

Copolimerización en microemulsión de estireno-acrilato de butilo

Pérez L. A.¹, Meza K. E.¹, Rabelero M.¹, Mendizábal E.¹, López F.², López R. G.³, Puig J. E.¹.

¹ Departamentos de Química e Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Boul. M. García Barragán No. 1451, Guadalajara, Jal. 44430, México.

² Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F. 04510, México.

³ Centro de Investigación en Química Aplicada, Boul. Ing. Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coah. 25253, México.

1. Resumen.

En este trabajo, se presenta la copolimerización en microemulsión en batch de estireno (St) con acrilato de butilo (BuA). La cinética de la copolimerización se siguió mediante gravimetría y espectroscopia RAMAN, la determinación de la composición de los copolímeros se realizó mediante espectroscopia UV y el tamaño promedio de las partículas se obtuvo por dispersión cuasielástica de luz. Mediante espectroscopia RAMAN se determinó la conversión de manera precisa y en tiempo real (in situ). Al aumentar la relación BuA/St la velocidad de reacción es mayor. Se obtuvieron en todos los casos partículas con diámetros menores que 30 nm. Inicialmente los copolímeros que se forman son más ricos en estireno que la composición que se cargó al reactor, lo cual se explica por los valores de las reactividades.

2. Introducción.

Una microemulsión es una fase fluida microestructurada, isotrópica, ópticamente transparente o translúcida, en equilibrio termodinámico, que contiene dos fluidos inmiscibles (generalmente agua y aceite) y agentes tensoactivos en cantidades relativamente altas para lograr la estabilidad del sistema [1].

En la actualidad la necesidad de nuevos y mejores materiales ha llevado a los científicos en el área de polímeros a re-enfocar sus esfuerzos en el desarrollo de copolímeros, con la finalidad de obtener materiales que combinen las propiedades de dos o más homopolímeros.

Actualmente existen una gran cantidad de trabajos sobre la copolimerización en emulsión de estireno con diferentes acrilatos; sin embargo, existe muy poca información acerca de la copolimerización en microemulsión. Entre los pocos trabajos sobre este tema se encuentra el de Xu y colaboradores (1998)[2], los cuales estudiaron el mecanismo de copolimerización en microemulsión y lo compararon con el de copolimerización en emulsión.

3. Condiciones experimentales.

3.1 Síntesis de copolímeros de St-BuA.

Las reacciones de copolimerización fueron llevadas a cabo en un reactor Auto-Lab (HEL Inc.) de 500 mL., equipado con control de temperatura y agitación mecánica constante, además se adaptó una sonda para la medición en línea mediante espectroscopia Raman. Todas las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de 60 °C, con una agitación de 300 r.p.m., a presión atmosférica y bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

La copolimerización se lleva a cabo agregando en primer lugar al reactor 383.84 g de una solución micelar conteniendo 85.96 % w de agua y 10 % w del tensoactivo, DTAB; a continuación se agregan al reactor 16g (4% w con respecto al total) de una mezcla de monómeros de St y BuA usando diferentes relaciones de composición (25/75, 50/50 y 75/25), la cantidad de monómero agregado esta limitado por la región de microemulsiones unifásica en el diagrama de fases, y posteriormente se agrega 0.16 g (0.04 % w con respecto al total) de iniciador V-50. Por último la reacción se deja reaccionar por dos horas.

3.2 Cinética de la reacción.

La cinética de la copolimerización se siguió mediante gravimetría y espectroscopia Raman. Esta última técnica se llevó a cabo colocando dentro del reactor una sonda, de forma que el láser incidente se encontrara dentro de la mezcla de reacción. El equipo utilizado fue un Raman Systems R 2001 PerkinElme, Inc. Para la manipulación de los datos se utilizó el programa Spectrum, versión 5.0.1, Copyright 2003. PerkinElma, Inc. Los picos de interés para este estudio se localizaban a 1000 cm^{-1} que representa la presencia del anillo fenil y a 1600 cm^{-1} que representa el enlace vinílico.

3.3 Composición de los copolímeros..

La medición de la composición de los copolímeros se realizó por medio de espectroscopia ultravioleta. El espectrómetro utilizado fue el GBC UV-Visible, Citra 6.

3.4 Dispersión cuasielástica de luz.

Los tamaños de partícula se midieron en un equipo de dispersión cuasielástica de luz (QLS) Malvern 4700 equipado con un láser de He-Ne ($\lambda = 664 \text{ nm}$), con un ángulo de dispersión de 90 ° y todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

4. Resultados y discusión.

La figura 1 muestra las curvas de la cinética de copolimerización, obtenidas mediante gravimetría para las tres relaciones de monómero estudiadas. Todos los látex fueron estables. Las conversiones finales obtenidas para todas las reacciones son altas (>85%).

