

Carla Sanromà Ferrús

SÍNTESIS ALTERNATIVA DE L'ARISTOFLEX AVS®

TREBALL FI DE GRAU

Dirigit per Ariadna Campos Carrasco

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2016

ÍNDEX

1. ABSTRACT.....	3
2. OBJECTIU.....	4
3. INTRODUCCIÓ	5
3.1. Aristoflex AVS®	5
3.2. Processos de polimerització	6
3.3. Mecanisme de polimerització.....	7
3.4. Tècniques de polimerització	8
3.5. Polimerització en suspensió	8
4. FONAMENTS	11
4.1. Matèries primeres	11
4.2. Procediment de la síntesis a planta	14
5. PART EXPERIMENTAL	17
5.1. Procediment de la síntesis al laboratori	17
5.2. Assajos	21
5.3. Determinació dels paràmetres de qualitat	25
5.4. Llistat de reactius utilitzats	28
6. RESULTATS I DISCUSSIÓ	29
7. CONCLUSIONS.....	39
8. AGRAÏMENTS	41
9. BIBLIOGRAFIA.....	42

1. ABSTRACT

The main aim of this project is to achieve an alternative synthesis of one of the cosmetics products produced in the AMPS production plant from the company Clariant Ibérica Producción, more specifically, the Aristoflex AVS®, in order to reduce costs and waste.

The synthesis of this polymer at the production plant starts with the ammonia neutralization of the monomer 2-acrylamide-2-methyl-propanosulfonic acid (ATBS), the polymerization and finally replacing the ion ammonic with sodium. Ter-butanol is used as a solvent, which is recirculated to be reused.

First of all it was proposed to assess if the synthesis, which is normally made in the production plant, could also be used at the lab and giving the same results. The intention was to be able to get the best results in order to contrast eventual findings. I will call this first experiment results standard.

The next project consists in modifying a little bit the synthesis in order to avoid using ammonia. We will do it by neutralizing directly the monomer ATBS with NaOH and then make the polymerization. Following this alternative synthesis, it will be studied varying different parameters in order to obtain the product with the best features, either by changing the initiator or the quantity, or varying the amount of cross-linker.

Cosmetic creams are mostly emulsions that should have specific final properties as a viscous gel for easy application. So what I mainly studied in these experiments and allows us to compare the efficacy of the products is the viscosity.

2. OBJECTIU

L'objectiu principal d'aquest treball és aconseguir una síntesis alternativa d'un dels productes de cosmètica de la planta de producció AMPS, més concretament, de l'Aristoflex AVS®, per tal de reduir costos i residus.

Actualment, la síntesis d'aquest polímer a planta consisteix en una neutralització mitjançant amoníac d'un dels monòmers, la polimerització entrecreuada i finalment la substitució de l'ió amoni pel sodi. Així que, per reduir costos, s'intentarà fer directament la neutralització amb hidròxid de sodi i així evitar utilitzar l'amoníac i els residus que comporta utilitzar-lo, ja que durant la síntesis es produeixen residus que s'han de tractar.

A més a més, també es vol evitar haver de tractar el ter-butanol, ja que per poder ser recirculat s'ha de reduir el percentatge d'aigua que conté. Per fer-ho es vol realitzar la neutralització amb hidròxid de sodi microperles en comptes de què sigui amb una solució al 50%, ja que d'aquesta manera no s'està afegint aigua a la mescla i no serà necessari eliminar-lo després.

3. INTRODUCCIÓ

Clariant Ibérica Producción és l'empresa on s'ha realitzat el treball de fi de grau. La planta de producció AMPS polímers, presenta dues línies de producció, una destinada a productes relacionats amb el petroli i una altra de cosmètica.

La planta està dissenyada de manera que no és possible una contaminació creuada entre els reactius o productes obtinguts en les dos línies de producció, el qual serà més fàcil de reproduir al laboratori, ja que no hi ha contaminació per efectes externs.

L'Aristoflex AVS® és un dels productes que es realitzen per cosmètica i és el que s'estudiarà a fons.

3.1. Aristoflex AVS®

Aristoflex AVS® (figura 3.1-1) és un polímer utilitzat com a agent gelificant per a sistemes aquosos i com a texturitzador, espessidor per emulsions d'oli en aigua. Proporciona formulacions amb gran valor de rendiment, que correspon a una estabilitat superior fins i tot en absència d'emulsionant addicional. Les emulsions que utilitzen Aristoflex AVS® proporcionen efectes aprimadors de cisallament i propietats viscoelàstiques favorables. A més a més, presenta excel·lents propietats sensorials, és a dir, bona sensació a la pell i baix grau de rigidesa.

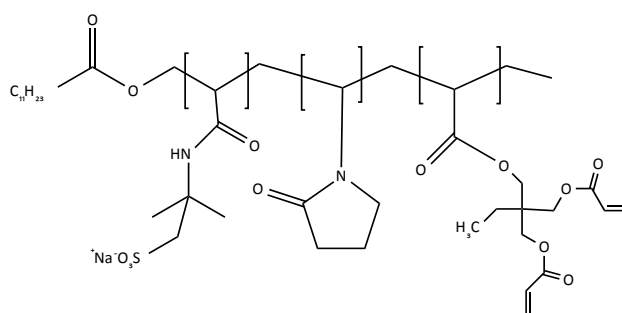


Figura 3.1-1. Polímer Aristoflex AVS®.

És un polímer format pels monòmers ATBS i NVP i el crosslinker TMPTA, el qual li proporciona la viscositat. La molècula està registrada per tant, a la hora de fer els assajos al laboratori no es poden introduir altres components no propis de la molècula.

La variable de qualitat més important per aquest producte és la capacitat espessant, la qual mesurarem mitjançant les viscositats al 0,5% i al 1% en aigua destil·lada (veure descripció pàgina 25).

3.2. Processos de polimerització

Depenent de la forma de polimerització, les macromolècules es divideixen en dos grans grups: polímers d'addició i de condensació, segons si la reacció prové per addició a un doble enllaç o per condensació entre molècules que presenten dos o més grups funcionals.

En la formació dels polímers d'addició, el mecanisme de reacció és en cadena amb tres etapes ben diferenciades: iniciació, propagació i terminació. Aquest tipus de polimerització es pot donar mitjançant 3 mecanismes:

- El mecanisme d'obertura del doble enllaç, el qual origina la formació d'un radical lliure, generalment per combinació amb un preformat (R·), que prové de la descomposició d'un iniciador.
- Polimerització iònica, la qual presenta un carbocatió o carbanió en el procés d'iniciació.
- Polimerització coordinada, en la qual s'utilitzen catalitzadors heterogenis que, en general, són complexos entre halurs de metalls de transició i compostos del tipus trialkil d'alumini.

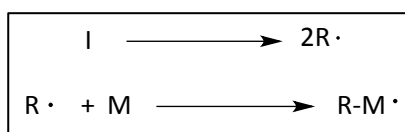
La reacció de polimerització que té lloc en la síntesis de l'Aristoflex AVS® és per addició amb el mecanisme d'obertura del doble enllaç de la molècula ATBS i del doble enllaç del NVP i sent l'iniciador el dilauril peròxid (DLP).

3.3. Mecanisme de polimerització

En la polimerització d'addició per via radical s'han de distingir tres etapes ben diferenciades:

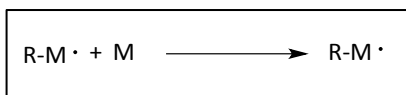
1) Iniciació

Consisteix en dues etapes, primer la dissociació del iniciador per formar dues espècies radicalàries i a continuació l'addició d'un monòmer al radical iniciador (etapa d'associació). Els monòmers són l'ATBS i el NVP i l'iniciador el DLP.



2) Propagació

En aquesta etapa es van afegint monòmers al monòmer-radical format en la etapa d'iniciació, fent créixer així la cadena.



La reacció de propagació, la qual és la que fa créixer el polímer, és una típica reacció en cadena, ja que generalment, el producte és un dels reactius.

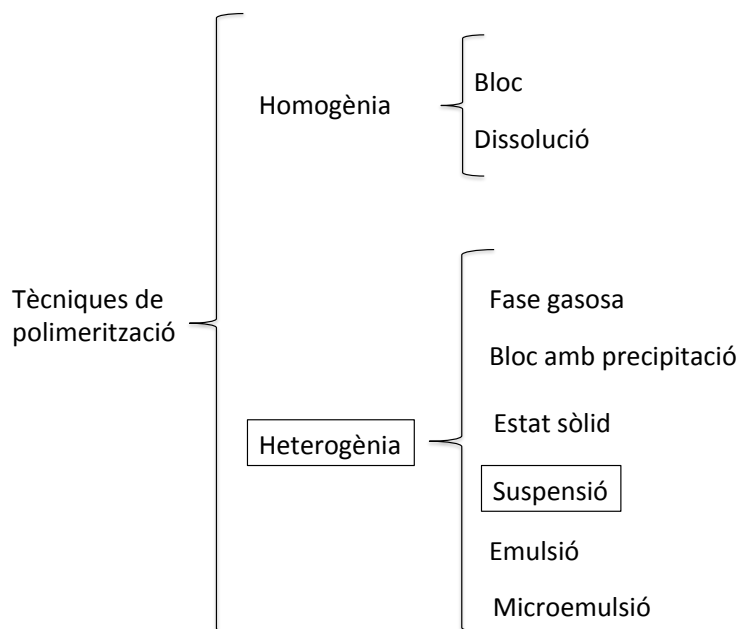
3) Terminació

En aquesta etapa el creixement de les cadenes es pot interrompre per diferents causes, les quals poden ser:

- Terminació per combinació.
- Terminació per dismutació o desproporció.
- Terminació per transferència.
- Terminació per fixació o separació de l'iniciador.

