

SINTESIS DE COPOLIMEROS VINIL-ESTIRENO POR EL PROCESO DE EMULSION VIA FRP

Magaña Maldonado Luis Mario (1), Contreras López David (2)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato] |[mariomaldonado007@gmial.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, así como en el impacto que estos tienen con el ambiente. La presente investigación proporciona la determinación de condiciones de operación óptimas para la polimerización de estireno y de vinil propionato en un reactor Batch, así como la copolimerización de estireno con monómeros de propionato mediante el proceso de emulsión vía radicales libres, permitiendo observar las variaciones respecto a rendimientos de reacción y pesos moleculares. Otro factor importante es la activación del iniciador para que comience el proceso de polimerización dentro de cada una de las micelas. Así mismo, se encontró que, en las copolimerizaciones, hay variaciones considerables respecto a rendimientos de reacción y pesos moleculares en la medida que se modifican las concentraciones. Además que se encontró que existen mayores rendimientos en polimerizaciones de estireno por solución que por emulsión esto debido principalmente a las técnicas de purificación utilizadas para cada caso.

Abstract.

At present, the polymer industry has gained increasing importance due to the versatility of its properties, as well as the impact they have on the environment. The present investigation provides the determination of optimal operating conditions for the polymerization of styrene and vinyl propionate in a Batch reactor, as well as the copolymerization of styrene with propionate monomers through the process of emulsion via free radicals, allowing to observe the variations with respect to Reaction yields and molecular weights. Another important factor is the activation of the initiator so that the polymerization process begins within each of the micelles. Likewise, it was found that, in the copolymerizations, there are considerable variations with respect to reaction yields and molecular weights as the concentrations are modified. Furthermore, it was found that there are higher yields in styrene polymerizations per solution than emulsion, mainly due to the purification techniques used for each case.

Palabras Clave

Estireno; Vinil Propionato; Radicales Libres; Micela; Iniciador.

INTRODUCCIÓN

La polimerización en emulsión es ampliamente usada para la fabricación de varios polímeros comercialmente importantes. Muchos de estos polímeros se utilizan como materiales sólidos y deben aislarse de la dispersión acuosa después de la polimerización. En otros casos, la dispersión misma es el producto final. Una dispersión resultante de la polimerización en emulsión es a menudo llamada látex.

Los látex se utilizan en un sinnúmero de aplicaciones entre las cuales podemos mencionar: adhesivos, pinturas, recubrimiento de papel y de alfombras, pegamentos para telas, tintas de impresión, productos de caucho, reforzamiento de cemento y en materiales para pruebas inmunodiagnósticos. [1]

La polimerización en emulsión es un tipo de polimerización radical que involucra a un iniciador soluble en agua, un monómero insoluble en agua y un emulsificante o surfactante (agente de estabilización formador de micelas). El principal sitio de la polimerización son las partículas de polímero (partículas de latex).

Una molécula de emulsificante (surfactante o emulgente) consiste en una larga cadena hidrocarbonada de naturaleza hidrófoba con un extremo hidrófilo. Al añadir pequeñas cantidades de emulsificante al agua, este se reparte entre la fase acuosa donde sus moléculas están individualizadas, y las interfases del sistema (adsorbidas en las gotas de monómero y/o en las partículas de polímero y/o en la interfase liquido/gas). Al aumentar la cantidad de emulsificante su concentración en el agua aumenta y por encima de cierto valor, las moléculas de emulsificante forman agregados llamados micelas. En ellas el grupo hidrófobo de la molécula se dispone orientado hacia el interior y el grupo hidrófilo dirigido hacia la fase acuosa. La concentración de emulsificante a la que se forman las micelas corresponde a la concentración de saturación del emulsificante en el agua y se denomina concentración micelar crítica (CMC). Su valor depende de la naturaleza del emulsificante y de la presencia de electrolitos en el medio acuoso. Al añadir emulsificante por encima de la CMC; la solubilidad aparente del monómero aumenta debido a que éste puede absorberse en el interior hidrófobo de las micelas. [2]

Los iniciadores utilizados en las polimerizaciones en emulsión son normalmente solubles en la fase acuosa. En el momento en que se añade el iniciador, este se descompone y comienza a generar radicales libres a una velocidad que depende de su naturaleza, de la temperatura del sistema y del pH del medio. Debido a que la composición del iniciador suele acidificar el medio, es necesario añadir una sustancia tampón o buffer. A temperaturas moderadas y altas (>50 C) se utilizan iniciadores disociativos tales como los persulfatos. En cambio, a temperaturas bajas (-5 a 20 C) se utilizan iniciadores de tipo Redox.

