

"EFECTOS DEL TENSIOACTIVO Y DEL INICIADOR EN LA OBTENCION DE POLIESTIRENO MEDIANTE MICROEMULSIÓN “VIVIENTE”

M. Rentería Urquiza^(*), Y. A. Tenorio Fernández, E. Mendizábal Mijares

Departamento de Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán #1451, C.P. 44430. Guadalajara, Jal., México.

^()reurmaite@yahoo.es*

Abstract: El interés por las polimerizaciones radicáticas “vivientes”, ha ido en aumento en los últimos años, considerándose varios monómeros y vías de síntesis (masa, emulsión, miniemulsión, microemulsión, etc), ya que por este proceso se pueden obtener polímeros de alto peso molecular con polidispersidades bajas. En este trabajo se resumen los resultados de la síntesis y caracterización de polímeros de estireno obtenidos mediante polimerización en microemulsión “viviente” (living radical polymerization) tipo aceite en agua (estireno/CTAB/agua). El “agente de retardo” o reductor de la velocidad de polimerización fue el 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperdinyloxy nitroxide (TEMPO). Se estudio el efecto de la cantidad de estireno y el tipo de iniciador: persulfato potásico (KPS), peroxido de benzoilo (BPO) y dihidrocloruro de 2, 2'-azobis (2-amidinopropano) (V-50), cantidad de agente tensoactivo, así como el efecto de la relación agente retardante e iniciador. Los polímeros fueron caracterizados por difusión de luz para conocer el tamaño de las partículas y, la técnica de GPC para determinar los pesos moleculares e índice de polidispersidad de los distintos polímeros.

Introducción

Existen innumerables estrategias basadas en los procesos de activación y desactivación responsables de este tipo de polimerizaciones. El método de síntesis que nos interesa, la NMP esta simplemente fundamentada en la incorporación de un compuesto nitroxido al sistema de polimerización, de manera que la concentración de cadenas terminales o finales, se ve reducida a un nivel muy bajo, por lo que el sistema permanece “vivo” o activo por más tiempo. De esta forma es posible obtener una amplia gama de polímeros de estructura diversa (*Shim, 2004; Hongwei, 2004*), cuyas aplicaciones comerciales abarcan áreas tan diversas como las aplicaciones médicas, bioquímicas, tecnológicas, etc.

Son abundantes los estudios sobre la polimerización de estireno en presencia de TEMPO. George y colaboradores (*Georges, 1993*), demostraron que con el empleo de este sistema, es posible preparar polímeros con bajas polidispersidades y de características específicas. Del mismo modo, se han estudiado copolimerizaciones de estireno y acrilonitrilo empleando TEMPO formado “in situ” a lo largo de la reacción (*Detrembleur, 2002*). Se han considerado mecanismos de síntesis tan variados como la miniemulsión (*Ma, 2003; Pan, 2002*), la emulsión (*Marestin, 1998*), polimerización en masa, etc. De igual manera, siempre se ha tenido interés en ver los efectos que el iniciador, el solvente, el tensoactivo y el agente de retardo o nitroxido, ejercen en el mecanismo de reacción y sobre el producto final en este tipo de polimerizaciones, (*Ma, 2003; MacLeod, 1997; Shim, 2004*). En este sentido, se ha reportado de forma interesante, la autopolimerización de este tipo de sistemas, aún en ausencia de iniciador (*Barclay, 1997; Connolly, 1996*), así como el control de la velocidad de polimerización en función de la concentración de agente nitroxido. Sabiendo que el mecanismo de reacción sigue una serie de pasos, se ha podido modelar el comportamiento del sistema en función del sistema de iniciación elegido y en base a relaciones estequiométricas diferentes de TEMPO/iniciador (*Ma, 2003*)

Metodología

El sistema monomérico inicial estuvo compuesto de distintos porcentajes de estireno en agua con CTAB como tensoactivo, con la finalidad de comprobar de esta manera, sus diferentes efectos en cuanto a la polimerización térmica. Se varió la cantidad de tensoactivo empleado y se estudio la influencia de varios sistemas de iniciación diferentes como: persulfato potásico (KPS), peroxido de benzoilo (BPO) y el dihidrocloruro de 2,2-azobis 2-amidinopropano (V-50). El agente de retardo de la velocidad utilizado fue el 2, 2, 6,6-tetramethyl-1-piperdinyloxy nitroxide (TEMPO), en diferentes cantidades observando de está manera su efecto en la reacción y su relación con el iniciador, para lo cual, se trabajo con relaciones estequiometricas variables. La temperatura de trabajo se mantuvo a 120 °C y a lo largo de la reacción, se sacaron muestras para su caracterización inmediata (tamaño de partícula). La reacción se dio por concluida pasando la muestra por nitrógeno líquido. Posteriormente, se purificaron las muestras para su caracterización mediante GPC y otras técnicas de interés.

