

Efecto del Tiempo de Adición del SDS Sobre la Formación de Polímero Vía Emulsión Durante la Polimerización en Minisuspensión de Estireno

Ramírez Contreras JC, Herrera Ordóñez J

Departamento de procesos de polimerización. Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). Blvd. Ing. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Saltillo, Coahuila, 25253, México.

E-mail: jramirez@ciqa.mx

1. Resumen

Se estudió la polimerización en minisuspensión de estireno a 70°C utilizando AIBN como iniciador y la mezcla PVA-SDS como estabilizador, enfocándose al comportamiento cinético del proceso después de la adición del SDS. En dicha investigación se confirmó que la adición de SDS al sistema de reacción inicialmente estabilizado con PVA, incrementa muy marcadamente la estabilidad coloidal de las partículas de polímero debido a la asociación formada entre las moléculas de PVA y SDS. Asimismo, se encontró que cuanto más temprana es la adición del SDS a la polimerización, mayores fueron la velocidad de polimerización, peso molecular promedio y viscosidad final del látex. Dichos comportamientos se explican en términos de la estabilidad coloidal de partículas formadas vía emulsión durante la polimerización en minisuspensión con base en diversos aspectos cinéticos obtenidos como la evolución de peso molecular y distribución de tamaño de partícula.

2. Introducción

La polimerización en suspensión es un proceso que se caracteriza por utilizar monómeros ligeramente solubles en agua, pequeña cantidad de estabilizador, alta velocidad de agitación y obtener tamaños de partícula del orden de 10^1 - 10^3 μm las cuales sedimentan [1]. En contraste, en la polimerización en minisuspensión es posible obtener partículas coloidalmente estables con tamaños del orden de cientos de nanómetros y utilizar velocidades suaves de agitación durante la polimerización [2]. Una de las principales diferencias entre ambos procesos es el momento en el cual el monómero es emulsificado. En suspensión, el monómero es emulsificado por medio de impulsores convencionales durante la polimerización mientras que en minisuspensión, la emulsificación se lleva a cabo antes de iniciar la polimerización mediante el uso de un agitador de alta velocidad (ejemplo: biomixer a 10,000 rpm). Otro aspecto importante de la polimerización

en minisuspensión es el uso de un estabilizador capaz de mantener a las partículas coloidalmente estables. Dicho comportamiento se puede obtener al utilizar la mezcla poli(alcohol) vinílico-dodecil sulfato de sodio (PVA-SDS) como estabilizador. En esta investigación se proporcionan evidencias de que el SDS contribuye en la estabilización de las partículas formadas vía emulsión durante la polimerización en minisuspensión de estireno. Esto debido a la asociación que existe entre las moléculas de PVA y SDS la cual origina un sistema de estabilización electroestérico.

3. Condiciones experimentales

El estireno fue destilado y almacenado en refrigeración protegido de la luz. El iniciador 2-2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), los estabilizadores PVA y SDS además de la hidroquinona y el tetrahidrofurano grado HPLC, se utilizaron tal y como se recibieron. El agua fue destilada y posteriormente des-ionizada. Dos tipos de polimerizaciones en minisuspensión se llevaron a cabo en atmósfera inerte (N_2), una utilizando solamente PVA y otra en la cual, además de usar PVA se adicionó una solución acuosa de SDS a un tiempo dado de reacción. El monómero fue emulsionado a 10,000 rpm utilizando el Biomixer. Las polimerizaciones se realizaron a 70°C en un reactor de vidrio enchaquetado de 1L utilizando un agitador del tipo doble propela a 200 rpm de agitación. La conversión de monómero se obtuvo por gravimetría. Para determinar la distribución de peso molecular se utilizó un HPLC equipado con un detector de índice de refracción. El tamaño de partícula se determinó por dispersión de luz a 25°C. La medición de viscosidad se realizó en el reómetro utilizando la geometría doble gap a 25°C. Las formulaciones fueron las siguientes: 87g de estireno, 3.52g de agua, 2.61g de AIBN y 8.4g de PVA mientras que, la solución de SDS se preparó con 5.4g de SDS y 30g de agua.

