

B.22) POLIMERIZACIONES RADICALARIAS HETEROGÉNEAS

Año 2013



Reactor de Laboratorio



Reactor Industrial

- **Polimerizaciones radicalarias heterogéneas:** Procesos en suspensión, emulsión, dispersión, miniemulsión, microemulsión

Son aquellas en las que están presentes más de una fase en el sistema de reacción, e incluyen a las polimerizaciones en masa, precipitación, suspensión, emulsión, dispersión, miniemulsión y microemulsión. Tanto las polimerizaciones radicalarias convencionales (CRP), como las “vivas” (LRP) pueden llevarse a cabo por vía heterogénea.

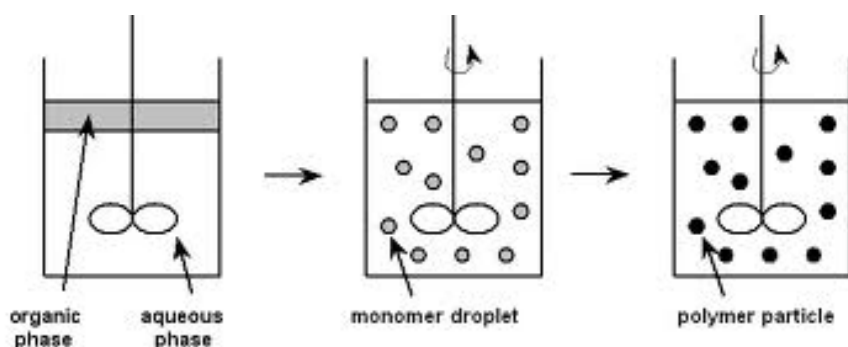
En los procesos heterogéneos las especies presentes en el sistema de reacción (monómeros, iniciadores, radicales, agentes de transferencia, etc.) están *distribuidas entre las fases* y la reacción de polimerización puede ocurrir *simultáneamente en más de una fase*.

La mayor parte de los polímeros comerciales se producen bajo procesos heterogéneos.

Principales Procesos Heterogéneos

Polimerización en Suspensión

En ella, la polimerización ocurre en fase líquida en las *gotas de monómero* (normalmente dispersas en agua), utilizándose un *iniciador soluble en fase orgánica* (tipo azo- o peróxidos) y un agente de estabilización o suspensión que *no forma micelas* (utilizado para prevenir la coalescencia de las gotas). El sistema de dos fases es inestable, en el sentido que no se mantiene la polimerización en suspensión en ausencia de agitación. Tanto los monómeros utilizados, como los polímeros producidos son poco solubles en el medio de dispersión.



Durante la polimerización las gotas de monómero se convierten en partículas esféricas sólidas de polímero (termoplásticos), con diámetros de partícula entre 20 y 1000 μm ("bead polymerization").

Polimerización en Suspensión

El tamaño de las gotas queda determinado por la velocidad de agitación, por la naturaleza y concentración del agente de dispersión (polímeros solubles en agua: polivinil alcohol, polivinil pirrolidona, metil celulosa, hidroxipropil celulosa, poliestirensulfonato de sodio, sales de sodio de copolímeros de ácido acrílico-acrilatos; compuestos inorgánicos insolubles en agua: talco, hidroxiapatita, sulfato de bario, caolin, carbonato de magnesio, fosfato de calcio, hidróxido de aluminio), por la relación de volúmenes [fase dispersa (orgánica) / fase continua (acuosa)], por la temperatura y por la viscosidad de ambas fases. El tamaño de las partículas o perlas al final de la polimerización está directamente ligado al tamaño inicial de las gotas.

La morfología de las partículas queda determinada principalmente por la solubilidad del monómero y del polímero dentro de las gotas. Así, se pueden producir tanto *partículas rígidas no porosas*, cuando el polímero es soluble en el monómero y la fase dispersa incluye sólo a los monómeros (y a agentes de entrecruzamiento), resultando "beads" transparentes; y *partículas porosas*, cuando el polímero no es soluble en el monómero y/o se incluye en la fase dispersa un agente porógeno adecuado (solvente inerte), que causa la separación de fases durante la polimerización (y permite controlar la distribución de tamaños de poros).