Resultados y discusión

Se consideró desde el principio una formulación determinada compuesta por 4% de monómero (estireno, S) y 96% de los demás componentes. Este porcentaje estaba constituido por un 1% tensioactivo CTAB y el resto a repartir entre iniciador, agente de retardo y agua, según las condiciones de estudio. En función de esas composiciones se obtuvieron los siguientes resultados.

Influencia de la cantidad de tensioactivo

Es sabido que la cantidad de tensioactivo juega un papel importante a la hora de sintetizar polímeros de elevado peso molecular. Se puede emplear la variación en el porcentaje de tensioactivo para controlar tanto la velocidad de polimerización, la estabilidad del sistema y el peso molecular del polímero (*Pan, 2002*). En nuestro caso y para el sistema ESTIRENO/CTAB/TEMPO/KPS, ese efecto ha quedado reflejado y los resultados se muestran en la figura 1.

Se puede observar que según aumenta la cantidad de tensioactivo en el medio, el peso molecular se ve reducido al igual que la conversión. Se aprecia que empleando V50 como iniciador, el sistema alcanza menores conversiones pese a emplear una menor cantidad de tensioactivo. Teniendo en cuenta que si se incrementa la masa de agente tensoactivo en el medio, el sistema presentará inicialmente una viscosidad mayor y una mayor oposición al movimiento de las partículas y más concretamente, a los radicales que estén presentes. Si añadimos el hecho de que el V50 presenta más limitaciones en estas condiciones, en comparación con los otros dos iniciadores considerados, el comportamiento observado para la conversión es razonable.

Normalmente cuando la concentración de tensioactivo se eleva, el tamaño de partícula formado es menor y aumenta el número de estas (*Pan, 2002*). En nuestro caso, la variación en el tamaño de las partículas fue mínima. Se obtuvieron tamaños entre 23 y 26 nm cuando se empleó 6% de CTAB y de 18 a 21 nm en el caso del 4% de CTAB. Pese al incremento de la cantidad de tensoactivo, el sistema no posee la cantidad suficiente de radicales libres capaces de llegar a todos los centros activos existentes. Este comportamiento se ha observado en los mecanismos de autopolimerización del estireno en miniemulsión (*Pan, 2001*) y se debe a la escasa velocidad de generación de radicales en el medio de reacción.

