

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

Salazar Morales Héctor Jonathan (1), Contreras López David (2)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química, División de Ciencia Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [hsalazar759@gmail.com]

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

Resumen

Los polímeros son macromoléculas formadas por unidades pequeñas llamadas monómeros, con los que se forman grandes cadenas. En la actualidad, los polímeros tienen una gran importancia en el desarrollo de nueva tecnología, en la elaboración de nuevos materiales, entre otros. El trabajo se centra en realizar y estudiar homopolímeros de estireno añadiendo nanopartículas como una sal inorgánica, observando si estas son capaces de controlar el tamaño de partícula, haciendo más homogénea su producción. Se operó mediante el proceso en suspensión, y se utilizó la ruta sintética conocida como polimerización de radicales libres convencionales (FRP). Se obtuvieron varias muestras de homopolímeros de estireno con diferente concentración de sal, los cuales se separaron para medir su tamaño por tamización, mostrando resultados en el cambio de tamaño del polímero en cada muestra. Para la obtención de los pesos moleculares se utilizó la técnica de viscosimetría usando como disolvente tolueno. Se concluye que la sal inorgánica utilizada en este caso, cloruro de sodio, puede ser considerada como agente floculante porque controló el tamaño de partícula reduciendo este a un tamaño al que tuvo tendencia entre más cantidad de la sal se adicionó.

Abstract

Polymers are macromolecules formed by small units called monomers, which form large chains. Nowadays, polymers have a big importance in the development of new technology, the elaboration of new materials, among others. This work has focus on realize and study styrene's homopolymers adding nanoparticles as an inorganic salt, observing if they are efficient to control particle size, making its production more homogeneous. We worked through suspension process and we used the synthetic route know as polymerization of free radicals (FRP). We obtain some samples of styrene homopolymer with different salt concentration, which were separated to measure they size by sieving, showing results in the change of polymer size for each sample. For the molecular weight's determination, we used the viscosimetry technique using as dissolvent toluene. It was concluded that the inorganic salt used in this case, sodium chloride, can be considered as a flocculating agent because it controlled the particle size, reducing it to a size to which had tendency as more amount of salt it was added.

Palabras Clave

Homopolimerización; Cloruro de sodio; Proceso en suspensión; Tamaño de partícula; Agente floculante

INTRODUCCIÓN

Los polímeros son macromoléculas formadas por unidades pequeñas llamadas monómeros, con los que se forman grandes cadenas. [1] Si el polímero está formado por un solo tipo de monómero, se le llama homopolímero. Si hay dos o más monómeros, recibe el nombre de copolímero.

Rutas y procesos de obtención de polímeros

Proceso en suspensión

El proceso por suspensión pertenece a uno de los tantos procesos de polimerización que existen, el cual está clasificado como un método heterogéneo por la presencia de un medio continuo (generalmente agua) y un medio disperso (fase orgánica) y en este caso un monómero, el cual es relativamente insoluble en agua, se dispersa en gotas líquidas por un estabilizador estérico y agitación continua para producir partículas del polímero suspendidas en una fase sólida. Se sabe que hay varios factores importantes que influyen en la polimerización por suspensión como: la geometría y tamaño del reactor, tipo de agitador, la energía suministrada al proceso, entre otros. [2]

Polimerización por radicales libres

La ruta sintética de polimerización por radicales libres puede ser llevada por alguno de los procesos de polimerización: masa, solución, suspensión, emulsión o por precipitación. En todos los casos, el monómero utilizado es de tipo vinílico y debe estar libre del inhibidor (en el caso del estireno, el inhibidor es la hidroquinona) o podría tomar bastante tiempo en realizarse la reacción. En algunos casos se soluciona dicho problema por la adición en exceso de iniciador (en este caso, el peróxido de benzoílo). [3] Esta ruta es la más utilizada a nivel industrial por su facilidad de manejo, tolerable a impurezas y rendimiento.

Caracterización

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. [4]

- *Peso molecular promedio de viscosidad*

En soluciones viscosas, la medición es el peso molecular promedio de viscosidad (Mv). 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. [4]

Para caracterizar, se determinó el peso molecular por la técnica de viscosimetría.

Justificación

El trabajo tiene como fin analizar las reacciones de polimerización por el proceso de suspensión, viendo el efecto que tienen las condiciones a las que se va a trabajar. De igual manera se añadió un objetivo más a la investigación sobre la influencia de añadir nanopartículas al proceso, provenientes de una sal inorgánica como lo es el cloruro de sodio, y ver el efecto que tiene en el polímero y sus propiedades. Se espera que afecte el tamaño de partícula por el efecto de floculación, haciendo más homogénea la producción en este aspecto.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las polimerizaciones de estireno por el proceso de suspensión se trabajaron en un reactor tipo batch a las siguientes condiciones de operación: 85°C de temperatura, presión atmosférica (no se presurizó el reactor) y 150 rpm de agitación. El tiempo de operación para todas las reacciones fue de 3 horas.

