

Polimerización en Emulsión del Estireno en Presencia de un Látex de Polibutadieno. Síntesis del Látex Tipo "Núcleo-Coraza"

A. SALAZAR⁽³⁾, R. RECALDE⁽¹⁾, E. HENQUIN⁽¹⁾, H. OLIVA⁽²⁾, D.A. ESTENOZ⁽³⁾, L.M. GUGLIOTTA⁽³⁾, y G.R. MEIRA⁽³⁾

⁽¹⁾ ALUMNOS PASANTES EN LA CÁTEDRA DE POLÍMEROS Y REACTORES DE POLIMERIZACIÓN, DPTO. IRQUI, F.I.Q., UNIV. NACIONAL DEL LITORAL - SANTIAGO DEL ESTERO 2829 (3000) SANTA FE - ARGENTINA

⁽²⁾ FACULTAD DE INGENIERÍA, UNIVERSIDAD DE ZULIA - APARTADO 4011-A-526- MARACAIBO - VENEZUELA

⁽³⁾ INTEC (UNIV. NACIONAL DEL LITORAL - CONICET) - GÜEMES 3450 - (3000) SANTA FE - ARGENTINA

Introducción

Los polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y de metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MBS) son importantes materiales heterogéneos denominados plásticos de ingeniería. A nivel industrial, ambos polímeros son sintetizados vía emulsión en dos etapas: en la primera se elabora un látex de polibutadieno (PB), y en la segunda se copolimerizan los otros dos comonomeros (acrilonitrilo y estireno (St), o metacrilato de metilo y St) sobre la siembra de PB. Los látex tipo "núcleo-coraza" resultantes están compuestos por copolímero libre, terpolímero de injerto, y PB sin reaccionar. Las propiedades mecánicas de estos materiales dependen fuertemente de la morfología de las partículas gomosas en el sólido final y de la macroestructura molecular del terpolímero de injerto. En los trabajos de Aerdt (1993) y Aerdt *et al.* (1994) se ha avanzado en la síntesis y caracterización del MBS.

En este trabajo, y como una primera etapa previa al modelado matemático del proceso y a la caracterización molecular de látex de ABS y MBS, se estudia en forma experimental la polimerización en emulsión del St en presencia de una siembra de PB, con el objeto de determinar las recetas y las condiciones de operación que minimicen la formación de partículas secundarias.

Obtención del Látex de Siembra

El látex de siembra de PB se preparó en un experimento discontinuo (D1) según la receta de la Tabla 1. La reacción se realizó a 10°C en un "polimerizador de botellas" en los laboratorios de la empresa PASA S.A. En la Fig. 1 se presentan las evoluciones predichas por el modelo de Gugliotta *et al.* (1995) para la conversión total de monómero (x) y el diámetro medio de partículas (\bar{d}_p).

TABLA 1. RECETA DE REACCIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE LA SIEMBRA DE PB

	D1 ⁽¹⁾
Butadieno	100
Iniciador (PMHP) ⁽²⁾	0.0213
Emulsificante ⁽³⁾	4.4
Agua deionizada	180
SO ₄ F ₆ .7H ₂ O ⁽⁴⁾ + EDTA ⁽⁵⁾ + SFS ⁽⁶⁾	0.0332

⁽¹⁾ En partes por cien partes de monómero. ⁽²⁾ Hidroperóxido de p-mentano. ⁽³⁾ Emulsificante de uso industrial. ⁽⁴⁾ Activador del iniciador: sulfato ferroso hepta hidratado. ⁽⁵⁾ Ácido etilen diamino tetraacético. ⁽⁶⁾ Agente reductor: sulfoxilato de formaldehído y sodio.

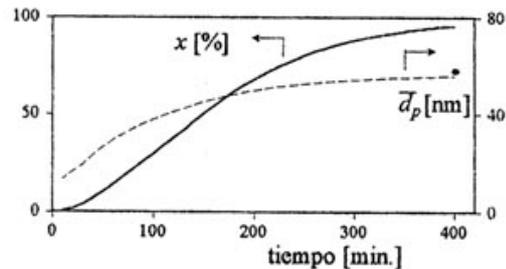


Figura 1. Resultados de simulación del D1 (en curvas) y diámetro de partícula final de la siembra (con símbolo).

El PB obtenido resultó totalmente insoluble en THF y tolueno (% de gel \approx 100), por lo que no se pudo determinar su distribución de pesos moleculares (DPM). El PB se caracterizó por ¹³C RMN de sólidos determinándose la siguiente microestructura: 72.2 % de *trans*-1,4; 12.9 % de *cis*-1,4 y 14.9 % de 1,2. El tamaño de partículas del látex final de PB se determinó por dispersión de luz dinámica (DLS) resultando el diámetro de partículas de la siembra (d_{ps}) igual a 58 nm (ver Fig. 1).

Obtención del Látex "Núcleo-Coraza" de PB-PS

Todos los reactivos se utilizaron sin purificar a excepción del St, que se lavó varias veces con una solución al 15 % de KOH y luego con agua deionizada hasta que el agua de lavado presentó un pH neutro.

A partir de la siembra de PB antes producida, se realizaron dos experimentos presembrados (uno discontinuo: D2 y otro semicontinuo: S1) sobre la base de las recetas de la Tabla 2.

