

PREPARACIÓN DE NANOLÁTICES DE POLIESTIRENO CON ALTO CONTENIDO DE SÓLIDOS. POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN EN SEMICONTINUO.

Isabel A. Facundo A. y Raúl G. López

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140 CP 25110, Saltillo, Coahuila México.

Introducción

La principal característica de la polimerización en microemulsión es que hace posible la obtención de partículas de polímero con diámetros (D_p) < 50 nm dispersas coloidalmente en un medio continuo acuoso [1]. Las otras técnicas comunes de polimerización en heterofase (emulsión, miniemulsión y dispersión) conducen a la obtención de partículas con $D_p > 100$ nm, generalmente [2].

Las principales desventajas de la polimerización en microemulsión por lotes son la gran relación surfactante-monómero y la baja concentración de monómero utilizadas [1]. Estos factores han impedido la utilización de esta técnica en escala industrial para la preparación de productos de consumo masivo, tales como pinturas, recubrimientos y adhesivos. Una de las opciones propuestas para eliminar estas desventajas es la polimerización en semicontinuo [3], la cual consiste en la dosificación continua de monómero durante la mayor parte del proceso. Mediante esta forma de operación es posible obtener látices con contenidos de polímero de entre 25 y 30 % con concentraciones de surfactante de 1.7 %, aproximadamente y con valores de $D_p < 50$ nm [4]. Si bien el contenido de polímero es todavía muy bajo para usar estos látices en la preparación de productos de consumo masivo, esta característica no sería impedimento para usarlos en aplicaciones biomédicas como diagnósticos, inmunoensayos y terapias, donde los contenidos de polímero requeridos no son tan altos y la gran área por unidad de volumen que le confiere el tamaño tan pequeño de sus partículas sería una ventaja muy importante [5].

En este trabajo se reporta la polimerización de estireno (St) por lotes y en semicontinuo en microemulsiones estabilizadas con la mezcla de surfactantes dodecil sulfato de sodio (SDS)/ bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) en una relación 3/1, p/p y con persulfato de potasio (KPS) como iniciador. Este monómero es el más utilizado en la preparación de látices para aplicaciones biomédicas por su facilidad para copolimerizar y ser funcionalizado, con el propósito de mejorar la compatibilidad biológica de las partículas y permitirles ser portadoras de las moléculas requeridas en una aplicación específica. Estos resultados se utilizarán posteriormente para preparar partículas poliméricas de poliestireno (Ps) con alto contenido de sólidos adecuadamente funcionalizadas para conferirles propiedades específicas [6-8].

Parte experimental

Reactivos y materiales. El St con pureza de 99%, el KPS al 99.99%, la hidroquinona al 99% y el SDS al 98%, fueron Aldrich grado reactivo; el AOT fue suministrado por Fluka. Previo a su utilización, el St fue destilado en atmósfera reducida y el SDS recristalizado en metanol. El agua utilizada, tridestilada y desionizada, se obtuvo de un sistema de cuatro columnas de intercambio iónico de Cole Palmer y el argón fue grado UAP de Infra.

Polimerización. La polimerización se llevó a cabo a 60°C bajo atmósfera de argón en un reactor enchaquetado de vidrio de 100 mL, equipado con un condensador de reflujo y con agitación mecánica de 600 rpm. En la operación por lotes primero se cargó al reactor la solución micelar con el iniciador, se llevó el sistema a 60 °C y luego se agregó el St (0.8 % p) en un solo paso para iniciar la polimerización. En

semicontinuo el St se dosificó en 239 min a un flujo de 0.1385 g/min y después se continuó la polimerización por una hora más. En lotes se probaron dos relaciones surfactante/agua (S/A), 2/98 y 2.5/97.5, p/p y varios niveles de iniciador. En la operación en semicontinuo se trabajó con dos relaciones S/A, 2/98 y 4.5/95.5, y una sola concentración de iniciador. Durante las pruebas se tomaron muestras para seguir la conversión y determinar el tamaño de partícula.

Caracterización. La conversión se determinó por gravimetría y el tamaño de partícula de los látices se determinó en un dispersor de luz Malven 4700 modelo 2213 equipado con láser de argón con potencia de 15mW y una longitud de onda de 514 nm.

Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra el efecto de la concentración de iniciador sobre la evolución de la conversión y la velocidad de polimerización (R_p). Se puede observar que las polimerizaciones no evolucionan muy rápidamente. A condiciones similares y con la misma mezcla de surfactantes, el acrilato de butilo alcanzó una conversión de prácticamente 100 % en menos de 10 min [9]. El origen de esta diferencia radica muy probablemente en que la constante cinética de la velocidad de propagación del BuA (8.16×10^4 L/mol-min) [10] es mayor que la del St (1×10^4 L/mol-min) [11].

