

CONTROL DE LA MICROESTRUCTURA DE UN COPOLÍMERO A PARTIR DE MONÓMEROS CON ALTA DIFERENCIA EN REACTIVIDAD EN PROCESO EN SOLUCIÓN. PARTE II: RESULTADOS EXPERIMENTALES.

MICROSTRUCTURE CONTROL FOR COPOLYMERS OBTAINED FROM MONOMERS WITH HIGH DIFFERENCE IN REACTIVITY BY SOLUTION POLYMERIZATION. PART II: EXPERIMENTAL RESULTS

Shirley Carro¹, Enedina Flores-Tlilayatzí¹, Yolanda del Ángel Vargas², Pedro R. García-Morán*¹.

¹Universidad Autónoma de Tlaxcala, Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología.

² Universidad Politécnica de Tlaxcala.

*Email: pedroraymundo.garcía@uatx.mx.

Recibido: 23 de febrero de 2024

Aceptado: 17 de abril de 2024

RESUMEN

Este proyecto busca establecer una estrategia con la finalidad de controlar la composición y microestructura de un copolímero a partir de monómeros con alta diferencia en su reactividad. El sistema de estudio fue Acrilonitrilo-Acetato de Vinilo, con reactividades de 6 y 0.02, respectivamente. En la primera parte se indicaron los cálculos para el flujo de alimentación mediante un modelo matemático tomado de literatura, mientras que en la segunda se muestran los resultados experimentales. La síntesis del copolímero se realizó en un proceso en solución, tanto por lotes como en semicontinuo, con la finalidad de comparar las características de los materiales obtenidos. En el proceso en semicontinuo se dosificó el monómero más reactivo para limitar su concentración a un nivel adecuado. Se probaron dos disolventes, dimetilformamida y dimetilsulfóxido, encontrando resultados satisfactorios con el primero de ellos. La determinación de la composición se llevó a cabo mediante espectroscopía infrarroja. También se determinó la temperatura de transición vítrea mediante calorimetría diferencial de barrido. Se encontró que para el sistema por lotes el porcentaje de acrilonitrilo en el copolímero fue siempre mayor a la relación de alimentación mientras que para el sistema en semicontinuo se mantuvo constante durante toda la reacción.

Palabras Clave: Composición, control, copolimerización, microestructura

ABSTRACT

This work intends to establish a policy in order to control the composition and microstructure in a copolymer obtained from monomers with high difference in reactivity. The system studied was Acrylonitrile- Vinyl acetate, with reactivities of 6 and 0.02, respectively. In the first part it was calculated, by a mathematical model taken from literature, the feed flow. In this second part the experimental results are shown. The copolymer synthesis was performed in a solution polymerization, in batch and semicontinuous process, in order to compare the microstructure results. In semicontinuous process the more reactive monomer was dosed in order to control its concentration in the polymerization medium. Two different solvents were used, dimethyl formamide and dimethyl sulfoxide; better results were found with the former. Copolymer composition was determined by infrared spectroscopy. Also, the glass transition temperature was determined by differential scanning calorimetry. It was found that in batch system the acrylonitrile

percentage in copolymer was always bigger in comparison with the molar relation for feed, while for semicontinuous system the composition in copolymer maintains constant.

Keywords: Composition, control, copolymerization, microstructure.

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros están presentes en la vida diaria y tienen una gran variedad de aplicaciones debido a que presentan múltiples propiedades como son: resistencia, elasticidad, dureza, elongación, entre otras. Una forma de modificar las propiedades de los materiales poliméricos es mediante la adición de alguna otra unidad monomérica mediante una síntesis conjunta, es decir, una copolimerización. De esta forma, las características del material resultante dependen tanto de la composición del copolímero (cantidades presentes de cada monómero en el material) como de su microestructura (distribución de los monómeros dentro de la cadena).

La posibilidad de controlar secuencias de monómeros en macromoléculas sintéticas tiene muchas implicaciones científicas y tecnológicas. Se han identificado varios métodos sintéticos para controlar secuencias de monómeros en polímeros, y han surgido dos tendencias principales en el campo de polímeros con secuencias controladas.

