

## ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN UTILIZANDO UN TENSOACTIVO DE DOBLE CARGA.

L. Farías Cepeda, J. Herrera Ordóñez\*

*Centro de Investigación en Química Aplicada, Boulevard Enrique Reyna 140, Saltillo, Coahuila, 25100, México. jordonez@ciqa.mx*

**Abstract-** Se estudió la polimerización en emulsión de estireno a 50°C arriba de CMC utilizando un tensoactivo de doble carga (Dowfax 2A1). Se realizaron diferentes polimerizaciones variando la velocidad de agitación, concentración inicial de tensoactivo ( $S_0$ ), iniciador ( $I_0$ ) y monómero ( $M_0$ ) con la finalidad de observar su efecto en la cinética de polimerización. Se encontró que la velocidad de agitación óptima es 300 rpm para la geometría del reactor. El efecto de  $S_0$  e  $I_0$  en la evolución de la conversión ( $X$ ) y en el número final de partículas ( $N$ ) es consistente con el comportamiento típico. Sin embargo, la evolución de la rapidez de polimerización ( $R_p$ ) presenta ciertas peculiaridades. Se observan algunas caídas en la  $R_p$  las cuales son producto de la coagulación limitada que se presenta durante la reacción, lo cual se corrobora por mediciones de tensión superficial de las muestras de polimerización. Los mínimos se presentan entre el 0 y 20% de  $X$  dependiendo de  $S_0$  pero son independientes de  $I_0$ .

### Introducción

El sistema de Polimerización en Emulsión (PE) convencional está formado por cuatro componentes fundamentales: agua como medio de dispersión, monómero, agente emulsificante e iniciador soluble en agua. La característica más importante de este tipo de polimerización es que la reacción de polimerización se lleva a cabo en las micelas de emulsificante hinchadas con monómero cuando un radical migra de la fase acuosa a la micela<sup>1</sup>, la cual se convierte en partícula de polímero. Además de proveer los sitios de nucleación, el tensoactivo tiene otro papel muy importante: el de proporcionar estabilidad coloidal a las partículas. La mayoría de los tensoactivos utilizados hasta el momento poseen un solo anión por molécula; sin embargo, existen tensoactivos como los “DOWFAX” que poseen dos aniones por molécula, lo que proporciona mayor densidad de carga ( $\sigma$ ) a las partículas. Los Dowfax, son éteres difenilo disulfonados con una cadena hidrófoba que varía entre los 6 y 16 carbonos ya sea lineal o ramificada y presentan una concentración micelar crítica (CMC) mucho menor a la del dodecil sulfato de sodio (SDS). Debido a estas características de los Dowfax, se espera obtener un efecto en la cinética de la polimerización. A pesar de que son utilizados mundialmente<sup>2, 3, 4, 5</sup>, no se han realizado estudios del efecto de este tipo de tensoactivos en la cinética de la PE. Vanderhoff et al.<sup>6</sup> estudiaron el efecto de la longitud de cadena alquílica de este tipo de tensoactivos en las propiedades finales del látex, un copolímero de estireno-butadieno, tales como contenido de coágulo y tamaño final de partícula; pero no reportan resultados experimentales de la evolución de la conversión ( $X$ ), número final de partículas ( $N$ ) y pesos moleculares ( $M_w$ ).

### Sección Experimental

Se llevaron a cabo polimerizaciones en emulsión por lotes de manera convencional, en un reactor de vidrio cilíndrico de 10 cm de diámetro. Se utilizó un sistema de control por computadora mediante el cual se mantuvo la temperatura de reacción a 50±0.5 °C. Para todas las polimerizaciones se utilizó: estireno (St) destilado a vacío (Aldrich), agua

destilada-desionizada, persulfato de potasio (KPS) (Aldrich) como iniciador y como tensoactivo se utilizó Dowfax 2A1, (Dow Chemical Co.), los cuales fueron utilizados tal cual se recibieron. Se tomaron muestras del reactor durante toda la reacción para gravimetría, determinaciones de  $M_w$  y DTP para calcular el número final de partículas ( $N$ ). La CMC y el área específica ( $a_s$ ) se determinaron mediante tensiometría utilizando el método del anillo de duNouy, el tamaño de partícula fue determinado por dispersión de luz dinámica (DLS) y los pesos moleculares por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando (THF) como eluyente.

