

CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN EN MINISUSPENSIÓN DE ESTIRENO UTILIZANDO LA MEZCLA PVA-SDS COMO ESTABILIZANTE

J.C. Ramírez-Contreras^{1,2*}, J. Herrera-Ordóñez¹, V.A. González-González²

¹Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Ing. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Saltillo, Coahuila, 25100, México- jramirez@ciqa.mx; - jordonez@ciqa.mx.

²Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica- vigonza@ccr.dsi.uanl.mx

Abstract- Convencionalmente, las partículas obtenidas mediante polimerización en suspensión tienen diámetros desde varias micras hasta milímetros. No obstante, en este estudio fue posible obtener partículas de polímero mucho más pequeñas ($\sim 10^2$ nm) coloidalmente estables, producto de la pre-agitación de la mezcla de reacción con un homogeneizador de alta velocidad (agitación: 10,000 rpm) y el uso de la mezcla poli(alcohol vinílico)-dodecilsulfato de sodio, PVA-SDS, como estabilizante. Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo de manera convencional utilizando como iniciador 2-2'-azobisisobutironitrilo (AIBN). Cuando se utiliza únicamente PVA como tensoactivo, el tamaño de partícula incrementa considerablemente durante la polimerización. Sin embargo, con la mezcla PVA-SDS el tamaño permanece aproximadamente constante. Esto indica que la mezcla estabiliza mejor que el PVA solo. Estudios complementarios de viscosidad y tensión interfacial en medio acuoso revelan que existen asociaciones entre el PVA y el SDS, dando lugar a cambios conformacionales que explican su mayor capacidad estabilizadora. Por otra parte, los resultados obtenidos por cromatografía de permeación en gel y microscopia de fuerza atómica, dan a conocer que la formación de polímero ocurre tanto por polimerización en minisuspensión como por emulsión, donde esta última contribuye en menor grado.

Introducción

Un sistema típico de polimerización en suspensión se caracteriza por utilizar iniciadores y monómeros relativamente insolubles en el agua (fase continua) y por el hecho de que las gotas son dispersadas por la combinación de fuertes velocidades de agitación y el uso de pequeñas cantidades de agentes estabilizadores^(1,2). Los polímeros solubles en agua son frecuentemente utilizados como estabilizadores como es el caso del poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado (PVA)⁽³⁾. La polimerización en suspensión es un proceso que puede dividirse en tres etapas^(4,5). En la primera etapa, como la viscosidad de la fase dispersa es baja, el monómero es dispersado en pequeñas gotas con la ayuda de la agitación donde la distribución de tamaño de gota resultante depende del equilibrio dinámico ruptura-coalescencia. El estabilizador polimérico se adsorbe en la interfase gota de monómero-agua originando una capa delgada que evita la coalescencia. Durante la segunda etapa, la viscosidad de las gotas incrementa con la conversión ocasionando que la coalescencia predomine sobre la ruptura. Dicha etapa finaliza cuando la coalescencia se detiene debido a la naturaleza elástica de las partículas en colisión. Después de este punto, el cual es llamado punto de identidad de partícula (PIP), el tamaño de partícula permanece constante dando lugar a la tercera etapa.

El grado de agitación y el sistema reactor/agitador tienen una influencia significativa sobre la dispersión de las gotas de monómero y el proceso global. Al incrementar la agitación se mejora el mezclado, la transferencia de calor y se promueve la ruptura entre las gotas de monómero, pero también puede incrementar la coalescencia debido a la frecuencia de colisiones entre partículas (o gotas) y la energía de cada colisión es mayor^(4,6).

El presente trabajo está enfocado a estudiar la cinética de un método alternativo de polimerización que evita los aspectos negativos de la agitación y permite obtener partículas de poliestireno coloidalmente estables en la fase acuosa con un tamaño intermedio entre las partículas obtenidas mediante las polimerizaciones en emulsión y suspensión.

