

DESARROLLO DE LÁTICES DE POLIESTIRENO CON ALTO CONTENIDO DE SÓLIDOS MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN MINI-SUSPENSIÓN UTILIZANDO UNA MEZCLA PVA-SDS COMO ESTABILIZANTE

Jorge Carlos Ramírez Contreras^(1,2), Jorge Herrera Ordóñez⁽¹⁾, Enrique Jiménez Regalado⁽¹⁾, Virgilio A. González González⁽²⁾

⁽¹⁾Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Ing. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Saltillo, Coahuila, 25100, México. E-mail: jramirez@ciqa.mx. ⁽²⁾Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Pedro de Alva S./N., 076 Suc. "F", San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

Introducción

En la actualidad, la polimerización en emulsión es el proceso mediante el cual es posible obtener productos con alto contenido de polímero de manera dispersa ($\geq 45\%$ en peso). Para esto, se requieren tiempos muy prolongados de polimerización y generalmente, se llevan a cabo varias etapas. El tiempo de reacción se puede disminuir mediante el uso de un iniciador soluble en la fase orgánica, lo que implica tener una polimerización en suspensión. Esto da como resultado obtener un menor número de partículas de mayor tamaño (que las obtenidas generalmente por emulsión), pero que sin embargo pueden tender a sedimentar.

Convencionalmente, las partículas obtenidas mediante polimerización en suspensión tienen diámetros de micras hasta milímetros[1,2]. Lo que se pretende con este estudio es obtener por un lado, partículas mucho más pequeñas (de tamaño nanométrico) producto de la pre-agitación de la mezcla con un ultraturrax y que puedan permanecer estables coloidalmente en la fase dispersa mediante el uso de una mezcla de estabilizantes. Por otro lado, se desean obtener productos finales con un contenido de polímero por arriba del 45% de sólidos.

Parte Experimental

Las reacciones de polimerización en suspensión por lotes de estireno (St) se llevaron a cabo de manera convencional a 70°C en un reactor de 1L sin mamparas con un agitador de doble propela. Se utilizó 2-2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador, polialcohol vinílico (PVA) de peso molecular promedio de 85,000 a 146,000 g/mol y dodecilsulfato de sodio (SDS) como tensoactivos y agua desionizada como medio dispersante. La conversión se determinó en forma gravimétrica y el diámetro de partícula, en un dispersor de luz en donde el valor se modificó mediante un factor de conversión propuesto por Brooks[3].

Resultados y Discusión

Lo primero que se hizo fue estudiar el efecto de la concentración de iniciador a un contenido de sólidos del 25%, utilizando PVA como tensoactivo. La siguiente etapa fue estudiar al mismo contenido de sólidos el efecto de la adición extra de PVA. Posteriormente, se estudió el efecto de la concentración de monómero (del 5 al 20% peso) manteniendo constante la relación PVA/SDS. Por último, se estudió el efecto de la

concentración PVA-SDS al 53% de sólidos manteniendo constante la relación PVA/SDS.

En la Figura 1 se puede observar como al incrementar la concentración de iniciador, la velocidad de polimerización, R_p , aumentó, como se esperaba. Asimismo, cabe mencionar que debido a la poca cantidad de surfactante utilizada (1g/L de agua), fue imposible mantener a las partículas de polímero coloidalmente estables en la fase continua (agua) ocurriendo coagulación masiva (flóculos macroscópicos).

Debido a lo anterior, el siguiente paso fue polimerizar adicionando PVA extra en tres diferentes concentraciones (0.95, 3.2 y 5.3g/L de agua) a una concentración de AIBN de 30g/L de St (mayor R_p) para estudiar su efecto.

De dicho estudio se encontró que adicionar PVA extra no da origen a la formación de nuevas partículas y más bien este se adsorbe a las partículas ya formada, sin embargo, esto no evitó que la coagulación masiva de las partículas nuevamente se presentara. De esto se puede concluir que el PVA a las concentraciones estudiadas y condiciones dadas, no puede estabilizar por sí solo a las partículas formadas.

Para disminuir los problemas de coagulación se utilizó una mezcla SDS-PVA, para la cual se ha reportado que incrementa la estabilidad de emulsiones[4]. En este caso, se preparó una preemulsión (formada por agua, PVA, St y AIBN) sometida a una agitación vigorosa (uso de ultraturrax, 10,000 rpm) para posteriormente, adicionarle SDS e iniciar la polimerización. La hipótesis es que una vez adsorbido el PVA en las gotas de St, el SDS forme asociaciones con el PVA originándose una barrera electroestérica alrededor de la gota y sirva como agente repulsivo al formarse las partículas disminuyendo la coagulación.

