

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

Villanueva Hernández Leslie Dunia (1), Hernández Escoto Héctor (2), Contreras López David (2)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato] | [dun.villanueva@gmail.com]

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

Resumen

En la actualidad, la industria de los polímeros ha cobrado una creciente importancia debido a la versatilidad de sus propiedades, resultando importante investigar y mejorar sus procesos de obtención. La presente investigación proporciona la determinación de condiciones de operación óptimas para la polimerización de estireno en un reactor batch, así como la copolimerización de estireno con monómeros polares mediante el proceso de suspensión vía radicales libres, permitiendo observar la influencia del volumen de agente dispersante en el rendimiento de reacción. También la agitación, la cual mejora la formación de perlas con arreglo de propelas en paralelo, otro factor es la activación del iniciador para que no pierda su vida útil antes de iniciar la generación de radicales libres. Así mismo, se encontró que la disminución de concentración de monómero polar aumenta el rendimiento de la copolimerización e incrementa el peso molecular. Finalmente, el proceso de suspensión resultó más viable en la experimentación, esto debido principalmente a la interacción que pudiera tener el solvente por el proceso de solución.

Abstract

Nowadays, polymer industry has an increasing importance because it has different properties and are more economical than some other materials, so it is important to investigate and improve the synthesis processes. This investigation provides the determination of operating conditions for the polymerization of styrene in a batch reactor, and the copolymerization of styrene with polar monomers by means of suspension process by free radicals polymerization (FRP), allows to observe the influence of the volume of dispersing agent on the reaction yield, the blades in parallel improves the formation of beads. Also, it is important the activation of the initiator before starting the generation of free radicals. Also, it was observed that the decrease in polar monomer concentration increases the copolymerization yield and increases the molecular weight. Finally, the suspension process was more viable in the experimentation, this mainly due to the interaction that the solvent could have process solution.

Palabras Clave

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

INTRODUCCIÓN

Los polímeros se utilizan desde inicios de la humanidad en materiales de origen natural. Actualmente, muchas macromoléculas son sintetizadas y han adquirido gran importancia por reemplazar cada vez más a otros materiales debido a que presentan ventajas sobre ellos: son más ligeros, más resistentes a los impactos y la corrosión, baja conductividad térmica, son moldeables y generalmente más económicos. [1]

La versatilidad de los polímeros permite que su aplicación este en diversos campos como son la medicina, farmacéutica, comunicaciones, industria textil, energética, automotriz, etc. [2] La principal característica de los polímeros es que son materiales de muy alto peso molecular, formados por la unión repetitiva de monómeros unidos por enlaces covalentes mediante un proceso denominado polimerización.

De acuerdo a sus propiedades termomecánicas, se pueden dividir en:

- Termoplásticos
- Termoestables
- Elastómeros

En este trabajo de investigación, la ruta de síntesis del poliestireno se llevó a cabo por el mecanismo de adición mediante el proceso de suspensión por radicales libres (FRP por sus siglas en inglés). La FRP convencional es industrialmente el método más extendido para producir plásticos, gomas y fibras, y en comparación con otras técnicas, ofrece la ventaja de ser aplicable a una variedad de monómeros vinílicos por ser fáciles de manejar experimentalmente. [4]

Existen distintos métodos de polimerización para la obtención de polímeros y estos pueden clasificarse como homogéneos y heterogéneos, en el primero, la característica principal es la presencia de una sola fase en el medio de reacción, aquí se incluye la polimerización en masa y en solución. Mientras que los heterogéneos se pueden encontrar dos o más fases, como son la suspensión y la emulsión. El primero se caracteriza por la presencia de un agente dispersante coexistiendo una fase continua y una fase dispersa. El segundo por requerir un tensoactivo.

Un segundo punto a mencionar para el presente proyecto, es que nos enfocamos en el proceso de suspensión, en este caso, el iniciador es soluble

en el monómero (fase dispersa) que a su vez es inmisible en agua (fase continua), la cual contiene el agente estabilizante y que es soluble en ésta. Cabe mencionar que es importante mantener una agitación en el sistema; así mismo, el estabilizante obstaculiza la coalescencia de las gotas de monómero y de las partículas de polímero, cuya tendencia a aglomerarse puede llegar a causar problemas. [5]

Las principales ventajas del proceso de suspensión son:

- Fácil control de la temperatura.
- Baja dispersión de la viscosidad
- Niveles bajos de impurezas en el producto.
- Bajos costos de separación

