

Polimerización del acrilato de butilo en solución y la caracterización de sus propiedades fisicoquímicas

Castro Sotelo Laura Verónica.^{1*}, Ramírez Pérez Julia Helena¹, Vázquez Moreno Flavio²,
Avenidaño Gómez Juan Ramon¹

¹Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractiva, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07738, México

²Gerencia de Desarrollo de Materiales y Productos Químicos, Instituto Mexicano del Petróleo, Av. Eje Central Lázaro Cárdenas, No. 152, Colonia San Bartolo Atepehuacan, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07730, México

*Autor para correspondencia: salikwilly@yahoo.com.mx

Recibido:

18/junio/2017

Aceptado:

29/agosto/2017

Palabras clave

Polimerización, acrilato de butilo

Keywords

Polimerization, n-butyl acrylate

RESUMEN

Se propuso una metodología y formulación para la síntesis del acrilato de butilo vía polimerización en solución a temperaturas menores a 100°C, así como la evaluación de sus propiedades fisicoquímicas resultantes, tales como un buen control de la masa molecular y la predicción de la temperatura de transición vítrea (T_g). Las muestras polimerizadas se caracterizaron por diferentes técnicas como FTIR, cromatografía por exclusión de tamaños (CET) y calorimetría diferencia de barrido (DSC). Se propuso el uso del AIBN y el peróxido de benzóilo como iniciadores, se hizo uso del n-dodecanotiol como agente de transferencia para controlar su masa molecular. Con los resultados obtenidos se hace factible escalar el proceso para aplicaciones en la industria del petróleo o de los adhesivos.

ABSTRACT

A methodology and formulation was proposed for the synthesis of the n-butyl acrylate via solution polymerization at temperatures below 100°C, as well as the evaluation of its resulting physicochemical properties, such as well control of molecular weight and the prediction of glass transition temperature (T_g). The polymerized samples were characterized by different techniques such as FTIR, size exclusion chromatography (CET) and differential scanning calorimetry (DSC). The use of AIBN and benzoyl peroxide as initiators was proposed, using n-dodecanethiol as a transfer agent in order to control their molecular weight. With the results obtained it becomes feasible to scale the process for applications in the petroleum industry or adhesives.

Introducción

Técnicamente, las reacciones de polimerización pueden efectuarse de diferentes maneras según la naturaleza del monómero y la aplicación que se vaya a hacer del polímero, se puede hablar de polimerizaciones de adición a un doble enlace y polimerizaciones por condensación de monómeros multifuncionales. Para que ocurran las primeras polimerizaciones se precisa la existencia en el monómero de un enlace doble C=C, siendo este el caso de estudio. (Areizaga, 2014).

El proceso de síntesis propuesto en esta investigación (en solución) es de los más empleados en la actualidad, sin embargo, lo que se propone son modificaciones específicas (tales como uso de dos iniciadores, agentes de transferencia, condiciones de operación, disolventes, etc.), bajo el esquema de obtener materiales acrílicos únicos con propiedades de control de masa molecular y baja viscosidad. La propuesta surge como una necesidad de la industria petroquímica, donde los polímeros acrílicos requiere añadirse en solución o bien preparar soluciones de polímeros en disolventes orgánicos (Tomassen, 1998).

La polimerización en solución permite realizar una reacción más regular, sin embargo, actualmente existe muchas industrias que realizan la polimerización en solución, solo que estas se llevan a cabo arriba de 120°C y hacen uso de reactores a altas presiones (Moghadam, 2013), (Grady, 2002). El polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a partir de cierto grado de polimerización. En este último caso, la polimerización en solución brinda polímeros con buena homogeneidad desde el punto de vista de los grados de polimerización. Este método exige, sin embargo, una cantidad de disolvente bastante importante para limitar la viscosidad del medio. Este método tiene la ventaja de permitir limitar la temperatura de reacción con el punto de ebullición del disolvente, y operando con disolventes de punto de ebullición bajo, obtener polímeros de pesos moleculares muy elevados en el caso de polimerizaciones muy exotérmicas.

