

Copolimerización en Emulsión del Acrilato de Butilo y Estireno

Emulsion Copolymerization of Butyl Acrylate and Styrene

Ing. Sagrario López-Ramírez¹, Dra. Anayansi Estrada-Monje¹, Dr. Juan Roberto Herrera-Reséndiz²

¹CIATEC, AC. Departamento de Investigación en Materiales. Omega 201 Fracc. Ind. Delta, León, Gto., México
C. P. 37545. Tel (477) 710-0011 ext.1523, sagralr@hotmail.com y aestrada@ciatec.mx.

²RC MÁS QUÍMICOS, S.A. DE C.V. Departamento de Investigación y Desarrollo,
Av. Aztecas s/n Col. Parque Industrial Nuevo San Juan, San Juan del Río, Qro.
76806. Tel (427) 272-2505 ext. 110, jrhererra@rcmasquimicos.com.mx

Resumen

La polimerización en emulsión es un proceso que se utiliza ampliamente para producir hules sintéticos así como polímeros vinílicos y acrílicos, entre otros; es un proceso ampliamente empleado a nivel industrial por la facilidad de control en la reacción y la obtención simultánea de altos pesos moleculares y altas velocidades de reacción. En este trabajo se reporta la cinética de la copolimerización de Acrilato de n-Butilo (BuA) y Estireno (Sty), BuA/Sty 65/35, empleando como entrecruzantes el ácido metacrílico y dos tipos de amidas: acrilamida y n-metilol acrilamida (NMA). Se emplearon dos tipos de iniciadores solubles en agua, persulfato de potasio (KPS) y persulfato de amonio (APS) para obtener una resina con aplicación en impermeabilizantes. Se encontró que el uso de NMA como entrecruzante, incrementa la absorción de humedad tanto en la resina como en el producto final, debido a los puentes de hidrógeno formados por los grupos OH de la molécula de NMA. La película del látex fue caracterizada por FT-IR para determinar grupos funcionales presentes.

Palabras clave: Polimerización en emulsión, entrecruzantes, impermeabilizante.

Abstract

The emulsion polymerization is a process that is widely used to produce synthetic rubber and vinyl and acrylic polymers, among others; is a process widely employed at the industrial level because of the ease of reaction control and to simultaneously obtain high molecular weights and high reaction rates. This paper reports the copolymerization kinetics of the n-butyl acrylate (BuA) and Styrene (Sty), BuA/Sty 65/35, using as crosslinkers methacrylic acid and two amides: acrylamide and N-methylol acrylamide (NMA); were used different types of initiators such as potassium persulfate (KPS)

and ammonium persulfate (APS), to obtain a resin for waterproofing applications. We found that the use of NMA increased humidity absorption due to the formation of hydrogen bonds by the OH groups present in the molecule of NMA. Latex film was characterized by FT-IR to determine the functional groups present.

Keywords: Emulsion polymerization, crosslinker, waterproofing.

Introducción

Las emulsiones son dispersiones de una fase líquida en forma de gotas dentro de otra fase líquida, denominada fase continua. Las dos fases son inmiscibles entre sí y por lo general presentan una apariencia blanca lechosa. Se pueden preparar emulsiones con un amplio intervalo de viscosidades desde bajas semejante al agua hasta muy altas como la mayonesa. Para obtener dicha dispersión es necesario ingresar al sistema un surfactante, estos poseen una estructura química que consiste de un componente que tiene atracción por el medio disperso (aceite), normalmente llamado grupo hidrófobo o cola hidrocarbonada y otro componente que tiene atracción por el medio continuo (agua), llamado grupo hidrófilo o cabeza polar, tal como se presenta en la estructura del Genapol LRO de la Figura 1. La parte hidrófila se clasifica en aniónico, catiónico, zwitteriónico o no iónico [1].

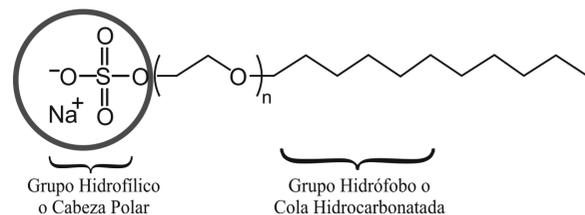


Figura 1. Estructura esquemática de un surfactante aniónico (Genapol LRO, lauril éter sulfato de sodio).