Algunos enfoques usan conceptos biológicos que han sido optimizados por naturaleza para la regulación de secuencias. Por ejemplo, pueden emplearse plantillas de ADN, enzimas o incluso organismos vivos para preparar polímeros con una secuencia determinada. Estos mecanismos naturales se pueden adaptar para tolerar monómeros no naturales. La otra tendencia es la preparación de polímeros con secuencia controlada mediante química sintética (Lutz y col., 2013). Otras alternativas para lograr el control de la estructura utilizan polimerización por radicales libres utilizando agentes RAFT (Rivera y col., 2005) y poli adición de radicales con crecimiento gradual, utilizando un catalizador monómero metal (Sato y col., 2010). Sin embargo, emplean técnicas costosas y particulares para cada sistema. Por otra parte, Arzamendi y Asua (1998) desarrollaron, mediante simulación matemática, las políticas de adición de monómeros para controlar la composición del copolímero resultante, no así la microestructura del material.

Al polimerizar dos monómeros con amplia diferencia de reactividad, por su naturaleza, tienden a formar un copolímero con estructura de bloque. Cada bloque presenta un comportamiento de acuerdo con sus propiedades monoméricas, por lo que, a nivel microscópico, el material exhibe variaciones en sus propiedades. Existen algunas técnicas de polimerización semicontinua que permiten el control de la composición (la cantidad de cada uno de los monómeros en las cadenas), sin embargo, no se ha logrado el control de la microestructura (la forma en cómo están distribuidas las unidades monoméricas).

En este trabajo se propone la síntesis en solución de un copolímero con microestructura cercana a la alternante a partir de monómeros con amplia diferencia en su reactividad (acrilonitrilo, AN, (N_A) y acetato de vinilo, VAc, (N_B), con una reactividad de $r_A=6.0$ y $r_B=0.02$, respectivamente) controlando la velocidad de adición de los materiales, limitando la alimentación el monómero más reactivo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para mantener la composición del sistema deseada se sigue una política de control tomando como referencia los modelos de Arzamendi y Asua (1989) y Dube y col. (1997), manipulando los caudales

de entrada del monómero. Por lo tanto, la estrategia consiste en alimentar una tasa de flujo del monómero más reactivo para asegurar que no existan cambios en la composición durante la evolución de la reacción. El monómero menos reactivo se alimenta totalmente en un inicio al reactor, y para el monómero más reactivo se varía la alimentación durante la reacción para mantener una relación molar A/B constante. Los detalles del modelado se pueden consultar en la parte I de este trabajo.

2.1. Polimerizaciones

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un matraz de tres bocas de 100 ml, provisto de un agitador magnético y condensador para reflujo de volátiles. En una de las bocas se colocó una entrada de corriente de nitrógeno y en otra una maguera por la cual se alimentó el monómero. Para las copolimerizaciones en semicontinuo se alimentaron inicialmente la totalidad de VAc y una parte de AN, disueltos en solvente (Dimetil sulfoxido, DMSO, o dimetilformamida, DMFA) y se agregaron al reactor. Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 80°C, la cual fue controlada mediante un baño de calentamiento. Se hizo pasar una corriente de nitrógeno para desplazar el oxígeno del sistema, la cual fue continua durante toda la polimerización. Una vez constante la temperatura se agregó el iniciador (AIBN), previamente disuelto en el solvente. Con ayuda de una bomba de infusión (kds scientific, modelo 200) se añadió AN con rampa de flujo de alimentación con un valor inicial de 3.71 $\mu\text{l}/\text{min}$ y como flujo final 3.19 $\mu\text{l}/\text{min}$, manteniendo agitación constante durante 5 horas.

El flujo de alimentación fue determinado con ayuda de los resultados de simulación del modelo propuesto en este trabajo (ver parte I). Varias muestras fueron tomadas a diferentes tiempos para conocer el avance de la reacción. El producto fue lavado con agua tridestilada, posteriormente se congeló a -80°C por 24 hrs, para secarlo por liofilización, registrando el peso final para obtener la conversión alcanzada.