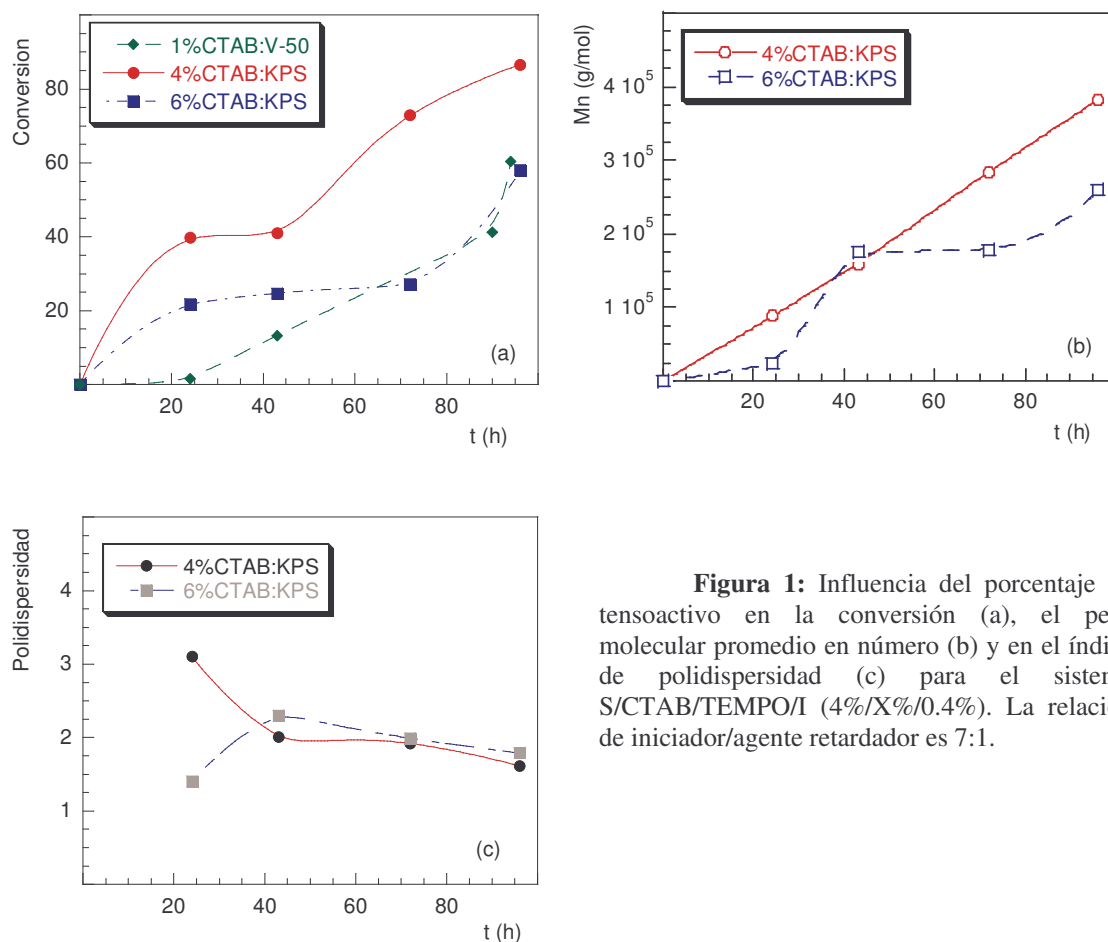


Figura 1: Influencia del porcentaje de tensoactivo en la conversión (a), el peso molecular promedio en número (b) y en el índice de polidispersidad (c) para el sistema S/CTAB/TEMPO/I (4%/X%/0.4%). La relación de iniciador/agente retardador es 7:1.

Influencia del iniciador

Se consideraron tres sistemas de iniciación diferentes: V-50, BPO y KPS, con el fin de determinar el más adecuado para la obtención de polímeros de elevado peso molecular. En la figura 2, se indican los resultados tanto de conversión como de pesos moleculares y polidispersidad. En todos los casos, se mantuvo constante la relación entre el TEMPO y el iniciador. A la vista de los resultados, se observa que en principio tanto el BPO como el KPS son adecuados. Pero tras la primera caracterización de las muestras (medida del tamaño de partícula por difusión de luz), se ve que el diámetro de partícula medio obtenido con KPS (alrededor de 20 a 60 nm) es bastante menor que el que se origina con el empleo del BPO (100-400 nm), por lo que se considerará el primero para futuras polimerizaciones.

En cuanto al peso molecular, también se puede apreciar que la utilización del persulfato potásico conlleva la consecución de polímeros de mayor peso molecular (hasta $3 \cdot 10^5$ g/mol) y la polidispersidad del sistema se mantiene en valores mínimos durante toda la polimerización (1 – 1.5).

Si tenemos en cuenta que la vida media de estos iniciadores a temperaturas elevadas, como es nuestro caso (120 - 125 °C), es muy reducida, cabe pensar que realmente el proceso de polimerización se lleve a cabo con la ayuda del agente nitro (TEMPO), junto con la no despreciable influencia de la auto-polimerización de nuestro monómero, el estireno. Esto, unido al hecho de emplear una adecuada relación

TEMPO/I, nos lleva a decir, que no es de vital importancia el empleo de iniciadores cuya eficiencia inicial, es mayor a menores temperaturas.

