

SÍNTESIS DE POLÍMEROS DE ESTIRENO CON MONÓMEROS POLARES POR EL PROCESO DE EMULSIÓN

Gaytán Lara Francisco Javier (1), Galindo González María del Rosario (2),
Contreras López David (3)

1 [Licenciatura en Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [moonwalkerjavi@gmail.com]

2 [Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [galindorosario@gmail.com]

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

Resumen

Se realizó un proceso de polimerización por el método de emulsión, con el objetivo de conocerlo, entender su importancia ya que se utiliza para la producción industrial de varios polímeros comercialmente importantes. Se utilizó un reactor enchaquetado tipo batch y como medio continuo agua, el tiempo de reacción fue de 3 horas a 85°C y agitación a 500 rpm, persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) como iniciador, dodecil sulfato de sodio ($NaC_{12}H_{25}SO_4$) como tensoactivo, agua destilada H_2O como solvente. De los polímeros obtenidos se determinó el peso molecular por la técnica de viscosimetría capilar, dando como resultado el homopolímero de estireno (S) obteniendo un rendimiento de 83% y un peso molecular en peso (Mw) de 1215600.02 g/mol, los copolímeros de estireno (S) con diferente porcentaje de metacrilato de metilo (MMA), al 5% con rendimiento de 44% y Mw de 254407.657 g/mol, al 10% con rendimiento del 9.8% y Mw de 195885.957 g/mol, al 15% con un rendimiento de 10.46% con un Mw de 129331.407 g/mol, así como el copolímero de estireno (S) con acetato de vinilo (VA) al 5% con un rendimiento de 2.30% y Mw de 370963.673 g/mol. Se determinó el peso molecular por la técnica de viscosimetría capilar encontrando que al aumentar el porcentaje de estireno (S) el peso molecular en peso obtenido fue mayor, los rendimientos fueron disminuyendo proporcionalmente al porcentaje de estireno utilizado.

Abstract

A polymerization process was carried out by the emulsion method, in order to know it, to understand its importance since it is used for the industrial production of several commercially important polymers. A batch type batch reactor was used and as a continuous water medium, the reaction time was 3 hours at 85 ° C and agitation at 500 rpm, potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) as initiator, sodium dodecyl sulfate ($NaC_{12}H_{25}SO_4$) as surfactant, H_2O distilled water as solvent. From the obtained polymers, the molecular weight was determined by the capillary viscometry technique, resulting in the styrene homopolymer (S) obtaining a yield of 83% and a molecular weight in weight (Mw) of 1215600.02 g / mol, the copolymers of styrene (S) with different percentage of methyl methacrylate (MMA), 5% with yield of 44% and Mw of 254407.657 g / mol, 10% with yield of 9.8% and Mw of 195885.957 g / mol, at 15% with a yield of 10.46% with an Mw of 129331.407 g / mol, as well as the copolymer of styrene (S) with vinyl acetate (VA) at 5% with a yield of 2.30% and Mw of 370963.673 g / mol. The molecular weight was determined by the capillary viscometry technique, finding that when increasing the percentage of styrene (S) the molecular weight in weight obtained was greater, the yields were decreasing proportionally to the percentage of styrene used.

Palabras Clave

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

INTRODUCCIÓN

Generalidades

Los polímeros son un tipo particular de macromolécula, que se caracteriza por tener una unidad que se repite a lo largo de la molécula. Por lo tanto, los polímeros son formados por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. Las pequeñas moléculas (monómeros) se combinan entre sí mediante un proceso químico, llamado *reacción de polimerización*. En un determinado polímero, si todas las unidades monoméricas son idénticas este se llama *homopolímero*, pero si este procede de dos o más monómeros recibe el nombre de *copolímero*.

Los polímeros juegan un papel importante dentro de las necesidades del consumo humano en la actualidad. Es por esto, que la ciencia durante muchos años ha trabajado en la modificación de propiedades físicas y químicas de estos compuestos, con el fin de producir materiales diversos según la aplicación que requieran.

En el campo de producción de polímeros, a través del tiempo se ha venido trabajando en la búsqueda de procesos de síntesis, esto para buscar mejorar las propiedades finales del polímero o para buscar un mejor proceso industrial de síntesis de éste. [1].

Obtención de Polímeros sintéticos

Métodos de polimerización

Los métodos más importantes para la obtención de polímeros son: la poliadición y la policondensación.

- *Poliadición:*

Método de polimerización en el cual los monómeros se unen químicamente unos a otros a través de un sitio activo (radical libre, anión, catión). Este método es el utilizado en el presenta trabajo de investigación.

