

COMPORTAMIENTO DE PRESIÓN EN LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DEL 1,3-BUTADIENO EN MICROEMULSIÓN Y EMULSIÓN

Oscar Robles Vásquez*, Jaime Rubén Pérez Leño, Milton Oswaldo Vázquez Lepe,
Pedro Ortega Gudiño, Francisco Moscoso Sánchez

Departamentos de Ingeniería Química, Ingeniería de Proyectos y Química del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México. Correo electrónico: oscar.robles@academicos.udg.mx

Recibido: Enero de 2021; Aceptado: Febrero de 2021

RESUMEN

Se reporta una descripción comparativa de la polimerización del 1,3-butadieno (Bt) vía microemulsión con la polimerización en emulsión del mismo monómero. La polimerización del Bt en microemulsión se lleva a cabo en el sistema formado por Surfactante(S)-H₂O-Bt; los surfactantes utilizados fueron el bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB) y el didodeciltrimetilamonio (DTAB), las polimerizaciones vía microemulsión se llevaron a cabo a 60 °C donde el sistema (S)-H₂O-Bt forma microemulsiones directas. Las mediciones de presión en las microemulsiones formadas muestran que la mayor cantidad de Bt se encuentra en la fase gas; durante la polimerización la presión del sistema disminuye conforme la conversión aumenta; la ecuación de Flory-Huggins describe adecuadamente la relación presión del reactor con la conversión del monómero, cuando el parámetro de interacción se usa como constante de ajuste.

Palabras Claves: Polimerización, polibutadieno, polimerización vía microemulsión

ABSTRACT

A comparative description of the polymerization of the 1,3-butadiene is reported (Bt) by microemulsion with the polymerization in emulsion of the same monomer. The polymerization of the Bt in microemulsion is carried out in the system formed by surfactant (S)-H₂O-Bt; the used surfactants were the dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) and the didodecyltrimethylammonium bromide (DDAB), the polymerizations by microemulsion were carried out to 60 °C where the system (S)-H₂O-Bt forms direct microemulsion. The measurements of pressure in the formed microemulsion show that the biggest quantity in Bt is in the phase gas. During the polymerization reaction the pressure of the monomer non polymerized diminishes as the conversion increases; The Flory-Huggins equation adequately described the relationship of the reactor pressure with monomer conversion, when the interaction parameter was used as a fitting constant.

Key words: polymerization, polybutadiene, microemulsion polymerization.

INTRODUCCIÓN

El 1,3-butadieno (Bt) es el monómero principal para la fabricación de hule sintético del tipo BR (*butadiene-rubber*) y SBR (*Styrene Butadiene Rubber*) [1,2], el Bt es polimerizado en fase líquida dispersa (emulsión) o solubilizado en un hidrocarburo (solución aniónica) [2,3]; un método alternativo de polimerización del Bt es la polimerización en un sistema microdisperso tal como una microemulsión [4,5]. El medio de polimerización microemulsificado provee una gran cantidad de interface que modifica la velocidad de reacción, la cual no se obtiene con los métodos convencionales de polimerización. Esta ventaja que presenta polimerizar en una microemulsión repercute directamente sobre la cinética de reacción, tiempos menores de reacción y altas

conversiones obtenidas [4]. A diferencia de la polimerización en emulsión en la cual se presentan tres estados de reacción (iniciación, propagación, y terminación); en la microemulsión sólo dos estados de reacción son comúnmente detectados: primero, la velocidad de polimerización aumenta rápidamente con el tiempo de reacción y luego disminuye gradualmente [4,5].

El interés de este trabajo radica en comparar el comportamiento de la presión del Bt cuando se esta polimerizando en microemulsión y emulsión, principalmente midiendo la presión en el equilibrio de fases y el avance de la reacción. Se pretende que la presión medida sea utilizada para encontrar, si es que existen, correlaciones entre la presión en el equilibrio de fases y la distribución del monómero (fase gas y microemulsión); y la variación de presión durante la polimerización versus conversión.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales. El sistema formado por Surfactantes-agua-butadieno (S-H₂O-Bt) forma microemulsiones directas a una temperatura de 60 °C, una formulación típica se presenta en la Tabla 1 [6]. Los surfactantes utilizados fueron el bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB), pureza mayor al 98% de Eastman Kodak; y el didodeciltrimetilamonio (DTAB), pureza superior al 99% de Tokyo Kasei. El monómero de Bt a un 99,95%, el iniciador de persulfato de potasio (KPS) y el desactivador de hidroquinona (HQ) fueron proporcionados por Aldrich; se utilizó agua bidestilada con una conductividad <6µS/cm de Selectron México.

