

Pa+y

# **CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**



## **“FORMULACIONES Y CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA PREPARACIÓN DE LÁTICES VINIL-ACRÍLICOS”**

### **CASO DE ESTUDIO**

**PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

**OPCIÓN: INGENIERÍA DE PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN**

**PRESENTA:**

**AGUSTÍN REYES PALMA**



**CENTRO DE INFORMACIÓN**

**26 OCT 2007**

**SALTILLO, COAHUILA**

**RECIBIDO**

**AGOSTO 2007**

# **CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**



## **“FORMULACIONES Y CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA PREPARACIÓN DE LÁTICES VINIL-ACRÍLICOS”**

**CASO DE ESTUDIO**

**PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

**OPCIÓN: INGENIERÍA DE PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN**

**PRESENTA:**

**AGUSTÍN REYES PALMA**

**ASESOR:**

**M. C. MA. ESTHER TREVIÑO MARTÍNEZ**

# **CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**



## **“FORMULACIONES Y CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA PREPARACIÓN DE LÁTICES VINIL-ACRÍLICOS”**

### **CASO DE ESTUDIO**

**PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

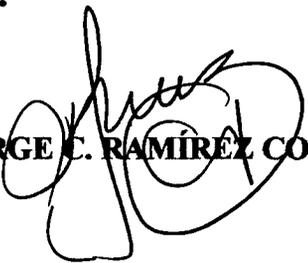
**OPCIÓN: INGENIERÍA DE PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN**

**PRESENTA:**

**AGUSTÍN REYES PALMA**

**EVALUADORES:**

  
**DR. ENRIQUE J. JIMÉNEZ REGALADO**

  
**DR. JORGE C. RAMÍREZ CONTRERAS**

**SALTILLO, COAHUILA**

**AGOSTO 2007**

## ÍNDICE DE CONTENIDO

	Pág.
<b>ÍNDICE DE CONTENIDO.....</b>	<b>I</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>III</b>
<b>NOMENCLATURA Y GLOSARIO DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>IV</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA. ....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Tipos de polímeros. ....</b>	<b>4</b>
<b>2.2. Polimerización radicalica. ....</b>	<b>5</b>
<b>2.2.1. Aspectos generales. ....</b>	<b>5</b>
<b>2.2.2. Iniciadores generadores de radicales libres. ....</b>	<b>6</b>
<b>2.2.3. Cinética de la polimerización radicalica. ....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.4. Copolimerización radicalica. ....</b>	<b>11</b>
<b>2.3. Polimerización en emulsión. ....</b>	<b>16</b>
<b>2.3.1. Aspectos generales. ....</b>	<b>16</b>
<b>2.3.2. Cinética de la polimerización en emulsión. ....</b>	<b>19</b>
<b>2.3.3. Copolimerización en emulsión.....</b>	<b>22</b>
<b>3. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO.....</b>	<b>26</b>
<b>3.1. Resinas vinil-acríticas. ....</b>	<b>26</b>
<b>3.2. Copolimerización en emulsión del sistema VAc-BuA, en procesos por lotes y en semicontinuo.....</b>	<b>29</b>

<b>3.3. Morfología de las partículas de copolímeros de VAc-BuA.....</b>	<b>34</b>
<b>3.4. Propiedades en las películas de los copolímeros de VAc-BuA .....</b>	<b>35</b>
<b>3.5. Estabilidad coloidal de látices de copolímeros de VAc-BuA.....</b>	<b>36</b>
<b>3.6. Materias primas generalmente utilizadas en la copolimerización en emulsión del sistema VAc-BuA .....</b>	<b>38</b>
<b>3.6.1. Monómeros.....</b>	<b>39</b>
<b>3.6.2. Agua.....</b>	<b>42</b>
<b>3.6.3. Emulsificantes.....</b>	<b>44</b>
<b>3.6.4. Iniciador.....</b>	<b>46</b>
<b>3.6.5. Buffers. Reguladores de pH y fuerza iónica.....</b>	<b>48</b>
<b>3.6.6. Protectores coloidales.....</b>	<b>49</b>
<b>4. MÉTODO PROPUESTO PARA LA OBTENCIÓN DE LÁTICES DE COPOLÍMERO DE VAc-BuA.....</b>	<b>51</b>
<b>4.1. Formulación propuesta para la polimerización en emulsión.....</b>	<b>51</b>
<b>4.2. Condiciones de la reacción.....</b>	<b>51</b>
<b>4.3. Purificación de monómero.....</b>	<b>53</b>
<b>4.4. Preparación de las soluciones que se adicionan en semicontinuo.....</b>	<b>55</b>
<b>4.5. Carga inicial al reactor.....</b>	<b>55</b>
<b>4.6. Reacción de copolimerización.....</b>	<b>56</b>
<b>5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>57</b>
<b>6. REFERENCIAS.....</b>	<b>59</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.1. Gráfica de consumo de pintura y demanda de resina vinil-acrítica de los últimos 10 años de la D.G.I.M.....</b>	<b>2</b>
<b>Figura 2.1. Diagrama esquemático de una molécula de surfactante.....</b>	<b>17</b>
<b>Figura 2.2. Diagrama esquemático de la polimerización en emulsión convencional, según el mecanismo propuesto por Harkins.....</b>	<b>20</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 3.1. Propiedades físicas y termodinámicas del acetato de vinilo y de algunos monómeros acrílicos.....</b>	<b>27</b>
<b>Tabla 3.2. Estructuras químicas del acetato de vinilo y de algunos monómeros acrílicos.....</b>	<b>28</b>

## NOMENCLATURA Y GLOSARIO DE SÍMBOLOS.

<b>VAc</b>	<b>Acetato de vinilo</b>
<b>BuA</b>	<b>Acrilato de butilo</b>
<b>MMA</b>	<b>Metacrilato de metilo</b>
<b>PVAc</b>	<b>Poli(acetato de vinilo)</b>
<b>PBuA</b>	<b>Poli(acrilato de butilo)</b>
<b>PMMA</b>	<b>Poli(metacrilato de metilo)</b>
<b>PVA</b>	<b>Poli(alcohol vinílico)</b>
<b>ROOR</b>	<b>Fórmula general de los peróxidos</b>
<b>ROOH</b>	<b>Fórmula general de los hidroperóxidos</b>
<b>R-N=N-R'</b>	<b>Fórmula general de los azocompuestos</b>
<b>AIBN</b>	<b>2,2'-azobisisobutironitrilo</b>
<b>SDS</b>	<b>Dodecil sulfato de sodio</b>
<b>MFT</b>	<b>Temperatura mínima de formación de película</b>
<b>RMN</b>	<b>Resonancia Magnética Nuclear</b>
<b>DSC</b>	<b>Calorimetría Diferencial de Barrido</b>
<b>DMA</b>	<b>Espectrometría Dinámico Mecánico</b>
<b>CMC</b>	<b>Concentración micelar crítica</b>
<b>DBO</b>	<b>Demanda Bioquímica de Oxígeno</b>
<b>DQO</b>	<b>Demanda Química de Oxígeno</b>
<b>A</b>	<b>Factor de frecuencia de colisión la Ley de Arrhenius</b>
<b>E</b>	<b>Energía de activación de Arrhenius</b>
<b>T</b>	<b>Temperatura</b>
<b>R</b>	<b>Constante universal de los gases ideales</b>

$k_d$	Constante de la velocidad de disociación
$k_i$	Constante de la velocidad de iniciación
$k_p$	Constante de la velocidad de propagación
$k_{tc}$	Constante de la velocidad de terminación por combinación
$k_{td}$	Constante de la velocidad de terminación por desproporción
$k_{tr}$	Constante de la velocidad de transferencia de cadena
$R_p$	Velocidad de polimerización
$R_{pmax}$	Velocidad de polimerización máxima
$[M]$	Concentración de monómero
$[M]_{max}$	Concentración de monómero máxima
$[M_1]$	Concentración de monómero uno
$[M_2]$	Concentración de monómero dos
$[I]$	Concentración del iniciador
$f$	Eficiencia del iniciador
$r_1$ y $r_2$	Relaciones de reactividad
$F$	Velocidad de alimentación
$F_1$	Fracción mol de $M_1$ en el copolímero
$f_1$ y $f_2$	Fracciones molares de los monómeros $M_1$ y $M_2$
$\sigma_1$	Tensión interfacial
$W$	Trabajo
$\Delta A$	Incremento en el área interfacial
$T_g$	Temperatura de transición vítrea
$\Phi_p$	Fracción volumen del polímero en las partículas de látex hinchadas de monómero

## 1. INTRODUCCIÓN.

Los polímeros obtenidos mediante polimerización en emulsión se conocen como látices y son dispersiones coloidales de partículas de polímero muy pequeñas en un medio acuoso. Los látices se utilizan en una diversidad de aplicaciones entre las cuales se pueden mencionar las siguientes: adhesivos, pinturas, recubrimiento de papel y de alfombras, pegamentos para telas, tintas de impresión, productos de caucho, reforzamiento de cemento y en materiales para pruebas inmunodiagnósticas<sup>(1)</sup>.

La polimerización en emulsión es una técnica por la cual pueden ser polimerizados una gran variedad de monómeros. En esta técnica, se requieren cuatro ingredientes básicos: monómeros, agua, tensoactivo e iniciador. A determinado intervalo de temperatura, los radicales libres originados del iniciador reaccionan con las moléculas de monómero contenidas en el reactor dando inicio a la etapa de polimerización. Una vez que la polimerización es terminada, las partículas de polímero en emulsión permanecerán coloidalmente estables<sup>(1)</sup>.

Se pueden obtener látices con diferentes monómeros o bien con mezclas de monómeros. El látex de poli(acetato de vinilo), PVAc, es uno de los homopolímeros más utilizados en la formulación de pinturas. Por otro lado, los látices vinil-acrílicos (copolímeros de acetato de vinilo, VAc, con acrilatos), se utilizan en una gran variedad de formulaciones de pinturas, recubrimientos y adhesivos.

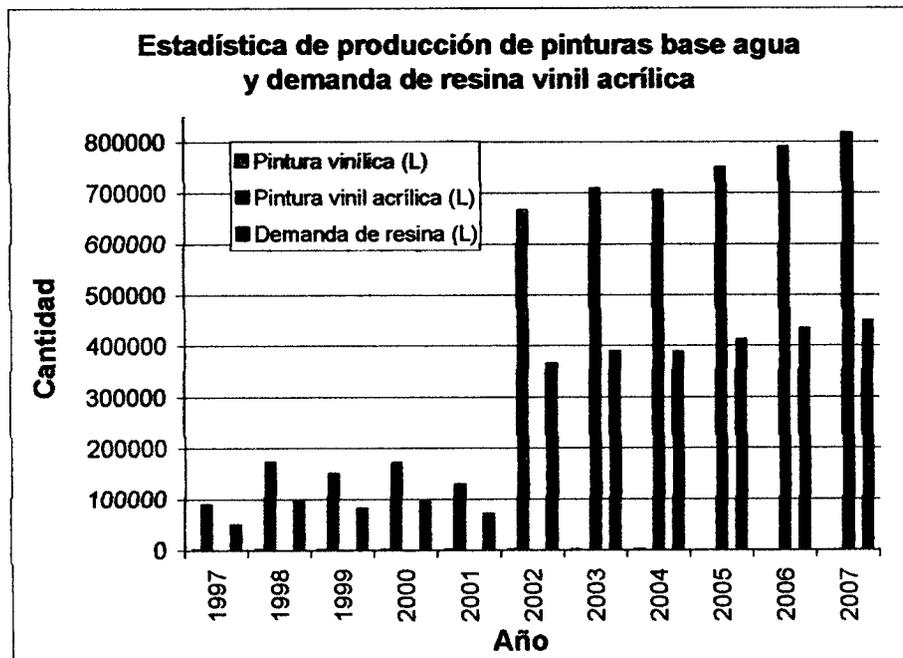
A nivel industrial, los procesos de copolimerización en emulsión permiten preparar un número ilimitado de látices poliméricos, con sólo variar la naturaleza y la cantidad relativa de las concentraciones de los monómeros en el medio de reacción<sup>(2)</sup>. La optimización de los procesos de polimerización en emulsión a permitido el mejoramiento de las propiedades de los látices vinil-acrílicos para su empleo en otras aplicaciones más especializadas, tales como en pinturas para carreteras, primers, recubrimientos arquitectónicos, recubrimientos de madera, etc.<sup>(1)</sup>.

La elaboración del presente documento de Caso de Estudio responde a una demanda muy específica por parte de la Dirección General de Industria Militar (D.G.I.M.), Dependencia de

la Secretaría de la Defensa Nacional (S.D.N). La D.G.I.M. tiene la misión de satisfacer las necesidades del Ejército y Fuerza Aérea Mexicanos en aspectos relacionados con el armamento, municiones y mantenimiento a artillería. Otra área muy importante, se enfoca a satisfacer la demanda de pinturas base agua para interiores y exteriores, utilizada en el mantenimiento de las Instalaciones del Instituto Armado. Actualmente la D.G.I.M., cuenta con diversas fábricas para cumplir satisfactoriamente con su misión, una de ellas es la Fábrica de Pinturas.

Durante el año 2007 se estima que la demanda de pinturas base agua por parte del Ejército y Fuerza Aérea Mexicanos será de ~800 ton., los cuales se formularán con ~450 ton. de látices de copolímeros vinil acrílicos. El costo unitario del copolímero es de ~\$14,470/ton., por lo que, el costo total de la compra sería de ~\$ 6,511,500.

De acuerdo a las estadísticas de producción de la Fábrica de Pinturas existe una tendencia de crecimiento en la demanda látices vinil-acrílicos (Gráfica No. 1.1.), por lo que contar con un proceso para la producción del látex en las propias instalaciones de la D.G.I.M., podría ser factible desde el punto de vista económico.



**Figura 1.1. Gráfica de consumo de pintura y demanda de resina vinil-acrílica de los últimos 10 años de la D.G.I.M.**

En el presente Caso de Estudio, se presenta una revisión bibliográfica de la copolimerización en emulsión del acetato de vinilo (VAc) con el acrilato de butilo (BuA), con la finalidad de obtener información sobre métodos o técnicas utilizadas, formulaciones empleadas, resultados y conclusiones obtenidos en las diferentes investigaciones realizadas. Esta información será empleada para proponer una formulación y condiciones de operación preliminares, para la preparación de un látex de copolimérico de VAc-BuA que podría ser utilizado en la formulación de pinturas base agua producidas por la D.G.I.M.

## 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

### 2.1. Tipos de polímeros.

Los polímeros son enormes cadenas que resultan de la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas unidades monoméricas. Existen polímeros naturales de gran importancia comercial como el algodón, la seda y el hule natural. También son muy importantes los polímeros sintéticos, entre los que destacan el polietileno, poli(cloruro de vinilo) y el polipropileno<sup>(5)</sup>.

Las unidades monoméricas pueden unirse de varias formas, dando lugar a macromoléculas con estructuras geométricas lineales, ramificadas y entrecruzadas, como se menciona e ilustra a continuación:

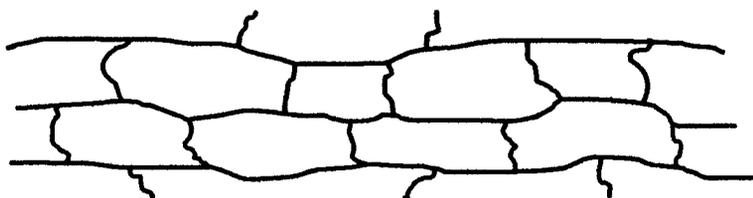
1. Polímero lineal: su estructura se asemeja a una línea sin defectos.



2. Polímero ramificado: su estructura presenta defectos conocidos como ramificaciones, las cuales producen generalmente variaciones en las propiedades del polímero, la más afectada comúnmente es la cristalinidad.



