

COMPARACIÓN DE LOS MECANISMOS DE LA COPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN Y MICROEMULSIÓN DE BUA-TMI

Yolanda del Angel Vargas, Raúl Guillermo López Campos, Luis Francisco Ramos de Valle y María Esther Treviño Martínez

CIQA, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo #140, C.P. 25100, Saltillo Coahuila

Introducción

Las partículas sintéticas destinadas al reforzamiento de los polímeros deben tener, entre otras características, diámetro de orden nanométrico y baja propensión a la aglomeración. Se sabe que éste tipo de partículas tienden a aglomerarse a medida que disminuye su diámetro, sin embargo, no existen muchos estudios al respecto. Para evitar la aglomeración se podrían utilizar nanopartículas núcleo-coraza, donde el núcleo estaría conformado por un polímero elastomérico y la coraza por un polímero de una T_g alta. Con el propósito de incrementar su capacidad reforzante de matrices poliméricas, es conveniente que el núcleo elastomérico presente cierto grado de entrecruzamiento[1,2]. Una manera de lograr esta condición es mediante la copolimerización de un monómero convencional como el acrilato de butilo (BuA), que generaría el polímero elastomérico, con uno de tipo bifuncional que aportaría los grupos funcionales precursores del entrecruzamiento, como es el caso del isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (TMI). En este trabajo se reporta la comparación entre la copolimerización en emulsión y en microemulsión del BuA con el TMI. Al trabajar en emulsión fue posible determinar el efecto del TMI sobre la cinética de la reacción y el diámetro de partícula de los látices obtenidos. Estos resultados se tomaron como base para seleccionar la relación en peso BuA/TMI que sería utilizada para trabajar en microemulsión. Mediante esta última técnica es factible la preparación de látices con partículas de diámetro menor que 50 nm y contenidos de polímero relativamente alto, entre 20 y 25 % en peso. Estas partículas pueden utilizarse como semilla para la preparación de las partículas de estructura núcleo-coraza.

Parte Experimental

Las reacciones de homopolimerización del BuA se realizaron mediante emulsión y microemulsión por lotes, las copolimerizaciones de BuA con TMI se realizaron en emulsión por lotes y microemulsión con en régimen semicontinuo. Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo a 40 °C, utilizando un iniciador de tipo redox formado por persulfato de potasio y metabisulfito de potasio. Se utilizó una mezcla de surfactantes en una relación 3/1 de dodecil sulfato de sodio (SDS) y bis 2-etilhexil sulfosuccinato de sodio (AOT). El grado de avance de la reacción se determinó por gravimetría. El diámetro promedio de partícula de los látices obtenidos se determinó mediante dispersión de luz.

Resultados

En la Figura 1 se muestran los resultados de la polimerización en emulsión por lotes. Puede notarse que la homopolimerización procedió en forma muy rápida, puesto que a los 15 minutos se alcanzó una conversión final cercana del 100 %. Con respecto a las copolimerizaciones, se observa un efecto de retardación del TMI sobre la velocidad de polimerización[2].

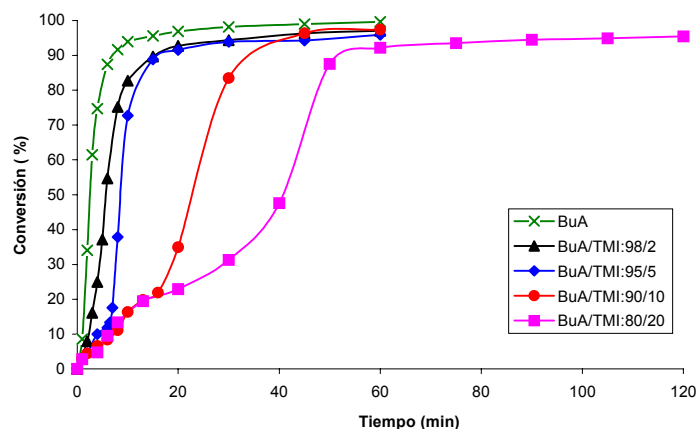


Figura 1. Gráfica de conversión global vs. tiempo de la homopolimerización de BuA y copolimerización del sistema BuA/TMI con relaciones en peso de 98/2, 95/5, 90/10 y 80/20, 40 °C en emulsión, formadas con una relación en peso Surfactante/H₂O de 1/99, 20 % en peso de monómero y 1% en peso de iniciador con respecto al monómero.

