

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS VINIL-ACRÍLICOS POR EL PROCESO DE SUSPENSIÓN VÍA NMP

Matehuala Montelongo, José Roberto (1), Contreras López, David (2), Hernández Escoto, Héctor (3)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato] | [jr.matehuala95@gmail.com]

2, 3 [Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [david.contreras@ugto.mx, hhee@ugto.mx]

Resumen

La polimerización mediada por nitroxidos (NMP) es una alternativa a la polimerización radicalica convencional (FRP) de monómeros vinil-acrÍlicos, ya que la formación de alcoxilaminas como intermediarios de la reacción inhabilitan los radicales poliméricos que se forman durante la etapa de propagación de la reacción de polimerización, lo que promueve un crecimiento del polÍmero más controlado y una mayor facilidad al momento de sintetizar homopolÍmeros y copolÍmeros con geometrÍas bien definidas. En el presente trabajo se encontraron los parámetros de operación de un reactor para la obtención de homopolÍmeros de estireno y copolÍmeros estireno-acetato de vinilo por el proceso de suspensión vía FRP a ciertas condiciones de reacción utilizando un reactor Batch de 0.5 litros con agitación mecánica, así también se intentó llevar a cabo las polimerizaciones mediadas por nitroxidos utilizando 4-Hidroxi-TEMPO a dos temperaturas diferentes, 125°C y 85°C, con el fin de comparar los pesos moleculares de los productos y sus rendimientos de reacción. Aunque no fue posible obtener los polÍmeros vía NMP, la alternativa está latente y se abre un camino para continuar investigando sobre esta línea.

Abstract

Nitroxide-mediated polymerization (NMP) is an alternative to the conventional free-radical polymerization (FRP) of vinyl-acrylic monomers, because the formation of alkoxyamines as intermediates of the reaction disables the polymeric radicals that form during the stage of propagation of the polymerization reaction. The advantages of the process via NMP are the controlled polymer growth and the synthesis homopolymers and copolymers with well-defined geometries. In this investigation, we were found the parameters of operation of a reactor for the homopolymers of styrene and styrene-vinyl acetate copolymers by the suspension process via FRP with defined reaction conditions using a batch reactor with mechanical stirr, also tried to do a nitroxide mediated polymerizations with 4-hydroxy-TEMPO with two different temperatures, 125 ° C and 85 ° C, in order to compare the molecular weights of the products and their reaction yields. Although it was not possible to obtain the polymers by this method, however the alternative is latent and opens a way to continue research on this line.

Palabras Clave

Polimerización radicalica; Proceso de Suspensión; Estireno; Polimerización Vía NMP

INTRODUCCIÓN

Los polímeros sintéticos se han convertido en una parte esencial de nuestra vida cotidiana al formar parte de diversos objetos y materiales con los que estamos en contacto a lo largo del día. Su gran variedad y numerosas aplicaciones, cada vez más específicas y de mayor valor agregado en diferentes áreas como electrónica, óptica y biomédica, han hecho a la ciencia de los polímeros un área con mucho potencial de investigación e innovación tanto académica como industrial, de la cual, mucha está encaminada al estudio de los diferentes métodos y rutas de síntesis de polímeros, así como las posibles mejoras que éstas tienen [1].

Polimerización radicalica convencional

Entre las numerosas técnicas de polimerización, la polimerización convencional por radicales libres (FRP) es una de las más ampliamente utilizadas tanto a nivel industrial como en la academia. Este método se utiliza para sintetizar polímeros a partir de monómeros vinílicos (que contienen dobles enlaces carbono-carbono), tales como el estireno, metacrilato de metilo, etileno y acetato de vinilo, por citar algunos [2]. Dicho proceso comienza con una molécula iniciadora, la cual puede ser un peróxido, que se descompone por efecto del calor o de luz UV. Esta es la primera etapa del proceso, la cual es conocida como *iniciación* y se ilustra en la **Figura 1**.



Figura 1: Iniciación de la polimerización vía radicales libres.

Esta etapa da lugar a dos radicales libres, los cuales atacan el par electrónico del doble enlace C=C del monómero vinílico, estableciendo un nuevo enlace entre el fragmento iniciador y uno de los carbonos del doble enlace del monómero, dando como resultado la formación de un nuevo electrón

desapareado que buscará un electrón con el cual formar un nuevo enlace tipo covalente, a partir de este momento se adicionan más y más moléculas de monómero, a esta etapa se le conoce como *propagación*. Finalmente, la etapa de *terminación*, se da cuando existe un acoplamiento o desproporción, interrumpiendo el crecimiento de la cadena polimérica. Un ejemplo de la polimerización radicalica convencional es la obtención del poliestireno (PS), el cual se produce a partir del estireno, que es una molécula aromática con un grupo vinilo y se ilustra en la **Figura 2**.