## Resultados y Discusión

El efecto de la concentración inicial de tensoactivo  $[S_0]$  e iniciador  $[I_0]$  en el comportamiento de la evolución de la conversión fraccional ( $X$ ) contra tiempo ( $t$ ) es consistente con el comportamiento típico, es decir, a mayor  $[S_0]$   $X$  es mayor a un tiempo específico de reacción. Al analizar el efecto de  $[I_0]$  y  $[S_0]$  en el número final de partículas ( $N$ ) se observaron algunas peculiaridades, que a continuación se discuten.

Smith y Ewart<sup>7</sup>(SE) desarrollaron un tratamiento cuantitativo basado en la teoría micelar cualitativa de Harkins<sup>1</sup>, para obtener la ecuación que relaciona  $N$  con  $[S_0]$ ,  $[I_0]$ .

$$N \propto [I_0]^4 [S_0]^6 \quad (1)$$

Esta ecuación fue desarrollada para sistemas con monómeros de baja solubilidad en agua como el St y considerando que los radicales monoméricos que se desorben de las partículas (producidos por transferencia de cadena), no contribuyen en la nucleación. Para el caso en estudio, el valor de la dependencia de  $N$  con  $[S_0]$  se desvía del comportamiento de SE como se observa en la Figura 1. Se han presentado algunas desviaciones al comportamiento de SE, para monómeros más solubles que el St, como el acetato de vinilo (VAc) donde Nomura<sup>8</sup> encontró la relación siguiente

$$N \propto (I_0)^{0.04} (S_0)^{0.94} \quad \text{ó} \quad N \propto (I_0)^{-1} (S_0)^z \quad \text{donde } z \approx 1 \quad (2)$$

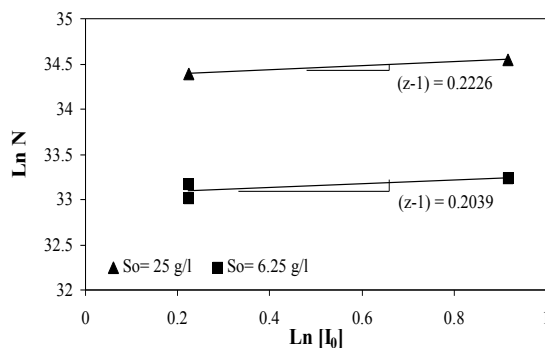


Figura 2. Efecto de  $[I_0]$  en  $N$

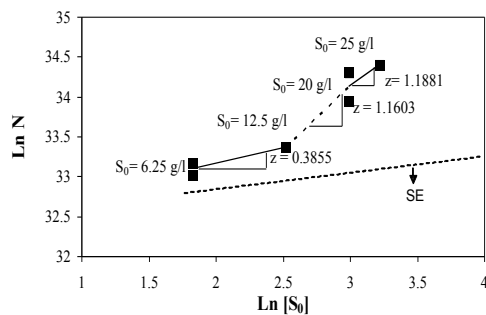
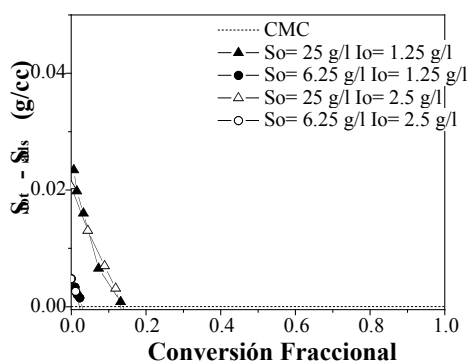


Figura 1. Efecto de  $[S_0]$  en  $N$

La diferencia de los exponentes en las ecuaciones (1) y (2) es una característica común cuando la desorción / reabsorción se vuelve importante. El valor de la dependencia ( $z$ ) incrementa con la desorción y reabsorción de radicales, esto provoca un incremento en  $N$  porque los radicales desorbidos pueden producir partículas nuevas, mientras que la velocidad de polimerización ( $R_p$ ) disminuye por el alto grado de desorción y la reabsorción de radicales ocasiona que el número de radicales promedio por partícula ( $\bar{n}$ ) sea mucho menor que 1.

