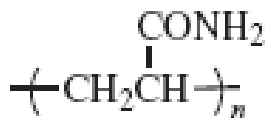


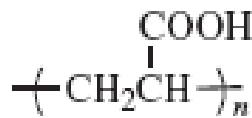
## B.17) POLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS SOLUBLES EN AGUA

### Importancia y Principales Productos

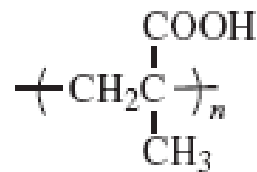
Los polímeros solubles en agua tales como la poliacrilamida: PA, la polivinilpirrolidona: PVP, el poliácido acrílico: PAA (y metacrílico: PMAA) y sus copolímeros, que se producen mayoritariamente por polimerización radicalaria en fase acuosa, no son importantes en cuanto a volumen de producción, pero algunos de ellos forman parte de los denominados polímeros especiales o “specialty polymers”, aplicándose en la elaboración de productos farmacéuticos, tratamiento de aguas, fabricación de papel y cosméticos. En particular el PAA y el PMAA se usan como agentes de espesamiento, dispersantes de pigmentos inorgánicos, agentes de floculación o de defloculación, clarificación de aguas, fabricación de resinas de intercambio iónico, etc. La PA se emplea para la fabricación de agentes de floculación en el tratamiento de aguas y la PA entrecruzada en los geles de electroforesis (PAGE). La PVP se usa con propósitos farmacéuticos y biomédicos (como excipiente de algunos medicamentos, expansor de plasma sanguíneo y en técnicas de fecundación in vitro).



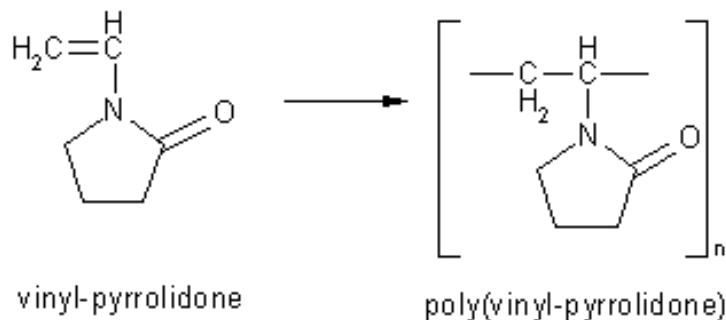
Poliacrilamida



Poliácido acrílico



Poliácido metacrílico



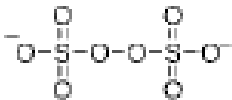
La masa molar de buena parte de los polímeros solubles en agua es una variable clave para determinar su uso específico en una determinada aplicación. Así por ejemplo, para el caso del PAA los productos de masas molares inferiores a  $2 \times 10^3$  g.mol<sup>-1</sup> se utilizan como secuestrantes y los que poseen masas molares entre  $2 \times 10^3$  y  $5 \times 10^3$  g.mol<sup>-1</sup> se utilizan como inhibidores de sarro, dispersantes de lodos, dispersantes en sistemas de enfriamiento, como “fillers” en materiales para pigmentos o en el recubrimiento del papel. Los polímeros con masa molar entre  $2 \times 10^4$  y  $8 \times 10^4$

$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  se emplean como agentes de dispersión de pigmentos. Los PAA con masas molares entre  $1\times 10^6$  y  $1\times 10^7$   $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  se utilizan como agentes para terminado textil y como agentes de retención de fibras en la fabricación de papel. Finalmente, los polímeros con masas molares mayores a  $1\times 10^7$   $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  se utilizan como floculantes o agentes de espesamiento. Por lo antedicho, es que la síntesis controlada de PAA resulta de gran interés tecnológico.

La comprensión de los procesos de polimerización en fase acuosa ha sido posterior al de las polimerizaciones en solventes orgánicos, fundamentalmente debido a la importante influencia del agua sobre el mecanismo de polimerización, lo que resulta en desviaciones respecto de la “cinética ideal” previamente estudiada. Así por ejemplo, se ha observado que tanto la concentración de monómero y la temperatura, como la fuerza iónica, el pH y el grado de ionización de los monómeros tiene influencia sobre la velocidad de polimerización (y sobre la  $k_p$ ) de algunos monómeros.