En muchos sistemas industriales se añaden agentes de transferencia de cadena (modificadores o reguladores) que permiten controlar el peso molecular de las cadenas poliméricas producidas a lo largo de la reacción.

Los monómeros que son altamente solubles en agua o casi insolubles en agua no se pueden polimerizar por emulsión convencional clásica (en medio acuoso). En el caso de monómeros solubles, la polimerización en solución acuosa puede ocurrir simultáneamente con la polimerización en emulsión. [3]

OBJETIVO GENERAL

Llevar a cabo la polimerización por el proceso de emulsión encontrando las condiciones de operación óptimas para la polimerización de monómeros tipo vinílico y estireno dentro del proceso por radicales libres convencionales (FRP).

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Monómeros: Estireno y Propionato de Vinilo: con porcentaje de pureza >98% (Sigma-Aldrich)

Lavado: Hidróxido de Sodio 0.1M

Destilación: Propionato de Vinilo 96 °C

Agente Surfactante: Dodecilsulfato Sódico.

Iniciador: Peróxido de Benzoilo: con porcentaje de pureza de 97% (Sigma-Aldrich)

Solvente: Agua destilada, MEK (metil etil cetona) y Tolueno.

Purificación: Metanol 96% y Agua destilada

Polimerización de estireno por emulsión

Se siguió el proceso de polimerización por emulsión via FRP. La reacción se llevó a cabo en un reactor Batch de 250 ml, utilizando para la fase acuosa un volumen constante de 150 ml de agua destilada, con una concentración de Dodecilsulfato Sódico de 33.3 g/L, mientras que para la fase dispersa se agregó un volumen de 20 ml de Estireno con 0.350 g de iniciador (BPO). La síntesis se realizó a una velocidad de agitación de 500 rpm a una temperatura de 60±2 °C durante 3 horas.

Polimerización de estireno por solución:

Se siguió el proceso de polimerización por solución via FRP. La reacción se llevó a cabo en un reactor Batch de 250 mol, utilizando para la fase acuosa un volumen de 150 ml de Tolueno, mientras que para la fase dispersa se agregó un volumen de 20 ml de Estireno con 0.350 g de iniciador (BPO). La síntesis se realizó a una velocidad de agitación de 500 rpm a una temperatura de 60±2 °C durante 3 horas.

Polimerización de Propionato de Vinilo por solución:

Se siguió el proceso de polimerización por solución via FRP. La reacción se llevó a cabo en un reactor Batch de 250 mol, utilizando para la fase acuosa un volumen de 150 ml de MEK, mientras que para la fase dispersa se agregó un volumen de 20 ml de Propionato de Vinilo con 0.350 g de iniciador (BPO). La síntesis se realizó a una velocidad de agitación de 500 rpm a una temperatura de 60±2 °C durante 3 horas.

Polimerización de Propionato de Vinilo por emulsión:

Se siguió el proceso de polimerización por emulsión via FRP. La reacción se llevó a cabo en un reactor Batch de 250 mol, utilizando para la fase acuosa un volumen de 150 ml de agua destilada, con una concentración de Sodio 33.3 g/L, mientras que para la fase dispersa se agregó un volumen de 20 ml de Propionato de Vinilo con 0.350 g de iniciador (BPO). La síntesis se realizó a una velocidad de agitación de 500 rpm a una temperatura de 60±2 °C durante 3 horas.

