

## Efecto de las Condiciones Hidrodinámicas en la Formación y Distribución de Tamaños de Partículas en la Polimerización en Emulsión

Carro, S.<sup>1</sup>, Herrera Ordóñez, J.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Tlaxcala, Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología.

Calzada Apizaquito s/n. Apizaco, Tlaxcala. C.P. 90300

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coah.

C.P. 25253 México.

<sup>1</sup>shir\_cs@yahoo.com.mx, <sup>2</sup>jordonez@ciqa.mx

### 1. Resumen.

En este trabajo se presenta el estudio de la polimerización en emulsión de estireno para un caso de la literatura en particular (Lichti y col. *J. Polym. Sci.*, 1983), el cual ha sido tomado como base para establecer una de las teorías de nucleación ampliamente aceptada actualmente: la coagulativa. La investigación se realizó considerando el efecto que puede causar el variar las condiciones hidrodinámicas, analizando la evolución de la distribución de tamaños de partículas (*DTP*), la cual se obtuvo mediante una novedosa técnica de caracterización, AFFFF. En esta investigación se discuten las razones propuestas anteriormente para explicar la presencia de sesgos positivos en la *DTP*, tomados como evidencia de nucleación coagulativa, y se proponen otras posibilidades que pueden influir en el sesgo de la *DTP* hacia partículas grandes. El análisis de este sistema nos conduce a que, contrariamente a lo que ha ocurrido en la literatura científica de la especialidad, las conclusiones obtenidas en este caso no pueden extrapolarse de manera general a otros sistemas de polimerización.

### 1. Introducción.

A lo largo del estudio de la polimerización en emulsión han surgido importantes cuestionamientos, principalmente en lo que respecta al mecanismo de formación de partículas. Al respecto se han realizado diferentes estudios, tanto experimentales como teóricos [1-11]. Una de las teorías más aceptadas es la coagulativa [3,4], la cual indica que las partículas recién nacidas (precursoras), aún aquellas formadas por nucleación micelar, coagulan para formar partículas maduras. Esta teoría se desarrolló tomando como base los resultados del trabajo de Lichti y col.[3]. El argumento que se utiliza para apoyarla es que la evolución de la distribución de tamaños de partícula (*DTP*) al final del intervalo I exhibe un sesgo positivo indicando que la mayoría de las partículas se formaron hacia el final de dicho intervalo (tasa de nucleación creciente); sin embargo, las condiciones bajo las cuales se desarrolló este experimento (alta concentración de iniciador,  $I_0 = 4.61$  g/l agua y bajo contenido de monómero,  $M_0 = 76.5$  g/l agua

previamente emulsionado a 10 000 rpm) no son las típicas, por lo que es probable que las conclusiones obtenidas en dicho trabajo apliquen a solo este sistema en particular. Con la finalidad de verificar esta hipótesis se hizo un estudio de este caso de la literatura.

### 3. Condiciones experimentales.

Se realizaron dos polimerizaciones, por lotes, a 50 ° C, utilizando dodecil sulfato de sodio (SDS, Fluka,  $\geq 99.0\%$ ) como tensoactivo y Persulfato de Potasio (KPS, Aldrich) como iniciador empleando las mismas concentraciones iniciales del caso de estudio [3]. Se utilizó agua destilada desionizada para las polimerizaciones y como monómero estireno destilado (Aldrich). La diferencia entre ambos experimentos radica en la forma de emulsionar el monómero. En uno de los experimentos éste se emulsificó de manera convencional, con una agitación de 300 rpm durante toda la polimerización (prueba L01), mientras que el otro busca imitar el experimento de dilatometría Lichti y col. [3], por lo que se pre-emulsificó a 10 000 rpm durante diez minutos (prueba L02) y durante la reacción se mantuvo la agitación a 40 rpm, solo para mantener homogeneidad térmica. El seguimiento de la velocidad de polimerización ( $R_p$ ) y de la conversión ( $X$ ) se hizo mediante calorimetría y gravimetría.

Las mediciones de tamaño de partícula se llevaron a cabo en un equipo HRFFF 10.000 AF<sup>4</sup> (Asymmetric Flow-Field Flow Fractionation) de Postnova Analytics® con detector UV (Ultravioleta).

