Regresa al Indice

CINETICA DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSION DE ESTIRENO: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE MONÓMERO EN EL PESO MOLECULAR

JORGE HERRERA ORDOÑEZ, OSCAR RIVERA, HORTENSIA MALDONADO-TEXTLE, JORGE C. RAMÍREZ
Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coahuila, c.p. 25100, MÉXICO; email: jordonez@ciqa.mx

INTRODUCCION

El peso molecular (*MW*) y la distribución de pesos moleculares (*MWD*) son características importantes que determinan las propiedades mecánicas de los polímeros. Además debido a que *MW* y *MWD* contienen la historia de los eventos que controlaron la formación de polímero durante la polimerización, estas características del polímero pueden ser muy útiles para el estudio de la cinética del proceso, de la cual existen algunos aspectos que aún no son del todo claros [1], particularmente con respecto al mecanismo de nucleación.

Existen muchos trabajos en la literatura para calcular MWD en polimerización en emulsión (ver por ej. Ref. [2] y referencias citadas ahí). Sin embargo, existen pocos trabajos en los que la cinética de este proceso se haya discutido con base en datos experimentales de *MW* y/o *MWD*.

Se ha reportado [3,4] que *MW* alcanza un máximo en la polimerización en emulsión de estireno a bajos concentraciones iniciales de monómero (M_0), utilizando dodecil sulfato de sodio como tensoactivo (SDS) y persulfato de potasio (KPS) como iniciador. Dicho máximo coincide con el máximo observado en la rapidez de polimerización (Rp). En contraste, para valores moderados de M_0 (contenido de solidos final ~30%), se ha reportado que MW aumenta al comienzo de la polimerización hasta alcanzar un valor aproximadamente constante o que se incrementa más lentamente [5-7]. No esta claro el origen de estas diferencias en el comportamiento de *MW*.

En el presente trabajo se estudia experimentalmente la polimerización en emulsión de estireno utilizando valores de M0 que cubren el intervalo desde bajo hasta alto contenido de polímero (~50%). Los autores discuten posibles explicaciones del efecto de M_0 en la evolución de *MW* y *MWD*, incluyendo algunas hipótesis planteadas en la literatura.

EXPERIMENTACION

Materiales: estireno (Aldrich) destilado a vacío, agua desionizada, SDS (≥99.0%, Fluka), KPS (Aldrich), nitrógeno (>99.999%, Infra) y THF (grado HPLC, Aldrich).

Equipo: todas las polimerizaciones en forma "Batch", en un reactor enchaquetado de 1 litro de capacidad, cilindrico (diámetro interno: 10 cm), de vidrio y de fondo hemiesférico, provisto de válvula de muestreo y de cuatro mamparas localizadas a 90º. Se utilizó un agitador de PTFE tipo paleta media luna (Aldrich) colocado a 1 cm del fondo del reactor. La temperatura del reactor fue controlada mediante un baño recirculador. El tamaño de partícula se determinó mediante dispersión de luz dinámica con un equipo Malvern 4700. Las muestras de reacción se secaron en frío en un equipo Labconco Freeze Fry system/Freezone 6. Las determinaciones de *MW* y *MWD* se realizaron en un GPC Hewlett-Packard (HPLC series 1100) equipado con detectores UV e índice de refracción y columnas 10^3, 10^5, y 10^6Å.

Procedimiento: las polimerizaciones se efectuaron de manera convencional a 50 ºC y 400 rpm. Se tomaron muestras de reacción periódicamente para determinar la conversión mediante análisis gravimétrico y tamaño de partícula. A partir de estos datos se calcula el número de partículas (*N*) [6]. Para algunas de las muestras se determinó *MWD* utilizando THF como eluyente a un flujo de 0.6 ml/min. La curva de calibración se obtuvo utilizando 10 estandares de poliestireno en el intervalo de 1.62×10^2 a $1.14\times x10^7$.

Regresa al Indice

RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1, se muestra el efecto de la M_0 en la evolución de la conversión expresada en gramos de polímero producido por unidad de volumen de agua. Como puede observarse en esta figura, la cantidad de polímero formado a bajas conversiones es muy similar para todas las corridas indicando que la reproducibilidad es razonable.