El Bt se encuentra inhibido con tert-Butilcatecol (TBC) para evitar su polimerización prematura; al ser utilizado para la polimerización se elimina el TBC a través de una columna de 2.5 cm de diámetro y 30 cm de longitud, empacada con alumina de malla 100 y malla molecular 13X, ambos de Aldrich.

Componente	% en peso
1,3-Butadieno	9
DTAB/DDAB = 3/1	15
H ₂ O	76
Iniciador: KPS	1 % respecto al peso de Bt
Inhibidor: HQ	1,25 g (Sol. 0,05M/5 g de látex).

Tabla 1. Formulación para la polimerización del Bt en microemulsión [6].

Presión de equilibrio en la microemulsión. Las mediciones de presión en la microemulsión formada por el sistema S-H₂O-Bt, preparada con la formulación de la Tabla 1, se llevan a cabo una vez que el sistema se termoestabiliza a 60 °C, el Bt suministrado a la celda de presión se encuentra inhibido con TBC, considerando una relación en peso constante de S/H₂O de 15/85.

Polimerización del Bt en microemulsión. La polimerización se lleva a cabo en un reactor de acero inoxidable (CEMCO) de 1200 ml de capacidad, enchaquetado y con serpentín interno; este reactor permite medir presión, controlar la temperatura de reacción, así como muestrear a intervalos de tiempo determinados. El reactor fue cargado inicialmente con la mezcla S-H₂O-KPS (Tabla 1), esta mezcla se desoxigena con una corriente de nitrógeno gas libre de trazas de oxígeno, mediante agitación y al menos tres ciclos de presurizado (4 kg/cm²) y purgado, al final del último ciclo el reactor se presuriza a 0,2 kg/cm² con nitrógeno gas. El Bt medido en volumen se adiciona al reactor de CEMCO que contiene la mezcla S-H₂O-KPS a una temperatura de 30 °C, esto evita un aumento súbito de presión, una vez con la carga completa el reactor es llevado a 60 °C, el sistema de control de temperatura estabiliza la mezcla reaccionante a los seis minutos, tiempo en el cual la conversión es despreciable. La conversión es evaluada por gravimetría, el látex obtenido en cada muestreo es inhibido con HQ.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la microemulsión a 60 °C el Bt se encuentra distribuido tanto en el seno de la microemulsión, como en el espacio libre del reactor, ejerciendo una presión de equilibrio que depende de la composición del sistema. En la Figura 1 se muestra la presión manométrica versus % de Bt en la microemulsión, los valores de presión indican que gran parte del monómero se encuentra en la fase gas; la presión vapor de la mezcla S-H₂O a la misma temperatura es de 0,116 atm comparable con la presión vapor del agua pura de 0,197 atm [7].