TABLA 2. RECETAS DE REACCIÓN DE LAS POLIMERIZACIONES PRESEMBRADAS DE ESTIRENO SOBRE PB (EN GRAMOS)

	D2 ⁽¹⁾	S1 ⁽²⁾	
		Carga Inicial	Masa Adicionada
St	75.01	64.47	80.714
TDM ⁽³⁾	0.7578	0.324	0.4056
K ₂ S ₂ O ₈	1.2542	0.1078	0.2273
SDS ⁽⁴⁾	0.6	0.606	1.1321
NaCO ₃ H	1.252	0.1072	0.2328
Agua	549.91	410.56	120.25
PB	25	7.96	0

⁽¹⁾ Operación discontinua. ⁽²⁾ Operación semicontinua: se adicionó una mezcla de St-TDM a partir de los 90 minutos de reacción. ⁽³⁾ Agente de transferencia: *tert*-dodecil mercaptano. ⁽⁴⁾ Lauril sulfato de sodio.

Las polimerizaciones se llevaron a cabo a 50°C (D2) y

70°C (S1) en un reactor encamisado de vidrio de 1 dm³ equipado con: un termómetro digital (1), un agitador (2), una bomba de inyección para la operación semicontinua (3), un toma muestra (4), una entrada de N₂ (5), y un baño termostático (6) (Fig. 2). A lo largo de las reacciones se extrajeron muestras para determinar: a) conversión fraccional (x_f) y x mediante gravimetría; y b) \bar{d}_p por DLS. Las conversiones mencionadas se definen como:

$$x = \frac{N_{S,b}}{N_S^0 + \int_0^{t_f} F_{S,in} dt} \quad (1)$$

$$x_f = \frac{N_{S,b}}{N_S^0 + \int_0^{t_f} F_{S,in} dt} \quad (2)$$

donde $N_{S,b}$ son los moles de St ligado, $F_{S,in}$ es el caudal molar de alimentación de St, t_f es el tiempo final de alimentación de St y N_S^0 son los moles de St en la carga inicial.

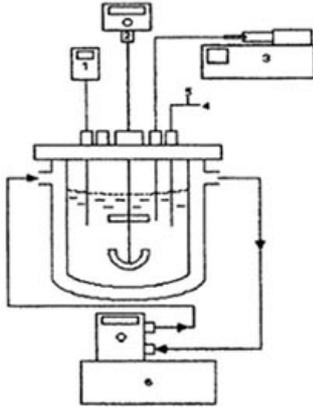


Figura 2. Sistema de Reacción.

Con los datos de x y d_{ps} , y suponiendo una siembra monodispersa con ausencia de nuevas nucleaciones, se calculó un diámetro de partículas teórico (d_{pt}) aproximado según:

$$d_{pt} \equiv d_{ps} \left(1 + \frac{\left(N_S^0 + \int_0^{t_f} F_{S,in} dt \right) M_S x / \rho_{PS}}{m_{PB} / \rho_{PB}} \right)^{1/3} \quad (3)$$

donde m_{PB} es la masa de PB de siembra, ρ_{PB} es la densidad del PB, M_S es el peso molecular del St, ρ_{PS} es la densidad del PS.

En las Figs. 3 y 4 se presentan las estimaciones de d_{pt} (en curvas) obtenidas según la ec. (3). Los diámetros experimentales finales (en símbolos) resultaron 92.4 nm para D2 y 120 nm para S1. La no reducción de los

diámetros de partículas sugieren que en ninguno de los experimentos hubo nuevas nucleaciones de partículas, por lo que ambas recetas y condiciones de operación resultan adecuadas. Actualmente se están tratando de determinar los grados de injerto obtenidos en cada experimento.

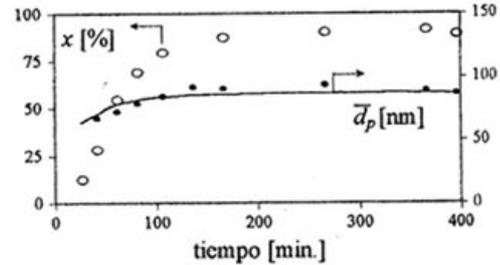


Figura 3. Resultados del experimento D2.

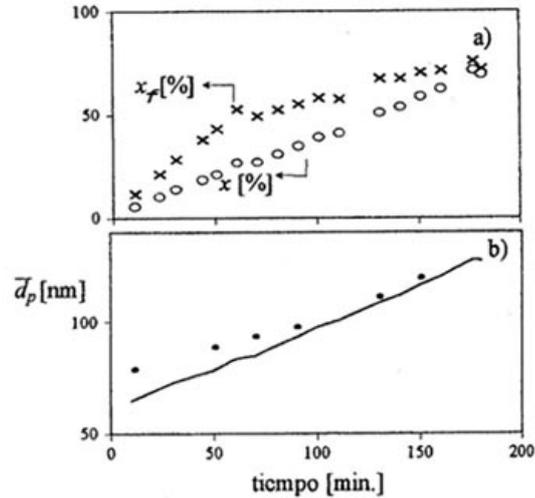


Figura 4. Resultados del experimento S1. a) mediciones gravimétricas de x y x_f ; b) mediciones por DLS y estimaciones de \bar{d}_p .

Referencias

- Aerdt, A.M. Tesis de Ph.D., Universidad de Tecnología de Eindhoven, Eindhoven, Holanda (1993).
- Aerdt, A.M., J.E.D. de Krey, J. Kurja y A.L. German, *Polymer*, 35, 1636 (1994).
- Gugliotta, L.M., M.C. Brandolini, J.R. Vega, E.O. Iturralde, J.L. Azum and G.R. Meira. *Polym. React. Eng.*, 3 (3), 201-233 (1995).