

El proceso de polimerización por suspensión inversa del ácido acrílico y acrilamida

Polymerisation by acrylamide and acrylic acid inverse suspension

Sergio Alejandro Lloreda Blanco¹

RESUMEN

Este trabajo describe el proceso de polimerización por suspensión inversa de los monómeros acrilamida y ácido acrílico para la formación de homopolímeros o copolímeros. Se describen las ventajas de este tipo de polimerización y por qué es importante su estudio. Se recalca la importancia de este tipo de monómeros para la obtención de materiales que presentan gran afinidad por el agua como los superabsorbentes y los dispositivos de liberación controlada; se presentan aspectos importantes como el tipo de iniciación, la composición de la fase de monómeros y composición de la fase continua, describiendo parámetros que ofrecen una base importante para la formulación del sistema que conllevan a la obtención exitosa de los materiales deseados.

En la parte final, por medio de datos hallados en la literatura, se describe la dependencia de algunas de las características más relevantes de los materiales sintetizados, como la distribución y tamaño de partícula, cinética de polimerización, conversión, y la capacidad de absorción de agua con respecto a parámetros modificables del sistema. Lo anterior es importante ya que así se puede modificar el producto confiriéndole propiedades adecuadas para su utilización.

PALABRAS CLAVE: polimerización por suspensión inversa, acrilamida, ácido acrílico, polimerización, cinética de síntesis del hidrogel.

ABSTRACT

This work describes polymerisation by inverse suspension of acrylamide monomers and acrylic acid for forming homopolymers or copolymers. This type of polymerisation's advantages are described and reasons given for why it should be studied. The article stresses the importance of these types of monomer for obtaining materials presenting great affinity for water, such as super-absorbents and controlled liberation mechanisms. Important aspects are presented such as type of initiation, monomer composition and continuous phase composition; parameters are described offering an important basis for formulating a system leading to successfully obtaining the desired materials. The final part (relying on data found in the literature) describes dependence on some of the synthesised materials' most relevant characteristics such as particle distribution and size, polymerisation kinetics, conversion and water absorption capacity respecting the system's modifiable parameters. The foregoing is important since the product can be modified, bestowing properties on it which are suitable for its use.

KEY WORDS: inverse suspension polymerisation, acrylamide, acrylic acid, polymerisation, hydrogel synthesis kinetics.

Recibido: Septiembre 6 de 2004

Aceptado: Enero 27 de 2005

Introducción

Los procesos de polimerización en sistemas heterogéneos son considerados de interés debido a las ventajas que ofrecen sobre las polimerizaciones homogéneas de masa y solución [1]. El proceso de polimerización por suspensión inversa permite la obtención de polímeros hidrosolubles mediante la reacción de una solución monomérica acuosa dispersada, con ayuda de agitación, en un medio orgánico, en donde se forman gotas que se comportan como microreactores batch [2]. El proceso

recibe el nombre de suspensión inversa para diferenciarlo de la técnica tradicional, en donde los monómeros utilizados no son hidrosolubles y el agua se utiliza como medio continuo. Uno de los objetivos principales de las polimerizaciones por suspensión es la formación de una dispersión uniforme de gotas de monómero dentro de la fase continua, previniendo su coalescencia durante el proceso de polimerización; para esto se utilizan sustancias como coloides protectores, estabilizantes o agentes de suspensión que ayudan a que las gotas se mantengan aisladas [3]. Al finalizar el proceso de polimerización se

¹ Ingeniero Químico, Magíster en Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Ingeniero de proceso, Ecopetrol S.A., salloredeb@unal.edu.co

obtienen partículas sólidas de forma esférica, esta forma se obtiene en las primeras etapas del proceso cuando las dos fases inmiscibles son agitadas. Es importante hacer una distinción entre la polimerización por suspensión y emulsión, ya que se tiende a confundir los dos procesos. Entre las principales diferencias se encuentran:

- Para las emulsiones se eligen los iniciadores solubles en la fase continua mientras que en las suspensiones se utilizan los solubles en la fase dispersa.
- En la suspensión, con el fin de que se formen partículas aisladas, se prefiere el uso de monómeros que sean prácticamente insolubles en la fase continua, mientras que en las emulsiones se utilizan monómeros algo solubles en esta ya que allí se da inicio a la polimerización, por lo que la fase dispersa actúa como reserva de monómero.
- El producto final en las polimerizaciones por emulsión es un látex más o menos estable, esto es, una dispersión de polímero en el medio continuo, diferente a lo que sucede con las suspensiones, en donde el polímero se separa por sedimentación o flotación cuando se detiene la agitación.
- En las emulsiones se obtienen partículas de tamaño comprendido por lo general entre 0.05 a 5 μm , mientras el tamaño obtenido con las suspensiones se encuentra entre 10 y 1000 μm y a veces alcanza los 5 mm.