En las polimerizaciones en suspensión, las velocidades de reacción en general no están controladas por la transferencia de materia de moléculas pequeñas entre las

fases. Es por eso, que la cinética homogénea es válida dentro de las gotas y es la que normalmente se aplica, no requiriéndose esfuerzos mayores de modelado matemático. Por su similitud con la polimerización en masa homogénea, se la considera como una *polimerización en masa dentro de cada gota* (las que actúan como minireactores suspendidos en agua).

En estas polimerizaciones, la fase acuosa actúa como un “agente de transferencia de calor” muy eficiente; y además la viscosidad del sistema de reacción (gotas o partículas + agua) cambia poco con el avance de la reacción.

Una **polimerización en suspensión inversa** involucra a un solvente orgánico como fase continua, con gotas dispersas de un monómero soluble en agua (acrilamida, ácido acrílico y acrilatos solubles), que puede estar puro o disuelto en agua, y del iniciador. Las polimerizaciones en *microsuspensión* son aquellas en las que el tamaño de las gotas es de alrededor de 1 μm .

- *Ejemplos:* PVC, PMMA, PS, poli(estireno-co-divinilbenceno), PAN, SAN, HIPS

Polimerización por Precipitación

Es aquella en la que el polímero precipita desde la fase continua (en la que no es soluble) formando partículas, que *no se hinchan con el monómero* y la polimerización ocurre sólo en la fase continua. Esta polimerización a menudo se lleva a cabo en fase acuosa, pero en algunos casos se realiza en fase orgánica. El proceso comienza siendo homogéneo, pero rápidamente se transforma en heterogéneo debido a la insolubilidad del polímero en el medio de reacción. Hay una continua nucleación y crecimiento de las partículas, que resultan de *forma irregular*, a lo largo de la polimerización, con tamaños de 0.5 a 5 μm .

- *Ejemplos:* polimerizaciones de acrilonitrilo (en bulk o en agua) y de cloruro de vinilo (en bulk).