El poliestireno (PS) es uno de los polímeros más consumidos en el mundo debido a su facilidad de uso y costo relativamente bajo; sin embargo, su principal desventaja es su baja resistencia a la alta temperatura. El PS entra en la clasificación de los termoplásticos debido a que al fundirse permite la deformación, y al enfriar endurece, por lo que sirve como aislante y es moldeable. [3]

Justificación

Los procesos de producción comercial del poliestireno son de aproximadamente 80% por el proceso en suspensión. Este proceso en la actualidad se lleva a cabo por prueba y error con poco sustento científico, lo que repercute económicamente a nivel industrial [1]. Por otro lado, actualmente se busca sintetizar nuevos materiales que ofrezcan propiedades de diferentes polímeros.

Es por ello que en este trabajo de investigación se realiza el proceso de síntesis de polímeros de estireno con monómeros vinílicos polares vía suspensión por radicales libres. Esto nos permitirá determinar las mejores condiciones y rendimiento de reacción, además, analizar las características del polímero obtenido al mezclar dos monómeros con propiedades distintas.

Objetivo general

Obtener copolímeros de estireno con acetato de vinilo por el proceso de suspensión vía radicales libres, variando los parámetros de reacción para determinar el rendimiento de la reacción.

Objetivos específicos

- Sintetizar perlas de poliestireno logrando determinar las condiciones óptimas de operación para posterior caracterización.
- Sintetizar perlas de copolímero de estireno con diferentes concentraciones de acetato de vinilo para posterior caracterización.
- Determinación del rendimiento de reacción.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Monómeros → Estireno y Acetato de vinilo: Con porcentaje de pureza >99% (Sigma-Aldrich).

Lavado: Hidroxido de sodio 0.1M (HYCEL)

Agente dispersante → Alcohol polivinílico (PVA). Porcentaje de hidrólisis: 87-90%. P.M: 89000-98000. (Sigma-Aldrich).

Iniciador → Peróxido de Benzoilo: Con porcentaje de pureza ≈97%. (Sigma-Aldrich).

Solvente → Tolueno. Grado RA Purificación → Etanol 96% y Agua destilada.

Lavado de estireno y acetato de vinilo.

Se realizan de dos a tres lavados con hidróxido de sodio 0.1M y dos con agua destilada.

Polimerización de estireno

Determinación de condiciones de operación: Se siguió el proceso de polimerización por suspensión vía FRP. La reacción se llevó a cabo en un reactor Batch de 500 mL, utilizando para la *fase continua* volúmenes diferentes; 150, 200, 220 y 240 mL de agua destilada con una concentración de PVA de 5 g/L, mientras que para la *fase dispersa* se agregaron 20 mL de estireno con cantidades distintas de iniciador (BPO); 0.242, 0.350, 0.323gr (relación 1:130). La síntesis se realizó con una velocidad de agitación de 150rpm a una temperatura de 85±2°C durante 2.45 horas.

Copolimerización de estireno y acetato de vinilo.

Se realizó a las condiciones óptimas obtenidas en la experimentación anterior: **Fase continua:** 240 mL Soluc. PVA. **Fase dispersa:** una mezcla de monómeros; 20mL estireno + tres variaciones de concentración de acetato de vinilo en cada reacción; 1%, 5% y 10% en peso con respecto al

estireno agregado al sistema. BPO: 0.323gr. T=85°C. Agitación mecánica con propelas en paralelo (150 rpm). Tiempo de reacción, 2.45 h.

Purificación del polímero.

Se realiza una filtración y se lava con etanol de 96% y agua destilada y se seca a temperatura ambiente. Finalmente, se calcula el rendimiento.

Caracterización

Viscosimetría. Los pesos moleculares promedio fueron determinados con un viscosímetro Cannon-Fenske #25 y la ecuación de Mark-Houwink.

Las constantes utilizadas para sistemas estireno-tolueno: $\alpha=0.62$ $k=0.037$ y para copolimerización: 1% - $\alpha=0.619$ $k=0.0703$. 5% - $\alpha=0.616$ $k=0.0606$ 10% - $\alpha=0.611$ y $k=0.0514$.

