

Estudio del comportamiento del número promedio de partículas con el incremento en la concentración de surfactante en la segunda etapa de una polimerización en heterofase en tres etapas

Martínez, H.^{1*}, Peralta, R. D.¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)

Blvd. Enrique Reyna 140 Saltillo, Coah., México 25253- *martinezgh@posgrado.ciq.mx

1. Resumen

El sistema acetato de vinilo-co-metacrilato de alilo / acetato de vinilo-co-acrilato de butilo / acrilato de butilo-co-vinilsulfonato de sodio fue utilizado para obtener partículas núcleo-coraza mediante un proceso de polimerización heterogénea en tres etapas. La adición de monómero fue conducida en régimen semicontinuo bajo condiciones ávidas para evitar un hinchamiento considerable de las partículas de polímero. La concentración de surfactante inicial no fue suficiente para estabilizar el área superficial de partículas de polímero formada; por lo tanto, el número de partículas comenzó a decrecer continuamente desde el comienzo de la segunda etapa de polimerización hasta el final de la tercera. La adición extra de SDS en la segunda etapa no demostró ser eficiente para disminuir el nivel de coagulación, por otra parte, la adición de un surfactante no iónico parece disminuirla de manera inversamente proporcional a su concentración.

2. Introducción

Utilizando el sistema acetato de vinilo (VAc)-co- metacrilato de alilo (AMA) / VAc-co-acrilato de butilo (BA) / BA-co-vinilsulfonato de sodio (SVS), se pretende sintetizar partículas con morfología núcleo-coraza de PVAc (núcleo) / PBA (coraza) mediante polimerización heterogénea en tres etapas y evaluar el efecto de variables que se consideran importantes sobre la morfología y sobre las propiedades mecánicas de las partículas obtenidas. Sin embargo, las partículas formadas en la primera etapa de polimerización coagulan al inicio de la segunda lo cual se intensifica durante la tercera, debido a la baja Tg del PBA ^[1] y a que la concentración de surfactante en la formulación inicial es insuficiente para estabilizar el área superficial de las partículas de polímero formadas.

La coagulación es indeseable porque el objetivo de la segunda y tercera etapas es recubrir individualmente las partículas de PVAc formadas en la primera. Para evitar posibles cambios de morfología por coagulación se está estudiando el efecto de la concentración de un surfactante no iónico (Tween 20) alimentado en la segunda etapa de polimerización sobre el

comportamiento del número promedio de partículas (N_p) y de su área superficial (A_i). Se comparan los resultados para el caso en el cual no se agrega y en el cual se agrega una cantidad adicional de SDS.

3. Condiciones experimentales

Las polimerizaciones se llevaron a cabo a 60°C con agitación mecánica. El VAc, AMA y el BA fueron destilados y usados dentro de las siguientes 24 horas. En las tres etapas de polimerización los monómeros se alimentaron de manera semicontinua (VAc + AMA, VAc + BA, BA: 0.345 g/min; SVS: 0.043 g/min). Estas velocidades garantizan que la polimerización se lleva a cabo bajo condiciones ávidas de monómero, lo cual es importante para evitar que las partículas se hinchen demasiado como para permitir la entrada de radicales libres al interior del núcleo de PVAc y formen dominios de PBA. ^[2]

El reactor se cargó con 360 g de agua, 0.4 g de persulfato de potasio (KPS) y 1.1 g de dodecil sulfato de sodio (SDS), se comenzó el calentamiento de la carga del reactor y la solución fue burbujeadada con argón de ultra alta pureza. Después de 1 h de burbujeo, se inició la primera etapa de polimerización (formación del núcleo) con la adición de una mezcla de 41.243 g de VAc y 0.157 g de AMA. La alimentación duró 120 minutos. En la segunda etapa, se alimentó una mezcla de 0.345 g de VAc y 0.513 g de BA (mol a mol) durante 2.3 min para formar una interfase entre el núcleo y la coraza. En la formación de la coraza (tercera etapa) se alimentó BA y SVS en corrientes separadas durante ~ 54 min a las velocidades especificadas anteriormente. En los casos pertinentes, el surfactante de la segunda etapa fue alimentado en un solo disparo 15 minutos después del fin de la alimentación de monómero y 15 minutos antes del inicio de la alimentación correspondiente a la tercera etapa. Las cantidades de surfactante agregadas al reactor fueron: SDS, 4.8 g/L; Tween 20, 0.62 g/L y 1.52 g/L. La conversión se determinó por gravimetría y los tamaños de partícula fueron determinados mediante dispersión de luz.

4. Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan las conversiones instantáneas en donde se puede apreciar que, en la segunda etapa, la adición de SDS no tiene un efecto importante, lo que podría indicar que no dificulta la entrada de radicales a las partículas. Por otro lado, la adición de Tween 20 causa una caída en la conversión que se intensifica al incrementar su concentración.

Esta caída se debe a una acumulación de monómero en el sistema de polimerización y es un fenómeno que ocurre comúnmente en las polimerizaciones sembradas con alimentación en semicontinuo en condiciones escasas de monómero. [3]

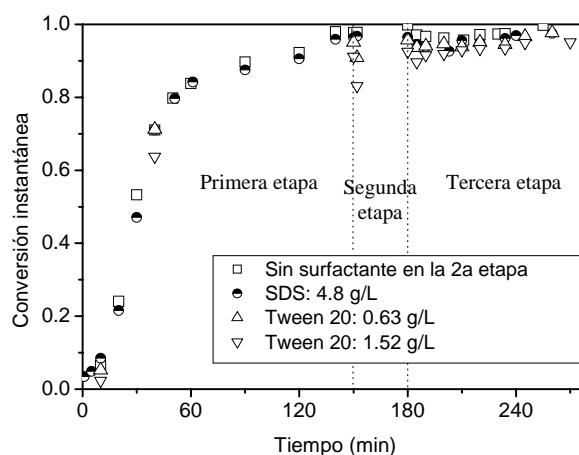


Figura 1. Conversión instantánea para las polimerizaciones heterogéneas en semicontinuo en tres etapas.