3.4. Tècniques de polimerització

Els sistemes de polimerització es poden classificar segons el seu estat quimicofísic del sistema en:



El monòmer ATBS en les seves formes tant àcides com neutres no està totalment solubilitzat en el medi de ter-butanol. Es neutralitza com una sal amònica, i aquesta és la que presenta més solubilitat en el medi. La quantitat de monòmer dissolta dependrà també de la temperatura a la qual es realitza la polimerització.

Així que la polimerització que es du a terme és de tipus de “Polimerització en suspensió”.

3.5. Polimerització en suspensió

La polimerització en suspensió consisteix en la polimerització de petits monòmers suspesos en el medi, normalment aigua per la suspensió normal i un líquid de parafina o clorocarboni en el cas de polimerització en suspensió inversa.

En aquest cas, en la polimerització en suspensió normal, al principi els monòmers es troben en suspensió en el dissolvent, el ter-butanol, ja que són insolubles en ell. A mesura que augmenta la temperatura de la reacció i es va formant la neutralització del

monòmer, aquests es van solubilitzant en el ter-butanol donant lloc a la formació dels polímers. Finalment a mesura que es va precipitant el polímer es va desplaçant l'equilibri obtenint finalment el polímer i pocs monòmers insolubilitzats en el dissolvent.

És important conèixer com actua un crosslinker en una reacció de polimerització, així que a continuació s'explica un exemple de mecanisme.

El mecanisme proposat per a la polimerització entrecreuada en comparació a la polimerització de radicals lliures, és a dir, lineal, es descriu en el següent esquema (figura 3.5-1 i 3.5-2), per tal d'analitzar els efectes del crosslinker en la reacció.

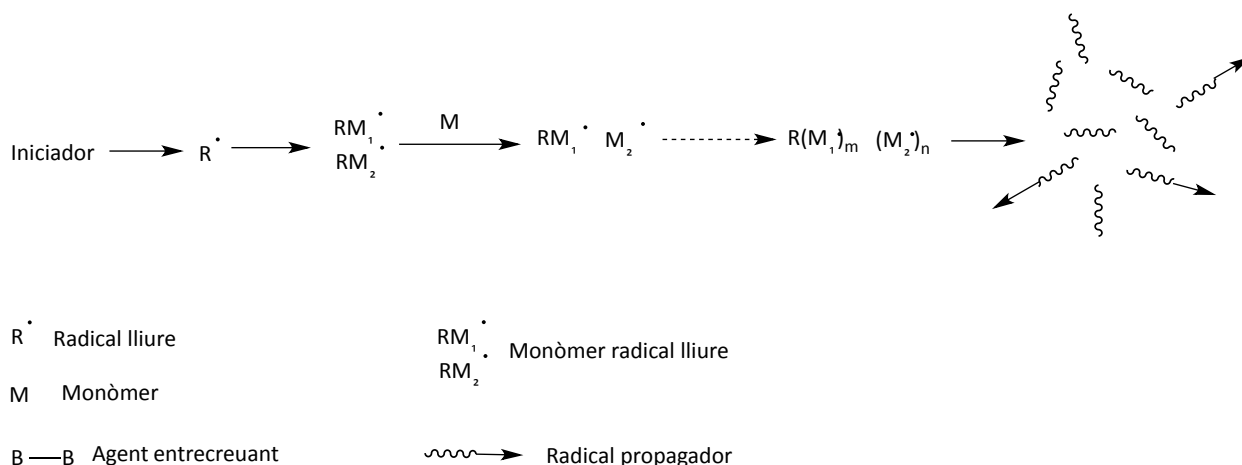


Figura 3.5-1. Polimerització en radicals lliures.

En la etapa de terminació de la polimerització per radicals lliures (figura 3.5-1), els radicals es propaguen en el extrem de la cadena de polímers i aquests tendeixen a alliberar-se de la retenció de les cadenes del polímer i xoquen entre elles per acabar. Hi ha dos aspectes a tenir en compte durant la terminació en la polimerització d'entrecreuament. Per una banda, la cadena de macromolècules estan entrecreuades per formar xarxes reticulars, el que farà que hi hagi obstacles en la terminació de radicals lliures per propagació (figura 3.5-2). Per l'altra banda, les xarxes reticulars produeixen efectes negatius en la iniciació i part de la propagació. En altres paraules, l'etapa de propagació amb el creixement de la cadena del polímer de més pes molecular es du a terme molt ràpidament sense la influència de les xarxes reticulars.

Els radicals lliures i els radicals de propagació poden deixar de créixer i acabar degut a aquest efecte negatiu. Un altre efecte que s'ha trobat en moltes polimeritzacions s'anomena efecte gel, el qual pot produir una auto-acceleració de la reacció. Les xarxes reticulars augmenten la viscositat, el qual reduirà l'etapa de terminació ja que els radicals polimèrics voluminosos creixents s'aproximen entre ells i fan que el procés de terminació sigui menor.

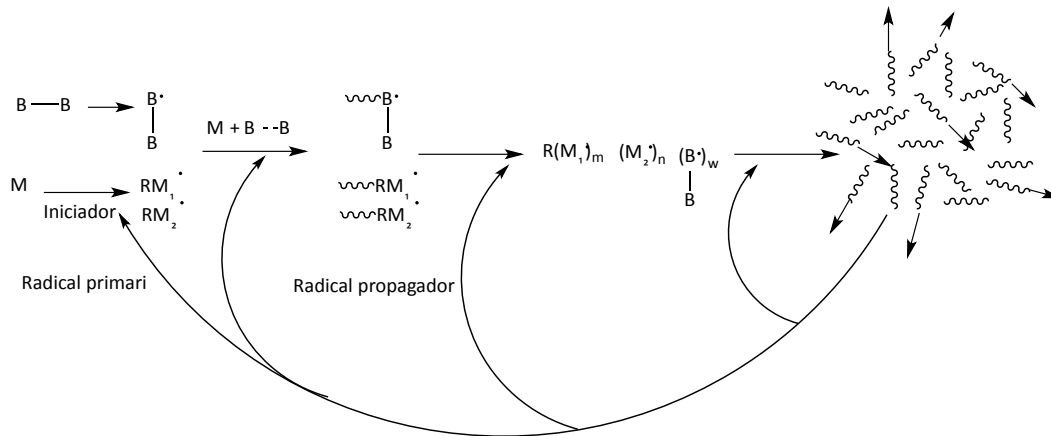


Figura 3.5-2. Polimerització entrecruada.

4. FONAMENTS

La reacció de polimerització de l'Aristoflex AVS® es troba en la figura 4-1.

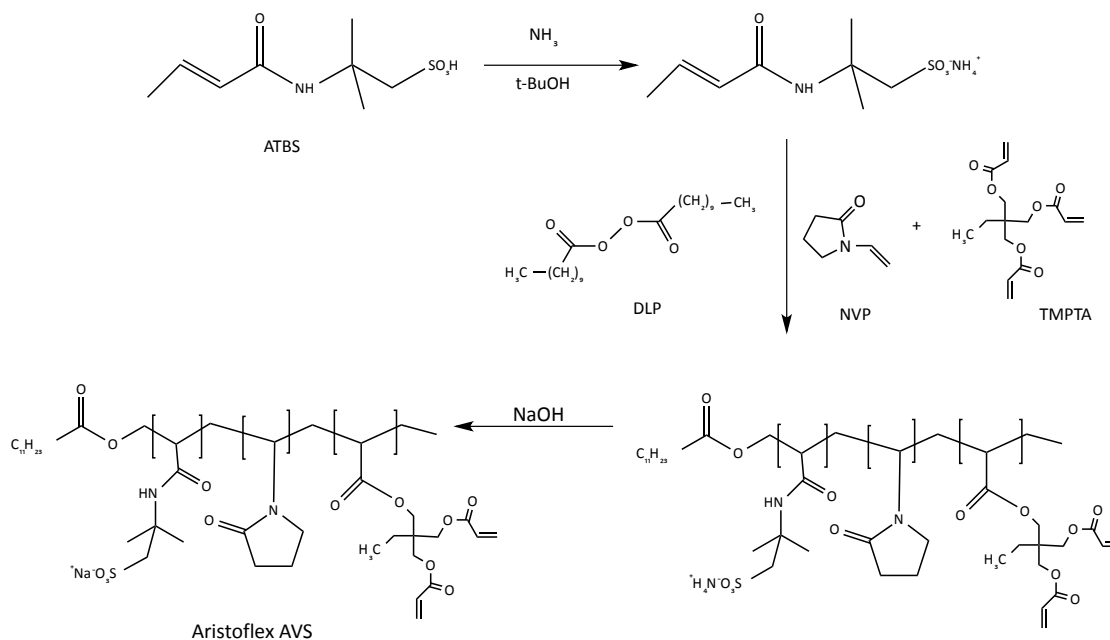


Figura 4-1. Reacció de la síntesis de l'Aristoflex AVS®.

4.1. Matèries primeres

A continuació es troben detallades les matèries primeres que intervenen en el procés de producció de l'Aristoflex AVS®.

ATBS:

L'ATBS (àcid 2-acrilamido-2-metil-propanosulfònic) és un monòmer d'àcid acrílic sulfònic, format per un doble enllaç (el qual permet que es formin les cadenes polimèriques), un grup sulfònic (que li proporciona una estabilitat al llarg de tot el rang de pHs) i una amida (la qual es troba protegida per dos metils que li proporcionen estabilitat a la hidròlisi).