3. Polímero reticulado: también se le conoce como polímero entrecruzado y su estructura tiene forma de red.



Por otra parte, las cadenas poliméricas pueden estar formadas por unidades monoméricas de un mismo tipo (homopolímeros) o por diferentes tipos de monómeros (copolímeros)<sup>(3)</sup>.

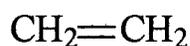
## **2.2. Polimerización radicalica.**

### **2.2.1. Aspectos generales.**

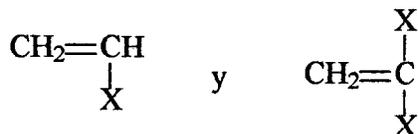
Los polímeros pueden ser sintetizados por mecanismos de policondensación y poliadición. En los polímeros de condensación la unidad repetitiva carece de ciertos átomos del monómero original, esto a consecuencia de la formación de la molécula de agua. En cambio, en los polímeros de adición no ocurre la pérdida de átomos presentes en el monómero original<sup>(3)</sup>.

El doble enlace carbono-carbono de los monómeros vinílicos y el doble enlace carbono-oxígeno de los aldehídos y cetonas, son los dos principales tipos de enlaces que experimentan la poliadición. En la poliadición, también conocida como polimerización en cadena, pueden utilizarse como iniciadores de la reacción: radicales libres, cationes y aniones. Sin embargo, los tres tipos de iniciadores no funcionan con todos los monómeros, por lo que no pueden utilizarse en forma indiscriminada. La mayoría de ellos pueden polimerizar con un iniciador radicalico. El grupo carbonilo no es propenso a la polimerización por radicales libres debido a su naturaleza polar, por lo cual, los aldehídos y las acetonas son polimerizados por iniciadores iónicos<sup>(3)</sup>.

La polimerización radicalica, es una reacción en cadena iniciada por radicales libres. Desde el punto de vista comercial, los monómeros vinílicos son los más importantes. Por conveniencia, se han clasificado como polímeros vinílicos a todos los obtenidos mediante reacciones de adición a dobles enlaces carbono-carbono, como por ejemplo el etileno que polimeriza con alta y baja presión<sup>(6)</sup>:



Los compuestos vinílicos, pueden tener uno o dos grupos sustituyentes:



Donde X puede ser:

Sustituyente	Monómero formado
—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Estireno
—Cl	Cloruro de vinilo
—OCOCH <sub>3</sub>	Acrilato de metilo
—CN	Acrilonitrilo

### 2.2.2. Iniciadores generadores de radicales libres.

Ciertos monómeros como el estireno y el metacrilato de metilo, son capaces de polimerizar sólo con calentamiento, sin embargo, la mayoría de los monómeros requieren alguna clase de iniciador. Existe en el mercado un gran número de iniciadores que pueden sufrir rompimiento homolítico generando radicales libres <sup>(7)</sup>.

Los iniciadores generadores de radicales libres pueden clasificarse en cuatro tipos: peróxidos e hidroperóxidos, compuestos azo, iniciadores redox y fotoiniciadores. La disociación homolítica producida térmicamente es la más utilizada, tanto comercialmente como en estudios científicos.

De los diferentes tipos de iniciadores, los peróxidos (ROOR) como el peróxido de benzoilo o el peróxido de diterbutilo, y los hidroperóxidos (ROOH) como el hidroperóxido de terbutilo, son los más ampliamente utilizados. Estos iniciadores son térmicamente inestables y se descomponen en radicales a una temperatura y una velocidad que depende de su estructura. La gran utilidad de los peróxidos radica en la disponibilidad de muchos diferentes compuestos en formas estables que pueden aplicarse en un amplio intervalo de temperatura <sup>(7)</sup>.

Los azocompuestos tienen como característica la funcionalidad  $-N=N-$  y la fórmula general  $R-N=N-R'$ , donde R y R', son grupos orgánicos que pueden ser iguales o diferentes. Los azonitrilos simétricos son sólidos con una solubilidad limitada, mientras que los asimétricos son líquidos o sólidos de baja temperatura de fusión y completamente solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos. Por otra parte, los azonitrilos simétricos son menos estables, por lo que pueden descomponerse a una menor temperatura<sup>(8)</sup>.

Los componentes azo más utilizados son aquellos que tienen grupos ciano sobre los carbonos unidos al enlace azo, por ejemplo el 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), el cual se descompone a temperaturas relativamente bajas<sup>(7)</sup>.

Los sistemas redox involucran la transferencia de un electrón para la producción de radicales y son particularmente útiles en la iniciación de polimerizaciones a baja temperatura. Además, con el uso de este tipo de iniciadores, **las velocidades de reacción pueden ser fácilmente controladas al variar la concentración de uno de los componentes (oxidante o reductor)**, que pueden ser un ión metálico y un peróxido<sup>(3,7)</sup>.

Los peróxidos y los compuestos azo pueden disociarse tanto térmica como fotolíticamente. En el último caso se utiliza radiación de alta o media energía para iniciar la descomposición. La mayor ventaja de la fotoiniciación es que puede tenerse un mejor control de la reacción de polimerización, ya que esta puede detenerse simplemente con retirar la fuente de radiación. Existe una amplia variedad de compuestos que pueden utilizarse como fotoiniciadores, incluyendo a los disulfuros, la benzoina y el bencilo<sup>(3)</sup>.

### 2.2.3. Cinética de la polimerización radicalica.

Se considera que la polimerización radicalica ocurre en tres etapas, (1) reacción de iniciación, donde se forma el radical libre e inmediatamente reacciona con la primera molécula de monómero; (2) reacción de propagación, donde el crecimiento de las cadenas se efectúa por la adición sucesiva del monómero sobre los centros activos; y, (3) reacción de terminación, donde el crecimiento de las cadenas se detiene por combinación o desproporción de dos radicales. Conviene añadir como reacción importante la transferencia de cadena que es, de hecho, un desplazamiento de radicales<sup>(3,6)</sup>.

### **Reacción de iniciación.**

La molécula de iniciador se disocia homolíticamente para formar los radicales libres,  $R^\bullet$ :



Donde  $k_d$ , es la constante de la velocidad de disociación.

La elevación de la temperatura proporciona la energía,  $E$ , necesaria para la descomposición del iniciador. La velocidad de disociación es mayor a medida que la temperatura se incrementa. La constante  $k_d$  sigue la ley de Arrhenius,  $k_d = Ae^{-E/RT}$ .

A una determinada temperatura, cada iniciador está caracterizado por su tiempo de vida media; tiempo necesario para que se descomponga la mitad de la cantidad inicial del iniciador<sup>(3,6)</sup>.

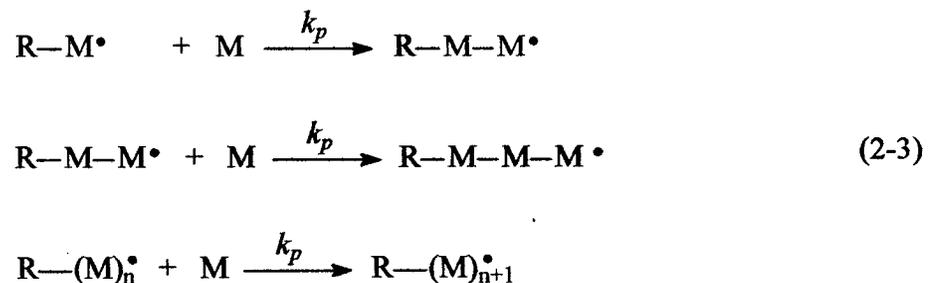
Cuando el radical,  $R^\bullet$ , reacciona con la primer molécula de monómero,  $M$ , se da inicio a la polimerización.



Donde  $k_i$  es la constante de la velocidad de iniciación.

### **Reacción de propagación.**

Consiste en la adición sucesiva de moléculas de monómero al radical formado en la reacción de iniciación<sup>(3)</sup>.



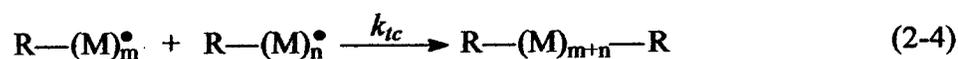
Donde  $k_p$  es la constante de la velocidad de propagación.

### **Reacción de terminación.**

La propagación continúa hasta que los radicales de la cadena en crecimiento se desactivan por una reacción de terminación, la cual puede ser de dos tipos:

a) Terminación por combinación.

Esta terminación se presenta cuando dos radicales en crecimiento se combinan para formar un enlace covalente, es decir, dos cadenas en crecimiento se combinan para formar una sola cadena<sup>(3,6)</sup>.



Donde  $k_{tc}$  es la constante de la velocidad de terminación por combinación.

b) Terminación por desproporcionación.

Esta terminación se lleva a cabo cuando un radical en crecimiento extrae de otra cadena radicálica en crecimiento un átomo de hidrógeno con un electrón, dando origen a una cadena saturada y otra con un doble enlace terminal<sup>(3,6)</sup>.

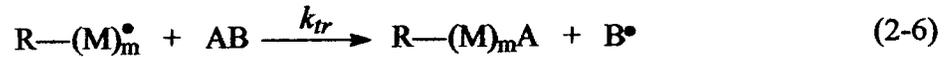


Donde  $k_{td}$  es la constante de la velocidad de terminación por desproporcionación.

Dependiendo de las condiciones experimentales y de la naturaleza química de los monómeros involucrados en la reacción, durante la polimerización pueden operar uno o ambos mecanismos de terminación<sup>(3,6)</sup>.

### Reacción de transferencia.

Las reacciones de transferencia a una sustancia AB, denominada agente de transferencia, producen la destrucción de un radical en crecimiento, pero da origen a otro radical, el cual, en ocasiones es capaz de reaccionar con el monómero para dar origen a una nueva cadena.



Donde  $k_{tr}$  es la constante de la velocidad de transferencia de cadena.

En la mayoría de los casos el componente A es un hidrógeno, pero también puede ser un halógeno o un grupo de átomos. A veces se adiciona un agente de transferencia de cadena especialmente (mercaptanos con cadena alifática larga) para disminuir el peso molecular promedio del polímero. Todas las especies presentes en el medio de reacción pueden tener la función de agente de transferencia: monómero, polímero, disolvente, iniciador, etc<sup>(3,6)</sup>.

Una forma simplificada de la cinética de polimerización por radicales libres, asume que las velocidades de iniciación, propagación y terminación son diferentes entre sí y que, independientemente de la longitud de la cadena, cada paso de propagación ocurre a la misma velocidad. Bajo estas condiciones, la velocidad de polimerización se representa con la siguiente ecuación:

$$R_p = k_p [M] \left[ \frac{fk_d [I]}{k_{tc} + k_{td}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-7)$$

Donde:

$R_p$  = Velocidad de polimerización.

$[M]$  = Concentración de monómero.

$[I]$  = Concentración del iniciador.

$f$  = Eficiencia del iniciador.

$k_p$  = Constante de la velocidad de propagación.

$k_d$  = Constante de la velocidad de disociación.

$k_{tc}$  = Constante de la velocidad de terminación por combinación.

$k_{td}$  = Constante de la velocidad de terminación por desproporción.

La polimerización por radicales libres puede llevarse a cabo en dos tipos de medio de reacción: homogéneo y heterogéneo. De esta manera, la polimerización en masa y en solución son considerados como procesos homogéneos, mientras que la polimerización en emulsión y en suspensión son considerados procesos heterogéneos.

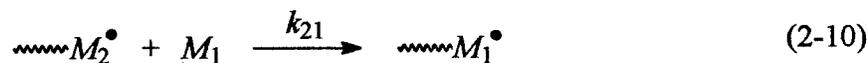
#### **2.2.4. Copolimerización radicalica.**

Un copolímero no es una aleación o mezcla de dos homopolímeros, sino que contiene unidades de ambos monómeros en la misma macromolécula. La copolimerización radicalica es llevada a cabo por la reacción en cadena de dos monómeros para formar cadenas poliméricas con dos diferentes unidades monoméricas. Los dos monómeros se adicionan a la cadena en cantidades que dependen de sus reactividades y concentraciones relativas en el medio de reacción. La copolimerización es muy utilizada para la obtención de productos poliméricos con propiedades muy específicas, ya que permite la síntesis de un número ilimitado de productos diferentes con solo variar el tipo y la cantidad relativa de los dos monómeros<sup>(1)</sup>.

#### ***Ecuación de la composición del copolímero.***

La composición de un copolímero no puede ser determinada con base en las velocidades de homopolimerización de cada uno de los monómeros. Durante la reacción de copolimerización, existe una variación en la composición del copolímero, la cual es atribuida a las diferencias en la reactividad de los monómeros. De esta manera, es necesario distinguir entre la composición del copolímero formado a un tiempo dado de reacción y la composición global del copolímero formado al finalizar la polimerización.

Normalmente, la composición de los copolímeros difiere de la composición de la alimentación de la mezcla de comonómeros. El modelo de copolimerización terminal de primer orden o de Markov, determina la composición de los copolímeros, asumiendo que la reactividad de la cadena en propagación depende solamente del tipo de unidad monomérica al final de la cadena y no de la composición química que precede a dicha unidad. En este caso, para la copolimerización de dos monómeros,  $M_1$  y  $M_2$ , podrá haber dos especies propagantes, una macromolécula en crecimiento con un radical  $M_1^\bullet$  y otra, con un radical  $M_2^\bullet$ , las cuales pueden continuar creciendo por adición de una molécula  $M_1$  ó bien  $M_2$ . Bajo este esquema, existe la posibilidad de cuatro reacciones de propagación que se asume son irreversibles<sup>(1,3,6)</sup>:



Donde  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$  y  $k_{22}$  son las constantes de la velocidad para cada reacción de propagación.

Las velocidades de desaparición de los monómeros  $M_1$  y  $M_2$  se expresan en las siguientes ecuaciones:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1] \quad (2-12)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{22}[M_2^\bullet][M_2] \quad (2-13)$$

Dividiendo la ecuación (2-12) entre la ecuación (2-13) se obtiene la siguiente expresión.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad (2-14)$$

En estado estacionario se asume que, la velocidad de formación de los grupos activos  $M_1^*$ , es igual a la velocidad de desaparición  $M_1$ , misma situación ocurre para los grupos activos  $M_2^*$ , lo anterior equivale a decir que en un régimen estacionario las macromoléculas terminadas en  $M_1^*$  se adicionan al monómero  $M_2$  con la misma velocidad que las macromoléculas terminadas en  $M_2^*$  se adicionan al monómero  $M_1$ .

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (2-15)$$

La forma con la cual procederá una copolimerización dependerá de las relaciones de reactividad  $r_1$  y  $r_2$  de ambos monómeros.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{y} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2-16)$$

Con el propósito de obtener una ecuación más simple de la copolimerización, se despeja  $[M_2^*]$  de la ecuación (2-15) y se sustituye el término obtenido en la ecuación (2-14). Además, se multiplica el dividendo y divisor por  $\frac{[M_1]}{k_{12}[M_1^*]}$  para obtener la siguiente ecuación:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \left( \frac{k_{11}}{k_{12}} [M_1] + [M_2] \right)}{[M_2] \left( \frac{k_{22}}{k_{21}} [M_2] + [M_1] \right)} \quad (2-17)$$

Sustituyendo las relaciones de reactividad  $r_1$  y  $r_2$  se obtiene la ecuación de composición del copolímero.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])} \quad (2-18)$$

Esta ecuación relaciona las velocidades de consumo instantáneas de los dos monómeros,  $d[M_1]$  y  $d[M_2]$ , con sus concentraciones en la alimentación,  $[M_1]$  y  $[M_2]$ , y sus relaciones de reactividad,  $r_1$  y  $r_2$ .