Espectroscopía de resonancia magnético-nuclear de protón (H^1 RMN).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la experimentación se realizaron 16 reacciones de estireno con distintos volúmenes de PVA y BPO, en un reactor batch a una velocidad de agitación de 150 rpm y una temperatura de 85±2°C. Se realizaron variaciones en cada una de las reacciones hasta obtener las condiciones óptimas de operación donde se obtuvieran perlas, con buen aspecto y de tamaño considerable.

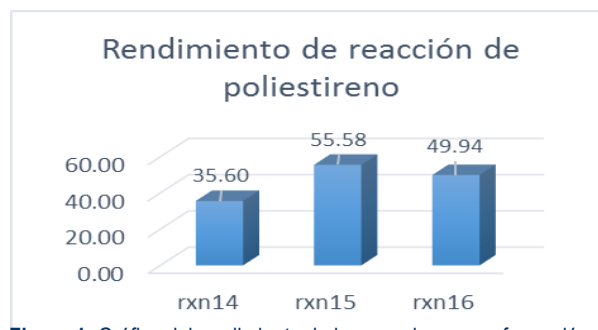


Figura 1: Gráfico del rendimiento de las reacciones con formación de perlas.

En las primeras 10 reacciones no se favoreció la formación de perlas, pero sí de polímero viscoso. En las siguientes reacciones se obtuvieron perlas que posteriormente se deshicieron. Como se puede observar los rendimientos en la **Figura 1**, las últimas tres reacciones proporcionaron mejor resultado; en la número 14 se logró obtener perlas de mayor tamaño y número, pero presentaban coalescencia y no se separaron de manera adecuada. De acuerdo a dicha figura, el mayor rendimiento se presenta en la reacción número 15

debido a que se aumentó el volumen de fase acuosa e iniciador (ver **Tabla 1**). Por otro lado, la reacción número 16 tiene un menor rendimiento, pero se obtuvieron perlas de un mayor tamaño y mejor aspecto en comparación con las otras reacciones.

Tabla 1. Condiciones de operación de las respectivas reacciones de la **Figura 1**.

Número de Reacción	Condiciones
rxn14	200ml Soluc. PVA. 20ml estireno. BPO: 0.323gr. T=85°C. Agitación en paralelo (150rpm). 1.45hras.
rxn15	220ml Soluc. PVA. 20ml estireno. BPO: 0.323gr. T=85°C. Agitación en cruz (150rpm). 2.45hras.
rxn16: Condiciones óptimas	240ml Soluc. PVA. 20ml estireno. BPO: 0.323gr. T=85°C. Agitación en paralelo (150rpm). 2.45hras.

También se puede observar que el rendimiento es mayor siguiendo el proceso de suspensión que el de solución (ver **Tabla 2**) esto puede ser debido a que el solvente pudo afectar al producto sintetizado. El solvente absorbe el calor en la reacción facilitando la agitación, sin embargo, al reducir la cantidad de monómero reduce la velocidad de polimerización. Además, es difícil extraerlo al ser un proceso homogéneo, por lo que también afecta en la disminución de rendimiento.

Tabla 2. Tabla comparativa del rendimiento de reacción así como los peso molecular obtenidos por viscosimetría (a 25°C).

Reacción	M _v (g/mol)	%rendimiento por suspens.	%rendimiento por soluc.
Rxn-15	179273	55.58	24.48
Rxn-16	81475	49.94	29.37

La distribución de pesos moleculares está relacionada con la velocidad de agitación, es decir, a velocidades pequeñas no hay estabilidad del peso molecular debido que no hay una interacción completa. Con respecto a la copolimerización de estireno con diferentes concentraciones de acetato de vinilo (VAc), se observa que se obtienen mejores rendimientos que en la polimerización de estireno (ver **Figura 2**), dado que se añadió un monómero polar lo que denota un pequeño cambio en el rendimiento y esto puede deberse a la formación a propiedades del acetato interfiriendo con la formación del copolímero por lo que podría utilizarse otro monómero polar. Aunado a la constante de propagación (k_p) que tiene el VAc

que es más alta que la del estireno, mejorando con ello la velocidad de polimerización [3].

Físicamente, las perlas obtenidas en la reacción número 20 (estireno-acetato de vinilo 5%) se observan de un tamaño homogéneo, de mayor tamaño y bien formadas, en comparación con las otras reacciones.

