

MODELADO DE POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA EN SISTEMAS DE POLIMERIZACIÓN EN MINI EMULSIÓN INICIADOS POR ALCOXIAMINA

Gabriel Jaramillo Soto y Eduardo Vivaldo Lima

UNAM, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Conjunto E, Ciudad Universitaria, CP 04510, México D.F.

RESUMEN

Utilizando el paquete de simulación PREDICI® se ha implementado el modelo cinético de un sistema de polimerización en mini emulsión mediada por nitroxidos iniciado por alcoxiaminas. Se comparan los resultados de las simulaciones realizadas con los obtenidos experimentalmente reportados en la literatura, se realizan estudios de población de especies dentro del sistema y análisis de sensibilidad de parámetros.

INTRODUCCIÓN

Hasta fechas recientes la polimerización radicalica controlada, CRP por sus siglas en inglés, ha sido desarrollada en mayor medida en sistemas homogéneos, ya sea en masa o en solución. Sin embargo el avance en el estudio y asimilación de los sistemas controlados ha provocado un creciente interés en los últimos años por aplicar esta técnica en sistemas heterogéneos, particularmente en emulsión.[1,2]

La polimerización en mini emulsión ofrece algunas ventajas en cuanto al modelado de este tipo de sistemas respecto al caso en emulsión.[3]

Los objetivos planteados para este trabajo son:

- Implementación de un modelo cinético en el paquete de simulación PREDICI® para un sistema de polimerización controlada en mini emulsión.
- Estudio de las especies presentes en el sistema a diferentes condiciones de operación.
- Desarrollar un estudio de sensibilidad paramétrica.

ANTECEDENTES [4-8]

Dentro del modelado de sistemas de polimerización en presencia de nitroxidos encontramos varios trabajos enfocados a sistemas desarrollados en solución o en masa, sin embargo en el caso del mismo tipo de polimerización llevada a cabo sistemas heterogéneos el desarrollo de modelos de simulación es mucho menor.

SISTEMA [9]

El sistema experimental tomado como base para la validación del modelo es el reportado por Cunningham et al. en el cual se reportan datos experimentales utilizando dos tipos de alcoxiamina como iniciador, la BST y OH-BST que son radicales benzoilestirénicos terminados por nitroxidos TEMPO y 4-hidroxil-TEMPO respectivamente.

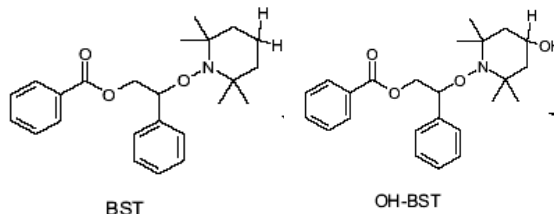


Figura 1. Iniciadores utilizados en el sistema.

MECANISMO

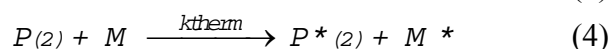
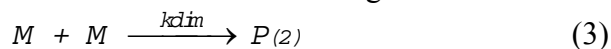
Iniciación por disociación del iniciador [10,11]

Al ser el iniciador insoluble en agua, y por lo tanto encontrarse dentro de las gotas de monómero, al disociarse se presenta la nucleación de gota.



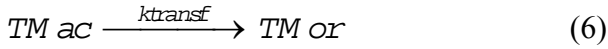
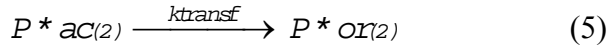
Iniciación Térmica [5]

Los radicales libres se generan también por la iniciación térmica. Este mecanismo ocurre tanto en la fase acuosa como en la orgánica.



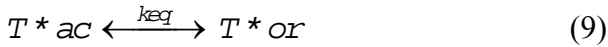
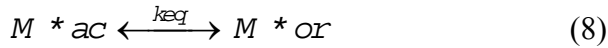
Nucleación de Partícula [9]

Las unidades de TEMPO unidas a un radical monomérico son consideradas del mismo modo que una unidad monomérica debido a que el estireno el TEMPO y el OH-TEMPO tienen valores similares de solubilidad acuosa.



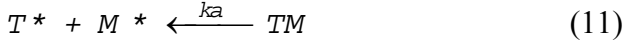
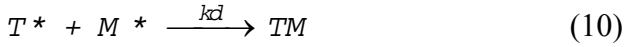
Partición entre las Fases [12,13]

La partición de las especies químicas de bajo peso molecular entre las fases son modeladas en una serie de equilibrios.



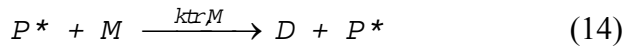
Activación – Desactivación de Radicales [5, 9]

Los radicales presentes en cualquiera de las dos fases pueden reaccionar con el TEMPO y formar radicales durmientes.



