

Síntesis de un copolímero estireno-acetato de vinilo por polimerización en solución

Evelyn Carolina Martínez Ceballos*.

¹Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México
Paseo Colón Esq. Paseo Tollocan, Toluca, Méx.

Oscar Ricardo García González, José Manuel Rojas García

*CID Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico S.A. de C.V.
Parque Industrial Lerma, Lerma, Estado de México
(Recibido: 2 de mayo de 2009; Aceptado: 20 de julio de 2009)

En este estudio se sintetizaron copolímeros de estireno-acetato de vinilo como precursores del copolímero estireno-alcohol vinílico utilizando la polimerización por radicales libres a 70 °C, al dimetilsulfóxido, DMSO, como medio de reacción y al AIBN como iniciador. Asimismo, la relación molar de acetato de vinilo: estireno entre 1:1 y 4:1 tiene efecto en el crecimiento de la cadena. A mayor cantidad de acetato de vinilo, menor formación de polímeros de mayor peso molecular. Los resultados de la caracterización por RMN, FTIR, TGA, DSC y GPC corroboraron la formación del copolímero de estireno-acetato de vinilo.

Palabras clave: Copolímero; Estireno; Acetato de vinilo; Polimerización de radicales libres

Styrene-vinyl acetate copolymers were synthesized as precursors of styrene-vinyl alcohol copolymers by using free radical polymerization at 70 °C. Dimethylsulfoxide, DMSO, was used as solvent and AIBN as initiator. In addition, the molar ratio of vinyl acetate: styrene between 1:1 and 4:1 has influence on the chain growth of the copolymer. At higher amount of vinyl acetate, the lower yielding of copolymer having high molecular weight. RMN, FTIR, TGA, DSC and GPC data showed that the styrene-vinyl acetate was obtained.

Keywords: Copolymer; Styrene; Vinyl acetate; Free radical polymerization

1. Introducción

Actualmente todas las ramas científicas se han preocupado por el mejoramiento de las técnicas para la obtención de materiales plásticos, tomando en cuenta su reutilización y reciclaje; tratando así de disminuir los efectos dañinos, sin la consecuente variación en las propiedades de dichos productos.

Adicionalmente existe un gran interés en la producción de polímeros anfíflicos y biodegradables, entre los cuales el alcohol polivinílico es útil para este fin. Por otra parte, el poliestireno es un polímero *commodity* muy utilizado en la industria del plástico; sin embargo, es un polímero sintético no biodegradable al cual le toma alrededor de 500 años su descomposición.

Una alternativa para subsanar este problema, es la posibilidad de poder combinar mediante un proceso de copolimerización las propiedades de ambos polímeros, por un lado la utilidad del poliestireno (PS) aprovechando todas sus propiedades y por otra parte, la biodegradabilidad del alcohol polivinílico (PVAOH) [1]. Ello con el objetivo de generar un copolímero útil, potencialmente degradable. El mayor problema al sintetizar un copolímero estireno-alcohol vinílico P(S-VAOH) se debe a que el PS es un polímero hidrofóbico mientras que el PVAOH es hidrofílico [2-4]. Por lo que este trabajo se enfoca en

investigar algunos de los parámetros que controlan la síntesis cuando se copolimeriza estireno (S) y acetato de vinilo (VAc) por polimerización vía radicales libres en un proceso en solución y en analizar las propiedades fisicoquímicas del copolímero estireno-acetato de vinilo P(S-VAc) el cual puede funcionar como precursor para la obtención del copolímero de P(S-VAOH).

2. Materiales y métodos

2.1. Síntesis del copolímero P(S-VAc)

Se prepararon tres sistemas de síntesis variando la concentración de Acetato de vinilo, de acuerdo, a las siguientes relaciones VAc:S : 4:1, 2:1 y 1:1. Se empleó dimetilsulfóxido (DMSO) como medio de reacción, manteniendo la temperatura constante a 70 °C. Finalmente, se utilizó el azo-bis-isobutironitrilo (AIBN) como iniciador. Se utilizó un sistema de reacción de laboratorio, el cual consta de un reactor de vidrio con capacidad de 0.5 L con agitación mecánica y control de temperatura, tal como se observa en la Figura 1.