Los látices obtenidos de las diferentes reacciones de polimerización en emulsión tanto de BuA como de BuA/TMI, fueron analizados en un dispersor de luz para determinar la evolución del diámetro de partícula con el avance de la reacción. El diámetro de partícula obtenido al final de la polimerización del BuA fue de aproximadamente 120 nm, el cual es un diámetro típico de la polimerización en emulsión. En las copolimerizaciones se observó una disminución en el diámetro de partícula de los látices con el aumento en la concentración del TMI, ya que estos fueron de 95, 70, 57 y 49 nm, para las relaciones BuA/TMI de 98/2, 95/5, 90/10 y 80/20, respectivamente. De acuerdo con Ramírez et. al.[3], la concavidad hacia arriba que se observa en la parte final de las curvas que se presentan en la Figura 2, sugiere que ocurrió la coalescencia de partículas como consecuencia del incremento en el contenido de TMI [2]. Este efecto fue mayor a altos contenidos de TMI.

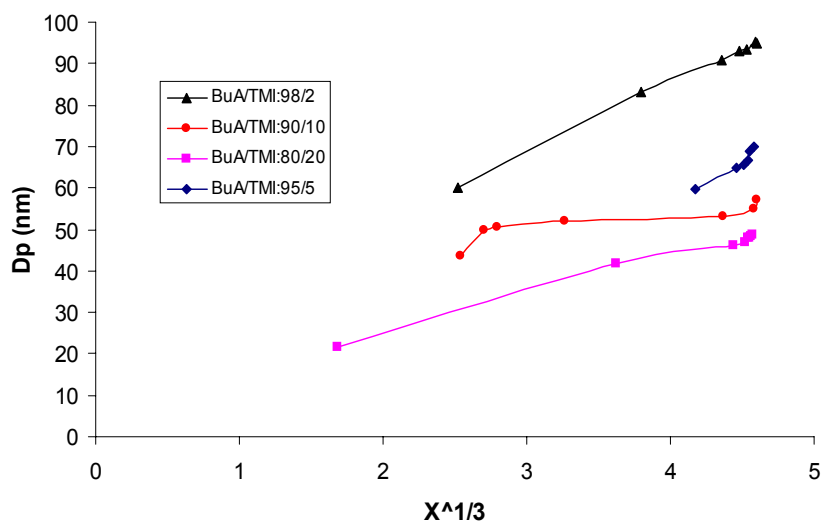


Figura 2. Comportamiento del diámetro de partícula vs. la raíz cúbica de la conversión para la copolimerización BuA/TMI.

Los látices obtenidos al final de las copolimerizaciones se almacenaron a temperatura ambiente dentro de viales tapados. Al término de 90 días se observó un incremento apreciable en los valores de D_p de los látices preparados con las relaciones BuA/TMI de 95/5, 90/10 y 80/20. El único látex que mostró estabilidad coloidal fue el preparado con la relación BuA/TMI de 98/2, ya que sólo mostró un pequeño incremento del 5 % con respecto al valor original del D_p . Por esta razón, se decidió trabajar con esta relación de monómeros para el estudio de la copolimerización en microemulsión.

Previo a la copolimerización del sistema BuA/TMI en microemulsión, se llevó a cabo la homopolimerización de BuA en microemulsión por lotes. Los resultados obtenidos serían tomados como base para el diseño de la operación en régimen semicontinuo. De acuerdo con lo reportado por Ramírez et. al.[4], se inició con la polimerización por lotes hasta alcanzar la conversión final (20 min). A partir de ese momento se inició el agregado del monómero adicional en un período de 72 min. Al finalizar la adición del monómero, se permitió que prosiguiera la polimerización durante otros 90 min. En la Figura 3 se muestra la variación de la conversión instantánea (X_i) con el tiempo, para la homopolimerización de BuA y la copolimerización del sistema BuA-TMI en microemulsión en semicontinuo, donde se puede observar el efecto retardador del TMI.