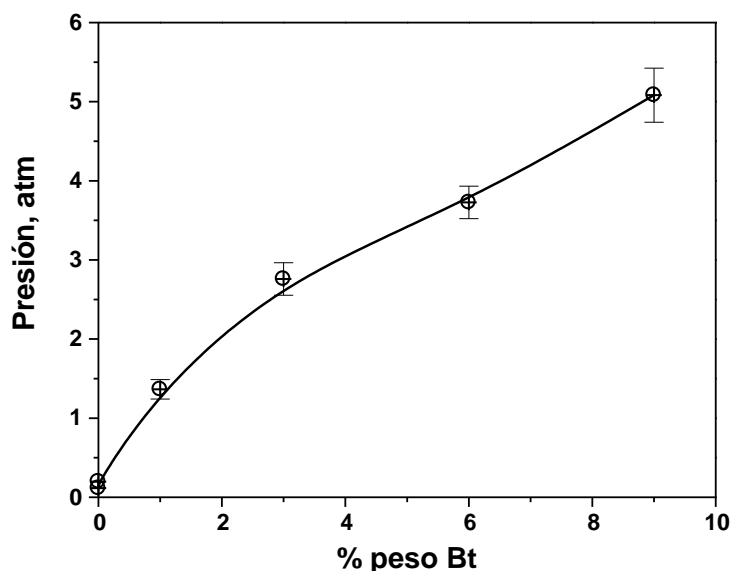


Figura 1. Presión manométrica versus % de Bt en una microemulsión formada por el sistema S-H₂O-Bt a 60°C.

En la Figura 2 se presenta el comportamiento de presión versus tiempo, lado izquierdo, y conversión versus tiempo, lado derecho, para la polimerización del Bt en microemulsión. El máximo alcanzado no está relacionado con la cinética de polimerización, sino con la forma en se que carga Bt al reactor, se introduce a 30 °C y el control de temperatura lo estabiliza a 60 °C. El valor de la presión máxima indica que gran parte de Bt en fase gas se encuentra en el espacio libre del reactor. La disminución de la presión se debe a la incorporación del Bt hacia el seno de la microemulsión el cual se difunde hacia nuevas micelas polimerizándose en ellas, este proceso sucede continuamente, de tal forma que el número de partículas crece constantemente, la cinética de polimerización en microemulsión está caracterizada por una nucleación continua de partículas [4], de tal forma que el diámetro de las partículas es constante, los valores reportados por nuestro grupo de trabajo [6] se encuentran alrededor de 30 nm.

La reacción de polimerización del Bt es más rápida, se alcanzan conversiones de $65 \pm 4\%$ en tiempos menores a 200 minutos, comparada con la obtenida en una polimerización en emulsión convencional del mismo monómero, es necesario hasta 9 horas para alcanzar conversiones cercanas al 60% [1,8,9].

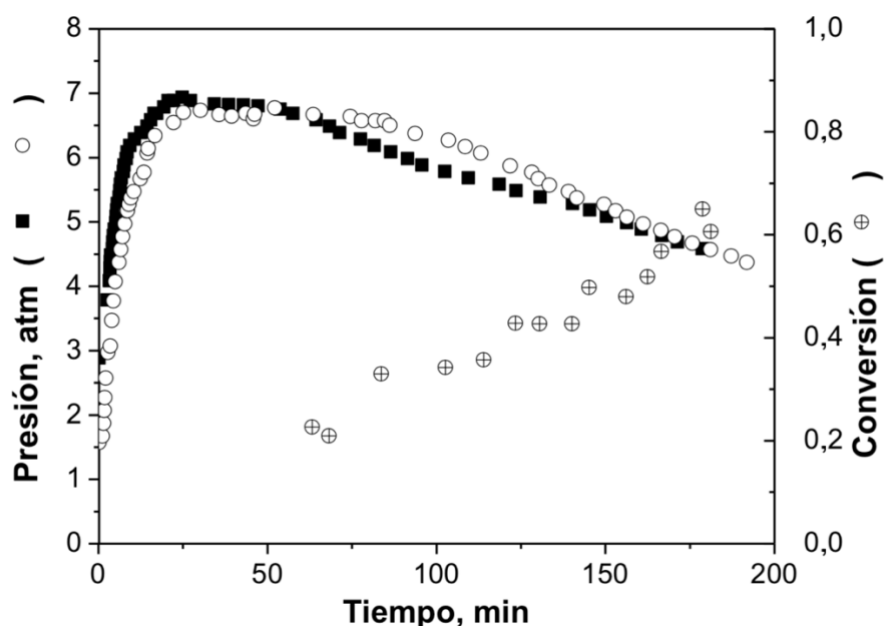


Figura 2. Comportamiento presión-tiempo y conversión-tiempo de la polimerización de Bt en microemulsión a 60 °C.