Para cada copolimerización efectuada se tomó del reactor una muestra de 3 mL cada hora, la cual se precipitó en etanol para garantizar la eliminación completa del disolvente. Posteriormente, el precipitado se purificó

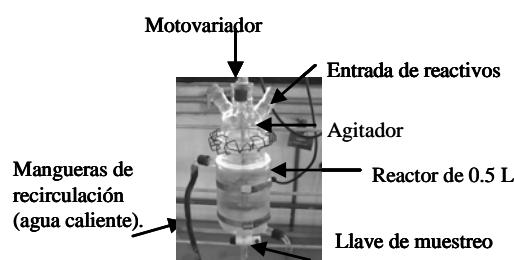


Figura 1. Equipo utilizado para realizar las escalaciones.

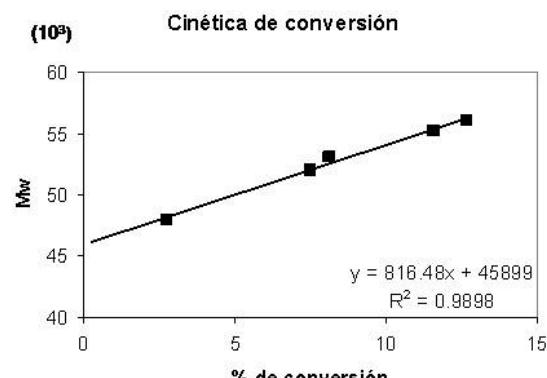


Figura 2. Cinética de reacción de la relación VAc:S de 2:1.

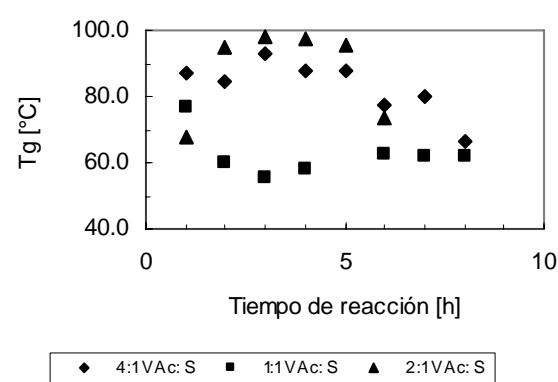


Figura 3. Temperaturas de transición para cada sistema.

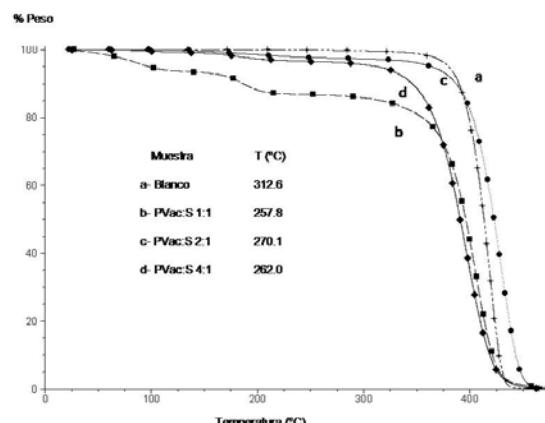


Figura 4. TGA de los copolímeros P(S-VAc).

mediante una re-precipitación con una mezcla THF/Metanol (50:50 v:v) para garantizar la eliminación completa de impurezas (monómero residual y subproductos de reacción). La muestra purificada se secó a temperatura ambiente (20°C) por 48 horas. Finalmente los copolímeros sintetizados se caracterizaron mediante las técnicas analíticas de RMN, FTIR, TGA, DSC y GPC.

2.2. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Los espectros fueron obtenidos de un Infrarrojo Nicolet FTIR 20 SXB, bajo atmósfera de nitrógeno. Las muestras se leyeron mediante la elaboración de pastillas de KBr; y los espectros se procesaron en el software OMNIC 6.0.