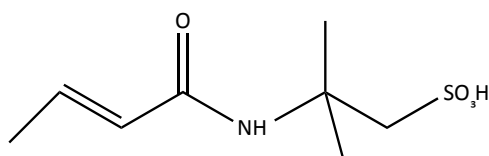


Figura 4.1-1. Àcid 2-acrilamido-2-metil-propanosulfònic (ATBS).

DLP:

El DLP, dilauroyl peròxid, és l'iniciador de la reacció de polimerització. Aquest iniciador pertany al grup dels peròxids diacils, i aquests es poden descomposar tant tèrmicament com fotoquímicament.

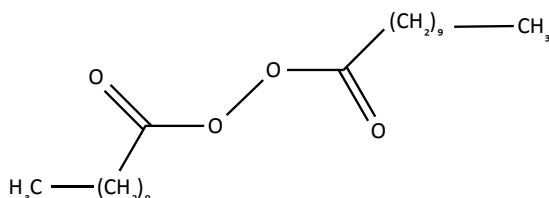


Figura 4.1-2. Dilauroyl peròxid (DLP).

El DLP és poc estable en medi alcalí, motiu pel qual la reacció de neutralització sigui entre 6-7 i a més, a pH alcalins es formarien molts radicals. És un iniciador molt inestable amb la temperatura degut a què és un peròxid, a continuació es mostren els diferents temps de vida mitja a la respectiva temperatura:

- 0,1 hora a 99 °C.
- 1 hora a 79 °C.
- 10 hores a 61 °C.

Es pot observar que té un temps de vida mig molt curt.

El radical format es pot observar a la figura 4.1-3. L'enllaç entre els dos oxígens es trenca formant dos radicals iguals per procedir a la iniciació de la reacció de polimerització.

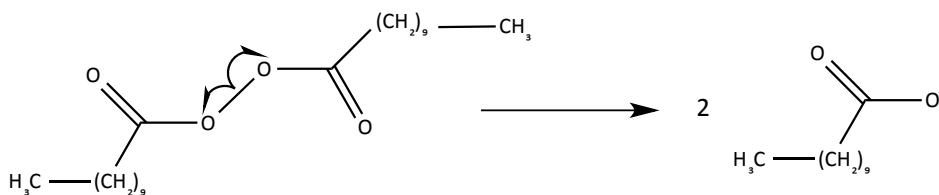


Figura 4.1-3. Reacció de formació de radicals de l'iniciador.

TMPTA:

El TMPTA, trimetilolpropà triacrilat, és l'agent entrecreuant utilitzat per augmentar la capacitat d'hidrogel, és a dir per augmentar la viscositat del producte. Conté varis dobles enllaços els quals permeten l'entrecreuant de la cadena polimèrica.

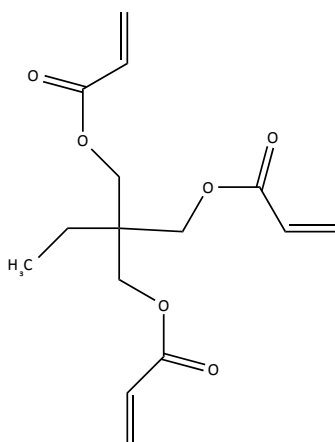


Figura 4.1-4. Trimetilolpropà triacrilat (TMPTA).

NVP:

El NVP, n-vinil pirrolidona, és un monòmer que presenta un doble enllaç el qual permet la polimerització.

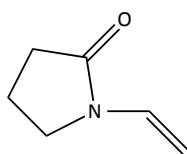


Figura 4.1-5. N-vinil pirrolidona (NVP).

Ter-butanol:

El ter-butanol és molt important en aquesta reacció ja que és un dissolvent soluble en aigua (100 % miscibles) i a més, és una molècula amb un alt pes molecular.

Aquest ter-butanol necessita una petita quantitat d'aigua per a què quan s'introdueixi l'amoniac gas reaccioni amb l'aigua formant NH_4OH i pugui reaccionar amb el grup

sulfònic de l'ATBS. L'aigua també es necessària per afavorir una ràpida reacció de neutralització amb el amoníac gas. És molt important conèixer la quantitat d'aigua que presenta el ter-butanol, ja que si presenta un alt percentatge d'aigua destrueix els iniciadors, ja que són sensibles en l'aigua i això provoca obtenir polímers de menys pes molecular i per tant, aquests polímers presentarien una viscositat més elevada.

Amoníac:

L'amoníac gas s'utilitza per neutralitzar la reacció. L'ATBS és un àcid fort i a l'afegir amoníac (una base dèbil) es forma una sal amònica el qual fa que augmenti el pH.

4.2. Procediment de la síntesis a planta

El procediment experimental a planta consisteix inicialment en una neutralització del monòmer àcid ATBS amb amoníac gas per obtenir la seva sal amònica utilitzant ter-butanol com a dissolvent i a continuació es du a terme la reacció de polimerització. Finalment s'afegeix NaOH 50 % per a què tingui lloc una substitució de l'ió amoni pel de sodi.

A continuació s'explica més detalladament com es realitza.

Reacció de neutralització

Inicialment és necessari comprovar que el ter-butanol utilitzat contingui entre un 3,2 i un 3,4 % d'aigua, si no és el cas, s'ha de fer un ajust d'aigua. La quantitat d'aigua del ter-butanol és molt important ja que un excés d'aigua pot generar polímers d'un pes molecular molt elevat, per tant, polímers de gran viscositat, i per falta d'aigua es poden generar polímers d'un pes molecular baix, és a dir, polímers de més baixa viscositat.

L'ATBS no es solubilitza en el ter-butanol i es queda en suspensió fins que és neutralitzat amb amoníac i es forma la sal amònica.

La neutralització s'ha de dur a terme molt lentament per assegurar que les partícules d'ATBS reaccionen amb l'amoniac gas.

Aquesta neutralització es realitza a temperatura ambient i és molt important que no superi els 35 °C, ja que el ter-butanol no és estable en medis molt àcids i a temperatures elevades i es descomposa a isobutè i aigua (figura 4.2-1), el qual no interessa.

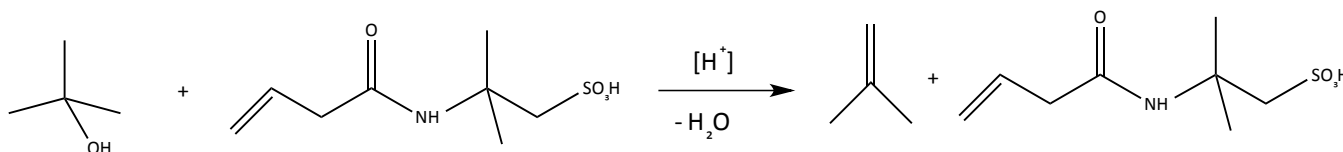


Figura 4.2-1. Reacció de formació d'isobutè durant la neutralització.

Per tal de controlar la reacció de neutralització s'analitza l'índex d'acidesa per assegurar que tot l'ATBS ha entrat en el reactor. El valor d'índex d'acidesa desitjat és de 41,5-43,0 mg KOH/g.

Reacció de polimerització

Una vegada ja es té l'ATBS neutralitzat es traspassa al reactor de polimerització i s'afegeix el NVP i el TMPTA. El reactor es troba a 60 °C, i una vegada s'ha estabilitzat la temperatura, cal esperar 10 minuts per afegir l'iniciador, el DLP.

La reacció de polimerització és exotèrmica pel qual augmentarà la temperatura del reactor uns 10-15 °C. Quan la temperatura s'estabilitza al voltant dels 73-75 °C, es manté 3 hores a reflux a 80-85 °C.

Substitució del amoniac per Hidròxid de Sodi

En aquesta etapa es substitueix la molècula d'amoniac present per la de sodi.

Es va afegint la solució de NaOH al 50 % cuidadosament, en un cabal establert, i es comprova el final de l'addició de la sosa mitjançant un índex d'acidesa, el qual ha de ser entre 0,8 i 1 mg KOH/g.

Finalment es destil·la el producte mitjançant la destil·lació del ter-butanol al buit i en agitació. Cal tenir en compte que el producte ha d'estar el menys temps possible en el assecador ja que està comprovat que la temperatura i el buit perjudica la viscositat del polímer.

5. PART EXPERIMENTAL

5.1. Procediment de la síntesis al laboratori

Els diferents experiments s'han realitzat en un reactor encamisetat d'un litre de capacitat, juntament amb un bany per poder fer la reacció a la temperatura desitjada. També té un refrigerant, un termòmetre i un agitador mecànic tipus pala. Tot el muntatge és de vidre excepte l'agitador, a diferència del reactor de planta que és d'acer inoxidable. A continuació és mostra el muntatge de la reacció (Imatge 5.1-1).



Imatge 5.1-1. Muntatge utilitzat en el laboratori.

Inicialment s'han fet els experiments estàndards, seguint la síntesis de planta i després s'han realitzat mitjançant una síntesis alternativa, és a dir, neutralitzant directament l'ATBS amb l'hidròxid de sodi seguit de la polimerització. Primer s'explicarà com s'han dut a terme els experiments estàndards i a continuació com s'han dut a terme els experiments de la síntesis alternativa.

EXPERIMENTS ESTÀNDARD

La primera etapa a planta en la síntesis de l'Aristoflex AVS® és una neutralització del ATBS amb amoníac gas, i degut a la complicació que comporta aquesta etapa al laboratori, s'ha decidit treure una mostra de la planta de producció, és a dir, una mescla de ter-butanol amb la sal amònica del monòmer (ATBS).

Degut al material del laboratori, s'han ajustat les quantitats utilitzades en planta al escalat del laboratori, ja que al laboratori s'utilitza un reactor d'un litre de capacitat, pel qual el nostre volum de reacció és de 550 grams aproximadament.

