

B.23) Proceso de Polimerización en Emulsión

La polimerización en emulsión convencional es un proceso en el cual un monómero (o mezcla de monómeros) disperso en fase acuosa (u otro medio de dispersión) se convierte a través de una polimerización por radicales libres en una dispersión “cinéticamente estable” de partículas de polímero de diámetro menor que un micrón.

La polimerización en emulsión es un proceso ampliamente utilizado para la producción de latex sintéticos, desde su introducción a escala industrial a mediados de los 1930s. Sus principales usos son:

- “*Commodities*”: caucho sintético, PVC, polímeros resistentes al impacto, pinturas al látex, recubrimientos para papel, sellantes, adhesivos, ligantes para telas no tejidas y para alfombras, ceras para pisos, aditivos para materiales de construcción (cemento, concreto, asfaltos).
- *Especialidades*: Reactivos para diagnóstico e inmunoensayos, sistemas de liberación controlada de medicamentos, estándares de calibración.

Los látex producidos pueden *utilizarse como tales* (pinturas, adhesivos, recubrimientos, reactivos de diagnóstico) o ser *coagulados y secados* previo a su uso (cauchos SBR, NBR, PVC).

La polimerización en emulsión es una de las técnicas más utilizadas hoy en día en la producción industrial de materiales poliméricos. Esta técnica surge como resultado de la búsqueda de métodos alternativos para controlar reacciones de polimerización cuyo mecanismo de reacción transcurre por radicales libres. En las polimerizaciones en masa, debido a las bajas conductividad térmica y capacidad calorífica de los polímeros y a la alta viscosidad del medio de reacción, resulta muy difícil controlar la cantidad de calor generado. Este problema se puede superar mediante la polimerización en solución, ya que el uso de un disolvente reduce la cantidad de monómero por unidad de volumen, limitando la velocidad de polimerización y el calor generado. Sin embargo, la eliminación del disolvente del producto final y su posterior recuperación resulta complicada. A esto hay que añadir los problemas medioambientales y de salud relacionados con el empleo de disolventes orgánicos. La polimerización en suspensión conduce a una disipación de calor y pureza del producto adecuados, pero presenta el inconveniente que la velocidad de polimerización y el peso molecular del polímero formado pueden resultar inversamente proporcionales. En la polimerización en emulsión se consiguen simultáneamente altas velocidades de polimerización y altos pesos moleculares, así como una buena disipación del calor. Las ventajas que presenta esta técnica sobre el resto de los métodos de polimerización son:

- a) por la *compartimentalización* de la polimerización permite un aumento simultáneo de la velocidad de reacción y del peso molecular del polímero, pudiéndose controlar de forma independiente ambas magnitudes;
- b) al tratarse de dispersiones acuosas no existen mayores problemas de aumento de viscosidad, y de disipación del calor producido durante la reacción y de control de temperatura, lo que permite trabajar a altas conversiones;
- c) se utiliza agua como medio de dispersión, lo que permite estar más de acuerdo con las regulaciones medioambientales que son cada vez más restrictivas en materia de aditivos y disolventes orgánicos (debido a los problemas ecológicos y de salud que presentan); se reducen los costos de los disolventes y sus problemas de seguridad;
- d) los productos finales de este tipo de polimerizaciones (látex sintéticos) pueden emplearse directamente en aplicaciones tales como recubrimientos, pinturas, adhesivos, etc.

En general, los látex acuosos han encontrado una aceptación creciente, y se los prefiere frente a los polímeros basados en solventes orgánicos, por sus características amigables con el medio ambiente (“eco-friendly”). Con látex acuosos es posible reducir la concentración de productos orgánicos volátiles (VOCs: “volatile organic compounds”).

Por el contrario, las principales desventajas de esta técnica son:

- i) el sistema contiene normalmente un número elevado de aditivos (emulsificante, restos de iniciador) que pueden afectar a la calidad del producto final y que son de difícil eliminación;
- ii) cuando el látex no es usado como tal e interesa el polímero en masa (cauchos, PVC), es necesario separar el polímero de la fase acuosa, lo que eleva el costo del proceso (coagulación, secado, etc.)
- iii) los procesos y mecanismos fisicoquímicos involucrados son extremadamente complejos y por ello en muchos casos resultan difíciles de comprender y controlar.

Las polimerizaciones en emulsión se suelen utilizar para la copolimerización de monómeros tales como acetato de vinilo, etileno, estireno, acrilonitrilo, acrilatos y metacrilatos, dienos conjugados (butadieno, isopreno). Se suelen producir también partículas con morfología “core-shell”, que son útiles en la producción de recubrimientos, materiales de impresión y fotográficos, y materiales resistentes al alto impacto (con un “core blando” de caucho y un “shell duro” de un plástico de ingeniería).