2.2. Caracterización

Las diferentes muestras (mezclas, homopolímeros y copolímeros) se caracterizaron por espectroscopía infrarroja con reflectancia totalmente atenuada, con un equipo Termo Fisher Scientific, los datos obtenidos se analizaron con el software Origin Pro 8[®]. Con el objetivo de identificar la composición de cada muestra se generó una curva de calibración a partir de mezclas de los homopolímeros con diferente composición. Se llevaron a cabo mezclas físicas poliacrilonitrilo con poliacetato de vinilo (ambos sintetizados en polimerización en masa) empleando DMFA como disolvente. Los porcentajes en peso variaron de 10 en 10, de 0-100 % para AN. Para realizar las mezclas se pesaron los homopolímeros y ambos se agregaron un vaso de precipitados que contenía el cosolvente. Después de disolver los polímeros, se obtuvo una mezcla viscosa, la cual se vació en cajas petri para formar películas, buscando que su espesor fuera menor a 5 μm .

Las muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción en el sistema batch (2 y 8 hrs) y semicontinuo (2,4 y 8 hrs), fueron analizadas por DSC para identificar la temperatura de transición vítrea, T_g, de los materiales. Se utilizó un calorímetro diferencial PerkinElmer, calibrado con indio, las muestras fueron calentadas en un intervalo de 10 a 100°C empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuando se empleó DMSO como solvente se observó para todas las reacciones, tanto homopolimerizaciones como copolimerizaciones, que el producto obtenido presentaba una coloración café con aspecto gomoso. Inicialmente, esta coloración se atribuyó a absorción del

solvente por lo que los productos se lavaron repetidamente con metanol y, posteriormente, con agua tridestilada y se liofilizaron. Después de estos lavados se observó que la coloración disminuyó ligeramente. Se esperaba que, al ser lavados y secados a vacío, el solvente se volatilizara, sin embargo, el producto permaneció con el mismo aspecto. Además, el aspecto gomoso de los polímeros no es esperado, ya que para los homopolímeros los valores de temperatura de transición vítrea son 80 y 28 °C, para el poli(acrilonitrilo), PAN, y poli (acetato de vinilo), PVAc, respectivamente, por lo que a temperatura ambiente se espera que estén rígidos. En las polimerizaciones, la rigidez de los materiales se alcanza con el aumento en el peso molecular del polímero, iniciando el sistema como líquido, con los monómeros, pasando a obtenerse aceites, ceras, gomas y, finalmente, un material sólido. Por lo tanto, el aspecto gomoso del material indica un peso molecular bajo. Una posibilidad es que el solvente pueda estar interactuando, presentándose una alta transferencia de cadena hacia éste, lo que ocasionaría una disminución en el peso molecular del polímero y, en consecuencia, el aspecto gomoso. Otra posibilidad es que el solvente se encuentre fuertemente atrapado entre el polímero, solubilizando el interior de las muestras y, por lo tanto, reblandeciéndolo. Este problema no se presentó con el solvente DMFA, por lo que solamente se presentan los resultados obtenidos cuando se empleó este último solvente.

La Figura 1 muestra algunos de los espectros FTIR de las mezclas de PAN- PVAc en porcentaje peso, lo que permite obtener información, de acuerdo con la composición de la mezcla, de la intensidad de las diferentes señales características del PAN y del PVAc. El acrilonitrilo tiene señales características alrededor de los 2200,1400,1000 cm^{-1} , siendo la principal la correspondiente al grupo nitrilo a 2200 cm^{-1} . Para el VAc, las señales características se presentan en 3400,1730, 1320 y 900 cm^{-1} , donde la señal representativa se encuentra a 1730 cm^{-1} (Renuka y Medivanane, 2012). Se eligieron señales características de cada polímero ubicadas a diferentes longitudes de onda (cm^{-1}), y con base en una relación de intensidad de señales (Intensidad PAN/ Intensidad PVAc) se generó la curva de calibración para determinar la composición, graficando la relación contra la composición (D'amelia y col., 2016). Se tomaron tres pares de relaciones de intensidad (1070/1720 ,1453/1720 y 1453/931) para diferentes composiciones de las mezclas. En la Tabla 1 se resumen los resultados de los valores de cada señal, así como de dichas relaciones.