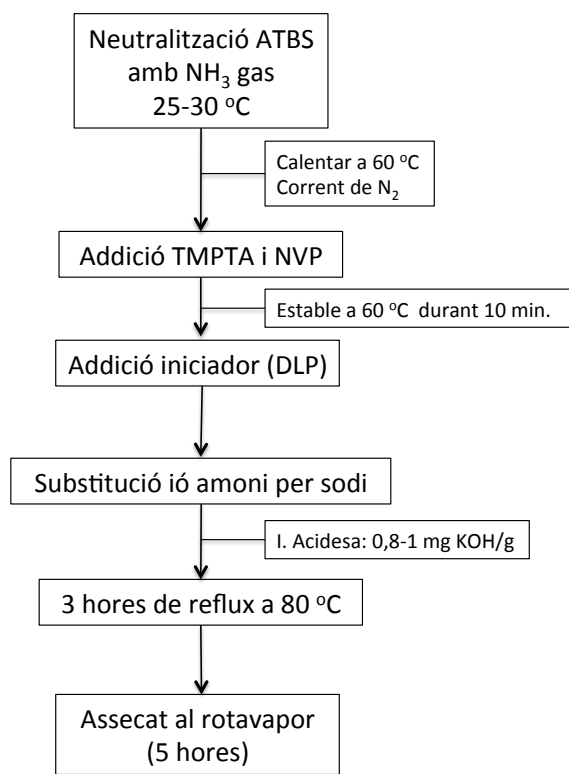
El procediment de la reacció de polimerització al laboratori és el següent: en el reactor de polimerització s'afegeix 500 grams de la barreja ja neutralitzada. Es posa en marxa l'agitador i el bany a una temperatura de 60 °C. A continuació s'afegeix els monòmers NVP i el crosslinker TMPTA al reactor. Es posa una corrent de nitrogen en el reactor per eliminar l'oxigen present. Una vegada la temperatura es troba estable durant 10 minuts a 60 °C, s'afegeix la quantitat necessària de DLP en una sola addició, tenint en compte que aquest és el temps inicial de la reacció i es fa un seguiment de la temperatura cada 5 minuts. S'hauria d'observar un augment de la temperatura d'uns 10-15 °C als 30 minuts de la reacció.

Passada una hora de reacció, la temperatura s'hauria de mantenir ja estable, el que significa que la majoria dels monòmers han reaccionat. Ara comença la post-reacció, el qual consisteix en 3 hores de reflux a 80 °C per tal d'assegurar-nos que es destrueixen els radicals per finalitzar la reacció de polimerització, ja que el temps de vida de l'iniciador en aquesta temperatura és d'una hora.

A continuació, per a la substitució de l'ió amoni pel sodi, es fan addicions de hidròxid de sodi al 50 % i es controla la reacció fent índex d'acidesa, fins a obtenir un valor de 0,8-1 mg KOH/g.

Finalment, es buida el reactor i el producte es passa en un matràs de fons rodó el qual es posa durant 5 hores al rotavapor per eliminar el ter-butanol.

A continuació es mostra un resum del procediment utilitzat en el laboratori pels experiments estàndards.



EXPERIMENTS SÍNTESIS ALTERNATIVA

Tenint en compte l'objectiu del treball, reduir costos, s'ha intentat canviar la síntesi de l'Aristoflex AVS®, fent directament la neutralització de l'ATBS amb l'hidròxid de sodi seguida de la polimerització. D'aquesta manera ja no s'utilitza amoníac i és una matèria primera menys a utilitzar.

La síntesi que es vol dur a terme és la representada en la figura 5.1-2.

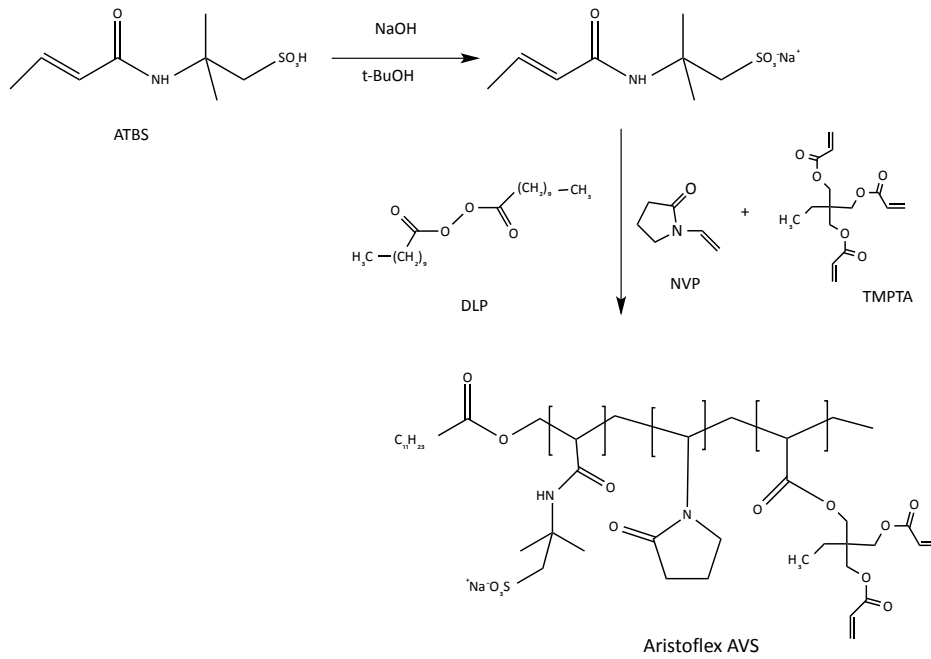
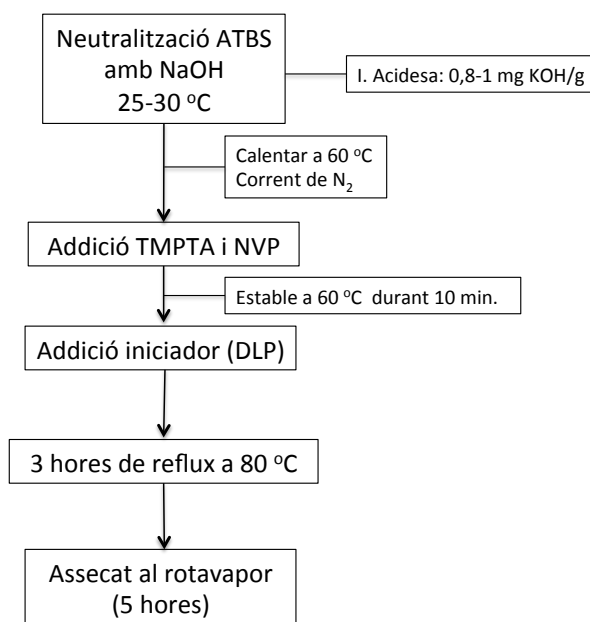


Figura 5.1-2. Reacció de la síntesis alternativa de l'Aristoflex AVS®.

Les condicions de la síntesis segueixen sent les mateixes que en els experiments estàndard, és a dir, la neutralització també es controla mitjançant l'índex d'acidesa i la polimerització és una hora seguida de tres hores de post-reacció.

El procediment que es segueix per als experiments de la síntesis alternativa es troba resumit en el següent esquema:



5.2. Assajos

L'objectiu principal d'aquest treball és trobar una síntesis per tal de reduir costos i residus. Principalment el que es vol evitar és haver d'utilitzar amoníac i, a més, haver de tractar el ter-butanol, ja que per a què es pugui recircular, s'ha de tractar amb hidròxid de sodi per a reduir-ne el percentatge en aigua i que aquest es trobi entre 3,2 i 3,4. El ter-butanol augmenta el seu percentatge en aigua en la síntesis degut a la reacció de neutralització amb amoníac i a l'afegir hidròxid de sodi al 50 % per a substituir-ne l'ió amoni pel sodi. Així que, el primer experiment consisteix en sintetitzar l'Aristoflex AVS® seguint el procediment de planta per a què sigui l'experiment de referència per poder observar la síntesis i poder comparar els resultats amb els altres experiments.

Per aconseguir que el ter-butanol residual presenti un percentatge d'aigua més baix i així evitar tractar-lo, el següent experiment consisteix en seguir el mateix procediment que a planta però en comptes d'utilitzar hidròxid de sodi al 50 %, utilitzar hidròxid de sodi al 100 %, és a dir, en micro-perles. D'aquesta manera no s'estarà afegint aigua amb l'hidròxid de sodi.

Cal tenir en compte que per a fer aquests dos primers experiments, es parteix d'una mostra de l'ATBS ja neutralitzat amb amoníac extreta de la planta de producció, i així evitar treballar amb amoníac gas al laboratori.

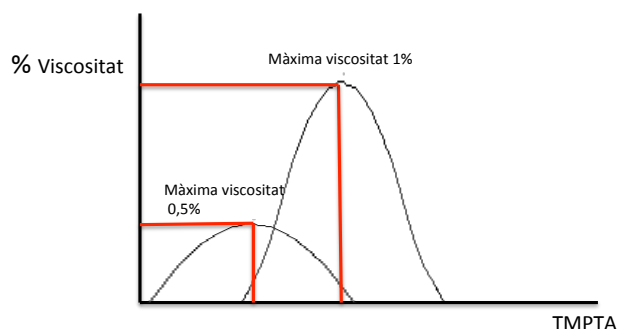
A continuació ja es va voler anar més enllà utilitzant la nova síntesis, les quals s'ha utilitzat el procediment explicat anteriorment.

Inicialment, s'ha fet un experiment utilitzant les mateixes quantitats de monòmers i d'iniciador que en l'experiment estàndard per així poder-los comparar. Com que no assoleix les especificacions, com es veurà en resultats, s'han volgut estudiar diferents paràmetres de la reacció.