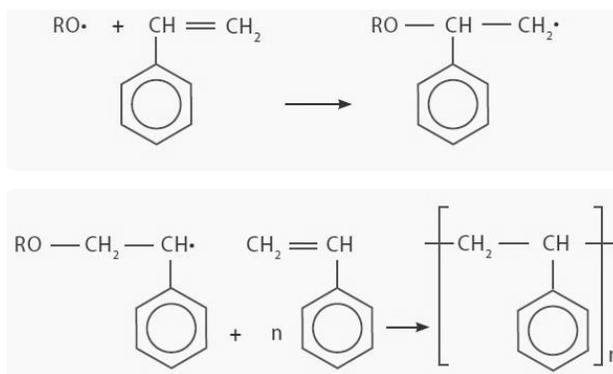


Figura 2: Formación del poliestireno vía radicales libres, mostrando las etapas de propagación y terminación.

Polimerización en suspensión

Para realizar la polimerización a través de este proceso se debe de considerar la existencia de una fase acuosa continua en la que un monómero insoluble en ella está disperso en forma de gotas líquidas por efecto de una agitación vigorosa. Durante el curso de la polimerización, la coalescencia de las gotitas de monómero y la adhesión entre partículas parcialmente polimerizadas debe ser obstaculizada por la presencia de un agente estabilizante, que puede ser un polímero como el alcohol polivinílico, el cual es soluble en agua y mejora la dispersión aumentando la viscosidad de la fase acuosa ya que forma una película alrededor de la gotita gracias a un grupo afín, lo que ayuda a que el producto final de la polimerización esté en forma de 'perla' [3].

Polimerización mediada por nitróxidos

Uno de los métodos de polimerización radicalica al que se le ha puesto un interés especial durante los últimos años ha sido la polimerización mediada por nitróxidos (NMP). Desarrollada por Salomon, Rizzardo y Cacioli en 1985, la polimerización vía NMP es un método que emplea un nitróxido, como el 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinilo (TEMPO), para desactivar/atrapar de forma reversible los radicales poliméricos en crecimiento, lo que se ilustra en la **Figura 3** con el ejemplo de la polimerización del estireno. De esta forma se producen alcoxilaminas inactivas, lo que da como resultado que los radicales poliméricos sean más propensos a la inactividad. Cabe señalar, que el enlace NO-C que se forma, es muy débil bajo condiciones térmicas y por tanto reduce las probabilidades de terminación bimolecular de la polimerización como sucede en el caso de la FRP [4].

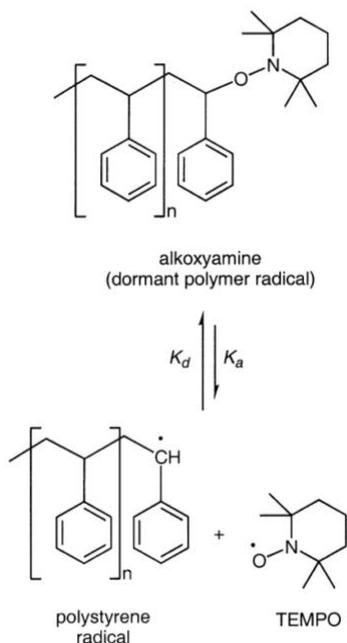


Figura 3: Desactivación reversible del radical polimérico por TEMPO.

Para los radicales TEMPO y poliestireno, la constante de equilibrio para la desactivación radical es $K_{eq} = k_a = k_d$ a 125°C. Debido a que el monómero sólo puede añadir el radical polimérico en crecimiento entre sucesivas reacciones de

activación y desactivación, la velocidad de polimerización es más lenta que en FRP [5].

El producto final consiste en radicales poliméricos atrapados en nitróxido, los polímeros obtenidos por este método pueden servir para obtener copolímeros de bloques bien definidos o con arquitecturas complejas, además el método presenta ventajas como productos de alta pureza y que puede aplicarse en sistemas heterogéneos como la suspensión.

En este trabajo se realizó la síntesis de homopolímeros de estireno, así como de copolímeros de estireno y acetato de vinilo por el método de FRP, para lo cual se tuvieron que encontrar los parámetros de operación adecuados para realizar la reacción por el proceso de suspensión en un reactor de 500 mL, además se intentó ajustar las condiciones de reacción para realizar en el mismo reactor la polimerización vía NMP, con el fin de comparar ambos métodos [6].