Copolimerización de Estireno-Propionato de Vinilo

Se siguió el proceso de polimerización por solución y por emulsión vía FRP. La reacción se llevó a cabo en un reactor Batch de 250 ml, utilizando 150 ml de MEK para el caso de solución y 150 ml de Agua destilada, con una concentración de Dodecilsulfato Sódico de 33.3 g/L para la fase acuosa, mientras que para la fase dispersa se agregó una mezcla de monómeros tanto para emulsión como para solución; 15 ml de estireno + tres variaciones de propionato de vinilo en cada reacción; 2:1, 4:1, 1:1 porcentaje en peso con respecto al estireno, agregando al sistema BPO: 350 g, a T: 60°C. La síntesis se realizó a una velocidad de agitación de 500 RPM durante 3 horas.

Purificación del polímero

Para los polímeros por emulsión, se agrega .5 g de Cloruro de Sodio, se disuelve en la muestra. El líquido es decantado para llevar a evaporación. Posteriormente se agregan 10 ml de Tolueno para disolver y finalmente se agrega metanol a una relación 1:1.5, se decanta dejando el sólido secar a 40 °C.

Para los polímeros por solución, únicamente se lava con 80 ml de metanol frío para eliminar el disolvente y se deja secar a 40 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 1. Condiciones de operación para reacciones (S-Estireno, PV-Propionato de Vinilo) de la figura 2

REACCION	RELACION MOL S-PV	Condiciones	%Solidos	REACCION	RELACION MOL S-PV	Condiciones	%Solidos
RXN 2 Solución	PV	500 rpm, 60°C, .35g BPO, 150 ml MEK	13 %	RXN 8 Emulsión	4:1	500 rpm, 60°C, .35g BPO, 150 ml H2O-D, 5g SDS	10%
RXN 10 Solución	S	500 rpm, 60°C, .35g BPO, 150 ml Tolueno	12%	RXN 7 Emulsión	2:1	500 rpm, 60°C, .35g BPO, 150 ml H2O-D, 5g SDS	11%
RXN 4 Solución	4:1	500 rpm, 60°C, .35g BPO, 150 ml MEK	12%	RXN 3 Emulsión	1:1	500 rpm, 60°C, .35g BPO, 150 ml H2O-D, 5g SDS	15%
RXN 3 Solución	2:1	500 rpm, 60°C, .35g BPO, 150 ml MEK	14%	RXN 1 Emulsión	S	500 rpm, 60°C, .35g BPO, 150 ml H2O-D, 5g SDS	10%
RXN 5 Solución	1:1	500 rpm, 60°C, .35g BPO, 150 ml MEK	18%	RXN 6 Emulsión	PV	500 rpm, 60°C, .35g BPO, 150 ml H2O-D, 5g SDS	11%

En la experimentación se realizaron 10 reacciones, las cuales involucraron diferentes volúmenes de Propionato de Vinilo y de Estireno de acuerdo de relaciones molares. Se mantuvieron constantes las condiciones de operación para analizar o los efectos en la polimerización.

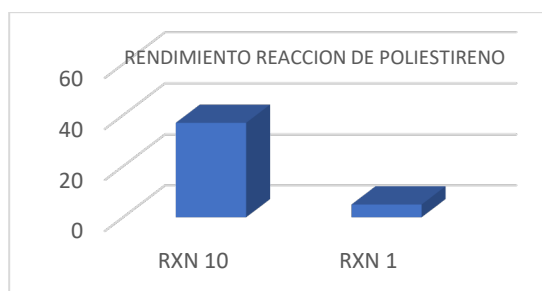


Figura 1. Gráfico de rendimiento de la reacción poliestireno, (RXN 10 por solución, RXN 1 emulsión)

En las reacciones donde se utilizó únicamente estireno como monómero, se obtuvieron mayores rendimientos para la polimerización por solución que por emulsión como se muestra en el gráfico 1, principalmente porque el solvente puede afectar al producto polimerizado además que el método de purificación por emulsión es un poco más riguroso lo que hace disminuir considerablemente el rendimiento.

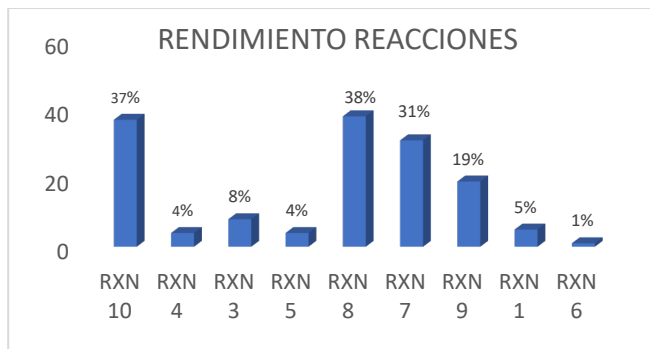


Figura 2. Grafico de rendimiento de reacciones por solución y emulsión.