Teorías de Polimerización en Emulsión

Nucleación heterogénea o micelar

Los primeros intentos de realización de polimerizaciones en emulsión se llevaron a cabo durante la Primera Guerra Mundial con el fin de proporcionar un producto que pudiera sustituir al caucho natural. Sin embargo, su uso comercial comenzó en Estados Unidos durante el período de la Segunda Guerra Mundial con la producción de copolímeros de estireno-butadieno, que fueron desarrollados bajo la supervisión de la oficina americana del programa de reserva de caucho.

Las primeras contribuciones científicas que trataron de explicar los mecanismos involucrados en una polimerización en emulsión supusieron que las partículas de polímero se formaban a partir de la polimerización de las gotas de monómero dispersadas en el medio acuoso. Sin embargo, esta hipótesis cayó cuando se observó que el tamaño de las partículas de polímero era mucho más pequeño que el correspondiente a las gotas de monómero.

En el libro de Blackley¹ se puede encontrar una excelente revisión de las primeras contribuciones realizadas en el campo de las polimerizaciones en emulsión.

La primera teoría que describió el mecanismo fisicoquímico de las polimerizaciones en emulsión fue desarrollada por Harkins^{2,3}. La misma explicó consistentemente las observaciones experimentales obtenidas en las primeras polimerizaciones y durante muchos años ha servido como base para entender los mecanismos involucrados en estas polimerizaciones.

De acuerdo con la teoría de Harkins el proceso de una polimerización discontinua en emulsión (entre 0 y 100% de conversión) puede ser dividido en tres Intervalos (etapas o estados). El Intervalo 1 comprende el proceso de nucleación de las partículas y termina cuando desaparecen todas las micelas del medio de reacción. En los Intervalos 2 y 3, el número de partículas permanece constante. Durante el Intervalo 2 la polimerización tiene lugar en presencia de gotas de monómero. Las gotas de monómero se consumen completamente al final del Intervalo 2 y el monómero presente en las partículas es polimerizado durante el Intervalo 3. En la Tabla 1 se indican las principales características de cada Intervalo.

¹ - D.C. Blackley. "Emulsión Polymerization". Applied Science, Londres, 1975

² - W.D. Harkins. J. Chem. Phys., 14, 47 (1946)

³ - W.D. harkins. J. Am. Chem. Soc., 69, 1428 (1947)

Tabla 1. Principales Características de los 3 Intervalos de la Polimerización en Emulsión

Intervalo (Etapa)	Conversión x (%)	Micelas	gotas	N_p	d_p	Comentarios
1	0 - 10	si	si	crece	aumenta	Período nucleación $[M]_p \cong cte$
2	10 - 40	no	si	cte.	aumenta	$[M]_p \cong cte$
3	40 - 100	no	no	cte.	cae poco	$[M]_p$ disminuye