En la Figura 2 se muestra la curva de calibración obtenida con los datos de la relación (1453/ 931), los cuales tuvieron un mejor ajuste lineal ($R= 89.25$). Asimismo, en la figura se incluye la ecuación que se tomó como el modelo para predecir la composición del copolímero a partir de la intensidad de las señales ubicadas a 1453 y 931 cm^{-1} .

Tabla 1. Resultados para las relaciones de las señales características de las mezclas de homopolímeros PAN-PVAc empleadas para la obtención de la curva de calibración para cuantificar la composición de los copolímeros sintetizados.

Composición % masa PAN	Polímero						
	PAN				PVAc		
	Longitud de onda (cm ⁻¹)				Relación de intensidades PAN/PVAc		
	1070	1453	1720	931	1070/1720	1453/1720	1453/931
10	596.8	111.16	983.59	82.02	1.65	8.85	1.14
40	81.72	11.08	107.16	96.89	1.31	9.67	1.02
50	85.05	43.67	184	96.24	2.16	4.21	1.01
60	26.22	1.54	43.15	99.12	1.65	28.02	1.00
70	11.07	117.01	86.76	98.5	7.84	0.74	0.95
80	12.38	112.87	101.47	98.5	8.20	0.9	0.95
90	7.5	134.01	252.55	96.36	33.67	1.88	0.96

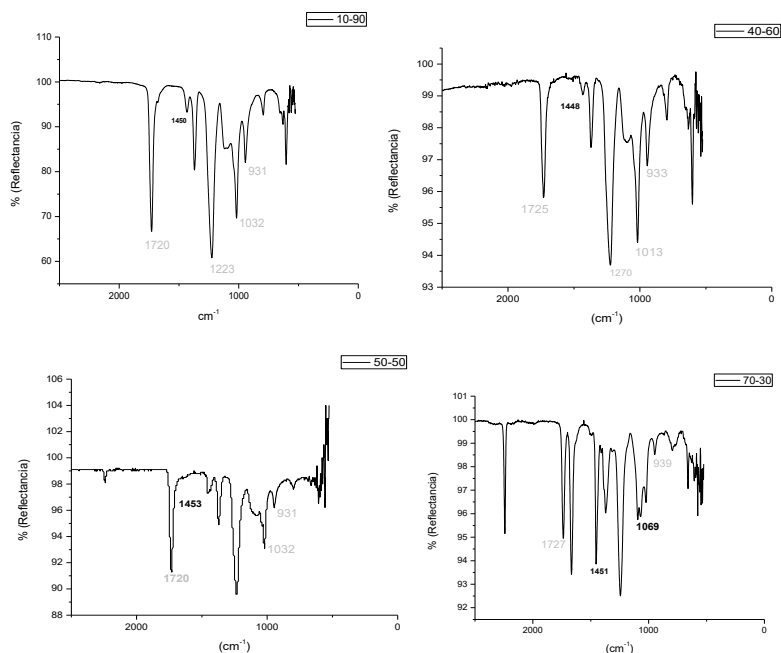


Figura 1. Espectros de infrarrojo para mezclas de poliacrilonitrilo (PAN)-poliacetato de vinilo (PVAc). La composición se indica en la figura. En gris las señales características correspondiente al PVAc y en negro las correspondientes al PAN.

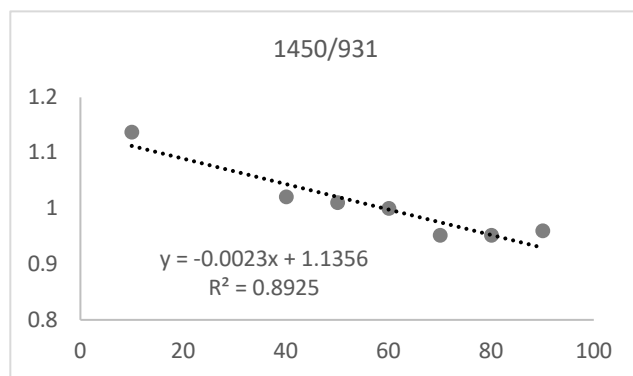


Figura 2. Curva de calibración empleada para la cuantificación de la cantidad de comonómeros para los copolímeros sintetizados