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de monómeros y sustancias

Los monómeros estireno y acetato de vinilo, ambos con una pureza < 99%. Como iniciador de la reacción se utilizó peróxido de benzoilo (BPO) con una pureza del 75%, y como agente estabilizante de la reacción en suspensión se utilizó alcohol polivinílico (PVA) hidrolizado al 99% y peso molecular de 89,000-98,000. A los monómeros mencionados se les retiró el inhibidor a través de una serie de lavados con una solución de hidróxido de sodio 0.1 M y posteriormente con agua destilada, utilizando un embudo de separación. Cabe señalar que todas las sustancias antes señaladas fueron adquiridas de Sigma-Aldrich.

Síntesis de homopolímero y copolímeros de estireno.

Síntesis del homopolímero vía CRP

La reacción de polimerización del estireno por radicales libres se realizó en un reactor compacto serie 5500 marca Parr de 500 mL con un controlador de temperatura modelo 4848 y motor de velocidad variable. En el recipiente de reacción

se agregaron 150 mL de una solución acuosa de PVA con concentración de 5 g/L y se calentó hasta alcanzar una temperatura de 85 ± 2 °C. Por otro lado, se disolvieron 0.323 g (1.000 mmol) de BPO en 20 ml de estireno (18.18 g, 3.101 mmol) y se añadieron al reactor una vez que se alcanzaron los 85°C. Se cerró el reactor cuidando que quedara perfectamente sellado, se ajustó la agitación mecánica a 150 rpm y a partir de ese momento se empezó a tomar el tiempo de forma que se completaran 2 horas y 45 minutos de reacción. Se varió el volumen de la solución de PVA a 200, 220 y 240 mL con el fin de encontrar la relación mínima de volumen y también la relación de volumen ideal para la obtención del polímero en forma de perla. Una vez que el poliestireno fue obtenido en forma de perla sólida se purificó y separó el producto filtrando por gravedad y lavando con etanol al 96%. Simultáneamente se realizó una polimerización en solución bajo las mismas condiciones de reacción con el fin de conocer el porcentaje de a un tiempo determinado, para esto se tomaron alícuotas cada 15 minutos y se calculó su porcentaje de conversión la cual se graficó contra el tiempo para encontrar una función que se ajustara al modelo.

Síntesis del copolímeros de estireno y acetato de vinilo vía FRP

Se realizaron copolímeros del 1% y 5% en peso de acetato de vinilo respecto a 20 ml de estireno (18.18 g, 3.101 mmol), disolviendo en la mezcla de monómeros 0.323 g (1.000 mmol) de BPO. Las reacciones se realizaron en el reactor ya mencionado con 240 mL de medio acuoso con una concentración de 5 g de PVA por litro. Las condiciones de temperatura y de agitación permanecieron igual que para la homopolimerización así como el tiempo de reacción. A los productos obtenidos se les dio el mismo tratamiento para su superación que en el caso del homopolímero.

Síntesis del homopolímero vía NMP

La reacción de polimerización mediada por nitroxidos para la obtención del poliestireno se realizó en el mismo reactor compacto en cuyo recipiente de reacción se agregaron 240 mL de una solución acuosa de PVA con concentración de 5 g/L y se calentó hasta alcanzar una temperatura de 125 ± 2 °C. Por otro lado, se disolvieron 0.323 g

de BPO en 20 ml de estireno (18.18 g), así como 0.310 g (1.799 mmol) de 4-hidroxi-TEMPO, de forma que exista una relación molar de 1.8 moles de nitroxido respecto a los moles de iniciador, y se añadieron al reactor una vez que se alcanzaron los 85°C. Se cerró el reactor cuidando que quedara perfectamente sellado, se ajustó la agitación mecánica a 150 rpm y a partir de ese momento se empezó a contar 2 horas y 45 minutos de reacción. Este procedimiento se repitió, pero con la variación de que se mantuvo el reactor a 85°C durante todo el tiempo de reacción.

Obtención de pesos moleculares de polímeros.

Utilizando un viscosímetro de Ostwald se realizaron los cálculos para obtener la viscosidad relativa, específica, reducida e inherente para cada uno de los polímeros obtenidos disueltos a 3 concentraciones diferentes. Se construyó una gráfica de viscosidad inherente vs concentración y se realizó un ajuste lineal para la obtención del valor de la ordenada al origen (η). Con este valor y las constantes k y α establecidas para el polímero en su solvente (tolueno) se utiliza la ecuación de Mark-Houwink: $PM = (\eta/k)^{1/\alpha}$.

Cabe mencionar que a cada producto se le midió su rendimiento de reacción por gravimetría y que cada uno se caracterizó a través de resonancia magnética de protón.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los productos obtenidos de las polimerizaciones vía FRP por el proceso de suspensión se muestran en la **Figura 4**, donde se puede apreciar su forma de perla, el tamaño de partícula obtenido, el cual es mayor para el homopolímero (PS) que para los copolímeros (PSVAc_1% y PSVAc_5%).