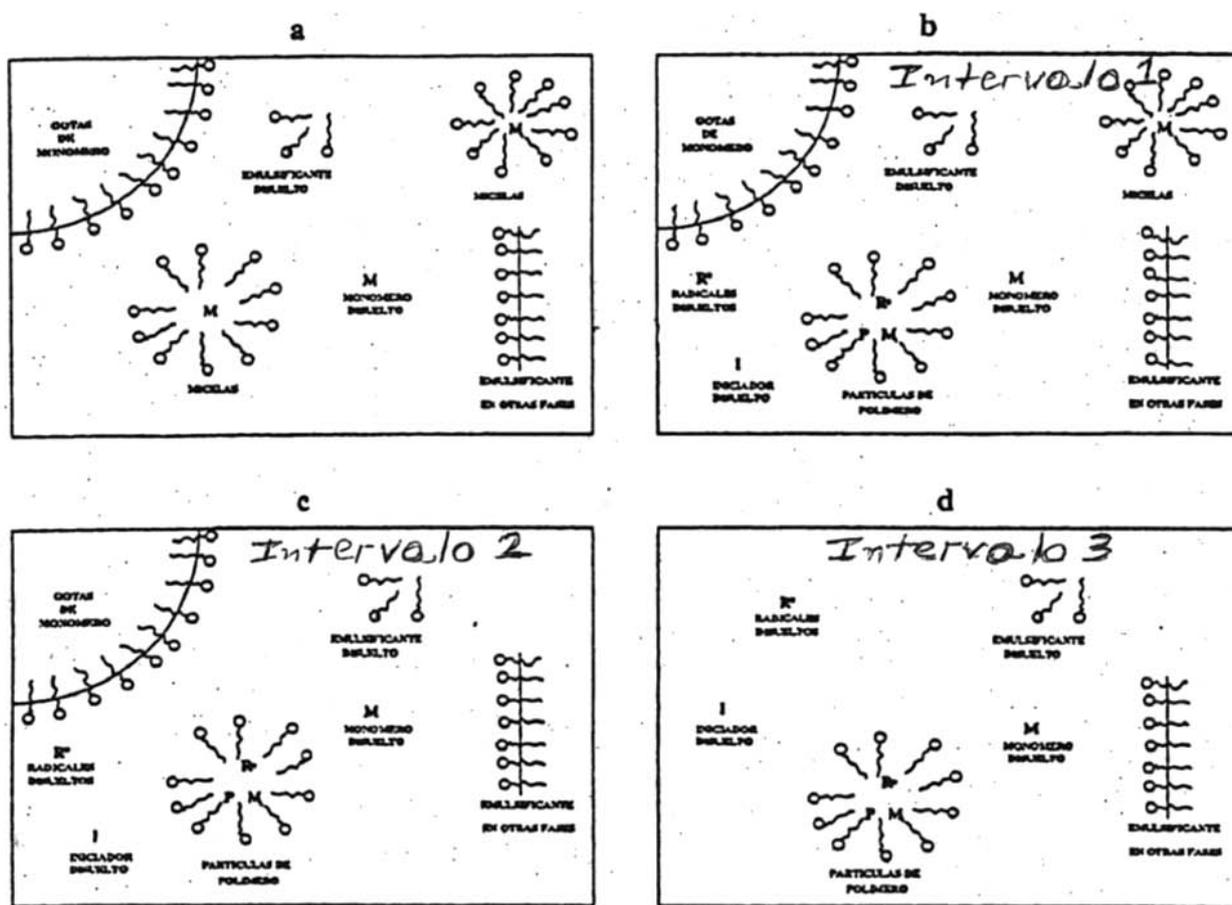


Figura 1: Evolución de una polimerización discontinua en emulsión hasta conversión total.

En la Figura 1 se muestra esquemáticamente la evolución del sistema desde antes del comienzo de la polimerización (Fig 1 a) hasta la conversión total del monómero (Fig. 1 d, Intervalo 3, 2 fases: acuosa y partículas de polímero), pasando por el intervalo 1 de nucleación micelar (Fig. 1 b, $[E] > CMC$) y continuando con el Intervalo 2 (Fig. 1 c). En consecuencia, el Intervalo 1 corresponde a la nucleación de las partículas y los Intervalos 2 y 3 al crecimiento de las mismas.

La Figura 1a describe el sistema antes de agregar el iniciador. En el momento en el que se añade el iniciador (normalmente disuelto en agua), éste se descompone en la fase acuosa y comienza a generar radicales libres que luego entran en las micelas (donde encuentran monómero disuelto) para formar las partículas de polímero (Etapa de Nucleación Micelar o Intervalo 1). El sistema en este estado de la reacción se representa en la Figura 1b. En el Intervalo 1 coexisten cuatro fases: *Fase Acuosa*; *Micelas* ($10^{19} - 10^{21}$ por dm^3 , de diámetro 5 – 10 nm); *Gotas de Monómero* ($10^{12} - 10^{14}$ por dm^3 , de diámetro 1000 – 10000 nm); y *Partículas de Polímero* ($10^{16} - 10^{18}$ por dm^3 , de diámetro 50-200 nm).

El principal sitio para la formación de polímero son las partículas de polímero hinchadas con Monómero. Las gotas de monómero actúan como reservorios desde donde difunden las moléculas de monómero hacia las partículas a través de la Fase acuosa. Dado que el *área total de las gotas de monómero es mucho menor que el de las micelas y el de las partículas*, sólo una pequeña fracción de radicales entra a las gotas de monómero y por lo tanto se forma muy poco o nada de polímero en este último sitio.

Durante el Intervalo 1 parte de las micelas dan origen a las partículas y otra parte se *“desintegra”* para proporcionar el emulsificante necesario para la estabilización de las partículas en crecimiento. En general sólo una pequeña fracción de las micelas se utiliza en la formación de partículas. Durante el intervalo 1 la velocidad de reacción, R_p , aumenta porque el número de partículas, N_p , crece. Al final del mismo se consumen todas las micelas y se detiene la generación de partículas.