En las figuras 2a y 2b se muestra la evolución de la *Rp* y *N*, respectivamente. Nótese que la figura 2b es una grafica en cascada en la que el origen del eje vertical esta desplazado para cada curva con la finalidad de evitar que los datos se traslapen. Se puede observar en estas gráficas que tanto *Rp* como *N* (de manera menos evidente) muestran un cambio repentino a aproximadamente 10-22 min de reacción que corresponde a conversiones de monómero de 5 a 20%. Se ha reportado, para el sistema en estudio, que el intervalo III comienza al 36-42% de conversión, por lo que el decremento de Rp no puede atribuirse a la disminución de la concentración de monómero en las partículas (C_{Mp}) sino a que ocurre coagulación limitada, como lo sugiere la disminución de *N*.

En la figura 3 se muestra la evolución del *MW* en número (*MWn*). Como puede observarse, y en congruencia con los datos experimentales de Chaterjee et al. [3], tanto *MWn* como *Rp* (figura 2a) exhiben un máximo a aproximadamente el mismo tiempo.

El *MWn* instantáneo (MWn_{inst}) puede ser evaluado aproximadamente por:

$$MWn_{inst} = \frac{K_p C_{Mp}}{\rho + K_{tr} C_{Mp}} \left(MW_M \right) \qquad (1)$$

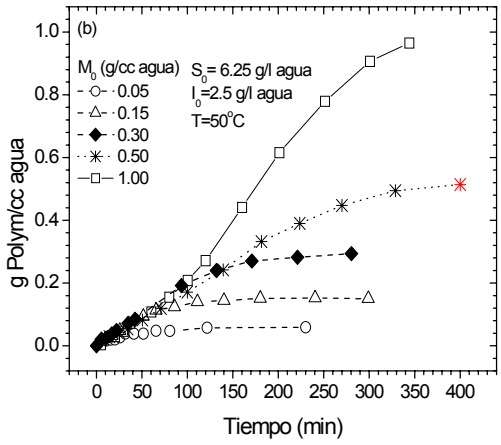

Figura 1. Efecto de la concentración inicial de monómero en la conversión

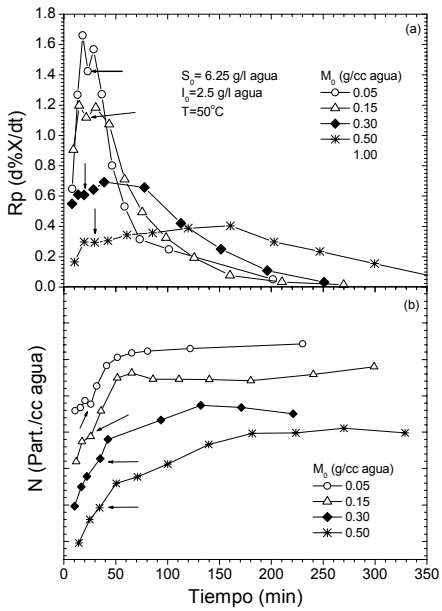

Figura 2. Efecto de M_0 en la evolución de (a) la Rapidez de polimerización y (b) número de partículas.

donde K_p, K_{tr} y ρ son los coeficientes cinéticos de propagación, transferencia de cadena al monómero y captura de radicales por partícula, respectivamente. MW_M es el peso molecular del monómero.

De acuerdo con la ec. 1, si $\rho << K_{tr} C_{Mp}$, entonces MWn_{inst} deber ser constante e igual a K_p/K_{tr}. Durante la mayor parte de la polimerización K_p y K_{tr} se mantienen constantes; por lo tanto, antes de que ocurra el efecto gel, MWn_{inst} esta determinado por las variaciones de ρ y C_{Mp}, por lo que nos enfocaremos en la evolución de estos parámetros.