La ecuación de copolimerización también puede representarse en términos de fracciones molares en lugar de las concentraciones de los monómeros, dando lugar a la ecuación:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2} \quad \text{ó} \quad \frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1(r_1 f_1 + f_2)}{f_2(r_2 f_2 + f_1)} \quad (2-19)$$

Donde  $f_1$  y  $f_2$  son las fracciones molares de los monómeros  $M_1$  y  $M_2$  en la alimentación y  $F_1$  es la fracción mol de  $M_1$  en el copolímero.

Dependiendo del par de monómeros,  $r_1$  y  $r_2$  pueden tener valores mayores o menores que la unidad. Si el valor de  $r_1$  es menor que la unidad significa que  $M_1^{\bullet}$  preferirá la adición de  $M_2$ . Un valor de  $r_1$  mayor que la unidad significa que  $M_1^{\bullet}$  preferirá la adición de  $M_1$ . Un valor de  $r_1$  igual a cero significa que  $M_1^{\bullet}$  es incapaz de homopolimerizar<sup>(1,3,6)</sup>.

### ***Variación de la composición del copolímero con el grado de conversión.***

La ecuación general de copolimerización proporciona la composición instantánea del copolímero, la cual se obtiene sólo a muy bajos grados de conversión (menores que 5%), cuando la composición de la mezcla de comonómeros permanece prácticamente inalterable de su valor inicial. En la práctica, es común que uno de los comonómeros sea consumido

preferentemente, por lo que la concentración de monómero menos reactivo se incrementa ocasionando que la composición de los comonómeros en la mezcla cambie constantemente<sup>(1)</sup>.

***Tipos de copolímeros.***

Dependiendo de los valores de las relaciones de reactividad  $r_1$  y  $r_2$  se pueden obtener diferentes tipos de copolímeros:

1. Copolimerización ideal. Esta copolimerización ocurre cuando  $r_1 r_2 = 1$ , las dos especies propagantes,  $M_1^\bullet$  y  $M_2^\bullet$ , muestran la misma preferencia para adicionarse a cualquiera de los monómeros, sin embargo  $r_1 r_2$  usualmente es menor que 1.

La copolimerización al azar ocurre cuando  $r_1 = r_2 = 1$ , los dos monómeros muestran la misma reactividad hacia ambas especies  $M_1^\bullet$  y  $M_2^\bullet$ .



2. Copolimerización alternada. Se presenta cuando  $r_1 = r_2 = 0$ , entonces los dos monómeros se adicionan a la cadena en cantidades equimolares con una acomodo alterno, ya que la especie  $M_1^\bullet$  sólo reaccionará con  $M_2$  y la especie  $M_2^\bullet$  solo reaccionará con  $M_1$ .



3. Copolimerización en bloques. En este caso  $r_1 > 1$  y  $r_2 > 1$ ; el monómero  $M_1$  reacciona con un radical  $M_1$  para formar bloques de este monómero y lo mismo ocurre con el monómero  $M_2$ . Posteriormente los bloques de ambos monómeros reaccionan entre si para formar los copolímeros.





### ***Interfase y tensión interfacial.***

En la interfase que se forma al mezclar dos líquidos inmiscibles, ocurre una transición drástica entre las características físicas y químicas de cada fase. Las diferencias existentes en la densidad y la composición química de las dos fases originan fuerzas de atracción, que al actuar sobre las moléculas de la interfase generan una tensión interfacial. Entre mayor sea la diferencia en densidad y composición química, mayor será la tensión interfacial<sup>(13)</sup>.

El trabajo requerido para generar cierta área interfacial entre dos líquidos inmiscibles es proporcional al área interfacial formada<sup>(13,14)</sup>:

$$W = \sigma_i \Delta A \quad (2-20)$$

Donde  $\sigma_i$  (tensión interfacial) representa el trabajo necesario para formar una unidad de área interfacial y  $\Delta A$  es el incremento en el área interfacial.

### ***Surfactantes.***

La característica más importante de los surfactantes, radica en el hecho de que al adicionarse a una mezcla de dos compuestos inmiscibles, por ejemplo agua y aceite, sus moléculas migran a la interfase y se adsorben, reduciendo la tensión interfacial<sup>(15)</sup>. Este comportamiento se debe a que comúnmente, las moléculas de surfactante tienen una parte hidrofílica (cabeza) y una parte hidrofóbica (cadena), lo que les da un carácter de anfifilicidad (Figura 2.1).

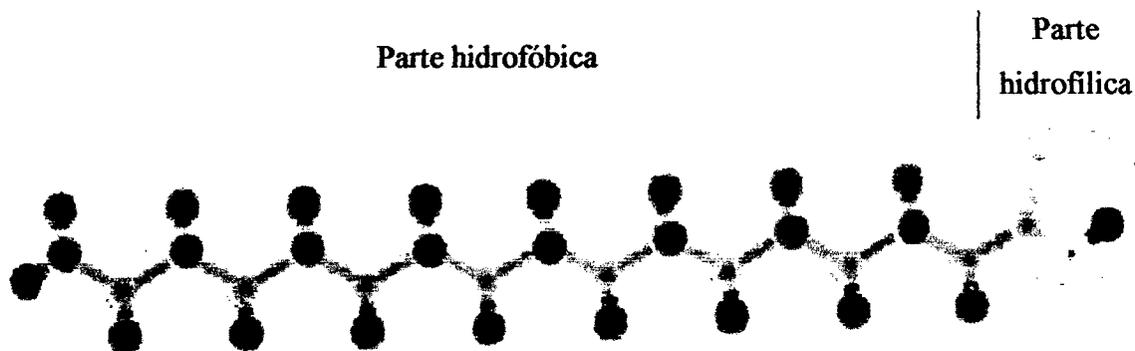


Figura 2.1. Diagrama esquemático de una molécula de surfactante.

Tomando en cuenta la naturaleza de la parte hidrofílica, los surfactantes se clasifican en aniónicos, catiónicos, no iónicos y zwitteriónicos. También pueden clasificarse en surfactantes de cadena sencilla o de cadena doble, dependiendo de que tengan una o dos partes hidrofóbicas. Las cadenas hidrofóbicas normalmente son cadenas saturadas hidrocarbonadas o fluorocarbonadas.

Cuando la concentración de surfactante en una solución, que puede ser acuosa u orgánica, sobrepasa un valor límite llamado concentración micelar crítica (CMC), las moléculas de surfactante forman agregados multimoleculares llamados micelas. Para que ocurra la formación de micelas es necesario que la temperatura del sistema sea igual o mayor que un cierto valor conocido como Temperatura de Krafft. En este proceso, se presenta una disminución drástica en la tensión superficial de la solución, además de cambios notorios en la conductividad eléctrica, la viscosidad y otras propiedades de la solución<sup>(16)</sup>.

Las micelas comunes tienen tamaños de 2 a 10 nm y contienen entre 50 y 150 moléculas de surfactante. La forma de las micelas depende del tipo y concentración de surfactante. A medida que se incrementa la concentración de surfactante, mayor será el número de micelas formadas y menor su tamaño<sup>(16)</sup>.

### ***Emulsiones.***

Una emulsión es un sistema coloidal que consiste en una mezcla microscópicamente heterogénea de dos fases líquidas inmiscibles, normalmente agua y aceite, en la cual un líquido se encuentra en forma de gotas diminutas suspendidas en el otro líquido. El líquido que se encuentra en mayor proporción es la fase continua mientras que las gotas pequeñas constituyen la fase dispersa. Es común clasificarlas en dos tipos: cuando el aceite está disperso en el agua (emulsión normal o emulsión o/w) y cuando el agua está dispersa en el aceite (emulsión inversa o emulsión w/o)<sup>(15)</sup>.

En la preparación de una emulsión se incrementa en gran medida el área interfacial entre las dos fases inmiscibles. La energía que se aplica para lograr la emulsificación permanece en el

sistema y hace que éste sea termodinámicamente inestable, ocasionando que en cuestión de segundos o minutos, las fases se separen para minimizar la energía existente en el sistema. La separación de fases en una emulsión puede retardarse con la adición de un surfactante, que al disminuir la tensión interfacial puede hacer que la emulsión sea cinéticamente estable<sup>(13,15)</sup>.

En una emulsión normal típica, una pequeña cantidad del aceite se encuentra disuelta en el agua (dependiendo de la solubilidad del aceite en el agua), otra cantidad se encuentra dentro de micelas y más del 95% se encuentra en gotas de aceite estabilizadas con surfactante. Generalmente, el diámetro de las micelas hinchadas de con aceite es de 5 a 10 nm, mientras que el diámetro de las gotas es de 1 a 10  $\mu\text{m}$ <sup>(16)</sup>.

### **2.3.2. Cinética de la polimerización en emulsión.**

La polimerización en emulsión es el proceso más ampliamente utilizado para obtener polímeros coloidales (látices). Este proceso tiene varias ventajas sobre otros métodos de polimerización. El estado físico del sistema hace que el proceso sea más fácil controlar, ya que los problemas térmicos derivados de la gran generación de calor de polimerización y los problemas de viscosidad, son mucho menos importantes que los que se presentan en la polimerización en masa. Además, es posible obtener altos pesos moleculares y altas velocidad de polimerización en forma simultánea y los látices obtenidos pueden utilizarse directamente sin requerir separaciones posteriores<sup>(16)</sup>.

En una polimerización en emulsión convencional la fase dispersa está constituida por un monómero que se considera insoluble en agua, sin embargo, dependiendo del caso, siempre se solubiliza una pequeña porción molecularmente. La fase continua esta constituida por el agua y el iniciador es soluble en agua<sup>(16)</sup>.

Durante los últimos 60 años se han realizado numerosos estudios sobre el mecanismo y la cinética de reacción de la polimerización en emulsión, los cuales se basan en el mecanismo cualitativo propuesto por Harkins<sup>(17)</sup>. Para explicar el mecanismo de la polimerización en emulsión, Harkins identifica tres etapas durante la polimerización: I) formación de partículas;

II) crecimiento de las partículas en presencia de las gotas de monómero; y III) polimerización del monómero remanente en las partículas de polímero hinchadas con monómero. En la Figura 2.2. se muestra en forma esquemática, lo que ocurre en el sistema durante las tres etapas. Asimismo, en la Figura 2.3. se representa el comportamiento de la velocidad de polimerización durante estas mismas etapas.

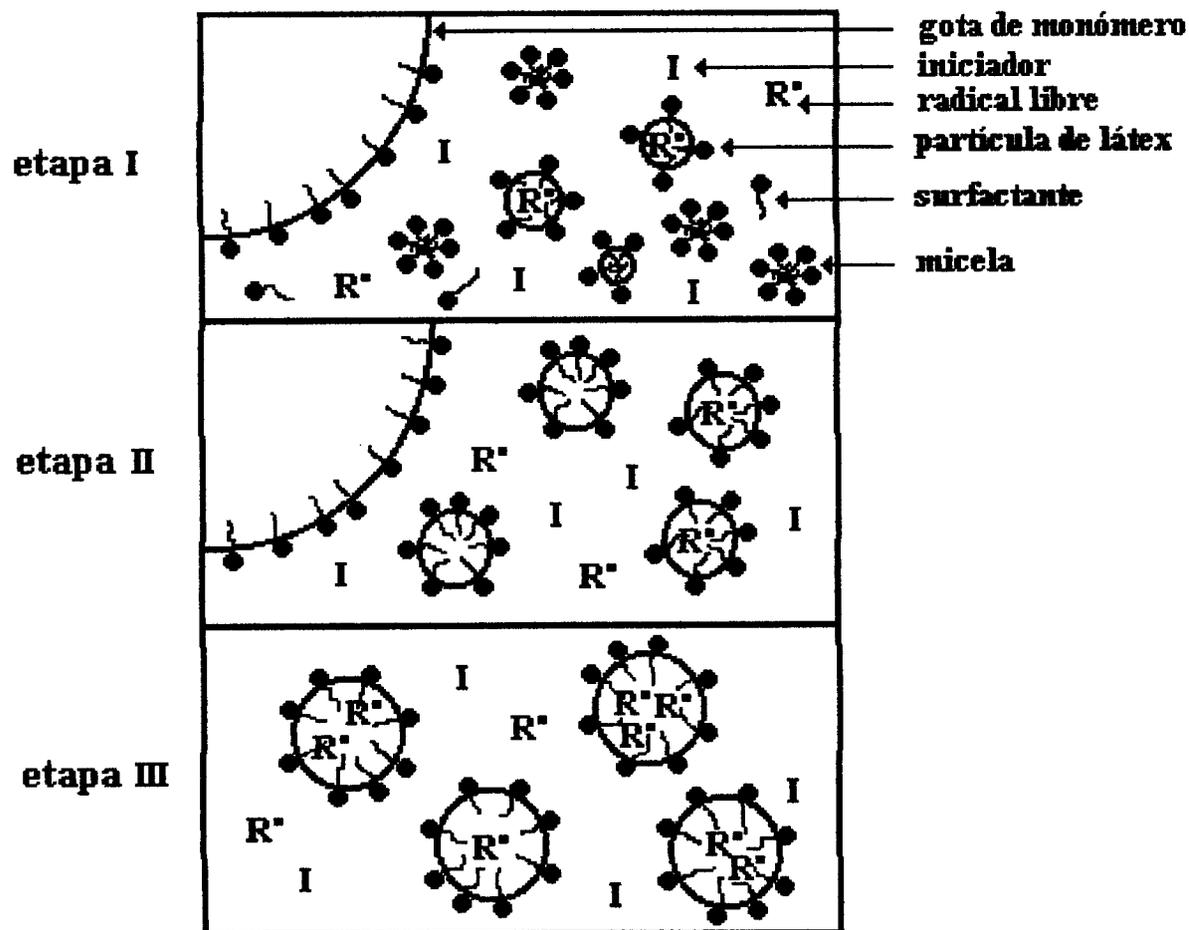


Figura 2.2. Diagrama esquemático de la polimerización en emulsión convencional, según el mecanismo propuesto por Harkins.

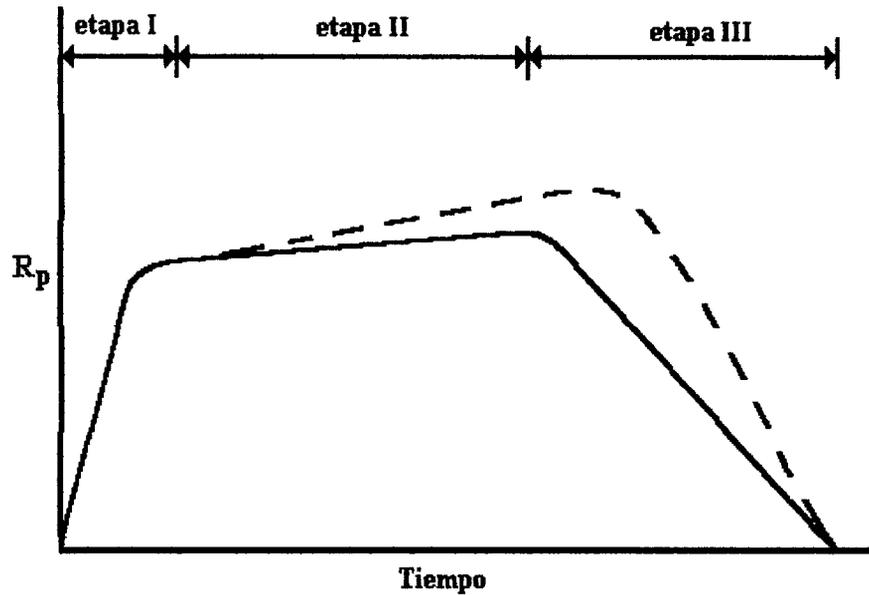
Harkins indica que al inicio de la etapa I, existen un número relativamente pequeño de gotas de monómero ( $10^9$  a  $10^{12}/\text{mL}$ ) con diámetros de 1 a 5 micras, y un gran número de micelas hinchadas con monómero ( $10^{17}$  a  $10^{18}/\text{mL}$ ) con diámetros de 5 a 10 nm. Como el iniciador es soluble en la fase acuosa, es ahí donde se inicia la formación de radicales libres. Los radicales

se difunden preferentemente hacia las micelas hinchadas con monómero, ya que el área superficial de éstas es mucho mayor al área superficial de las gotas de monómero. Cuando el radical entra a la micela hinchada con monómero, inicia la reacción de polimerización y se forma una partícula de polímero.