Sección Experimental

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo de manera convencional a 70°C en un reactor de 1L. El estireno (St, Aldrich) fue destilado y almacenado en refrigeración. El iniciador 2-2'-azobisisobutironitrilo (AIBN, Aldrich), con una pureza del 98% y los tensoactivos tales como el dodecilsulfato de sodio (SDS, Fluka) y el poli(alcohol vinílico) (PVA, Aldrich) de 87-89% de hidrólisis y peso molecular de 85,000-146,000 g/mol además de la hidroquinona (HQ, Aldrich), se utilizaron tal y como se recibió por parte del proveedor. El agua destilada fue des-ionizada al pasarse por dos columnas de intercambio iónico Cole-Parmer. El argón grado ultra alta pureza fue de Infra. El diámetro de partícula, D_p , se determinó en un Dispersor de Luz Malvern 4700. La conversión de monómero se realizó en forma gravimétrica. El peso molecular se obtuvo utilizando un Cromatógrafo de Gases Hewlett-Packard serie 1100. La viscosidad se determinó en un Reómetro Paar Physics UDS 200 utilizando la geometría doble gap a 25°C. Para determinar la tensión interfacial se utilizó un Tensiómetro digital Sigma-703 por el método del anillo Du Nouy a 70°C. La imagen de la película de polímero fue tomada a condiciones ambientales con el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, siglas en inglés) Nanoscope III Dimension™ 3100.

Para llevar a cabo dicho estudio se efectuaron dos polimerizaciones. La primera de ellas fue utilizando únicamente PVA como estabilizante mientras que en la segunda, además del PVA también se utilizó el SDS. En ambas polimerizaciones se utilizó una concentración de AIBN de 26.7 g/l de St y concentraciones de St y PVA de 53 y 6 g/l de agua, respectivamente. Para el caso donde se utilizó SDS, la concentración fue de 3 g/l de agua. La masa total de la mezcla estuvo alrededor de los 450 g. En lo que respecta a la adición de SDS, esta se efectuó a los 20 min de haber dado inicio la polimerización. Como procedimiento previo en ambas polimerizaciones, una vez disuelto el PVA en agua y el AIBN disuelto en St se colocaron en un recipiente. Posteriormente, para lograr la emulsificación del St, la mezcla se agitó tres veces durante tres minutos utilizando un agitador de alta velocidad (10,000 rpm) lo que dio origen a una fase continua de aspecto lechoso a la que se le llamó pre-emulsión. Finalmente, dicha pre-emulsión se adicionó dentro del reactor para dar inicio a la polimerización a una velocidad de agitación de 200 rpm.

Resultados y Discusión

En las Figuras 1A y 1B se presenta la evolución de la conversión de monómero (%X) y la velocidad de polimerización ($R_p = d(\%X)/dt$) para las corridas efectuadas utilizando PVA (corrida de referencia, círculos negros) y adicionando SDS a la polimerización (círculos abiertos). El momento en el cual la solución de SDS fue adicionada al reactor es indicado con una flecha (22 min). Puede observarse que, una vez adicionada la solución de SDS, ocasionó que tanto la %X como la R_p incrementaran con el avance de la reacción comparado con la referencia. También puede observarse que las curvas se sobrelapan hasta antes de la adición del SDS, lo cual indica reproducibilidad en el método de polimerización. La razón de estas diferencias se discutirá mas adelante.