2.3. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Las muestras de copolímero se prepararon en solución de THF a una concentración de 4 mg/mL, presentando una completa disolución. Las soluciones se filtraron con la ayuda de microfiltros con poros de 2 μm para eliminar cualquier forma de gel que pudiera obstruir la columna. La solución de polímero se corrió en un cromatógrafo de líquidos con opción para GPC (Waters) con detectores de índice de refracción y de UV/VIS. El equipo se calibró a través de una curva de calibración relativa a poliestireno lineal. Las condiciones de inyección en el cromatógrafo fueron de 35 °C y a una velocidad de inyección de 1 mL/min utilizando una columna lineal Styragel HT6E de lecho mixto para cubrir el intervalo de pesos moleculares entre 2000 y 3000000 daltons. Los resultados de pesos moleculares y su distribución se determinaron con base a la curva de calibración relativa.

2.4. Análisis Calorimétrico Diferencial de Barrido (DSC)

Se pesaron 10 mg (\pm 0.5 mg) de muestra en charolas de aluminio, se sellaron y se colocaron en un equipo TA-Instruments modelo Q1000. Las condiciones de análisis se establecieron de -20 °C a 110 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min bajo un flujo de nitrógeno gas de 50mL/min para mantener una atmósfera inerte. El equipo se calibró previamente con estándares de Indio metálico.

2.5. Análisis Termo-gravimétrico (TGA)

Para obtener el termograma se pesaron 20 mg (\pm 0.5 mg). La muestra se colocó en charolas de platino y se usó un equipo TA-Instruments modelo Q500. Las muestras se analizaron desde T_{amb} (~25°C) a 600 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera inerte de nitrógeno gas a un flujo de 10 mL/minuto.

Tabla 1. Pesos moleculares obtenidos por GPC. Relación VAc:S 1:1, detector UV

Tiempo de residencia (h)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	IPD
1	22 099	15 881	1.39
2	19 172	13 143	1.46
3	18 632	12 719	1.46
4	18 894	12 925	1.46
5	20 750	14 263	1.46
6	19 586	13 168	1.49
7	20 979	14 120	1.49
8	20 534	13 717	1.50

2.6. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros fueron adquiridos a una temperatura de 298 K en un espectrómetro marca BRUKER modelo AVANCE-DMX500, empleando un “probe” de 5mm de detección inversa, que tiene un rango de frecuencias de 31 P a 109 Ag y gradiente de campo en el eje “z”.

3. Resultados

En la Tabla 1 se presentan los resultados del peso molecular promedio en peso (M_w), el peso molecular promedio en número (M_n) y la polidispersidad (IPD) obtenidos por GPC de la muestra con una relación VAc:S 1:1 (0.122 mmol AIBN / g. S). Se observó que al adicionar equimolarmente el S y VAc, el incremento en el peso molecular del copolímero se vió limitado desde el inicio de la reacción ya que el M_w , en todo el tiempo de residencia observado, fluctuó entre 18632 y 22099 g/mol y la polidispersidad se encuentra entre 1.39 y 1.50. Este hecho puede deberse a que el copolímero está formado básicamente de poliestireno ya que desde la primera hora de reacción el peso molecular M_w y M_n están en el orden de magnitud de las demás muestras tomadas, por lo tanto, la adición del VAc se supone que es marginal cuando la relación VAc:S es de 1:1. La IPD en el copolímero aumenta ligeramente, lo que puede deberse a un efecto de adición del VAc. De hecho, la conversión lograda en este copolímero es de 5.0 %.

En la Tabla 2 se presenta los resultados de GPC para el copolímero P(S-VAc) con una relación de VAc:S de 2:1 (0.0122 mmol AIBN / g. S) donde se obtuvieron copolímeros de mayor peso molecular en función del tiempo respecto a lo observado para la relación VAc:S 1:1 (Tabla 1). La relación VAc:S 2:1 presenta un crecimiento de M_w y M_n en las primeras dos horas de reacción. Sin embargo, entre las 2 y 4 horas de reacción, los cambios son marginales. A partir de las 5 horas se tiene un ligero incremento en M_w . Respecto a la IPD se observa la misma tendencia que para el M_w y en términos generales el incremento es ligero, es decir, la composición esperada del

copolímero P(S-VAc) es rica en poliestireno y pobre en monómero de acetato de vinilo. Es importante notar que una mayor relación VAc:S promovió tanto la adición del VAc para la formación del copolímero P(S-VAc) como una mayor conversión (12 %).