Una vez iniciada la polimerización, el monómero que se consume dentro de las partículas es suministrado por las gotas de monómero por difusión a través de la fase acuosa. Las partículas en crecimiento toman surfactante del medio para estabilizarse, ocasionando que las micelas no nucleadas desaparezcan. En este momento se detiene la formación de partículas de polímero y finaliza la etapa I. Durante esta etapa la velocidad de polimerización,  $R_p$ , se incrementa debido a la generación de partículas.

En la etapa II ya no hay formación de partículas y éstas sólo continúan creciendo. La concentración de monómero dentro de las partículas se mantiene constante en su concentración de equilibrio. Para que esto sea posible, las partículas toman el monómero que se difunde a través de la fase acuosa, desde las gotas de monómero que actúan como reserva. Al no haber micelas, las partículas toman para estabilizarse el surfactante que se desorbe de las gotas de monómero, las cuales empiezan a disminuir de tamaño al inicio de esta etapa hasta desaparecer al final de la misma. Durante la etapa II, la  $R_p$  se mantiene constante debido a que la concentración de monómero dentro de las partículas se mantiene constante. También puede ser que la  $R_p$  se incremente ligeramente (línea punteada en la Figura 2.3), como una consecuencia del efecto gel o Trommsdorff.

En la etapa III la polimerización dentro de las partículas continúa, pero éstas ya no aumentan de tamaño. Como ya no existen gotas que suministren el monómero que se consume durante la polimerización, la concentración de monómero dentro de las partículas disminuye con el tiempo, ocasionando que la  $R_p$  disminuya también. El efecto Trommsdorff puede continuar durante la etapa III (línea punteada en la Figura 2.3). Normalmente, al final de una polimerización en emulsión se logra el 100% en conversión y el diámetro promedio de las partículas es de 50 a 200 nm.



**Figura 2.3. Comportamiento de la velocidad de polimerización durante una polimerización en emulsión.**

### 2.3.3. Copolimerización en emulsión.

Las reacciones de copolimerización son utilizadas generalmente para obtener productos poliméricos con propiedades muy específicas. A continuación se describen las propiedades físicas y químicas más importantes que se deben considerar en un látex polimérico para la formulación de pinturas base agua:

1. Con respecto a la película que se forma en la superficie del substrato: dureza, resistencia al congelamiento/calor, resistencia a la intemperie, resistencia a la abrasión, resistencia a productos químicos, resistencia al agua, resistencia a detergentes, resistencia al impacto, flexibilidad, etc.
2. Con respecto a las partículas poliméricas del látex: peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), grado de entrecruzamiento, etc.

Adicionalmente, los látices poliméricos necesitan cubrir otras características importantes, entre las que destacan: (1) encapsulado de partículas de pigmentos. El látex polimérico debe

encapsular y mantener las partículas de pigmento separadas, evitando que estas se agrupen o aglomeren, esto es, cada partícula de pigmento y aditivos debe ser completamente embebida y rodeada por la resina. (2) color y claridad. La película de polímero debe ser completamente transparente y relativamente incolora para prevenir posibles interferencias con el color del pigmento, el color de la película no debe cambiar con largas exposiciones a la luz solar (envejecimiento). Regularmente los látices poliméricos contienen impurezas que contribuyen en la variación de color, por lo que deben ser eliminadas. (3) flujo uniforme. La resina debe fluir y formar una película lisa, continua y suave. Esto no sólo provee propiedades físicas óptimas de la pintura, sino que también maximiza la reflexión de los rayos de luz incidentes, mejorando su brillo. (4) vinculante. Las partículas de polímero después de formar la película, deben presentar buena propiedad de adherencia al substrato, ya sea en superficies suaves y/o rugosas<sup>(4)</sup>.

#### ***Control de la velocidad de copolimerización.***

La velocidad de alimentación de la mezcla de comonómeros,  $F$ , es de crucial importancia para todos los procesos de polimerización en emulsión en semicontinuo, porque esta controla la disponibilidad de monómero en la polimerización y la concentración de monómero,  $[M]$ , en las partículas. La velocidad de polimerización máxima,  $R_{P\max}$ , se obtiene cuando se alcanza la saturación de las partículas de polímero con la concentración de monómero máxima,  $[M]_{\max}$ . Dos casos pueden ser considerados<sup>(1)</sup>:

1. Si  $F > R_{P\max}$ , se obtiene que  $[M] = [M]_{\max}$  y que el exceso de monómero en el reactor provocará la formación de gotas de monómero. Esto es conocido como “condiciones inundadas de monómero” y en sistemas de copolimerización en semicontinuo es esencialmente equivalente a la reacción en un sistema por lotes, porque en estas condiciones  $R_p = R_{P\max}$ .
2. Si  $F < R_{P\max}$ , la  $[M]$  disminuirá por debajo de los valores de saturación y es controlada directamente por  $F$ . Esta situación es conocida como “condiciones ávidas de

monómero". En la industria, estas condiciones son generalmente utilizadas para controlar los parámetros cinéticos de la reacción.

Wessling, analizó la relación de la  $R_p$  con la  $F$  para una polimerización en emulsión en un proceso en semicontinuo operando en condiciones ávidas de monómero<sup>(9)</sup>, encontrando que:

$$R_p = F\Phi_p \quad (2-21)$$

Donde  $\Phi_p$  es la fracción volumen del polímero en las partículas de látex hinchadas de monómero. De esta manera, es posible controlar la  $R_p$  ajustando  $F$ . Este análisis es aplicable solamente para una polimerización en emulsión operada en semicontinuo.

#### ***Control de la composición del copolímero.***

Bajo condiciones ávidas de monómero, la conversión instantánea de los monómeros es muy alta en cualquier momento de la adición, típicamente por arriba del 90%. Esto significa que los comonómeros son copolimerizados casi inmediatamente después de ser adicionados al reactor, por lo que el copolímero formado normalmente tiene la misma composición que la mezcla de comonómeros en la alimentación. Lo anterior nos indica que, alimentando la mezcla de comonómeros es posible obtener un copolímero de composición homogénea mediante la copolimerización en emulsión en régimen semicontinuo. Cuando la copolimerización se lleva a cabo en un proceso por lotes, se obtienen copolímeros de composición muy heterogénea.

Los monómeros se alimentan individualmente al reactor con el fin de obtener una relación aproximadamente constante en la mezcla de comonómeros, la concentración de cada monómero en el reactor puede ser monitoreada por cromatografía de gases o líquidos. Otro método de adición, consiste en aplicar una velocidad de adición óptima para cada monómero. En este método, los monómeros son adicionados a velocidades que varían con el tiempo para mantener constante la composición de la mezcla de comonómeros en el reactor y se requiere de conocimientos minuciosos de las relaciones de reactividad, coeficientes de velocidad, etc.

El proceso de polimerización en emulsión en semicontinuo también es usado para preparar látices con partículas de morfología “núcleo-coraza”. Primero se preparan partículas de un homopolímero y después se polimeriza otro monómero sobre las partículas que en principio, constituirán el núcleo de la partícula final. En este caso, se obtienen dos valores de  $T_g$ , correspondientes a ambos homopolímeros.

Existen desventajas, al trabajar bajo condiciones ávidas de monómero, ya que la baja velocidad de alimentación de los monómeros ocasiona una disminución en la  $R_p$  e incrementa el peso molecular promedio del copolímero formado.

Pueden emplearse dos estrategias: (1) adición independiente de ambos monómeros usando perfiles de velocidad precalculados, y (2) el monómero de menor reactividad se adiciona totalmente al reactor al principio de la polimerización, seguido por la alimentación del monómero de mayor reactividad, usando también perfiles de velocidad precalculados. Estas estrategias de control son muy específicas y sólo pueden utilizarse para una copolimerización en particular; no pueden utilizarse directamente para predecir los perfiles de velocidad y se requiere un esfuerzo experimental considerable para establecer los valores óptimos de los parámetros de cada sistema<sup>(11)</sup>.

Los agentes de transferencia de cadena se utilizan principalmente para controlar el peso molecular promedio y su distribución en los polímeros. Cuando éste agente se disuelve en el monómero para que sea adicionado al sistema, el agotamiento del agente durante la polimerización puede evitarse y así obtener distribución de pesos moleculares más uniformes. Alternativamente, los polímeros con amplia distribución de pesos moleculares y/o una distribución bimodal pueden obtenerse por manipulación de la velocidad y/o el tiempo en que el agente de transferencia es alimentado al sistema de reacción. Lowell et al. expusieron que la transferencia de cadena al polímero es también muy importante en la polimerización en emulsión de acrilato de butilo, principalmente para evitar largas cadenas ramificadas<sup>(12)</sup>.

### **3. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO.**

#### **3.1. Látices vinil-acríticos.**

El PVAc tiene una  $T_g$  de aproximadamente de 30° C y una temperatura mínima de formación de película, MFT, de aproximadamente 20° C. Estos valores son inadecuados para muchas aplicaciones; la MFT es demasiado alta para que el polímero pueda actuar como un efectivo ligante de pigmentos y rellenos a temperatura ambiente y la  $T_g$  es demasiado baja para que pueda ser utilizado como un plástico rígido a temperatura ambiente<sup>(1)</sup>.

Para su aplicación como recubrimiento o adhesivo, es muy común que se disminuya la  $T_g$  del PVAc mediante la incorporación de agentes plastificantes. Un método más satisfactorio es mediante su copolimerización con otros monómeros de  $T_g$  baja, es decir, por medio de una plastificación interna del polímero<sup>(1)</sup>.

Los látices de copolímeros de VAc con monómeros acrílicos (específicamente acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etil hexilo) son excelentes para la formulación de pinturas para exteriores e interiores, ya que sus propiedades son superiores a las de cualquier homopolímero. La copolimerización con monómeros acrílicos más suaves proporciona mayor durabilidad al PVAc, aunque a altas concentraciones de estos monómeros incrementan la pegajosidad de la película final del copolímero. Por lo anterior, es conveniente la adición de un tercer monómero, como puede ser el metacrilato de metilo, MMA. La  $T_g$  del poli(metacrilato de metilo), PMMA, es de 106° C por lo que cantidades pequeñas disminuyen efectivamente la pegajosidad de la película<sup>(1)</sup>.

Mediante la copolimerización en emulsión del VAc con monómeros acrílicos, es posible obtener una amplia gama de materiales, cuya composición determinará las propiedades finales de las películas. En las Tablas 3.1. y 3.2. se presentan las propiedades y estructuras químicas del VAc y de algunos monómeros acrílicos.

Monómero	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilidad en agua (g/100g)	Calor específico (J/g °C)	Calor de polimerizac. (kJ/mol)	Parámetros de copolimerización con el VAc	
					Q	e
Acetato de vinilo	0.934	2.30	1.93	89.2	No aplica	
Acrilato de Metilo	0.950	5.20	2.01	78.7	0.45	0.64
Acrilato de etilo	0.917	1.51	1.97	77.8	0.41	0.55
Acrilato de butilo	0.894	0.20	1.92	77.4	0.38	0.85
Acrilato de 2-etilhexilo	0.881	0.01	1.92	60.7	0.37	0.24
Ácido acrílico	1.045	∞	2.10	77.0	0.83	0.88
Metacrilato de metilo	0.939	1.59	1.88	57.7	0.78	0.40
Ácido metacrílico	1.015	∞	2.10	56.3	0.98	0.62

**Tabla 3.1. Propiedades físicas y termodinámicas del acetato de vinilo y de algunos monómeros acrílicos.**

$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Acetato de vinilo</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{R} \end{array}$ <p style="text-align: center;">Monómero Acrílico</p> <p style="text-align: center;">Donde R es un grupo alquilo</p>	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Acrilato de metilo</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Acrilato de etilo</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Metacrilato de metilo</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ (\text{CH}_2)_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Acrilato de n-butilo</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Acrilato de t-butilo</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_2)_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Acrilato de 2-etil hexilo</p>

**Tabla 3.2. Estructuras químicas del acetato de vinilo y de algunos monómeros acrílicos.**

### **3.2. Copolimerización en emulsión del sistema VAc-BuA en procesos por lotes y en semicontinuo.**

En 1969<sup>(25)</sup>, Chujo y col., llevaron a cabo tres métodos de adición de monómeros para copolimerizar el VAc con el acrilato de butilo (BuA) utilizando una sola composición general de VAc/BuA (70/30; peso/peso). Usaron un emulsificante no iónico y poli(alcohol vinílico), PVA, al 88 % hidrolizado. La homogeneidad de los copolímeros fue determinada por fraccionación en acetona-hexano y mediciones de viscoelasticidad dinámica. Los resultados variaron considerablemente dependiendo del método utilizado. Cuando la adición fue continua, se produjeron copolímeros de composición casi homogénea, mientras que la adición secuencial de monómeros, condujo a la obtención de un copolímero menos homogéneo. Cuando todo el monómero se adicionó al comienzo de la reacción, se obtuvieron copolímeros muy heterogéneos. Se determinó que la homogeneidad en la composición de los copolímeros tuvo gran influencia en las propiedades de dureza y adherencia; a medida que la homogeneidad aumenta, la dureza disminuye.

En 1979<sup>(26)</sup>, Misra y col., prepararon películas de copolímero de VAc-BuA e investigaron minuciosamente sus propiedades. Formaron las películas secando el látex a 22° C y el estudio de la morfología se realizó después de envejecerlas a un período equivalente de 40 a 50 años bajo condiciones controladas. Secciones micrométricas de 60-100 nm de espesor, se depositaron en rejillas de acero inoxidable suspendidas en un recipiente cerrado a 45° C con solución acuosa de hidracina al 85 % de concentración y se expusieron a los vapores de hidracina por 105 minutos. Las muestras se secaron a vacío por un período de 12-14 horas y después se expusieron a vapores de tetraóxido de osmio por 5 minutos con la finalidad de teñir las regiones del éster acrílico (BuA). Las muestras teñidas se examinaron en fase fría utilizando microscopía electrónica de transmisión. En el enfriamiento se utilizó nitrógeno líquido para prevenir la degradación y la fusión de la película de polímero por exposición a la emisión de electrones. Se compararon películas de copolímeros de VAc-BuA (63/37) obtenidos por procesos de copolimerización en emulsión por lotes y en semicontinuos. Puesto que el BuA es el monómero de mayor reactividad en la copolimerización, en el proceso por lotes se obtuvo una mezcla de copolímero rico en BuA y el homopolímero de VAc, el cual se

formó después de que todo el BuA se consumió. Por otro lado, en el proceso en semicontinuo bajo condiciones ávidas de monómero, se obtuvo una composición más homogénea y correspondiente con la composición de monómeros. En las micrografías del copolímero obtenido mediante el proceso de polimerización por lotes, las regiones oscuras, ricas de BuA fueron dos veces más grandes que las regiones observadas en la película del polímero obtenido mediante un proceso en semicontinuo. El látex obtenido en un proceso por lotes tuvo un tamaño de partícula más grande y una distribución de tamaños de partícula más angosta, comparado con el látex obtenido en un proceso en semicontinuo. Un análisis mostró que el centro de las partículas polimerizadas en un sistema por lotes tienen más del 18-23% rico en BuA, comparado con el de 1.7-9.8% para partículas obtenidas en un sistema operado en semicontinuo. Los espectros obtenidos en las pruebas de las películas preparadas con látices obtenidos en procesos por lotes, mostraron dos picos del módulo de pérdida, indicando los valores de  $T_g$ , correspondientes a un copolímero rico en BuA y un homopolímero de VAc. En comparación, las películas preparadas con un látices obtenidos en procesos en semicontinuo, mostraron un solo pico para un valor de  $T_g$ , indicando una composición más homogénea.

