

Semi-continuous microemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate: high polymer content and the effects of monomer addition rate on the kinetics and particle formation

Víctor M. Ovando-Medina^{1,2*}, Eduardo Mendizábal³ and René D. Peralta¹

1. Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Hermosillo # 140, Saltillo, Coahuila, 25253. 2. Dirección actual: Departamento de Ingeniería Química, COARA – Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Paseo Angel Veral S/N, Matehuala, SLP, México 78760 ovandomedina@yahoo.com.mx. 3. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería (CUCEI), Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, Boul. M. García Barragán #1451, Guadalajara, Jal, 44430.

Abstract.

Vinyl acetate (VAc) and butyl acrylate (BuA) were polymerized in microemulsion media in a semicontinuous process. A mixture of sodium dodecyl sulfate (SDS) and a non-ionic surfactant (Brij-35) 3:1 w/w was used to stabilize the microemulsions and potassium persulfate was used as initiator. Polymerizations were made at different monomer addition rates (Ra, g/min) and surfactant concentrations. Latexes with high polymer content (~ 40 % by weight), particle diameters less than 50 nm and polymer to surfactant ratios ~14.0 w/w were obtained. It was concluded that the volumetric growth of polymer particles can be controlled by Ra. Due to the monomer starved conditions in the system, homogeneous copolymer compositions were observed during the reaction. The effects of polymerization conditions on the molecular weight, particles size distributions and kinetic behavior are examined in this work.

Introducción.

En las polimerizaciones en microemulsión son necesarias grandes cantidades de surfactantes para la formación de las partículas de tamaños pequeños y para impartir estabilidad a las partículas de polímero durante la polimerización y su almacenamiento. Sin embargo, la presencia de surfactantes durante la formación de películas puede provocar sensibilidad al agua (desventaja cuando el látex es utilizado como recubrimiento protector; Xu y Gan, 2005). A la fecha, se han desarrollado diferentes estrategias para disminuir la cantidad de surfactante y aumentar el contenido de polímero: polimerizaciones en sistemas tipo Winsor I, uso de surfactantes de “alta solubilización de monómero” (incrementan la región de microemulsión), polimerización en régimen semicontinuo. La mayoría de los trabajos reportados están dirigidos a la optimización del surfactante empleado en la polimerización en microemulsión y a incrementar el contenido de polímero en el látex final. Sin embargo, existen muy pocos estudios sistemáticos para elucidar el proceso de polimerización y de nucleación de partículas en microemulsiones con alto contenido de polímero.

Parte experimental.

Se empleó agua destilada y desionizada. El SDS (>99%) fue de Fluka y los otros reactivos (pureza $\geq 99\%$) fueron adquiridos de Aldrich. VAc y BuA fueron destilados, protegidos de la luz, refrigerados y utilizados dentro de las 24 horas siguientes. SDS, Brij-35 y persulfato de potasio (KPS) como iniciador fueron utilizados como se

recibieron. Las composiciones iniciales de las mezclas utilizadas para las polimerizaciones fueron: agua (70 g), SDS (2.3 g), Brij-35 (0.76 g), VAc (1.9 g), BuA (0.34 g) y KPS (0.45 g); las cantidades de VAc y BuA agregadas en régimen semicontinuo fueron 51.0 g y 9.0 g, respectivamente. Las reacciones se realizaron en un reactor enchaquetado de vidrio de 250 mL con agitación magnética. La mezcla de surfactantes, el agua y el KPS (2% p/p respecto a la mezcla inicial de monómeros) fueron puestos en el reactor, enfriados a 0°C y desgasificados mediante vacío. Posteriormente, el sistema fue saturado con argón, calentado mediante la recirculación de agua caliente a través de la chaqueta y el monómero fue agregado al alcanzar 60°C en el reactor. La adición de la mezcla de monómeros en régimen semicontinuo comenzó a los 4.5 minutos de iniciada la reacción a diferentes velocidades de dosificación. La mezcla fue agitada y purgada con argón continuamente. La conversión fue seguida por gravimetría. Las muestras de copolímero fueron purificadas y analizadas mediante ^1H RMN. La masa molar de los copolímeros obtenidos fue determinada por cromatografía de permeación en gel.

Resultados.