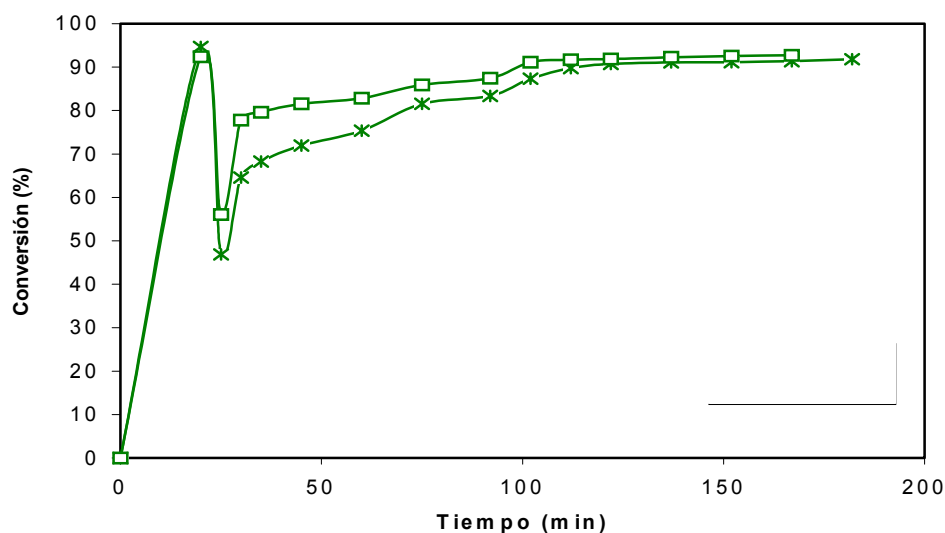


Figura 3. Variación de la conversión instantánea con el tiempo en la homopolimerización BuA (□) y la copolimerización BuA/TMI (*) en microemulsión en semicontinuo a 40 °C y a una concentración de iniciador de 2.1 % con respecto al monómero inicial.

La evolución del contenido de polímero con el tiempo en la homopolimerización del BuA y la copolimerización BuA/TMI se muestra en la Figura 4. Se puede observar que prácticamente no hay diferencia en el comportamiento de los dos sistemas. Asimismo, se aprecia que es posible lograr un contenido de copolímero cercano a 21 %.

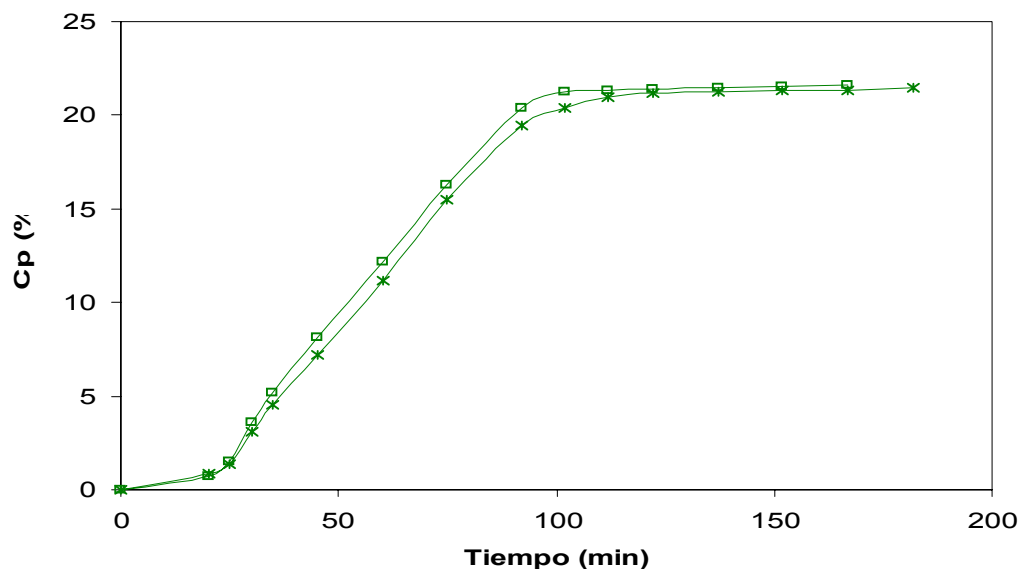


Figura 4. Gráfica del contenido de polímero vs. tiempo para la homopolimerización de BuA (□) y la copolimerización de BuA con TMI (*) en microemulsión en semicontinuo, a 40°C y con una concentración inicial de 2.1% con respecto al monómero inicial.

Conclusiones

Existe una dependencia inversa de la velocidad de polimerización con el contenido de TMI en la copolimerización del sistema BuA-TMI en emulsión, ocasionada por la estructura química del TMI. El tamaño de partícula muestra una dependencia inversa con el contenido de TMI en la copolimerización del sistema BuA-TMI en emulsión, debido probablemente a que el TMI actúa como promotor de la nucleación. La copolimerización en la relación 98/2 efectuada en microemulsión en semicontinuo permite la preparación de látices con contenidos de polímero apreciablemente mayores que los que se obtienen comúnmente mediante polimerización en microemulsión por lotes y con tamaños de partícula típicos de la polimerización en microemulsión. Estos látices parecen ser adecuados para usarse en la preparación de partículas núcleo-coraza escala nanométrica.

Referencias

1. Mohammed S., E.S Daniels, and M. S. El-AASSER, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **61**, p. 911-921 (1996)
2. Mohammed S., E.S Daniels, L. H. Sperling, A. Klein, and M. S. El-AASSER, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **66**, p. 1869-1984 (1997)
3. Alberto G. Ramírez, Raúl G. López, and Klaus Tauer, *Macromolecules*, **37**, 2738, (2004).
4. Alberto G. Ramírez, Tesis de doctorado, "Polimerización en microemulsión normal del acrilato de butilo en régimen semicontinuo", CIQA (2003).