En los últimos años se ha renovado el interés por la síntesis de los polímeros solubles en agua debido a que son productos que ayudan a controlar los problemas ambientales; uno de los más importantes es la poli(acrilamida) gracias a sus diversas aplicaciones en la industria del papel, procesamiento de minerales, tratamiento de agua, etc [4]. La acrilamida copolimerizada con el ácido acrílico se utiliza como superabsorbente, por su gran retención de agua dentro de su estructura, presentando diversos usos en medicina [5] y agricultura [6]. Industrialmente la síntesis de superabsorbentes se prefiere por los métodos tradicionales de masa y solución debido a su extensivo estudio, y la obtención del polímero en forma de polvo se realiza por procesos de trituración y molienda. En dicho proceso las conversiones alcanzadas no son altas y existe pérdida de material debido a las manipulaciones a las cuales se somete. La nueva tendencia es su obtención por el proceso de suspensión inversa, en la cual se puede presentar una mayor conversión del monómero [7] y obtener polímero con un tamaño deseado por lo que se evitan etapas posteriores de transformación.

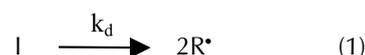
El objetivo de este trabajo es hacer una revisión del estado del arte referente a la polimerización por suspensión inversa, ya que este es un tema no tan estudiado como los procesos tradicionales homogéneos o heterogéneos de polimerización, y tiene gran importancia en los proce-

sos de manufactura de polímeros solubles en agua. Este se centra en los monómeros acrilamida y ácido acrílico debido a que son los más estudiados. Se muestran aspectos fundamentales tratados por diversos investigadores como composición de fases, tamaño de partículas y otros parámetros considerados de gran importancia en el sistema.

Estudio de la polimerización por suspensión inversa

Tipo de iniciación

Ya que cinéticamente este sistema se comporta como el de polimerización por masa o solución, diversos investigadores han empleado los iniciadores utilizados para polimerizar ácido acrílico y acrilamida por estos métodos [10][12][17][21]. Se usan iniciadores completamente solubles en la fase de monómeros; el más frecuente es el persulfato de potasio, un iniciador de descomposición térmica. Este es un iniciador que forma radicales libres a partir de la molécula inicial por descomposición homolítica de los enlaces covalentes debido a la absorción de energía, en este caso de calor [8]. Esta descomposición puede representarse mediante la expresión (1) [9] donde I es la molécula de iniciador y R^{\bullet} es el radical primario, k_d hace referencia a la constante de descomposición del iniciador.



La velocidad de producción de radicales primarios (r_r) de acuerdo con el modelo presentado en (1) se muestra en la expresión (2), donde f hace referencia al factor de eficiencia.

$$r_r = 2fk_d[I] \quad (2)$$

Otro tipo de iniciación muy empleado es el de formación de radicales mediante un par redox. Por lo general uno de los componentes contiene un electrón no apareado; durante la iniciación este electrón es transferido al otro compuesto (llamado el aceptor) presentándose una disociación de enlaces. Un par redox utilizado frecuentemente es el conformado por el metabisulfito de sodio y bromato de potasio, cuya reacción se puede representar por la expresión (3) [10], en donde la especie X^{\bullet} hace referencia al radical libre que intervendrá en la iniciación de la polimerización.



Fase monomérica

La fase de monómeros debe ser lo suficientemente insoluble en la continua para formar la dispersión. Por su naturaleza química el ácido acrílico presenta una solubilidad alta en la mayoría de los disolventes orgánicos normal-

mente utilizados. En los trabajos revisados sobre polimerización por suspensión inversa en los cuales se involucra el ácido acrílico, este se neutraliza mediante reacción con hidróxido de sodio, potasio o amonio, obteniéndose su sal correspondiente [22][23]; se espera que así presente solubilidades más bajas en los medios orgánicos, pudiéndose garantizar la polimerización por suspensión.