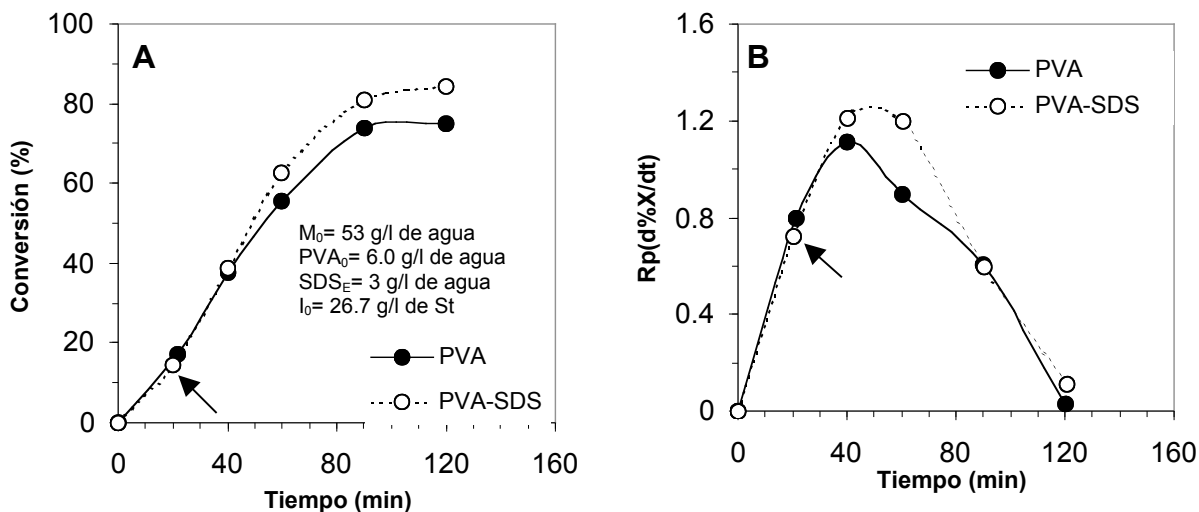


Figura 1. A) Curvas de conversión vs tiempo y B), sus respectivas R_p 's vs tiempo para las polymerizaciones en minisuspensión de St a 70°C y 200 rpm de agitación, utilizando PVA y la mezcla PVA-SDS como tensoactivos. La flecha indica el momento en el cual el SDS es adicionado.

Es conocido⁽⁴⁾ que la R_p en la polymerización en suspensión no depende del tipo y concentración de tensoactivo, sino de la concentración de iniciador. También es muy conocido que una cantidad significativa de partículas de polímero son formadas por polymerización en emulsión durante la polymerización en suspensión utilizando PVA como tensoactivo y AIBN como iniciador⁽⁷⁾. Estas partículas por emulsión son formadas debido a que una pequeña fracción del iniciador es soluble en la fase acuosa⁽⁸⁾.

Por otra parte, en lo que respecta a la evolución del tamaño de partícula promedio (ver Figura 2), puede observarse que lo obtenido en la corrida de referencia concuerda con las tres etapas típicas de la polymerización en suspensión (límites presentados por líneas verticales punteadas). Esto es, el tamaño de partícula fue constante a bajas conversiones, se incrementó a conversiones intermedias y permaneció constante a altas conversiones, durante la primera, segunda y tercera etapa, respectivamente. En cambio, en la corrida donde el SDS es adicionado antes de finalizar la primera etapa, el tamaño promedio disminuyó ligeramente en la segunda etapa típica. Sin embargo, permaneció constante durante la tercera etapa de la polymerización donde el punto de identidad de partícula (PIP) es definido.

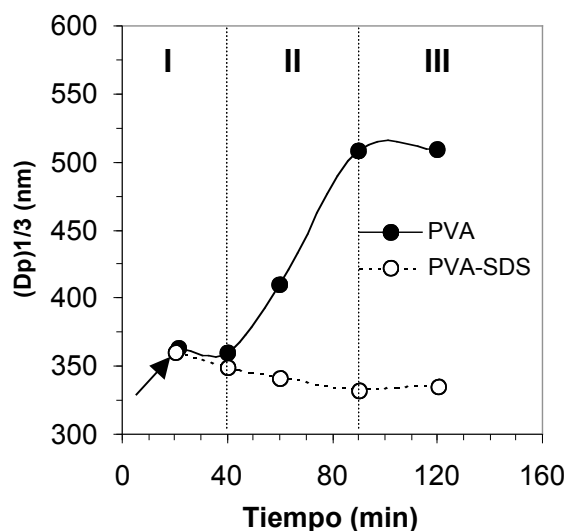


Figura 2. Evoluciones del $(D_p)^{1/3}$ para las polymerizaciones de la Figura 1. La flecha indica el momento en el cual el SDS es adicionado. Las líneas punteadas verticales representan los límites de las tres etapas típicas de la polymerización en suspensión.

