

## RAZONES DE REACTIVIDAD EN LA POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN NORMAL DEL SISTEMA ACETATO DE VINILO/ACRILATO DE BUTILO

Víctor M. Ovando-Medina <sup>1\*</sup>, René D. Peralta <sup>1</sup> y Eduardo Mendizábal <sup>2</sup>

<sup>1\*</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna 140 Saltillo, Coah., México 25100 - ovandovm@posgrado.ciq.mx; <sup>2</sup>Departamentos de Química y de Ingeniería Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara, Jal., México 44430

**Abstract-** Se investigó la cinética de la copolimerización en microemulsión por lotes del acetato de vinilo (VAc, 1) con acrilato de butilo (BuA, 2) como función de la composición inicial de la mezcla de monómeros. Se utilizaron como surfactantes una mezcla de dodecil sulfato de sodio y Brij-35 (POE(23) dodecil éter) y persulfato de potasio (KPS) como iniciador. La composición de los copolímeros fue determinada mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H. Se calcularon las razones de reactividad aparentes del par de monómeros utilizando datos experimentales de la composición acumulada del copolímero a conversiones bajas, intermedias y altas. Las razones de reactividad reales fueron calculadas tomando en cuenta la partición de los monómeros entre las fases acuosa, orgánica y partículas de polímero y sus valores fueron  $r_1 = 0.028 \pm 0.0032$  y  $r_2 = 6.219 \pm 0.31$ , los cuales comparan bien con los reportados en la literatura para la copolimerización en masa de estos mismos monómeros.

### Introducción

Las microemulsiones son fluidos termodinámicamente estables y se forman espontáneamente mediante la mezcla de una fase orgánica y otra acuosa en presencia de una cantidad apropiada de surfactante (Shi y col., 2005). Mediante polimerización en microemulsión es posible obtener nanopartículas poliméricas de masas molares altas con una variedad de microestructuras, las cuales controlan las propiedades de los copolímeros (Herrera y col., 2003). Las propiedades de los copolímeros dependen de la naturaleza de los monómeros, de su composición y de su distribución de secuencias, las cuales están fuertemente ligadas a las reactividades de los monómeros (Sanghvi y col., 2002). Históricamente, la manera de determinar las razones de reactividad para un par de monómeros ha sido determinando la composición del copolímero para diferentes relaciones de composición de los monómeros en la alimentación, considerando que la composición en la mezcla de reacción permanece aproximadamente constante durante la reacción, lo cual solamente es válido cuando se permite una conversión baja. Esta consideración puede generar errores importantes cuando el par de monómeros presenta razones de reactividad marcadamente diferentes (De la Cal y col., 1991). La velocidad de incorporación de los dos monómeros en el copolímero está determinada por las razones de reactividad y la concentración de los monómeros en el sitio de polimerización (Klumperman y Aerdts, 1996). En una polimerización en microemulsión, a diferencia de una polimerización en masa, la concentración de monómeros en la alimentación es diferente a la concentración de monómeros en el sitio de polimerización, sobre todo cuando alguno de los monómeros posee alta solubilidad en agua (Bhawal y col., 2003). El presente estudio está dirigido al cálculo de las razones de reactividad en la copolimerización en microemulsión normal utilizando datos de composición acumulada del copolímero como una función de la conversión del par de monómeros VAc/BuA, los cuales presentan solubilidades en agua y razones de reactividad marcadamente diferentes.

### Sección Experimental y Fundamento Teórico

**Experimental.** VAc (monómero 1), BuA (monómero 2), KPS, hidroquinona (HQ) y Brij-35 fueron adquiridos de Aldrich ( $\geq 99\%$  de pureza), el dodecil sulfato de sodio (SDS) fue adquirido de Fluka ( $\geq 99\%$  de pureza). El VAc fue purificado lavándolo con una solución de NaOH 2N, posteriormente fue secado con CaCl<sub>2</sub> y MgSO<sub>4</sub> y destilado a vacío a 30°C. El BuA fue secado con