En la Figura 3 se muestran los espectros de ATR-IR para muestras de la copolimerización en semicontinuo y por lotes, tomadas cada dos horas durante la reacción. Para todas las muestras se se aprecian claramente las señales características que indican la presencia del AN (en negritas) y del VAc (en gris). Nótese que, en el caso de la copolimerización en semicontinuo, no existe diferencia significativa en los espectros, indicando que la composición no varía. La conversión máxima alcanzada fue del 64 %. Para el sistema por lotes, obsérvese que conforme aumenta el tiempo de reacción la intensidad de la señal de referencia correspondiente al VAc disminuye (930 cm^{-1}). Estos resultados son contrarios a los esperados, de acuerdo con los resultados de las simulaciones realizadas, ya que conforme el tiempo transcurre la concentración de VAc en el copolímero debería aumentar, debido a que la fracción molar de AN en la mezcla de monómeros disminuye. Es probable que esto no se observe debido a que la conversión alcanzada (47%) no sea lo suficientemente alta como para apreciar tal fenómeno.

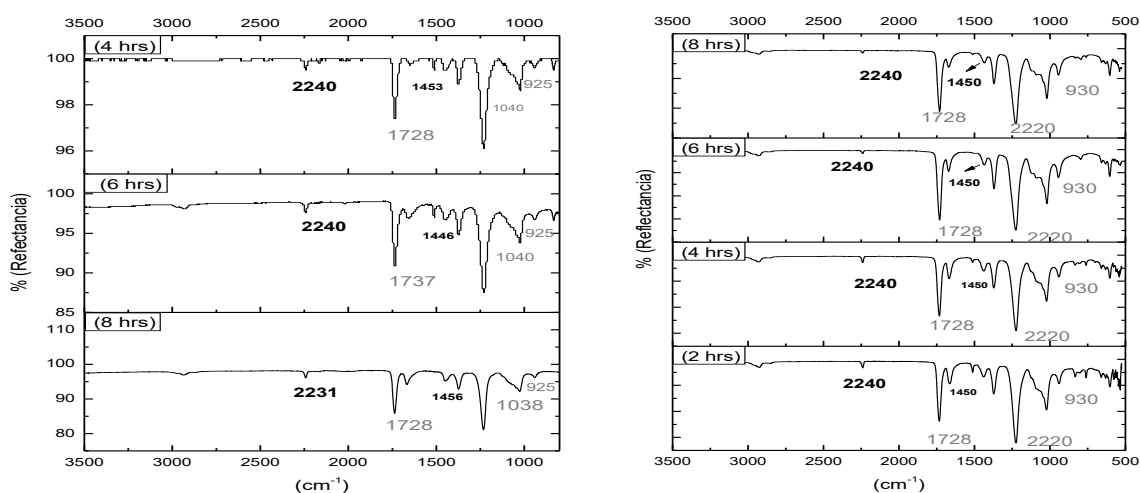


Figura 3. Espectros de infrarrojo para muestras tomadas a diferente tiempo para los copolímeros sintetizados por lotes (izquierda) y en semicontinuo (derecha). En gris las señales correspondientes a VAc y en negro a AN.

En la Tabla 2 se resumen los resultados del análisis, tanto para sistema por lotes como semicontinuo. Se observa que para los copolímeros sintetizados en semicontinuo la composición para las muestras tomadas a diferentes tiempos se mantiene constante, esto debido a que una alimentación dosificada del AN no permite que el monómero más reactivo se incorpore con mayor presencia en el copolímero, mientras que para el sistema por lotes la cantidad de AN en el copolímero es más alta, por ser el monómero que tiene un mayor valor en reactividad.