El efecto de la velocidad de alimentación de VAc y BuA sobre la cinética de la copolimerización en microemulsión sembrada en régimen semicontinuo ha sido estudiado utilizando 3% en peso de la mezcla de monómeros VAc:BuA (85:15 p/p), 4% en peso de la mezcla de surfactantes (SDS:Brij-35 3:1 p/p) y 93% en peso de agua en la carga inicial. Las reacciones se realizaron con un pre-periodo de tiempo, t_{pp} , de 4.5 minutos, que es el intervalo de tiempo entre el inicio de la polimerización por lotes y el comienzo de la adición en semicontinuo de los monómeros. En la Figura 1 se muestran las conversiones instantánea (x_{inst}) y global (x_{global}) en función del tiempo relativo, $\theta = (t - t_{pp}) / (t_{feed} - t_{pp})$, t : tiempo al que fue tomada la muestra; t_{pp} : tiempo del pre-periodo; t_{feed} : tiempo total que dura la alimentación de monómero al reactor a la velocidad R_a . Se observa en esta figura que al disminuir R_a , x_{inst} se incrementa y tiende a un valor constante a un menor tiempo de polimerización. Al final de la adición las curvas de conversión instantánea y global convergen. x_{inst} (cantidad de polímero formado al tiempo t dividida entre la cantidad de monómero alimentado al tiempo t), se determina a partir del peso de polímero seco en la muestra y balances de masa simples (gravimetría). Para un proceso semicontinuo con M_{feed} , el monómero alimentado al reactor en el tiempo t está dado por $M = M_0 + (t - t_{pp}) R_a$, en donde M_0 es la cantidad en gramos de monómeros inicialmente cargados al reactor.

El diámetro promedio de partícula, D_p , en función del tiempo de reacción aumenta con R_a debido a un incremento en la velocidad de crecimiento volumétrico de las partículas, lo que implica que menos partículas son formadas. D_p varió entre 41 nm para $R_a = 0.1$ g/min y 48 nm para $R_a = 0.5$ g/min.

En la Figura 2 se muestra N_p en función del tiempo relativo, razón de monómero a surfactante y contenido de sólidos (porcentaje en peso de polímero presente en la mezcla total de reacción). N_p crece a medida que la polimerización procede hasta el final de la alimentación ($\theta = 1$) excepto para la R_a más baja en la que el número de partículas permanece prácticamente constante (contenido de sólidos ~15% en peso).

Al final del periodo de alimentación se observa un incremento muy marcado en D_p y una disminución en N_p , lo que podría implicar que ocurre coagulación de partículas. Puede verse también en esta gráfica un incremento en N_p al disminuir la velocidad de alimentación como resultado de prolongar el periodo de nucleación.

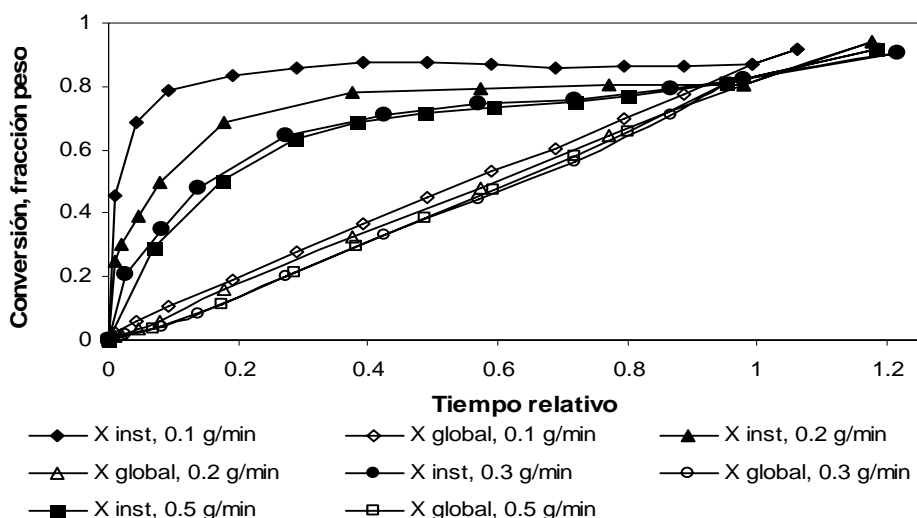


Figura 1. Evolución de la conversión global (símbolos vacíos) y de la conversión instantánea (símbolos llenos) con respecto al tiempo relativo para diferentes velocidades de alimentación en la copolimerización en microemulsión en régimen semicontinuo, utilizando en la mezcla inicial 3% en peso de la mezcla de monómeros y 4% en peso de la mezcla de surfactantes.

La Figura 3 muestra las distribuciones de masas molares (DMM) finales y se observa que presentan un pico a altos pesos moleculares, indicando que existen al menos dos poblaciones. También se observa que al aumentar la velocidad de alimentación las curvas se desplazan hacia masas molares mayores y el pico de altos pesos moleculares se hace más notorio.

Discusiones y conclusiones.

