

RESULTADOS NOVEDOSOS EN EL ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN CONVENCIONAL

S. Carro Sánchez, J. Herrera Ordóñez*

*Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coah. C.P. 25100, México. *jordonez@ciqa.mx*

Abstract- Se estudió la polimerización en emulsión de estireno a 50 °C utilizando diferentes concentraciones de emulsificante (dodecil sulfato de sodio, SDS). El monitoreo de la velocidad de polimerización (RP) se llevó a cabo mediante calorimetría y gravimetría encontrando diferencias importantes en la forma de la RP entre ambas técnicas, consistiendo principalmente en la presencia de un mínimo, el cual casi no es perceptible por calorimetría. La evolución del número de partículas (N) así como la distribución de tamaño de partícula (DTP) fueron estudiadas mediante dispersión de luz dinámica y AFFFF. Mediante ésta última técnica se encontraron DTPs bimodales con una población de partículas de tamaño menor a 20 nm de diámetro que corresponde a partículas recién formadas y que hasta donde los autores saben, no se habían detectado por otras técnicas. En cuanto a la evolución de N, mediante AF⁴ ésta parece presentar el comportamiento clásico. Estos resultados sugieren que sí existe coagulación de partículas precursoras (recién formadas) aunque no es tan vasta como para que desaparezca esta población durante la etapa de nucleación, como lo establece la teoría de nucleación coagulativa.

Introducción

A pesar de que la polimerización en emulsión ha sido ampliamente estudiada, se siguen presentando controversias en algunos aspectos, principalmente en el mecanismo de formación de partículas, donde el debate se centra en determinar si las partículas precursoras (recién nacidas) coagulan o no, o bien hasta qué grado lo hacen¹.

De acuerdo a la teoría coagulativa²⁻⁴, las partículas precursoras son inestables por su baja densidad de carga (ζ) y por lo tanto coalescen hasta formar partículas con una ζ suficiente para ser estables. Sin embargo, existen hipótesis de que dichas partículas podrían ser estables^{5,6}. Con base a un modelo matemático los autores proponen que dicha estabilidad debería manifestarse como DTPs bimodales en las que uno de los picos corresponde a las partículas precursoras.^{5, 7-9}

Otro de los aspectos que se ve íntimamente relacionado con la formación de partículas es la velocidad de polimerización (RP). El estudio de la cinética de polimerización es comúnmente realizado utilizando gravimetría, dilatometría o cromatografía de gases¹⁰. A partir de estas tres técnicas se obtiene una curva de conversión (X) contra tiempo (t); derivando esta curva se obtiene la RP. Algunos investigadores argumentan que realizando esta estimación puede perderse información sutil pero importante¹⁰. Otra técnica que está siendo ampliamente utilizada en la actualidad es la calorimetría (donde calor de reacción es proporcional a la RP).

Se han realizado estudios experimentales por calorimetría¹⁰ que demuestran que la RP no es constante durante el intervalo II, contrario a la concepción clásica de la polimerización.

La ausencia de un periodo constante de la RP la atribuyen¹⁰ a un aumento en el número de partículas (N) argumentando que la nucleación se extiende hasta el intervalo II e incluso podría presentarse en el intervalo III.

En contraste, Herrera-Ordóñez y Olayo indican mediante un modelo matemático^{5,7} que debido al incremento del número de radicales por partícula (\bar{n}) es posible que la RP aumente en el intervalo II, incluso cuando N es constante. Esto concuerda con Harada y col.¹¹ quienes encontraron que N era constante para estireno durante el intervalo II. A partir de esto Herrera-Ordóñez y Olayo concluyen que el aumento en N encontrado por

Varela de la Rosa y col. podría ser aparente, como consecuencia de limitaciones de resolución de las técnicas para medir la DTP.

En el presente trabajo se emplea la calorimetría y gravimetría (con la finalidad de estudiar las diferencias entre éstas) y AF⁴ como herramientas para estudiar la estabilidad coloidal de las partículas primarias así como el comportamiento de la RP y N durante los intervalos I y II.