$\text{CaCl}_2$  y destilado a vacío a  $40^\circ\text{C}$ . Todos los demás reactivos fueron usados como se recibieron. Se utilizó agua deionizada (grado tridestilada) y argón de ultra-alta pureza de Infra. Las microemulsiones normales en donde se hicieron las polimerizaciones fueron determinadas titulando con la mezcla de monómeros (85:15 p/p, 50/50 p/p y 15/85 p/p de VAc/BuA) diferentes concentraciones de SDS:Brij-35 (3:1 p/p) en agua. Las polimerizaciones de las microemulsiones que tenían composiciones de 4% en peso de la mezcla de monómeros, 4% en peso de la mezcla de SDS:Brij-35 y 92% en peso de agua, fueron realizadas en un reactor de vidrio de 250 mL con agitación magnética. La mezcla de surfactantes, el agua y el KPS (2% en peso con respecto a la mezcla de monómeros) fueron puestos en el reactor, enfriados a  $0^\circ\text{C}$  y desgasificados mediante la aplicación de vacío, posteriormente el sistema fue saturado con argón. El sistema fue calentado a  $60^\circ\text{C}$  y el monómero fue entonces agregado para iniciar la polimerización. La mezcla fue agitada continuamente y purgada con argón durante la reacción. La conversión fue seguida por gravimetría. Las muestras de copolímero fueron purificadas lavándolas varias veces con agua caliente, el copolímero lavado fue secado a vacío por 5 horas a  $40^\circ\text{C}$  y se disolvió en cloroformo para posteriormente precipitarlo con éter etílico anhidro; el copolímero purificado fue secado por 24 horas a vacío y finalmente disuelto en cloroformo deuterado a una concentración de 15 mg/mL para su análisis por RMN de  $^1\text{H}$ .

*Fundamento teórico.*

a) *Balances de masa.* La composición acumulada en el copolímero está dada por

$$\bar{F}_1 = \frac{f_{10} - f_1(1 - X)}{X} \quad (1)$$

en donde  $X$  es la fracción de conversión molar total,  $f_{10}$  es la fracción mol del monómero 1 al inicio de la reacción y  $f_1$  es la fracción mol del monómero 1 en el reactor a un tiempo dado.

Shawki y Hamielec (1979) utilizaron la ecuación integrada del copolímero para estimar razones de reactividad:

$$\ln(1 - X) = \int_{f_{10}}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1} \quad (2)$$

en donde  $F_1$  representa la composición instantánea del copolímero y está dada por:

$$F_1 = \frac{r_1 \frac{M_1}{M_2} + 1}{2 + r_1 \frac{M_1}{M_2} + r_2 \frac{M_2}{M_1}} \quad (3)$$

En el caso de una polimerización heterogénea,  $M_1$  y  $M_2$  corresponden a las concentraciones de los monómeros 1 y 2 en el sitio de polimerización, en este caso, en las partículas de polímero.  $r_1$  y  $r_2$  son las razones de reactividad de los monómeros 1 y 2, respectivamente.

La forma diferencial de la ecuación (2) puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\frac{df_1}{dX} = \frac{F_1 - f_1}{X - 1} \quad (4)$$

Derivando la ecuación (1) con respecto a  $X$  y combinando con (4) se obtiene:

$$\frac{d\bar{F}_1}{dX} = \frac{F_1 - \bar{F}_1}{X} \quad (5)$$

La ecuación (5), con  $\bar{F}_1 = 0$  para  $X = 0$ , puede ser utilizada como función objetivo para estimar las razones de reactividad a partir de datos experimentales de composición acumulada en el copolímero a diferentes valores de conversión total, sin embargo es necesario conocer las concentraciones de los monómeros en el sitio de polimerización (las partículas). Puesto que en la mayoría de los sistemas de polimerización heterogénea la velocidad de transferencia de masa de los monómeros entre las diferentes fases es mucho mayor que la velocidad de polimerización, la concentración de

los monómeros en las partículas de polímero, fase acuosa y gotas de microemulsión están en equilibrio termodinámico (De la Cal y col., 1991). A continuación se presentan las ecuaciones que describen el comportamiento del equilibrio de hinchamiento termodinámico para la copolimerización en microemulsión. Se considera que el sistema está compuesto de tres fases: las partículas de polímero, las gotas de microemulsión y la fase acuosa continua. La energía libre de mezcla de un componente  $i$  en una fase dada  $Q$ , está representada por la teoría de Flory-Huggins, expresada por Ugelstad (1983) como:

$$\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)_i^Q = \ln(\phi_{iQ}) + \sum_{j=1}^n (1 - m_{ij}) \phi_{jQ} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \chi_{ij} \phi_{jQ}^2 + \sum_{j=1, j \neq i}^{n-1} \sum_{k=j+1, k \neq i}^n \phi_{jQ} \phi_{kQ} (\chi_{ij} + \chi_{ik} - \chi_{jk} m_{ij}) + 2\gamma \bar{V}_i / rRT \quad (6)$$