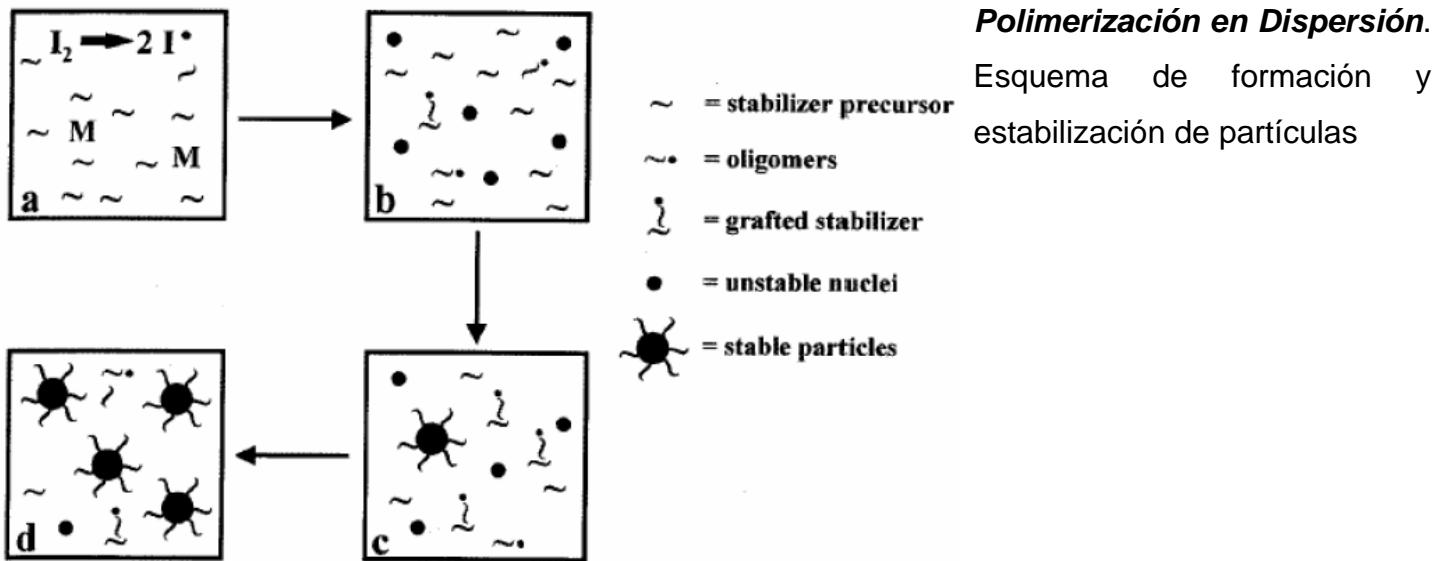
Polimerización en Dispersión

Es aquella en la que el polímero precipita desde la fase continua (en la que no es soluble) formando partículas, que *se hinchan con el monómero* y la polimerización ocurre, además de en la fase continua (donde el monómero es soluble), en las partículas de polímero. La polimerización en dispersión se lleva a cabo normalmente en solventes orgánicos, que resultan solventes pobres del polímero formado.

El sistema es inicialmente homogéneo [monómero, solvente, iniciador y estabilizador de partículas (usualmente polímeros no cargados como la polivinilpirrolidona) o precursor del estabilizador, que lo produce via reacciones de injerto]. El sistema se torna heterogéneo porque el polímero (insoluble en el solvente) precipita con la polimerización, formando núcleos inestables. Dichas partículas se estabilizan por adsorción del estabilizador. La nucleación finaliza cuando el número de

partículas estables crece hasta un valor tal en el que las nuevas partículas formadas (inestables) son capturadas por las partículas estables ya existentes. Luego, la polimerización prosigue en las partículas, que absorben monómero desde la fase continua.

La polimerización en dispersión permite obtener *partículas esféricas* con diámetros intermedios (1-10 μm) entre los resultantes de los procesos en emulsión y en suspensión. (Los aspectos cinéticos de la polimerización en dispersión contienen elementos de la polimerización por precipitación y de la polimerización en emulsión).



- *Ejemplos:* polimerizaciones de St y de MMA en hidrocarburos y en varios alcoholes.

La principal diferencia entre las polimerizaciones en dispersión y por precipitación es el *sitio de la polimerización* (las partículas son el principal sitio en dispersión, mientras que la fase continua lo es en precipitación). Además, mientras en dispersión se obtienen partículas esféricas, por precipitación resultan partículas de forma irregular.

Polimerización en Emulsión

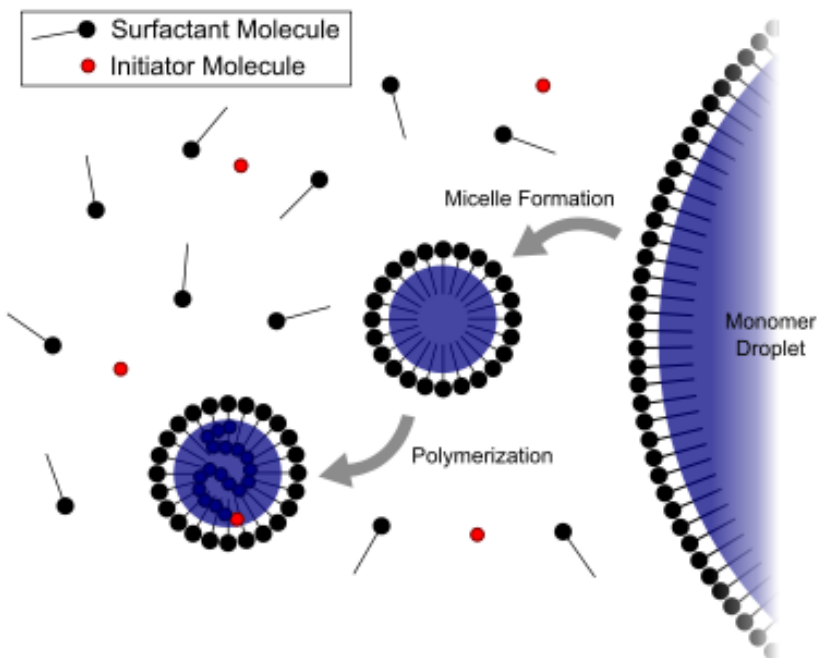
Ella involucra a un *iniciador soluble en agua*, un monómero insoluble en agua y un emulsificante o surfactante (agente de estabilización formador de micelas). El principal sitio de la polimerización son las partículas de polímero (partículas de látex) formadas espontáneamente “in situ” (al principio del proceso). Por tanto el término “polimerización en emulsión” es confuso, porque si bien se parte de gotas de monómero dispersas en agua, la polimerización no ocurre en ellas, sino en partículas notablemente más pequeñas.