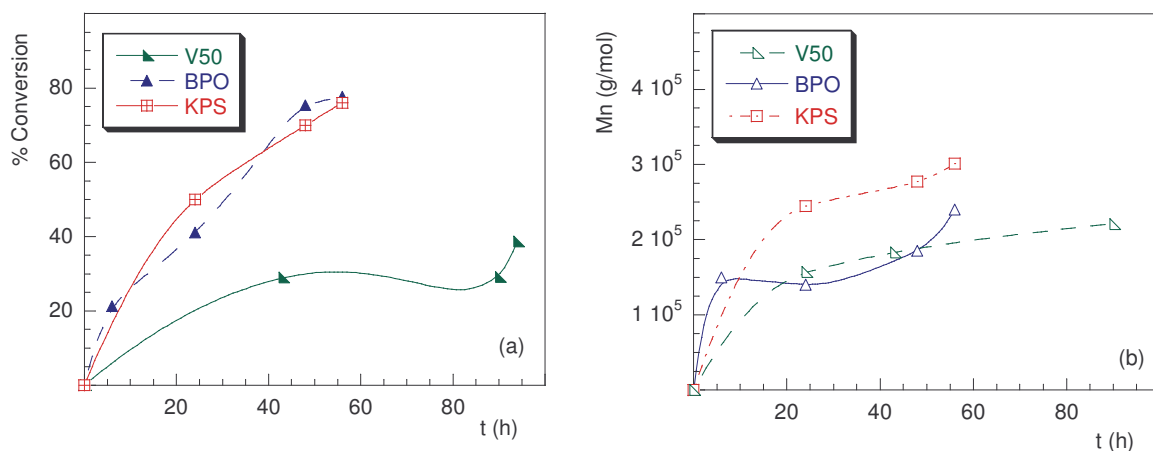


Figura 2: Comportamiento del sistema en función del iniciador. Influencia en la conversión (a), en el peso molecular promedio en número (b) para el sistema S/CTAB/TEMPO/I (4%/1%/0.4%/0.12%).

Relación porcentaje de TEMPO/INICIADOR

Si analizamos la influencia que la relación entre el TEMPO y el iniciador tiene sobre el sistema y más concretamente sobre el peso molecular del polímero final, podemos decir que se comprueba que al incrementar el porcentaje de TEMPO frente a la concentración de iniciador, el sistema sufre pequeños cambios en su conversión y solamente en los momentos iniciales del proceso, es cuando las diferencias, tanto el conversión como en peso molecular con mínimos. Se observó en otros sistemas de estireno, que cuando se variaba esta relación, se debía considerar de forma análoga, la eficiencia del iniciador. Así por ejemplo para el sistema estireno/TEMPO/BPO una relación 1.1:1 ó 1.3:1 TEMPO/I, da lugar a una eficiencia del iniciador del 60 al 65% a temperaturas elevadas (135 °C) (MacLeod, 1997). En la figura 3 se encuentran representados los resultados cuando se empleo V50 como iniciador.

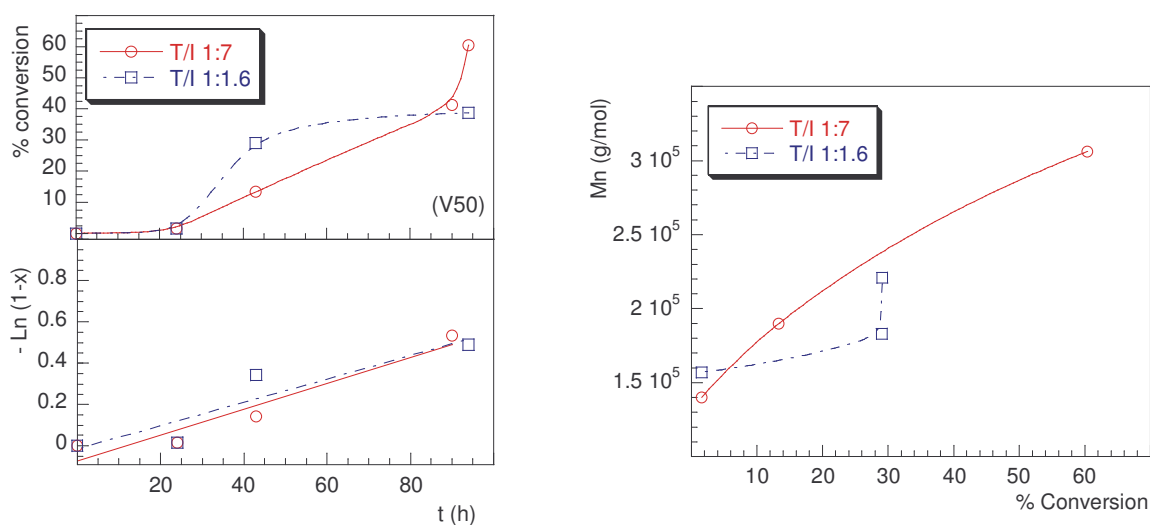


Figura 3: Comportamiento del sistema en función de la relación T/I. Influencia en la conversión (a), en el peso molecular promedio en número (b) S/CTAB/TEMPO/I (4%/1%/0.4%/0.12%).