Vemos en la figura 2 que los más altos rendimientos obtenidos son en las reacciones donde involucra el mayor porcentaje en mol de estireno, excepto para la rxn 1 por emulsión ya que, por ser ligeramente soluble en agua, por lo que tiende a perderse el mayor porcentaje en solidos de monómero durante la purificación. Es claro que, en las copolimerizaciones por emulsión, los rendimientos decrecen con el aumento de monómero de vinilo.



Figura 3. Espectro de Infrarrojo de Propionato de Vinilo por solución.

La figura 3 muestra el espectro de IR para la rxn 2, la cual es propionato de vinilo polimerizado, podemos apreciar la presencia de grupos metilo, lo cual lo confirma la señal de 1400, así como se observa la presencia de un grupo C=O lo cual pertenece a un aldehído confirmado por las señales entre 1200 y 1000.

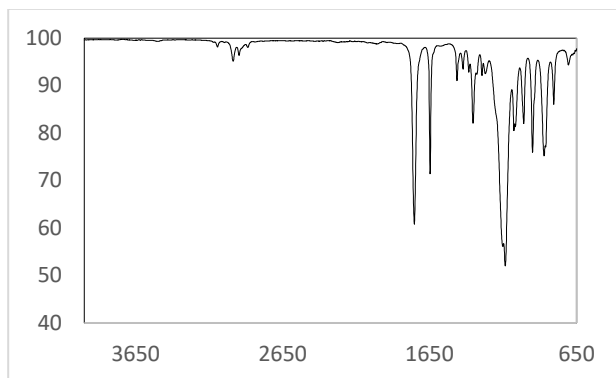


Figura 4; Espectro de Infrarojo Propionato de Vinilo monómero destilado.

En la figura 4 se puede reafirmar purificación del monómero de Vinilo logrando eliminar sus inhibidores

Tabla 2. Tabla comparativa de pesos moleculares promedio en peso por viscosimetría (a 25°C)

Reacción	Peso Molecular g/mol (Mv)	Peso Molecular g/mol (MW)
RXN 10	2,582,419.866	3,098,903.839
RXN 4	978,685.9712	1,174,423.165
RXN 3	256,775.5354	308,130.6425
RXN 5	2,520,115.253	3,024,138.304

En la tabla 2 se puede apreciar que se obtuvo un peso molecular más elevado para la reacción por solución donde involucra únicamente estireno, en las copolimerizaciones, con el aumento del porcentaje en sólidos de monómeros, disminuye el peso molecular, en el momento que se igualan las cantidades molares, los pesos moleculares incrementan.

CONCLUSIONES

Es importante mencionar que por emulsión se obtuvieron bajas conversiones por la vida útil que presenta el iniciador. Esto determina la iniciación y propagación de la reacción puesto que su función es generar radicales libres y, por lo tanto, limita la conversión.

Se logra sintetizar copolímeros por emulsión con mayores rendimientos con la disminución de concentraciones de monómero de vinilo. Además, que es importante asegurar la formación de una concentración micelar adecuada para garantizar el medio adecuado en el que se lleve a cabo la reacción.

Finalmente se pudo notar que los rendimientos de las polimerizaciones de estireno son más elevados por polimerización por solución que por emulsión esto debido al tipo de purificación que se debe llevar a cabo para cada una de las diferentes técnicas.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco por el tiempo y espacio de trabajo proporcionado por el Dr. David Contreras López, así como por las atenciones brindadas en todo momento.

REFERENCIAS

- [1] Rodríguez P. J. Josue. (2016). *Aplicación en polímeros conductores*
- [2] Odian, G. (1991). *Principles of Polymerization* 3rd Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [3] L. M. Gungliotta. (2013). *Polimerizaciones Radicalarias Heterogéneas*.