Para evaluar la efectividad de la mezcla SDS-PVA para estabilizar a las partículas, se realizaron corridas con diferente concentración inicial de monómero y relación en peso de SDS-PVA constante de 0.5 y se compararon contra una corrida de referencia que no se utilizó SDS, solamente PVA.

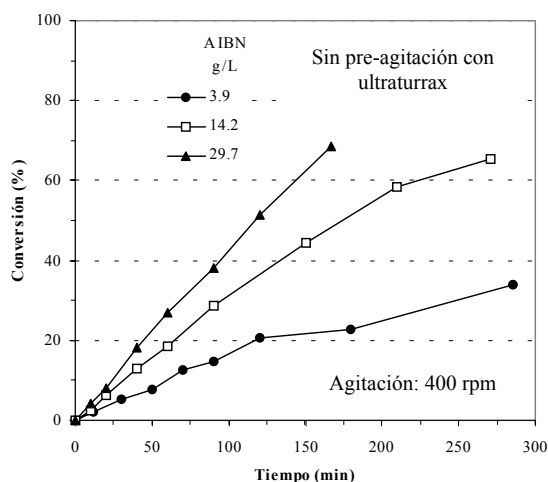


Figura 1.- Curva de Conversión vs tiempo para la polimerización en suspensión al 25% de sólidos a 70°C, utilizando una concentración inicial de PVA de 1g/L agua y diferente concentración de iniciador.

En la Figura 2 se puede observar que, cuando se utilizó la mezcla SDS-PVA, incrementaron tanto la velocidad de polimerización como la conversión final de St además del Np. Nótese también que en la que no se utilizó SDS se obtiene el menor Np. Es importante resaltar que por primera vez fue posible obtener productos coloidalmente estables libres de flóculos y más aún a diferente concentración de St, lo que confirma que en efecto la mezcla SDS-PVA estabiliza mejor que el PVA solo.

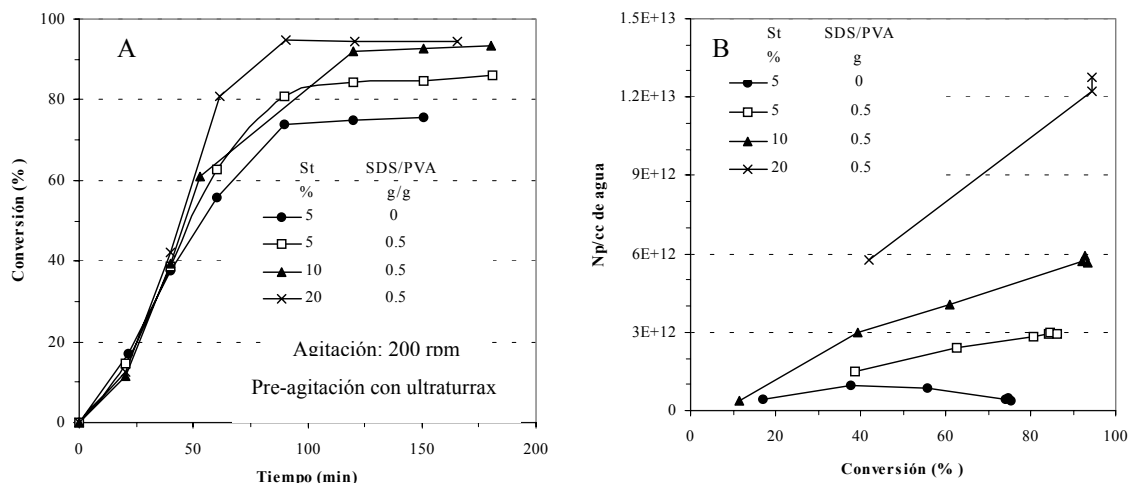


Figura 2.- A) Curva de conversión vs tiempo y, B) sus respectivas evoluciones del número de partículas vs tiempo (símbolo) para las polimerizaciones en suspensión a 70°C, incrementando la concentración de monómero (del 5 al 20% peso) y manteniendo la relación en peso St/PVA de 0.95.

Una vez encontrado lo anterior, se decidió hacer una prueba exploratoria utilizando la misma cantidad en peso de PVA y SDS utilizada al 20% de sólidos, pero ahora utilizando una mayor cantidad de St (53% peso). En este caso, se encontró que la cantidad de surfactante empleada no fue la adecuada para estabilizar a las partículas ya que se presentó coagulación masiva al 80% de conversión. Debido a esto, se tomó la decisión de estudiar el efecto de la concentración PVA-SDS sobre la conversión, evolución del Np y estabilidad coloidal de las mismas.