- *Policondensación:*

Método de polimerización en el cual los monómeros reaccionan a través de grupos químicos. Además del polímero, se producen también moléculas de peso molecular pequeño (ejemplo: agua).

Polimerización radicalica

La polimerización por radicales libres o radicalica es un tipo de poliadición, el cual es un proceso con mucha utilidad para una diversidad de productos comerciales. Más del 50% de los polímeros sintetizados a nivel mundial se generan por esta vía. De las ventajas que presenta la polimerización por radicales libres es que es altamente tolerante a impurezas, se puede llevar a cabo en presencia de agua, tolerante a una amplia variedad de grupos funcionales y escalable a nivel industrial. Dos ejemplos de procesos de polimerización radicalica son la polimerización en solución y la polimerización en emulsión.

- Polimerización en solución

En este proceso se usa un disolvente en el cual tanto el monómero como el polímero son solubles. El uso de solventes elimina la alta viscosidad que se genera durante el crecimiento del polímero y permite una mejor disipación de calor. Por otro lado, la elección del disolvente debe ser apropiada (solubilidad y viscosidad). Si el disolvente es poco viscoso, podría favorecer la formación de cadenas de bajo peso molecular.

- Polimerización por emulsión

En este proceso de polimerización el monómero es insoluble en el medio continuo y es suspendido para formar gotas de emulsión estabilizadas usando surfactantes (tensoactivos). Los iniciadores usados son solubles

en agua (o en el solvente) en contraste con la polimerización en suspensión, de tal modo que el proceso de polimerización no se da en las gotas, sino en unos entes formados por el surfactante llamados micelas, que son alimentadas por el monómero que viaja por difusión a través del medio. [2].

- Concentración micelar crítica (CMC)

En solución, los tensoactivos tienden a ubicarse en las interfaces del sistema, quedando muy pocos en solución, de tal modo que la concentración de saturación es baja. Si se sigue aumentando la concentración de tensoactivo, estos no precipitan, sino que se asocian entre ellos formando unas estructuras llamadas micelas. Estas estructuras se forman debido a que la parte liofóbica de la cadena prefiere asociarse con otras partes liofóbicas, que permanecer en solución. La concentración a la cual ocurre este fenómeno (inicio de formación de micelas) es conocida como Concentración Micelar Crítica (CMC).

Caracterización

Peso Molecular

En altos polímeros, las moléculas individuales varían ampliamente en el número de átomos que contienen y, por ello, en el peso molecular. A causa de esta variación debe usarse un promedio para caracterizar una muestra particular de un polímero. Los dos promedios más comúnmente usados son el peso molecular promedio (M_n), 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 (M_w), en el cual cada molécula contribuye a la medida final de acuerdo con su tamaño.

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

- 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 \mathfrak{D})

$$\mathfrak{D} = \frac{M_w}{M_n}$$

Para los polímeros comerciales, PDI esta entre 2 y 40. En los polímeros sintetizados por vía radicalica, los valores van de 2 a 3.

- Grado de polimerización

Una propiedad importante relacionada con el peso molecular y la cristalinidad del polímero es el grado de polimerización, que se define como el número de unidades monoméricas que se unen para formar una cadena (n).

- Peso molecular promedio de viscosidad

En soluciones viscosas, la medición es el peso molecular promedio de viscosidad (M_v). La determinación se lleva a cabo por medio de la medición de viscosidad intrínseca en solución diluida, ya que los polímeros vuelven viscosa una solución cuando se les disuelve en un disolvente, forzando a las moléculas del disolvente a moverse más lentamente al igual que ellas. Cuanto mayor es el peso molecular, más viscosa será la solución. Este método es barato, rápido y de rutina básica.

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

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

El presente trabajo de investigación está enfocado en el estudio de la copolimerización del estireno (S) con metacrilato de metilo (MMA) mediante el proceso en emulsión a diferentes porcentajes de monómero, así como la copolimerización del estireno (S) con acetato de vinilo (VA) con el fin de analizar su eficacia en la obtención de polímeros sintetizados en laboratorio e industrialmente. Se obtuvo el homopolímero de estireno (S).

Posteriormente se obtuvieron los copolímeros a diferente porcentaje en peso de los monómeros (5, 10 y 15% de metacrilato de metilo MMA), siempre con estireno (S) en mayor proporción, poniendo especial atención en la influencia del porcentaje en sólidos en el peso molecular del polímero final. Para caracterizar, se determinó el peso molecular por la técnica de viscosimetría capilar y la ecuación de Mark-Houwink.