4. Resultados y discusión

De acuerdo a lo encontrado al estudiar el efecto del tiempo de adición del SDS (t_{SDS} = 0, 22 y 42 min) sobre la evolución de conversión de monómero con respecto al tiempo, fue claro que cuanto más temprana era la adición del SDS más rápido incrementaba la conversión de monómero (R_p) y mayor era el peso molecular promedio en peso (M_w). Es ampliamente conocido que una cantidad significativa de partículas de polímero es formada vía emulsión durante la polimerización en suspensión de estireno al utilizar PVA como estabilizador y AIBN

como iniciador [3]. Estas partículas de emulsión se pueden formar a partir de una pequeña fracción de AIBN disuelta en la fase acuosa. Por lo tanto, el hecho de que la R_p y M_w incrementaran con la adición de la solución acuosa de SDS se puede atribuir a que durante la polimerización en minisuspensión también se presentó la formación de partículas vía emulsión. Dicho planteamiento se confirmó al seguir la evolución de la distribución de peso molecular conforme avanzó la conversión, donde de acuerdo a lo encontrado, se tuvo un pico principal en la región de bajos pesos moleculares el cual correspondió a valores típicos de polímeros en suspensión y un hombro en la región de altos pesos moleculares típico de polímeros formados vía emulsión. Asimismo, la R_p no incrementó inmediatamente después de la adición de SDS, lo que sugirió que las partículas de polímero en emulsión se formaron por el mecanismo de nucleación homogénea-coagulativa el cual se presenta cuando la concentración de tensoactivo se encuentra por debajo de la concentración micelar crítica (CMC).

Por otra parte, de acuerdo a lo encontrado al graficar las distribuciones finales de los pesos moleculares, fue evidente que el hombro atribuido al polímero formado vía emulsión fue más marcado cuando el valor de t_{SDS} disminuyó. Cuando no se adicionó SDS (corrida de referencia), el PVA por si solo no mantuvo coloidalmente estables a las partículas de polímero formadas vía emulsión por lo que tendieron a coagular entre ellas o con las partículas formadas por la ruta de minisuspensión. Dicho escenario no favoreció la formación de cadenas de polímero de alto peso molecular ya que el crecimiento se detuvo por terminación bimolecular entre los radicales que se encuentran en el interior de las partículas que experimentaron los eventos de coagulación, proceso llamado “terminación coagulativa”[4]. Conforme el SDS fue adicionado a menor tiempo, mayores fueron la propiedad estabilizadora de la asociación PVA-SDS y el polímero formado vía emulsión. Esto último debido a que la asociación PVA-SDS disminuyó los eventos de coagulación dando origen a que las cadenas en crecimiento sobrevivieran por mayor tiempo y se obtuvieran mayores M_w 's los cuales se manifestaron con hombros muy marcados en las distribuciones de pesos moleculares (MWD's).

Por otro lado, estudiar el efecto de t_{SDS} sobre la evolución del diámetro de partícula promedio en volumen (D_v), dio a conocer que en todos los casos D_v tendió a disminuir lo cual se pudo atribuir a la formación de pequeñas partículas formadas vía emulsión. En el caso donde el SDS no fue

utilizado, D_v incrementó considerablemente mientras que cuando el SDS fue usado D_v tendió a ser constante. La estabilidad coloidal del sistema también fue evidente en la distribución de tamaño de partícula obtenida por dispersión de luz. Al respecto, se encontró que en ausencia de SDS dicho valor era mucho mayor (1-20 μm) que al utilizarlo (0.1-1 μm). Otra evidencia adicional de la formación de partículas vía emulsión fue obtenida de las mediciones de viscosidad de los látices finales. En dicho estudio se logró observar que cuanto más temprana era la adición de SDS a la polimerización mayor viscosidad presentaba el látex. Este efecto se podría atribuir a la presencia de un mayor número de partículas formadas vía emulsión a bajos valores de t_{SDS} , lo que implicó tener fuertes interacciones a consecuencia de la capa electroestérica adsorbida en ellas.

5. Conclusiones

Se encontró que la adición de SDS ocasiona un incremento en la R_p y M_w y que cuanto más temprana es la adición más marcados son estos comportamientos. Ambos efectos se atribuyeron a la estabilización de las partículas obtenidas vía emulsión presumiblemente formadas por el mecanismo de nucleación homogénea coagulativa durante el proceso de polimerización. A medida que el valor de t_{SDS} fue menor, la estabilidad coloidal proporcionada por la mezcla PVA-SDS fue mayor lo que redujo los eventos de terminación coagulativa permitiendo la formación de más polímero formado vía emulsión, el cual se manifestó con un marcado hombro en MWD's así como mayores M_w 's, R_p 's y viscosidades finales.

6. Referencias

- [1] Yuan HG, Kalfas G, Ray WH. JMS-Rev Macromol Chem Phys 1991;C31(2ε3):215-299.
- [2] Ramirez JC, Herrera-Ordóñez J, Gonzalez VA. Polymer 2006;47:3336-3343.
- [3] Almog Y, Levy M. J Polym Sci Polym Chem 1981;19:115-126.
- [4] Herrera-Ordóñez J, Rivera O, Maldonado-Textle H, Ramirez JC. J Polym Sci Polym Chem 2005;43:1963-1972.