La muestra de copolímero P(S-VAc) a una relación de VAc:S 4:1 (0.122 mmol AIBN / g. S) produjo materiales con M_w por debajo de 10000 g/mol hasta las 7 horas de reacción. Los cambios en M_n y M_w fueron marginales y la conversión inferior al 1%, por lo que sólo se reporta los datos a 8 horas ($M_w=16841$ g/mol, $M_n=10877$ g/mol e IPD=1.55). Esto significa que la formación del copolímero P(S-VAc) es baja ya que la conversión final fue de 1.1 %.

La conversión más alta lograda fue con la relación VAc:S 2:1 cuya concentración de iniciador fue menor respecto a las de las muestras VAc:S 1:1 y 4:1. En la Figura 2 se presenta los valores de M_w en función de la conversión para la muestra VAc:S 2:1. Se observa un comportamiento lineal del M_w con el incremento en la conversión. Este comportamiento puede deberse a que el crecimiento de las cadenas está controlado por la interacción de los monómeros ya que la polimerización de estireno-estireno es más rápida que la de estireno-acetato de vinilo.

Tabla 2. Pesos moleculares obtenidos por GPC. Relación VAc:S de 2:1, detector UV.

Tiempo de residencia (h)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	IPD
1	47 917	28 782	1.66
2	52 870	31 101	1.69
3	51 975	30 293	1.72
4	53 083	30 161	1.76
5	55 185	31 263	1.77
6	56 105	31 583	1.77

La Figura 3 presenta los valores de la temperatura de transición vítrea T_g de los copolímeros P(S-VAc) en función del tiempo de residencia. Esta figura se puede dividir en dos partes. La primera hasta 3 horas y la segunda posterior a las 3 horas de reacción.

En las primeras 3 horas de reacción, la T_g del material es una función de la relación VAc:S ya que mientras la muestra VAc:S 1:1 disminuye con el incremento en el tiempo de residencia, en las muestras 2:1 y 4:1 se observa un aumento de la T_g con el incremento en el tiempo de residencia. Para la muestra 1:1 se supone que el VAc se adiciona en la cadena de P(S-VAc) disminuyendo así la T_g . Las muestras 2:1 y 4:1 revelan que la polimerización es mayormente por crecimiento de poliestireno incrementando la T_g .

A partir de las 3 horas de reacción, la tendencia de T_g en función de la relación VAc:S cambia. Para la muestra VAc:S 1:1, se observa que no hay cambios significativos en la T_g , es decir, si se relaciona a la composición del P(S-

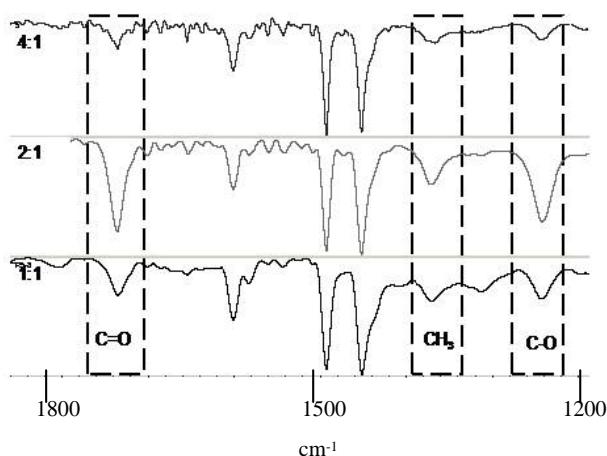


Figura 5. Espectro FTIR de los copolímeros P(S-VAc) a diferentes composiciones.