MATERIALES Y MÉTODOS

- Polimerización

La obtención de los copolímeros de estireno (S) y metacrilato de metilo (MMA), así como el copolímero de estireno (S) y Acetato de vinilo (VA) fue obtenido mediante una polimerización en emulsión vía radicales libres convencionales (FRP). Para dicha reacción se utilizó un reactor enchaquetado tipo batch y como medio continuo agua. Los monómeros estireno, metacrilato de metilo (MMA) y acetato de vinilo (VA) así como el dodecil sulfato de sodio ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) (surfactante), persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), fueron adquiridos de alta pureza (Sigma-Aldrich). Metanol (Grado RA, Merk). En todas las reacciones realizadas se utilizaron 20 mL de monómero, ajustando según el homopolímero o copolímero a realizar la cantidad de mmol de cada monómero a adicionar, manteniendo constante la cantidad de iniciador (7.97 mL de persulfato de potasio $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ al 0.68%), de tensoactivo o surfactante (25mL de dodecil sulfato de sodio $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ al 3.56%) y el solvente (32.55mL de agua destilada H_2O). Además se mantuvo constante la temperatura de reacción (85 °K), la velocidad de agitación fue de 500 rpm y el tiempo de reacción de 3 h.

- Purificación del polímero

Con el propósito de purificar el polímero la emulsión obtenida se sometió a un proceso de desestabilización por adición de sales, adicionando 1g de Cloruro de sodio NaCl, enseguida se filtró al vacío, se sometieron a evaporación por calentamiento en parrilla las aguas madres por 30 min. A continuación el sólido obtenido se depositó en un matraz y se adicionó Tolueno (metilbenceno $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) aproximadamente 50 mL hasta disolver el polímero presente, se decantó la solución, para eliminar residuos sólidos no deseados. A continuación se adicionó lentamente y agitando metanol CH_3OH aproximadamente 50 mL hasta precipitar el polímero y extraerlo del recipiente por decantación. Se pesó en balanza analítica el producto obtenido y se sometió a secado en estufa a 60°C por 48 h para posteriormente pesar de nuevo y calcular el rendimiento.

- Obtención del peso molecular

La determinación de los pesos moleculares de viscosidad (Mv) y en peso (Mw) del homopolímero y los copolímeros se realizó por una técnica de viscosimetría capilar utilizando un viscosímetro de Ostwald número 150 y la ecuación de Mark-Houwink. Las estructuras de los reactivos utilizados, así como de los polímeros a sintetizar se encuentran ilustradas en la imagen 1. Los valores de las viscosidades, las constantes y pesos moleculares calculados se presentan en las Tablas (1-10) y las gráficas 1-5.

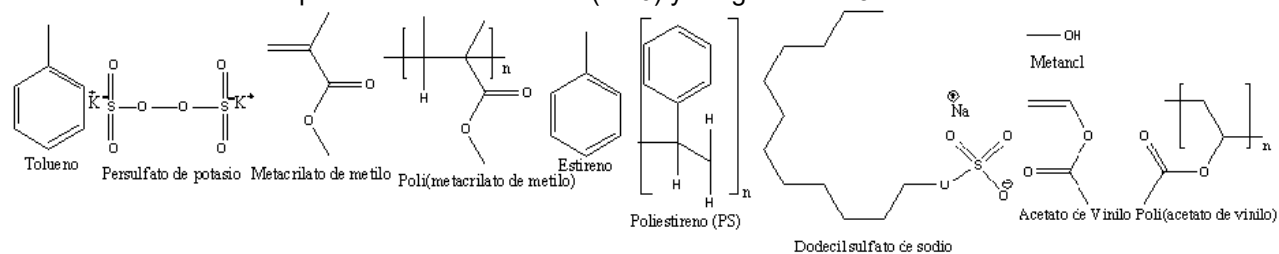


Imagen 1: Estructuras de reactivos utilizados y polímeros sintetizados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 1: Homopolímero PS 100 %

Concentración (g/mL)	η_r (t/t0)	η_{SP} (t-t0/t0)	η_{red} (η_{SP}/C)	η_{inh} (ln η_r/C)
0.002	1.6612514	0.6612513	330.62569	253.785581
0.001	1.4118764	0.41187643	411.87643	344.91962
0.0005	1.2018177	0.20181773	403.63547	367.670377
0.00025	1.1221551	0.1221551	488.62039	461.004122

Tabla 2: Homopolímero PS 100 %

$[\eta]$	α (Tolueno a 298°K)	K PS(10 ⁻³)	Mv ($([\eta]/K)^{1/\alpha}$)	Mw (1.2Mv)
195.74	0.62	37	1013000.01	1215600.02

El rendimiento del homopolímero del PS (100) % fue de 14.54% lo cual es un rendimiento bajo el cual se puede deber a fallas en la técnica, pero se debe considerar que es polímero purificado. El Mw fue de 1215600.02 g/Mol lo cual es un peso molecular bastante alto.