Después de la Segunda Guerra Mundial, la polimerización en emulsión se convirtió en un proceso muy empleado a nivel industrial por la facilidad de producir polímeros de monómeros que contienen en su estructura molecular un grupo vinilo ($-\text{CH}=\text{CH}_2-$), debido a la facilidad de control de reacción, donde se puede obtener de manera simultánea altos pesos moleculares, así como altas velocidades de reacción y excelente transferencia de calor en reactores de mayor volumen [2-5], en contraste a otros procesos de polimerización, tal como masa, solución y suspensión. Por otro lado al producto obtenido mediante la polimerización en emulsión se le conoce como látex, éste se define como una dispersión coloidal de partículas de polímero en un medio acuoso; dicho material es la base para la fabricación de recubrimientos como: pinturas, adhesivos, impermeabilizantes, selladores, texturas, etc. En general, los látex contienen alrededor de 40 a 60% de sólidos poliméricos y comprenden una gran población de partículas de polímero disperso en la fase acuosa (aproximadamente 1015 partículas por mL de látex). El tamaño de partícula se encuentra dentro del intervalo de 10-1000 nm de diámetro y son generalmente esféricas [6].

A más de medio siglo, aún no han sido aclarados completamente todos los aspectos de la reacción en la polimerización en emulsión, una de las razones principales se debe a la multiplicidad de los reactivos, aditivos y fenómenos involucrados en el sistema de reacción que interactúan entre sí [5-7]. Con el objeto de entender el mecanismo de la polimerización en emulsión es necesario comenzar por simplificar y definir un sistema “ideal”, el cual contiene sólo los ingredientes necesarios: agua, monómero, surfactante y un iniciador formador de radicales libres, representados en el siguiente esquema, Figura 2.

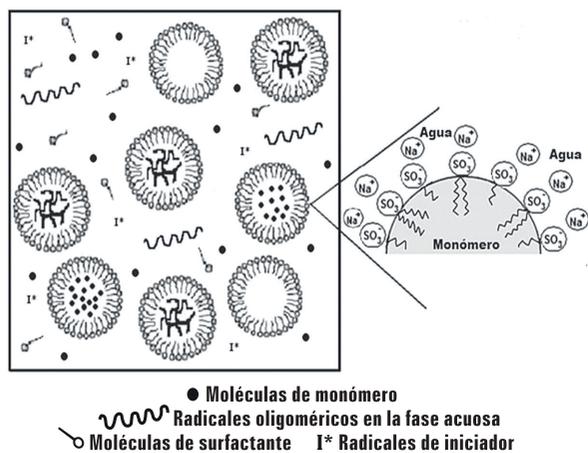


Figura 2. Representación esquemática de la polimerización en emulsión.

En este trabajo se presentan los resultados de la copolimerización en emulsión del acrilato de n-butilo y estireno, empleando entrecruzantes como medio de curado para mejorar la adhesión al sustrato y resistencia a la humedad, así como el empleo de dos tipos de iniciadores térmicos, es decir, formadores de radicales sulfatos (SO_4^{2-}) por acción de la temperatura (APS y KPS), el producto final obtenido de la polimerización tendrá como aplicación final la formulación de un impermeabilizante, para lo cual es necesario obtener un producto con baja absorción de humedad de acuerdo a la norma ASTM D-570, la cual indica que el material no debe exceder del 20% en 8h inmerso en agua destilada.

Materiales y métodos

Reactivos

Los compuestos empleados son los siguientes: el Foamaster 111, como antiespumante, el Disponil AES 25M con 30% de surfactante activo, como surfactante aniónico, el Disponil NP 30/70 con 70% de surfactante activo, surfactante no-iónico, todos de la compañía BASF. Los iniciadores térmicos, tal como el persulfato de potasio, KPS ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) y el persulfato de amonio, APS ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), de la compañía Centurión, como buffer se empleó el bicarbonato de sodio (NaHCO_3) de la compañía J. T. Baker, los entrecruzantes tal como la acrilamida y la n-metilol acrilamida de la compañía SNF Floccryl y CYTEC, respectivamente, el ácido m-acrílico de la compañía Negociación Alvi, todos los reactivos se emplearon tal como se recibieron, sin previa purificación. Los monómeros, el acrilato de n-butilo, BuA, y estireno, Sty, fueron destilados a vacío previo a su empleo para remover el inhibidor. El BuA fue lavado con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 2N y secado por 24h con carbonato de calcio (CaCO_3), posteriormente almacenado a 10°C , previo a la destilación a vacío, para eliminar subproductos de posible hidrólisis.

