

MODELACIÓN DE LA CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSION DE ESTIRENO ARRIBA DE LA CMC: EFECTO DE LA COAGULACIÓN LIMITADA

S. Carro Sánchez y J. Herrera Ordóñez*

*Centro de Investigación en Química Aplicada
Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coahuila, México, cp 25100; jordonez@ciqa.mx*

Abstract– A pesar de que la polimerización en emulsión se ha estudiado desde hace décadas aún existen algunos aspectos de su cinética que no están del todo claros. Particularmente existe incertidumbre en lo que se refiere a los fenómenos influenciados por la nucleación y estabilidad coloidal de las partículas, como lo son la rapidez de polimerización (R_p) y la evolución de la distribución de tamaño de partículas (DTP). Esta incertidumbre proviene en buena medida de las limitaciones experimentales para medir la R_p y DTP por lo que el uso de modelos matemáticos es una herramienta complementaria muy útil para inferir información cinética.

En el presente trabajo se hace una extensión del modelo reportado por uno de los autores (*J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 38, 2201-2218, 2000) de tal manera que considere la coagulación limitada en el balance de población de partículas. Los resultados del modelo extendido se comparan contra resultados experimentales controvertidos discutiéndose similitudes y diferencias, específicamente en lo que respecta a la evolución de la distribución de tamaños de partículas así como de la R_p .

Introducción

La polimerización en emulsión es un proceso heterogéneo muy complejo que involucra una amplia variedad de procesos químicos y físico-químicos, algunos de los cuales no han sido completamente elucidados tales como la formación (nucleación) y coagulación limitada de partículas. Actualmente parece ser de aceptación general^{1,2} que domina el mecanismo de nucleación micelar; sin embargo, esta abierto a discusión si las partículas recién formadas (conocidas como partículas primarias o precursoras) coagulan o no o en que grado^{2,3}.

Debido a que la escala de tiempo a la que ocurren estos procesos es muy corta, resulta imprescindible el uso de modelos matemáticos para estudiarlos. En un inicio⁴⁻⁶ la validación de los modelos se realizaba con respecto a datos de conversión y número partículas (N). A principios de los 80's, Gilbert y colaboradores⁷ muestran que el estudio de la distribución de tamaño de partícula (DTP) puede proporcionar información valiosa referente al mecanismo de nucleación y crecimiento de las partículas. Aunado a esto, la influencia que tiene la DTP en las propiedades del látex así como la cada vez mayor rapidez de cálculo de las computadoras, a motivado el desarrollo de modelos matemáticos que describan la DTP (ver citas en referencias⁸⁻¹⁰).

En este trabajo se realiza una extensión del modelo Herrera-Ordóñez y Olayo¹¹ de tal manera que tome en cuenta la coagulación limitada de partículas mediante la aplicación de teoría DLVO. Los resultados del modelo extendido se comparan contra datos experimentales de rapidez de polimerización (R_p) y DTP, discutiéndose similitudes y diferencias.

Modelo cinético

A continuación se mencionan las características y consideraciones principales del modelo haciendo énfasis en las modificaciones. Para más detalles del modelo original consultar

referencias^{11,12}.

Las ecuaciones de balance de población (EBP) que describen la DTP tienen dos coordenadas internas: el número de radicales dentro de una partícula (n) y el tamaño de ésta. Esto permite simular el efecto de compartimentalización.

Existe competencia entre nucleación micelar y homogénea

Se toma en cuenta la cinética de la fase acuosa. En el modelo extendido se incluyó el efecto de la concentración libre de tensoactivo (S_{libre}) en el coeficiente de descomposición del iniciador (k_{dec}). Se ha demostrado experimentalmente¹³ que el valor de k_{dec} en presencia de dodecil sulfato de sodio (SDS) puede ser hasta cinco veces mayor que el valor en ausencia de SDS. Considerando que los valores de S_{libre} pueden ser muy diferentes en los intervalos I ($S_{libre}=CMC$), II ($S_{libre}<CMC$) y III ($S_{libre}\ll CMC$) de la polimerización, resulta importante tomar en cuenta este efecto. Además, a diferencia de los modelos reportados en la literatura, de esta manera se elimina la necesidad de utilizar al factor de eficiencia del iniciador como parámetro de ajuste.