Gráfica 2: Copolímero PS-MMA (95-5) %

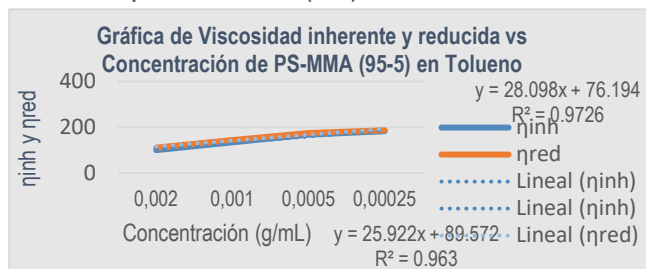


Tabla 5: Copolímero PS-MMA (90-10) %

Concentración (g/mL)	η_r (t/t0)	η_{SP} (t-t0/t0)	η_{red} (η_{SP}/C)	η_{inh} (ln η_r/C)
0.002	1.2076444	0.20764435	103.82218	94.3358224
0.001	1.1708819	0.17088193	170.88193	157.757254
0.0005	1.0950071	0.09500714	190.01427	181.52176
0.00025	1.0549612	0.05496121	219.84484	214.015992

Tabla 6: Copolímero PS-MMA (90-10) %

$[\eta]$	α (Tolueno a 298°K)	K PS-MMA 90-10 (10 ⁻³)	Mv ($([\eta]/K)^{1/\alpha}$)	Mw (1.2Mv)
66.206	0.631	34.01	163238.298	195885.957

El rendimiento del copolímero de PS-MMA (90-10) % fue de 9.8 % el cual se considera muy bajo pero se debe considerar que es polímero purificado, mientras que el Mw fue de 195885.957 g/Mol el cual es más ligero que el de 95-5.

Gráfica 1: Homopolímero PS 100 %

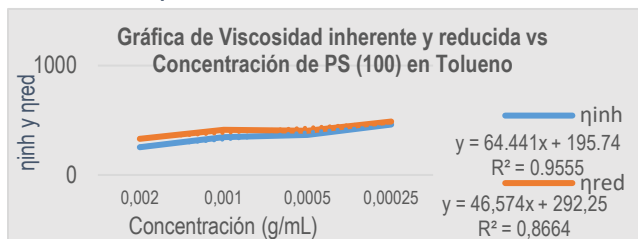


Tabla 3: Copolímero PS-MMA (95-5) %

Concentración (g/mL)	η_r (t/t0)	η_{SP} (t-t0/t0)	η_{red} (η_{SP}/C)	η_{inh} (ln η_r/C)
0.002	1.2218514	0.22185143	110.92571	100.183636
0.001	1.1443563	0.14435634	144.35634	134.842327
0.0005	1.0875817	0.08758169	175.16337	167.913188
0.00025	1.0467659	0.04676585	187.06341	182.821077

Tabla 4: Copolímero PS-MMA (95-5) %

$[\eta]$	α (Tolueno a 298°K)	K PS-MMA 95-5 (10 ⁻³)	Mv ($([\eta]/K)^{1/\alpha}$)	Mw (1.2Mv)
76.194	0.6255	35.505	212006.38	254407.657

El rendimiento del copolímero de PS-MMA (95-5) % fue de 25.23 % el cual se considera bajo pero superior respecto al PS 100% el Mw fue de 254407.657 g/Mol el cual es menor al de PS 100 %, lo cual es coherente con el material al tacto ya que es ligeramente más flexible el sólido obtenido.

Gráfica 3: Copolímero PS-MMA (90-10) %

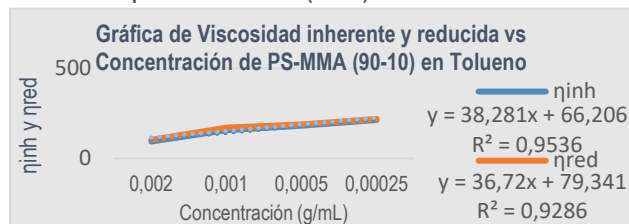


Tabla 7: Copolímero PS-MMA (85-15) %

Concentración (g/mL)	η_r (t/t0)	η_{SP} (t-t0/t0)	η_{red} (η_{SP}/C)	η_{inh} (ln η_r/C)
0.002	1.1878467	0.18784673	93.923363	86.0710973
0.001	1.1333577	0.13335766	133.35766	125.184604
0.0005	1.1011879	0.10118786	202.37571	192.778935
0.00025	1.0495638	0.04956381	198.25523	193.498629