Las partículas poliméricas crecen y el monómero se difunde desde las gotas a la partículas a una velocidad tal que la relación polímero/monómero permanece casi constante. Esta concentración de monómero está determinada por la termodinámica del sistema mediante los siguientes equilibrios:



Las condiciones del sistema son tales que, habitualmente, la polimerización no está controlada por difusión, es decir, que el transporte de monómero desde las gotas a las partículas es más rápido que la velocidad de consumo por reacción, estableciéndose un equilibrio que mantiene la concentración del monómero en las partículas constante. Las partículas de polímero también deben ser estabilizadas por lo que el emulsificante se repartirá en sistema de acuerdo al equilibrio termodinámico entre las partículas, las micelas, las gotas, la fase acuosa (fracción soluble) y otras eventuales interfases.

A medida que avanza la reacción, aumenta el número de partículas en el sistema (por entrada de radicales en micelas) y su tamaño crece debido a la formación de polímero y llegada de nuevo monómero. Por tanto, necesitan mayor cantidad de emulsificante para estabilizarse. Este se obtiene destruyendo micelas. El número de micelas decrece debido:

- i) entrada de radicales en ellas, transformándolas en partículas, al polimerizar monómero en su interior.
- ii) destrucción para liberar emulsificante que se emplea para estabilizar las partículas de polímero.

Un vez que todas las micelas desaparecen se termina la Etapa de Nucleación y las partículas formadas crecen hasta que desaparecen las Gotas de monómero (Intervalo 2). La Figura 1c muestra las especies presentes en el reactor en esta etapa de la reacción.

Durante el Intervalo 2 las partículas crecen en tamaño. Las mismas permanecen saturadas con monómero mientras exista la Fase Monómero (separada) y $[M]_p \cong \text{cte}$. Al final del Intervalo 2 la Fase Monómero desaparece.

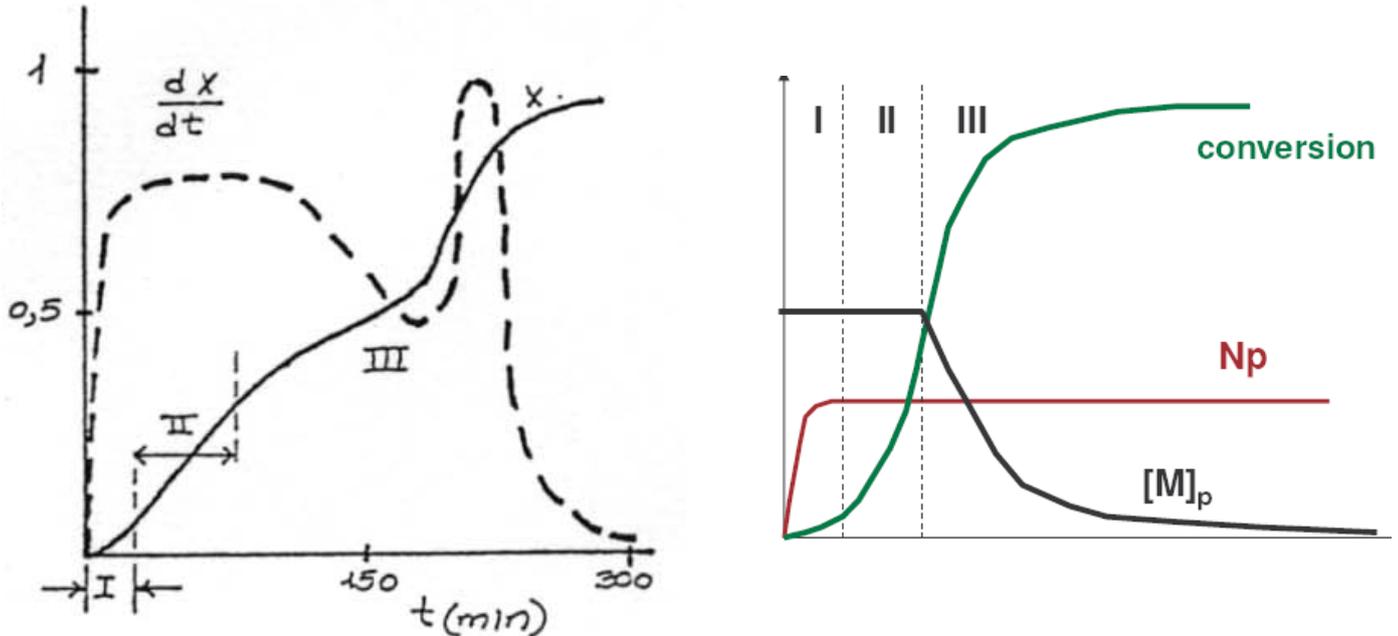
La reacción avanza hasta que llega un momento en el que se consume el monómero que existe en las gotas. A partir de aquí, el monómero se reparte entre las partículas y el agua.