En la Figura 3 se presenta el efecto de la concentración de tensoactivos PVA-SDS sobre la evolución de la conversión y el Np, al 53% de sólidos. Se puede apreciar como al incrementar la concentración de tensoactivos, la velocidad de polimerización y la conversión final aumentan. También se puede observar como al ser mayor la concentración de PVA-SDS, el Np es menor durante la evolución de la conversión siendo más marcado este efecto, del 10 al 40% de conversión. Dicho comportamiento se debe a que al ser mayor la cantidad de surfactante utilizada, la viscosidad de la mezcla también incrementa ocasionando que en la preemulsión, el esfuerzo de corte originado por la agitación disminuya y por consiguiente, sea menor el número de gotas formadas donde se lleve a cabo la polimerización.

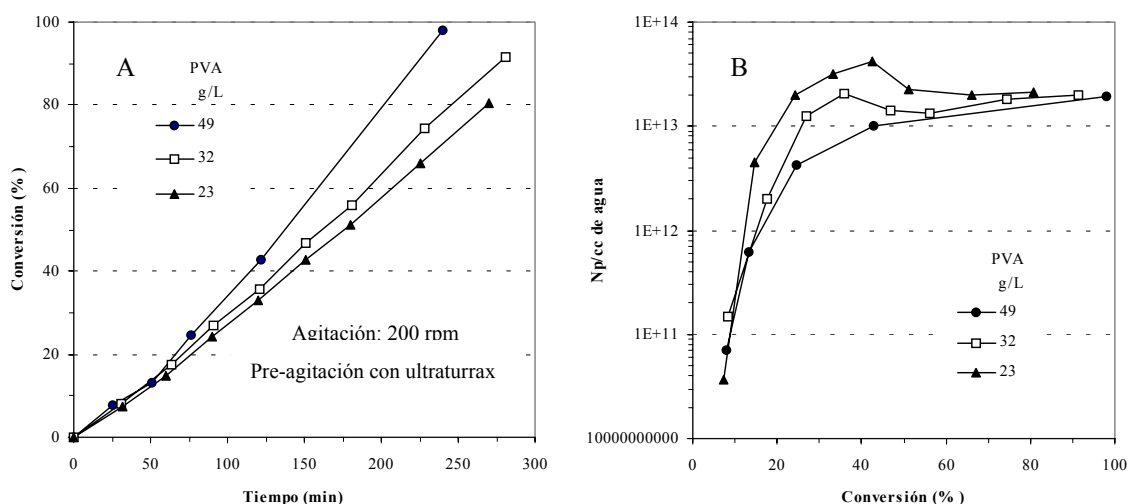


Figura 3.- A) Curva de conversión vs tiempo y, B) sus respectivas evoluciones del número de partículas vs tiempo (símbolo) para las polimerizaciones en suspensión a 70°C, a una concentración de St del 53% peso y manteniendo la relación en peso SDS/PVA de 0.55.

Asimismo, se puede observar como al utilizar mayor cantidad de PVA-SDS, ocasionó que el Np de ambas polimerizaciones disminuya ligeramente al 40% de conversión como consecuencia de la coagulación limitada. Es importante señalar que al polimerizar con una cantidad de PVA de 23g/L agua y su respectiva cantidad de SDS, ocurrió coagulación masiva. Sin embargo, al incrementar la cantidad de PVA a 32g/L agua se logró obtener un producto coloidalmente estable con un contenido de sólidos final del 48.5% aunque con cierta viscosidad. Por último, la cantidad de PVA de 49g/L agua ocasionó que durante la polimerización, la viscosidad fuera muy alta (aspecto pastoso).

Conclusiones y Trabajo Futuro

La combinación de los tensoactivos PVA-SDS desempeña un papel muy importante en la estabilidad coloidal de las partículas durante y al final de la polimerización. Asimismo, existe una concentración óptima de PVA-SDS para obtener un producto final con un contenido de sólidos alto. De acuerdo a lo encontrado, es importante enfocarse en las pruebas futuras en disminuir la viscosidad final de la suspensión utilizando PVA de menores pesos moleculares y manipulando la distribución de tamaño de partícula.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CIQA el apoyo económico (Proyecto F80357) para la realización de esta investigación.

Referencias

- 1.- H.G. Yuan, G. Kalfas and W.H. Ray, *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C31(2&3)**, 215 (1991).
- 2.- G. Odian, *"Principles of Polymerization"*, John Wiley & Sons, Inc., New York (2004).
- 3.- S. Sajjadi, B.W. Brooks, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **38**, 528 (2000)
- 4.- J. Philip, G. Gnanaprakash, T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram and B. Raj, *Macromolecules*, **36**, 9230 (2003).