Puede existir nucleación micelar tanto por radicales derivados del iniciador como por radicales monoméricos.

Se toma en cuenta la posibilidad de coagulación limitada de partículas mediante la adición de los términos correspondientes en las EBP. Los coeficientes de coagulación se obtienen mediante teoría DLVO. Los potenciales atractivo y repulsivo como función de la distancia de separación entre partículas se calculan mediante la ecuación de Hamaker y la de Hogg-Healy-Furstenau modificada¹⁴, respectivamente.

El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias y algebraicas se integran numéricamente mediante el método de Runge-Kutta de quinto orden.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra la DTP que predice el modelo para una polimerización en emulsión de estireno. Como puede observarse el modelo predice una bimodal en la que el pico de partículas pequeñas (radios < 20 nm) corresponde a partículas primarias. Este resultado concuerda con el obtenido con el modelo original en el que también se calcula una DTP bimodal. Cabe destacar aquí que la presencia de la DTP bimodal ha sido confirmada experimentalmente (trabajo SQ-15 en estas memorias) en términos cualitativos mediante AF⁴ lo que da un mayor grado de validez al modelo. Estos resultados son consistentes con otros trabajos teóricos (posteriores a la publicación del modelo original) en los que se reportan DTPs bimodales, pero contrastan con las DTPs monomodales obtenidas por el Grupo de Gilbert¹⁵. No está claro porque este Grupo obtiene resultados tan diferentes considerando que emplean un modelo muy similar al utilizado en el presente trabajo en lo que respecta a las EBP y al cálculo de los coeficientes de coagulación. Probablemente la diferencia se deba a que ellos desprecian la entrada de radicales monoméricos en micelas. Como se discutirá a continuación, este tipo de radicales juega un papel muy importante en la cinética de la etapa de nucleación, aunque la manera precisa en que afecta la DTP no es obvia. Esto representa un reto interesante para

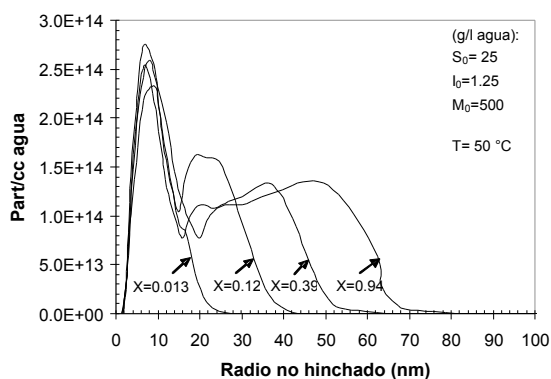


Figura 1. Evolución de la DTP según el modelo extendido para las condiciones indicadas.

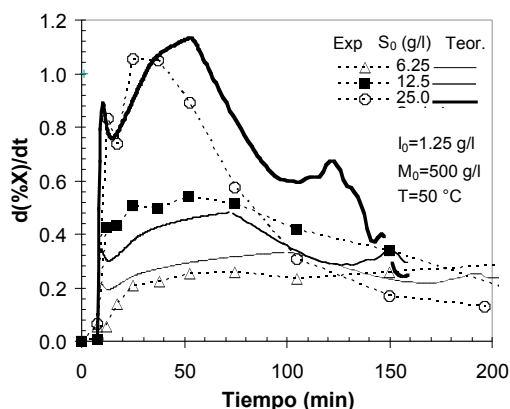


Figure 2. Comparación de la R_p ($d(\%X)/dt$) que predice el modelo con respecto a datos experimentales obtenidos por gravimetría.