De igual forma, la **Tabla 1** muestra el porcentaje de conversión cada uno de los 3 polímeros sintetizados, los cuales son similares entre ellos al estar en un rango de 48-54% de conversión. El rendimiento de la reacción se calcula dividiendo la conversión real entre la teórica para 2:45 horas de reacción, la cual se encontró con la cinética de la reacción de solución, la cual resultó de 83.3%. Este cociente indica que la polimerización tiene un

rendimiento entre 57-65% respecto al porcentaje teórico de conversión.



Figura 4: De izquierda a derecha: homopolímero de estireno, copolímero estireno-acetato de vinilo al 1%, copolímero de estireno-acetato de vinilo al 5%

Tabla 1: Porcentaje de conversión

Polímero	PS	PSVAc_1%	PSVAc_5%
% de conversión.	48.27%	53.42%	50.75
Rendimiento	57.94%	64.13%	60.92%

La **Tabla 2** muestra un resumen de los pesos moleculares obtenidos a partir de las viscosimetrías y la ecuación de Mark-Houwink.

Tabla 2: Pesos moleculares

Polímero	PS	PSVAc_1%	PSVAc_5%
Peso molecular	139,255.64	161,183.69	6,873.76

Esto implica que aunque el producto PSVAc_5% fue el que correspondió a las perlas mejor definidas físicamente, su viscosidad fue la más baja lo que implica un bajo peso molecular, respecto al correspondiente al homopolímero de estireno y al copolímero al 1%.

En cuanto a la experimentación utilizando el método vía NMP no se obtuvieron resultados satisfactorios, ya que, en primera instancia la reacción llevada a cabo a 125°C necesita de un condensador acoplado al reactor de forma que su contenido no se evapore completamente durante el transcurso de la reacción, puesto que esto evita

completamente la formación de un polímero sólido. De igual forma, la reacción a 85°C tampoco resultó concluyente al no obtener un polímero sólido como producto, más se comprobó que activar el nitróxido a 125°C es imprescindible para poder realizar la polimerización vía NMP, pues la presencia del nitróxido a 85°C inhibe incluso la polimerización por el método convencional.

CONCLUSIONES

La polimerización mediada por nitróxidos es un método alternativo a la polimerización radicalica convencional que posee ciertas ventajas cuando se quiere obtener un homopolímero o un copolímero con una estructura bien definida, sin embargo, es importante considerar la condición de la temperatura mayor a 125°C para que este método pueda llevarse a cabo, puesto que de otra forma el mismo nitróxido puede inhibir la polimerización convencional. De igual forma contar con un reactor que posea un equipo como un condensador, así como la instrumentación necesaria que garantice la estabilidad de todo el sistema durante el tiempo de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Héctor Hernández Escoto por facilitar el lugar de trabajo donde se desarrolló el trabajo experimental, así como a la Dra. Alicia Hernández y la QFB Ivette Navarro, técnicas del Laboratorio de Bioprocesos Industriales de la DCNE por su apoyo en el lugar del trabajo, al M.C. Murali Venkat Unnamatia por su apoyo con la realización de las pruebas resonancia magnética, así como a la Universidad de Guanajuato por apoyar y promover el trabajo científico y de investigación con el programa Verano UG.

REFERENCIAS

- [1] Nicolas, J., Guillauneuf, Y., Lefay, C., Bertin, D., Gignes, D., Charleux, B. (2012). Nitroxide-mediated polymerization. *Progress in Polymer Science*. 38 (2013), 63-235.

[2] Hiemenz, P. New York. (2007). Polymer Chemistry (2nd ed.). CRC Press, Taylor & Francis Group.

[3] Qiu, J., Charleux, B., Matyjaszewski, K. (2001). Controlled/Living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems. Progress in Polymer Science. 26 (2001) 2083-2134.

[4] Cunningham, M., (2003). Recent progress in nitroxide-mediated polymerizations in miniemulsion. Comptes Rendus Chimie. 6 (2003) 1351-1374.

[5] Ma, J., Cunningham, M., McAuley, K. (2002). Nitroxide mediated living radical polymerization of styrene in miniemulsion-modelling persulfate-initiated systems. Chemical Engineering Science. 58 (2013) 1177-1190.

[6] Payne, K., Nesvadba, P., Debling, J., Cunningham, M., Hutchinson, R., (2015). Nitroxide-Mediated Polymerization at Elevated Temperatures. ACS Macro Letters. 2015 (4) 280-283