Los factores de estudio propuestos que fueron seleccionados son; la factibilidad del proceso de polimerización, el precio, la disponibilidad de los reactivos, su eficiencia al momento de reaccionar entre ellos, un factor determinante es la temperatura de reacción y el resultado de altas conversiones de reacción. Cada uno de los monómeros fue sometido a un proceso de polimerización en solución semi-continuo, esto ayuda a tener una dosificación adecuada durante el transcurso de la reacción para controlar la temperatura, obtener

una composición uniforme y mayores rendimientos. Para la polimerización en solución fue posible la síntesis de dispersiones altamente monodispersas, hablando de sistemas en solución, control del tamaño de masa molecular y con un tamaño de partícula definido del polímero.

Metodología

Síntesis de polimerización en solución

La polimerización del acrilato de butilo en solución se realizó mediante proceso semicontinuo para mayor control de la temperatura y del peso molecular. Reactivos: acrilato de butilo $\geq 99\%$ pureza (Aldrich), 2'-Azobisisobutironitrilo, AIBN, 99% pureza recristalizado (Aldrich) y peróxido de benzofilo $\geq 97\%$ pureza (Fluka), xileno 99.7% mezcla de isómeros (Fermont) y n-dodecil mercaptano (AT) $\geq 98\%$ pureza (Aldrich). Metodología: se llevó a cabo en un reactor enchaquetado de vidrio de 500 mL de capacidad marca Vilab, por la chaqueta de calentamiento externa se hace circular agua a temperatura constante y con ayuda de un baño térmico se mantiene a 70 °C ± 1 °C durante todo el proceso. Se utilizó la formulación indicada en la Tabla 1. Una vez preparada la formulación y el equipo debidamente montado, se purgo el sistema con nitrógeno gaseoso para asegurar una atmósfera inerte, después de 10 minutos se presupone que se ha alcanzado el equilibrio térmico, de principio se añaden todos los componentes indicados en la formulación del tanque principal, para posteriormente dar inicio a la adición de la pre-solución desde el tanque de adición con ayuda de una bomba dosificadora. El tiempo de adición fue cercano a 2 horas, manteniéndose la reacción a 70 °C por 1 hora más, como último paso se incrementa la temperatura unos 10 °C más durante 1 hora, cuyo objetivo es terminar la reacción de polimerización como un curado. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente. La tasa de sólidos teórica en todas las polimerizaciones fue del 20% (Ramírez, 2015).

Caracterización

Se realizó la determinación de tasa de sólidos totales por gravimetría, la determinación de las masas moleculares promedio se realizó mediante una cromatografía por exclusión de tamaños (CET) usando el modelo Agilent Serie 1100 donde los análisis se llevaron a cabo usando tetrahidrofurano (grado HPLC) como solvente en la fase continua, usando una columna 3 x PLgel 10 μ L MIXED-B 300 x 7.5 mm, se utilizó una curva de calibración construida por patrones de polímero EasiVial PS-H Standars for GPC Agilent Technologies: vial verde de Mp

(g/mol) = [915 000, 60450, 3 370 y 162]; vial rojo de Mp (g/mol) = [483 000, 19 720 y 1260]; vial amarillo de Mp (g/mol) = [184 900, 8 450 y 580]. Para los espectros de infrarrojo se usó un espectrofotómetro marca Thermo Nicolet® modelo Nexus 370 FTIR de 4000 a 650 cm^{-1} con una resolución de 1 cm^{-1} , el polímero usado fue totalmente seco, resultando un líquido viscoso. Se utilizó una ventana de NaCl grado espectroscópico (ventana rectangular 38.5x19x4 mm sin perforaciones, proveedor Crystal Laboratories). Las mediciones de la transición vítrea en los productos obtenidos fueron realizadas en un equipo calorímetro diferencial de barrido DSC 7®, marca Perkin Elmer®. El equipo utiliza nitrógeno como gas de arrastre, con una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Las muestras se colocaron en celdas de aluminio de 120 μL , se pesaron muestras de entre 10 a 30 mg. Se hicieron las siguientes rampas de calentamiento de temperatura ambiente se enfrió a -100°C con una velocidad de enfriamiento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, manteniendo esta temperatura durante 15 minutos, posteriormente se calentó hasta 150°C , con una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabla 1. Formulación del tanque de adición y reactor principal.