En 1981<sup>(27)</sup>, Pichot y col., estudiaron la composición y secuencia de la distribución de monómeros en copolímeros de VAc-BuA obtenidos mediante polimerización en emulsión en procesos por lotes y en semicontinuo, utilizando Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$ . En el proceso de copolimerización por lotes, todos los ingredientes exceptuando al iniciador, fueron cargados antes de iniciar la polimerización. En el proceso en semicontinuo, la mezcla de monómeros fue adicionada lentamente a una velocidad constante al reactor, donde se había cargado el agua, el emulsificante y el iniciador. Después de obtener altos grados de conversión (95-100%), los copolímeros se precipitaron utilizando acetona, seguida por un lavado abundante de una mezcla de agua y metanol y un secado a vacío. A estos polímeros se les determinó cuantitativamente su composición examinando la resonancia de los carbonos metino y metileno. Los autores señalaron que las relaciones de reactividad de la copolimerización fueron fuertemente afectadas por las condiciones de polimerización (temperatura, solventes, procedimiento, etc.) y determinaron una relación de reactividad para el VAc = 0.04 y para el BuA = 5.529. Ellos concluyeron que en los procesos por lotes se producen copolímeros heterogéneos con largas secuencias de la misma unidad monomérica,

mientras que en los procesos en semicontinuo, se producen copolímeros con una mejor distribución estadística de los comonómeros.

En 1981 y 1983<sup>(28,29)</sup>, El-Aasser y col., copolimerizaron mezclas de comonómeros de VAc-BuA con varias composiciones, utilizando procesos de polimerización en emulsión por lotes y en semicontinuo. Los látices de homopolímeros de VAc y BuA, así como los de copolímeros, fueron caracterizados con respecto al peso molecular, tamaño de partícula y estabilidad coloidal de los látices. Ellos reportaron que en los homopolímeros de VAc y BuA obtenidos en polimerización por lotes se obtuvo una distribución de pesos moleculares amplia debido a la ramificación de las cadenas a altas conversiones. En los procesos en semicontinuo, ambos homopolímeros exhibieron una distribución de pesos moleculares bimodal, en los cuales los valores pequeños indicaron la presencia de grandes cantidades de oligómeros que se formaron en la fase acuosa, mientras que los valores altos indicaron la presencia de ramificaciones en las cadenas. Para los copolímeros de VAc-BuA obtenidos en procesos por lotes, la distribución de pesos moleculares fue ligeramente dependiente del contenido de BuA y se observó una distribución amplia. Para los copolímeros obtenidos en procesos en semicontinuo se observó una distribución bimodal. Por otra parte el tamaño de partícula de los látices obtenidos en procesos por lotes fue independiente de la composición en la mezcla de comonómeros, mientras que para los látices obtenidos en el proceso en semicontinuo, disminuyó con el incremento en el contenido de BuA. En todos los casos, el diámetro de partícula fue más pequeño en los látices obtenidos en proceso en semicontinuo que los correspondientes al proceso por lotes. El sitio de iniciación desempeña un papel muy importante en los procesos por lotes y se sugiere que ocurre predominante en el interior de las micelas hinchadas con monómero, así, las partículas inicialmente se forman en un corto período de tiempo. Por otro lado, en los procesos en semicontinuo se supone que la nucleación de partículas ocurre predominantemente en la fase acuosa, de esta manera las partículas son formadas durante todo el proceso de polimerización y su crecimiento es por coalescencia de partículas pequeñas (oligómeros) con partículas grandes. Cuando la mezcla de comonómeros es relativamente rica en el monómero más hidrófobo (BuA), se favorece la adsorción de emulsificante en la superficie de la partícula, dando como resultado tamaños de partículas pequeños pero de gran estabilidad coloidal. Así que, el látex final contiene partículas pequeñas de una amplia

distribución de tamaños. Los valores de  $T_g$  de las películas fueron determinadas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Espectrometría Dinámico Mecánico (DMA). Se encontraron dos valores de  $T_g$  para las películas de látices obtenidos en el proceso por lotes y la diferencia entre estos valores se debe al contenido de BuA en el copolímero. En cambio, solamente un valor de  $T_g$  fue encontrado en las películas de los látices obtenidos por el proceso en semicontinuo. Las propiedades de tensión de una película de copolímero obtenido en el proceso por lotes, mostró alta resistencia a la tensión, alto módulo de Young y bajo porcentaje de elongación comparado con las películas de copolímeros obtenidos en el proceso en semicontinuo<sup>(29,30)</sup>.

En 1987<sup>(32)</sup>, Vanderhoff resumió los resultados encontrados en diversos experimentos de la copolimerización en emulsión del VAc y BuA. El reportó que las solubilidades en el agua son de 290 y 11 mM para el VAc y el BuA respectivamente y las relaciones de reactividad en la copolimerización son de  $r_1 = 0-0.04$  para el VAc y  $r_2 = 3-8$  para el BuA. Estas relaciones indican que el BuA es mucho más reactivo en la copolimerización en un proceso de polimerización por lotes, donde se forma un copolímero rico de PBuA hasta que el BuA se agota en el medio de reacción, y después se forma el PVAc, por lo que se obtiene una distribución con dos picos de la composición del copolímero. El peso molecular promedio en número de los látices obtenidos en el proceso por lotes fue más alto que el de los látices obtenidos en el proceso en semicontinuo y sus distribuciones fueron unimodales y muy estrechas. La obtención de una distribución amplia y bimodal en los procesos en semicontinuo, se debe a que existió una baja concentración de monómero en las partículas y una muy alta probabilidad de que se diera la ramificación de las cadenas durante la copolimerización. Así mismo reportó los resultados de la copolimerización en emulsión del sistema VAc-BuA en una relación 80/20 utilizando procesos en semicontinuo. El emulsificante fue disuelto en la fase acuosa y el iniciador fue mezclado con el 8% de la mezcla de comonómeros y polimerizado a 60° C; el 92% restante de la mezcla de comonómeros fue adicionado en forma continua y variando la velocidad. La copolimerización en el proceso por lotes fue realizada usando la misma proporción de la mezcla de monómeros. Se determinó que la  $R_p$  incrementa con el aumento en la velocidad de adición del monómero, aproximándose a la velocidad observada en la polimerización de un proceso por lotes.

En 1986<sup>(33)</sup>, Delgado y col., ampliaron la copolimerización en miniemulsión del sistema VAc-BuA y compararon sus resultados con la copolimerización en emulsión convencional. En la polimerización en emulsión convencional, las gotas de monómero no son consideradas como el sitio de polimerización porque son muy grandes y su área superficial es relativamente pequeña comparada con las micelas hinchadas con monómero. Si se considera el mismo volumen total de monómero y el tamaño de las gotas de monómero es reducido a un diámetro de 100-400 nm, entonces el área total de las mismas se incrementa, aproximándose al de las micelas hinchadas con monómero. Por lo tanto, la probabilidad de iniciación en las gotas de monómero incrementa a medida que el tamaño de la gota decrece. Los autores describieron un sistema de miniemulsión para una mezcla de VAc y BuA usando hexadecil sulfato de sodio como surfactante y hexadecano como cosurfactante<sup>(32)</sup>. Como iniciador se usó el persulfato de amonio. Todas las copolimerizaciones fueron conducidas en procesos por lotes usando un reactor de vidrio con agitador y condensador para reflujo. El surfactante con bicarbonato de sodio se disolvieron en agua, después se mezclaron con el hexadecano y posteriormente se emulsificaron los monómeros en la solución acuosa aplicando sonificación a 50° C. La mezcla de monómeros, en una relación molar 50:50, se adicionó lentamente al reactor con agitación fuerte y flujo de nitrógeno constante, después de la adición, la miniemulsión se transfirió a un mezclador tipo Omni y se agitó por nueve minutos. Posteriormente, la mezcla se transfirió al reactor de vidrio y se adicionó la solución del iniciador a una temperatura de 60° C. Ellos reportaron que el uso de hexadecano ocasionó una disminución en: la  $R_p$  y en la cantidad de coágulos formados durante la polimerización, sin embargo se obtuvo un tamaño de partícula grande en el látex final. Se observó un bajo contenido de VAc en el copolímero obtenido a un 70% de conversión global. En cuanto a las propiedades dinámico mecánicas de la película del copolímero, se observó una heterogeneidad ocasionada por partículas con un núcleo rico en BuA y una coraza rica de VAc. En ambos procesos se observaron dos valores de  $T_g$ , una correspondiente al polímero rico de PBuA y otra correspondiente al polímero rico en PVAc.

En 1991<sup>(34)</sup>, Makgavinata y col., discutieron la preparación de copolímeros de VAc-BuA y reportaron que la velocidad de alimentación de la mezcla de monómeros tiene un efecto en las propiedades finales del látex. Concluyeron que en procesos en semicontinuo se logra un mejor control en la composición del copolímero que en los procesos por lotes. Los tamaños de

partícula y su distribución, varían con la composición de la mezcla de comonómeros y método de alimentación. Los procesos en semicontinuo producen partículas más pequeñas que los procesos por lotes.

En 1996<sup>(35)</sup>, Erbil investigó la energía superficial de las películas en copolímeros de VAc-BuA producidos por procesos de polimerización en emulsión en semicontinuo. Se utilizaron emulsificantes no iónicos y la mezcla de iniciadores de persulfato de amonio-formaldehído sulfoxilato de sodio, a una temperatura de 50 °C. La composición de los copolímeros fue determinada por RMN y se encontró que la composición de los copolímeros difería por solo 0.7 – 5.2 % mol de la composición en la alimentación de comonómeros. Se observó una disminución en el tamaño promedio de las partículas y en la  $T_g$  con el incremento en el contenido de BuA en el copolímero.

### **3.3. Morfología de las partículas de copolímeros de VAc-BuA.**

La formación de partículas de látex con morfologías y propiedades físicas específicas, son muy importantes desde el punto de vista industrial. Las partículas pueden exhibir una gran variedad de morfologías tales como “núcleo-coraza”, “hemisféricas”, “partículas con inclusiones fragmentadas” y “partículas núcleo-coraza invertidas”. Los látices con estructuras “núcleo-coraza” son sintetizados por polimerización en emulsión en etapas controladas y utilizando diferentes tipos de monómeros, donde un segundo monómero es polimerizado en presencia de partículas de látex de un primer monómero denominadas “semillas”. Normalmente, el primer monómero permanecerá localizado en el centro de la partícula y el segundo monómero en la capa exterior. Las partículas sembradas (semillas) pueden ser preparadas por separado o, formadas *in situ* durante la polimerización en emulsión. En las partículas “núcleo-coraza” invertidas, el segundo polímero se localiza en el centro y el polímero sembrado queda en la capa exterior<sup>(1)</sup>.

El desarrollo de. Los factores termodinámicos determinan el equilibrio de la morfología en la composición final de la partícula, mientras que los factores cinéticos determinan la facilidad con la cual esta morfología puede ser obtenida. En una morfología controlada cinéticamente,

el factor clave es la cantidad del segundo monómero presente durante la polimerización. El control de la velocidad del flujo de monómero en procesos semicontinuos de polimerización permite obtener una morfología deseada en la partícula final. Otros factores importantes en el control de la morfología de la partícula son: diferencias en la solubilidad en agua de los monómeros, diferencias en las relaciones de reactividad de los monómeros, tipo de emulsificante, agentes de transferencia de cadena y presencia de agentes entrecruzantes en el sistema de polimerización.

El-Aasser y Vanderhoff<sup>(28,30,31)</sup> investigaron la morfología y propiedades mecánicas de películas en varias composiciones de copolímeros de VAc-BuA. Las películas de copolímeros obtenidos en procesos por lotes muestran un dominio de PBuA disperso en la matriz de PVAc; este dominio se incrementó con el aumento de contenido de BuA. En procesos en semicontinuo la composición del copolímero fue mucho más homogénea. La  $T_g$  de películas copoliméricas fue determinada por DSC y se observaron dos valores de  $T_g$  para las películas de látices obtenidos en procesos por lotes y la diferencia de los valores de  $T_g$  aumentó por el incremento de contenido de BuA en el copolímero. Sin embargo, sólo una  $T_g$  fue encontrada para películas de látices obtenidos en procesos en semicontinuo, confirmando que son más homogéneas. En películas de copolímeros obtenidos en procesos por lotes, se observó una alta resistencia a la tensión, alto módulo de Young y bajo porcentaje de elongación por rotura en comparación con las películas de látices obtenidos en procesos en semicontinuo.

### **3.4. Propiedades en las películas de los copolímeros de VAc-BuA.**

Los látices vinil acrílicos son extensamente aplicados en recubrimientos base agua. Durante el secado, el látex que originalmente se presenta como una dispersión coloidal de partículas en agua, se transforma en una película de polímero libre de vacíos y mecánicamente coherente. En este proceso, la temperatura debe exceder a la temperatura mínima de formación de película (MFT) del sistema. En presencia de agua, la MFT comúnmente corresponde a la  $T_g$  del copolímero. La contribución de las diferentes fuerzas involucradas en la formación de la película a partir del látex, es un tema sometido a muchas discusiones<sup>(36)</sup>. Lo anterior se debe a que no hay un solo mecanismo para la formación de una película a partir de un látex. La

naturaleza de los procesos de deformación de las partículas puede variar de un sistema a otro. La deformación de las partículas puede ser promovida por fuerzas osmóticas o por fuerzas de tensión superficial o interfacial, esto dependerá de si el agua se pierde o acompaña completamente la densificación de la película. Por otro lado, la presencia de grupos polares o polímeros hinchados de agua en la superficie de las partículas, pueden conducir a la formación de una membrana en la que inmediatamente se forma la película de látex. Esta fase, si puede actuar como una barrera para retardar la difusión interpartícula de las cadenas de polímero<sup>(37)</sup>.

Hay tres etapas en la formación de una película. Primero se evapora el agua y las partículas de polímero entran en contacto íntimo. Después las partículas se deforman para formar una estructura sólida libre de vacíos. En esta etapa intermedia la temperatura debe ser mayor o igual a la MFT. Finalmente, ocurre la fusión entre partículas adyacentes y las cadenas de polímero se difunden de una partícula a otra para formar una película mecánicamente fuerte. En esta última etapa, la temperatura debe ser mayor que la  $T_g$ . Las pinturas base de agua se secan con un movimiento frontal, formando una región seca que rodea a la dispersión húmeda. El diámetro de la región húmeda disminuye con el tiempo. Hay algunos indicios de que en la propagación frontal se expulsan las sales y surfactantes, desde los espacios entre las partículas individuales de látex. A consecuencia de este mecanismo de secado, los componentes de la dispersión tienden a concentrarse en la última región en secarse<sup>(37)</sup>.

Por otro lado, los grupos polares y grupos ácidos en la superficie de las partículas, promueven la formación de una película pseudo-entrecruzada, incrementando la  $T_g$  y al mismo tiempo cambiando las propiedades viscoelásticas de la película seca<sup>(36)</sup>.