El primer paràmetre estudiat va ser l'efecte de l'iniciador, mantenint una quantitat fixa d'iniciador afegida en diferents temps durant la reacció i després augmentant la quantitat d'iniciador.

En aquests experiments s'espera que al augmentar la quantitat d'iniciador i afegir-la en varies addicions permeti obtenir un producte amb la viscositat desitjada. Això és degut a què l'aigua destrueix l'iniciador i provoca que hi hagin menys radicals i s'obtinguin polímers de més pes molecular i per tant, que el producte presenti més viscositat.

El següent paràmetre a estudiar és l'efecte de l'agent entrecruant, el qual s'estudia augmentant la seva quantitat. S'ha tingut en compte que quan volen variar la viscositat a planta, n'afegeixen de més en quantitats de 0,5 kg, el que significa afegir un 4,8 % de TMPTA. Abans de realitzar aquests experiments cal tenir en compte la gràfica 5.2-1, en el qual es representen les dues corbes de viscositats que s'obtenen segons la quantitat de TMPTA que s'afegeix en la reacció de polimerització. Tal i com s'observa, s'ha de trobar la quantitat ideal de TMPTA per a aconseguir les viscositats màximes per les dues concentracions.



Gràfica 5.2-1. Corbes de viscositat del 0,5 i 1% enfront de la quantitat de TMPTA.

Seguint amb els experiments utilitzant l'hidròxid de sodi al 50 %, s'ha volgut provar de canviar l'iniciador DLP, fent dos altres experiments utilitzant dos altres iniciadors. Un dels iniciadors utilitzats és el persulfat d'amoni (Figura 5.2-2a), el qual es tracta d'un compost inorgànic i no s'hauria de veure perjudicat amb l'aigua ja que en la bibliografia¹ s'utilitza en solucions aquoses.

¹ Üzümlü, Ö., Kundakçı, S., Karadağ, E. "Polymeric absorbent for water sorption based on chemically crosslinked poly (acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt) hydrogels" 2006, 57, pp 703-712

L'altre iniciador utilitzat és el WAKO V-601 (Figura 5.2-2b) el qual s'ha trobat que es pot utilitzar en la bibliografia², el qual conté un grup azo i ja s'utilitza a planta en l'àmbit de cosmètica.

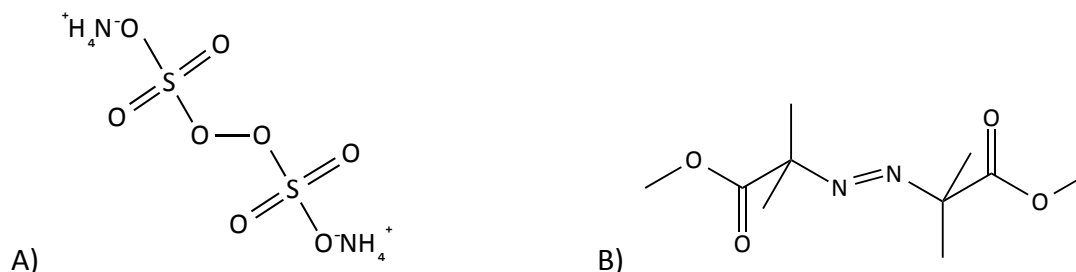


Figura 5.2-2. A) Persulfat d'amoni. B) Wako V-601.

Sabent que l'aigua afecta a la reacció de polimerització, i també per evitar tractar el ter-butanol residual, un altre experiment que s'ha dut a terme consisteix en neutralitzar l'ATBS amb hidròxid de sodi micro-perles en comptes d'utilitzar el de 50%. D'aquesta manera no s'està afegint aigua i per tant no caldrà eliminar aigua en el ter-butanol residual.

Com que no funciona la síntesis utilitzant l'hidròxid de sodi micro-perles, una alternativa per reduir l'aigua és polimeritzar directament el monòmer ATBS sense haver estat neutralitzat i havent neutralitzat el 50 % de l'ATBS.

² Ye, Q., Zhang, Z., Ge, X. "Formation of monodisperse polyacrylamide particles by dispersión polymerization: particle size and size distribution" 2003, 52, pp 707-712.

En la taula 5.2-3 es mostren els pesos utilitzats per a l'experiment estàndard.

Taula 5.2-3. Quantitats de reactius utilitzats en l'experiment estàndard.

Reactiu	Pes molecular (g/mol)	Grams utilitzats	%
ter-butanol	74,12	550	78,94
ATBS	207,24		13,66
Amoníac	17		1,12
NaOH 50%	40	25,16	5,16
NVP	111,14	4,34	0,73
TMPTA	296,32	1,36	0,23
DLP	146	0,95	0,16

5.3. Determinació dels paràmetres de qualitat

Després de sintetitzar el producte, aquest s'ha d'analitzar per a comprovar que compleix les especificacions que demana el client. Es realitzen els següents anàlisis:

- Residus sòlids:

Es vol determinar els residus sòlids i es fa mitjançant una balança dessecadora IR tenint en compte que analitza els volàtils. S'afegeixen 2 grams en la balança dessecadora i condicions de treball són 30 minuts en una temperatura de 110 °C.

El valor de volàtils ha de ser inferior a 6 i el de residu sòlid ha de ser d'un mínim de 92 % .

- Aigua KF:

La quantitat d'aigua que conté el producte es determina amb la Titració automàtica Karl Fisher. El valor màxim establert és d'un 7 % d'aigua.

- Viscositats 0,5 % i 1 %:

Es prepara una solució de 500 grams al 0,5 % i una altra al 1 % amb aigua destil·lada. Amb un agitador mecànic i una pala en forma d'ancla, s'agita a 200 rpm durant una hora i a continuació es condicionen a un bany de 20 °C (90 minuts aproximadament).

Finalment ja es pot mesurar la viscositat de les dues mostres. S'utilitza el viscosímetre Brookfield a 20 rpm, per la mostra del 0,5 % s'utilitza el spin numero 6 i per la mostra al 1 % el spin numero 7. Al ser viscositats tant grans s'ha de repetir la mesura 4 vegades, ja que petites variacions poden fer variar molt el resultat.

El rang de valors acceptats pel de 0,5 % és de 10.000 - 30.0000 mPas i pel de 1 % és de 40.000 - 60.000 mPas.

- pH (1 % en aigua):

S'utilitza la mateixa solució preparada per a fer la viscositat al 1 % que per a mesurar-ne el pH, el qual s'ha de trobar en un rang de 4,0 a 6,0.

- Amoníac residual:

Es prepara una solució amb una quantitat coneguda de mostra en metanol i s'afegeixen 2 grams de NaCl per a que no s'aglomeri la mostra formant un gel. Es valora amb NaOH 0,1N amb titroprocessador fins al segon punt d'equivalència.

El valor màxim establert és de 0,5 %.

- Determinació de monòmers residuals:

Per a conèixer la quantitat de monòmers residuals presents en el producte obtingut, es determina la quantitat d'ATBS, NVP i TMPTA lliure.

Per a la determinació de l'ATBS s'utilitza el HPLC, mentre que per a la determinació del NVP i del TMPTA s'utilitza GC.

Si la quantitat de ppm en el producte és molt elevada significa que no han reaccionat tots els monòmers amb l'iniciador, per tant, com més baixa sigui la quantitat de ppm millor. El valor màxim establert per validar el producte d'ATBS són 500 ppm, de NVP són 50 ppm i de TMPTA és 1 ppm.

Per problemes tècnics no s'ha pogut mesurar els ppm residuals de TMPTA, ja que el cromatògraf no es trobava disponible.

- Determinació ter-butanol residual:

Per a saber si el producte presenta ter-butanol es fa una determinació de ter-butanol del producte acabat. Per a fer-ho s'utilitza el GC.

El valor màxim establert és de 4,0 % de ter-butanol.

- Test d'emulsió:

Aquest test es realitza per assegurar el poder emulsionant del producte, simulant una formulació d'una crema.

En aquest anàlisis es vol analitzar el temps en el què triga la crema a emulsionar.

Cal tenir en compte que aquest anàlisis no es du a terme en els productes fabricats a planta per l'Aristoflex AVS®, però sí que és una especificació per altres productes de la mateixa família. En aquest treball es realitza per veure les diferències en el poder emulsionant en els diferents experiments i poder-ne treure millors conclusions.

El procediment que es segueix és el següent.

En un vas de precipitats de 600 ml es pesen:










- 22,4 grams d'un oli per a cosmètica.
- 15 grams de glicerina
- 12 grams de silicona
- 245,1 grams d'aigua destil·lada

Aquesta barreja, transparent, s'escalfa durant 45 minuts a un bany a 80 °C. Després d'aquest temps, la mescla s'agita amb un agitador mecànic i un agitador en forma de pala a 200 rpm. Ràpidament s'afegeixen 5,4 grams del producte obtingut i es pugen les revolucions a 500, en aquest instant es posa en marxa el comptador i s'observa com es forma l'emulsió. El temps es para quan ja s'ha format la emulsió. El temps d'emulsió màxim establert és de 40 minuts.

Seguidament es pugen les revolucions a 750 durant 2 hores.

A continuació es determina el percentatge d'oli per saber si la crema produeix oli al pas el temps. Per a fer-ho es posa una part de la mostra emulsionada en la centrifugadora durant 30 minuts a 4.200 rpm, per tal de simular les condicions d'estabilitat de la crema). Passat aquest temps s'observa si hi ha separació de fases.