En la Teoría de Flory-Huggins [10,11], la presión (p) esta relacionada a la fracción volumen de polímero en la partícula (ϕ_2) de acuerdo a la ecuación (1):

$$\ln \frac{p}{p_1^0} = \ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2 + \chi\phi_2^2 \quad (1)$$

Donde p_1^0 es la presión vapor del componente puro, χ es el parámetro de interacción de Flory-Huggins, y el volumen molar del polímero dividido por el volumen molar del solvente es r . El término de $\chi\phi_2^2$ se desprecia para una cadena de polímero larga. La relación entre ϕ_2 y la conversión (x) del sistema viene dada por la ecuación (2):

$$\phi_2 = \frac{V_p}{V_p + V_m} = \frac{x/\rho_p}{x/\rho_p + (1-x)/\rho_m} \quad (2)$$

Donde ρ_p es la densidad del polímero (0,90 g/cm³) y ρ_m es la densidad del monómero (0,62 g/cm³) [7]. La presión vapor del butadieno puro es de 7,17 atm estimada mediante la ecuación de Antoine [12] a la misma temperatura.

En la Figura 3 se presenta la comparación entre los datos experimentales y las predicciones obtenidas para el parámetro de interacción χ a partir de las ecuaciones (1) y (2). Se presentan dos predicciones, la curva A considera p_1^0 y χ como parámetros libres, la curva B considera χ sólo como

parámetro ajustable; el valor estimado para χ es -1,222, el valor negativo indica que el mezclado es exotérmico.

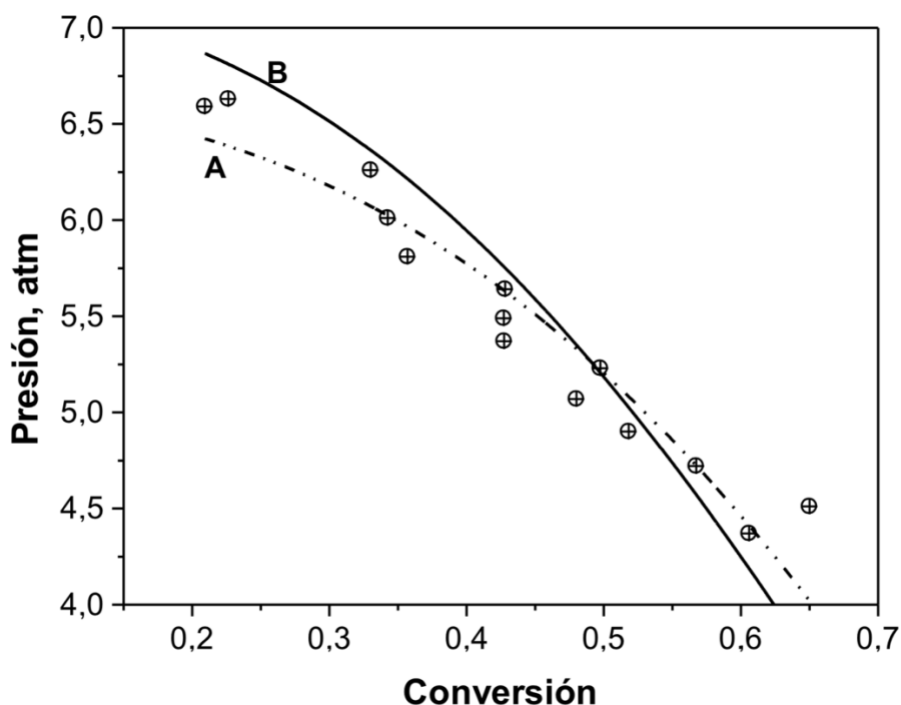


Figura 3. Comparación entre datos presión-conversión experimentales y predicciones por la ecuaciones 1 y 2, en una polimerización del Bt en microemulsión a 60 °C, curva A: $p_1^0=6,63$ atm y $\chi=-0,733$; curva B: $p_1^0=7,17$ atm, $\chi=-1,222$

Aunque existen algunas diferencias entre los datos experimentales presión-conversión y los estimados por el modelo de Flory-Huggins (Figura 3), las tendencias pronosticadas son adecuadas; la explicación es que la miscibilidad entre el monómero (Bt) y su polímero (RB) es afectada por el entrecruzamiento excesivo (contenido de gel) que se presenta en el RB obtenido en microemulsión, se tiene ~ 66% de gel [6]; de tal forma que el parámetro de interacción de Flory-Huggins también se ve modificado.