Es evidente que la mezcla PVA-SDS estabiliza mejor a las partículas de polímero formadas por emulsión y suspensión que el PVA solo. Debido a que más partículas sobrevivieron en la corrida PVA-SDS, la R_p es mayor. Una causa adicional en el incremento en la R_p podría ser debido a nucleación micelar; sin embargo, no es muy factible como se discutirá mas adelante.

En la figura 3 se presenta el efecto de las propiedades estabilizadoras del PVA y la mezcla PVA-SDS sobre la Distribución del Tamaño de Partícula (DTP) final. Puede observarse que la DTP es más ancha en la corrida de PVA que en la corrida PVA-SDS. En el primer caso, el tamaño de partícula incrementa hasta el orden de micrones mientras que en el segundo, el tamaño se encuentra del orden de cientos de nanómetros. En un sistema típico de emulsión, las partículas “jóvenes” son menores a 100 nm; sin embargo, estas no son observadas en las DTP presentadas en las Figuras 3, como podría esperarse de acuerdo a lo discutido arriba (corrida donde se utilizó la mezcla PVA-SDS). No sorprende la consideración de que en dispersión de luz las partículas más grandes tienen mayor influencia que las pequeña, por tal situación las partículas no fueron detectadas. No obstante, por AFM fue posible observarlas.

Una mejor revelación acerca de que es lo que pasó en las partículas de polímero puede ser obtenida de la evolución de las distribuciones de pesos moleculares (MWDs) para las corridas PVA y PVA-SDS. En ambos casos, evidencias experimentales confirman la existencia de dos poblaciones, una de ellas en forma de pico y la otra en forma de hombro, donde de acuerdo al orden mencionado, corresponden a los pesos moleculares típicos observados en las polymerizaciones en suspensión y emulsión. Por lo tanto, las partículas de polímero por emulsión fueron formadas en ambas corridas y estabilizadas inicialmente con PVA. Asimismo, resultados Experimentales presentan que las MWDs finales son prácticamente iguales. Esto implica que la adición del SDS no originó la formación de partículas de polímero por nucleación micelar sino que solamente estabilizó a las partículas formadas por nucleación homogénea que se habían formado antes de la adición.

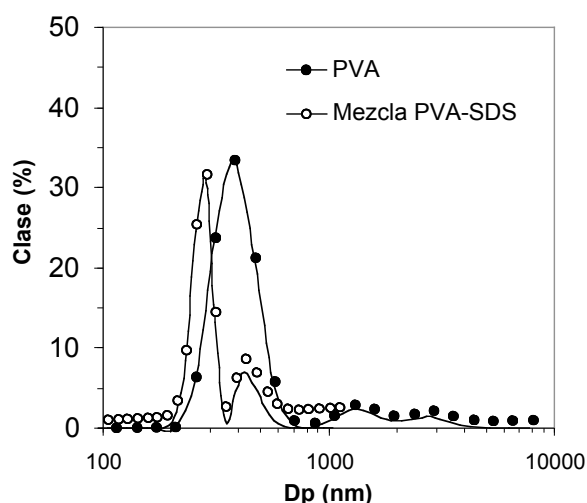


Figura 3. Comparación de la distribución de tamaño de partícula final obtenida por dispersión de luz de las polymerizaciones de la Figura 1.