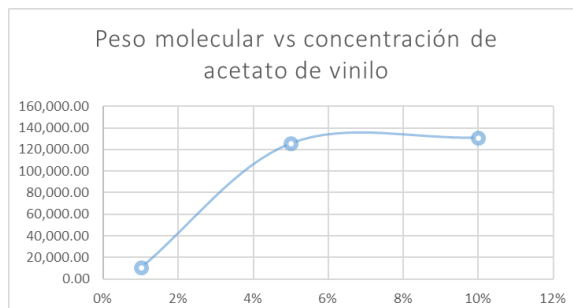


Figura 2: Gráfico del peso molecular de cada copolimerización a diferente concentración

Nótese en la **Tabla 3**, que al disminuir la concentración de monómero polar se favorece la copolimerización aumentando el rendimiento. Siendo mayor por suspensión que por solución nuevamente.

Tabla 3. Tabla comparativa del rendimiento de reacción y los peso molecular obtenidos por viscosimetría (a 25°C).

Reacción	P.M. (g/mol)	Rendimiento por soluc.	Rendimiento por susp.
Rx18-Cop-1%	10,559.72	19.03	53.42
Rx20-Cop-5%	125,926.64	42.17	49.13
Rx21-Cop-10%	131,213.97	50.93	62.27

En la viscosimetría, se observó que la disminución de la concentración también disminuye la viscosidad. El peso molecular decrece al aumentar la concentración del monómero polar. Finalmente, en la **Figura 3**, se muestran los espectros de RMN de protón de los copolímeros que se sintetizaron.

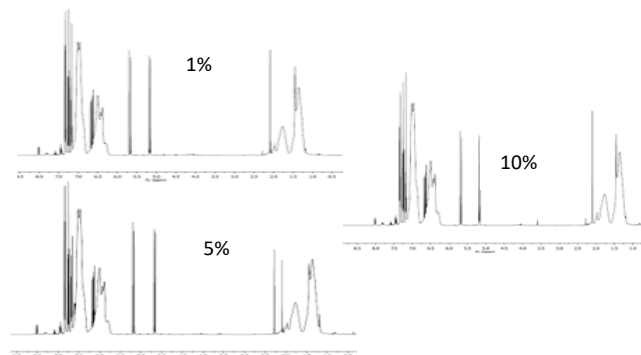


Figura 3: Espectro de H¹ RMN de los 3 copolímeros de estireno-VAc sintetizados vía el proceso por suspensión.

En dichos espectros de RMN, se observan los picos representativos del anillo aromático que corresponde a la unidad del estireno (6.5-7.5 ppm), los metilenos que conforman la cadena principal del polímero (0.7-1.2 ppm) y el metilo del éster que corresponde al VAc en la región de 2.0-2.5 ppm, confirmando con esto la presencia de ambas unidades monoméricas.

CONCLUSIONES

Se observó que para el rendimiento de la polimerización de estireno es importante:

La *cantidad de fase acuosa*. La presencia de agente dispersante evita la aglomeración de las perlas de polímero e influye en su consistencia.

La *vida útil del iniciador*. Determina la iniciación y propagación de la reacción puesto que su función es generar radicales y, por lo tanto, limita la conversión.

Agitación en el reactor. Es otro factor que influye en la formación de perlas y peso molecular, resultando más viable con las espas en paralelo.

En base a esto se logró obtener las condiciones de operación más adecuadas para el proceso.

En la segunda parte de la experimentación, se concluye que se logró sintetizar el copolímero y se determinó que, al disminuir la concentración del acetato de vinilo en la reacción, se favorece su formación.

Finalmente, se pudo notar que el proceso de suspensión resultó más viable en la experimentación realizada, esto debido principalmente a la interacción que pudiera tener el solvente por vía solución.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Dr. Héctor Hernández Escoto por proporcionar el área de trabajo.

REFERENCIAS

[1] Frías, C., Ize-Lema, I., y Gavilán, A. (2003). La situación de los envases de plástico en México. *Gazeta Ecológica*, 69:67-82.

[2] Georgina Rosales Rivera y Luz Margarita Guzmán Arellano, Los polímeros sintéticos en el siglo XX, Fondo de Cultura Económica, Estampas de la Ciencia Vol. 2, col. La Ciencia para Todos, núm. 174, México, 1999.

[3] Rodríguez P. J. Josue. (2016). Aplicación en polímeros conductores.

[4] Coessens, V., Pintauer, T., y Matyjaszewski, K. (2001). Functional polymers by atom transfer radical polymerization.

[5] Kalfas, G. y Ray, W. H. (1993). Modeling and experimental studies of aqueous suspension polymerization processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32(9):1822-1830.