Parte experimental

Se realizaron polimerizaciones en emulsión de manera convencional a 50 ° C, por lotes, utilizando dodecil sulfato de sodio (SDS, Fluka, ≥99.0%) como surfactante y Persulfato de Potasio (KPS, Aldrich) como iniciador (I₀). Se utilizó agua destilada desionizada para las polimerizaciones y como monómero (M₀), estireno destilado (Aldrich). Se realizaron diversos experimentos variando la concentración inicial de SDS (S₀). Las polimerizaciones se efectuaron en un reactor calorimétrico similar al desarrollado por Infante y col.¹²

Las mediciones de tamaño de partícula se llevaron a cabo en un equipo HRFFF 10.000 AF⁴ (Asymmetric Flow-Field Flow Fractionation) de Postnova Analytics® con detector UV (Ultravioleta). Se empleó como líquido acarreador una solución acuosa de 1 g/L de SDS (grado reactivo, Flukka). Para mayores detalles de la técnica AF⁴ ver referencia 14. Las determinaciones de dispersión de luz dinámica (DLS) en “batch” se realizaron en un equipo Malven 4700, modelo 2213 equipado con láser de argón y longitud de onda 488 nm.

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran las curvas de RP obtenidas tanto por gravimetría como por calorimetría para diferentes concentraciones de S₀. Puede observarse como el incremento de la RP durante intervalo II también se detecta por gravimetría, particularmente para la corrida S₀= 25 g/l. En las curvas de gravimetría se observa una caída en la RP a bajos tiempos de polimerización la cual es casi imperceptible en calorimetría. No se puede negar que el error experimental inherente al método gravimétrico se amplifica al derivar los datos X vs. t. Sin embargo, dicha caída

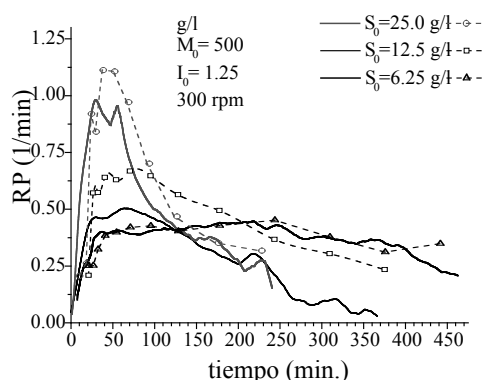


Figura 1. Comparación de la RP obtenida mediante las técnicas de calorimetría (solo líneas) y gravimetría (símbolo-línea) para diferentes concentraciones de S₀.

de la RP se ha observado derivando otros datos de gravimetría obtenidos tanto en nuestro grupo como reportados en la literatura¹⁰. Esto confirma la reproducibilidad cualitativa de este comportamiento de la RP. Como puede notarse la caída aminorada con la disminución de S₀. Este comportamiento podría atribuirse a dos causas. La primera se refiere a la coagulación limitada de las partículas precursoras. De acuerdo a Smoluchowski¹⁴ la velocidad de coagulación viene dada por:

$$-dN/dt = K_c N_0^2$$

donde N₀ es el número de partículas precursoras y K_c es el coeficiente de coagulación. De esta forma, al tener una cantidad de surfactante más alta se tendrán más micelas y en consecuencia se formarán más partículas aumentando la probabilidad de colisión, por lo tanto la coagulación. Así al disminuir N se verá afectada la RP, puesto que :

$$RP = K_p M_p \bar{n} N$$

donde K_p es el coeficiente de propagación, M_p la concentración de monómero en las partículas, \bar{n} el número de radicales promedio por partícula y N el número de partículas.

La otra posibilidad está relacionada con la disminución en la velocidad de formación de las partículas que adicionalmente a la reducción de \bar{n} hacia el final de la etapa de nucleación provocan la caída de la RP. Este aspecto se explica ampliamente en el trabajo IR06 presentado en este congreso.

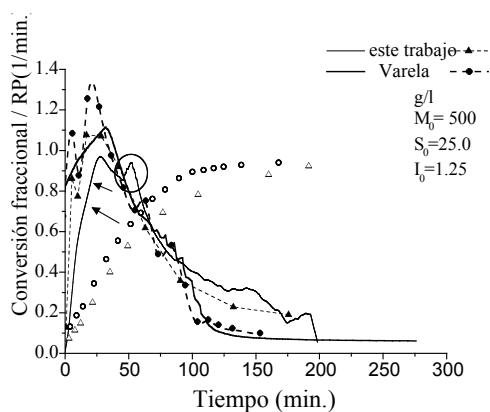


Figura 2. Comparación de la RP reportada por Varela de la Rosa y col.¹¹ contra la obtenida en este trabajo. Datos de conversión (símbolos sin rellenar), RP por calorimetría (líneas continuas) y gravimetría (líneas discontinuas-símbolos).

durante la polimerización. De esta forma al eliminarse el ruido puede esconderse el comportamiento real de la polimerización. Pero no solo calorimetría puede ocultar información si no también gravimetría debido al carácter discreto (y muy espaciado) de las mediciones como se ilustra en la figura 2 (región encerrada en un círculo). Estos resultados destacan la complementariedad de la información de gravimetría y calorimetría para analizar el comportamiento de la RP.