De igual forma, en la figura 4, se representó el cambio en la conversión para el nuestro sistema, pero con el peroxido de benzoilo como sistema de iniciación. En este caso, la diferencia entre las dos relaciones consideradas es bastante apreciable, observándose que el sistema tiene un comportamiento más uniforme, cuando la cantidad de TEMPO es menor, aunque sea necesario un mayor tiempo para obtener conversiones elevadas.

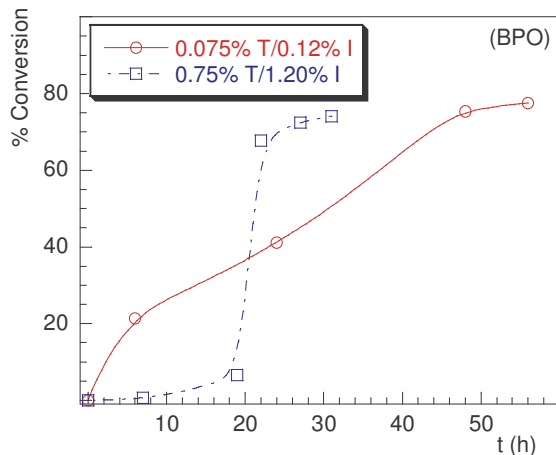


Figura 4: Comportamiento del sistema en función de la relación T/I. Influencia en la conversión (a), en el peso molecular promedio en número (b) y en la polidispersidad para el sistema S/CTAB/TEMPO/I (4%/1%/0.4%/0.12%).

Conclusiones

Una vez estudiado el efecto del tensioactivo y del sistema de iniciación en la polimerización “viviente” de estireno y bajo unas condiciones determinadas, podemos decir que si existe cierto efecto de auto-polimerización sobre el sistema. En función de las concentraciones y relaciones estequiométricas estudiadas, se aprecia que se obtienen mejores resultados cuando se emplea un porcentaje de tensioactivo del 4% junto con el KPS como iniciador. Pese a que el peroxido de benzoilo origina tamaños de partícula mayores que en caso del persulfato potásico, se ve que en el primer sistema, y al variar la relación TEMPO/I, disminuyendo la cantidad del primero, las conversiones que se obtienen, son mejores y el sistema se comporta de manera mas uniforme. Aunque se podría pensar que para las condiciones de trabajo establecidas (elevada temperatura y concentración de TEMPO alta) los iniciadores considerados no son los más adecuados, se ha visto que es posible llegar con el empleo de los mismos, a polímeros de elevado peso molecular, que es a final la meta establecida.

Agradecimientos

Agradecer a la UDG su ayuda y colaboración en todo momento, con la cuál ha sido posible la realización de este trabajo y al CONACYT por su apoyo económico

Bibliografía

- Barclay G. G., Sinta R., *Macromol.*, 30, 1929-1934 (1997)
- Connolly T. J., Scaiano J. C., *Tetrahedron Letters*, 38-7, 1133-1136 (1996)
- Detrembleur C., Sciannamea V., *Macromol.*, **35**, 7214-7223 (2002)
- Georges, M.K.: Veregin R. P., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **68**, 6 (1993)
- Hongwei Z., Kunlun H., *Polym. Bull.*, **52**, 9-16 (2004)
- Ma J. W., Cunningham M. F., *Chem. Eng. Sci.*, 58, 1177-1190 (2003)
- Marestin C., Noel C., *Macromol.*, 31, 4041-4044 (1998)
- MacLeod P. J., Veregin R. P. N., *Macromol.*, 30, 2207-2208 (1997)
- Pan G., Sudol D., Dimonie V., *Macromol.*, **34**, 481 (2001)
- Pan G., Sudol D., Dimonie V., *Macromol.*, **35**, 6915-6919 (2002)
- Shim S. E., Sejin O., Yoon H., *Polym.*, **45**, 4731- 4739 (2004)