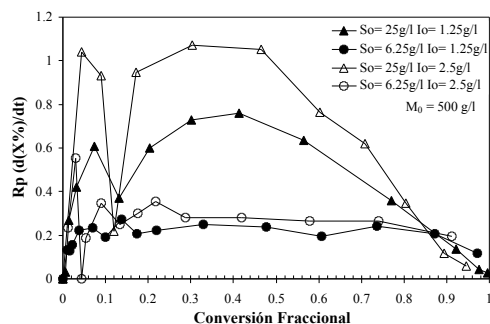
Al analizar por partes la dependencia de  $N$  con  $[S_0]$ , se observa en la Figura 1 que a bajos valores de  $[S_0]$  se tiene que  $z=0.3855$ , lo que se asemeja al comportamiento SE, también se observa que  $z$  aumenta al aumentar el valor de  $[S_0]$ . El Dowfax 2A1 presenta una CMC ( $4.3 \cdot 10^{-2}$  g/l) mucho menor que la del SDS (1.5 g/l), debido a que el tensoactivo en estudio tiene una cadena hidrófoba de 24 carbonos lo que implica que el número de agregación ( $n_{ag}$ ) debe ser menor y por lo tanto dar lugar a una mayor concentración de micelas. Hay que recordar que existe una competencia por la captura de radicales entre las micelas y partículas. Al haber muchas micelas, tanto la captura en las micelas como la desorción de radicales monoméricos de las partículas se favorece debido a que el tamaño de la partícula recién formada es muy pequeño. Por lo tanto, cuanto mayor sea el valor de  $[S_0]$ , los



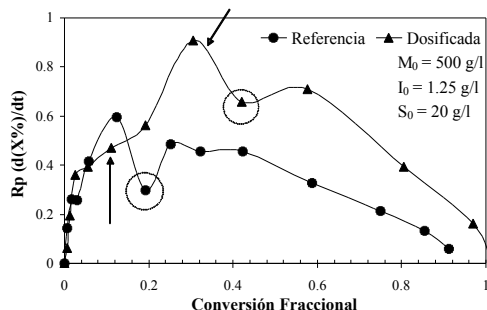
**Figura 3.** Tensoactivo micelar durante la reacción.

radicales desorbidos juegan un papel más importante en la nucleación lo que explica el aumento de la dependencia  $z$  en la Figura 1 y la disminución del valor de la dependencia con  $[I_0]$  en la Figura 2. En la Figura 3 se presenta la concentración de tensoactivo presente como micelas durante la reacción. Como se observa es el valor de  $[S_0]$  el que determina la etapa de nucleación, independientemente del valor de  $[I_0]$ , lo que concuerda con los resultados obtenidos para la dependencia de  $N$  con  $[S_0]$  y  $[I_0]$ .

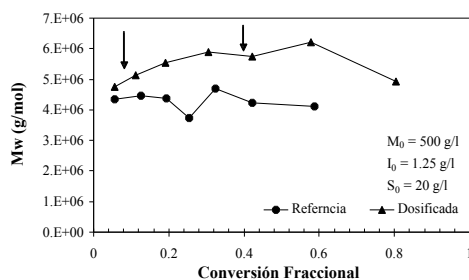
Por otra parte, se realizaron experimentos variando  $[I_0]$  y  $[S_0]$ , manteniendo constante la concentración inicial de monómero  $[M_0]$ . En la Figura 4 se observa la evolución de la  $R_p$  contra  $X$ , donde se aprecian unas caídas en la  $R_p$ , las cuales no se encuentran reportadas en la literatura. Como se observa, las caídas en la  $R_p$  se presentan entre el 0.05 y el 0.15 de conversión. Además se puede observar que a mayores valores de  $[I_0]$ , la caída en la  $R_p$  es más pronunciada. Una posible causa de este comportamiento podría estar relacionada con el fenómeno de la coagulación limitada que se presenta principalmente entre partículas pequeñas debido a su baja estabilidad coloidal (Teoría DLVO<sup>11</sup>). Al aumentar el valor de  $[I_0]$  la generación de radicales es mayor y por lo tanto de partículas. Al tener muchas partículas se favorece la coagulación, ya que de acuerdo con Smoluchowski<sup>10</sup>, la velocidad de desaparición de las partículas primarias es directamente proporcional a  $N^2$ . Además, al aumentar el valor de  $[I_0]$  la fuerza iónica será mayor y por lo tanto se esperaría un aumento en el diámetro de partícula; sin embargo, este comportamiento no pudo comprobarse por DLS para las polimerizaciones realizadas.



