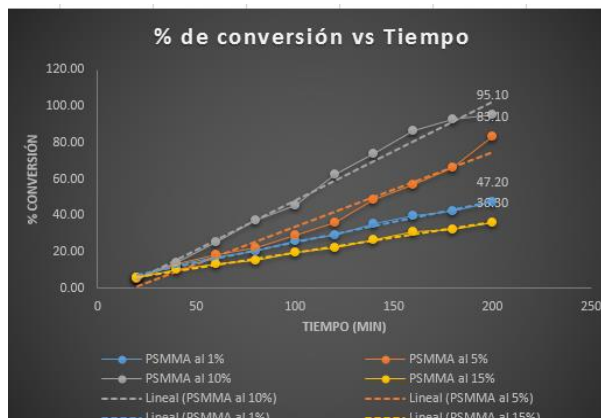


FIGURA 4: Gráfico de % de conversión vs Tiempo (min) para las muestras de PSMMA al 1%, 5%, 10% y 15%. Rendimientos: 19.0%, 42.2%, 50.9% y 15.3% respectivamente.

También se muestran las velocidades de reacción para cada uno de los copolímeros a distintas concentraciones de monómeros en el gráfico de la **FIGURA 5**, observándose que a mayor concentración de MMA en la mezcla de reacción, esta tiende a ser más rápida, lo cual es congruente por su constante de propagación que es más alta que la correspondiente al estireno [3].

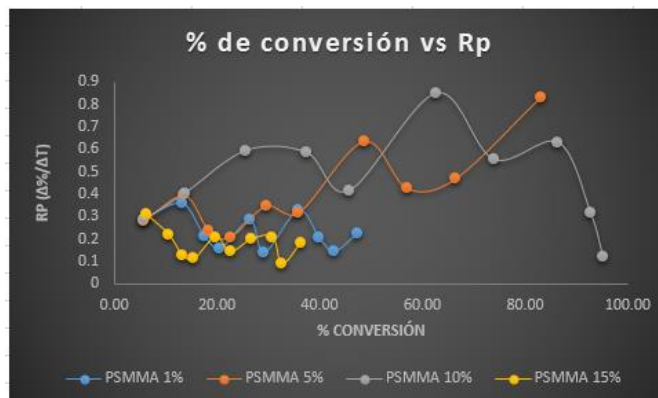


FIGURA 5: Gráfico de % de conversión vs Rp para las muestras de copolímero SMMA al 1%, 5%, 10% y 15%

Caracterización

Los resultados de las medidas de viscosidad se muestran en las **FIGURA 6**, que corresponde a PSMMA 1%, este procedimiento se realizó de manera similar para las otras muestras (PSMMA 5%, PSMMA 10% y PSMMA 15%), los resultados se pueden apreciar en la **Tabla 2**, igual que en caso anterior.

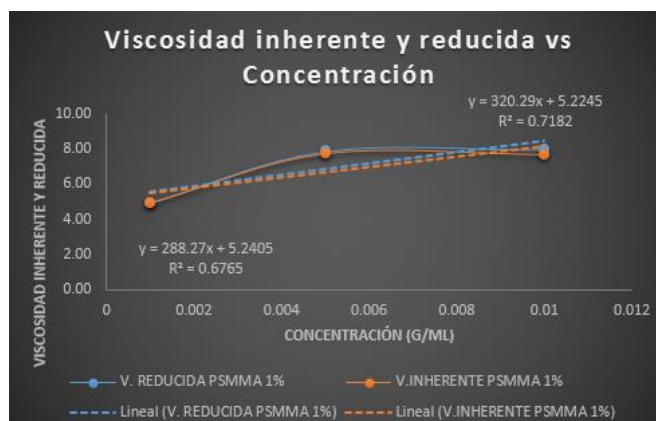


FIGURA 6: Gráfico de Viscosidad inherente y reducida vs Concentración para la muestra PSMMA 1%.

Tabla 2. Pesos moleculares de copolímeros SMMA al 1%, 5%, 10% y 15%.

Muestra	Mv	Mw	DP
PSMMA 1%	2912.80	3495.36	17.11
PSMMA 5%	10532.55	12639.06	61.87
PSMMA 10%	6664.56	7997.47	39.15
PSMMA 15%	6156.65	7387.98	36.17

El porcentaje de conversión para el PS fue bueno, principalmente para la segunda síntesis. Para el PMMA la conversión fue más alta en ambas síntesis. Respecto al rendimiento, presentó valores bajos para ambos homopolímeros, esto debido principalmente a que todas las alícuotas del análisis gravimétrico fueron desechadas, tomándose únicamente para el cálculo de rendimiento el polímero que quedó al detener la reacción; usando el polímero de las placas de aluminio, el rendimiento hubiera sido mayor al 50%.