Wessling (1968) demostró que en condiciones escasas de monómero y en el estado pseudo estable, la velocidad de polimerización, R_p , guarda una relación recíproca con R_a de la forma $1/R_p = 1/K + 1/R_a$. En donde K es una constante que indica la capacidad del sistema para consumir monómero y es proporcional a N_p , \bar{n} y k_p . También demostró que cuando en el sistema existe una concentración fija de radicales en las partículas de polímero, la relación entre la R_p y la velocidad de alimentación es $R_{pss} = R_a$. Dimitratos y cols. (1990) extendieron el desarrollo teórico de Wessling para aplicarlo a sistemas de copolimerización, ellos obtuvieron expresiones análogas a la que obtuvo Wessling $1/R_{pi_{ss}} = 1/K_i + c_i/R_{a_i}$. En donde c_i y K_i son coeficientes constantes para el monómero i y demostraron que teóricamente c_i debe ser 1. También, encontraron que para la copolimerización en emulsión de VAc y BuA se cumple que $c_{VAc} = 1.0464$, $c_{BuA} = 1.0057$ y $K_{VAc} = 0.03068$ mol/min y $K_{BuA} = 0.1082$ mol/min. En este trabajo, hemos calculado que las velocidades de polimerización individuales siguen un comportamiento recíproco que se ajusta a las ecuaciones de Dimitratos y cols., con valores de $c_{VAc} = 0.985$ y $c_{BuA} = 1.0$ y $K_{VAc} = 0.022$ mol/min y $K_{BuA} = 0.274$ mol/min, los cuales son bastante parecidos a los reportados por estos investigadores. Como puede verse, el valor de K para VAc es parecido al que reportan Dimitratos y cols., mientras que el valor hallado para BuA en este trabajo es mayor. Bataille y cols. (1978) aplicaron la técnica de ME_{feed} (polimerización en semicontinuo con alimentación de monómero emulsificado) a la polimerización en emulsión de VAc hallando que la relación recíproca desarrollada por Wessling es aplicable en este sistema. Mientras que Moritz (1986) reportó que la relación $R_p = R_a$ es aplicable en el proceso M_{feed} en la polimerización en semicontinuo en emulsión de VAc utilizando alcohol polivinílico

(PVOH) como surfactante, lo que sugiere que, bajo condiciones específicas, ambas condiciones son prácticamente válidas. En principio, existen ciertas similitudes entre un proceso de polimerización por lotes y uno en semi-continuo: al inicio de la polimerización están presentes las mismas cantidades de surfactante, agua e iniciador en el reactor. Sin embargo, en el proceso semicontinuo, sólo una parte muy pequeña del monómero total está presente inicialmente. Como se ha discutido previamente, a mayor velocidad de alimentación, más alta es la velocidad de polimerización. Así, sería de esperarse que ocurran mayores diferencias a medida que la reacción avanza. Las partículas de polímero formadas utilizando R_a altas deben crecer más rápidamente que las formadas utilizando una velocidad de alimentación más baja. El surfactante se tiene que difundir más rápido desde las micelas no iniciadas que contienen monómero cuando se utilizan altas velocidades de alimentación que cuando se utilizan velocidades de alimentación más bajas. Una vez que todo el surfactante se ha difundido hacia las partículas en crecimiento, la nucleación de partículas cesa. En el caso de utilizar velocidades de alimentación bajas, R_p es forzada a disminuir y el tiempo requerido para la desaparición de las micelas es mayor. Puesto que el periodo de formación de partículas es forzado a extenderse durante buena parte de la reacción en un proceso en semicontinuo (comparado con uno por lotes), las partículas formadas al inicio de la polimerización crecen en mayor medida que las formadas después. Cuando las partículas en crecimiento, N_1 , son más que las que se encuentran inactivas (partículas que han sufrido alguna forma de terminación), N_0 , ocurre un fenómeno llamado ampliación estocástica, la cual es característica de los sistemas que se comportan de acuerdo con la cinética cero-uno (Sajjadi, 2001). Las partículas activas permanecen en crecimiento por un largo periodo de tiempo, de manera que sus tamaños son mayores que las que permanecen inactivas.