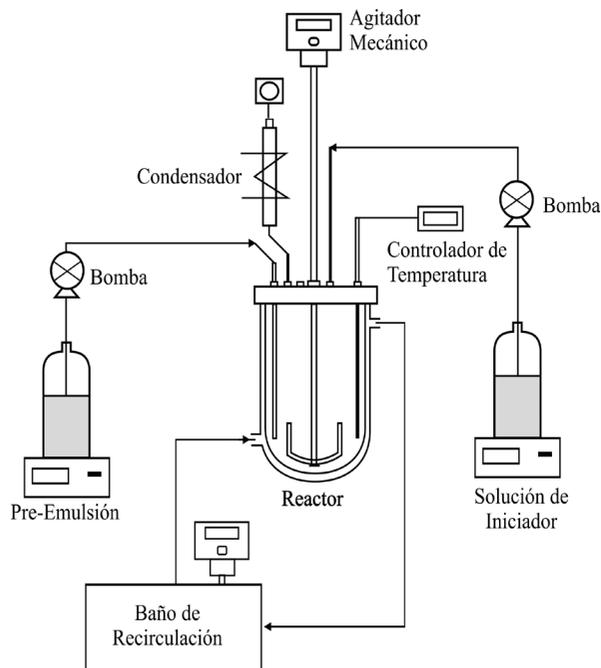


Figura 3. Esquema del sistema de reacción de la polimerización en emulsión.

Polimerización

La polimerización en emulsión se llevó a cabo en un reactor batch de vidrio de 500mL de capacidad a una temperatura de reacción de 80°C, la cual se mantiene constante mediante un baño de recirculación con temperatura controlable marca ESEV FC10, ver esquema de la Figura 3.

En el reactor se prepara una solución micelar, la cual

Tabla 1. Fórmula de la copolimerización en emulsión de BuA-Sty.

Recipiente	Ingredientes	Peso (g)
Reactor	Agua	120
	Disponil AES 25M	2
	Disponil NP 30/70	2
	NaHCO ₃	1
	Foamaster 111	0.01
Pre-Emulsión	Agua	100
	Disponil AES 25M	2
	Disponil NP 30/70	3
	Foamaster 111	0.01
	Sty	70
	BuA	130
Solución de Iniciador	Ácido metacrílico	3
	Amida	2.6
	Agua	12.38
	Iniciador	2

consiste en mezclar agua y los surfactantes aniónico y no iónico, asimismo se ingresan aditivos para ayuda del proceso tal como el antiespumante, el cual permite que no se encapsule oxígeno en el sistema (el oxígeno es un inhibidor de la reacción en la polimerización) y un buffer, el cual permite amortizar cambios de pH. Se mantiene la agitación mecánica constante a 400

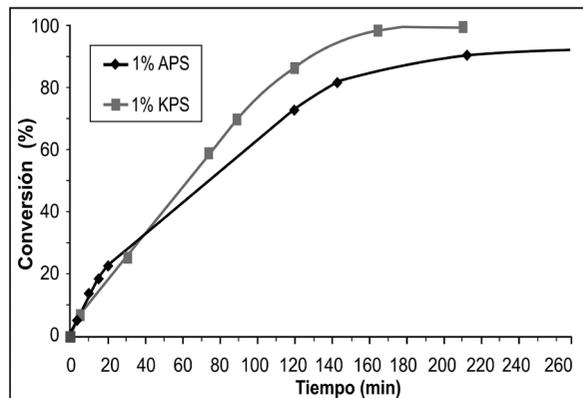
r.p.m. La pre-emulsión se prepara en un recipiente de almacenamiento y consiste en mezclar una solución micelar incorporando antiespumante, entrecruzantes y monómeros. Cuando se alcanza la temperatura de reacción (80°C) se dosifica un 10% de la pre-emulsión en el reactor, la reacción inicia cuando es incorporado al sistema un 3% de la solución de iniciador (agua e iniciador) por espacio de 5min, la dosificación de la pre-emulsión y la solución del iniciador se realizan gota a gota durante 3.5h. El seguimiento cinético de la reacción se determinó mediante la conversión de la copolimerización por gravimetría, tomando muestras a intervalos predeterminados a lo largo del tiempo de la reacción. Los resultados presentados corresponden al promedio de al menos tres reacciones bajo las mismas condiciones de operación. La relación de monómeros principales (BuA/Sty) empleada fue de 65/35, la concentración de entrecruzantes fue de 1.3% para el tipo de amida empleada y 1.5% de ácido m-acrilico, respecto al total de los monómeros principales. La concentración del iniciador fue de 1% respecto al total de los monómeros principales,(ver Tabla 1).