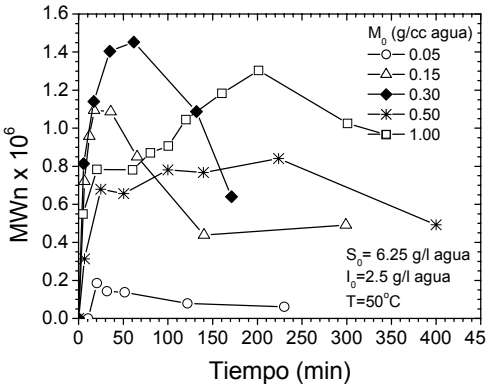

Figura 3. Efecto de la concn. Inicial de monómero (M_0) en la evolución del peso molecular promedio en número.

Es bien conocido que, de acuerdo a la ec. de Morton, la C_{Mp} depende de fuertemente de r para tamaños pequeños de partícula, lo cual podría explicar, en cierto grado, el incremento inicial del peso molecular para los casos en que $\rho \sim K_{tr}C_{Mp}$.

Este incremento de *MW* se ha atribuido [5] al incremento de *N* durante la etapa de nucleación, debido a que cuanto más partículas estén presentes, ρ disminuye. Sin embargo, esta explicación no es correcta porque no se tomó en cuenta la disminución en la concentración de micelas [*m*]. Como se explica en un artículo previo de uno de los autores [8], existe competencia entre micelas y partículas para capturar radicales. Al comienzo las micellas capturan la mayoría de los radicales porque [*m*]>>*N*. Conforme las micelas van desapareciendo la entrada de radicales en partículas es cada vez más favorecida. Por esta razón, ρ se incrementa al comienzo de la etapa de nucleación no obstante que *N* también se incrementa; por lo tanto, el incremento inicial de *MWn* no puede atribuirse a la evolución de ρ.

Otra posibilidad es que la coagulación limitada este originando un cambio aparente en ρ debido a que este evento da lugar a reacciones de terminación bimolecular entre los radicales contenidos en las partículas involucradas. De acuerdo con cálculos [9] basados en teoría DLVO, cuanto más pequeñas son las partículas mayor es su tendencia a coagular, sobre todo con partículas relativamente más grandes (heterocoagulación). Esto implica que al incrementar el tamaño de las partículas, la tasa a la cual coagulan las partículas podría disminuir originando el incremento de *MWn*. Cuanto mayor sea M_0, la duración del intervalo II y, por lo tanto *MWn*, son mayores. Esto podría explicar porque

Para M_0=0.05, 0.15 y 0.30 g/cc agua, el valor máximo de *MWn* se incrementa en este orden (ver figura 3). Para M_0=0.50 y 1.0 g/cc agua, *MWn* también se incrementa durante los intervalos I y II; sin embargo, no es claro porque *MWn* es menor al comienzo de la polimerización en estos casos comparado con las corridas para M_0=0.15 y 0.30.

Si esta ocurriendo coagulación limitada de manera significativa en las polimerizaciones, esto implica que dicha coagulación se debería de acentuar si se incrementa la velocidad de agitación. Para probar esta hipótesis se repitió la corrida en la que se utiliza el menor valor de M_0 pero sometiendo la mezcla de reacción a una velocidad de agitación de 200 rpm en lugar de 400 rpm. Los resultados se muestran en la figura 4. Como puede observarse, tanto *MWn* com la *Rp* son menores a 400 rpm que a 200 rpm, lo que confirma que, en efecto la hidrodinámica del reactor y la "terminación coagulativa" tienen una influencia muy significativa en la evolución de *MWn*.

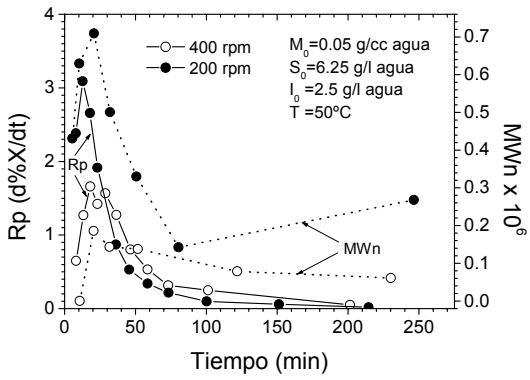

Figura 4. Efecto de la velocidad de agitación en la evolución de la rapidez de polimerización (*Rp*) y del peso molecular promedio en número (*MWn*)