En la Figura 4 se presenta el comportamiento de presión versus conversión para una polimerización en emulsión del Bt [13], las reacciones fueron llevadas con diferentes contenidos de surfactante en la formulación (2, 1, 1/4 ó 1/8 en partes por peso), observe que la conversión no se ve afecta por el contenido de surfactante.

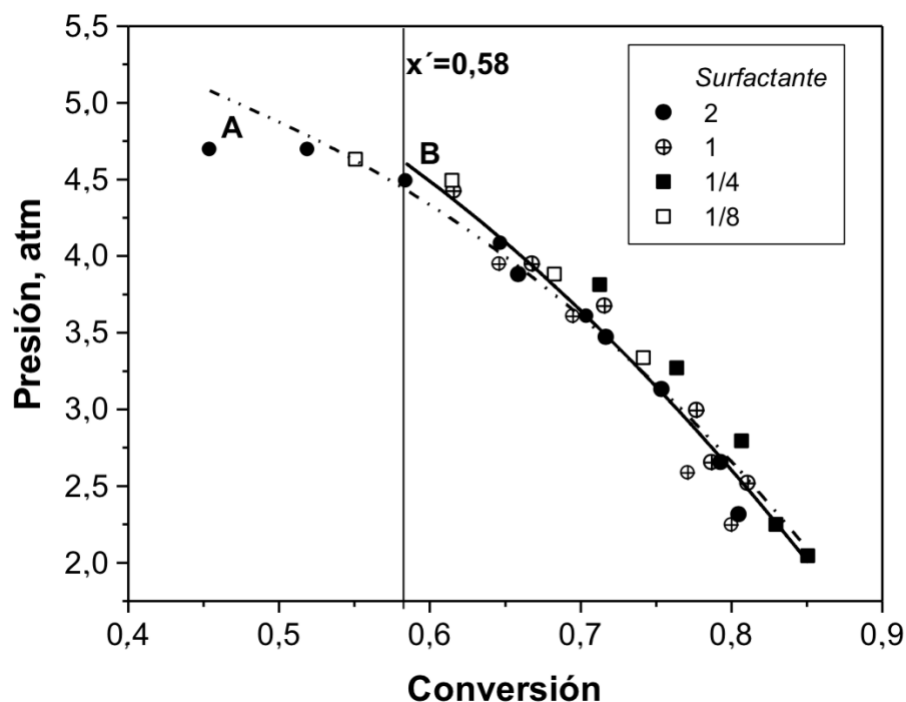


Figura 4. Ajuste de los datos presión-conversión [13] de una polimerización de Bt en emulsión, considerando la ecuación (1) y conversiones mayores que x' , se determina $p_1^0 = 5,82$ atm y $\chi = -0,360$.

Las reacciones de polimerización en emulsión se efectuaron a una temperatura de 50 °C, aunque esta temperatura difiere en 10 °C para las polimerizaciones en microemulsión realizadas en el presente trabajo, resulta útil las conclusiones generales que se obtienen de esta comparación. Note que la presión se mantiene constante ($\sim 4,66 \pm 0,02$ atm) para conversiones menores a 0,58, en la Figura 4 este punto se marca como x' , la presión es cercana a la presión vapor del Bt ($\sim 5,59$ atm a 50 °C); en la cinética de la polimerización en emulsión este comportamiento se identifica como Intervalo I y II [1,8,9]. A partir de la conversión x' la presión disminuye continuamente, este comportamiento indica que no existe fase dispersa y que todo el Bt no polimerizado ahora se encuentra disuelto en la partícula del polímero; a partir de aquí la concentración del monómero en las partículas disminuye continuamente hasta alcanzar conversiones entre 80 a 100%. Este comportamiento es identificado en la cinética de polimerización en emulsión como Intervalo III, el valor reportado para x' se encuentra entre 0,58 a 0,60 [13,14]. En la misma Figura 4, se presenta el ajuste de los datos de presión-conversión a la ecuación (1), se considera el parámetro de interacción de Flory-Huggins y la presión vapor del componente puro como parámetros de ajuste. Se presentan las predicciones considerando los tres intervalos de la cinética de polimerización en emulsión (línea A) y las predicciones considerando sólo el intervalo III (línea B), donde la teoría de Flory-Huggins

[10,11] se cumple. La estimación representada por la línea B es excelente para conversiones mayores que x' .