5.4. Llistat de reactius utilitzats

Reactius	Perillositat	Classificació precaució	Pictograma de perill
ATBS Sòlid	Nociu en cas d'ingestió. Provoca lesions oculars greus. Pot irritar les vies respiratòries.	En cas de contacte amb els ulls aclarir amb bastanta aigua durant varis minuts. Portar guants/ulleres/roba/ mascara de protecció.	 
TMPTA Líquid	Irritació cutània i ocular greu. En cas d'inhalació: pot provocar símptomes d'al·lèrgia o asma o dificultats respiratòries.	En cas de contacte amb els ulls aclarir amb bastanta aigua durant varis minuts. En cas de símptomes respiratoris: trucar a un centre d'informació toxicològica o metge.	
DLP Sòlid	Perill d'incendi en cas d'escalfament.	Mantenir allunyat de fonts de calor, xispes, flama oberta o superfícies calentes. Portar guants/ulleres/roba/ mascara de protecció. Condicions d'emmagatzematge: per mantenir la seva estabilitat, mantenir a una temperatura de 8 °C.	
NVP Líquid	Nociu en cas d'ingestió. Tòxic per contacte amb la pell o si s'inhala. Provoca lesions oculars greus. Pot irritar les vies respiratòries. Es sospita que pot provocar càncer. Pot provocar mal als òrgans després d'exposicions llargues o repetides.	Portar guants/ulleres/roba/ mascara de protecció. En cas de contacte amb la pell: netejar amb aigua i sabó abundant. En cas d'inhalació: portar la víctima a l'exterior i mantenir-la en repòs en una posició confortable per respirar. En cas de contacte amb els ulls: aclarir cuidadosament amb aigua.	  
Ter-Butanol Líquid	Líquid i vapors molt inflamables. Nociu en cas d'inhalació. Provoca irritació ocular greu. Pot irritar les vies respiratòries.	Mantenir allunyat de fonts de calor, xispes, flama oberta o superfícies calentes. En cas de contacte amb els ulls: aclarir amb aigua Emmagatzemar en un lloc ben ventilat.	 

6. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Inicialment, abans de discutir els resultats dels anàlisis del producte acabat, s'expliquen les observacions generals que s'han fet durant el procediment, des del principi de la reacció fins a l'obtenció del producte final.

En l'experiment 1 i 2, els quals segueixen la síntesis de la planta de producció, es parteix de la solució amònica de planta i aquesta és una suspensió de la sal amònica que és blanquinosa en suspensió en el ter-butanol. A l'escalfar el reactor a 60 °C, no s'observa cap canvi en la mescla. Durant la reacció de polimerització, aproximadament uns 30 minuts després d'afegir l'iniciador, s'observa que augmenta la temperatura del reactor i que la mescla comença a espessir-se fins a tenir un aspecte més pastós. Després, durant les 3 hores de reflux a 80 °C, no s'observa cap canvi en l'aspecte del producte. En la neutralització tampoc s'observa cap canvi.

Pel que fa a la resta d'experiments, els quals s'utilitza la nova síntesis, es parteix de l'ATBS i del ter-butanol com a dissolvent. Aquesta mescla és totalment heterogènia i es diferencien clarament les partícules sòlides del líquid. Al fer la neutralització amb hidròxid de sodi al 50 %, no s'ha aconseguit un pH de 7 tot i que l'índex d'acidesa es troba en el 0,8-1 mg KOH/g. En canvia l'aspecte de la mescla i passa a ser una solució amb menys partícules en suspensió, les quals són més fines. En la reacció de polimerització s'observa el mateix que passa en els experiments estàndard.

Pel que fa l'assecat, en la majoria dels experiments s'ha observat el mateix, que a mesura que es va destil·lant el dissolvent es forma una massa més densa fins que aquesta es transforma en pols.

En la taula 6-1 es mostren els resultats que s'han obtingut després d'analitzar el producte acabat per cadascun dels experiments.

Taula 6-1. Resultats dels anàlisis del producte acabat.

PRODUCTE ACABAT										
	pH (4-6)	Aigua KF (màx. 7)	Visco. 0,5% (10.000-30.000)	Visco. 1% (40.000-60.000)	Volàtils (màx 6)	ATBS sense neutralitzar	ATBS (màx 500 ppm)	T-buOH (màx 4%)	NVP (màx 50 ppm)	Temps d'emulsió (màx. 40 min)
EXP. 1	6,35	2,30%	21.600	53.000	3,86%	0,84%	107	1,59	20	2 min 34 s
EXP. 2	4,98	1,23%	28.400	51.000	2,76%	0,74%	162	1,56	2	3 min 8 s
EXP. 3	3,31	2,90%	8.700	31.000	3,34%	1,48%	2.241	0,44	20	49 s
EXP. 4	3,22	2,35%	8.200	35.000	2,94%	1,69%	1.012	0,28	4,39	3 min
EXP. 5	3,72	2,35%	3.650	12.400	3,59%	1,69%	1.128	1,24	7,19	16 s
EXP. 6	3,41	2,79%	8.300	22.400	3,25%	2,36%	863	0,47	8,98	15 s
EXP. 7	3,03	2,38%	13.100	70.500	3,63%	3,33%	147	0,31	30	4 min 14 s
EXP. 8	3,9	1,69%	16.500	71.200	2,74%	1,49%	1.716	0,64	0	
EXP. 9	3,43	0,64%	2.400	45.800	1,71%	1,77%	332	1,15	6,18	3 min 35 s
EXP. 10	4,21		0	0	2,35%	0,46%	1.136		1.330	
EXP. 11	4,22	2,85%	16.100	60.100	3,48%	0,44%	2.145	0,67	5,66	29 min 12 s
EXP. 12			0	0	3,20%	2,01%	N.Q.		135	
EXP. 13			0	0	2,37%	0,00%	31.150		363	
EXP. 14	2,95	11,12%	1.150	11.900	8,59%	3,85%	114	20,93	22	2 min
EXP. 15	2,8	5,54%	900	1.200	7,96%	8,99%	682	10,47	357	

Per poder valorar, comparar i entendre els resultats dels anàlisis del producte acabat, els experiments s'estudiaran segons el paràmetre estudiat. Per tots els experiments les taules d'estudi dels resultats s'han dividit en dues part, en el seguiment de la reacció i en el producte acabat.

Inicialment, es valoren els resultats de l'experiment estàndard, ja que aquests resultats serveixen per saber si és reproducible el procediment de planta al laboratori.

Taula 6-2. Resultats experiment estàndard.

	SEGUIMENT REACCIÓ				PRODUCTE ACABAT									
	I. Acid.	ATBS sense neutralitzar	Aigua KF	ΔT	pH (4-6)	Aigua KF (màx. 7)	Visco. 0,5% (10.000-30.000)	Visco. 1% (40.000-60.000)	Volàtils (màx 6)	ATBS sense neutralitzar	ATBS (màx 500 ppm)	T-buOH (màx 4%)	NVP (màx 50 ppm)	Temps d'emulsió (màx. 40 min)
EXP. 1	1,68	3,34%	3,33%	2,1	6,35	2,30%	21.600	53.000	3,86%	0,84%	107	1,59	20	2 min 34 s

Com era d'esperar, en l'experiment estàndard tots els resultats es troben dins d'especificacions, i la viscositat, el paràmetre més important es troba centrat en l'especificació.

Així que, com era d'esperar, la síntesis de planta és reproduïble en el laboratori.

En els següents experiments s'utilitza hidròxid de sodi micro-perles en la neutralització per així intentar tenir menys percentatge d'aigua en el ter-butanol final.

Taula 6-3. Experiment estàndard utilitzant NaOH micro-perles.

	SEGUIMENT REACCIÓ				PRODUCTE ACABAT									
	I. Acid.	ATBS sense neutralitzar	Aigua KF	ΔT	pH (4-6)	Aigua KF (màx. 7)	Visco. 0,5% (10.000-30.000)	Visco. 1% (40.000-60.000)	Volàtils (màx 6)	ATBS sense neutralitzar	ATBS (màx 500 ppm)	T-buOH (màx 4%)	NVP (màx 50 ppm)	Temps d'emulsió (màx. 40 min)
EXP. 1	1,68	3,34%	3,33%	2,1	6,35	2,30%	21.600	53.000	3,86%	0,84%	107	1,59	20	2 min 34 s
EXP. 2	6,29	12,5%	3,33%	6	4,98	1,23%	28.400	51.000	2,76%	0,74%	162	1,56	2	3 min 8 s

En els resultats (taula 6-3) es pot observar que gairebé no hi ha diferències entre els paràmetres del producte acabat. S'observa que ha tingut lloc la reacció de polimerització, ja que les quantitats de monòmers residuals són baixes i que les viscositats són les desitjades. A més a més, s'aconsegueix el que es volia amb aquest experiment, ja que el ter-butanol recollit en el rotavapor conté un 3,4 % d'aigua, el qual ja no seria necessari haver de tractar per tornar-lo a utilitzar.

A continuació es mostren els resultats de l'experiment en el què s'ha utilitzat la síntesis alternativa (taula 6-4).

Taula 6-4. Resultats síntesis alternativa.

	SEGUIMENT REACCIÓ				PRODUCTE ACABAT									
	I. Acid.	ATBS sense neutralitzar	Aigua KF	ΔT	pH (4-6)	Aigua KF (màx. 7)	Visco. 0,5% (10.000-30.000)	Visco. 1% (40.000-60.000)	Volàtils (màx 6)	ATBS sense neutralitzar	ATBS (màx 500 ppm)	T-buOH (màx 4%)	NVP (màx 50 ppm)	Temps d'emulsió (màx. 40 min)
EXP. 1	1,68	3,34%	3,33%	2,1	6,35	2,30%	21.600	53.000	3,86%	0,84%	107	1,59	20	2 min 34 s
EXP. 3	2,46	4,86%	6,08%	4,4	3,31	2,90%	8.700	31.000	3,34%	1,48%	2.241	0,44	20	49 s

En comparació amb l'experiment estàndard es pot observar clarament que la reacció de polimerització no ha estat completa, ja que el producte acabat presenta una gran quantitat d'ATBS residual. Tot i així, el producte presenta viscositat, ni que sigui baixa, i la NVP residual és un valor baix, per tant, es pot afirmar que la reacció de polimerització ha tingut lloc.