Tabla 2. Porcentaje de comonómero Acrilonitrilo (AN) en los copolímeros paramuestras tomadas a diferentes tiempos de reacción para sistemas en lotes y semicontinuo

tiempo (h)	Intensidad de señal		Relación (1431/931)	Porcentaje % de AN en el copolímero
	PAN (1453)	PVAC (931)		
Lotes				
4	99.53	99.65	0.99879579	59.48
6	96.56	96.8	0.99752066	60.03
8	95.18	96.08	0.99063281	63.02
Semicontinuo				
2	96.58	95.33	1.01311235	53.25
4	93.73	91.65	1.02269504	49.08
6	86.45	75.86	1.13959926	47.61
8	90.22	82.15	1.09823494	48.62

En la Figura 4 se muestran los termogramas para las muestras obtenidas en los sistemas por lotes y semicontinuo. Para el sistema batch (izquierda), tanto para 8 como 2 horas de reacción, se observa un cambio en la pendiente, que indica el valor de Tg, muy cercano a 80° C, valor correspondiente a la Tg del AN. Nótese que a mayor tiempo de reacción el valor de Tg se desplaza hacia temperaturas más bajas. Esto se debe a que, a tiempos cortos de reacción, debido a su alta reactividad, el acrilonitrilo predomina en la composición del copolímero. Sin embargo, conforme pasa el tiempo, el VAc se incorpora a la cadena, haciendo que se desplace la Tg hacia valores más bajos. También, es posible detectar la presencia de la Tg para el VAc, alrededor de los 30° C. El hecho de que se encuentren las señales para la Tg de ambos monómeros indica una estructura en bloque.

Para el sistema semibatch (derecha), se observa que para 2 horas de reacción existe una señal entre 40-50°C que no corresponde al valor de Tg de alguno de los monómeros, mientras que en la muestra tomada a 4 horas no es posible identificar algún valor de temperatura de transición vítrea. Para la muestra a 8 horas es posible identificar una señal cercana a 80°C. Estos resultados indican que a tiempos cortos de reacción se tiene una microestructura alternada y que conforme avanza la polimerización se va perdiendo este arreglo debido a una mayor presencia de acrilonitrilo. Esto podría deberse a que los volúmenes empleados durante la experimentación son muy pequeños, por lo que cualquier variación en la alimentación del acrilonitrilo influye en la relación molar de monómeros en la mezcla de reacción.

Mediante la ecuación de Fox se procedió a calcular el valor de Tg resultante para las copolimerizaciones:

$$\frac{1}{Tg} = \frac{W_A}{Tg_A} + \frac{W_B}{Tg_B}$$

donde W_A y W_B son la fracción peso para el monómero A y B, el valor de Tg en K. Considerando los valores de alimentación, se tiene:

$$\frac{1}{Tg} = \frac{0.3812}{353^\circ K} + \frac{0.618}{301} = 318.9^\circ K = 45.9^\circ C$$

El valor obtenido por la ecuación de Fox y el que se aprecia en el termograma para el sistema semicontinuo, para la muestra de dos horas son cercanos, además, que al solo ser observable una solo señal para el sistema semibatch se confirma que existe una estructura alternada. Sin embargo, en el termograma para el sistema semibatch a 8 horas de reacción se localizan dos señales, correspondientes a la Tg de cada monómero. Esto indica que no se logra un control adecuado de la composición a mayor tiempo de reacción. Esto sugiere que a mayor volumen de reacción es posible evitar variaciones.