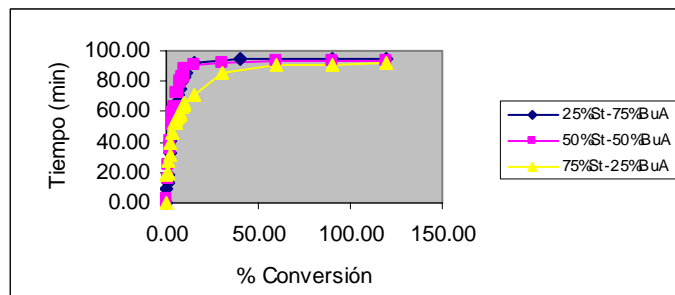


Figura 1. Curva de conversión vs. tiempo para el sistema St/BuA, la relación de los monómeros en % peso se encuentran especificadas en el gráfico.

Las figuras 2, 3 y 4 muestran una comparación de las curvas de conversión *versus* tiempo para el sistema St-BuA, con diferentes relaciones de monómero en % peso, obtenidas mediante espectroscopia Raman y gravimetría. Se puede observar que los datos obtenidos con ambas técnicas coinciden bastante bien.

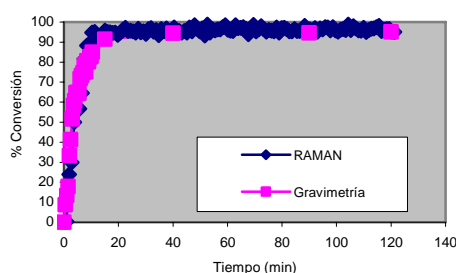


Figura 2. Curvas de conversión vs. tiempo para el sistema St-BuA con una relación de % peso de monómeros de 25-75 respectivamente, utilizando Espectroscopia RAMAN y Gravimetría.

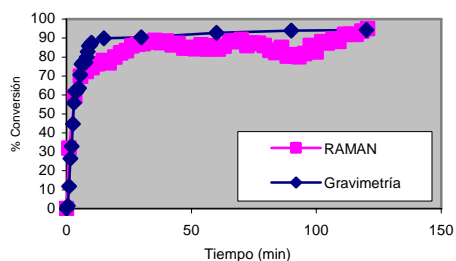


Figura 3. Curvas de conversión vs. tiempo para el sistema St-BuA con una relación de % peso de monómeros de 50-50 respectivamente, utilizando Espectroscopia RAMAN y Gravimetría.

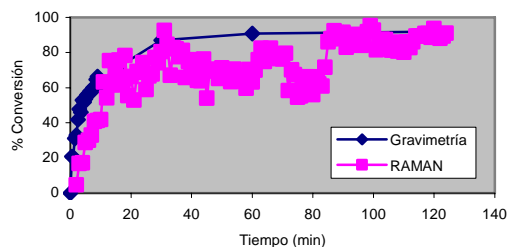


Figura 4. Curvas de conversión vs. tiempo para el sistema St-BuA con una relación de % peso de monómeros de 75-25 respectivamente, utilizando Espectroscopia RAMAN y Gravimetría.

Las figuras 5 muestran la determinación de la composición de los copolímeros realizadas por espectroscopia UV.

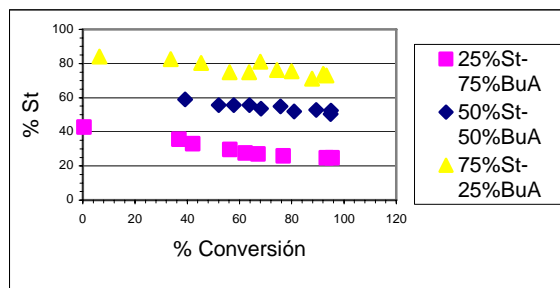


Figura 5. Composición de los copolímeros en por ciento de estireno vs. conversión para el sistema St-BuA.

5. Conclusiones.

- ❖ Las reacciones son relativamente rápidas, ya que se puede alcanzar aproximadamente un 70% de conversión en los primeros diez minutos después de haber comenzado la reacción.
- ❖ Los látex obtenidos son estables y presentan un tamaño de partícula menor que 30 nm.
- ❖ Se logró comprobar que la técnica de espectroscopia Raman es apropiada para cuantificar *in situ* conversiones, especialmente para valores menores al 70% (puesto que en los primeros 10 minutos se copolimeriza la mayor parte de los monómeros agregados), lo que permite determinar de manera adecuada, rápida y confiable la cinética de copolimerización al inicio de la reacción, donde el método gravimétrico no permite obtener muchos datos por lo rápido que se desarrolla la reacción.
- ❖ Los polímeros que se forman presentan una composición más rica en estireno que la composición de monómero debido a los valores de las reactividades ($r_{St} = 0.82$ y $r_{BuA} = 0.21$) y a que el acrilato de butilo es ligeramente más soluble en el agua que el estireno.

6. Referencias.

- [1] Mittal K. L. y Mukerjee, *Micellization, Solubilization and Microemulsions*, Penum press Inc., (1977).
- [2] Xu Xiangling, Ge Xuewu, Zhang Zhicheng y Zhang Manwei, *Copolymerization of styrene with acrylates in emulsion and microemulsion*, Polymer Vol. 39, No. 22, pag. 5321-5325, (1998).