Aquesta gran quantitat d'ATBS sense reaccionar podria ser degut a què la velocitat de destrucció de l'iniciador s'ha vist afectada per la quantitat d'aigua, la qual és el doble.

En aquest cas s'esperaria una viscositat molt més elevada però no s'ha observat, el que s'explica mitjançant les corbes de viscositat (pàgina 23, gràfic 5.2-1) i l'efecte gel. Les cadenes formades són més llargues i les xarxes més complexes, per tant, l'aigua té més dificultat per entrar en les xarxes i per aquest motiu el producte no presenta viscositat.

També es pot observar que el pH del producte acabat és molt més baix que l'estàndard. Es podria pensar que és degut a què hi ha més quantitat d'ATBS lliure i/o que és degut a què la reacció de neutralització no es trobava a pH 7.

En els següents experiments, s'estudia l'efecte de l'iniciador (taula 6-5).

Taula 6-5. Influència de l'iniciador.

	SEGUIMENT REACCIÓ				PRODUCTE ACABAT										
	I. Acid.	ATBS sense neutralitzar	Aigua KF	ΔT	pH (4-6)	Aigua KF (màx. 7)	Visco. 0,5% (10.000-30.000)	Visco. 1% (40.000-60.000)	Volàtils (màx 6)	ATBS sense neutralitzar	ATBS (màx 500 ppm)	T-buOH (màx 4%)	NVP (màx 50 ppm)	Temps d'emulsió (màx. 40 min)	
EXP. 3	2,46	4,86%	6,08%	4,4	3,31	2,90%	8.700	31.000	3,34%	1,48%	2.241	0,44	20	49 s	1 Addició
EXP. 4	1,23	2,43%	5,34%	2,2	3,22	2,35%	8.200	35.000	2,94%	1,69%	1.012	0,28	4,39	3 min	2 Addicions
EXP. 5	1,37	2,71%	6,46%	0,6	3,72	2,35%	3.650	12.400	3,59%	1,69%	1.128	1,24	7,19	16 s	Doble iniciador (1 addició)
EXP. 6	0,96	1,90%	5,97%	0,9	3,41	2,79%	8.300	22.400	3,25%	2,36%	863	0,47	8,98	15 s	Doble iniciador (2 addicions)
EXP. 7	2,35	4,65%	6,05%	6,7	3,03	2,38%	13.100	70.500	3,63%	3,33%	147	0,31	30	4 min 14 s	Doble iniciador (4 addicions)

S'afegeix l'iniciador en dues addicions per afavorir la reacció de polimerització, ja que si l'aigua que hi ha en la mescla ha afectat en l'iniciador de la primera addició, a l'addicionar per segona vegada l'iniciador, aquest tindrà més possibilitats en

reaccionar amb l'ATBS. S'observa que la viscositat del 1% augmenta mentre que la viscositat del 0,5% disminueix, però la gran diferència es troba en l'ATBS residual, que en aquest experiment ha disminuït.

Durant la reacció de polimerització de l'experiment 5, afegint el doble d'iniciador que en l'estàndard, no s'observa que la mescla espesseixi, en canvi, a l'augmentar la temperatura del bany a 80 °C per deixar les 3 hores de reflux, la mescla passa a estar sòlida a les parets del reactor. Això podria ser degut a què l'iniciador s'ha activat amb la temperatura formant radicals fent que reaccionin tots a la vegada formant polímers més curts i per tant de menys pes molecular. Això explica que el producte de l'experiment 5 presenti menys viscositat que el de l'experiment model. Si que ha tingut lloc la reacció de polimerització ja que presenta menys quantitat d'ATBS residual que en l'experiment model.

Comparant aquest experiment amb el de 2 addicions es pot dir que ha passat el mateix. Per intentar millorar i assolir especificacions es combinen aquests dos experiments.

De la mateixa manera, quan s'afegeix el doble d'iniciador en dues addicions (experiment 6), l'ATBS residual disminueix respecte al experiment en què s'ha afegit en una addició observant-se que la reacció és més favorable. En aquest experiment les viscositats queden entre mig de les de l'experiment 4 i 5.

Per obtenir unes cadenes de polímer més llargues i així obtenir més viscositat, s'incrementa el número d'addicions per a què la quantitat d'iniciador sigui menor en la reacció en el moment de l'addició però al final de la reacció la quantitat d'iniciador afegida haurà estat la mateixa. S'han obtingut viscositats elevades i és amb l'experiment que ha quedat menys quantitat d'ATBS sense reaccionar. A l'obtenir viscositats elevades, el temps d'emulsió també es veu afectat i és més gran. Tot i així, es troba per sota del valor màxim establert.

Un cop estudiat l'efecte de l'iniciador, un altre paràmetre a estudiar és l'agent entrecruant. En aquest cas s'augmenta la quantitat de TMPTA un 9,6 % (experiment 8) i un 4,8 % (experiment 9) .

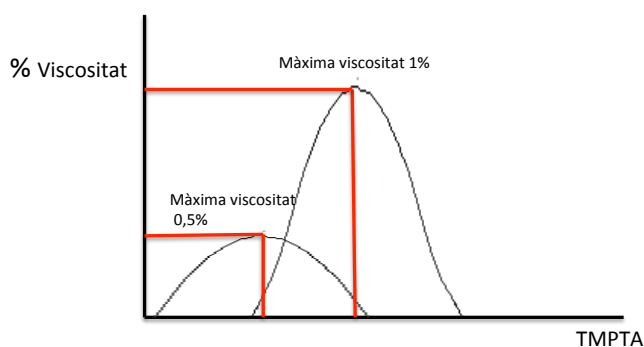
Taula 6-6. Influència de l'agent entrecruant.

	SEGUIMENT REACCIÓ				PRODUCTE ACABAT										
	I. Acid.	ATBS sense neutralitzar	Aigua KF	ΔT	pH (4-6)	Aigua KF (màx. 7)	Visco. 0,5% (10.000-30.000)	Visco. 1% (40.000-60.000)	Volàtils (màx 6)	ATBS sense neutralitzar	ATBS (màx 500 ppm)	T-buOH (màx 4%)	NVP (màx 50 ppm)	Temps d'emulsió (màx. 40 min)	
EXP. 3	2,46	4,86%	6,08%	4,4	3,31	2,90%	8.700	31.000	3,34%	1,48%	2.241	0,44	20	49 s	
EXP. 8	0,25	0,49%	6,19%	3,2	3,9	1,69%	16.500	71.200	2,74%	1,49%	1.716	0,64	0		+ 4,8 % TMPTA
EXP. 9	0,53	1,05%	6,18%	5,2	3,43	0,64%	2.400	45.800	1,71%	1,77%	332	1,15	6,18	3 min 35 s	+ 9,6 % TMPTA

A l'afegir 4,8 % més de TMPTA s'aconsegueix millorar la reacció de polimerització, ja que els monòmers residuals disminueixen i les viscositats augmenten, tot i que el producte acabat presenta una quantitat d'ATBS residual fora d'especificacions, ni que és un valor més baix comparat amb l'experiment model.

L'experiment que s'afegeix 9,6 % més de TMPTA si es compara amb l'experiment 8, s'aconsegueix millors resultats de monòmers residuals però les viscositats són més baixes.

L'explicació de les viscositats fa referència a la corba de representació de la quantitat de TMPTA i el percentatge de viscositats (gràfica 6-7). Aquestes corbes corresponen a una aproximació de les experiències dels resultats que s'han obtingut a planta.



Gràfica 6-7. Corbes de viscositat del 0,5 i 1% enfront de la quantitat de TMPTA.

En les dues corbes s'observa que la viscositat va augmentant a mesura que augmenta la quantitat de TMPTA, fins que hi ha un punt en què s'aconsegueix una viscositat màxima. A partir d'aquest punt, l'addició del TMPTA fa que disminueixi la viscositat. Un altre detall important d'aquest gràfic és que el màxim de viscositat per les dues corbes no es troben en el mateix punt, pel que es poden obtenir valors màxims per una viscositat però baixos per l'altra, que és el que ha passat en l'experiment 9. Així que s'ha d'arribar a un compromís amb la quantitat de crosslinker per trobar els millors resultats de viscositat.

També s'ha volgut estudiar la reacció de polimerització utilitzant altres iniciadors (taula 6-8).

Taula 6-8. Efecte dels diferents iniciadors.

	SEGUIMENT REACCIÓ				PRODUCTE ACABAT										
	I. Acid.	ATBS sense neutralitzar	Aigua KF	ΔT	pH (4-6)	Aigua KF (màx. 7)	Visco. 0,5% (10.000-30.000)	Visco. 1% (40.000-60.000)	Volàtils (màx 6)	ATBS sense neutralitzar	ATBS (màx 500 ppm)	T-buOH (màx 4%)	NVP (màx 50 ppm)	Temps d'emulsió (màx. 40 min)	
EXP. 3	2,46	4,86%	6,08%	4,4	3,31	2,90%	8.700	31.000	3,34%	1,48%	2.241	0,44	20	49 s	
EXP. 10	0,03	0,06%	4,04%	1,6	4,21		0	0	2,35%	0,46%	1.136		1.330		Persulfat d'amoni
EXP. 11	0,31	0,62%	4,89%	4,2	4,22	2,85%	16.100	60.100	3,48%	0,44%	2.145	0,67	5,66	29 min 12 s	WAKO V-601

Utilitzant el persulfat d'amoni com a iniciador no s'ha aconseguit obtenir viscositat i la reacció de polimerització, en quan l'ATBS ha reaccionat millor que en l'experiment model de la síntesis alternativa però aquest iniciador no té tanta afinitat amb la NVP i, probablement, si es conegués el resultat del TMPTA residual, aquest també podria ser elevat, ja que el producte és lineal i no té viscositat.