La polimerización en cada gota dispersa se considera igual a la del proceso en masa o solución, por lo cual se esperaría que se presente la cinética de reacción de un monómero polimerizado por la descomposición térmica de un iniciador de radicales libres mostrada en la expresión (4).

$$R_p = k_p [M](2f k_d [I]/k_t)^{0.5} \quad (4)$$

En un estudio realizado por Liu & Brooks [11] en el cual se polimeriza ácido acrílico neutralizado con hidróxido de amonio en relación molar 1:1 (grado de neutralización, $\alpha=1$), iniciado con par redox consistente de metabisulfito de sodio (reductor) y bromato de potasio (oxidante), se encontró que la velocidad inicial de polimerización sigue la expresión (5), donde R_{po} es la velocidad inicial de polimerización; $[AA]_o$, $[Na_2S_2O_5]_o$, $[KBrO_3]_o$, $[S]_o$ son las concentraciones iniciales de monómero, reductor, oxidante y tensoactivo respectivamente.

$$R_{po} \propto [AA]_o^{2.01} [Na_2S_2O_5]_o^{0.70} [KBrO_3]_o^{0.76} [S]_o^{-0.47} \quad (5)$$

Según los autores los ordenes de reacción que presenta la polimerización se deben a que al descomponerse el iniciador se presenta el efecto de jaula (*cage effect*), mecanismo diferente al de polimerización por radicales libres por descomposición o par redox mostrados en (1) y (3). Como se espera que el sistema siga una velocidad de reacción similar a la que se presenta en la solución, se realizó esta polimerización bajo las mismas condiciones utilizadas en la suspensión inversa, retirando la fase orgánica y midiendo la conversión inicial del polímero. La velocidad de polimerización presenta la forma mostrada en la expresión 6.

$$R_{po} \propto [AA]_o^{1.94} [Na_2S_2O_5]_o^{0.51} [KBrO_3]_o^{0.74} [S]_o^{0.00} \quad (6)$$

Como se puede apreciar en (6) el mecanismo en solución es muy parecido al que se presenta en la suspensión y difiere básicamente por no ser dependiente de la concentración de tensoactivo cuando se encuentra presente en cantidades mayores al 1.71% en peso.

Las copolimerizaciones por esta técnica son habituales y se realizan mezclando monómeros similares o agregando agentes entrecruzantes [24]. Debido a que los dos monómeros son bastante utilizados en la producción de hidrogeles el uso del entrecruzante es común para este sistema; este tipo de moléculas permiten obtener un polímero que al contacto con el agua se hincha y no se

disuelve gracias a la estructura de red que resulta de la polimerización. [25]

Comúnmente la preparación de la fase de monómeros para el sistema acrilamida – ácido acrílico se efectúa de la forma en que la realizaron Kiatkamjornwong & Phunchareon [12], como se describe a continuación: "Una cantidad predeterminada de disolución acuosa de hidróxido de potasio se agregó cuidadosamente al ácido acrílico llevando a cabo una reacción controlada térmicamente para que no se calentara por encima de 40°C, con el fin de obtener la sal del ácido acrílico 100% neutralizada. Cantidades medidas de acrilamida fueron disueltas en la disolución monomérica anteriormente preparada en relaciones molares distintas, manteniendo constante la cantidad de agente entrecruzante (*N,N'*-metileno-bisacrilamida). Una cantidad especificada de iniciador térmico $[(NH_4)_2S_2O_8]$ se disolvió en 2 cm³ de agua destilada donde después se adicionó a la disolución de monómeros con ayuda de agitación para obtener una mezcla homogénea".

Después de que se tiene la mezcla acuosa de monómeros e iniciador completamente homogénea, se agrega al medio de polimerización, goteándose para que no se vayan a presentar aglomeraciones en el sistema [13]. Este medio de polimerización contiene la fase continua, que se encuentra por lo general a la temperatura de reacción.