Caracterización

Se empleó la norma ASTM D471 para determinar la absorción de humedad de la película del látex obtenido de la copolimerización. Para la determinación de grupos funcionales se utilizó un equipo de espectroscopía infrarroja (FT-IR) marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000, con cristal de seleniuro de zinc, ZnSe, de 45°, escaneando cada muestra por espacio de 1 min sobre la superficie de una película de resina, misma que se obtiene al aplicar sobre una superficie lisa con un rasador de 3 mils en húmedo, de espesor.

Resultados y discusión

En la Figura 4 se aprecia la evolución de la copolimerización en emulsión del BuA-Sty empleando persulfatos como iniciadores de descomposición térmica.



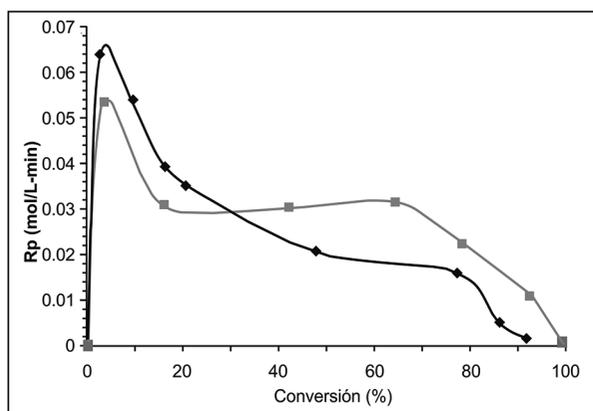


Figura 4. Cinética de la copolimerización en emulsión de BuA-Sty, efecto del tipo de iniciador.

Se aprecia que ambos sistemas alcanzan conversiones altas, por arriba de 90%, sin embargo, con el empleo de KPS en el sistema de reacción se obtienen conversiones cercanas al 100% en tiempos más cortos con respecto al uso de APS, esto puede ser atribuido a la alta solubilidad y rápida descomposición del APS para la formación de radicales libres en el sistema, provocando la baja eficiencia del mismo, afectando directamente a la velocidad de descomposición y la velocidad de iniciación de la polimerización, esto se corrobora con el valor máximo de la velocidad de polimerización, la cual se incrementa en aproximadamente 10 unidades para el APS, aumentando la probabilidad de encontrarse dos radicales primarios (radicales sulfatos, SO_4^{2-}) y unirse disminuyendo así la eficiencia del mismo. Lo anterior se puede apreciar en la Tabla 2.

Tabla 2. Etapa de iniciación vía radicales libres.

Semireacción	Ecuación cinética
$I \xrightarrow{k_d} 2R\cdot$	$-\frac{d[I]}{dt} = R_d = k_d[I]$ (1)
$R\cdot + M \xrightarrow{k_i} M_i\cdot$	$\frac{d[M_i\cdot]}{dt} = R_i = k_i[M][R\cdot]$ (2)
	$R_i = 2k_d f [I]$ (3)

Donde I es el iniciador, $[]$ indica la concentración de la especie, $R\cdot$ es el radical primario formado por la disociación del iniciador mediante temperatura, R_d es la velocidad de descomposición, k_d es la constante cinética de disociación, M es una molécula de monómero, $M_i\cdot$ es un radical libre, R_i es la velocidad de iniciación, k_i es la constante cinética de iniciación y f es la eficiencia del iniciador.

Contribuciones de investigadores han reportado el efecto que tiene el uso de iniciadores térmicos con respecto a la velocidad de polimerización, un ejemplo

de ello son los estudios presentados por Brooks y Makanjoula [8], en donde indican que la velocidad de descomposición de los iniciadores persulfatos es afectada en presencia de monómeros poco solubles en agua, tal como el estireno, y en presencia de surfactantes aniónicos se afecta la velocidad de polimerización (R_p). Asimismo Ghosh y col. [9], indican que la eficiencia del iniciador se ve fuertemente afectada en presencia de monómeros acrílicos, provocando la terminación por combinación de dos radicales primarios formados en un medio acuoso, efecto similar fue encontrado para la copolimerización del BuA-Sty reportado en nuestro sistema. Bruyn y Gilbert [10] lo reportan como un mecanismo cinético llamado “complejo caja” el cual ocurre por la descomposición inducida del persulfato en la polimerización en emulsión.