Otro aspecto a considerar y que no es tomado en cuenta por la ec. 1, es el hecho de que en los primeros momentos de la

polimerización, la longitud de cadena esta limitada por el tamaño de las partículas [10].
Hasta aquí se ha discutido el incremento de *MWn* en los intervalos I y II; a continuación se discute el comportamiento de *MWn* durante el intervalo III. Durante esta etapa C_{Mp} disminuye por lo que de acuerdo a la ec.3, MWn_{inst} debería disminuir en mayor o menor grado dependiendo de los valores relativos de ρ y $K_{tr}C_{Mp}$. Si $\rho << K_{tr}C_{Mp}$, entonces MWn_{inst} es constante durante la mayor parte de este intervalo e igual a K_p/K_{tr}. Si ρ es comparable a $K_{tr}C_{Mp}$, entonces MWn_{inst} disminuye de la misma manera que Rp lo hace. Esto explica porque en algunos casos MWn disminuye durante intervalo III mientras que otros permanece aproximadamente constante. Es necesario enfatizar en este contexto que ρ representa la tasa de entrada de radicales por difusión desde la fase acuosa más la tasa de, llamémosle, entrada coagulativa.
Estos resultados tienen implicaciones concernientes al mecanismo de nucleación. A este respecto, el debate se ha enfocado a la cuestión de si las partículas precursoras son coloidalmente estables o no (o en que grado) cuando las polimerizaciones se efectúan arriba de CMC[1]. De los resultados y discusión presentados hasta aquí, surge el cuestionamiento de que tan comparables son las condiciones hidrodinámicas de los trabajos involucrados en este debate. Por lo tanto, se debe tener cuidado con el carácter general de hipótesis o conclusiones relacionadas con el mecanismo nucleación aún para el mismo monómero.

SUMARIO Y CONCLUSIONES

Se estudio la polimerización en emulsión de estireno arriba de CMC usando valores de M_0 en el intervalo de bajo a alto contenido de polímero (50%). Se observó un máximo en todos los casos, como se ha reportado para bajos contenidos de polímero. En contraste, este comportamiento es diferente de los reportados para contenido de polímero moderado en los cuales *MWn* se incrementa hasta alcanzar un valor aproximadamente constante. La presencia o ausencia de tal máximo depende de los valores relativos de ρ y $K_{tr}C_{Mp}$ donde ρ esta determinado por la suma de la entrada de radicales oligoméricos presentes en la fase acuosa y aquellos contenidos en las partículas que experimentan coagulación limitada (entrada coagulativa).

AGRADECIMIENTOS
Los autores agradecen a CONACyT el financiamiento de esta investigación (proyecto J-38778U) así como también la beca otorgada a Oscar Rivera para el desarrollo de su tesis de licenciatura.

Referencias

1. Herrera-Ordonez, J.; Olayo, R.; Carro, S. J. Macromol Sci Polym Rev 2004, (por publicarse).
2. Ray, W. H. J. Macromol Sci-Revs. Macromol Chem 1972, C8(1), 1-56.
3. Chaterjee, S. P.; Bandopadhyay, M.; Konar, R. S. Indian Journal of Chemistry 1976, 14A, 836-841.
4. Chaterjee, S. P.; Banerjee, M.; Konar, R. S. Indian Journal of Chemistry 1980, 19A, 183-188.
5. Miller, C.M.; Clay, P. A.; Gilbert, R. G.; El-Aasser, M. S. J Polym Sci Part A: Polym Chem 1997, 35, 989-1006.
6. Harada, M.; Nomura, M.;Kojima, H.; Eguchi, W., Nagata, S. J. Appl. Polym. Sci. 1972, 16, 811-833.
7. Storti G.; Polotti, G.; Carra, S.; Morbidelli, M. Dechema Monograph 1992, 127, 407-415.
8. Herrera-Ordonez, J.; Olayo, R. J Polym Sci Part A: Polym Chem 2000, 38, 2201-2218.
9. Coen, E.M.; Gilbert, R.G.; Morrison, B.R.; Leube, H.; Peach, S. Polymer 1998, 39, 7099-7112.
10. Tobita, H.; Shiozaki, H. Macromol Theor Simul 2001, 10, 676-685.