Las polimerizaciones en emulsión inversa se utilizan para la preparación de dispersiones (basadas en solventes orgánicos) de polímeros producidos a partir de monómeros solubles en agua. El proceso es similar a la polimerización en emulsión

convencional, pero la fase dispersa es una solución del monómero y la fase continua es un solvente orgánico (ej. polimerización de acrilamida).

La polimerización en emulsión ocurre en un medio heterogéneo y de naturaleza coloidal compuesto normalmente por un medio de dispersión, monómero, emulsificante, iniciador, buffer, pudiendo estar también presentes agentes de transferencia de cadena.

El agua, como medio de dispersión, presenta la ventaja de ser económica, no tóxica y poseer una capacidad calorífica elevada. El monómero es una sustancia orgánica con una solubilidad en agua normalmente baja (que depende de su naturaleza química).



Polimerización en Emulsión.

Esquema con la coexistencia de cuatro fases: medio de dispersión, gotas de monómero, micelas y partículas de polímero.

Una molécula de *emulsificante* (surfactante o emulgente) consiste en una larga cadena hidrocarbonada de naturaleza hidrófoba con un extremo hidrófilo. Al añadir pequeñas cantidades de emulsificante al agua, éste se reparte entre la fase acuosa donde sus moléculas están individualizadas, y las interfases del sistema (adsorbidas en las gotas de monómero y/o en las partículas de polímero y/o en la interfase líquido/gas). Al aumentar la cantidad de emulsificante su concentración en el agua aumenta y por encima de un cierto valor, las moléculas de emulsificante forman agregados llamados micelas. En ellas, el grupo hidrófobo de la molécula se dispone orientado hacia el interior y el grupo hidrófilo dirigido hacia la fase acuosa. La concentración de emulsificante a la que se forman las micelas corresponde a la concentración de saturación del emulsificante en el agua y se denomina concentración micelar crítica (CMC). Su valor depende de la naturaleza del emulsificante y de la presencia de electrolitos en el medio acuoso. Al añadir emulsificante por encima de la CMC, “la solubilidad aparente” del monómero aumenta debido a que éste puede absorberse en el interior hidrófobo de las micelas. Existen emulsificantes iónicos, no iónicos, surfactantes reactivos y estabilizantes poliméricos.

Emulsificantes Iónicos: los aniónicos son los más ampliamente utilizados. Los catiónicos se utilizan para producir partículas catiónicamente cargadas en la fabricación de especialidades para algunos recubrimientos de papel y aditivos para asfaltos.

Emulsificantes no iónicos: se utilizan para controlar la morfología de las partículas y para mejorar la estabilidad coloidal (en los procesos post-polimerización) contra esfuerzos de corte, congelamiento y adición de electrolitos.

Surfactantes reactivos (“surfmers”): se trata de moléculas con actividad superficial y un grupo vinilo activo, que al reaccionar queda ligado químicamente a la superficie de las partículas.

Estabilizantes poliméricos solubles en agua: tales como el alcohol polivinílico y la hidroxietil celulosa, que se incluyen para mejorar la estabilidad a la adición de electrolitos, esfuerzos de corte y congelación / descongelación del latex.

En presencia de emulsificantes o estabilizantes se evita la coagulación de las partículas porque cada partícula está “rodeada por una capa de moléculas de emulsificante” con carga eléctrica, que produce repulsión electrostática entre las partículas. Otras formas posibles de estabilización son la estérica y la formación de una “hairy layer” (ligada a polímeros / monómeros solubles en agua), etc.