Además, en el caso particular de los monómeros de la familia de los acrilatos (ácido acrílico, acrilamida) las reacciones de transferencia intra- e intermolecular resultan importantes bajo las condiciones de temperatura y conversión de interés industrial.

### **Iniciación con Persulfatos**

Los persulfatos (de sodio, potasio y amonio, principalmente),  también denominados peroxidisulfatos, se utilizan como iniciadores en una variedad de procesos llevados a cabo en solución o en dispersión acuosa.

Los persulfatos de amonio, potasio y sodio tienen solubilidades (a temperatura ambiente) de 850 g/L, 60 g/L y 730 g/L, respectivamente. La velocidad de descomposición (en soluciones al 4% en masa a 50 °C) es menor para el persulfato de potasio, que para los otros dos, resultando la mayor para el persulfato de amonio. (Además, los 3 persulfatos tienen distintas masas molares.)

La fotólisis (descomposición fotoquímica) o termólisis (descomposición térmica a temperaturas mayores a los 50°C) del persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) resulta en la homólisis del enlace O-O y la formación de 2 aniones radicales sulfato.

La descomposición térmica del persulfato en medio acuoso, además de depender de la temperatura, es una función compleja del pH, la fuerza iónica y su concentración.

Se han propuesto varios mecanismos para la formación de radicales a partir de la descomposición térmica de los persulfatos en *solución acuosa neutra*. Entre ellos, se considera la descomposición unimolecular:



y varios caminos bimoleculares, que involucran a una molécula de agua y la formación de radicales hidroxilo, según:



Dado que se ha visto que los polímeros formados poseen cantidades despreciables de grupos hidroxilo, es evidente que la *descomposición unimolecular es la dominante en soluciones neutras*.

En las siguientes figuras se muestra el efecto del pH en la velocidad de descomposición del  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  a  $50^\circ\text{C}$ , mostrándose la reducción lineal del logaritmo su concentración a partir de su valor inicial. La reacción es de primer orden y se ve catalizada en medio ácido, aumentando con la reducción del pH.

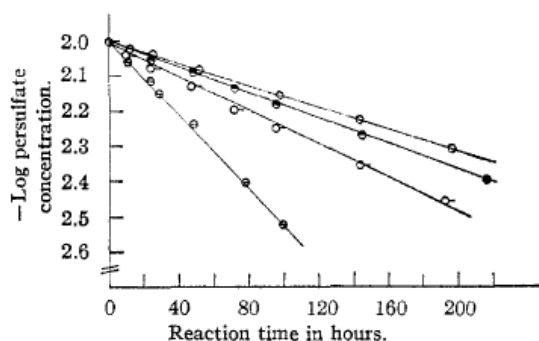


Fig. 1.—The influence of pH on the rate of decomposition of persulfate at  $50^\circ$  ( $0.01\text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ):  $\circ$ , pH 13.0;  $\bullet$ , pH 10.0;  $\square$ , pH 7.0;  $\triangle$ , pH 1.50.

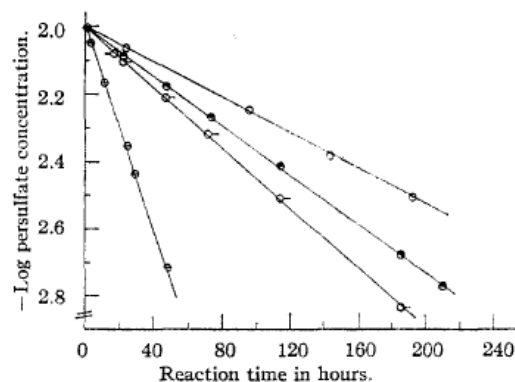


Fig. 2.—The influence of pH on the rate of decomposition of persulfate at  $50^\circ$  ( $0.01\text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ):  $\circ$ , pH 3.0;  $\bullet$ , pH 1.95;  $\square$ , pH 1.60;  $\triangle$ , pH 1.00.

Además se ha observado que:

- en medio alcalino*, la velocidad de descomposición del  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  no se ve afectada por la fuerza iónica; y
- en medio ácido*, la velocidad de descomposición disminuye con el aumento de la fuerza iónica.