El decremento en la conversión con el incremento en la concentración de Tween 20 se debe a que el voluminoso grupo hidrófilo de la molécula dificulta la entrada de radicales libres al interior de la partícula. [4]

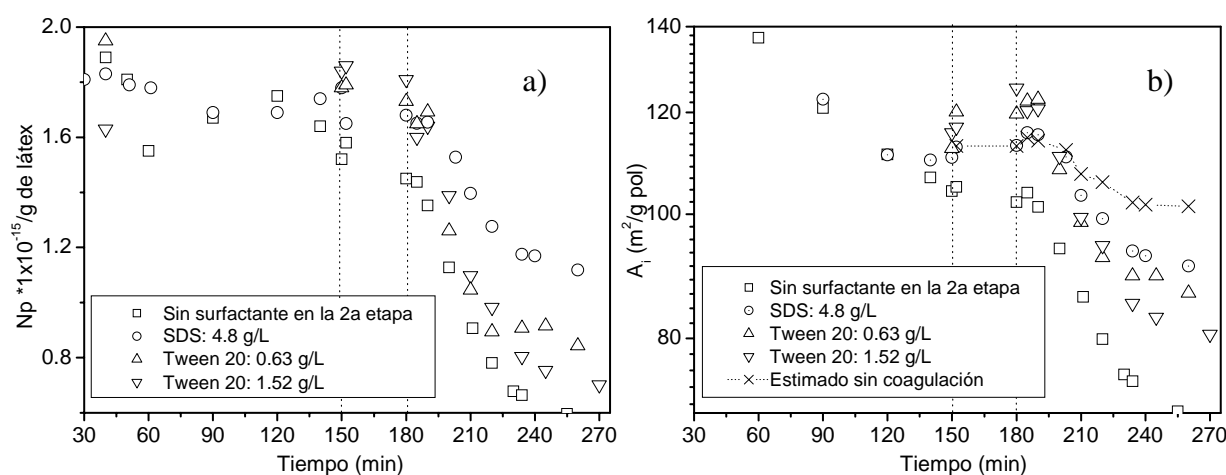


Figura 2. a) Número de partículas/g de látex. b) Área superficial/g de polímero.

En la Figura 2a, se observa una caída en N_p por coagulación al iniciar la segunda etapa de polimerización y aunque parece que la adición de SDS fue más eficiente para disminuir la coagulación, se sospecha que causó formación de nuevas partículas, lo cual enmascara el problema y no permite observar la eficacia del SDS para evitar la coagulación. Se sabe que

los surfactantes no iónicos imparten buena estabilidad coloidal ^[5] y sería lógico esperar que el incremento en la concentración de Tween 20 de 0.63 a 1.52 g/L causara una disminución en el grado de coagulación, no obstante, en el intervalo de concentraciones analizadas los resultados indican que la coagulación es inversamente proporcional a la concentración de surfactante. Este tipo de comportamiento ya ha sido reportado para surfactantes no iónicos en sistemas completamente diferentes y en algunos casos existe un máximo en las curvas de dispersión de partículas (Np) contra concentración. ^[6] Por otra parte, en la Figura 2b, se puede observar que A_i refleja comportamientos congruentes con lo que se observa en Np. Adicionalmente, en esta figura, se presenta una curva que modela el comportamiento de A_i en ausencia de coagulación y enfatiza que ninguna de las condiciones analizadas es suficiente para evitarla de manera importante. No se sugiere estudiar el efecto del SDS en concentraciones más altas porque entonces cualquier exceso podría saturar el sistema hasta formar micelas y eso agravaría el problema, lo que se sugiere es analizar el efecto de concentraciones menores de Tween 20 ya que la tendencia así parece indicarlo.

5. Conclusiones

El SDS, aunque parece ser más eficiente que el surfactante no iónico para disminuir la coagulación de partículas no es suficiente del todo para evitarla de manera importante y no se puede incrementar su concentración porque se correría el riesgo de formar micelas en la fase acuosa y entonces se favorecería la formación de nuevas partículas, lo cual agravaría el problema. Aunque con el surfactante no iónico tampoco se lograron buenos resultados, de acuerdo a la tendencia en el comportamiento de las curvas, parece ser promisorio investigar su efecto a menores concentraciones con la finalidad de evitar la coagulación.

6. Referencias

1. X. Z. Kong, C. Pichot, J. Guyot, *Eur. Poly. J.*, **24**, 485 (1988).
2. J. E. Jönsson, H. Hassander, B. Törnell, *Macromolecules*, **27**, 1932 (1994).
3. S. Sajjadi, B. W. Brooks, *Chemical Eng. Sci.*, **55**, 4757 (2000).
4. X. Wang, B. Boya, E. D Sudol, M. S. El-Aasser, *Macromolecules.*, **34**, 8907 (2001).
5. M. J. Schick “*Non ionic surfactants*”, Marcel Dekker, R. H. Ottewill 1966, p. 645.
6. M. J. Schick “*Non ionic surfactants*”, Marcel Dekker, R. H. Ottewill 1966, p. 664.