Los *iniciadores* utilizados en las polimerizaciones en emulsión son normalmente solubles en la fase acuosa. En el momento en que se añade el iniciador, éste se descompone y comienza a generar radicales libres a una velocidad que depende de su naturaleza, de la temperatura del sistema y del pH del medio. Debido a que la composición del iniciador suele acidificar el medio, es necesario añadir una sustancia tampón (o buffer). A temperaturas moderadas y altas (>50° C) se utilizan iniciadores disociativos tales como los persulfatos (de sodio, potasio o armonio). En cambio a temperaturas mas bajas (-5 a 20° C) se utilizan iniciadores de tipo redox.

Los iniciadores solubles en fase orgánica, tales como los compuestos azo, se usan para controlar la morfología de las partículas y las reacciones de injerto (“grafting”) dentro de las partículas, y para reducir el monómero residual al final de la polimerización.

En muchos sistemas industriales se añaden agentes de transferencia de cadena (modificadores o reguladores), que permiten controlar el peso molecular de las cadenas poliméricas producidas a lo largo de la reacción.

Los monómeros que son altamente solubles en agua o casi insolubles en agua no se pueden polimerizar por emulsión convencional clásica (en medio acuoso). En el caso de monómeros solubles, la polimerización en solución acuosa puede ocurrir simultáneamente con la polimerización en emulsión. En el caso de monómeros altamente solubles, como la acrilamida, o de monómeros miscibles en agua, como el ácido acrílico, se puede polimerizar en emulsión inversa, utilizando solventes orgánicos como medio de dispersión en presencia de emulsificantes especiales (p.ej., copolímeros en bloque).

En el caso de monómeros casi insolubles, se dificulta el proceso de transferencia de materia desde las gotas a las partículas a través de la fase acuosa, que se requiere en las polimerizaciones en emulsión, y que necesita de una cierta solubilidad en agua del monómero. Por ejemplo, el dodecil metacrilato (solubilidad en agua: 0.065 mmol/L) no se puede polimerizar por emulsión convencional; y el vinil-2-etilhexanoato de solubilidad 0.01% en peso (relativamente cercana a la del estireno: 0.03% en peso) presenta ciertas limitaciones para su polimerización debido a las dificultades de la transferencia de materia del monómero hacia el sitio de reacción. Posibles soluciones a este problema serían: i) procurar incrementar la solubilidad de dichos monómeros en el agua, por adición de alguna especie que forme un complejo de mayor solubilidad (se usan ciclodextrinas para tal efecto); y ii) polimerizar directamente en las gotas de monómero (miniemulsión).

Polimerización en Miniemulsión

En las polimerizaciones en miniemulsión, el tamaño de las gotas de monómero se reduce sustancialmente (50 – 1000 nm) con la utilización de un emulsificante

adecuado, de un equipo de emulsificación eficiente (sonificador) y estabilizando las gotas de monómero resultantes contra la degradación difusional (maduración de Ostwald) mediante el uso de un coestabilizador hidrofóbico (cosurfactante) de bajo peso molecular (p. ej., hexadecano). Así, el surfactante disponible se adsorbe sobre la superficie (incrementada) de las minigotas y no se forman micelas. El sistema resultante es termodinámicamente inestable (o “cinéticamente estable” por un corto período de tiempo: algunas horas o días). Cuando se adiciona iniciador al sistema (soluble en agua ó en fase orgánica), los radicales entran a las gotitas de monómero, que se transforman en partículas de polímero. Nótese que en las polimerizaciones en miniemulsión no coexiste una *fase monómero separada* (como en el caso de las polimerizaciones en emulsión). Si todas las gotas son “nucleadas”, entonces el número final de partículas es igual (o próximo) al número inicial de gotas.

