

Copolimerización de Acrilato de Butilo y Acrilato de Etilo Mediante Polimerización en Emulsión

Lizardi, J. A.¹, Herrera, J. R.¹

¹CIATEC, AC. Omega 201 Fracc. Industrial Delta León, Gto. 37545.

e-mail: jherrera@ciatec.mx¹

1. Resumen

La polimerización en emulsión es un proceso que se utiliza ampliamente para producir hules sintéticos así como polímeros vinílicos y acrílicos, entre otros. La polimerización en emulsión es un proceso muy empleado en la industria debido a la facilidad de control de reacción y poder obtener simultáneamente altos pesos moleculares y altas velocidades de reacción.

En este trabajo se reporta la cinética de la copolimerización de Acrilato de butilo, BuA, y Acrilato de Etilo, EtA, para obtener un látex y poder desarrollar un impermeabilizante acrílico. Se presenta la cinética obtenida en la copolimerización a diferentes concentraciones de iniciador, el cual es soluble en agua, $K_2S_2O_8$, a una velocidad de agitación de 200RPM a 70°C.

2. Introducción

Los surfactantes también son llamados *amfífilos* poseen una parte hidrófila y una parte hidrófobo. La parte hidrofila puede ser polar (aniónica, catiónica o zwitteriónica) o no polar (por ejemplo, cadenas de polioxietileno). El grupo hidrófobo es usualmente una cadena hidrocarbonada pero puede ser parcialmente o completamente halogenada [1]. Cuando un material amfífilo es disuelto en un disolvente (generalmente agua), la presencia del grupo hidrofóbico causa una distorsión en la estructura del disolvente líquido, incrementando la energía libre del sistema. Entonces se requiere menos trabajo para llevar moléculas de surfactante a la interfase; la presencia del surfactante disminuye el trabajo requerido para incrementar el área interfacial.

Las emulsiones son dispersiones de una fase líquida en forma de gotas en otra fase líquida que se denomina fase continua. Las dos fases son insolubles entre sí y por lo general, presentan una apariencia blanca lechosa. Las emulsiones son termodinámicamente inestables (aunque pueden ser cinéticamente estables), por lo que se debe tener cuidado al manejarlas o almacenarlas. Las emulsiones se pueden clasificar como emulsiones tipo aceite en agua (o/w) o agua en aceite (w/o). Para preparar las emulsiones es necesaria una gran cantidad de energía mecánica para dispersar uno de los líquidos en el otro en forma de gotas. Esta energía se utiliza para aumentar el área interfacial y se puede proporcionar

mediante agitación mecánica, ultrasonido, burbujeo de aire, etc. Para facilitar la formación de las emulsiones e incrementar su estabilidad normalmente se les adiciona un surfactante, el cual tiene como función disminuir la tensión interfacial.

El proceso de polimerización en emulsión tiene varias ventajas sobre otros procesos de obtención de polímeros. Los problemas de disipación de calor y de uniformidad de agitación son mucho menores que para el caso de polimerización en masa o en solución. Se pueden obtener pesos moleculares grandes y altas velocidades de reacción en forma simultánea, lo que no es posible en la mayoría de otros procesos de polimerización [2-4].

A más de medio siglo después de la primera polimerización en emulsión, no han sido completamente entendidos todos los aspectos de la reacción. Una de las razones de esto es la multiplicidad de los reactivos, aditivos y fenómenos de interacción generalmente involucrados en los sistemas relativamente simples. Con el objeto de aclarar el mecanismo de la polimerización en emulsión es necesario comenzar por definir un sistema “ideal”, que contiene sólo los ingredientes necesarios: agua, un monómero insoluble en agua, surfactante y un iniciador radicalico. La descripción cualitativa de la base del mecanismo sobre el sistema antes mencionado es definida por Harkins [5-7]. Sin embargo, existen trabajos con ideas similares, como los desarrollados por investigadores rusos y alemanes [8]. Al final de la polimerización en emulsión se le llama látex, esto es, una dispersión de partículas poliméricas de tamaño coloidal dispersas en agua. Estas partículas tienen diámetros del orden de 500 a 4000 Å [3,4]. Este tipo de productos puede ser utilizado como base para la preparación de adhesivos, pinturas u otros tipos de recubrimientos, o bien, el polímero puede ser separado, lavado y secado para luego ser procesado por los métodos convencionales de transformación de plásticos (extrusión, inyección, etc.).

3. Condiciones Experimentales

3.1 Reactivos

El Foamaster, antiespumante, El Disponil AES 25M con 30% de surfactante activo, surfactante aniónico, el Disponil NP 30/70 con 70% de surfactante activo, surfactante no ionico, todos de la compañía COGNIS se emplearon como llegaron. El persulfato de potasio, KPS, de Fluka, el Bicarbonato de Sodio de Aldrich, la Archilamida de Aldrich y el Ácido m-Acrílico de calidad industrial se emplearon tal como se recibieron. Los monómeros tal como el Acrilato de Butilo, BuA, y Acrilato de Etilo, EtA, calidad

industrial, se lavaron con una solución de NaOH 2N y secados por 24h con CaCO_3 y almacenados a 10°C , posteriormente se destilaron a vacío antes de su uso.