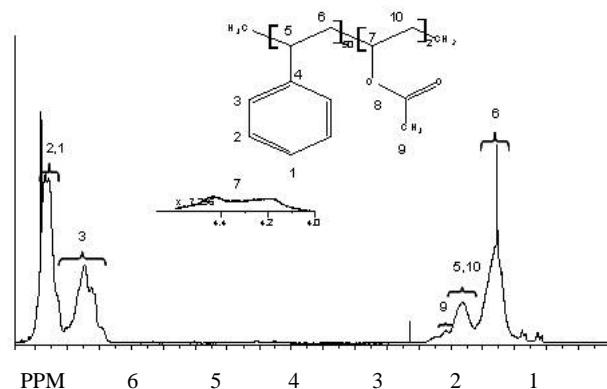


Figura 6. Espectro RMN 1H copolímero 2:1 PVAc:S.

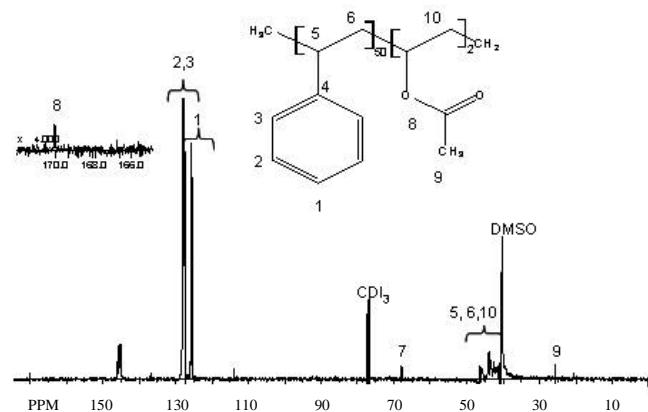


Figura 7. Espectro RMN 13C copolímero 2:1 PVAC:S.

VAc) es posible decir que el VAc ya no se incorpora a la cadena de polímero. Teniendo en cuenta lo encontrado mediante GPC, se corrobora que la composición del polímero se mantiene similar y sin crecimiento en el tamaño de la cadena.

Para el caso de las muestras de VAc:S de 2:1 y de 4:1, se observa en la Figura 3 que a partir de las 3 horas de reacción, la Tg disminuye en función del tiempo de residencia. Esto significa que en este intervalo de tiempo de residencia, la adición del VAc es mayor que la adición del S. Sin embargo, como se vio en resultados de GPC, la formación del copolímero P(S-VAc) depende de la relación entre los monómeros.

Los resultados de TGA presentados en la Figura 4 muestran que la temperatura de descomposición de un homopolímero de PS (Blanco) es de 312.6 °C y que dicha temperatura disminuye para los copolímeros de S-VAc entre 257.8 y 262.0 °C. El comportamiento observado del perfil de TGA para la descomposición del P(S-VAc) puede estar relacionado con la composición monomérica dentro de la cadena bajo las condiciones de síntesis fijadas en este trabajo. Por lo tanto, de acuerdo a los resultados de TGA, las muestras 1:1 (b) deberían tener mayor cantidad de VAc en su cadena de polímero que muestras restantes. Así, en segundo orden estaría la muestra 4:1 (d) y finalmente, la muestra 2:1 (c) cuyo comportamiento de TGA se asemeja más al del PS puro (a).

Se observa que la muestra VAc:S 1:1 además de estar con mayor pérdida de peso, desde el inicio presenta dos caídas notables; la primera inicia en 183 °C y la segunda en 256 °C. La primera puede estar relacionada con el VAc y la segunda a el S. Para el caso de las muestras 2:1 y 4:1 la primera caída no es tan significativa pero si observable.

A pesar de no poder establecer un comportamiento claro de la adición del VAc en la cadena polimérica, si es posible establecer que el VAc se encuentra presente en la cadena dado que la descomposición del polímero cambia drásticamente sobre todo si se comparan el PS (Blanco) con el copolímero P(S-VAc) sintetizado a una relación de VAc:S de 1:1. Esto se corrobora con los resultados previos de DSC, ya que la Tg final (a las 8 horas) de la muestra VAc:S 1:1 es de 60 °C inferior a la de poliestireno (100 °C).

En la Figura 5 se ilustra los diferentes espectros de infrarrojo para cada relación analizada al tiempo de residencia final. Es posible visualizar un incremento en las bandas de 1735 cm⁻¹ y 1242 cm⁻¹ correspondientes al grupo carbonilo del acetato y en la banda de 1373 cm⁻¹ correspondiente al grupo metilo del acetato.