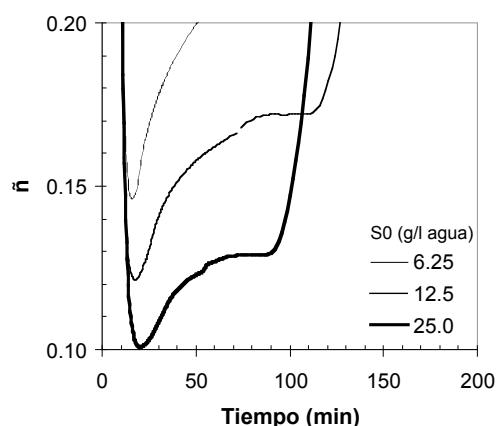


Figura 3. Evolución teórica del número promedio de radicales por partícula (\bar{n}) para las corridas de la Figura 2.

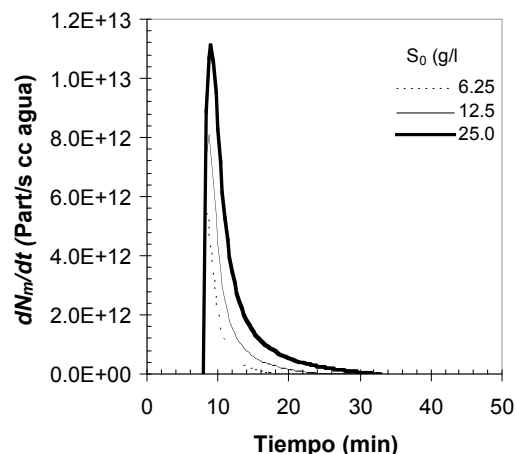


Figura 4. Evolución teórica de la tasa de nucleación micelar (dN_m/dt) para las corridas de la Figura 2.

trabajos futuros. El origen de la forma bimodal de la DTP se expone en la referencia¹⁶.

En la Figura 2 se comparan las predicciones del modelo de la evolución de la R_p contra información experimental obtenida por derivación punto a punto de datos gravimétricos conversión versus tiempo. Puede observarse como los resultados del modelo se ajustan razonablemente bien a los experimentales, particularmente en lo que se refiere a la caída de la R_p que ocurre a etapas tempranas de la polimerización para la corrida con concentración inicial de tensoactivo $S_0=25$ g/l. En las R_p s de las corridas $S_0=6.25$ y 12.5 g/l dicha caída no es obvia. En los trabajos SQ-15 e IR-02 de estas memorias se dan evidencias de que esta caída de la R_p es al menos cualitativamente reproducible. Para el análisis de estos resultados es conveniente referirse a la ecuación que determina la R_p

$$R_p = K_p C_{Mp} \bar{n} N / N_A \quad (1)$$

Donde K_p es el coeficiente de propagación, C_{Mp} es la concentración de monómero en las partículas, \bar{n} y N son el número promedio de radicales por partícula y el número (concentración) de éstas, respectivamente. N_A es el número de Avogadro. Al comienzo de la polimerización \bar{n} disminuye (ver Figura 3) debido a que la relativamente alta concentración de micelas hace poco probable la entrada de radicales en partículas, lo que da las condiciones para que ocurra transferencia de cadena al monómero. Concomitantemente, el tamaño tan pequeño de las partículas favorecen la desorción de los radicales monoméricos producidos en la transferencia por lo que su concentración ($[M^*]$) en la fase acuosa y por lo tanto la tasa de nucleación micelar (dN_m/dt) se incrementan (ver figuras 4 y 5). Este aumento tan vasto de N compensa por mucho la disminución de \bar{n} por lo que el

efecto neto es la elevación de R_p . Sin embargo, llega el momento en el cual el tamaño y concentración de las partículas es tal que la entrada de radicales en éstas comienza a ser más probable que en las micelas por lo que $[M^*]$ y dN_m/dt comienzan a disminuir (alcanzan un máximo). En este punto, el aumento en el número de partículas no es suficiente para compensar la disminución de \bar{n} lo que ocasiona que R_p disminuya. Esto es, a partir de este momento \bar{n} domina el comportamiento de la R_p . Al continuar las partículas incrementando su tamaño se favorece cada vez más la captura y se desfavorece la desorción dando lugar a que \bar{n} y luego entonces R_p lleguen a un mínimo y después se incrementen. En el caso de las corridas con menos tensoactivo, las partículas crecen más rápidamente porque hay menos micelas con las cuales competir por la captura de radicales lo que ocasiona que \bar{n} no disminuya tan drásticamente como en el caso de la corrida $S_0=25$ g/l. Sin embargo, no está claro el origen de las diferencias cuantitativas entre teoría y experimento para las corridas con valores relativamente bajos de S_0 . En este sentido podría ser de utilidad disponer de información más detallada de la cinética de la fase acuosa así como incluir el efecto de la velocidad de agitación en el coeficiente de coagulación.