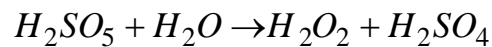
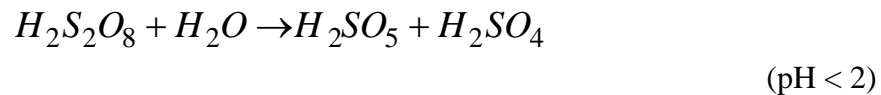
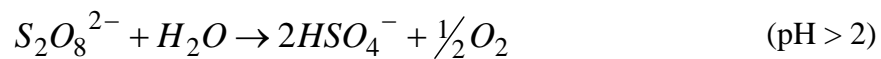
Se ha propuesto la siguiente expresión para la velocidad de descomposición del persulfato:

$$-d[S_2O_8^{2-}]/dt = k_1[S_2O_8^{2-}] + k_2[H^+][S_2O_8^{2-}]$$

donde se supone una descomposición a través de dos reacciones simultáneas (una no catalizada y la otra catalizada por  $H^+$ ), con la "constante" de velocidad global dada por:

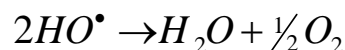
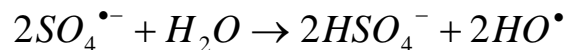
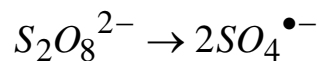
$$k_0 = k_1 + k_2[H^+]$$

Kolthoff y Miller (1951) propusieron el siguiente esquema para la descomposición del persulfato en medio acuoso:



En soluciones alcalinas, neutras o soluciones moderadamente ácidas ( $\text{pH} > 2$ ), el persulfato se descompone según la primera ecuación, mientras que en soluciones fuertemente ácidas ( $\text{pH} < 2$ ) se verifican las otras dos reacciones.

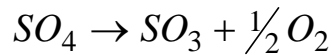
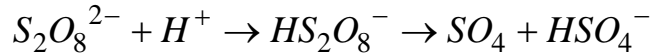
El mecanismo por el cual se lleva a cabo la primera reacción (a  $\text{pH} > 2$ ) es el siguiente:



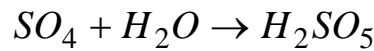
De acuerdo a este mecanismo se generan especies radicales ( $SO_4^{\bullet-}$  y  $HO^{\bullet}$ ), que en presencia de monómeros pueden iniciar su polimerización. (Sobre la base del análisis de grupos terminales en acrilatos polimerizados en solución acuosa, se ha demostrado que la polimerización se inicia a través de los radicales sulfato y no por los radicales hidroxilo, lo cual prueba que los monómeros son eficientes interceptando

los radicales sulfato, antes que éstos reaccionen con el agua).

Para la segunda y tercera de las reacciones planteadas por Kolthoff y Miller (válidas para  $\text{pH} < 2$ ), las cuales son catalizadas por los protones del medio ácido, se considera el siguiente mecanismo:



o en medio muy ácido



Por lo tanto, a pH bajos la efectividad del persulfato como generador de radicales puede verse muy afectada, debido a que a  $\text{pH} < 2$  se forman muy pocos radicales libres, pero muchos iones sulfato y bisulfato; por lo que las reacciones catalizadas a pH muy bajo resultan en pérdida del persulfato en mecanismos que no contribuyen a la polimerización. En cambio, a  $\text{pH} \geq 2$  el persulfato se descompone por ruptura homolítica en la cual se generan dos radicales sulfato, alcanzando la velocidad máxima de generación de radicales a  $\text{pH} = 7$ .

Luego, la velocidad de formación de radicales libres (efectivos para la iniciación) a partir del persulfato, se puede expresar de la forma clásica como:

$$\frac{d[\text{SO}_4^{\bullet-}]}{dt} = 2f k_d [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

donde  $[\text{SO}_4^{\bullet-}]$  es la concentración de radicales sulfatos que permiten la iniciación de la polimerización.

Cuando se trabaja a bajas temperaturas (inferiores a los  $40^\circ\text{C}$ ), se suelen utilizar sistema de iniciación redox. Así por ejemplo, el  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  se suele utilizar en combinación con metabisulfito ( $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ).