### **3.5. Estabilidad coloidal de látices de copolímeros de VAc-BuA.**

Los sistemas coloidales pueden ser considerados como “estables” o “no estables”. En los látices existe la tendencia de la separación de fases, puede ser por coalescencia y agregación de partículas, donde se tiene la pérdida de área interfacial entre las dos fases. El término “estabilidad coloidal” se refiere a la tendencia de una dispersión coloidal de permanecer inalterada conforme transcurre el tiempo, es decir las partículas permanecerán dispersas como

entidades individuales por largos periodos de tiempo. En el movimiento térmico del medio de dispersión las moléculas transfieren momentum (impulsos) a las partículas de polímeros y mantienen constante su movimiento. La energía promedio para una partícula coloidal debida a semejante mecanismo es de aproximadamente  $5 \times 10^{-21}$  J a temperatura constante. La energía involucrada en la colisión de dos partículas se aproxima a  $10^{-20}$  J. Se previene la agregación de las partículas del látex, si entre las partículas está presente una barrera que evita el acercamiento íntimo de las partículas. Esta barrera surge del equilibrio de varias fuerzas de atracción y repulsión que operan entre dos partículas cuando se aproximan demasiado. Entre más grande sea dicha barrera mayor será la estabilidad coloidal<sup>(1)</sup>.

Debe entenderse que los principales factores que afectan la estabilidad coloidal son: el tamaño y forma de la partícula, la naturaleza de los líquidos y sólidos de la interfase y, las interacciones partícula-partícula y partículas-fase acuosa. Con frecuencia, los látices pueden ser sometidos a condiciones que conduzcan a la inestabilización, tales como: la adición de varios electrolitos, altas temperaturas, ciclos de congelamiento-fusión, etc<sup>(1)</sup>.

El-Aasser y col<sup>(29)</sup>, caracterizaron látices de copolímeros con varias composiciones de VAc-BuA, con respecto al tamaño de partícula y estabilidad coloidal contra electrolitos. Para procesos de polimerización en emulsión en semicontinuo, se concluyó que la nucleación de la partícula se lleva a cabo predominantemente en la fase acuosa. De esta manera, las partículas son formadas durante todo el proceso de polimerización y su crecimiento se lleva a cabo predominantemente por coalescencia de partículas pequeñas y oligómeros de bajo peso molecular, con partículas grandes. La adsorción favorable de emulsificante en la superficie de la partícula origina en una alta estabilidad coloidal de las partículas recién formadas. Cuando la mezcla de comonómeros es relativamente rica en el monómero más hidrofóbico, BuA, en consecuencia, el látex final incluye tamaños de partícula pequeños y una distribución de tamaños amplia. La selección del emulsificante es muy importante para determinar el tamaño de partícula de los copolímeros y la estabilidad coloidal del látex producido. El-Aasser, Makgavinata, Vanderhoff y Pichot demostraron que los grupos funcionales en la superficie de las partículas del látex son resultado de: (1) fragmentos de iniciador como sulfatos o grupos hidroxilo, (2) hidrólisis de cadenas de PVAc que generan grupos hidroxilo y (3) hidrólisis de

cadenas de PBuA que generan grupos de ácidos carboxílicos. Se determinó que la concentración total de grupos de ácidos carboxílicos y sulfatos en la superficie de partículas de látices obtenidos en procesos en semicontinuo es mucho más grande que en las partículas obtenidas en procesos por lotes. Las repulsiones electrostática (debido a los grupos ácidos) y estérica (debido a la presencia del PVA) contribuyen en la estabilidad coloidal de los látices cuando se elimina iónicamente y/o con el empleo de electrolitos de NaCl, BaCl<sub>2</sub> y Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Erhart y col<sup>(38)</sup>, determinaron que las reacciones de injerto entre el PVA y el VAc en la fase acuosa, afectan la cinética de la polimerización global y la estabilidad coloidal en la copolimerización en emulsión del sistema VAc-BuA. El PVA con diferentes grados de hidrólisis se usó como único emulsificante en las copolimerizaciones. Se determinó un valor límite de la cantidad de VAc que puede ser injertado en el PVA y así mantener la solubilidad en el agua. Gajria y Vijayendran<sup>(39)</sup> prepararon copolímeros de VAc-BuA y determinaron que la mayoría de los grupos ácidos se localizaban en la superficie de la partícula, con algunos grupos ocultos en el interior de la misma.

### **3.6. Materias primas generalmente utilizadas en la copolimerización en emulsión del sistema VAc-BuA.**

El éxito y la eficiencia de los procesos de polimerización en emulsión dependen de la calidad, cantidad y programa de adición de los componentes utilizados, la temperatura y tiempo de reacción, tipo y velocidad de agitación, así como del diseño del reactor. Son cuatro las materias primas principales que se requieren para llevar a cabo la polimerización en emulsión: monómeros (fase dispersa), agua (fase continua), agente tensoactivo o emulsificante e iniciador. Además de estos, también se emplean otros componentes como: protectores coloidales, buffers y agentes reductores. Así mismo, existen otros compuestos que son adicionados después de terminar la copolimerización como son: neutralizantes, biocidas, antiespumantes y coalescentes. A continuación se hace una breve descripción de los componentes de la polimerización.

### **3.6.1. Monómeros.**

Son compuestos orgánicos de bajo peso molecular, que reaccionan en cadena durante la polimerización para producir los copolímeros dispersos en la fase continua.

Se clasifican en monómeros “duros” y “blandos”, según el valor de la  $T_g$  del homopolímero, la cual ve reflejada en la dureza y durabilidad mecánica del recubrimiento final; además, permite determinar el valor de la MFT. Cada monómero tiene su estructura química especial que tiene un gran impacto en las propiedades del polímero resultante. En este caso el VAc se considera como un monómero duro y el BuA como un monómero blando<sup>(40)</sup>.

#### **Acetato de vinilo, VAc<sup>(41,42)</sup>.**

Es un líquido transparente e incoloro, tiene un agradable aroma de frutas dulces, pero puede ser fuerte e irritante para ciertas personas. Es posible percibir fácilmente el olor del VAc cuando la sustancia se encuentra a concentraciones de aproximadamente de 0.5 ppm en el aire. Esta sustancia química se evapora rápidamente, es inflamable y puede incendiarse debido a la acción del calor, chispas o flamas. El VAc es altamente soluble en la mayoría de los solventes orgánicos y ligeramente soluble en agua, y puede polimerizar espontáneamente para dar lugar al PVAc.

El VAc es utilizado para producir PVAc, copolímeros de ésteres acrílicos con VAc y copolímeros de etileno con VAc. Estos copolímeros se utilizan principalmente para producir adhesivos utilizados por las industrias del embalaje y la construcción. También se utilizan para la elaboración de pinturas y recubrimientos de interiores y exteriores, textiles y papel. La Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos de América (FDA), ha determinado que el VAc puede ser utilizado en forma segura para producir polímeros para aplicaciones como revestimiento o como parte del revestimiento utilizado en láminas plásticas para el empaque de alimentos y como agente modificador del almidón en los alimentos.

El VAc no se encuentra en forma natural y contamina el medio ambiente al ser liberado por industrias que lo producen, utilizan, procesan, almacenan o eliminan. Se degrada fácilmente ya que su vida media es de aproximadamente 6 horas en el aire y 7 días en el agua. No se sabe cuánto tiempo permanece sin degradarse en el suelo.

#### **Acrilato de butilo, BuA<sup>(43)</sup>.**

Es un líquido incoloro y de un fuerte olor característico; permite la plastificación interna, proporciona mayor flexibilidad y alta resistencia a la intemperie de los copolímeros resultantes. Puede polimerizar espontáneamente con un calentamiento suave o bajo la influencia de la luz; sus vapores pueden ser invisibles y más pesados que el aire y al no estar estabilizados pueden polimerizar muy fácilmente bloqueando las válvulas y tuberías, es insoluble o ligeramente soluble con agua (menos del 10%); se difunde a ras de suelo y puede introducirse en alcantarillas y sótanos, reacciona violentamente con oxidantes fuertes, originando alto riesgo de incendio y explosión, el punto de inflamación está entre 23 y 61°C (o superior), el calentamiento de los recipientes que lo contienen provocará aumento de presión con riesgo de explosión. Por arriba de 37 °C puede formar mezclas explosivas con el aire; la exposición al calor o a la luz, a un golpe mecánico o al contacto con otros productos químicos provoca el aumento espontáneo de presión y la auto ignición.

#### ***Riesgos para la salud*<sup>(42,43)</sup>.**

Las personas que están expuestas a los monómeros de VAc y BuA, son aquellas que trabajan en fábricas que los manufacturan o los utilizan, así como las personas que viven cerca de las mismas. También aquellas personas que toman agua contaminada con cualquiera de estos compuestos y las personas que manipulan productos fabricados con VAc y BuA, tales como adhesivos y pinturas.

En el caso del monómero VAc, los efectos principales por respirar altos niveles en poco tiempo son irritación de los ojos, nariz y garganta. No se tiene conocimiento de cuales son los efectos cuando se respiran bajos niveles por largo tiempo y cuando se ingiere. Los estudios de

larga duración realizados en ratas y ratones han demostrado una reducción en la capacidad para combatir infecciones cuando estos son altos niveles y no se observaron defectos en las crías de animales expuestos al VAc durante la preñez.

Cuando el VAc es derramado sobre la piel, se produce irritación y ampollas, también se ha observado irritación de los ojos en personas expuestas al aire contaminado o después de tener contacto accidental en los ojos. El VAc no se clasifica como un producto carcinógeno en seres humanos.

La Conferencia Americana de Sanitarios Industriales de Gobierno (ACGIH) ha establecido un límite de exposición de 10 ppm de VAc en la atmósfera del área de trabajo durante una jornada de 8 horas diarias, 40 horas semanales. El Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional (NIOSH) recomienda que la exposición al VAc no exceda a 4 ppm durante un período de 15 minutos.

En el caso del monómero BuA, éste puede absorberse por inhalación y a través de la piel. A 20° C se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva en el aire por evaporación y cuando es inhalado provoca sensación de quemazón, tos, jadeo y dolor de garganta. Si el BuA se calienta o arde, genera emanaciones tóxicas e irritantes que son peligrosos para los ojos y vías respiratorias. Las personas expuestas por un corto tiempo sufren efectos de irritación de ojos, piel y tracto respiratorio. La ingestión del líquido puede dar lugar a dolor abdominal, náuseas, vómitos, diarrea y, la aspiración del mismo por los pulmones, con la consiguiente neumonitis química. Las personas expuestas en tiempos prolongados y repetitivos sufren de una piel muy sensible.

### ***Medidas de seguridad***<sup>(42,43)</sup>.

Para ambos monómeros se recomienda el uso de un aparato de respiración autónomo, traje de protección química si existe riesgo de contacto personal, guantes protectores, gafas de seguridad ajustadas o protección ocular combinada con la protección respiratoria; no comer, beber, fumar durante el trabajo; mantenerse en el lado desde donde sopla el viento, eliminar

todas las fuentes de ignición, trabajar desde una posición protegida para reducir el riesgo del personal; utilizar monitores y reducir al mínimo el número de personas en el área de riesgo.

En caso de derrames, detener las fugas de monómeros si es posible y, si uno o ambos se han introducido en una corriente de agua o en una alcantarilla, informar a la autoridad responsable. Ventilar las alcantarillas y los sótanos cuando no haya riesgo para el personal o la población, utilizar herramientas manuales de baja producción de chispas y equipo intrínsecamente seguro, absorber el líquido con arena o tierra o con cualquier otro material apropiado.

En caso de incendio, mantener los recipientes refrigerados con agua, utilizar agua pulverizada si es posible, para reducir las emanaciones del incendio, evitar derrames innecesarios de los medios de extinción que puedan ser contaminantes, extinguir con espuma, no utilizar chorros de agua, ni polvo seco para la extinción.

### ***Primeros Auxilios***<sup>(42,43)</sup>

Si algún monómero se ha introducido en los ojos, lavarlos con agua durante al menos 15 minutos y recibir asistencia médica inmediata, las personas que hayan estado en contacto con cualquiera de los monómeros o hayan inhalado sus emanaciones deberán recibir asistencia médica inmediata aportando toda la información disponible sobre el producto. En caso de quemaduras, enfriar inmediatamente la piel afectada con agua fría durante el máximo tiempo posible y no retirar las prendas adheridas a la piel, quitar inmediatamente las ropas contaminadas y lavar la piel afectada con jabón y agua abundante.

#### **3.6.2. Agua.**

En la polimerización en emulsión el agua se utiliza como el medio de dispersión para formar la fase continua desde el inicio de la polimerización, hasta obtener las partículas finales de la emulsión. Sirve como solvente y como medio de difusión de pequeñas cantidades de monómeros, actúa como solvente del agente tensoactivo, del iniciador (y del activador o agente reductor en caso de utilizarse), del protector coloidal y de especies iónicas como sales y

buffers. Es el medio de descomposición del iniciador. Desde el inicio de la adición de los componentes es el medio de dispersión de las gotas de monómero, que actúan como depósitos que alimentan a las cadenas de polímero en crecimiento, ya sea en las micelas o en las partículas de polímero-monómero. Una de sus funciones más importantes, es que actúa como un excelente medio de transferencia de calor generado, permitiendo disipar rápidamente grandes cantidades<sup>(1)</sup>. La presencia de agua mantiene la viscosidad total de la mezcla de reacción a un nivel bajo y de esta manera permite la agitación sencilla.

El agua de los mantos acuíferos generalmente contiene componentes inorgánicos, orgánicos y gases. Los cationes de calcio y magnesio proporcionan la dureza del agua, los cationes de sodio, potasio y los aniones como cloruros, sulfatos nitratos, nitratos, nitritos, fluoruros, fosfatos y boratos, se consideran como minerales primarios. La presencia de cationes multivalentes pueden influir en la nucleación de las partículas y su estabilidad durante la síntesis de látices estabilizados aniónicamente. La variación en la dureza del agua produce variación en el tamaño de las partículas y puede contribuir a su inestabilidad. Por esta razón, la industria prefiere utilizar agua desionizada, la cual puede ser monitoreada por mediciones de resistividad eléctrica. Una calidad de  $5 \times 10^4$  a  $1 \times 10^7$  ohm-cm es equivalente a menor que 0.05 mg/L de cloruro de sodio y puede ser obtenida utilizando una resina de intercambio iónico<sup>(1)</sup>.

Los componentes orgánicos en el agua son usualmente analizados en términos de demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y demanda química de oxígeno (DQO), carbón orgánico, detergentes, aceites y grasas, pesticidas y trihalometanos. Generalmente estos componentes son omitidos debido a sus bajas concentraciones. Solamente el oxígeno disuelto en el agua es considerado de gran importancia en la polimerización en emulsión. Si existen altas concentraciones, de este elemento puede retrasar el inicio de la polimerización, por lo que debe ser eliminado por inyección de gas nitrógeno de ultra alta pureza antes de iniciar la polimerización<sup>(1)</sup>.

La proporción entre las cantidades de agua y monómeros también es un factor importante para ser considerado en la cinética de polimerización. En la práctica, las relaciones preferidas son

aquellas que proporcionan mejores valores de  $R_p$ , con bajas viscosidades, permitiendo una adecuada transferencia de masa y de calor<sup>(1)</sup>.

### **3.6.3. Emulsificantes.**

Son compuestos que reducen la tensión interfacial existente entre el monómeros y la fase acuosa, aún cuando están en baja concentración. En presencia de un emulsificante y con ayuda de agitación mecánica, el monómero es dispersado o emulsificado en la fase acuosa. En general, las cantidades de emulsificante usadas en la polimerización influyen en el tamaño promedio de las partículas. Como regla general, a mayor cantidad de emulsificante se producen partículas de polímero pequeñas y con pequeñas cantidades se producen partículas de polímero grandes. De esta manera, si se desea que el tamaño de partícula disminuya y la viscosidad del látex aumente, entonces la cantidad necesaria de emulsificante se incrementa<sup>(1)</sup>.