En cuanto respecta a la DTP, es conveniente en primera instancia hacer un análisis de la capacidad de resolución de las técnicas empleadas para su caracterización, puesto que el principal interés es detectar la presencia de partículas precursoras. En la figura 3 se compara la DTP obtenida mediante DLS y AF^4 para una mezcla de cinco estándares (19, 43, 73, 104 y 140 nm de diámetro).

A partir de esta figura se observa solamente la presencia de dos poblaciones para DLS, tendiendo hacia tamaños mayores de 100 nm. (Promedio: 116 nm de diámetro). En tanto, la DTP obtenida por AF^4 presenta cinco picos, los cuales corresponden a las cinco poblaciones contenidas en la muestra. Estos resultados indican una mejor capacidad de detección de partículas pequeñas (las cuales son de gran interés en este trabajo) mediante AF^4 . Lo anterior se debe a que DLS da mayor peso a las partículas más grandes contenidas en la muestra, ya que éstas dispersan más luz que las pequeñas. Esta

En la figura 2 se comparan las curvas, tanto de calorimetría como de gravimetría, obtenidas por Varela de la Rosa y col.¹⁰ contra las resultantes en este trabajo para una concentración de $S_0 = 25$ g/l. En ella se puede observar como ambas polimerizaciones presentan la mencionada caída en la RP a bajos tiempos de reacción para los datos de gravimetría (indicadas con flechas). Sin embargo, mediante calorimetría los datos no presentan tal comportamiento. Lo anterior puede deberse a que los datos obtenidos por calorimetría tienen que ser filtrados para disminuir el ruido provocado por la variación en las señales adquiridas

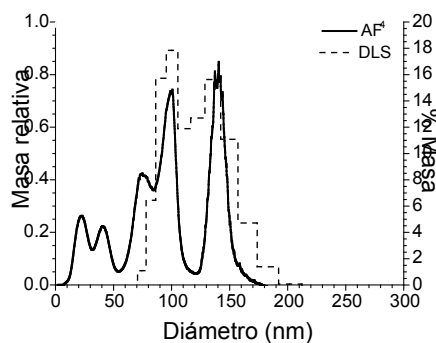


Figura 3. Comparación de las DTPs obtenidas mediante AF^4 y DLS (eje derecho).

característica de DLS puede conducir a determinaciones de DTPs no del todo representativas, lo cual tiene como consecuencia una interpretación inapropiada de la evolución de la reacción.

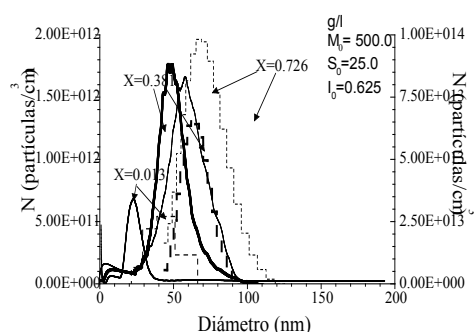


Figura 4. Comparación de la DTP obtenida mediante AF⁴ (líneas continuas, eje derecho) y DLS (líneas discontinuas, eje izquierdo)

(especialmente las recién formadas) no son totalmente inestables como indica la teoría coagulativa. Cabe mencionar (hasta donde los autores saben) que dicha forma de la DTP no se había detectado por otras técnicas.

El origen de la DTP bimodal puede atribuirse a las diferencias en la velocidad de crecimiento de las partículas de diferentes tamaños⁵. Muchas de las partículas recién formadas llegan a ser inactivas y permanecer así debido a que cuanto menor sea el tamaño de las partículas, mayor es la probabilidad de desorción del radical por transferencia de cadena. Así mismo, la captura de radicales es más probable en las partículas grandes que en las pequeñas. Esta situación eventualmente lleva a una distribución bimodal debido a que una población significativa de partículas permanece inactiva mientras que la otra continua creciendo.

En lo que respecta a la evolución de N, mediante DLS se observa un incremento inclusive durante el intervalo III (arriba X=40) lo cual es consistente con los datos de Varela de la Rosa y col. Esto contrasta con la concepción clásica que indica que N se mantiene constante a partir del final del intervalo I (aproximadamente X=13%). Cuando N se obtiene mediante AF⁴, se puede observar que existe una tendencia a ser constante después del 15% de conversión aproximadamente, coincidiendo con el comportamiento clásico (Figura 5).