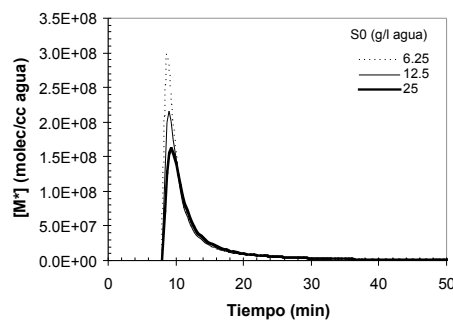


Figura 5. Resultados teóricos del efecto de la concentración inicial de tensoactivo (S_0) en evolución de la concentración de radicales monoméricos en la fase acuosa ($[M^*]$).

Conclusiones

No existen diferencias en términos cualitativos entre las DTPs que predice el modelo original (no considera coagulación limitada) y el modelo extendido (sí considera coagulación limitada) ya que en ambos casos se obtienen DTPs bimodales.

De acuerdo con los resultados del modelo, al inicio de la etapa de nucleación el incremento de la rapidez de formación de partículas (dN/dt) domina el comportamiento de R_p mientras que hacia el final de esta etapa la disminución de \bar{n} domina. Esto es consistente con la caída en la R_p observada a bajas conversiones cuando la concentración de tensoactivo es relativamente alta (25 g/l), sin embargo no está claro el origen de las diferencias entre teoría y experimento cuando dicha concentración es relativamente baja (6.25 g/l agua) por lo que se requiere mayor trabajo teórico.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT el financiamiento de esta investigación (proyecto J-38778U) así como la beca de doctorado para S. Carro.

Referencias

1. G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2004, pp.350-351.
2. J. Herrera-Ordóñez; R. Olayo; S. Carro; *J Macromol Sci - Polym Reviews* 2004, C44, No. 3, 207-229.
3. M. Nomura; *J. Ind. Eng. Chem.* 2004, 10, 7, 1182-1216.

4. W.V. Smith; R. H. Ewart; *J. Chem. Phys.* 1948, 16, 6, 592-599.
5. M. Harada; M. Nomura; H. Kojima; W.Eguchi; S. Nagata; *J. Appl. Polym. Sci.* 1972, 16, 811-833.
6. F. K. Hansen; J. Ugelstad; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1979, 17, 3047-3067.
7. G. Lichti; R. G. Gilbert; D. H. Napper; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1983, 21, 269-291.
8. E. Saldivar, P. Dafniotis, W.H. Ray; *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Phys.* 1998, C38(2), 207-325.
9. E. M. Coen, S. Peach, B. R. Morrison, R. G. Gilbert, *Polymer*, 2004, 45, 3595-3608.
10. H.M. Vale, T.F. McKenna; *Prog. Polym. Sci.* 2005, xx, 1-30 (publicado en línea).
11. J. Herrera-Ordóñez; R. Olayo; *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38, 2201-2218.
12. J. Herrera Ordóñez; Tesis doctoral, UAM-Izt., 2000.
13. M. Okubo; T. Mori; *Makromol.Chem., Makromol Symp.* 1990, 31, 143-156.
14. H. Ohsima; T. W. Healy; L. R. White; *J. Colloid & Int. Sci.*, 1982, 89, 484-493.
15. E. M. Coen, R. G. Gilbert, B. R. Morrison, H. Leube, S. Peach; *Polymer* 1998, 39, 26, 7099-7112.
16. J. Herrera-Ordóñez; R. Olayo; *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38, 2219-2231.