La reacción continúa hasta que finalmente se consume todo el monómero de las partículas y de la fase acuosa (Intervalo 3). El sistema es representado por la Figura 1d.

En el Intervalo 3 la concentración de monómero en las partículas, $[M]_p$, disminuye. La velocidad de polimerización puede aumentar, permanecer constante o disminuir dependiendo de la competencia entre el efecto gel y la disminución de $[M]_p$.

En la siguiente figura se muestra la evolución de la conversión y de la velocidad de reacción en una polimerización en emulsión. En el Intervalo 1, la R_p crece hasta un máximo, cuando finaliza el período de nucleación. A partir de ese

instante (comienzo del Intervalo 2) N_p es constante. Se muestra también una reducción de R_p a partir del comienzo del Intervalo 3, y luego se observa un aumento de R_p por efecto gel. (No se muestra período de inducción, aunque en la práctica suele existir, debido a la presencia de O_2 .)



Evolución de la Conversión, de la Velocidad de Reacción, del Número de Partículas y de la Concentración de Monómero en las Partículas en una Polimerización en Emulsión Típica (I, II y III indican las Etapas o Intervalos del Mecanismo de Harkins).

La nucleación de las partículas en las polimerizaciones en emulsión es un proceso complejo, que aún no es bien comprendido. Por tal motivo, es de práctica común el uso de *polimerizaciones sembradas* (o presembradas). En ellas, la receta de polimerización incluye partículas producidas en una polimerización previa. En tal caso, la polimerización comienza en el Intervalo 2. De esa manera se logra mejorar la reproducibilidad de los sistemas de polimerización en emulsión, resultando partículas finales indistinguibles de las producidas en un sistema “ab initio”, donde la nucleación está presente.

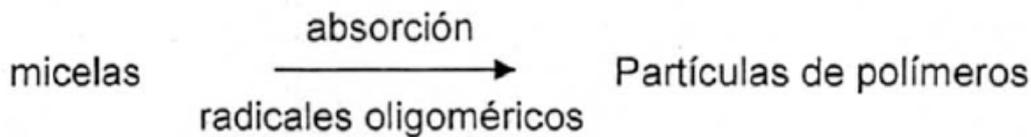
Si bien la nucleación heterogénea ha permitido explicar la polimerización de muchos sistemas de interés industrial, en la práctica:

- i) se ha observado la formación de partículas en ausencia de micelas (con una concentración de emulsificante $< CMC$);
- ii) se pueden producir partículas “estables”, aún en ausencia de emulsificante.

Otros mecanismos propuestos para la nucleación de partículas

Cuando se añade el iniciador (disuelto en fase acuosa), este se descompone y genera radicales. Ellos pueden reaccionar con el monómero disuelto en fase acuosa o ser absorbidos por las gotas o por las micelas. (Los radicales del iniciador son sustancias iónicas muy solubles en H_2O y por lo tanto rara vez se absorberán directamente en fase orgánica). Por tanto, antes de absorberse reaccionarán con monómero hasta formar un oligómero soluble en fase orgánica.

- Teoría clásica de Nucleación Micelar ó Heterogénea:



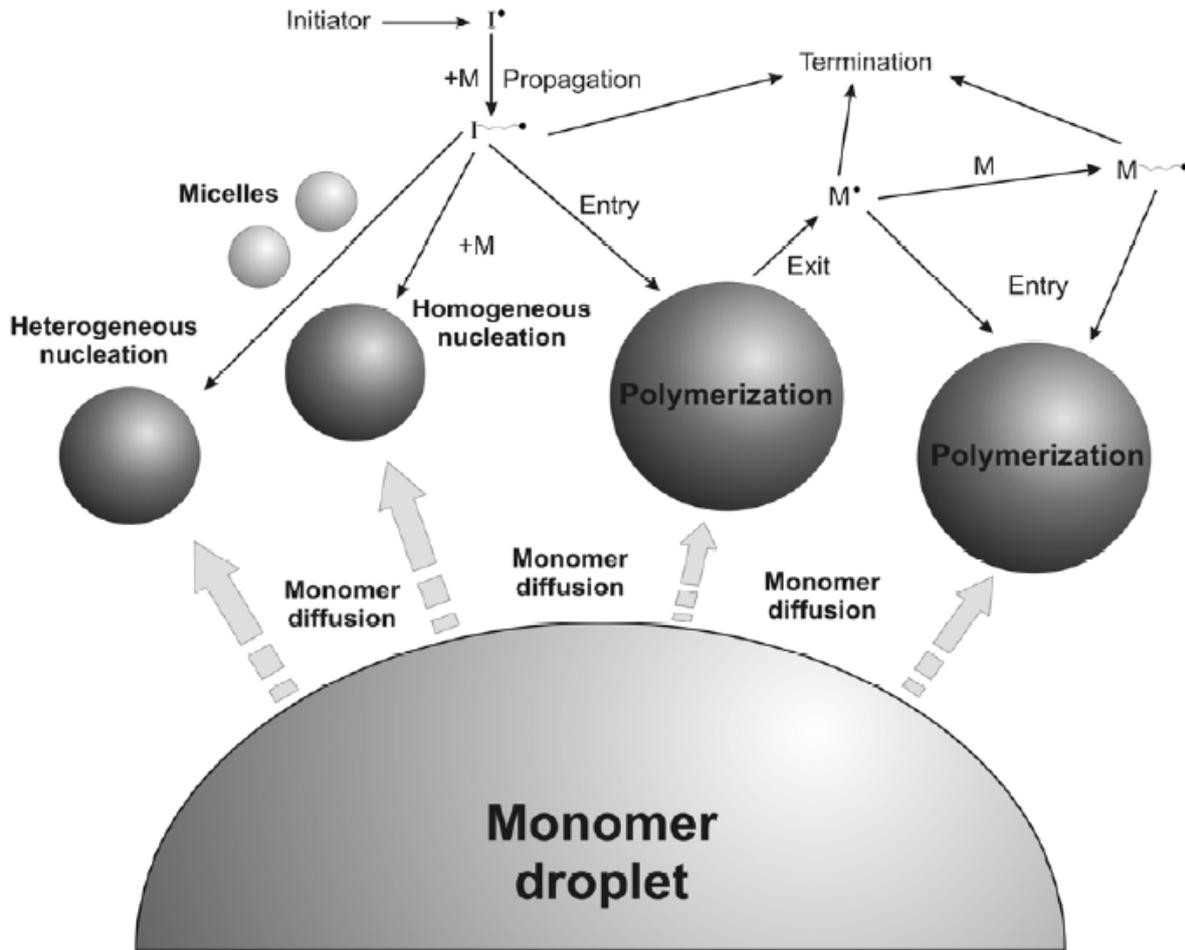
sólo es aplicable a monómeros muy poco solubles en H_2O , no siendo posible la polimerización sin emulsificantes.

- Nucleación Homogénea:

Los radicales generados en fase acuosa reaccionan con el monómero disuelto formando radicales oligoméricos solubles que crecen hasta un tamaño crítico en el que se hacen insolubles y precipitan; forman partículas que se estabilizan por adsorción de emulsificante. Las partículas se hinchan con monómero y pueden crecer por propagación o coagulación con otras. La nucleación homogénea es capaz de explicar la polimerización de monómeros relativamente solubles.

La teoría de nucleación homogénea es conocida como teoría HUFT (Hansen-Ugelstad-Fitch-Tsai). En ella, las partículas se forman en la fase acuosa por precipitación de radicales oligoméricos que han alcanzado una longitud crítica (por debajo de dicha longitud no se producen partículas). De acuerdo a este criterio, la precipitación de las partículas ocurre por un efecto termodinámico.

En la siguiente figura, se muestran en forma esquemática los mecanismos de nucleación micelar y homogénea de las partículas y las principales reacciones que tienen lugar en la fase acuosa. Se indica además el fenómeno de partición de monómero entre las fases que posibilita su transferencia de materia hacia el principal sitio de reacción.