En l'experiment 11 si que s'ha aconseguit obtenir la viscositat desitjada, però l'ATBS residual segueix estan fora d'especificacions, però del mateix ordre que en l'experiment model. Aquest iniciador té menys poder emulsionant, tot i que s'haurien de realitzar més estudis per saber si és causat per l'alta viscositat o per l'iniciador utilitzat.

Per no haver de tractar el ter-butanol residual al final de la síntesis, es realitza la síntesis alternativa neutralitzant amb hidròxid de sodi micro-perles, ja que d'aquesta manera no s'està afegint aigua.

Taula 6-9. Resultats neutralització amb NaOH micro-perles.

	SEGUIMENT REACCIÓ				PRODUCTE ACABAT									
	I. Acid.	ATBS sense neutralitzar	Aigua KF	ΔT	pH (4-6)	Aigua KF (màx. 7)	Visco. 0,5% (10.000-30.000)	Visco. 1% (40.000-60.000)	Volàtils (màx 6)	ATBS sense neutralitzar	ATBS (màx 500 ppm)	T-buOH (màx 4%)	NVP (màx 50 ppm)	Temps d'emulsió (màx. 40 min)
EXP. 3	2,46	4,86%	6,08%	4,4	3,31	2,90%	8.700	31.000	3,34%	1,48%	2.241	0,44	20	49 s
EXP. 12	1	1,98%	3,55%	1,6			0	0	3,20%	2,01%	N.Q.		135	
EXP. 13	0,77	1,52%	3,01%	1,9			0	0	2,37%	0,00%	31.150		363	

En comparació a la neutralització amb NaOH al 50 %, la neutralització amb NaOH micro-perles és molt més lenta, ja que han de reaccionar dos sòlids entre ells i, a més a més, la manipulació és més complicada i és més difícil aconseguir l'índex d'acidesa desitjat. Quan finalment s'ha aconseguit un índex d'acidesa baix, es segueix amb la síntesis. Quan es puja el bany a 60 °C i s'afegeixen els altres monòmers, la mescla passa a ser blanquinosa amb partícules de color groc, fins que finalment és una mescla totalment groga, degut a què les micro-perles que no han reaccionat es recremen. A més, al fer la polimerització s'observa una mescla líquida la qual no espesseix.

El producte final és una pols de color groc, no presenta viscositat, i per tant, l'ATBS residual és molt gran, pel que no hi ha hagut reacció de polimerització.

S'ha provat de fer varies vegades per a intentar que totes les micro-perles reaccionessin amb l'ATBS però s'han arribat als mateixos resultats.

També s'ha provat de començar la neutralització amb hidròxid de sodi micro-perles i acabar-la amb el del 50 %, de manera que s'aconsegueixi un 3,4 % d'aigua i així facilitar la solubilització de les micro-perles. En la reacció de polimerització s'ha observat el mateix i ja no es va continuar.

Finalment, un altre síntesis per no haver de tractar el ter-butanol residual a l'acabar la reacció consisteix en fer la polimerització directe de l'ATBS i la posterior neutralització (taula 6-10).

Taula 6-10. Polimerització directe ATBS i neutralitzant la meitat de l'ATBS.

	SEGUIMENT REACCIÓ				PRODUCTE ACABAT									
	I. Acid.	ATBS sense neutralitzar	Aigua KF	ΔT	pH (4-6)	Aigua KF (màx. 7)	Visco. 0,5% (10.000-30.000)	Visco. 1% (40.000-60.000)	Volàtils (màx 6)	ATBS sense neutralitzar	ATBS (màx 500 ppm)	T-buOH (màx 4%)	NVP (màx 50 ppm)	Temps d'emulsió (màx. 40 min)
EXP. 3	2,46	4,86%	6,08%	4,4	3,31	2,90%	8.700	31.000	3,34%	1,48%	2.241	0,44	20	49 s
EXP. 14	14,76	29,2%	2,95%	4,9	2,95	11,12%	1.150	11.900	8,59%	3,85%	114	20,93	22	2 min
EXP. 15	20,86	41,2%	4,41%	3,7	2,8	5,54%	900	1.200	7,96%	8,99%	682	10,47	357	

En l'experiment que s'ha fet la reacció de polimerització directament de l'ATBS (exp. 14) s'ha pogut observar que s'ha format una mescla gelatinosa, la qual és difícil d'agitar. La neutralització ha estat difícil de dur a terme ja que en cada addició de NaOH 50 % la mescla espessia més i cada cop era més difícil d'agitar. Degut a què és una mescla gelatinosa no s'ha pogut fer un índex d'acidesa.

Després d'assecar el producte en el rotavapor s'ha quedat una massa compacta sòlida en el matràs la qual ha estat difícil de trencar per treure, així que no s'ha obtingut una pols com a producte final. Degut a què no era pols el producte final ha estat més difícil eliminar el dissolvent. A més a més, en la dessecadora, no s'han mesurat correctament els volàtils, ja què no s'ha escalfat de manera homogènia el producte i per això no dóna un resultat lògic, ja que la suma de l'aigua i del ter-butanol és molt més gran que els volàtils.

S'han obtingut bons resultats ni que les viscositats són baixes.

Com que el producte no compleix les especificacions d'aspecte i de forma es planteja un següent experiment en el qual es neutralitza la meitat de l'ATBS amb hidròxid de sodi al 50% i a continuació s'ha dut a terme la reacció de polimerització. Durant la reacció de polimerització també s'ha observat la formació de la mescla gelatinosa.

S'observa una millora respecte l'experiment 3, però no és una síntesis viable perquè el producte no compleix les especificacions d'aspecte i de forma.

7. CONCLUSIONS

To conclude we can say that a possible synthesis would be using the same procedure that is being carried out on the production plant but instead of neutralizing with a solution of NaOH 50 %, using micro-pearls. This also allows to obtained good results in the final product. Moreover the ter-butanol contains 3,4 % of residual water, which is allowed to be recirculated. Using this synthesis we can reduce costs because it allows not being necessary to remove the water from the ter-butanol.

Another possible synthesis that obtained good results in the final product and achieved the objectives is by using the alternative procedure. The alternative procedure consists in neutralizing AMPS directly with sodium hydroxide, and polymerizing by adding the double amount of the initiator in four times. Thus obtained the desired viscosity. Carrying out this synthesis we can achieve not using ammonia and what is involve on it.

In order to decide which experiment is better for using it in the production plant, it would be necessary to study the costs for both experiments.

Before using these syntheses in the production plant, it would be interesting to repeat these experiments to study their repeatability and ensure they are viable.

Apart from achieving these syntheses to reduce costs, the project has been helpful to study parameters that can influence the synthesis, such as the amount of crosslinker. It has been observed that it is difficult to find the ideal amount of TMPTA to get the proper viscosity in the two concentrations.

It has also been shown that adding several times the double amount of the initiator can solve the presence of water in the polymerization reaction.

A future experiment to continue analysing the influence of the crosslinker could be adding 7,2 % of TMPTA. Maybe this amount of crosslinker allows achieving the desired viscosities.

Another future experiment to improve the viscosity results should be mixing two of the experiments done. Specifically, adding the initiator in two different times during the polymerization reaction and also adding 4,8 % more of the crosslinker.

Finally, another future experiment could be making the neutralization with sodium hydroxide micro-pearls and using the residual ter-butanol, which has a water percentage of about 6 %, to avoid removing the water. As ter-butanol contains water, maybe the micropearls get dissolved and the neutralization reaction appears.

Another interesting analysis would be making the IR for the finished product, which could allow differentiate some experiments.

8. AGRAÏMENTS

Aquest treball no hauria estat possible sense la col·laboració de l'empresa Clariant Ibèrica, on he tingut la oportunitat d'entrar en contacte per primera vegada en el món laboral de la química, on he pogut posar en pràctica tots els coneixements apresos durant el grau.

Vull agrair en especial a la meva tutora professional Ariadna Campos, per la seva ajuda, paciència i guia en el desenvolupament del treball.

9. BIBLIOGRAFIA

- Katime, I., Katime, O., Katime, D. *Introducción a la ciencia de los materiales polímeros: Síntesis y caracterización*. Ed. Argitalpen Zerbitua, País Vasco, 2010.
- Fried, J.R. *Polymers, Science and Technology*. Ed. Pentice-Hall, New Jersey, 1995.
- **INICIADORES: PRINCIPIOS Y EJEMPLOS.**
www.textoscientificos.com/polimeros/polimerizacion-emulsion/iniciadores
(28/04/2016)
- Liao, L., Yue, H., Cui, Y., "Crosslink Polymerization Kinetics and Mechanism of Hydrogels Composed of Acrylic Acid and 2-Acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid" 2011, 289 pp 285-291.
- Üzümlü, Ö., Kundaklı, S., Karadağ, E. "Polymeric absorbent for water sorption based on chemically crosslinked poly (acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt) hydrogels" 2006, 57, pp 703-712.
- Ye, Q., Zhang, Z., Ge, X. "Formation of monodisperse polyacrylamide particles by dispersion polymerization: particle size and size distribution" 2003, 52, pp 707-712.
- Masci, G., Giacomelli, L., Crescenzi, V., "Atom transfer Radical Polymerization of Sodium 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonate", 2005, 43, pp 4446-4454.