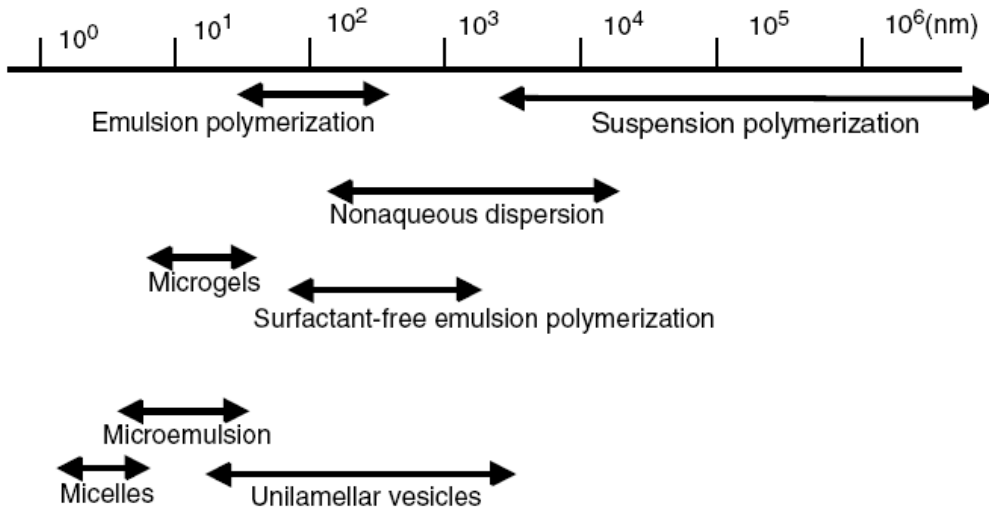
La nucleación directa de las gotas reduce las limitaciones difusionales observadas en las polimerizaciones en emulsión convencionales, y permite la incorporación de compuestos insolubles en agua (monómeros, polímeros preformados, catalizadores, agentes de transferencia catalíticos, materiales inorgánicos) directamente en el sitio de la reacción. Estas polimerizaciones son útiles por ejemplo en la producción de látex de alto contenido de sólidos (y relativamente baja viscosidad), que se logra como consecuencia de la distribución de tamaños de partículas ancha que resulta. También se usan para producir polímeros de bajo peso molecular en medio disperso.

Polimerización en Microemulsión

Las polimerizaciones en *microemulsión* involucran a reacciones llevadas a cabo en microemulsiones del tipo aceite en agua o del tipo agua en aceite. Las microemulsiones son dispersiones *termodinámicamente estables* e isotrópicas. Su estabilidad se debe a su muy baja tensión interfacial, que se logra a través de la adición de emulsificantes apropiados y en alta concentración. La nucleación se produce por la entrada de radicales en las gotitas de la microemulsión, y no existe fase monómero “separada” durante la polimerización.

A través de las polimerizaciones en microemulsión se producen partículas más pequeñas que las obtenidas por emulsión convencional (20-60 nm de diámetro). Se obtiene así un mayor número de partículas de polímero, lo que resulta en un sistema más compartimentalizado (respecto de emulsión convencional). Bajo estas condiciones, la vida media de los radicales propagantes aumenta, obteniéndose pesos moleculares ultra altos.

En la siguiente figura se muestra el rango de tamaños de partícula típicos obtenidos en los principales procesos de polimerización heterogéneos. Se observa claramente que las polimerizaciones en suspensión y en emulsión no permiten cubrir todo el rango de producción de partículas (entre 30 nm y 1 mm).



Tamaños de partícula típicos obtenidos bajo procesos de polimerización heterogéneos. Los distintos procesos de emulsión, sumados a la dispersión y a la suspensión cubren el rango de tamaños completo.

Comparación entre Emulsión y Suspensión

Las polimerizaciones en emulsión difieren de las polimerizaciones en suspensión principalmente en el *tamaño de las partículas* en que se produce la reacción (mucho más pequeño en emulsión), el tipo de *agente de estabilización* empleado (formador de micelas en emulsión), el *iniciador* utilizado (normalmente soluble en agua en emulsión), el *mecanismo fisicoquímico* involucrado y *las características de la reacción* (partículas formadas “in situ”, compartimentalización de radicales libres y transferencia de materia de las especies reactivas entre las fases en emulsión), y las propiedades del producto (mayores pesos moleculares en emulsión). En la siguiente tabla se resumen las principales diferencias entre ambos procesos de polimerización.