La Figura 6 presenta el espectro de ¹H-RMN del copolímero P(S-VAc). En el intervalo de 6.2-7.2 ppm corresponden a los hidrógenos del benceno (H-1, H-2, H-3); en 1.83 ppm está situado el hidrógeno terciario unido al fenilo (H-5), en 1.42 ppm se sitúan los hidrógenos de un metileno de la cadena principal unidos al fenilo (H-6), en 2.1 ppm se sitúan los hidrógenos del grupo metilo del acetato (H-9). Las señales entre 4.0-4.8 ppm corresponden

al hidrógeno unido al grupo acetato (H-7), finalmente en 1.82 ppm se encuentran los hidrógenos del metileno del acetato (H-10). La integración de los espectros RMN ¹H permite tener una idea de como se encuentra la composición del copolímero. En la Tabla 3 se resumen los datos para cada señal. La proporción de estireno se toma promediando el número de hidrógenos integrados por el número de hidrógenos en una unidad repetitiva de estireno. Si se toma el promedio de los datos reportados en la Tabla 3 para la proporción de estireno (sin considerar el H-7 por ser la referencia) se obtiene 54 grupos de estireno por cada grupo acetato en el copolímero.

De manera complementaria, se realizó un análisis por ¹³C-RMN que se muestra en la Figura 7, donde las señales en 126 y 128 ppm corresponden a los carbonos del benceno (C-1, C-2, C-3); en 145 ppm al carbono terciario del benceno (C-4), entre 41-43 ppm se encuentran el metileno del segmento de poliestireno (C-6) y el carbono terciario unido al fenilo (C-5), en 25 ppm el metilo del acetato (C-9), la señal en 68 ppm corresponden al carbono unido al grupo acetato (C-7), en 46 ppm se encuentra el metileno del grupo acetato (C-10), y finalmente en 170 ppm se localiza el carbono terciario del grupo carbonilo (C-8). Por lo tanto, es posible deducir que se formó un copolímero estireno-acetato de vinilo bajo las condiciones de reacción fijadas en este estudio.

Conclusiones

La copolimerización de estireno-acetato de vinilo es posible realizarla en un solo paso mediante una polimerización por radicales libres a 70 °C y usando dimetilsulfóxido (DMSO) como medio de reacción y al AIBN como iniciador aunque la conversión más alta lograda es del 12 %.

Se confirmó la presencia en el copolímero de los principales grupos funcionales y una proporción cualitativa

Tabla 3. Tabla de resultados de integración para los hidrógenos de estireno RMN ¹H.

Tipo de Hidrógeno	Número de Hidrógenos integrados	Proporción de estireno
H-7	1	1
H-1 y H-2	149	50
H-3	111	55
H-6	113	56

de cada uno de los monómeros, mediante RMN y FTIR, obteniendo la formación de una cadena de 54 unidades repetitivas de estireno por cada unidad repetitiva de acetato de vinilo para la relación más favorable, es decir, para la relación VAc:S de 2:1.

Se estableció que el copolímero P(S-VAc) sintetizado presenta pérdida de peso a menor temperatura en comparación con el poliestireno puro. Asimismo, estos copolímeros mostraron T_g menores a 100°C demostrando la incorporación del acetato de vinilo en la cadena polimérica.

Agradecimientos

Se agradece al CID Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico por el apoyo otorgado en la elaboración del presente trabajo de investigación; así como a María Dolores Baeza, María Teresa Salamanca y José Luis Peña por el apoyo en la caracterización analítica de los materiales.

Referencias

- [1]. M. V. Díaz, F.A. R. Treviño, M. C. D. Serrano, A. G. Montiel y M. Zolotukin. Ing. Eng. Chem. **44**, 7092 (2005).
- [2]. T. Ohnaga y T. Sato. Polymer. **37**, 3729 (1996).
- [3]. G. H. Li y C.G. Cho. Colloid Polym Sci. **283**, 946 (2005).
- [4]. Z. Lu, X. Huang y J. Huang. J. Polymer Sci. **36**, 109 (1998).