Los emulsificantes tienen varias funciones importantes al momento de formar la dispersión, entre las que destacan las siguientes: producir partículas muy finas, estabilizar las gotas de monómero en la emulsión, solubilizar a los monómeros dentro de las micelas, estabilizar a las partículas de polímero hinchadas con monómero, también solubilizan en menor grado al polímero en la fase acuosa y, en ocasiones sirve como sitio de nucleación de partículas. A veces también actúa como agente de transferencia de cadena y retardante. Los emulsificante aniónicos y no iónicos son los más comúnmente usados, tales como los jabones, sales de sodio, de ácidos sulfónicos y carboxílicos de cadenas largas, ácidos sulfónicos alquilados. Estos productos son muy efectivos al reducir la tensión superficial y la tensión interfacial, por lo que, pueden usarse cantidades relativamente pequeñas para proporcionar emulsiones con tamaños de partículas muy finas<sup>(1)</sup>.

#### **Lauril sulfato de sodio (SLS).**

También conocido como dodecil sulfato de sodio (SDS), es uno de los agentes surfactantes aniónicos más comúnmente usados en la polimerización en emulsión para la obtención de látices de homopolímeros y copolímeros. Su fórmula química es  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S}$ ; en estado

sólido se encuentra en forma de polvo blanco y ligeramente amarillo; tiene un olor característico y moderada solubilidad en agua (10 g por 100 mL de agua a 20°C)<sup>(44)</sup>. Tiene una CMC de 0.060-0.085 % en peso en el agua<sup>(1)</sup>.

### ***Riesgos para la salud***<sup>(44)</sup>.

Por inhalación se presentan irritaciones en la nariz y tracto respiratorio superior, tos y dificultad respiratoria, congestión nasal y dolor de cabeza; por contacto en la piel se pueden presentar irritaciones e inflamaciones; por contacto con los ojos se tienen irritaciones y posibles quemaduras, enrojecimiento y dolor; por ingestión puede ser levemente nocivo, produce irritación, náuseas, vómitos y diarrea. No se clasifica como un producto carcinógeno en seres humanos, pero puede producir otros efectos como alergias y dermatitis. El límite permisible ponderado es de 8 mg/m<sup>3</sup> (como polvo) y el límite permisible absoluto es de 40 mg/m<sup>3</sup> (como polvo).

### ***Medidas de seguridad***<sup>(44)</sup>.

Mantener las áreas de trabajo con buena ventilación, aplicar procedimientos de trabajo seguros, contar con ficha de seguridad química del producto y conocer su contenido, mantener los envases con sus respectivas etiquetas, utilizar los equipos de protección personal asignados. El personal expuesto a este compuesto debe usar ropa de trabajo resistente a químicos, protección respiratoria específica para partículas sólidas sólo en caso de sobrepasarse alguno de los límites permisibles, utilizar guantes de características impermeables y resistentes a productos químicos, usar lentes de seguridad, utilizar calzado cerrado, no absorbente, con resistencia química y de planta baja.

### ***Primeros auxilios***<sup>(44)</sup>.

Si el compuesto es inhalado, la persona deberá trasladarse a un lugar con aire fresco, si la respiración se dificulta se debe suministrar oxígeno, si existe contacto con la piel, se debe lavar con abundante agua a lo menos por 10 minutos, quitarse la ropa contaminada y lavarla,

cuando exista contacto con los ojos, deberá lavarse en un lavadero de ojos, entre 10 a 15 minutos como mínimo separando los párpados; si es ingerido, lavar la boca con bastante agua, después dar a beber abundante agua potable y no inducir al vómito. En cualquiera de los casos deberá recibir asistencia médica inmediata.

#### **3.6.4. Iniciador.**

La principal función del iniciador es generar los radicales libres y por consiguiente dar el inicio a la reacción de polimerización. Un punto importante y distintivo del proceso de polimerización en emulsión, es el uso de un sistema con iniciador soluble en agua. Los iniciadores solubles en agua disponibles a costo razonable son los persulfatos de potasio, de sodio y amonio, los cuales son muy eficientes en un intervalo de temperatura de 50-90 °C. Cuando se utilizan en sistemas redox activados con un ión metálico, aumentan su versatilidad. Las concentraciones usuales están alrededor de 0.01 M para el persulfato y el agente reductor; y para la sal ferrosa 0.001 M. Existen preferencia por el persulfato de amonio ya que tiene mayor solubilidad y menor peso molecular<sup>(1)</sup>.

Cuando se usan emulsificantes aniónicos, los aniones de las moléculas del emulsificante son adsorbidos en las partículas de polímero hinchadas de monómero, micelas que contienen monómero y también en las gotas de monómero formando una barrera de repulsión que evita la difusión del ión radical sulfato a través de la interface. De esta manera, es más probable que el inicio de la reacción de la polimerización se lleve a cabo en la fase acuosa. Los oligómeros formados crecen hasta llegar a un punto en el cual pueden ser solubles en las micelas o partículas hinchadas de monómero y continuar su propagación<sup>(1)</sup>.

Los iniciadores de tipo redox generan radicales libres a través de una reacción de reducción-oxidación a temperaturas relativamente bajas. La ventaja de estos sistemas de iniciación es que requieren de muy baja energía de activación para la ruptura del enlace, aproximadamente de 10 kcal/mol, comparado con la energía requerida en la ruptura térmica, que está entre 30-35 kcal/mol. **Uno de los sistemas redox más utilizados es el formado por persulfato de potasio y bisulfito de sodio.** El uso de iniciadores redox proporciona ventajas tales como baja temperatura de polimerización, obtención de polímeros de alto peso molecular, así como

polímeros más lineales debido a la eliminación de altas temperaturas que propician las reacciones de terminación y la transferencia de cadena ya sea al solvente, al monómero o al polímero<sup>(1)</sup>.

Un sistema redox utiliza un iniciador primario precursor y un agente reductor químico. Un electrón se transfiere desde el agente reductor al iniciador dando así un radical libre y un ion radical libre que puede reaccionar como tal o puede descomponerse en un ion o molécula más estable<sup>(4)</sup>. Cuando se utiliza el sistema persulfato-bisulfito se obtiene la siguiente ecuación:



Donde la polimerización es iniciada por el ión radical sulfato y por el radical bisulfito. Los polímeros obtenidos contienen ambos grupos, los sulfonatos y sulfatos.

#### **Agentes de reducción.**

Por lo general se utilizan compuestos de azufre con un bajo grado de oxidación como agentes reductores. El bisulfito de sodio, NaHSO<sub>3</sub> o el metabisulfito de sodio (el cual se hidrata en bisulfito de sodio en agua), el tiosulfato de sodio, el sulfito de sodio o sulfooxalato de formaldeído (Rongalit) sirven como donadores de electrones en las reacciones redox.

#### **Persulfato de potasio<sup>(45)</sup>.**

Es un compuesto químico en forma de cristales blancos, el calentamiento intenso puede originar combustión violenta o explosión, produciendo humos tóxicos, incluyendo óxidos de azufre. Es un oxidante fuerte y reacciona con materiales combustibles y reductores. La disolución en agua es moderadamente ácida. Reacciona violentamente con cloratos y percloratos en presencia de agua causando peligro de explosión. Reacciona en presencia de agua con metales como el aluminio, originando peligro de incendio. Puede absorberse por inhalación o por ingestión y, puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire por pulverización.

### *Riesgos para la salud*<sup>(45)</sup>.

Los efectos principales de la exposición a corta duración son irritación de ojos, piel y tracto respiratorio; por inhalación puede originar reacciones asmáticas, tos, dificultad respiratoria, dolor de garganta, derrames en la piel y ojos, provocando enrojecimiento y dolor; por ingestión provoca náuseas, vómitos, dolor abdominal y diarrea. La exposición prolongada o repetida con la piel puede producir dermatitis y sensibilización de la piel; la exposición a inhalación prolongada o repetida puede originar asma o causar una reacción general de tipo alérgica, como urticaria o shock.

### *Medidas de seguridad*<sup>(45)</sup>.

Este compuesto no debe ser expuesto a sustancias inflamables; se debe evitar la dispersión del polvo, utilizar protección respiratoria, traje y guantes de protección, gafas ajustadas de seguridad o protección ocular combinada con la protección respiratoria, no comer, beber o fumar durante el trabajo.

### *Primero auxilios*<sup>(45)</sup>.

Si alguna persona inhala esta sustancia deberá trasladarse a un lugar con aire limpio, dar respiración artificial si es necesario y reposar. Si es derramado en la piel debe lavarse con agua abundante y después quitarse la ropa. Si hubiese contacto con los ojos deberá enjuagarse con agua abundante durante varios minutos y en casos de ingestión deberá enjuagarse la boca y beber agua abundante. En todos los casos se debe proporcionar asistencia médica.

#### **3.6.5. Buffers. Reguladores de pH y fuerza iónica.**

Todos los sistemas en emulsión son sensibles al pH y cada sistema tiene definido un determinado valor para obtener una conversión óptima y una buena estabilidad del látex. La emulsión del PVAc opera en un rango de pH = 4.5-5.5, este valor puede ser obtenido por regulación del medio de reacción utilizando sistemas buffer tales como el **bicarbonato de sodio, acetato de sodio-ácido acético, o difosfato-monofosfato**. En relación al pH, existen

problemas de hidrólisis en el VAc y PVAc. La velocidad de hidrólisis del PVAc a PVA es despreciable en la emulsión final, sin embargo, la hidrólisis del monómero VAc puede ser significativa por el exceso de ácido generado debido a residuos de iniciador. El VAc en un medio básico o ligeramente ácido es hidrolizado para producir ácido acético y acetaldehído. Para detener la hidrólisis durante la polimerización en emulsión, es necesario mantener neutro al sistema. Además, casi todas las velocidades de descomposición de iniciadores son dependientes del pH y, bajo condiciones ácidas, la descomposición de los iniciadores persulfato se acelera, originando una reducción de radicales libres en la polimerización y por consiguiente una disminución en la conversión. La presencia de un buffer en concentraciones adecuadas, proporciona un efecto muy conveniente en la estabilidad de la emulsión. El control del pH durante la polimerización en emulsión es muy importante, sin embargo, los buffers son sales, y como tales, pueden influir en la estabilidad coloidal del látex y tamaño de las partículas. Por ejemplo, electrolitos fuertes como el sulfato de aluminio precipitan la emulsión<sup>(1)</sup>.

### **3.6.6. Protectores coloidales.**

Son usados para incrementar la estabilidad coloidal de las partículas en los látices para prevenir la coagulación. Los compuestos hidrofílicos solubles en agua pueden ser usados como protectores coloidales. Estas sustancias no son absorbidas por las partículas de polímero, sino que permanecen en la superficie y previenen la aglomeración por cubrimiento del polímero. Estos polímeros solubles en agua cubren las partículas y son solvatadas o rodeadas por moléculas de agua. Una parte de la cadena del protector coloidal se fija o adsorbe fuertemente sobre la superficie de la partícula, mientras que la parte más grande se extiende en la fase acuosa. Esto previene la interacción de polímero-polímero principalmente por coagulación o aglomeración de las partículas. Este tipo de estabilización es también conocido como estabilización estérica. Los protectores coloidales también incrementan la viscosidad de la fase acuosa, evitan la aproximación necesaria para la aglomeración de las partículas, reduce la velocidad de sedimentación de las partículas sólidas y produce un efecto estabilizante en el látex. Sin embargo, a pesar de que son usados extensamente en la industria en la elaboración de látices de PVAc, estos no siempre son compuestos deseables de un látex<sup>(1)</sup>.

Hay algunas desventajas de los protectores coloidales, al ser solubles en agua imparten cierta sensibilidad al agua y por lo tanto a la película formada a partir del látex. Además, puesto que los protectores coloidales no son adsorbidos por las partículas, pueden impartir nebulosidad y disminuir la resistencia a las películas. Por esta razón, es conveniente mantener la concentración tan baja como sea posible. La cantidad normalmente utilizada es de 1 a 5 % en peso. Los emulsificantes tienen algunas de las propiedades de los protectores coloidales y viceversa. Por lo tanto, en las emulsiones puede ser utilizado solamente uno de los dos tipos, sin embargo, los procedimientos más usuales los usan en conjunto. La selección de un sistema de emulsificante- protector coloidal, es crítico en la estabilidad y en las propiedades específicas de los látices, por lo tanto debe considerarse un balance correcto de cada componente, el cual puede ser determinado sólo por experimentación<sup>(1)</sup>.

Los protectores coloidales se dividen en dos tipos: (1) productos naturales tales como almidón soluble en agua, pectina, gelatina, hidroxietil celulosa y carboximetil celulosa; (2) productos sintéticos tales como PVA, polimetacrilamida, sulfonato de poliestireno, sales alcalinas de polimetacrílicos y ácido poliacrílico. Los más comúnmente usados son la hidroxietil celulosa y el PVA.

### **Hidroxietil celulosa.**

Es un polímero no iónico soluble en agua, es compatible con todos los tipos de emulsificantes usados en la polimerización en emulsión. Sin embargo, presenta la desventaja de degradarse biológicamente de manera rápida<sup>(1)</sup>. Debido a su naturaleza no iónica, la hidroxietil celulosa tiene una excelente tolerancia para sales y electrolitos. Las soluciones de hidroxietil celulosa son estables en un amplio intervalo de pH de aproximadamente 2 a 12. Estas soluciones son pseudoplásticas, es decir, la viscosidad varía en relación a la cantidad de fuerza aplicada. La hidroxietil celulosa se usa principalmente para incrementar la estabilidad de los látices, así como para controlar su comportamiento reológico, proporciona hidratación alrededor de la coraza de las partículas por estabilización estérica. **Se usa preferentemente en látices para recubrimientos arquitectónicos<sup>(1)</sup>.**

#### 4. MÉTODO PROPUESTO PARA LA OBTENCIÓN DE LÁTICES DE COPOLÍMERO DE VAc-BuA.

Después de realizar la búsqueda de información con respecto a la polimerización radicalica, polimerización en emulsión, copolimerización en emulsión y sus variantes, materias primas, así como de analizar diferentes artículos y patentes enfocados al estudio del comportamiento de las materias primas y condiciones de operación en la copolimerización en emulsión del sistema VAc-BuA, se propone el siguiente procedimiento para la obtención de látices de copolímero de VAc-BuA.

##### 4.1. Formulación propuesta para la polimerización en emulsión.

COMPONENTES	%	Kg
Acetato de vinilo	31.500	315.000
Acrilato de butilo	13.500	135.000
Agua desionizada	50.720	507.200
Persulfato de potasio	0.230	2.300
Lauril sulfato de sodio	3.600	36.000
Bisulfito de sodio	0.090	0.900
Bicarbonato de sodio	0.110	1.100
Hidroxietil celulosa	0.250	2.500
<b>TOTAL</b>	<b>100.000</b>	<b>1,000.000</b>

##### 4.2. Condiciones de la reacción.

1. Se propone utilizar un proceso en semicontinuo para la copolimerización del sistema VAc-BuA. Este proceso permitirá obtener copolímeros en emulsión con una composición más homogénea y propiedades específicas para aplicaciones diversas.

2. Utilizar un reactor cuyo material de construcción (vidrio o acero inoxidable) y la capacidad, dependerá de la escala a la que se trabajará, es decir laboratorio (1 L), piloto (5 L) y producción (4,000 L).
3. El diseño del reactor debe considerar un enchaquetado que permita el suministro de calor necesario por medio de agua o aceite, para promover la disociación homolítica del iniciador y mantenga la temperatura deseada en el sistema. También, es importante considerar un condensador de reflujo, que permita condensar los vapores de los monómeros presentes en la reacción y así, evitar pérdidas durante la reacción y contaminación del área de trabajo.
4. Utilizar una relación de monómeros VAc/BuA de 70/30 peso/peso. Esta cantidad de BuA permite obtener polímeros más suaves que proporcionan mayor durabilidad al copolímero.
5. Realizar la copolimerización en emulsión de tal forma que se obtenga un contenido de sólidos del 45% aproximadamente (masa de polímero con respecto a la masa total del látex).
6. Utilizar un sistema de iniciación de tipo redox (persulfato de potasio-bisulfito de sodio). Estos sistemas generan radicales libres a temperaturas relativamente bajas.
7. Se propone trabajar a una temperatura de 35°C durante la polimerización. Recordemos, que a mayor temperatura la velocidad de descomposición y la velocidad de polimerización incrementan, obteniéndose partículas más pequeñas.
8. Para tener un control eficiente de la temperatura en el interior del reactor, se recomienda utilizar un sistema de enfriamiento interior, utilizando un serpentín conectado a una bomba que libera la velocidad de flujo de agua fría necesaria para mantener la temperatura deseada. El control también puede ser computarizado.