Fase continua

Con el fin de formar la dispersión inicial y debido a se trabaja con monómeros solubles en agua se selecciona como fase continua un disolvente orgánico que tenga solubilidad muy baja en esta, por eso se prefiere el uso de hidrocarburos aromáticos o alifáticos [10][13]; los más utilizados son el n-heptano y el tolueno los cuales presentan solubilidades a 15°C de 0.005 y 0.05 partes por 100 de agua [14] respectivamente. En algunos trabajos también se utilizan n-hexano, ciclohexano y una mezcla isoparafínica llamada Isopar M, que al ser más viscosa que los otros disolventes se puede esperar que brinde una mejor estabilización del sistema.

Durante la polimerización las gotas de monómero tienden a formar una dispersión estable hasta que la reacción llega a una etapa donde se vuelven pegajosas (debido a la existencia de polímero dentro de ellas) y forman agregados. Esta dispersión de partículas parcialmente polimerizadas debe mantenerse durante el período de reacción, y para esto se agrega un estabilizante de suspensión que previene la coalescencia y la aglomeración. El estabilizante más utilizado es del tipo tensoactivo, que debido a su estructura puede darle cierto tipo de estabilización a la gota. En la figura 1 se representa su estructura.

El tensoactivo es comúnmente utilizado en los procesos de polimerización por emulsión; [3] debido a su afinidad

química se espera que la parte hidrófoba de esta molécula tienda a localizarse en la fase continua al ponerse en contacto con una dispersión de monómero acuoso en un disolvente orgánico, ofreciendo una estabilización similar a la que presentan los polímeros de injerto donde cierta porción del polímero es compatible con los monómeros y otra con el disolvente. En la figura 2, se muestra una representación de este tipo de estabilización [21].

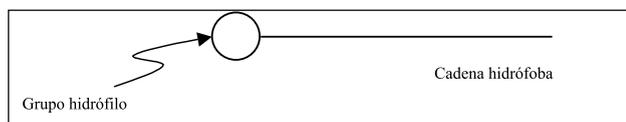


Figura 1. Representación esquemática de una molécula de tensoactivo.

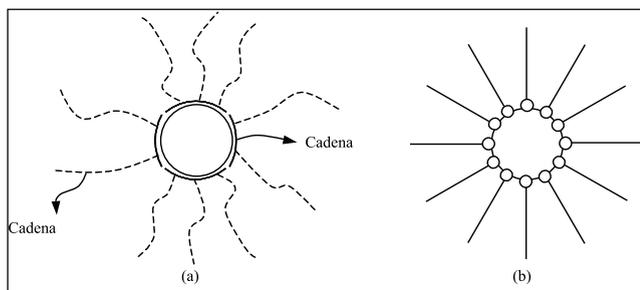


Figura 2. Representación esquemática del efecto de estabilización de gotas de monómero en suspensión inversa. (a) copolímero de injerto, (b) tensoactivo.

Otros estabilizantes utilizados son los polímeros multibloque, los cuales son capaces de formar películas alrededor de las partículas previniendo su coalescencia y aglomeración por un mecanismo de estabilización estérica. En un copolímero multibloque $(AB)_n$, para el cual A es el componente que se adsorbe en la superficie de la gota y B es el componente que proporciona la estabilización estérica, en la suspensión inversa A presenta afinidad con el agua y B es compatible con el disolvente orgánico. En la figura 3 se muestra un esquema de la disposición del estabilizante en el sistema.

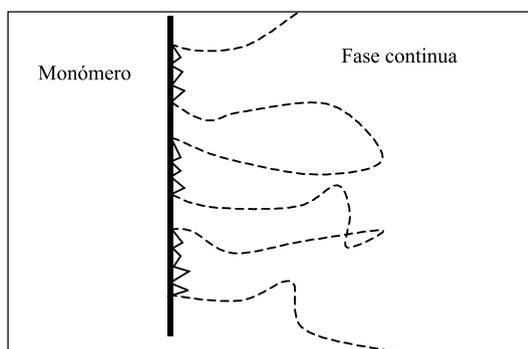


Figura 3. Representación esquemática de la disposición de un polímero multibloque $(AB)_n$ utilizado como estabilizante. Los segmentos A (—) son de carácter hidrófilo y los B (- -) de carácter hidrófobo.

Idealmente un buen agente de suspensión no debe alterar la solubilidad de las fases y no debe influir en el tamaño de partícula obtenido.