Gráfica 4: Copolímero PS-MMA (85-15) %

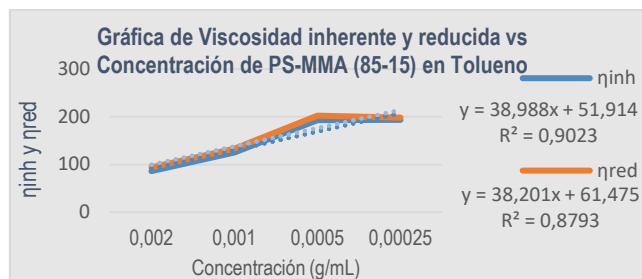


Tabla 9: Copolímero PS-VA (95-5) %

Concentración (g/mL)	η_r (t/t0)	η_{SP} (t-t0/t0)	η_{red} (η_{SP}/C)	η_{inh} ($\ln \eta_r/C$)
0.002	1.1743693	0.17436932	87.18466	80.3656271
0.001	1.0903072	0.09030721	90.307212	86.4595023
0.0005	1.0474392	0.04743919	94.878371	92.6966284
0.00025	1.0241756	0.02417564	96.702542	95.5521238

Tabla 10: Copolímero PS-MMA (95-5) %

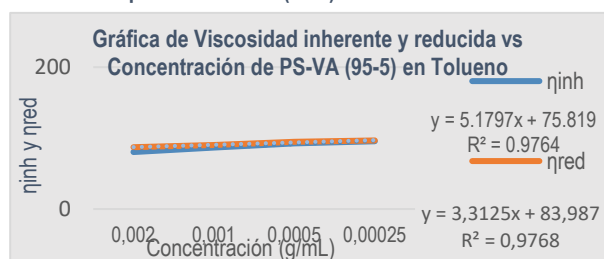
$[\eta]$	α (Tolueno a 298°K)	K PS-MMA 95-5 (10^{-3})	Mv ($([\eta]/K)^{1/\alpha}$)	Mw (1.2Mv)
83.987	0.6215	36.25	309136.394	370963.673

Tabla 8: Copolímero PS-MMA (85-15) %

$[\eta]$	α (Tolueno a 298°K)	K PS-MMA 85-15 (10^{-3})	Mv ($([\eta]/K)^{1/\alpha}$)	Mw (1.2Mv)
51.914	0.6365	32.515	107776.173	129331.407

El rendimiento del copolímero de PS-MMA (85-15) % fue de 10.46 % el cual se considera bajo pero se debe considerar que es polímero purificado, mientras que el Mw fue de 129331.407 g/Mol el cual es un peso molecular alto.

Gráfica 5: Copolímero PS-VA (95-5) %



El rendimiento del copolímero de PS-VA (95-5) % fue de 2.62 % el cual se considera muy bajo, el Mw fue de 370963.673 g/Mol el cual es más alto que el de PS-MMA.

CONCLUSIONES

El proceso de polimerización por emulsión es complejo, ya que el surfactante provoca impurezas en el polímero y por ello se requiere el procedimiento de purificación del polímero descrito en el procedimiento, sin embargo los pesos moleculares altos son difíciles de obtener en emulsión por lo cual el procedimiento pese a tener bajos rendimientos debidos a posibles errores en la técnica dio como resultado polímeros con pesos moleculares excelentes. El rendimiento se puede aumentar teniendo más cuidado en el momento de adicionar los monómeros y mejorando la técnica al purificar el polímero lo cual debe haber provocado pérdidas de polímero.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. María Del Rosario Galindo González por el apoyo brindado en asesoría, material y capacitación y al Dr. David Contreras López por su confianza, conocimiento y proporcionar el espacio de trabajo y equipos.

REFERENCIAS

1. - Timothy E. Long, James E. McGrath. 2008. Polymers, Synthesis. Encyclopedia of Physical Science and Technology, 3, 751-774.
2. - Chern, Chong-Shyan. 2008. Principles and Applications of Emulsion Polymerization. Wiley VCH.
3. - R. Sandler, Stanley. 1998. Polymer synthesis and Characterization. 14-16.
- 4.- López Santamaría, C. Andrés. 2011. "Modelo de Estabilidad de Emulsiones Poliméricas". Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Bogotá D.C., Colombia.
5. - I. Aranberri, B.P. Binks, J.H. Clint, P.D.I. Fletcher. 2006. "ELABORACION Y CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES ESTABILIZADAS POR POLIMEROS Y AGENTES TENSIOACTIVOS". Revista Iberoamericana de Polímeros Vol. 7(3), Agosto de 2006.