Se determinó el peso molecular promedio de viscosidad para cada homopolímero, usando los valores de viscosidad de disoluciones de los polímeros en tolueno a distintas concentraciones. También se determinó el grado de polimerización. El PS presenta valores de peso molecular muy distintos para las dos síntesis realizadas, uno por encima de 10000 y otro por debajo de ese valor; esto se debe a que en la segunda síntesis, el

control de la reacción fue menor y el disolvente causó disminución en el peso molecular e incluso en la velocidad de polimerización. El PMMA presenta muy buenos valores de peso molecular, aunque en la segunda síntesis se obtuvo un valor del doble de la primera, por la misma causa que disminuyó PM Y DP del PS.

Finalmente se determinó también el peso molecular promedio de viscosidad y el grado de polimerización para los copolímeros. El valor del peso molecular aumentó del copolímero al 1% al copolímero al 5%, pero luego disminuyó en el copolímero al 10% y se mantuvo casi con el mismo valor en el copolímero al 15%.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten llegar a las siguientes conclusiones:

El método empleado permite llevar a cabo la síntesis de copolímeros de SMMA con tolueno como disolvente, obteniendo conversiones altas y polímeros con buenos valores de peso molecular.

Al realizar copolimerizaciones de SMMA, el porcentaje de conversión, rendimiento de la reacción, peso molecular, grado de polimerización y la velocidad de la reacción, son factores que aumentan al incrementar la concentración de MMA y disminuir un poco la de S. Pero es importante mencionar que para las polimerizaciones llevadas cabo, todos los factores medidos pueden llegar a variar considerablemente dependiendo de las condiciones de reacción, siendo posible obtener porcentajes muy bajos o en ocasiones, hasta mayores del 70%.

La síntesis de copolímeros del estireno es importante a nivel comercial, ya que muchos productos son elaborados con este tipo de materiales, presentando buenas propiedades y diversas aplicaciones con respecto a los polímeros individuales.

Se debe tener también en cuenta que al llevar a cabo este tipo de síntesis, es necesario mantener la temperatura de reacción lo más constante y uniforme posible, para evitar bajas conversiones, rendimientos o dispersiones muy amplias, como sucedió en algunas de nuestras mediciones.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad de Guanajuato por financiar mi participación en este programa, a mi asesor, el Dr. David Contreras López y a su equipo de trabajo, por aceptarme, apoyarme y guiarme en el transcurso de este proyecto, quien además me permitió adquirir nuevos conocimientos en el área polímeros. A mis padres por apoyarme siempre y creer en mí. Al Profesor Moisés Pedro Gutiérrez Valtierra y a mis compañeros del verano.

REFERENCIAS

- [1] Odian, G., (2004). Principles of polymerization (4th ed.), College of Staten Island City University of New York, Staten Island, New York. Wiley Interscience.
- [2] Materiales poliméricos y compuestos, tema 2.-Síntesis de polímeros. Técnicas de polimerización. 16-07-2017. Recuperado de <http://www6.uniovi.es/usi/fblanco/AP.T2.1-MPyC.Tema2.TecnicasPolimerizacion.pdf>
- [3] Rodríguez, F., Cohen, C., Ober, C. K., Archer, L. A., (2014). Principles of Polymer Systems (6th ed.), USA. CRC Press.
- [4] Fernández, Garrido, Antonio J. (2014). Copolímeros del estireno. 17-07-2017. Recuperado de <https://www.ingenieriaquimica.net/articulos/346-copolimeros-del-estireno-ii-copolimero-estireno-butadieno-y-copolimero-estireno-metacrilato-de-metilo>
- [5] Mark, J. E., Polymer Data Handbook, University of Cincinnati. Oxford University Press.
- [6] Utracki L. A., Wilkie C. A., (2002). Polymer Blends Handbook. (2nd ed.), Kluwer Academic Pub.
- [7] Seymour., Carraher, C. E., (2008). Polymer Chemistry (7th ed.), Florida Atlantic University, Boca Raton, Florida, USA. CRC Press.
- [8] Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., (1999). Polymer Handbook (4th ed.), New York, USA. John Wiley & Sons, Inc.
- [9] Ramírez, J. C., Herrera-Ordóñez, J., González, V. A. (2006). Kinetics of styrene minisuspension polymerization using a mixture PVA-SDC as stabilizer. Polymer, 147(10), 3336-3343.