en donde  $\chi_{ij}$  es el parámetro de interacción de Flory-Huggins,  $\phi_{ij}$  es la fracción volumen del componente  $i$  en la fase  $Q$ ,  $m_{ij} = \bar{V}_i / \bar{V}_j$ ,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta,  $\gamma$  es la tensión interfacial y  $\bar{V}_i$  es el volumen molar parcial del componente  $i$  y  $r$  es el radio de la fase (partículas o gotas). La formación de partículas de polímero a partir de las gotas de microemulsión y la polimerización en la fase acuosa conducen el sistema a una condición de no-equilibrio, provocando un flujo de los monómeros entre las fases para restablecer el equilibrio. La condición de equilibrio es obtenida cuando la energía libre de mezcla de los monómeros en las diferentes fases son las mismas. Por lo tanto, la condición de equilibrio puede ser expresada por un conjunto de ecuaciones no lineales que incluyen balances termodinámicos y de masa. Las siguientes expresiones describen el sistema de ecuaciones no lineales.

$$\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)_i^Q = \left(\frac{\Delta G}{RT}\right)_i^k \quad (7)$$

en donde los superíndices  $Q$  y  $k$  se refieren a las fases orgánica, acuosa o de las partículas, respectivamente y  $Q \neq k$ .

$$(1 - x_1)n_{10}\bar{V}_1 = \phi_{1,d}V_d + \phi_{1,a}V_a + \phi_{1,p}V_p \quad (8)$$

$$(1 - x_2)n_{20}\bar{V}_2 = \phi_{2,d}V_d + \phi_{2,a}V_a + \phi_{2,p}V_p \quad (9)$$

$$n_w\bar{V}_w = \phi_{w,a}V_a \quad (10)$$

$$x_1n_{10}\bar{V}_{P1} + x_2n_{20}\bar{V}_{P2} = \phi_{P,p}V_p \quad (11)$$

$$\phi_{1,d} + \phi_{2,d} = 1.0 \quad (12)$$

$$\phi_{1,a} + \phi_{2,a} + \phi_{w,a} = 1.0 \quad (13)$$

$$\phi_{1,p} + \phi_{2,p} + \phi_{P,p} = 1.0 \quad (14)$$

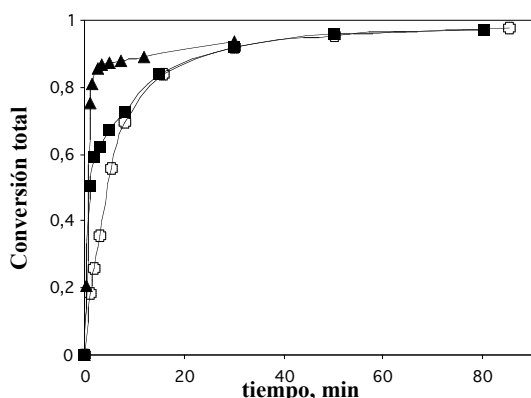
en donde  $n_{10}$  y  $n_{20}$  son el número de moles iniciales del monómero 1 y 2, respectivamente;  $x_1$  y  $x_2$  son las conversiones individuales de los monómeros;  $V_d$ ,  $V_a$  y  $V_p$  son los volúmenes totales de las fases orgánica, acuosa y de las partículas, respectivamente;  $\bar{V}_{P1}$  y  $\bar{V}_{P2}$  son los volúmenes molares de los homopolímeros de 1 y 2, respectivamente;  $\phi_{w,a}$  es la fracción volumen del agua en la fase acuosa y  $n_w$  son los moles totales de agua.  $\phi_{P,p}$  representa la fracción volumen del copolímero en las partículas de polímero. La solución del conjunto de ecuaciones (7) a (14) proporcionará la fracción volumen de cada componente en las tres fases como una función de la conversión, las concentraciones estarán dadas por:  $M_{1p} = \phi_{1p}/\bar{V}_1$  y  $M_{2p} = \phi_{2p}/\bar{V}_2$ .

b) *Algoritmo de estimación de los parámetros.* Para cada experimento se integró numéricamente la ecuación (5). A cada paso de integración de la conversión total, las ecuaciones de equilibrio termodinámico fueron resueltas para obtener las concentraciones de los monómeros. La integración de la ecuación (5) fue realizada mediante Runge-Kutta de 5° orden y la solución del sistema de