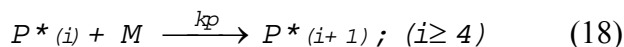
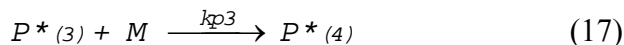
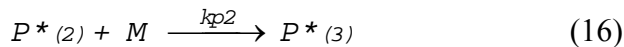
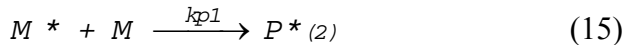
Transferencia al monómero [9]

La reacción de transferencia al monómero se presenta en la fase orgánica y tiene como resultado la formación de una cadena polimérica muerta y un radical monomérico.



Propagación [9]

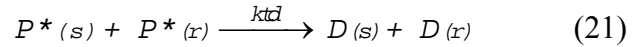
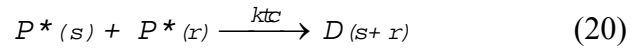
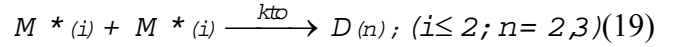
Los radicales estirénicos se propagan de manera mucho más rápida que los radicales poliméricos de cadena larga. El coeficiente de propagación para las cadenas de longitud 4 en adelante es kp , para los radicales de longitud uno, dos y tres unidades estirénicas se asume que los coeficientes son $kp1 = 4kp$, $kp2 = 3kp$ y $kp3 = 2kp$ respectivamente.



Terminación por Combinación y

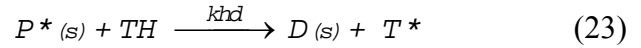
Desproporción [14]

En cuanto a la terminación, que se presenta en ambas fases, tanto por combinación como por desproporción cabe apuntar que una vez más varían los coeficientes para los radicales poliméricos de tamaño igual o menor a 3 unidades monoméricas, las cuales terminan únicamente por combinación.



Desproporción de la alcoxiamina e hidroxilamina [6, 7]

La desproporción de la alcoxiamina e hidroxilamina ocurre tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica.



RESULTADOS

En las siguientes gráficas observamos la validación del modelo al comparar los resultados obtenidos en el simulador con algunos de los datos experimentales reportados en sistemas iniciados con BST o OH-BST, para cada iniciador se llevan a cabo tres corridas a diferentes concentraciones de iniciador.[9]

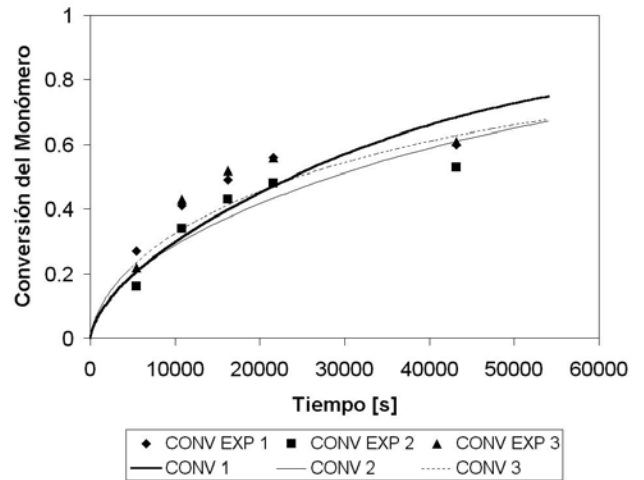


Figura 2. Sistema iniciado con BST

En la Figura 2 se observa que si bien no reproduce los datos experimentales el modelo permite una buena aproximación de los mismos.

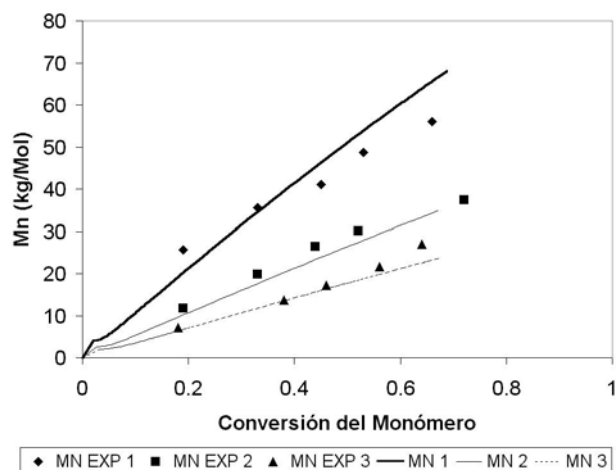


Figura 3. Sistema iniciado con OH-BST

El modelo predice en buena medida los valores experimentales reportados de peso molecular promedio en número. Se observa que el peso molecular promedio en número disminuye al incrementar la concentración del iniciador debido a que el número promedio de unidades monoméricas por cada una de las cadenas poliméricas presentes en el sistema disminuye al existir mayor número de cadenas poliméricas en el mismo, así mismo el Mn se incrementa de manera prácticamente lineal respecto a la conversión del monómero lo cual indica que el crecimiento de las cadenas se lleva a cabo en una manera controlada. Ver la Figura 3.