CONCLUSIONES

Este estudio muestra la similitud en el comportamiento presión-conversión de la polimerización del Bt vía microemulsión y emulsión, no hay duda de que existe relación que es descrita por la teoría de Flory-Huggins, la importancia práctica de esta relación radica en la determinación inmediata de la conversión a través de una lectura de presión y del conocimiento del parámetro de Flory-Huggins (c) para el proceso de solubilización del RB-BT (polibutadieno-butadieno).

La correlación obtenida para la polimerización en emulsión puede ser aplicada sólo para conversiones mayores de 58% (x'), a esta conversión la incorporación del butadieno en las micelas se completa cuando se alcanza una conversión crítica (x'), a partir de esta conversión el proceso de miscibilidad polímero-monómero sucede en la partícula de polímero formado, la disminución de presión está directamente relacionada con el consumo de Bt.

Por otro lado, en la polimerización en microemulsión, el Bt se incorpora de la fase gas hacia el seno de la microemulsión difundiéndose hacia nuevas micelas y polimerizándose en ellas, este proceso sucede continuamente, de tal forma que el número de partículas crece constantemente, la cinética de polimerización en microemulsión está caracterizada por una nucleación continua de partículas. Por esta razón, la relación obtenida puede la conversión desde el inicio de la polimerización.

Las diferencias que existen en el cálculo del parámetro interacción de Flory-Huggins, -1,222 y -0,360 para en microemulsión y emulsión, respectivamente; se deben a que c es afectado notablemente por el polímero insoluble formado durante el proceso de polimerización; el valor negativo del parámetro de muestra que el sistema tiene un mezclado exotérmico.

BIBLIOGRAFÍA

1. Chern CS, *Principles and Applications of Emulsion Polymerization*, New York (USA): Wiley (2008).
2. Odian G, *Principles of Polymerization*, 4ª edición. New York (USA): Wiley (2004).
3. Morton M, *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, New York (USA): Academic Press (1983).
4. Chern CS. "Microemulsion Polymerization". En *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. New York (USA): Wiley-Interscience, 2003.
5. Monzer F, ed. *Microemulsions: Properties and Applications*. CRC Press (2009).
6. Robles-Vásquez O, Moscoso-Sánchez F, López-Serrano F, Arellano M, González-Álvarez A, Mendizábal E, Puig, JE (2010) Microemulsion Polymerization of 1,3-Butadiene. *Polym Bull*, 66: 341-349. doi: 10.1007/s00289-010-0284-z.
7. Handbook of Physics; Walter Benenson, John W. Harris, Horst Stocker, Holger Lutz American Institute of Physics, January 13, 2006.
8. Weerts PA, German AL, Y Gilbert RG, *Macromolecules*, 24, 1622-1628 (1991)

9. Weerts PA, van der Loos JLM, Y German AL, *Makromol. Chem.* 192, 1993-2008 (1991)
10. Flory PJ, *J. Chem. Phys.*, 9, 660 (1941)
11. Flory PJ, *J. Chem. Phys.*, 10, 51 (1942)
12. Oliveira J. V, and A.M. Cohen Uller Solubility of pure 1,3 butadiene and methyl propene and their mixtures in pure n-methyl-2-pyrrolidone and in its aqueous solutions *Fluid Phase Equilibria* 1996 118, 133-141.
13. Meehan EJ, *J. Polymer Science.*, 71, 628 (1949)
14. Weerts PA. *Emulsion Polymerization of Butadiene a Kinetic Study*. Ph.D. Thesis. Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Nertherlands, 1990.