**Figura 4.** Comparación de  $R_p$  para dos  $[I_0]$  a dos diferentes  $[S_0]$ .



**Figura 5.** Comparación de las  $R_p$  de la reacción en la cual se dosificó tensoactivo contra la referencia. Las flechas indican el inicio y el final de la dosificación, los círculos donde se presenta la caída en la  $R_p$



**Figura 6.** Comparación de las evoluciones de  $M_w$  entre la reacción donde se dosificó tensoactivo y la de referencia, donde las flechas

Para explorar la hipótesis de la coagulación limitada, se realizaron experimentos en los que se dosificó tensoactivo. Como se muestra en la Figura 5 efectivamente se evita la caída a bajas conversiones pero se presenta alrededor del 40% de conversión, es decir, se retarda la caída en la  $R_p$ . Una causa probable de este retardo es que al dosificar el tensoactivo se aumenta la estabilidad de las partículas. La evolución del tamaño promedio de partícula ( $D_p$ ) indica que la coagulación limitada, si es que esta existe, no es detectada por la técnica utilizada, DLS. Sin embargo, al seguir la evolución del peso molecular ( $M_w$ ) contra la conversión (Figura 6), se observa un mínimo que coincide con la caída en la  $R_p$ , lo cual es consistente con lo reportado anteriormente por Herrera-Ordóñez et al.<sup>13</sup> en donde se proporcionan evidencias de la relación que existe entre la coagulación limitada y la disminución de  $M_w$ . Por lo tanto, esta caída en  $M_w$  podría ser también una evidencia de que esta ocurriendo terminación por coagulación, ocasionada por la inestabilidad de las

partículas al crecer, dado que disminuye  $\sigma$  en la corrida de referencia.

Otra posibilidad es que la disminución simultanea de  $\bar{n}$  y  $dN/dt$  al final del intervalo I este ocasionando la caída en la  $R_p$ , dado que  $R_p \propto \bar{n}N$ , este efecto es discutido en el trabajo IR06 de la presente memoria. Al comparar las Figuras 3 y 4 se puede observar que la caída en la  $R_p$  coincide con el final de la etapa de nucleación, por lo cual también es factible esta explicación. Con los datos disponibles hasta el momento no se puede concluir con respecto a las hipótesis planteadas, por lo que se requiere mas trabajo tanto teórico como experimental.

### Conclusiones

El comportamiento de  $N$  con respecto a  $[S_0]$  y  $[I_0]$  se desvía del comportamiento Smith-Ewart aumentando su dependencia con respecto a  $[S_0]$ , mientras que la dependencia con  $[I_0]$  disminuye. A si mismo la duración del periodo de nucleación es dominado por los valores de  $[S_0]$  y es casi independiente de  $[I_0]$ . Este comportamiento anómalo del St puede atribuirse a la mayor facilidad del Dowfax 2A1 para formar muchas mas micelas que el SDS, como se deduce de su bajo valor de CMC.

Las caídas en la  $R_p$  probablemente estén relacionadas con el fenómeno de la coagulación limitada, o bien con la disminución de  $\bar{n}$  y  $dN/dt$  al final de la etapa de nucleación. Para llegar a una conclusión en este sentido se requiere mayor trabajo experimental en el que se utilice alguna otra técnica para medir la DTP con mayor resolución.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, México) proyecto N°. J38778-U así como la beca de maestría para L. Farías Cepeda.

### Referencias

1. Harkins W.D., *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 1428
2. Parker H.Y.; Wsetmoreland D.G.; Chang H.R., *Macromolecules* 1996, 29, 5119.
3. Pan E.; Dudol D.; Dimonie V.L.; El Aasser M.S., *Macromolecules* 2001, 34, 481.
4. Pan E.; Dudol D.; Dimonie V.L.; El Aasser M.S., *Macromolecules* 2002, 3, 6915.
5. Roy S.; Devi S., *Polymer* 1997, 38-13, 3325.
6. Vanderhoff J.W.; Dimonie V.L.; El -Aasser M.S.; Settlemyer L.A., *J. Of Appl. Polym. Sci.* 1990, 41, 1549.
7. Smith W.V.; Ewart R.H., *J. of Chemical Physics* 1948, 16-6, 592.
8. Nomura M.; Herada M.; Eguchi W.; Nagata S., *Poly. Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 1976, 24, 102.
9. Hansen F.K.; Ugelstad J., *Makromol. Chem.* 1979, 180, 2423.
10. Von Smolouchowski, M.Z., *Phys. Chem.*, 1917, 92, 129.

11. Hiemenz P.C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry 2ªEd*; J.J. Lagowski, Ed.; Marcel Dekker, Inc., New York, Cap. 12 677.
12. Piirma I., *Emulsion Polymerization*, Academic Press, New York, 1982.
13. Herrera-Ordóñez J.; Rivera O.; Maldonado-Textle H.; Ramirez J.; *J. of Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, 2005, 43, 1963.
14. Anderson C.D.; Daniels E.S.; *Rapra Review Reports* 2003, 14-3, 3.