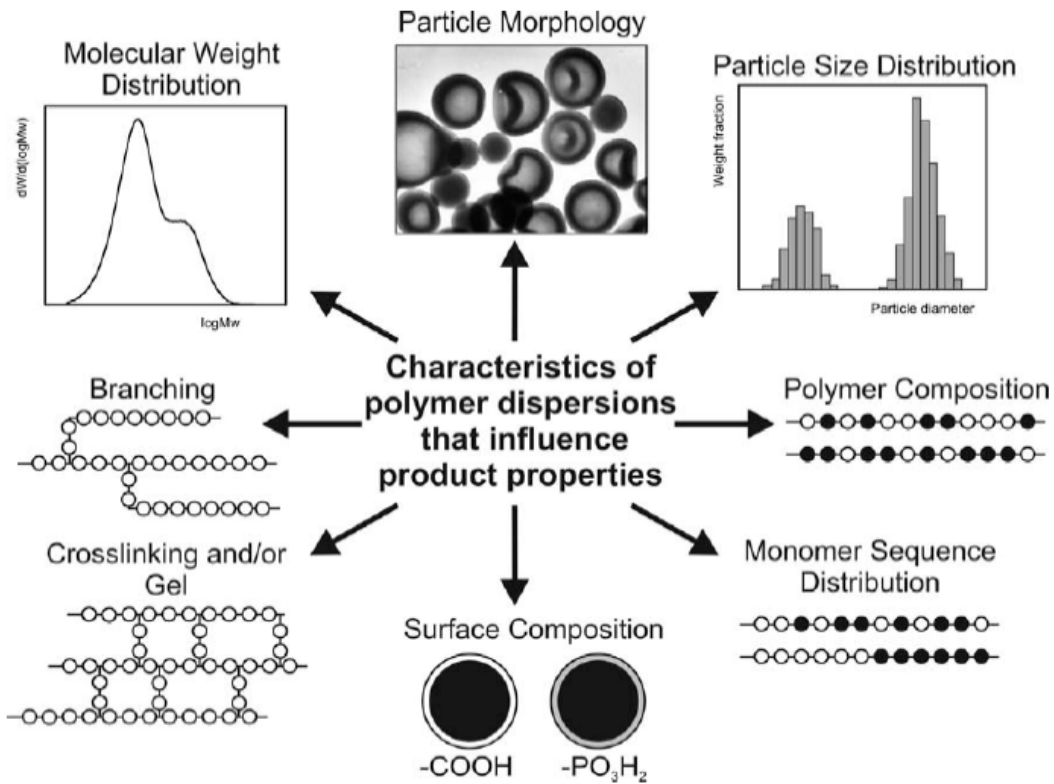
Tabla: Comparación Emulsión vs. Suspensión

	Emulsión	Suspensión
1) Iniciación	En fase acuosa	En fase orgánica
2) Emulsificante	En alta concentración	En pequeñas cantidades
3) Polimerización	En pequeñas partículas de polímero (generadas "in situ")	En grandes gotas de monómero
4) Diámetro de partícula	50-500 nm	50-500 μ
5) Transferencia de masa entre las fases	Hay	No hay
6) Pesos Moleculares	Más altos	Más bajos

Además, en las polimerizaciones en emulsión se pueden producir altos pesos moleculares a elevadas velocidades de polimerización, lo que no es factible en suspensión, ni a través de masa o solución homogéneas (en emulsión es posible aumentar los pesos moleculares sin reducir la velocidad de polimerización). Una desventaja de las polimerizaciones en emulsión es la posible contaminación del polímero con surfactante y otros aditivos.

Características de los sistemas dispersos que influyen sobre las propiedades finales del producto

La siguiente figura muestra las características microestructurales de los polímeros en medio disperso que influyen sobre las propiedades de los materiales poliméricos (en masa, film, látex). Obsérvese que además de la microestructura del polímero (peso molecular, grado de ramificación, composición química, distribución de secuencias), aparecen características propias de los sistemas dispersos (tamaños y morfología de partícula, carga superficial).



Características de las dispersiones que afectan a las propiedades del producto.