Para el proceso de suspensión se utilizó: peróxido de benzoílo (BPO) como iniciador en fase orgánica, estireno previamente lavado, cloruro de sodio como sal inorgánica y una solución de alcohol polivinílico (PVA) como agente de suspensión con una concentración de 5 g/l.

El método utilizado para las reacciones de polimerización es el siguiente:

1. Medir 240 ml de la solución de PVA.
2. Añadir al reactor la solución previamente medida y añadir la cantidad de cloruro de sodio que se requiere (se agregaron progresivamente 0.2 g de la sal por cada reacción desde 0 hasta 1 gramo). Es importante que añadir la sal sea antes de la reacción, o podría aglomerarse el producto totalmente.
3. Calentar la solución a 85°C y someterse a agitación constante.
4. Preparar la mezcla de monómero e iniciador, midiendo 20 ml de estireno en una probeta y 0.323 g de BPO (aproximadamente el 2% en peso de la cantidad de monómero) y agitar hasta disolver el iniciador en la fase orgánica. Proceder a agregar en el reactor y cerrar.
5. Establecer la temperatura fija de 85°C y una agitación de 150 rpm. La reacción permanece en el reactor por 3 horas.

Para la determinación de pesos moleculares, se utilizó la técnica de viscosimetría que se describe a continuación:

1. Colocar el viscosímetro de Oswald en el soporte universal.
2. Preparar las 4 soluciones para cada muestra, desde una concentración de 0.05 g hasta 0.00625 g de polímero en 25 ml de tolueno.
3. Llenar el viscosímetro en $\frac{3}{4}$ del bulbo más grande.
4. Con una jeringa o una pera de succión, llevar el líquido hasta la mitad del último bulbo.
5. Dejar caer el líquido, midiendo el tiempo que tarda en atravesar las marcas del bulbo mediano.

Es importante que se comience midiendo el blanco que en este caso es tolueno, para proseguir con las soluciones de cada polímero de mayor a menor concentración. La determinación de los tamaños de partículas se realizó por tamizado y análisis gravimétrico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización por viscosimetría

Los resultados de la caracterización por la técnica de viscosimetría de los pesos moleculares para las muestras de polímeros se muestran a continuación:

Tabla 1: Pesos moleculares de las muestras de poliestireno obtenidas en la experimentación

Muestras de poliestireno (PS)	Datos obtenidos		
	Viscosidad intrínseca (η)	Tamaño promedio de partícula (mm)	Peso molecular promedio en peso (Mw)
PS + 0 g NaCl	9885.6	1.067	3.21E+05
PS + 0.2 g NaCl	7836	1.004	2.54E+05
PS + 0.4 g NaCl	7866.4	0.790	2.55E+05
PS + 0.6 g NaCl	7808.3	0.795	2.53E+05
PS + 0.8 g NaCl	9700	0.786	3.15E+05
PS + 1 g NaCl	3125.8	0.795	1.01E+05

De acuerdo con datos revisados para la comprobación de dichos resultados, se estiman valores desde 1×10^5 hasta 1×10^6 para los pesos moleculares de polímeros provenientes de monómeros vinílicos en materiales comerciales. Para utilizar la cantidad menor posible de tolueno, las soluciones se hicieron a partir de alícuotas desde la solución de mayor concentración hasta la de menor concentración. Esto se recomienda mucho para gastar lo menos posible de disolvente, por lo que se debe de tener estricto cuidado en la realización de las soluciones.

Análisis de tamaño de partícula por tamización

En la parte del análisis del tamaño de partícula, se hizo a través de tamizadores con mallas con abertura de 3.36 mm, 1.68 mm, 0.841 mm y menor a 0.841 mm. Se determinó el porcentaje de masa retenido en cada tamizador, para realizar la gráfica de porcentaje en masa contra tamaño de partícula que se muestra a continuación:

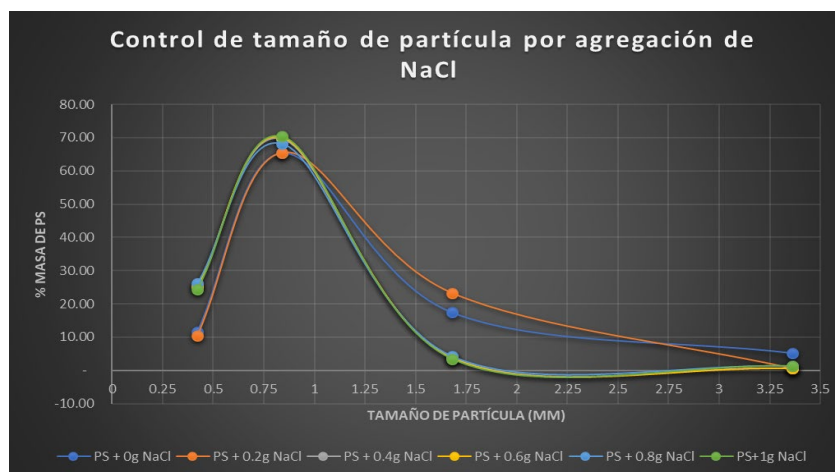


IMAGEN 1: Porcentaje en masa de muestra contra el tamaño de partícula.

Como se puede observar en la imagen 1, los porcentajes de tamaño más grandes disminuyeron conforme fue aumentando la cantidad de sal en la muestra. Esto puede explicarse por el fenómeno de floculación, proceso químico en el que se aglutinan las sustancias suspendidas en un medio, facilitando de esta forma su decantación y posterior filtrado. Cuando hay un aumento de la concentración salina, muchos polímeros

solubles en agua muestran una fuerte disminución en la viscosidad. La presencia de cationes divalentes en pequeñas cantidades puede ocasionar, incluso, el fenómeno de floculación del polímero. [5]

De igual manera, el tamaño promedio de partícula indicó una tendencia hacia el tamaño de 0.795 μm entre mayor era la concentración de la sal, comprobando así que el cloruro de sodio puede ayudar a controlar el tamaño de partícula; en este caso, disminuyendo el tamaño de las esferas que resultan tras la reacción.

Cabe destacar que en los datos de los porcentajes de masa se presentó un error de 0.06% a 0.01% debido que hay pérdidas, tras el manejo de los tamizadores. Se utilizó una balanza analítica de tres decimales para pesar las cantidades de polímero.

No se realizó un análisis de propiedades mecánicas por la adición del cloruro de sodio. Esto sería recomendable para futuros estudios sobre preparación de polímeros con nanopartículas.

CONCLUSIONES

El proceso de suspensión resultó muy eficiente a la hora de la producción del polímero, como se esperaba con el uso del reactor donde las condiciones de temperatura, presión y agitación se controlan con mayor seguridad. Se concluyó además que, tras añadir la sal inorgánica que se utilizó en este trabajo al proceso de polimerización, se redujo el tamaño de partícula mostrando así un control de este, ya que la tendencia en las muestras indicó el aumento de tamaños menores cuando había presente mayor cantidad de la sal. Gracias a esto podemos saber que el cloruro de sodio funciona como agente floculante.

Por lo tanto, los objetivos planteados del proyecto se lograron al poder analizar la influencia de nanopartículas en el proceso de suspensión, así como de las condiciones con las que se trabajó.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad de Guanajuato por la oportunidad que brindan en la realización de estos veranos de investigación. A la DCNE por permitir el uso de sus instalaciones para la realización de las investigaciones para tantos estudiantes. De igual manera a mi asesor el Dr. David Contreras López, por su constante atención, motivación y apoyo que nos brindó a lo largo del verano fomentando el interés por la investigación, así como el trabajo en equipo. Finalmente, a los compañeros y docentes en el laboratorio que me ayudaron y aconsejaron en todo momento, con los que también aprendí y colaboré al mismo tiempo.

REFERENCIAS

- [1] Lenzi, M.K., Silva, F.M., Lima, E.L. & Pinto, J.C. (2002) Semi batch Styrene Suspension Polymerization Processes. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(11), pp. 3021-3028, doi: 10.1002/app.12443
- [2] Lima, E.V., Wood, P.E., Hamielec, A.E. & Penlidis, A. (1997). An Updated Review on Suspension Polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(4), pp. 936-965, doi: 10.1021/ie960361g
- [3] Sandler, S.R., Karo, W., Bonesteel, J.A. & Pearce, E.M. (1998). *Suspension Polymerization of Methyl Methacrylate. Polymer Synthesis and Characterization: A laboratory manual.* (pp. 38-40). New York: Academic Press.
- [4] Falcon, P., Contreras, D. (2017) Síntesis de copolímeros de estireno con monómeros polares por el proceso en solución. *Jóvenes en la ciencia*. 3(2), pp. 933-938.
- [5] Fernández, I.J. (2003) Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4(2) pp.1-14