Estos resultados confirman la hipótesis de que el incremento en N puede ser aparente. Esto es, algunas de las partículas pequeñas (no detectables por DLS) crecen lo suficiente como para ser mostradas en la DTP contribuyendo al aumento aparente de N.

Conclusiones

El uso de la calorimetría para monitorear la RP puede resultar muy útil, sin embargo puede llegar a perderse información debido al filtro de las señales provenientes del

En la figura 4 se compara para la corrida S₀=25 g/l la evolución de la DTP obtenida mediante DLS y AF⁴. Como puede observarse mediante AF⁴ se obtienen DTP bimodales donde uno de los picos corresponde a partículas de tamaño menor a 30 nm de diámetro. Esto es, se confirma la hipótesis⁵ de que existe un número significativo de partículas pequeñas que no son detectables mediante DLS. Estos resultados tienen una importante implicación en el mecanismo de nucleación, puesto que indican que las partículas pequeñas

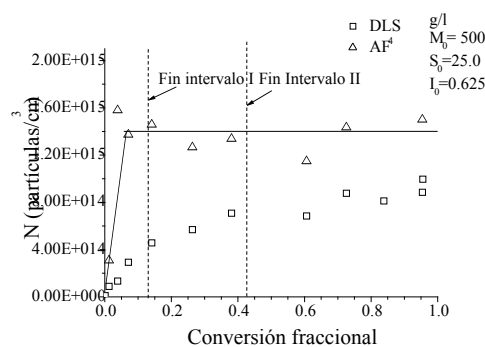


Figura 5. Comparación del número de partículas (N) obtenido mediante DLS y AF⁴ para una reacción de polimerización. La línea que indica el comportamiento clásico es solo guía visual.

sistema de medición. Por otra parte, los datos de gravimetría resultan muy sensibles a errores experimentales, por lo que el estudio de este parámetro debe realizarse utilizando ambas técnicas como complementarias.

La presencia de una caída en la RP observada a bajas conversiones podría deberse a la disminución simultánea de \dot{n} y la velocidad de formación de partículas al final del intervalo I y/o a la coagulación limitada de partículas. Sin embargo, la bimodalidad en la DTP obtenida mediante AF⁴ indica que esta última no es tan vasta como para que desaparezca esta población durante la etapa de nucleación, como lo establece la teoría de nucleación coagulativa.

En cuanto a la evolución en el número de partículas, los resultados muestran que este tiende a ser constante durante el intervalo II de la polimerización en emulsión y que el incremento de N reportado en la literatura es muy probable que sea aparente.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, México) proyecto No. J38778-U así como la beca doctoral para S. Carro. Los autores también agradecen al M.C. Ramiro Infante por su ayuda en la realización del programa de adquisición de datos del reactor calorimétrico.

Bibliografía

1. Herrera-Ordóñez, J.; Olayo, R.; Carro, S. *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Reviews.* **2004**, 44(3), 207.
2. Morrison, B. R.; Maxwell, I. A.; Gilbert, R.G.; Napper, D. H. *ACS Symp. Ser.* **1992**, 492,28.
3. Lichti, G.; Gilbert, R.G.; Napper, D.H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1983**, 21, 269.
4. Coen, E.M.; Gilbert, R.G.; Morrison, B.R.; Leube, H.; Peach, S. *Polymer* **1998**, 39(26): 7099.
5. Herrera-Ordóñez, J.; Olayo, R. *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.* **2000**, 38, 2201.
6. Hansen, F.K. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* **1992**, 492, 12.
7. Herrera-Ordóñez, J.; Olayo, R. *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.* **2000**, 38, 2219.
8. Carro S. Tesis doctoral "Estudio de las cinéticas de homopolimerización de estireno y monómeros acrílicos" en desarrollo. CIQA.
9. Carro, S.; Herrera-Ordóñez, J.; Memorias del Congreso SPM 2005, trabajo IR06.
10. Varela de la Rosa, L.; Sudol, E.D.; El-Aasser, M.S.; Klein, A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.* **1996**, 34, 461.
11. Harada, M.; Nomura, M.; Kojima, H.; Eguchi, W.; Nagata, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1972**, 16, 811.
12. Infante, J. R.; Villareal, L. A.; Cisneros, A.; Peralta, R. D.; Lopez, R. G.; Treviño, M. E.; Wisniak, J. *J. Applied Polym. Sci.* **1996**, 62, 2311.
13. Carro, S.; Herrera-Ordóñez, J. Determinación de distribuciones multimodales de tamaños de partícula de látices mediante AFFF. *Memorias del XVII congreso SPM.* **2004**.
14. von Smoluchowski, M. *Z. Phys. Chem.*, **1917**, 92, 129.