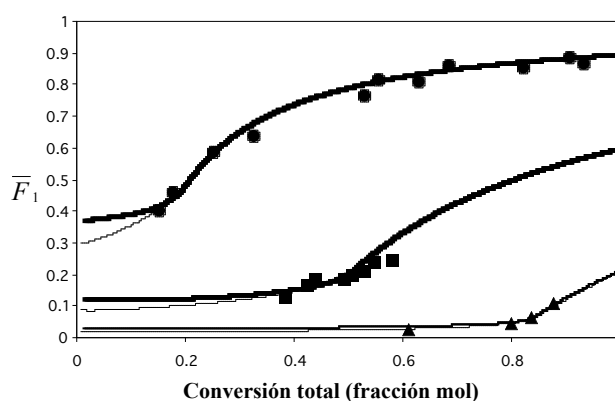
ecuaciones algebraicas (7) a (14) mediante el método de Newton con búsqueda lineal. Este sistema algebraico-diferencial fue acoplado con el estimador de parámetros GREG Nivel 10 (Stewart y col., 1990).

### Resultados y Discusión

Se comprobó que las composiciones de las mezclas en las que se realizaron las polimerizaciones correspondieron a una microemulsión normal. En la Figura 1 se muestran los datos de conversión total como función del tiempo para la copolimerización de VAc/BuA iniciada con KPS a 60 °C en microemulsiones que contienen diferentes relaciones de VAc/BuA alimentados al reactor; se alcanzaron conversiones finales de  $\approx 98\%$ . Como era de esperarse, se alcanzaron mayores velocidades de copolimerización al incrementar el contenido de BuA con respecto al VAc, puesto que el BuA es mucho más reactivo que el VAc y como las macromoléculas son formadas en un periodo de tiempo muy corto, al principio se obtienen cadenas de copolímero ricas en BuA y ricas en VAc al final de la reacción.



**Fig. 1.** Cinética de la copolimerización en microemulsión del sistema VAc/BuA variando la relación de monómeros en la alimentación. VAc/BuA (p/p):  $\triangle$  = 15:85;  $\square$  = 50:50;  $\circ$  = 85:15.



**Fig. 2.** Composición acumulada de VAc en el copolímero. variando la relación de monómeros en la alimentación. VAc/BuA (p/p):  $\triangle$  = 15:85;  $\square$  = 50:50;  $\bullet$  = 85:15. Las curvas continuas son predicciones del modelo: (—) con partición de monómeros; (---) sin partición de monómeros.

*Estimación de las razones de reactividad.* Los datos de composición acumulada del copolímero vs conversión total para diferentes fracciones mol iniciales ( $f_{10}$ ) están dados en la Tabla I. Los valores de los parámetros en las ecuaciones (6) – (14) fueron tomados de la literatura (Ovando-Medina y col., 2005). En este trabajo la estimación fue realizada utilizando valores de diámetros de partículas en el intervalo de 10 a 40 nm y un valor de 5 nm para el radio de las micelas hinchadas con monómero.

Tabla I. Resultados experimentales\*

$f_{10}$	X	$\bar{F}_1$	$f_{10}$	X	$\bar{F}_1$	$f_{10}$	X	$\bar{F}_1$
0.895	0.151	0.399	0.598	0.386	0.126	0.207	0.611	0.024
0.895	0.179	0.461	0.598	0.424	0.163	0.207	0.801	0.045
0.895	0.250	0.584	0.598	0.442	0.182	0.207	0.837	0.065
0.895	0.325	0.638	0.598	0.491	0.186	0.207	0.879	0.107
0.895	0.528	0.762	0.598	0.506	0.201			
0.895	0.556	0.817	0.598	0.529	0.212			
0.895	0.628	0.811	0.598	0.547	0.239			
0.895	0.686	0.860	0.598	0.581	0.244			
0.895	0.823	0.855						
0.895	0.907	0.886						
0.895	0.934	0.865						

\* todos los valores están en fracción mol.

En la Tabla II se muestran los valores de los parámetros estimados usando tanto concentraciones totales de los monómeros en el reactor (en lugar de las concentraciones dentro de las partículas) como tomando en cuenta la partición de los monómeros entre las diferentes fases presentes. La Figura 2 muestra el ajuste de los datos experimentales de  $\bar{F}_1$  usando los dos conjuntos de valores de  $r_1$  y  $r_2$ . Se puede ver que se obtuvo un buen ajuste con ambos conjuntos de los parámetros, sin embargo los valores reportados en la Tabla II demuestran que cuando la partición de los monómeros entre las fases presentes no se toma en cuenta pueden introducirse errores considerables en el cálculo de las razones de reactividad.