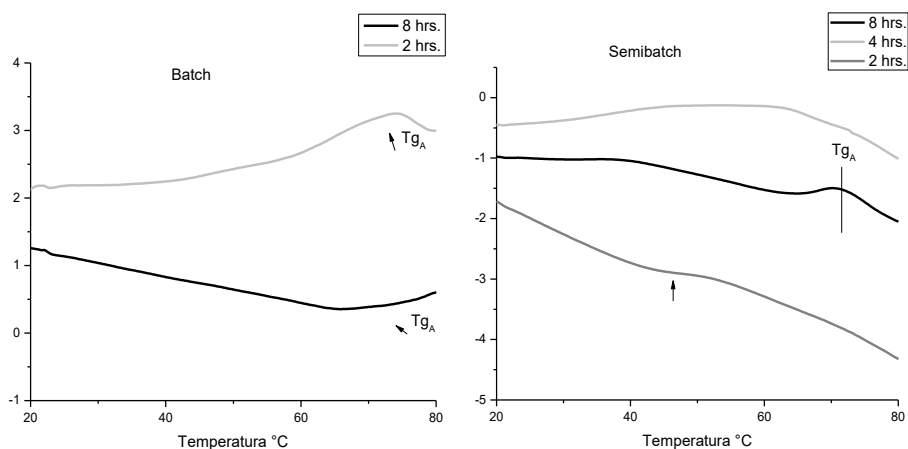


Figura 4. Termogramas para diferentes tiempos de reacción para polimerizaciones por lotes (izquierda) y en semicontinuo (derecha) para los copolímeros AN-VAc sintetizados con la finalidad de obtener una composición equimolar de comonómeros.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se logró obtener experimentalmente un copolímero con microestructura alternada para un par de monómeros con amplia diferencia en reactividad, acrilonitrilo (AN) y acetato de vinilo (VAc) mediante el control de la adición del monómero más reactivo, AN, a la mezcla de reacción.

Respecto a la composición del copolímero, las copolimerizaciones por lotes presentan un mayor porcentaje AN para todas las muestras, tomadas a diferentes tiempos de reacción, incrementándose conforme aumenta el tiempo. Para ocho horas de reacción se obtuvo un 63% de

AN en el copolímero, mientras que para el sistema semicontinuo la composición del copolímero se mantuvo constante durante toda la reacción, con un 50% de AN. Con referencia a la microestructura, el análisis de calorimetría diferencial de barrido muestra que para los copolímeros sintetizados en sistema batch se observaron dos señales a 28 y 80 °C, aproximadamente, correspondientes a las temperaturas de transición vítrea, T_g, para el PVAc y PAN, respectivamente, mientras que para la síntesis en sistema semibatch, para muestras a tiempos de reacción cortos (2 hr), se localizó una sola señal a una temperatura intermedia, 46 °C, a las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros. Este valor se comparó con el valor calculado por la ecuación de Fox para la T_g considerando una composición equimolar 0.5 encontrándose que el resultado teórico es semejante al experimental. La presencia de una sola señal para la T_g confirma la microestructura alternada esperada al mantener constante la composición.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran que no existe conflicto de intereses..

REFERENCIAS

- Arzamendi, G.; Asua, J. M. (1989) Monomer Addition Policies for Copolymer Composition Control in Semicontinuous Emulsion Copolymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 38 (11): 2019-2036.
- D'amelia R. P.; Gentile, S; Nirode, W.; Huang, L. (2016), Quantitative Analysis of Copolymers and Blends of Polyvinyl Acetate (PVAc) Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Elemental Analysis (EA), *World Journal of Chemical Education*, 4, 25-31. DOI:10.12691/WJCE-4-2-1
- Dubé, M. A.; Soares, J.B.P. Penlidis, A., Hamielec, A. (1997) Mathematical Modeling of Multicomponent Chain-Growth Polymerizations in Batch, Semibatch, and Continuous Reactors: A Review. *Ind. Eng. Chem.*, 36 (4): 966-1015.
- Lutz, J. F.; Ouchi, M.; Sawamoto, M. (2013), Sequence-Controlled Polymers, *Science*, 341 (6146): 6880-6894. DOI: 10.1126/science.1238149
- Satoh, K.; Ozawa, S.; Mizutani, M.; Nagai, k.; Kamigaito, M. (2010) Sequence-regulated vinyl copolymers by metal-catalysed step-growth radical polymerization, *Nature communications* 1 (6): 1-6. <https://doi.org/10.1038/ncomms1004>.
- Renuka, K. B.; Madivanane, R. (2012), Normal coordinate analysis of poly vinyl acetate, *Engineering Science and Technology: An International Journal*, 4 (2), 795-799.
- Rivera, M; Rodriguez, A.; Hernández, N; Castillo, P; Saldivar, E; Rios, L. (2005) Controlled/living Free Radical Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate in Bulk and Emulsion with Industrial Monomers. Influence of Monomer Addition on Polymer Properties, *Ind. Eng. Chem.*, 44 (8): 2792-2801.