Los valores de polidispersidad presentados en la Figura 4 se atribuyen a que a bajas conversiones se forma mayor cantidad de especies de bajo peso molecular pero al avanzar la polimerización se presentan valores por debajo de 1.5.

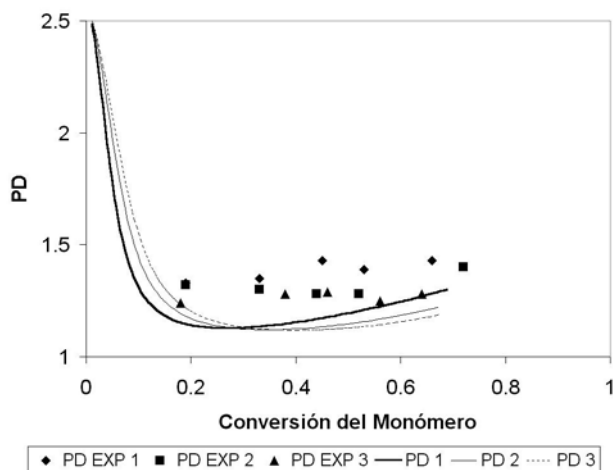


Figura 4. Sistema iniciado con OH-BST

En cuanto a la sensibilidad de parámetros se presentan algunas gráficas desarrolladas para los casos de los coeficientes cinéticos de activación radicalica, k_a , de iniciación térmica, k_{therm} y propagación, k_p variando el valor de los coeficientes en un orden de magnitud respecto a los utilizados para validar el modelo, (+/-1) y tomando la mitad del valor reportado y el doble del mismo (0.5, 2).

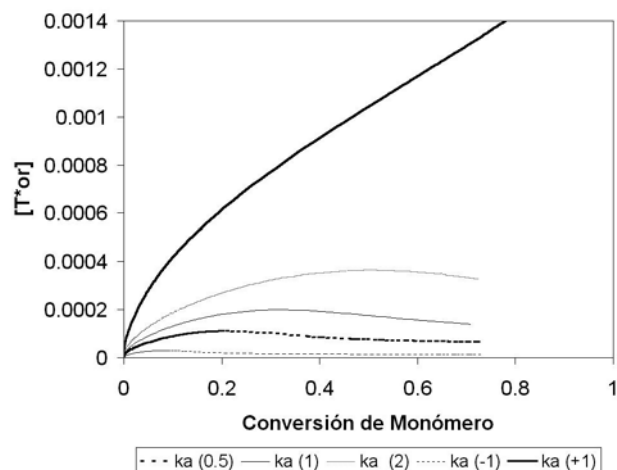


Figura 5. Sensibilidad del coeficiente k_a

En la Figura 5 observamos la variación esperada de la concentración del radical TEMPO presente en la fase orgánica del sistema al variar los valores del coeficiente de activación radicalica.

En cuanto al coeficiente de iniciación térmica podemos apreciar como influye la variación del mismo en la conversión del monómero. Figura 6.

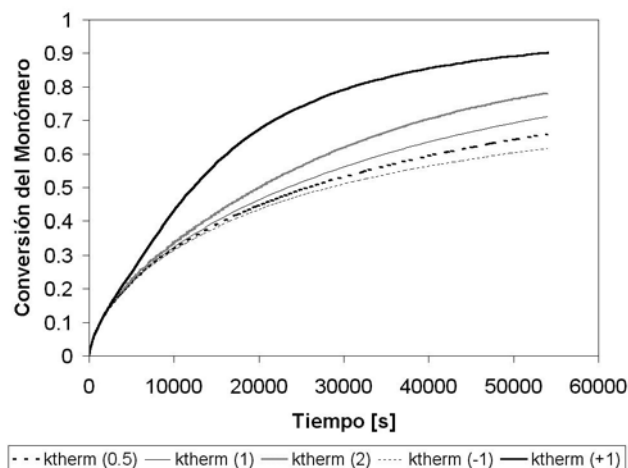


Figura 6. Sensibilidad del coeficiente k_{therm}

Al estudiar los efectos de la variación del coeficiente de propagación en la conversión y el

peso molecular promedio en número es importante recordar que k_p afecta los valores de otros coeficientes directamente, ecuaciones 15 a 18.

Gracias a la *Figura 7* podemos comentar que el sistema es bastante sensible a una variación de orden de magnitud del parámetro k_p .