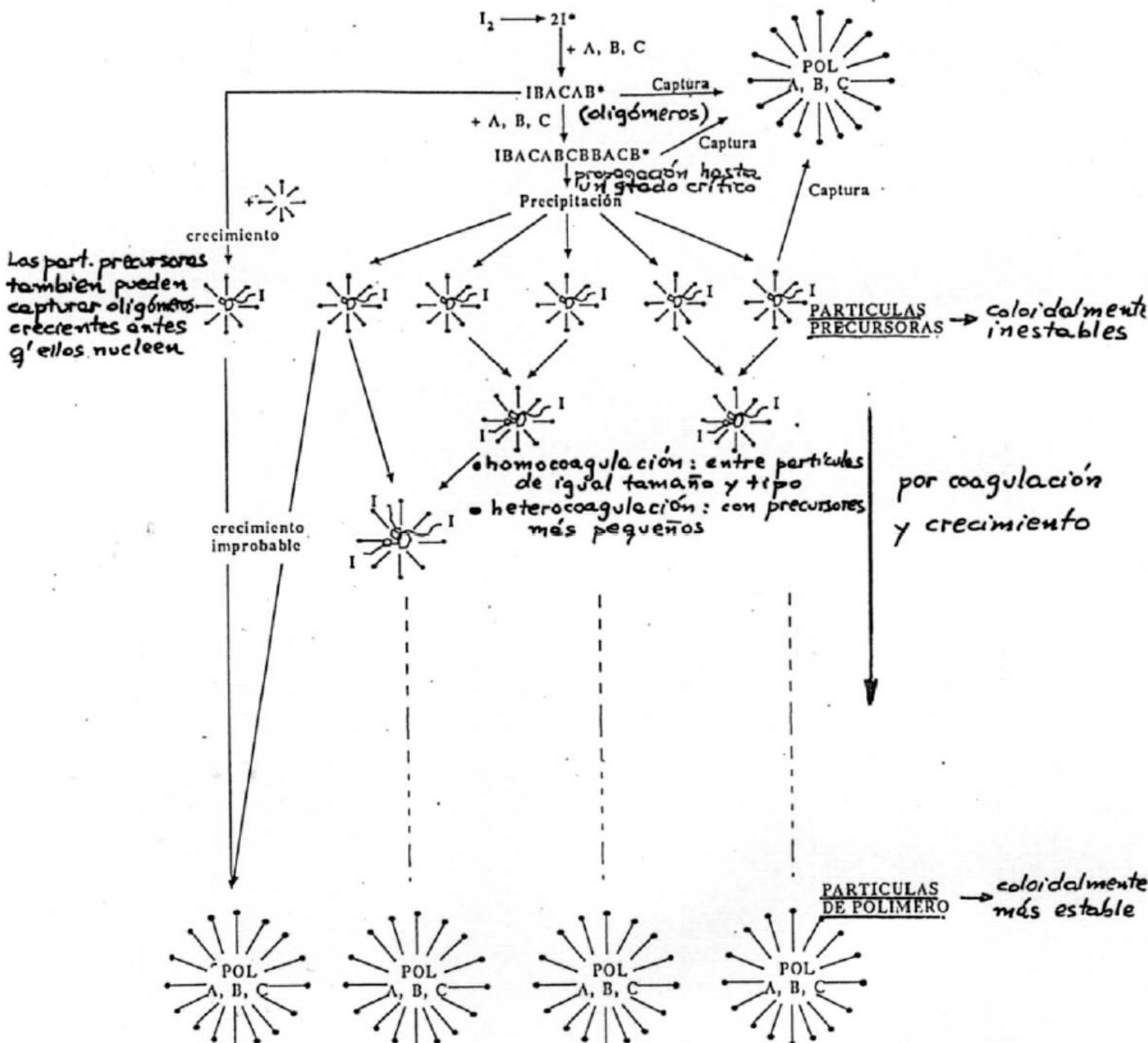


Mecanismos Involucrados en las Polimerizaciones en Emulsión (nucleaciones heterogénea y homogénea, reacciones en la fase acuosa, absorción y desorción de radicales, y transferencia del monómero entre las fases.

- **Nucleación Coagulativa:**

La nucleación ocurre en dos pasos sucesivos: En el primero se forman las partículas precursoras (por entrada de radicales en las micelas o por precipitación de oligorradicales), en el segundo las partículas precursoras crecen principalmente por coagulación entre ellas (y sólo algunas por propagación), hasta alcanzar un tamaño que les proporcione estabilidad y se conviertan en verdaderas partículas de polímero.

Esta teoría es debida a Feeney y col. (1984) y según la propuesta original las partículas precursoras (coloidalmente inestables), se formaban de acuerdo al mecanismo de crecimiento de radicales oligoméricos en fase acuosa y posterior precipitación, que fueron previamente descriptos.



Nucleación Coagulativa (formación de partículas precursoras y de partículas de polímero).

En general, la cinética de formación de partículas es la parte menos conocida de las polimerizaciones en emulsión. (El modelo coagulativo es el que mejor predice la distribución de tamaños observada al comienzo del Intervalo 2).