	R.principal	Tanque de agitación
Monómero:	---	22.3 mL
Iniciador:	---	0.04 g
Ag. de transf.:	---	0.47 mL
Disolvente:	10 mL	78.4 mL

Resultados y discusión

En la Tabla 2 se reportan los resultados de las síntesis del PABu a diferentes condiciones experimentales, así como los valores reportados de masas moleculares por CET. Se usaron el peróxido de benzoilo (P-01) como iniciador, en un intercalo de 50 a 90°C , usando de 0.1 y 0.2 g de iniciador con diferentes porcentajes de agente de transferencia. Las conversiones obtenidas fueron bajas que van de un 30% hasta un 74%. Se propuso el peróxido de benzoilo (POB) debido a su bajo costo y acceso en el mercado; sin embargo resultó ser poco eficiente en su conversión. Como una segunda opción, se propuso trabajar con el 2,2'-Azobisisobutironitrilo (AIBN), identificados como (A.01-0), por ser un iniciador capaz de crear radicales libres a bajas temperaturas (Odián, 2004). Se propuso usar de 0.1 hasta 0.04 g para un volumen de 300 ml de solución de polímero. De los resultados obtenidos en la Tabla 2 y en la Figura 1, se aprecia que haciendo uso del agente de transferencia permite controlar la masa molecular y a la vez obtener

altas conversiones de polímeros que van desde un 89% hasta un 97% de conversión. Cabe destacar los bajos valores de índice de polidispersidad (I) obtenidos por esta técnica de polimerización.

Tabla 2. Resumen de las síntesis del PABu y su caracterización por CET.

ID	I (g)	AT (%)	\bar{M}_n (g/mol)	I
P-01	0.10	1	8671	1.7
P-02	0.10	4	4096	1.5
P-03	0.10	4	2970	2.2
P-04	0.10	4	2695	2.0
P-05	0.10	4	1087	2.1
P-07	0.20	4	3943	1.6
P-08	0.20	4	1559	2.9
A.1-1	0.10	4	2359	1.7
A.1-2	0.10	4	2104	1.6
A.05-3	0.05	4	3153	1.9
A.04-1	0.04	0	8022	2.5
A.04-2	0.04	4	1963	1.6
A.04-3	0.04	0	15780	1.8
A.04-4	0.04	1	5823	1.8
A.04-5	0.04	2	3454	1.6
A.04-6	0.04	4	1703	1.6
A.03-1	0.03	0	8532	2.0
A.03-2	0.03	4	4052	1.5
A.03-3	0.03	6	2161	1.9

A manera de referencia en la Figura 2 se presenta un espectro de infrarrojo del PABu con 0.1g de iniciador AIBN con 4% de agente de transferencia sintetizado a 70°C , los picos correspondientes a los alcanos se observan en la longitud de onda de 2961, 2934 y 2873 cm^{-1} con su huella en 1457 cm^{-1} , y los grupos, C=O y C-O, tienen lugar en 1733, 1253 y 1167 cm^{-1} . Cabe mencionar que no se observa la señal correspondiente al alqueno (C=C), que se encontraría en la longitud de onda de 3100 cm^{-1} , con huella de 1650 a 1540 cm^{-1} .

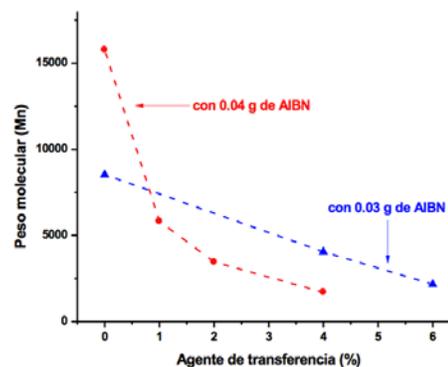


Figura 1. Efecto del peso molecular en número (M_n) vs. el porcentaje de agente de transferencia.

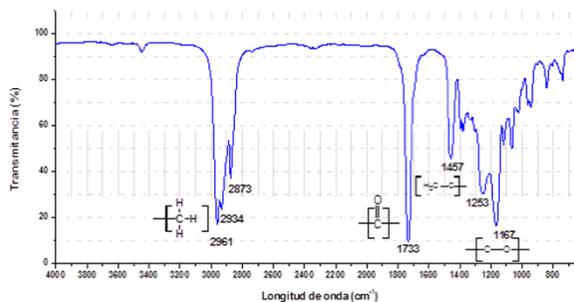


Figura 2. Espectro de Infrarrojo del homopolímero A.1-1.