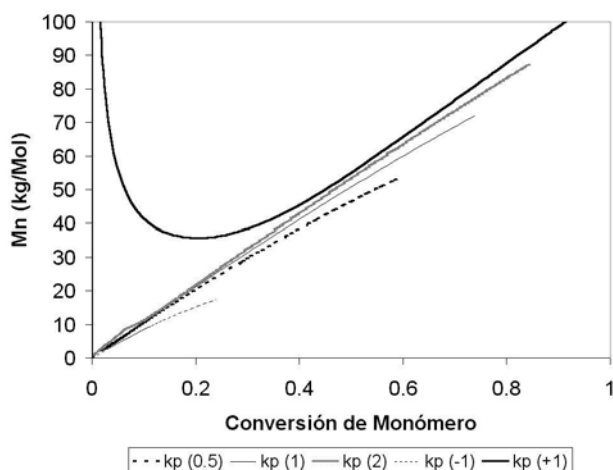


Figura 7. Sensibilidad del coeficiente k_p

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos, al implementar el modelo desarrollado en PREDICI® y compararlos con los datos experimentales, son satisfactorios, se ha logrado una buena aproximación y el comportamiento es consistente al realizar estudios de análisis de sensibilidad paramétrica.

Como siguientes pasos dentro de esta línea de investigación se tiene contemplado el desarrollo de modelos similares para sistemas iniciados con otros compuestos y modelos que contemplen la presencia de otro tipo de controladores, RAFT o ATRP.

AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de este trabajo ha sido gracias al apoyo recibido por parte del CONACYT por medio de una beca crédito para estudiante de maestría, No. De registro 166330, del financiamiento al proyecto CONACYT-CIAM U40259-Y y de la DEGAPA por el apoyo al proyecto IN 100702 etapas 13 y 14, proyectos cuyo responsable es el Dr. Eduardo Vivaldo Lima.

REFERENCIAS

- [1] Qiu J., Charleux B. & Matyjaszewski K. *Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems*. Prog. Polym. Sci., 2001; 26, 2083-2134
- [2] Cunningham M. *Living/controlled radical polymerizations in dispersed phase systems*. Prog. Polym. Sci., 2002; 27, 1039-1067
- [3] Antonietti M. & Landfester K. *Polyreactions in miniemulsions*. Prog. Polym. Sci., 2002; 27, 689-757
- [4] Vereign R., Odell P., Michalak L., Georges M. *Molecular weight distributions in nitroxide-mediated living free radical polymerization: Kinetics of the slow equilibria between growing and dormant chains*. Macromolecules, 1996; 29, 3346-3352
- [5] Greszta D. & Matyjaszewski K. *Mechanism of controlled/"living" radical polymerization of styrene in the presence of nitroxyl radicals. Kinetics and simulations*. Macromolecules, 1996; 29, 7661-7670
- [6] He J., Li L. & Yang Y. *Effects of hydrogen transfer reaction on kinetics of nitroxide-mediated free-radical polymerization*. Macromolecules, 2000; 33, 2286-2289
- [7] He J., Li L. & Yang Y. *Monte Carlo simulation of rate enhancement of nitroxide-mediated living free-radical polymerization*. Macromolecular Theory and Simulation, 2000; 9, 463-468
- [8] Souaille M. & Fischer H. *Kinetics conditions for living and controlled free radical polymerizations mediated by reversible combination of transient propagating and persistent radicals: The ideal mechanism*. Macromolecules, 2000; 33, 7378-7394
- [9] Ma J., Smith J., McAuley K., Cunningham M., Keoshkerian B. & Georges M. *Nitroxide-mediated radical polymerization of styrene in miniemulsion: model studies of alkoxyamine-initiated systems*. Chem. Eng. Sci., 2003; 58, 1163-1176
- [10] Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Ohno K., Tsujii Y., Miyamoto T., Kobatake S. & Yamada B. *Mechanisms and kinetics of nitroxide-controlled free radical polymerization*. Macromolecules, 1996; 29, 6393-6398
- [11] Skene W., Belt S., Connolly T., Hahn P. & Scaiano J. *Decomposition kinetics, arrhenius parameters, and bond dissociation energies for alkoxyamines of relevance in "living" free radical polymerization*. Macromolecules, 1998; 31, 9103-9105
- [12] Ma J., Cunningham M., McAuley K., Keoshkerian B. & Georges M. *Nitroxide partitioning between styrene and water*. J. Pol. Sci., Part A: Pol. Chem. 2001; 39, 1081-1089
- [13] Ma J., Cunningham M., McAuley K., Keoshkerian B. & Georges M. *Mechanistic model studies of living nitroxide-mediated styrene miniemulsions polymerization -interfacial mass transfer of nitroxide*. Macromol. Theory Simulation, 2002; 11, 953-960
- [14] Beuermann S., & Buback M. *Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments*. Prog. Polym. Sci. 2002; 27, 191-254.