### 4. Resultados y discusión.

En la figura 1(a) se muestra la evolución de  $X$  en función del tiempo ( $t$ ) para las polimerizaciones llevadas a cabo en este trabajo (símbolos) y la reportada por Lichti y col. (línea continua). Como puede observarse la curva de la prueba L02 se asemeja mucho a la del experimento de Lichti mientras que la prueba L01 muestra claramente una evolución distinta, sugiriendo que la diferencia en la forma de emulsionar el monómero influye en el progreso de las polimerizaciones. Este efecto también se ve reflejado en el número de partículas ( $N$ ) y la  $R_p$  (Figura 1(b)). Una observación interesante es que la evolución de  $N$  no concuerda con la de la  $R_p$ , al menos al inicio de la polimerización, puesto que se esperaría un valor más alto de  $R_p$  cuanto

mayor es el valor de  $N$  ( $R_p \propto \tilde{n}N$ ). Como se observa en la figura 1(b), la  $R_p$  para la polimerización L01 es más baja, aún cuando el valor de  $N$  es más alto.

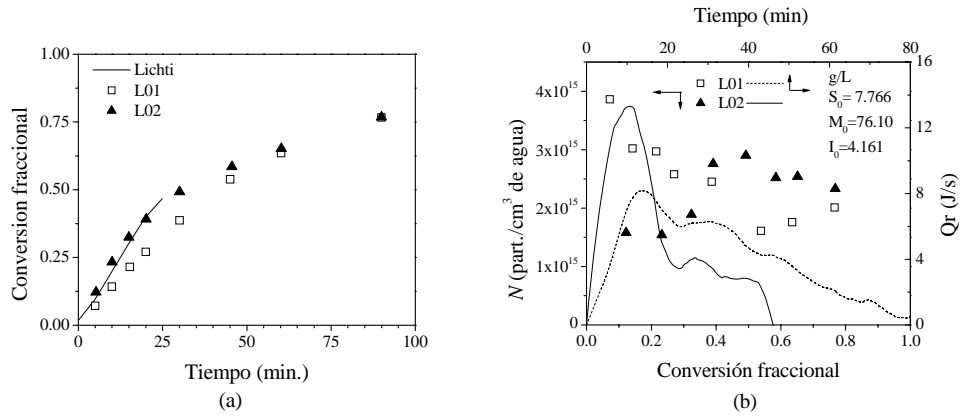


Figura 1 (a) Comparación de la evolución de la conversión para las polimerizaciones realizadas en este trabajo contra la de Lichti y col.[3] y (b) evolución del calor de reacción,  $Q_r$  ( $Q_r \propto R_p$ ) obtenida mediante calorimetría, (líneas, ejes superior-derecho), y del número de partículas,  $N$  (símbolos, ejes inferior-izquierdo) para las polimerizaciones realizadas en este trabajo.

Los resultados anteriores sugieren que en la polimerización L02 las gotas de monómero, generadas por el alto esfuerzo de corte (10000 rpm), son lo suficientemente pequeñas para actuar como sitios de nucleación. De esta manera, al inicio de la polimerización las partículas tienen un tamaño mayor, permitiendo la coexistencia de un mayor número de radicales ( $\tilde{n}$ ) dentro de ellas, compensando así el bajo valor de  $N$  y resultando un mayor valor de  $R_p$ . Esta diferencia en los sitios de nucleación se refleja en la forma de la DTP (figura 2).

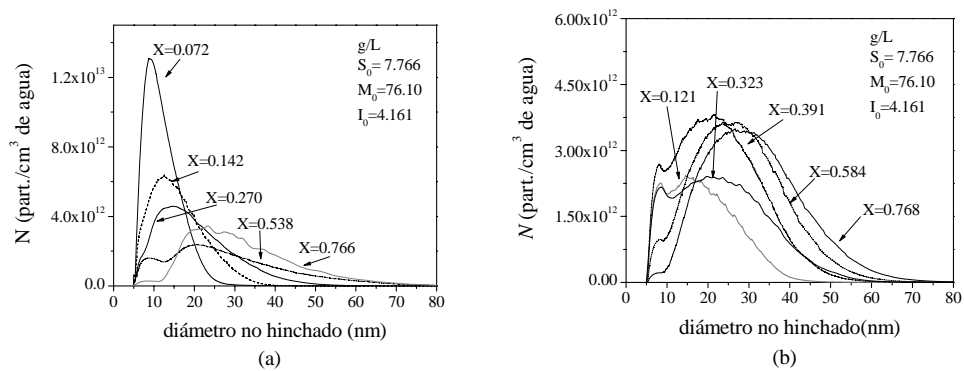


Figura 2, Evolución de la distribución de tamaños de partículas para las polimerizaciones realizadas en este trabajo: (a) L01 y (b) L02.