## **Velocidades de Polimerización en Sistemas Acuoso.**

### **El caso de los Ácidos Acrílico y Metacrílico**

Las velocidades de polimerización de ambos monómeros ácidos (ácido acrílico: AA, y ácido metacrílico: MAA) en soluciones acuosas diluidas dependen del pH. Así, se ha observado que:

- i) la velocidad de polimerización es alta a bajos pH (para ambos monómeros);
- ii) cae rápidamente a un valor mínimo a pH de 6 – 7; y
- iii) aumenta hasta un máximo a pH 10 (para el AA) y a pH 12 (para el MAA)

Además, a altas concentraciones de sal (y/o de monómero), el mínimo observado a pH 6 – 7 resulta menos pronunciado.

El mínimo observado (a pH 6 – 7) se debe a la menor velocidad de propagación para el anión respecto del ácido. Además, el incremento posterior de la velocidad de polimerización con el aumento del pH se debe a la menor velocidad de terminación de los aniones radicales, por repulsión electrostática. Anseth et al. (1996) concluyeron que el efecto del pH en la velocidad de polimerización es debido a la *repulsión electrostática entre las moléculas de monómeros disociados y los sitios con cargas a lo largo de la cadena* que conforma el radical propagante. Por otro lado, el incremento en la velocidad de polimerización a pH > 6.5 se debería al efecto de “escudo” originado por la alta concentración de cationes como el Na<sup>+</sup> provenientes del NaOH (que causa que las repulsiones electrostáticas entre la cadena propagante ionizada y el monómero ionizado disminuyan).

La cinética ideal previamente desarrollada para las polimerizaciones radicalarias indica que la  $R_p$  es de primer orden con respecto a la  $[M]$  y de orden 1/2 con respecto a la  $[I]$ . Sin embargo, en diversos estudios de polimerización de derivados acrílicos en agua, se obtienen órdenes superiores a la unidad con respecto a la  $[M]$ . Por ejemplo:

- a) para la polimerización batch en solución de la acrilamida a alta concentración (25-50% en masa) y a temperaturas entre 40 y 60°C con persulfato como iniciador, Hunkeler (1991) reporta un valor de  $1.34 \pm 0.12$  (confirmado por S.C. Kang et al., 2004); y
- b) para la polimerización batch en solución acuosa del AA con iniciadores térmicos, Manickam et al., 1979 y Cutié et al., 1997 reportan un exponente de 1.5 (tanto en medio ácido, como en medio alcalino).

Respecto de la relación de  $R_p$  con la  $[I]$  (persulfato), se observó una proporcionalidad de  $R_p$  con  $[I]^{0.5}$  para las polimerizaciones batch en solución de MAA y AA, llevadas a cabo tanto en medio ácido (pH 1), como en medio alcalino (pH 11) a 50°C (Manickam et al., 1978; Manickam et al., 1979); y también para la polimerización en solución de acrilamida con  $K_2S_2O_8$  entre 40 y 65°C (S.C. Kang et al., 2004). Por lo tanto, se puede plantear la siguiente expresión para  $R_p$ :

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

La cinética del sistema de reacción del AA es compleja porque coexisten las especies AA ionizado y AA sin ionizar y aún más compleja si consideramos que se pueden producir moléculas de PAA ionizadas y sin ionizar. Por esa razón, las constantes cinéticas no sólo dependen de la temperatura, sino además del pH, de la conformación de las cadenas, de la concentración del monómero y de la atmósfera iónica en el medio (presencia de otros iones que no participan en forma directa durante la polimerización, pero que afectan las cualidades del medio, como los cationes metálicos  $Na^+$  y  $K^+$ , por ejemplo).

La polimerización del MAA tiene características similares a la del AA, pero la primera es más fácil de controlar porque la velocidad de reacción es mucho más baja (un orden de magnitud menor en condiciones similares).

Para estos monómeros se ha observado que la fracción sin disociar (que es la componente más abundante en un medio de reacción a pH bajo), es más reactiva que el monómero en su forma disociada (a pH alto). A un pH moderado, el medio de reacción contiene ambas formas del monómero (no disociada y disociada), habiéndose propuesto la siguiente relación entre  $R_p$  y el grado de ionización  $\alpha$ :

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

en la que se observa que el máximo valor de la  $R_p$  se alcanza cuando  $\alpha = 0$ .

En estudios más recientes se ha preferido utilizar la *ecuación clásica* de  $R_p$  y asignar los efectos de cambios en  $[M]$  y/o  $\alpha$  a variaciones en  $k_p$ .