La calorimetría diferencial de barrido se realizó para el PABu a 0 y 4 % de agente de transferencia. La Figura 3 muestra los termogramas en la etapa de calentamiento de las muestras, en ambos casos se observa un cambio de pendiente el cual es indicativo de la temperatura de transición vítrea (T_g); la muestra A.04-1, dio su cambio de pendiente a los -41°C y el A.04-2, lo presenta a -52°C . La diferencia de temperatura de transición vítrea entre ambas muestras, se explica en referencia a su peso molecular; la temperatura de transición vítrea de un polímero aumenta con el peso molecular del polímero (Llorente y Horta, 1991).

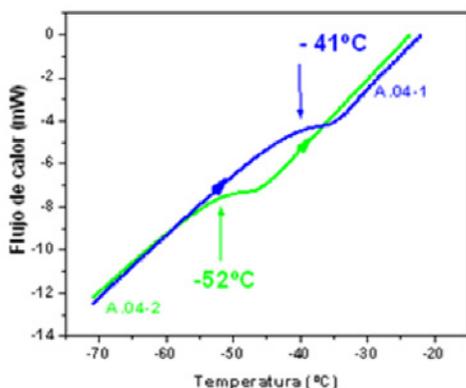


Figura 3. Termograma de 2 muestras por DSC.

Conclusiones

La polimerización en solución del PABu con el iniciador AIBN mostró conversiones de polimerización muy cercanas al 100%, en comparación con el peróxido de benzoilo a temperatura de 70°C y presión atmosférica, con lo cual se presentan resultados a bajas temperaturas de reacción y máximas conversiones. Pues la bibliografía solo reporta conversiones del 100 % de polimerización en solución a temperaturas por arriba de los 120°C y haciendo uso de reactores a altas presiones. Recordando que por cuestiones ecológicas siempre es necesario

obtener y manipular polímeros libres de monómero. La variación del agente de transferencia de cadena (n-dodecil mercaptano o 1- dodecanotiol) en esta formulación resultó efectivo para el control en la masa molecular a partir de pequeñas cantidades del reactivo usado. Recordando que esto es importante, debido a que es necesario que la longitud de cadena deba ser controlada para facilidad de mezclados con los hidrocarburos, siendo este proceso al cual se desean aplicar, al ser usados como aditivos químicos en la industria del petróleo [reductores de viscosidad (Castro, 2011), desemulsificantes de petróleo, antiespumantes, inhibidores de corrosión, etc.]. Finalmente se propone una metodología de trabajo y formulación para una polimerización en solución del acrilato de butilo, mismo que puede servir para estudios posteriores con otros monómeros acrílicos comerciales o incluso con monómeros de especialidades (monómeros que incluyen grupos funcionales muy particulares, por ejemplo: metacrilato de glicidilo. etc.). Actualmente existe la limitante de suministro del iniciador AIBN en México por razones de seguridad, sin embargo, se propone en este trabajo por su alto desempeño en para este tipo de reacciones de polimerización.

Referencias

- Areizaga J., Cortázar M. (2014). Polímeros. 1a. Ed. Síntesis, España. p. 18-19.
- Castro L. V., Flores E., Vazquez F. (2011) Terpolymers as flow improvers for Mexican crude oils, *Energy & Fuels*, 25: 539-544.
- Grady, M. C., Simonsick, W. J., Hutchinson, R. A. (2002) Studies of higher temperature polymerization of n-butyl methacrylate and n-butyl acrylate. *Macromolecules Symp.* 182: 149-168.
- Moghadam, N., Liu, S., Srinivasan, S. (2013) Computational study of chain transfer to monomer reactions in high-temperature polymerization of alkyl acrylates. *The Journal of Physical Chemistry A.* 117: 2605-2618.
- Odian, G. (2004). Principles of Polymerization. 4a. Ed. Wiley Interscience, NY. p.213.
- Llorente U., M. A., Horta, A. (1991). Técnicas de caracterización de polímeros. 1ª Ed. Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, p. 262.
- Ramírez J. (2015), Desarrollo de la síntesis del poliacrilato de butilo (PABu) en solución y su caracterización fisicoquímica, Tesis de Licenciatura, ESIQIE-IPN, México.

Tomassen et al. (1998), Polymeric Flow improver additives, US005721201A.

Uribe, M., Mehrenberger, P.Y. (1996). Los polímeros, síntesis, caracterización, degradación y reología, Instituto Politécnico Nacional, México. 1ª Ed. p.79-85.