En la suspensión inversa, los tensoactivos más utilizados son los ésteres derivados del sorbitán denominados Span, donde los más importantes son el 60 y 80 (monoestearato y monooleato). También se utilizan polímeros como la etilcelulosa y acetatos de celulosa. [13][16]

Distribución y tamaño de partícula

El tamaño de partícula obtenido en la dispersión puede ser controlado, modificando parámetros en el sistema de acuerdo con la expresión 7. [15]

$$\bar{d} \equiv k \frac{D_v \cdot R \cdot v_d \cdot \epsilon}{D_s \cdot N \cdot v_m \cdot C_s} \quad (7)$$

En la expresión 7 se toman en cuenta parámetros importantes como \bar{d} que hace referencia al tamaño de partícula promedio obtenido en la suspensión, k es una constante que hace referencia a parámetros como diseño del reactor, tipo de agitador, autoestabilización del sistema, etc., D_v y D_s son el diámetro del reactor y del agitador respectivamente, R relación en volumen de la fase de monómeros al medio de suspensión, N velocidad de agitación (o potencia de mezclado), v_d y v_m son la viscosidad de la fase monomérica y del medio de suspensión respectivamente, E es la tensión interfacial entre las dos fases inmiscibles y C_s es la concentración del estabilizante. Esta expresión es una guía para relacionar la dependencia del tamaño de partícula con los principales factores del sistema que lo afectan, aunque no es una expresión cuantitativa que permita predecir un valor preciso. Con el trabajo realizado por diversos investigadores se puede apreciar mejor el efecto de diferentes parámetros de reacción sobre el tamaño de partícula. En un estudio realizado por Wang *et al.* [16] se muestra claramente la influencia de la concentración del agente estabilizante sobre el tamaño de partícula; se utilizó el tensoactivo Span 60 (monoestearato de sorbitán). Los datos obtenidos están de acuerdo con la expresión 7; a medida que aumenta la concentración del estabilizante, el tamaño de partícula tiende a ser menor. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Efecto de la cantidad de dispersante en el tamaño promedio de partícula [agente entrecruzante] = 3.05×10^{-4} mol/L, tiempo de reacción: 3 h, D = Tamaño promedio de partícula. Wang *et al.*; *J. Appl. Polym. Sci.*; Vol. 65, Pp 791, 1997.

Muestra N°	Span 60 (mol/L)	D (µm)
510	4.68×10^{-3}	25.8
506	9.37×10^{-3}	21.8
518	1.87×10^{-2}	17.0

Se encontró que la distribución del tamaño de partícula es normal como se ve en la figura (4).

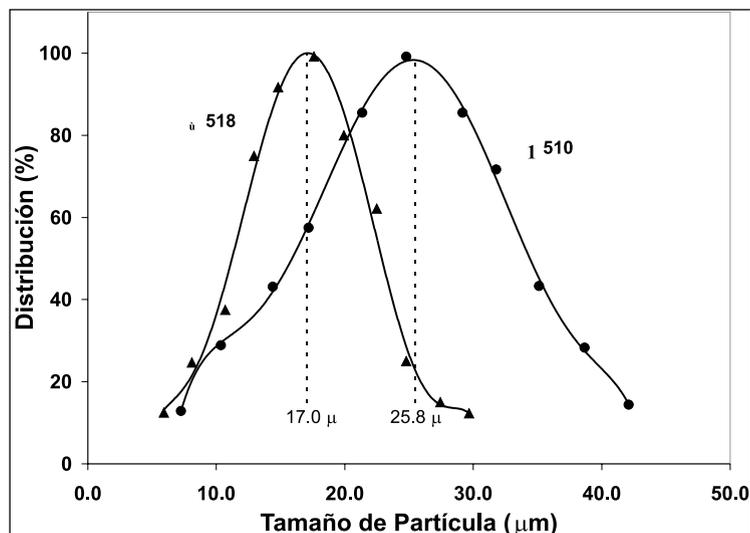


Figura 4. Distribución del tamaño de partícula de las muestras N° 510 y N° 518 [agente entrecruzante] = 3.05×10^{-4} mol/L, tiempo de reacción: 3h. Wang et al. *J. Appl. Polym. Sci.*; Vol. 65, Pp. 794, 1997.