Tabla II. Resultados obtenidos del ajuste de datos experimentales 1 = VAc, 2 = BuA.

	Método A*	Método B*
$r_1$	$0.028 \pm 3.2 \times 10^{-2}$	$0.016 \pm 1.8 \times 10^{-3}$
$r_2$	$6.219 \pm 3.1 \times 10^{-1}$	$15.62 \pm 5.9 \times 10^{-1}$
S**	$1.18 \times 10^{-2}$	$1.16 \times 10^{-2}$

\* En el método A se tomó en cuenta la partición de los monómeros, en el método B no. \*\* Suma de cuadrados de los residuales.

Tabla III. Razones de reactividad para el sistema VAc(1)/BuA(2) reportados en la literatura.

Fuente	$r_1$	$r_2$	Condiciones
Delgado (1986)	0.037	6.35	60 °C, masa.
Dubé y Penlidis (1995)	0.026	5.938	60 °C, masa.
Pichot y col. (1981)	0.04	5.50	60 °C, E*.
Bataille y Bourassa (1989)	0.024	10.67	60 °C, E.
Kong y col. (1988)	0.08	7.2	60 °C, E.
Este trabajo	0.028	6.219	60 °C, $\mu$ E*.

\* E = emulsión;  $\mu$ e = microemulsión.

En la Tabla III se presentan diferentes estimados de razones de reactividad reportados en la literatura en donde se puede ver que existe un amplio intervalo de valores, lo cual puede deberse al uso de diversas técnicas de estimación y a que en algunos casos se han utilizado datos obtenidos de polimerizaciones en emulsión sin tomar en cuenta la partición de los monómeros entre las diferentes fases. Puesto que dentro de las partículas de polímero ocurre una polimerización en masa, es de esperarse que los valores de las razones de reactividad (de un sistema en microemulsión) sean muy parecidos a los reportados para polimerizaciones en masa.

## Conclusiones

Las razones de reactividad del par de monómeros VAc y BuA en una copolimerización en microemulsión normal son muy parecidas a las obtenidas en una copolimerización en masa de los mismos monómeros. La partición de los monómeros en el sistema estudiado afecta significativamente los valores de las razones de reactividad y debe de ser considerada en el cálculo.

## Referencias

1. Y. Shi; Y. Wu; J. Hao; G. Li *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2005, 43, 203.
2. J.R. Herrera; R.D. Peralta; R.G. López; L.C. Cesteros; E. Mendizábal; J.E. Puig *Polymer* 2003, 44, 1795.
3. P.G. Sanghvi; N.K. Pokhriyal; S. Devi *J. Appl. Poly. Sci.* 2002, 84, 1832.
4. J.C. De la Cal; J.R. Leiza; J.M. Asua *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1991, 29, 155.
5. B. Klumperman; A. Aerdt *Macromolecules* 1996, 29, 6679.
6. S. Bhawal; P.G. Sanghvi; S. Devi *Eur. Polym. J.* 2003, 39, 389.
7. J. Ugelstad; P.C. Mork; H.R. Mfutakamba; E. Soleimany; I. Nordhuus; K. Nustad; R. Schmid; A. Berge; T. Ellingsen; O. Aune in *Science and Technology of Polymer Colloids*, G.W. Poehlein; R.H. Ottewill; J.W. Goodwins, Eds.; NATO ASI Ser., 1983; Vol. 1, p. 51.
8. W. Stewart; M. Caracotsios; J. Sørensen *GREG*, 1990 Department of Chemical Engineering University of Wisconsin-Madison, USA.
9. V.M. Ovando-Medina; E. Mendizábal; R.D. Peralta *Polymer Bulletin* 2005, 54, 129.
10. J. Delgado, PhD Thesis, Polymer Sci. and Engineering Lehigh University, 1986.
11. M.A. Dubé; A. Penlidis *Polymer* 1995, 36, 587.
12. C. Pichot; M.F. Llauro; Q.T. Pham *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 1981, 19, 2619.
13. P. Bataille; H. Bourassa *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1989, 27, 357.
14. X.Z. Kong; C. Pichot; J. Guillot *Eur. Polym. J.* 1988, 24, 485.