En general, la determinación del mecanismo de nucleación en un dado sistema de polimerización es muy difícil y no se conoce un mecanismo general capaz de describir todos los aspectos de un dado sistema de polimerización. En realidad, el mecanismo de nucleación depende de las características del sistema, que incluye tipo de monómero e iniciador, temperatura, importancia de la cinética en fase acuosa (solubilidad de monómero e iniciador y constante de propagación), presencia de emulsificante (y tipo), etc.

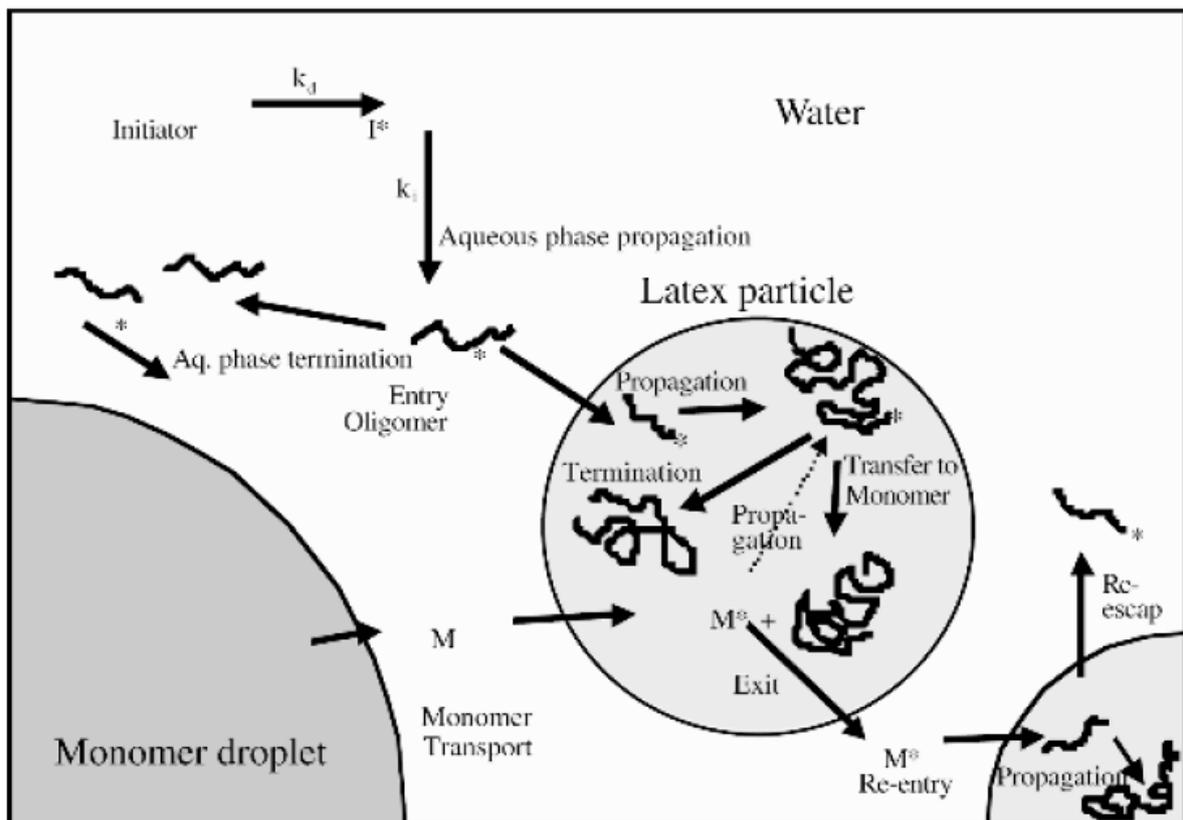
Reacciones básicas de las polimerizaciones en emulsión en fase acuosa y en las partículas de polímero

En la siguiente figura se muestra esquemáticamente las principales reacciones que tienen lugar durante una polimerización en emulsión:

- En fase acuosa ocurren la descomposición del iniciador (e iniciación), la propagación, la terminación (formación de oligómeros), las reacciones con impurezas.
- En las partículas de polímero se produce la propagación, la terminación, las transferencias, las reacciones con dobles enlaces (internos y terminales), las reacciones con impurezas, etc.

Se indica también la transferencia de materia entre las fases del monómero y de las especies radicalarias:

- Absorción o entrada de radicales oligoméricos en las partículas.
- Desorción o salida de radicales cortos y relativamente solubles (producidos por transferencia al monómero o por transferencia al CTA) desde las partículas.
- Re-entrada de radicales a las partículas.
- Re-desorción de radicales desde las partículas.



Fisicoquímica de las Polimerizaciones en Emulsión (reacciones en cada fase y transferencia de especies entre las fases).