Omidian et al. [13] estudian la dependencia del tamaño de partícula con relación a la composición de la fase monomérica, obteniéndose los resultados que se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Distribución de tamaño de partícula de dos muestras. D_p = Tamaño de partícula; $[C]$ = Concentración de entrecruzante; $[M]$ = Concentración de monómeros; Serie S2 = Relación molar ácido acrílico: acrilato de sodio: acrilamida = 1:3:0; Serie S3 = Relación molar ácido acrílico: acrilato de sodio: acrilamida = 1:3:4. Omidian et al.; *Polymer*; Vol. 40, Pp. 1755, 1999.

Muestras	S2.1	S2.2	S2.3	S3.1	S3.2	S3.3
$[C]/[M]$ %molar	0.0467	0.0779	0.109	0.0467	0.0779	0.109
D_p (μm) > 250	94.71	94.7	95.66	74.5	60.42	66.68
D_p (μm) < 250	5.29	5.30	4.37	25.5	39.58	33.32
Tamaño promedio	336 μm			268 μm		

Es importante notar que se presenta un cambio marcado en el tamaño de partícula cuando se reemplazan parcialmente los monómeros ácido acrílico y acrilato de sodio por acrilamida. La explicación dada para este comportamiento es que la acrilamida altera el balance hidrofílico-lipofílico del sistema, cambiando el comportamiento de la estabilización superficial.

Se puede ver que la concentración de agente entrecruzante tiene cierto efecto en el tamaño de partícula, aunque esto no es muy evidente en el trabajo debido a las bajas concentraciones de entrecruzante utiliza-

das. En el estudio realizado por Mayoux et al. [17] la dependencia sí es clara. En la figura (5) se pueden observar los resultados.

En la figura 5 se observa la tendencia a disminuir que tiene el tamaño de partícula a medida que se aumenta la cantidad de agente entrecruzante. Cuando dos líquidos inmiscibles son agitados, se forma una dispersión en la cual ocurre el rompimiento y coalescencia de las gotas en forma continua. Después de cierto tiempo se alcanza un equilibrio dinámico entre rompimiento y coalescencia. [18]. En los procesos de polimerización por suspensión se ha observado que las gotas inicialmente adquieren un tamaño determinado y después se pueden obtener partículas de mayores dimensiones por los procesos de unión que se presentan en el sistema. Cuando se agregan mayores cantidades de agente entrecruzante es probable que se alcance más rápido el tiempo de gel en el polímero que cuando se utilizan menores cantidades de este, con un aumento en la viscosidad de la gota, por lo que se

modifica el equilibrio entre rompimiento y coalescencia, presentándose tamaños de partícula pequeños. [21]

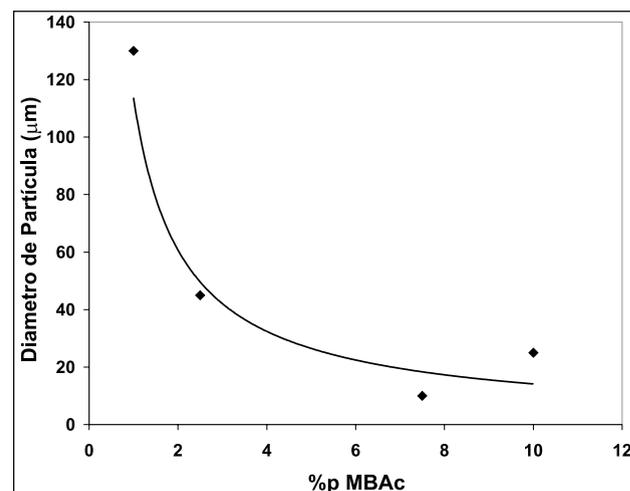


Figura 5. Tamaño de partícula contra la concentración de entrecruzante. %p MBAC = Porcentaje en peso de N,N' -Metilbisacrilamida con respecto a la masa de monómero. Mayoux et al.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 77, Pp. 2.625, 2000.

También se observó el efecto de la velocidad de agitación sobre el tamaño de partícula, aunque los resultados obtenidos no son concluyentes debido a que en las condiciones de reacción se presenta una aglomeración de partículas bastante elevada, presentándose tamaños de partícula 10 veces mayores a 600 rpm que los encontrados en cualquier otro rango de velocidad.

Entonces se tiene que el tamaño de partícula se puede modificar cambiando gran cantidad de parámetros, algunos diferentes a los mostrados en la expresión 7. Este tamaño dependerá básicamente de las características finales que se requieran para el producto dependientes del uso que se le pretenda dar al polímero.