Como puede observarse, para la polimerización L01 (Figura 2(a)) se tiene una población significativa de partículas pequeñas indicando nucleación micelar. Asimismo, nótese que las *DTP's* presentan un sesgo positivo más marcado conforme la polimerización procede, coincidiendo con la *DTP* observada por Lichti para coagulación de partículas (misma que se confirma con la evolución de *N* en la figura 1(b)). Esta coagulación podría deberse al alto valor de  $I_0$  empleado, lo cual genera un incremento en la fuerza iónica provocando la inestabilidad de las partículas.

Por otra parte, para la polimerización L02 se observan distribuciones bimodales donde uno de los picos tiene su máximo en 9 nm de diámetro, sugiriendo que nucleación para esta población se llevo a cabo en micelas, mientras que la otra población corresponde a nucleación en minigotas. La concentración de partículas nacidas vía micelar no es tan alta como para la polimerización L01 debido a una menor disponibilidad de micelas ocasionada por la adsorción de emulsificante en las minigotas, cuya área interfacial debe ser significativa.[12] La nucleación simultánea en micelas y minigotas es posible, siempre y cuando la concentración de emulsificante en la fase acuosa rebase la concentración micelar crítica [13]. Como puede observarse en las figuras 1(b) y 2 (b) para la polimerización L02 *N* y el pico de partículas pequeñas, respectivamente, incrementan en el intervalo de conversión de 0.25 a 0.40, indicando la presencia de nucleación secundaria. Esto podría explicarse de la siguiente manera. Durante el intervalo II (ausencia de micelas y presencia de gotas de monómero) el crecimiento de las partículas induce la migración de emulsificante hacia su superficie, desestabilizando las minigotas de monómero que se encuentran sin polimerizar, promoviendo así la coagulación de las últimas. La reducción del área interfacial de las minigotas libera parte del tensoactivo adsorbido en ellas durante su emulsificación, de esta forma, eventualmente, la concentración del tensoactivo puede exceder la CMC y ocurrir nucleación secundaria vía micelar. Dado que las condiciones de polimerización son muy semejantes a las de Lichti y col. es probable que también en su polimerización ocurriera nucleación secundaria, explicando el porque observan una tasa de nucleación creciente. En cuanto al sesgo positivo en la prueba L02 y en la de Lichti, puede atribuirse a la dependencia del crecimiento en el tamaño de las partículas, lo cual se ve acentuado por la diferencia de tamaños de las partículas formadas a partir de micelas con respecto a las formadas en minigotas de monómero.

## 5. Conclusiones.

Se estudió la polimerización de estireno a 50°C tratando de imitar las condiciones del único experimento en el cual se basó la formulación de la teoría de nucleación coagulativa encontrándose que ésta no es representativa de una polimerización típica en emulsión, sino que es más cercana a miniemulsión. Por lo tanto el comportamiento cinético y las inferencias mecanísticas realizadas a partir de este experimento se encuentran lejos de ser de carácter general. La tasa de nucleación creciente sugerida en tal teoría parece factible para los experimentos llevados a cabo bajo condiciones similares, aunque no precisamente por ser un proceso coagulativo auto-acelerado, sino por la presencia de nucleación secundaria.

## 6. Referencias.

1. Smith, W.V.; Ewart, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 3695-3702.
2. Roe, C.P.; *The Interface Symposium*, **1968**, 60,20-34
3. Lichti, G.; Gilbert, R.; Napper, D.; *Journal of Polymer Science. Polym. Chem.*, **1983**, 21, 269-291.
4. Feeney, P.J.; Geissler, E.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, 121, 508.
5. Giannetti, E.; *AIChE Journal*, **1993**, 39, 1210-1227.
6. Coen, E. M.; Gilbert, R.; Morrison, B.; Leube, H.; Peach, S. *Polymer*, **1998**, 39, 7099-7112.
7. Peach, S.; *Macromolecules*, **1998**, 31, 3372.
8. Tauer, K.; *Macromolecules*, **1998**, 31, 9390.
9. Herrera-Ordóñez, J.; Olayo, R.; *Journal of Polymer Science. Polym. Chem.*, **2000**, 38, 2201-2218.
10. Herrera-Ordóñez, J.; Olayo, R.; *Journal of Polymer Science. Polym. Chem.*, **2000**, 38, 2219-2231.
11. Carro, S.; Herrera-Ordóñez, J.; *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, 27, 274.
12. Nomura, M.; Harada, M.; Eguchi, W., Nagata, S.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1972**, 16, 835.
13. Lovell, P. A.; El-Aasser, M. S., Eds.; **1997**; Wiley, England.