Se observa que la conversión final y R_p aumentan al pasar de 2.1 a 3.5 % de KPS con respecto al St para luego disminuir al incrementarse la concentración de iniciador a 5 %. La dependencia directa de la conversión y R_p con el contenido de iniciador es común en la polimerización en microemulsión y se atribuye al incremento en la densidad en número de partículas (N_p) con el contenido de iniciador, y por lo tanto, de sitios donde pueden llevarse a cabo las reacciones de propagación [1]. La disminución al incrementarse la concentración de KPS a 5 % podría tener su origen en que el incremento en la fuerza iónica causa coalescencia de las partículas y hace que N_p disminuya.

Los látices obtenidos al final de las pruebas mostraron D_p típicos de la polimerización en microemulsión, 43.4, 38.1 y 38.1 nm para las polimerizaciones con 2.1, 3.5 y 5.0 % de KPS, respectivamente. Se aprecia aquí la conocida relación inversa entre D_p y la concentración de iniciador a fuerzas iónicas bajas en la polimerización en microemulsión normal [1]. Este efecto se debe a la formación de un mayor número de partículas como consecuencia de la mayor disponibilidad de radicales. Con base en estos resultados se decidió cambiar la formulación para tratar de obtener partículas más pequeñas. Para ello y con base en conocida relación inversa entre el tamaño de partícula y la concentración de surfactante en la polimerización en microemulsión, se optó por aumentar la concentración de surfactante.

Se probó la relación surfactante/agua 2.5/97.5 con 2.1 y 3.5 % de KPS. Prácticamente no hubo diferencia en cuanto a la rapidez en la evolución de las polimerizaciones en comparación con las curvas de la relación 2/98. Tampoco se vio diferencia entre las dos concentraciones de iniciador. Con respecto al tamaño de partícula en los látices finales, si bien se logró una disminución en comparación con los valores obtenidos al emplear la relación surfactante/agua 2/98, no fue muy importante.

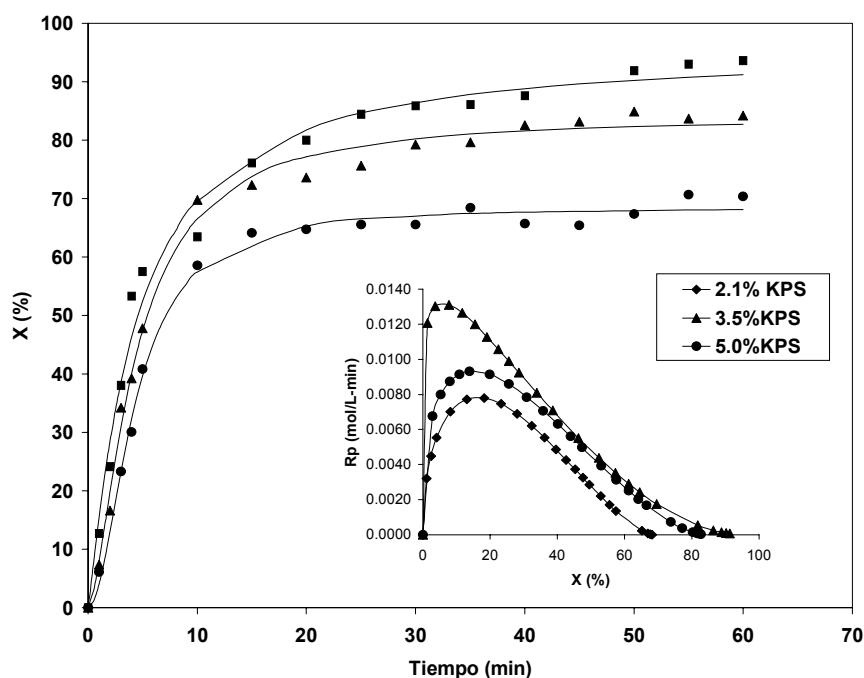


Figura 1. Efecto de la concentración de KPS en la conversión y R_p , en la polimerización de estireno en microemulsiones estabilizadas con SDS/AOT (3/1), p/p. Se utilizó la relación surfactante/agua 2.0/98.0 y 0.8% de monómero.

Para la operación en semicontinuo inicialmente se tomó como base la prueba por lotes efectuada con la relación S/A de 2/98 a 3.5 % de KPS/St. En la Figura 2 se muestra la evolución de la conversión instantánea. Se observa que al final del proceso se alcanza una conversión muy alta (97%). Sin embargo, el valor de D_p final es relativamente grande (89 nm). Para tratar de alcanzar valores menores de D_p se incrementó la concentración de surfactante, para lo cual se trabajó con la relación S/A de 4.5/95.5 y sin variar la concentración de KPS. El cambio de la conversión instantánea con el tiempo se muestra también en la Figura 2. Se aprecia que aunque la polimerización evoluciona un poco más rápido, la conversión final es prácticamente igual que la obtenida con la relación S/A de 2/98. Por su parte, el valor de D_p final disminuyó a 60 nm. De acuerdo a cálculos basados en las características físico-químicas de la mezcla de surfactantes usada reportadas en la literatura [4] en la prueba con la relación S/A de 2/98 se hace uso de todo el surfactante disponible para estabilizar las partículas. En cambio, con la relación 4.5/95.5 se aprovecha sólo el 65 %, aproximadamente.