Según Lacík et al. (2004), la propagación del AA llevada a cabo bajo las condiciones desde ácido no ionizado hasta totalmente ionizado, puede ocurrir de las siguientes formas:

- Radical polimérico no ionizado + monómero no ionizado **(A)**
- Radical polimérico no ionizado + monómero ionizado **(B)**
- Radical polimérico ionizado + monómero ionizado **(C)**
- Radical polimérico ionizado + monómero no ionizado **(D)**

Estas opciones muestran una visión simplificada de los mecanismos que pueden estar implicados durante la propagación (debido a que en ellas no se consideran las influencias de los contraiones, siendo el  $\text{Na}^+$  el caso más común), pero permiten visualizar la contribución relativa de cada una de las reacciones de propagación.

Además, se ha observado que al polimerizar AA existen dos regiones bien diferenciadas para el comportamiento de  $k_p$  de acuerdo a la concentración del monómero a polimerizar:

- i) a concentraciones menores al 3%, donde  $k_p$  se incrementa en relación directa con el incremento de la concentración del AA; y
- ii) a concentraciones superiores al 3% donde  $k_p$  disminuye a medida que se incrementa la concentración del AA.

Se encontró también que la energía de activación para  $k_p$  es independiente de la variación de la concentración y que  $k_p$  disminuye de forma no lineal con el aumento de  $\alpha$ .

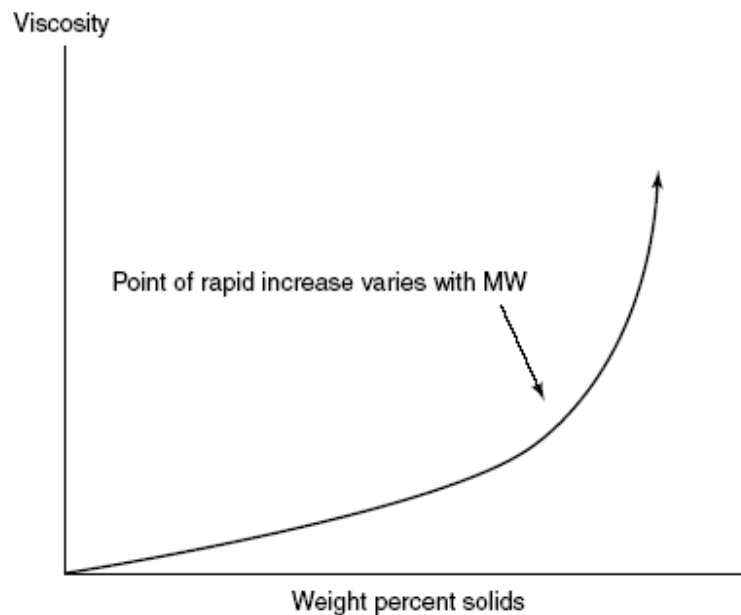
Más recientemente, se han propuesto expresiones empíricas para el cálculo de  $k_p$  en sistemas batch, en función de la temperatura, la concentración inicial de AA (o de MAA), el grado de ionización y la conversión; y análogamente expresiones para el cálculo de  $k_t$  en función de la conversión, que consideran las difusiones segmental, traslacional y por reacción.



## Selección de los Procesos de Polimerización

Se utilizan comercialmente varios procesos para homo- y copolimerizar AA y MAA. Sobre la base de consideraciones económicas y medioambientales, se suele preferir la elección del agua como “solvente” o “medio” de reacción. Sin embargo, la elección del proceso depende fuertemente del tipo de polímero que se requiere producir, de su masa molar y de los monómeros involucrados.

El efecto de la masa molar del polímero sobre la viscosidad del medio es muy pronunciado. En la siguiente figura, se muestra cualitativamente el cambio de viscosidad de la solución acuosa en función de la concentración másica (contenido de sólidos) del polímero. *A mayores masas molares, el cambio abrupto de la viscosidad se produce a menores concentraciones de polímero.* Así, se ha observado que no es económicamente factible producir un polímero de masa molar mayor de 100000 g/mol en solución acuosa, porque se requieren contenidos de sólidos inferiores al 30%. Los materiales de mayores masas molares o con mayores contenidos de sólidos requieren de otras tecnologías (procesos), tales como suspensión y emulsión (inversas en el caso de homo- y copolímeros solubles en agua).



**Fig. 4.** Water-soluble polymers: viscosity/molecular weight in water.