9. Mantener una atmósfera inerte (utilizar nitrógeno o argón) y controlar la presión atmosférica en el interior del reactor. También es conveniente complementar al sistema de reacción con una bomba de vacío. La presencia de oxígeno disminuye la eficiencia del iniciador en proporción directa con la cantidad de oxígeno en el sistema. Este oxígeno disuelto inhibe la polimerización, por lo que debe eliminarse antes del inicio de la reacción. La inyección de un gas inerte, como el nitrógeno o el argón, desplazan el oxígeno, cuando la temperatura es usualmente baja y no se pueda ocasionar el arrastre de vapores de monómero.
10. Mantener una agitación constante durante el tiempo que se lleve a cabo la copolimerización (aproximadamente 300 rpm). Normalmente se requiere agitación moderadamente alta para romper el monómero en gotas pequeñas y estables, facilitando la difusión de moléculas de monómero y de agente tensoactivo a partir de la fase acuosa, micelas y gotas de monómero hacia las partículas poliméricas en crecimiento. También permite mejorar la transferencia de calor a través de la masa de reacción. A medida que la velocidad de agitación aumenta, la  $R_p$  también es mayor y el peso molecular del polímero disminuye<sup>(4)</sup>. Aunque también si se excede en la velocidad de agitación se puede provocar la coagulación de las partículas.
11. Controlar en forma precisa las velocidades de flujo que alimentan los monómeros y soluciones al reactor; de igual forma el control puede ser computarizado. El diseño del proceso en general, debe considerar recipientes para cada componente de la formulación.

#### **4.3. Purificación de monómero.**

Los monómeros son comercializados con pequeñas cantidades de inhibidor que, junto con el oxígeno disuelto, previenen la polimerización prematura durante su transporte y almacenamiento. La cantidad de inhibidor es muy pequeña y a nivel industrial no resulta redituable eliminarlo. Los monómeros pueden adicionarse sin eliminar la pequeña cantidad de inhibidor, para prevenir la formación espontánea de polímero insoluble que obstruya el flujo de los monómeros, específicamente en las válvulas, tuberías y otros lugares restringidos en el proceso.

En caso necesario de eliminar el inhibidor, se pueden utilizar las técnicas que a continuación se describen.

1. **Eliminación por destilación.** En algunas ocasiones es deseable remover todas las trazas de inhibidor antes de la reacción. La hidroquinona y la metil eter de hidroquinona pueden ser removidos por simple destilación o por medio de una columna de destilación fraccionada. La destilación debe llevarse a cabo a presión reducida y el sistema debe contar con un buen sistema de enfriamiento (condensador). Es conveniente utilizar un equipo de vacío para reducir la presión de la operación. El uso de una columna fraccionada garantiza una eliminación completa del inhibidor, mientras que el uso de un sistema sin reflujo producirá un destilado contaminado con aproximadamente 20 ppm de inhibidor. El sistema de destilación (recipientes, columna fraccionada, línea de vapor, condensador, instrumentación, etc.) debe ser diseñado y construido de tal forma que se facilite su desmantelación para la inspección y limpieza. Así mismo, debe incluir dispositivos de alivio adecuados, tales como válvulas de alivio o discos de ruptura<sup>(1)</sup>.
2. **Eliminación por lavado.** Un procedimiento apropiado para eliminar el inhibidor de una tonelada métrica de monómeros de ésteres acrílicos es el siguiente: lavar dos veces con 20 kg de una solución que contiene 5 kg de hidróxido de sodio y 25 kg de cloruro de sodio por 100 kg de solución y posteriormente, lavar tres veces con 50 kg de agua. La operación de lavado debe efectuarse entre 20 y 25° C. Este procedimiento baja la concentración de inhibidor a un intervalo de 10-20 ppm. El equipo necesario para esta operación incluye un tanque de lavado con agitador, mira de cristal, chaqueta de enfriamiento, disco de ruptura o válvula de alivio, líneas de escape y red contra incendios. El tanque de lavado y equipos asociados deben ser construidos de acero inoxidable<sup>(1)</sup>.

Los inhibidores ya mencionados, además de inhibidores fenólicos pueden ser removidos con columnas de intercambio iónico, usando compuestos alcalinos fuertes y resinas macrorreticulares de intercambio iónico.

#### 4.4. Preparación de las soluciones que se adiciona en semicontinuo.

La preparación de las soluciones que se adicionan en semicontinuo es muy importante, siendo necesario utilizar agua destilada y desionizada.

Solución de:	% del total del compuesto	% del total de Agua
Persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ )	0.161	2.50
Bisulfito de sodio ( $NaHSO_3$ )	0.063	1.25
Bicarbonato de sodio ( $NaHCO_3$ )	0.077	1.25
Hidroxietil celulosa	0.250	3.00

#### 4.5. Carga inicial de la reacción.

1. Inicialmente (tiempo  $t = 0$ ), cargar directamente al reactor 40.72% del total de agua desionizada, así mismo cargar las soluciones de persulfato de amonio, bisulfito de sodio y bicarbonato de sodio preparadas, de acuerdo a la siguiente tabla.

Solución de:	% del total del compuesto	% del total de Agua
Persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ )	0.069	1.00
Bisulfito de sodio ( $NaHSO_3$ )	0.027	0.50
Bicarbonato de sodio ( $NaHCO_3$ )	0.033	0.50

2. La cantidad total de tensoactivo (3.60%) se adiciona antes de iniciar la copolimerización, con el fin de obtener la CMC.
3. Antes de iniciar la adición de los monómeros y las soluciones del iniciador, del agente reductor y del buffer, el sistema debe ser desgasificado, esto con el objeto de eliminar el

oxígeno disuelto. En este proceso se utiliza inyección de gas puro de Nitrógeno o Argón durante una hora.

#### 4.6. Reacción de copolimerización.

1. En esta etapa se adicionan en forma separada los monómeros y las soluciones preparadas, cada una a un determinado flujo constante por un período de cuatro horas, tal como se muestra en la siguiente tabla.

<b>Solución de:</b>	<b>% total</b>	<b>Flujo (%/min)</b>
Acetato de vinilo	31.500	0.13125
Acrilato de butilo	13.500	0.05625
Solución de persulfato de potasio	2.661	0.01108
Solución de bisulfito de sodio	1.313	0.00547
Solución de bicarbonato de sodio	1.327	0.00553

2. La solución de hidroxietil celulosa se adiciona en las dos últimas horas a flujo constante.

<b>Solución de:</b>	<b>% total</b>	<b>Flujo (%/min)</b>
Hidroxietil celulosa	3.250	0.01354

3. La inyección del nitrógeno debe continuar hasta terminar la copolimerización.
4. En intervalos de 15 minutos se toman muestras de la copolimerización en proceso, para determinar las propiedades del copolímero y grado de conversión.
5. Después de terminar la adición de todos los componentes, se dan 10 minutos de agitación y el sistema se regula a temperatura ambiente.

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

1. La composición de un copolímero no puede ser determinada utilizando únicamente las velocidades de homopolimerización registradas para ambos monómeros, ya que en la copolimerización existe una variación en la composición del copolímero con el avance de la reacción, originada por las diferencias en las relaciones de reactividad los monómeros.
2. La velocidad de alimentación de la mezcla de comonómeros,  $F$ , es de crucial importancia para los procesos de polimerización en emulsión en semicontinuo, ya que ésta controla la concentración de monómero,  $[M]$ , en las partículas donde se lleva a cabo la polimerización. El trabajar en un proceso en semicontinuo en condiciones ávidas de monómero permite la obtención de copolímeros con composiciones más homogéneas y de acuerdo a la relación de la mezcla de monómeros alimentados.
3. La selección del emulsificante o mezcla de emulsificantes es de gran importancia pues de ello depende la estabilidad coloidal de las partículas en el medio de reacción y del látex durante su almacenamiento.
4. El éxito y la eficiencia de los procesos de polimerización en emulsión dependen, entre otros parámetros, de la calidad y cantidad de los componentes utilizados en la polimerización, así como de la forma en que son adicionados.
5. A escala industrial, la conversión final en la copolimerización del VAc-BuA debe ser lo más completa posible, ya que no resulta económicamente factible eliminar o remover el monómero no polimerizado.
6. Es conveniente el uso de un iniciador de tipo redox, el cual genera radicales libres a temperaturas relativamente bajas, es decir, requiere de muy baja energía de activación para la ruptura de enlace, obteniendo así polímeros más lineales de alto peso molecular.

7. Un aspecto muy importante con respecto a los compuestos utilizados en la reacción de polimerización en emulsión del sistema VAc-BuA, se refiere a su toxicidad y alto riesgo en el manejo, por tal motivo se recomienda utilizar en todo momento equipo de protección, así como cumplir con todas las medidas de seguridad establecidas durante la manipulación de dichos componentes.
  
8. Evitar la formación indeseable de coágulos, la cual puede darse durante y después de la copolimerización. Cuando la polimerización ocurre en las gotas de monómero, el polímero formado eventualmente se convierte en coágulos. A escala industrial el contenido de coágulos puede ser tolerado solamente a muy bajos niveles (p.p.m.), de lo contrario, la pérdida de materias primas y más aún, el tiempo perdido por mantenimiento y limpieza del reactor, conducirán a un proceso económicamente no redituable.

## 6. REFERENCIAS.

- (1) H. Yildirim Erbil (Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization With Acrylic Monomers., 2000).
- (2) Cornel Hagiopol, (Copolymerization Toward a Systematic Approach), Kluwer (Academic/plenum Publishers, New York, 1999).
- (3) G. Odian, (Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991).
- (4) M. Chouza, R. Salinas, E. Blanco, (Resinas solubles en agua para pinturas, Devoe de México, S.A. y Ind. Quimicas Synres S.A.).
- (5) Kirk-Othmer (Enciclopedia of Science and Technology, Vol 18, 1982).
- (6) Dr. Miguel Uribe Velasco, (Los Polímeros, Síntesis y Aplicación, 1990).
- (7) Malcom P. Stevens, (Polymer Chemistry an Introduction, Part 1, Oxford University Press, 1990).
- (8) F.R. Mayo and F.M. Lewis, J Am. (Chem. Soc., 66, 1594, 1944).
- (9) Wessling, R. A., J. (Appl. Polym. Sci., 12, 309, 1968).
- (10) Bassett, D.R. and Hoy, K. L., (in Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization, 1981).
- (11) Lovell, P. A. (Por lotes and Semipor lotes Processes, in Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, London, 1997).
- (12) Lovell, P. A. Shah, T. H. and Heatley, F., (Polym. Commum., 32, 98, 1991).
- (13) J. O. Stoffer and T. Bone, J. (Dispersion Sci. Tecnhol., 1, 37, 1980).

- (14) J. O. Stoffer and T. Bone, J. (Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 18, 2641, 1980).
- (15) R. G. López Tesis Doctoral, (Universidad Autónoma de Coahuila y Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 1997).
- (16) L. A. Rodríguez-Guadarrama, E. Mendizábal, J.E. Puig and E. W. Kaler, J. Appl. (Polym. Sci, 48, 775 1993).
- (17) Harkins, W. D., (J. Am. Chem. Soc., 69(6), 1428, 1947).
- (18) W. H. Stockmayer, (J. Polym. Sci., 24, 314 1957).
- (19) D. H. Napper and A. G. Parts, (J. Polym. Sci., 61, 113, 1962).
- (20) F. Candau en (Polymerization in Organized Media”, Cap. 4, C. M. Paleos, Ed., Gordon Breach Sci. Pub., Philadelphia, Pa., 1992).
- (21) J. Ugelstad, P. C. Mork and J. O. Aasen, (J. Polym. Sci., 61, 113, 1962).
- (22) M. Litt, R. Patsisga and V. Stannett, (J. Polym. Sci., Part A-1, 8, 3607, 1970).
- (23) R. L. Zollars, (J. Appl. Polym. Sci., 24, 1353, 1979).
- (24) M. Harada, M. Nomura, W. Eguchi and S. Nagata, (J. Chem. Eng. Japan, 4, 54, 1971).
- (25) Chujo, K. Harada, Y., Tokujara, S., and Tanaka, K., J (Polim. Sci., C27, 321, 1969).
- (26) Misra, S. C., Pichot, C., El-Aesser, M. S., and Vanderhoff, J. W., J. (Polym. Sci. Polym. Letters Ed., 17, 567, 1979).
- (27) Pichot, C., Llauro, M., and Pham, Q., (J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 19, 2619, 1981).

- (28) El-Aasser, M. S., Makgavinata, T., Misra, S. Vanderhoff, J. W., Pichot, C., and Llauro, M. F., (in *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, Applied Science Publishers, London, 1981).
- (29) El-Aasser, M. S., Makgavinata, T., Vanderhoff, J. W., and Pichot, C., (*J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 21, 2363, 1983).
- (30) Misra, S. C., Pichot, C., El-Aasser, M. S., and Vanderhoff, J. W., (*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 21, 2383, 1983).
- (31) Donescu, D., Gosa, K., Languri, L., and Ciupituiu A., *J. Macromol.*, (*Sci. Chem.*, A22, 941, 1985).
- (32) Vanderhoff, J. W., (*J. Polym. Sci.: Polym. Symp. Ed.*, 72, 161, 1987).
- (33) Delgado, J., El-Aasser, M. S., and Vanderhoff, J. W., (*J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 43, 861, 1986).
- (34) Makgavinata, T., El-Aasser, M. S., Vanderhoff, J. W., and Pichot, C., (*Acta Polym.*, 32, 10, 1991).
- (35) Erbil, H. Y., (*Polymer*, 37, 5483, 1996).
- (36) Vandezande, G. A., Smith, O. W., and Bassett, D. R., (*Vynil Acetate Polymerization, in Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers.*, Eds., John Wiley & Sons. London, 1997).
- (37) Winnik, M. A., (*The Formation and Properties of Latex Films, in Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers.*, Eds., John Wiley & Sons. London, 1997).
- (38) Earhart, N. J., Dimonie, V. L., El-Aasser, M. S., and Vanderhoff, J. W., (*Advan. Chem. Ser.* 227, 333, 1990).

- (39) Garjria, C. and Vijayendran, B. R., (J. Appl. Polym. Sci., 28, 1667, 1983).
- (40) <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polimerizacion-emulsion/monomeros-funcionales>.
- (41) Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR, 1992).
- (42) AT Plastics, Air Products, Celanese, DuPont, Exxon Mobil Chem., Millennium Chemicals y The Dow Chemical Company.  
<http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/entrega.asp?IdEntrega=1000>.
- (43) Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (Fichas Internacionales de Seguridad Química del acrilato de butilo, CE, IPCS, 2003).
- (44) Winkler LTDA, (Ficha de seguridad química vigente desde 22/01/2007 versión No. 1).  
[http://www.winklerltda.com/ficha.php?id\\_producto=1957](http://www.winklerltda.com/ficha.php?id_producto=1957).
- (45) Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (Fichas Internacionales de Seguridad Química del persulfato de potasio, CE, IPCS, 2003).  
<http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspn1133.htm>.