El efecto cinético con el tipo de amida empleada como agente entrecruzante se puede observar en la Figura 5, donde ambas reacciones alcanzan conversiones altas (>95%), no se aprecia un efecto significativo por el cambio de la amida, sin embargo alrededor del 30% de conversión la velocidad de reacción es mayor con el uso de Acrilamida que con NMA, esto debido a la presencia de grupos hidroxilos (OH) en la molécula de NMA. Estudios previos han reportado en sistemas de polimerización la presencia de alcoholes de bajo peso molecular como cosurfactantes, los cuales cambian la partición o distribución de los componentes en el sistema [11, 12], afectando con ello el tamaño de partícula, peso molecular y aumentando la probabilidad de que ocurran reacciones de transferencia de cadena. Por otro lado, la reactividad de la acrilamida se incrementa en presencia de ácidos acrílicos[13].

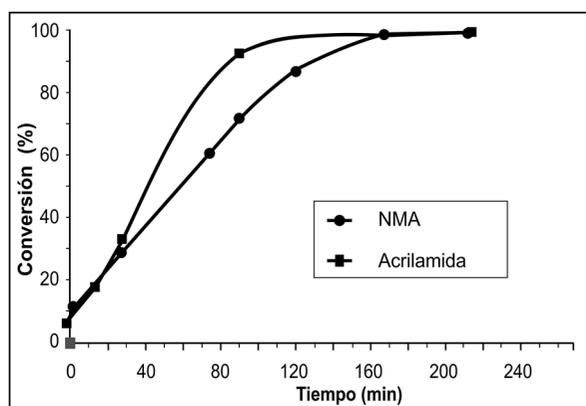


Figura 5. Efecto del tipo de amida como entrecruzante en la copolimerización BuA-Sty con 1% de KPS a 80°C.

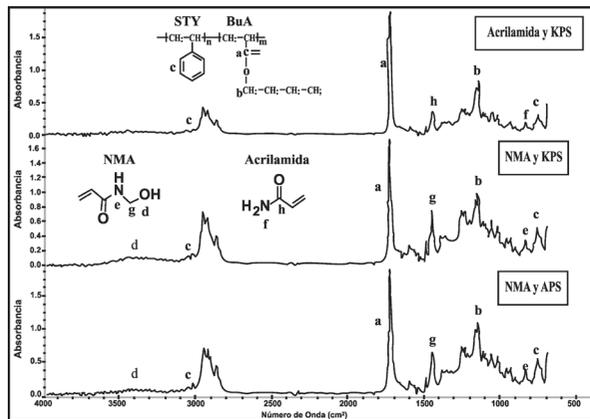


Figura 6. Espectros de infrarrojo de película de látex obtenida de la copolimerización en emulsión del Sty-BuA con 1% en peso de iniciador a 80°C.

En la Figura 6 se presentan los espectros de FT-IR empleando diferente tipo de iniciador y tipo de amida. En todos los casos se observa, una banda de absorción en 1700 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo (C=O) asociado al acrilato de butilo, así como la banda de estiramiento C-H presente en ésteres acrílicos aproximadamente en 1500 cm^{-1} . Las bandas características del estireno se observan en los sobre tonos alrededor de 3000 cm^{-1} correspondientes al anillo aromático, que se confirma con la señal en 750 cm^{-1} y la banda en 1600 cm^{-1} , estas últimas correspondientes a señales de dienos conjugados (C=C). Por otro lado, se presenta una señal alrededor de 3500 cm^{-1} en muestras empleando NMA, que corresponden a grupos OH presentes en la molécula (ver Figura 7).

En la Figura 7 se observa el comportamiento de las películas de látex en la prueba de absorción de humedad evaluadas conforme a la norma ASTM D471, donde se demuestra que el uso de la acrilamida como agente entrecruzante conlleva a una menor absorción de humedad en el copolímero sintetizado, lo cual es idóneo para recubrimientos que proporcionen resistencia a la humedad, tal como los impermeabilizantes. Los productos donde se emplea NMA absorben mayor cantidad de agua, esto debido a la formación de puentes de hidrógeno formados con los grupos OH presentes en la molécula de NMA (Figura 8).