3.1.1 Polimerización

La polimerización en emulsión fue llevada a cabo en batch en un reactor de vidrio de 500mL a 70°C mediante un baño de recirculación con temperatura controlable marca ESEV FC10. El procedimiento de la polimerización fue como sigue: se agrego en el reactor la solución micelar y buffer (bicarbonato de sodio) así como el antiespumante a una agitación mecánica constante de 200RPM, en un tubo de adición se agrego “la lechada”, la cual consiste de monómeros, surfactante, agua y antiespumante, cuando se alcanza la temperatura de reacción se inicia el goteo de la lechada iniciando la reacción cuando se incorpora una solución de iniciador, tomando muestras a intervalos predeterminados. La determinación de la conversión fue mediante gravimetría.

4. Resultados y discusión.

En la Figura 1, se muestra la cinética de la polimerización en emulsión de la copolimerización de BuA y EtA a 70°C .

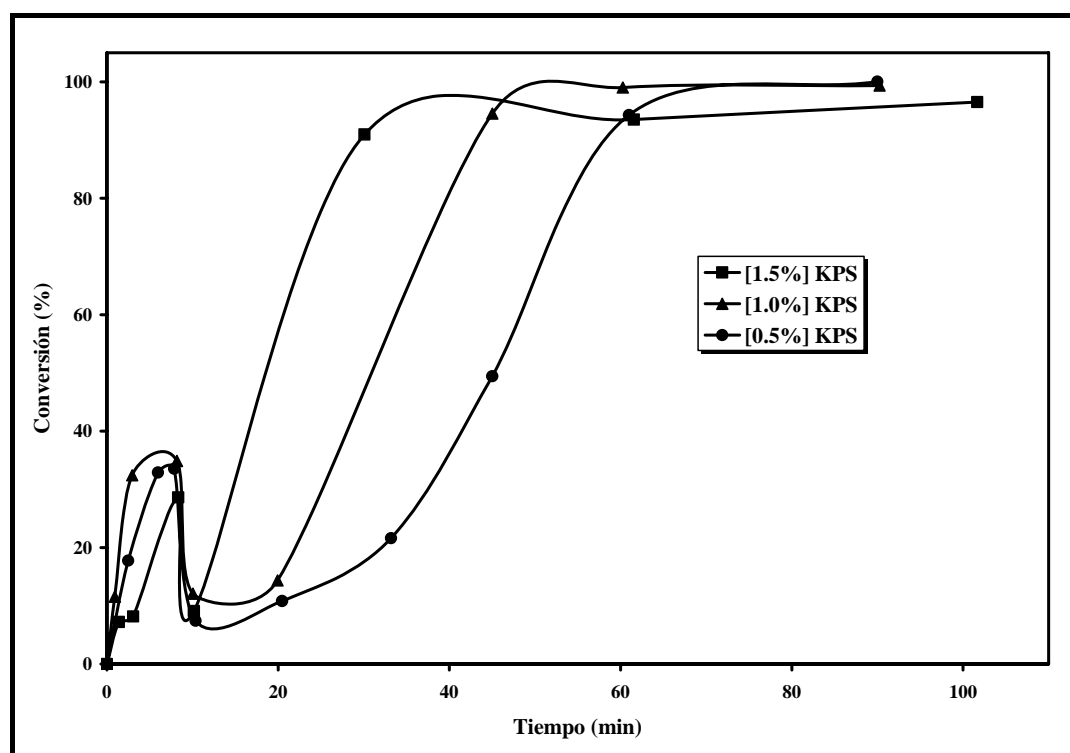


Figura 1. Copolimerización del Acrilato de Butilo y Acrilato de Etilo mediante polimerización en emulsión a diferentes concentraciones de KPS (0.5., 1.0 y 1.5% con respecto a la masa total) a 70°C .

En ella se aprecia que a medida que se incrementa la concentración de KPS se obtienen altas conversiones a tiempos más cortos, esto debido a que al incrementar la concentración de iniciador se incrementa el flujo de radicales libres en el sistema de reacción. Asimismo se observa que existe inicialmente un mecanismo de reacción predominante a conversiones bajas, antes de 20% de conversión y posteriormente existe otro mecanismo de reacción, puede ser atribuido a la reactividad de los monómeros presentes en la reacción de polimerización, es decir, primero reacciona el EtA y posteriormente el BuA.

5. Conclusiones

Se obtuvieron conversiones altas a tiempos cortos al incrementar la concentración del iniciador a consecuencia de un incremento de radicales libres al sistema de reacción, así mismo se aprecian posiblemente dos mecanismos de reacción presentes en la reacción por las diferencias de reactividades entre monómeros.

6. Referencias.

- [1] Myers, D. *Surfactant Science and Technology*, 2da. Edición, Ed. VCH, 1992, Cap. 1.
- [2] Min, K. W. y Ray, W. H. *J. Macromol. Sci. Revs. Macromol.Chem.*, C11, 1974, 177.
- [3] Gilbert, R. G. *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*, Academic Press, Londres, 1995.
- [4] Odian, G. *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [5] Harkins, W. D. *J. Chem. Phys.*, **13**, 1945, 381.
- [6] Harkins, W. D. *J. Chem. Phys.*, **14**, 1946, 47.
- [7] Harkins, W. D. *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1947, 1428.
- [8] Duck, E. W. *Emulsión Polymerization* Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publishers, New York, 1966, vol. 5.