En la polimerización en microemulsión existe muy poca terminación bi-molecular debido al efecto de compartimentalización por lo que R_p es alta y la transferencia de cadena al monómero es el mecanismo de terminación de cadenas dominante en la mayoría de las polimerizaciones aceite en agua (o/w). En el proceso de transferencia de cadena al monómero, la cantidad de radicales no cambiará, pero, ya que la concentración de monómero es siempre muy baja, los radicales podrían terminar por la entrada de otro radical a la partícula, lo cual disminuirá la cantidad de radicales en el sistema. Las distribuciones de pesos moleculares se desplazan hacia pesos moleculares altos y el M_w se incrementa a medida que se incrementa la velocidad de alimentación. El comportamiento en el peso molecular aquí reportado, también ha sido observado por otros autores para polimerizaciones en microemulsión y en emulsión (Plessis y cols., 2001; Xue y cols., 2005; Al-Bagoury y Yaacoub, 2003). Cuando la velocidad de alimentación de monómeros se incrementa, la concentración de monómeros en las partículas también se incrementa y, puesto que la velocidad de polimerización es directamente proporcional a la concentración de monómero en las partículas, la velocidad de polimerización también se incrementa. Esto implica que las cadenas en propagación agregan más unidades monoméricas a su estructura antes de sufrir alguna reacción de terminación, lo que incrementa el peso molecular. Por otro lado, las DMM de los látices finales presentan una población de pesos moleculares elevados; estos pesos moleculares podrían estar relacionados con reacciones de transferencia de cadena al polímero. Britton y cols. (2001) realizaron estudios sobre el grado de ramificación en la copolimerización en semicontinuo de VAc y BuA. Estos autores encontraron que existe un efecto sinérgico en el grado de ramificación, en el que la presencia de pequeñas cantidades de un monómero con respecto al otro conduce a un incremento desproporcionado en el grado de ramificación. Esto es una consecuencia de la eficacia

de las cadenas con extremo reactivo de VAc en la sustracción de átomos de H de los carbonos terciarios en los enlaces C—H en los eslabones de BuA en una cadena de copolímero. Además, demostraron que las cadenas de extremo reactivo tipo VAc sustraen átomos de hidrógeno de las unidades repetitivas de BuA por alrededor de 7 a 8 veces más rápidamente que de las unidades repetitivas de VAc, y además, que los radicales con extremo reactivo VAc son alrededor de 3 a 4 veces más efectivos en la sustracción de átomos de hidrógeno de unidades repetitivas de BuA que los radicales con extremo reactivo BuA.

Referencias.

1. Xu X, Gan LM. *Current Opinion in Colloid and Interface Sci.* 2005, 10:239.
2. Sajjadi S. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2001, 39:3940.
3. Plessis C, Arzamendi G, Leiza JR, Schoonbrood HAS, Charmot D, Asua JM. *Macromolecules* 2001, 34:5147.
4. Xue Y, Jiang W, Zhao Y, Yang W, Fu S, Vormerg L. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure and Appl. Chem.* 2005, 42:1147.
5. Al-Bagoury M, Yaacoub E. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 90:2091.
6. Wessling RA. *J. Appl. Polym. Sci.* 1968, 12:309.
7. Dimitratos J, El-Aasser MS, Georgakis C, Klein A. *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, 40:1005.
8. Bataille P, Van BT, Pham QB. *J. Appl. Polym. Sci.* 1978, 22:3145.
9. Moritz HU. In Steric stabilized emulsion polymerization of vinyl acetate: influence of Process conditions on kinetics and product properties. Reichert KH and Geisler W. Eds. *Polym. React. Eng. Huttigand Wepf. Heidelberg, Berlin*, 1986, p.101-124.
10. Britton D, Heatley F, Lovell PA. *Macromolecules* 2001, 34:817.

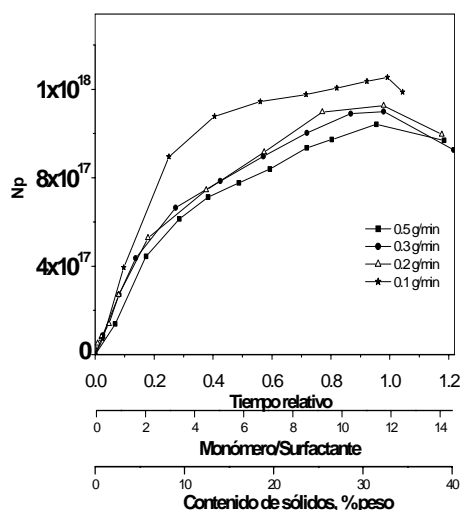


Figura 2. N_p en función del tiempo relativo, razón de monómero a surfactante y contenido de sólidos a diferentes velocidades de limentación.

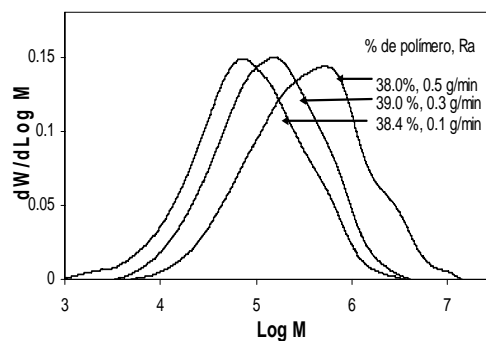


Figura 3. DMM de los copolímeros finales obtenidos en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo usando 4% en peso de surfactantes, 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial a diferentes velocidades de alimentación