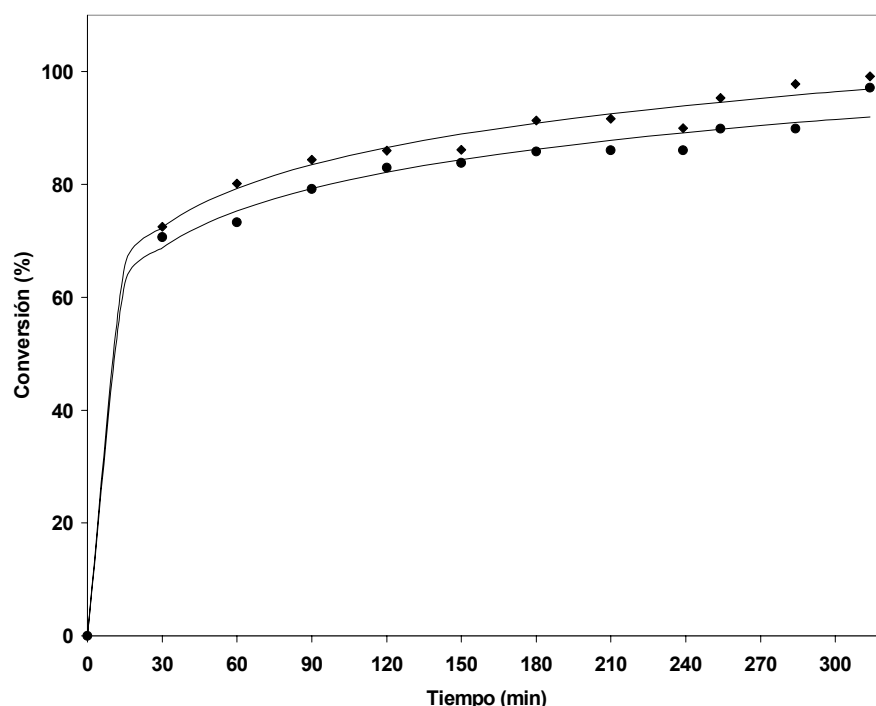


Figura 2. Efecto de la concentración de surfactante en la polimerización en semicontinuo de estireno en microemulsiones estabilizadas con diferentes relaciones SDS/AOT (3/1), p/p: (●) 2/98 y (◆) 4.5/95.5. Se utilizó una concentración de iniciador de 3.5 %/St.

Conclusiones

La polimerización de estireno en microemulsiones normales en semicontinuo indica que es factible preparar partículas con D_p de orden nanométrico ($< 100\text{nm}$). Sin embargo, el menor tamaño de partícula obtenido en este trabajo no es lo suficientemente pequeño para que los látices sean utilizados como base para la preparación de productos novedosos en aplicaciones biomédicas. Una opción para obtener partículas con valores de D_p más pequeños, es la dosificación del monómero a flujos lo suficientemente bajos como para permitir el hinchamiento de las micelas preferentemente al de las partículas.

Referencias Bibliográficas

1. Puig J.E., *The polymeric Materials Encyclopedia Sintesis. Properties and Applications*, 6, J.C. Salamone Ed. CRC Press, Boca Raton, 1996.
2. Lovell P.A. and El-Aasser M.S., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley and sons Ed, England (1997).
3. Roy Santanu, Devil S., *Polymer*, **38**, 3325 (1997).
4. Alberto G. Ramírez, Raúl G. López, and Klaus Tauer, *Macromolecules*, **37**, 2738, (2004).
5. Elaissari A., Rodrigue M., Meunier F. and Herve C., *J. Magn. Magn. Mater.*, **225**, 127 (2001).
6. Ugelstad, J., Berge A., Ellingsen T., Schmid R., Nilsen T. N., Mork P. C., Stenstad P., Hornes E. and Olsvik O., *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 87 (1992).
7. Bangs L. B., *Pure and Applied Chemistry*, **68**, 1873 (1996).
8. Kondo A., Kamura H. and Hagashotani K., *Applied Microbiology and Biotechnology*, **41**, 99 (1994).
9. Alberto G. Ramírez, *Tesis Doctoral*, CIQA: Saltillo, Coahuila, (2002).
10. Kamachi M., Fuji M., Ninomiya S.I., Katsuki S., Nazokura S.I., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **20**, 1489 (1992).
11. Odian G., *Principles of Polymerization*, Third edition, Cap.3, New York.