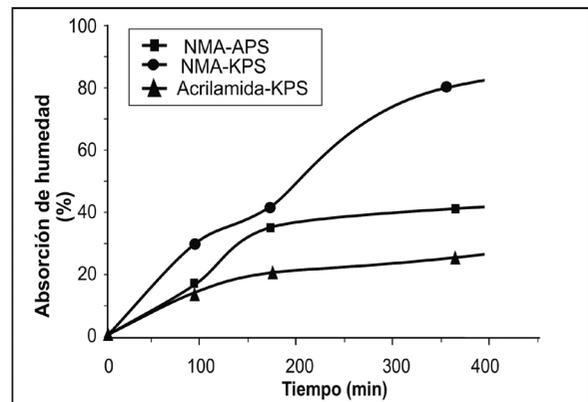


Figura 7. Absorción de humedad de película de látex.

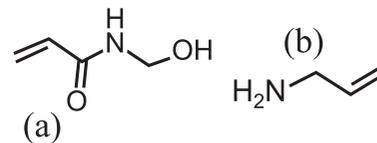


Figura 8. Estructuras moleculares: (a) NMA, (b) acrilamida.

Conclusiones

La copolimerización en emulsión del Sty-BuA usando acrilamida como entrecruzante y KPS como iniciador favorece la obtención de una resina que puede emplearse para la formulación de impermeabilizantes por sus altas conversiones y baja absorción de humedad. El uso de APS a 80°C presenta un efecto caja, afectando la eficiencia del iniciador y la velocidad de polimerización (R_p), obteniendo menores conversiones comparadas con el uso de KPS. El grupo OH presente en la molécula de la NMA genera puentes de hidrógeno dando como resultado altos porcentajes de absorción de humedad que dificultan su aplicación en impermeabilizantes.

Agradecimientos

Al CONCYTEG por el apoyo económico para la realización del proyecto, al CIATEC, AC. y al Grupo PPG-COMEX por las facilidades en el desarrollo del proyecto y en especial a la M.C. Angélica Cárdenas Alcántara por su incondicional apoyo prestado en el presente trabajo.

Referencias

- [1] Myers, D., (1992), *Surfactant Science and Technology*, 2nd. Edition, Ed. VCHPublisher, (New York, USA), Chap. 2, p. 29-79.
- [2] Min, K. W. and Ray, W. H.,(1974), *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol.Chem.*, **C11**, p. 177-255.
- [3] Piirma, I.,(1982), *Emulsion Polymerization*, Ed. Academic Press, (New York, USA),Chap.3, p. 34-61.
- [4] Gilbert, R. G., (1995), *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*, Ed. Academic Press, (London), Chap. 1-2, p. 1-77.
- [5] Odian, G., (1991), *Principles of Polymerization*, Ed. John Wiley & Sons, (New York, USA)Chap. 4, p. 350-371.
- [6] Yamak, H. B. (2013) *Emulsion Polymerization: Effect of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Copolymer Latexes*. Polymer Science: In Tech.Chap. 2, p. 35-72.
- [7] Harkins, W. D., (1947), *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, p. 1428-1444.
- [8] Brooks B. W., Makanjoula B. O. (1981), *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, p. 69-73.
- [9] Ghosh, N. N., Gupta, G. N. and Mandal, B. M., (1986), *Makromol. Chem.*, **187**, p. 2097-2102.
- [10] Bruyn, H. D. and Gilbert, R. G., (2001), *Polymer* **42**, p. 7999-8005.
- [11] Herrera, J. R. Peralta, R.D. López, R.G. Cesteros, L. C. Mendizábal, E. and Puig, J. E. (2003), *Polymer* **44**, p. 1795-1802.
- [12] Herrera, J. R. Ovando-Medina, V. M. López, R. G. Mendizábal, E. Cortez-Mazatán, G. Y. Peralta, R. D. (2015). *Colloid and Polym. Sci.* **293**, p. 655-664.
- [13] Brandrup, J. Immergut, E. H. and Grulke, E. A., (1999), *Polymer Handbook*, Ed. Wiley Interscience Publication, (New York, USA) Chap. 2, p. 181-308.

Recibido: 4 de Julio de 2014

Aceptado: 26 de junio de 2015