El origen de las propiedades estabilizadoras de la mezcla PVA-SDS es mencionado ahora. Philip et al⁽⁹⁾. proporcionaron evidencias experimentales acerca de un incremento en la estabilidad de coloides (una emulsión acuosa de un ferrofluido en aceite) estabilizados con esta mezcla (PVA-SDS). Ellos proponen que la adsorción en la interfase depende de la competencia entre la formación del complejo en la fase acuosa y la adsorción en la interfase. Esta interacción entre el polímero (PVA), tensoactivo (SDS) y coloide puede dar origen a tres escenarios distintos, dependiendo de la secuencia de adsorción del PVA y SDS sobre la interfase coloidal. En el primer caso la emulsión fue inicialmente estabilizada con SDS y después se adicionó el PVA; en el segundo caso una premezcla de PVA-SDS se adicionó a la emulsión (libre de tensoactivo) y en el tercer caso la emulsión fue inicialmente estabilizada

con PVA y después el SDS fue adicionado. Ellos concluyen que en los dos primeros casos, donde la interfase coloidal es adsorbida con o sin las moléculas de SDS, la formación del complejo PVA-SDS ocurre en la fase acuosa pero sin adsorberse en la interfase. En cambio en el tercer caso, la interacción PVA-SDS ocasiona cambios dramáticos en las fuerzas repulsivas debido al cambio conformacional del PVA en la interfase, incrementando la estabilidad del coloide considerablemente.

El comportamiento coloidal observado en el presente estudio esta de acuerdo con el tercer escenario descrito por Philip et al. Esto no fue solamente confirmado por la mayor estabilidad de las partículas de polímero cuando se utilizó la mezcla PVA-SDS, sino que también por las mediciones de viscosidad de soluciones acuosas y mediciones de tensión interfacial. En lo que respecta al primer estudio, evidencias experimentales confirman que existe cierta interacción entre el PVA y el SDS al momento de ser mezclados. Asimismo, en lo que respecta a tensión interfacial, es claro que el SDS tiende a combinarse preferentemente con el PVA que adsorberse en la interfase tolueno-agua.

Conclusiones

Mediante el uso de la mezcla PVA-SDS como estabilizante es posible obtener partículas de polímero menores a 1 μm coloidalmente estables. Lo anterior se debe a que existen ciertas asociaciones entre las moléculas de PVA y SDS que dar origen a un mecanismo de estabilización electroestérico (como es inferido de las mediciones de viscosidad y tensión superficial en medio acuoso). Por otra parte, la evolución de la distribución de peso molecular sugiere que la formación de partículas de polímero por emulsión es significativa comparada con las partículas obtenidas por minisuspensión pero no predominante. Asimismo, la adición de SDS no promueve la formación de partículas por emulsión sino más bien, estabiliza a las partículas de polímero previamente formadas.

Agradecimientos

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado (proyecto J-38778U) y por la beca proporcionada al estudiante de Doctorado Jorge C. Ramírez. Asimismo, se agradece el apoyo de Hortensia Maldonado (corridas de GPC), Dr. Eduardo Arias (imagen de AFM) y Dr. Enrique Jiménez (mediciones de viscosidad).

Referencias

1. E. Vivaldo-Lima; P.E. Wood; A.E. Hamielec *Ind. Eng. Chem.* 1997, 36, 939.
2. M. Munzer; E. Trommsdorff, *Polymerization in suspension. In polymerization processes.* C.E. Schildknecht, I. Skeist, Ed.; Wiley, New York: 1977, pp. 106.
3. R. Olayo; E. García; B. García-Corichi; L. Sánchez-Vázquez; J. Alvarez *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 67, 71.
4. H.G. Yuan; G. Kalfas; W.H. Ray *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1991, C31(2ε3), 215.
5. L. Vilchis; L. Ríos; M.A. Villalobos; A. Guyot *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 86, 3271.
6. M. Zubitur; J.M. Asua *Polymer* 2001, 42, 5979.
7. Y. Almog; M. Levy *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 1981, 19, 115.
8. M. Nomura; J. Ikoma; K. Fujita *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 1993, 31, 2103.
9. J. Philip; G. Gnanaprakash; T. Jayakumar; P. Kalyanasundaram; B. Raj *Macromol.* 2003, 36, 9230.