Cinética de polimerización y conversión

En el estudio cinético del sistema se mide cómo varía la conversión del monómero en el tiempo para conocer la velocidad de reacción y su cambio con respecto a los diversos parámetros. A esta velocidad experimental se le trata de ajustar un modelo cinético para así determinar qué mecanismo de reacción presenta la polimerización.

Este es el caso del trabajo presentado por Renard y McKenna [2], en el cual se polimerizó ácido acrílico parcialmente neutralizado con hidróxido de sodio ($\alpha = 0.75$); la conversión a polímero con respecto al tiempo se obtuvo mediante métodos gravimétricos. La influencia de la variación de los diversos parámetros del sistema con respecto a la formulación base se estudió evaluando la constante total para la reacción en cada caso; dicha constante es simplemente la relación de la constante de propagación a la raíz cuadrada de la constante de terminación $k_p/k_t^{0.5}$. Esta se encontró reorganizando la expresión estándar para la polimerización por radicales libres ilustrada en (4) como función de la conversión y del tiempo obteniéndose la expresión 8.

$$\ln(1-x) = -\frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \left[\sqrt{\frac{8f[I]_0}{k_d}} \left(1 - \exp\left(-\frac{k_d t}{2}\right) \right) \right] \quad (8)$$

En (8) x es la conversión total, f es la eficiencia del iniciador, [I]₀ es la concentración del iniciador en el instante inicial y k_d es la constante de descomposición del iniciador. Si se conocen los valores de k_d con respecto a la temperatura, se puede hacer una gráfica de ln(1-x) vs

$\left[\sqrt{\frac{8f[I]_0}{k_d}} \left(1 - \exp\left(-\frac{k_d t}{2}\right) \right) \right]$ donde si se sigue el modelo se espera

obtener una línea recta con pendiente $-k_p/k_t^{0.5}$. Si el sistema sigue el modelo clásico de polimerización por iniciación con radicales libres, se pueden hallar los valores de la energía de activación del sistema graficando $\ln(k_p/k_t^{0.5})$ vs 1/T según la ecuación de Arrhenius presentada en la expresión 9, donde A₀ es el factor de frecuencia y E_p y E_t hacen referencia a la energía de activación de propagación y terminación respectivamente.

$$\frac{k_p}{\sqrt{k_t}} = A_0 e^{\left(\frac{-(E_p - E_t/2)}{RT}\right)} \quad (9)$$

Para esta reacción se encuentra una energía de activación bastante elevada comparada con los valores comúnmente encontrados en la literatura. Los valores de $\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}$ para la polimerización del estireno y del acetato de vinilo son de 6.5 kcal/mol (27.21 kJ/mol) y 4.7 kcal/mol (19.67 kJ/mol) [19], aproximadamente 10 veces menores a los obtenidos, por lo que se deduce que la polimerización de este monómero es más compleja que las realizadas por los procesos tradicionales. En la Tabla 3 se muestran los valores hallados para los distintos ensayos realizados.

Tabla 3. Valor de las constantes aparentes según los parámetros estudiados. Tensoactivo: Span 60; [KPS]: concentración de persulfato de potasio (iniciador). Renard & McKenna; *Macromol., Symp.*, Vol. 150, Pp. 252,255, 2000.

Muestra	Span 60 (%p)	[KPS] (%p)	Velocidad de agitación	A ₀	E _p - E _t /2 (KJ/mol)
17	1	0.26	600	5 x 10 ²⁶	171.4
20	1	0.47	600	7.25 x 10 ²⁹	156.3
21	1	0.65	600	1.1 x 10 ²⁶	171
22	2	0.26	600	3.56 x 10 ²⁸	196
23	3	0.26	600	7.64 x 10 ³³	215.7
31	1	0.26	400	2.52 x 10 ³¹	207.7
32	1	0.26	900	3.32 x 10 ³²	212.8

Algunos efectos de los parámetros de reacción sobre la velocidad de reacción y conversión son presentados por Mayoux *et al.* [17] en su trabajo realizado sobre la polimerización inversa de ácido acrílico en presencia de agente entrecruzante. En la figura (6) se muestra la dependencia del pH de la solución monomérica sobre la velocidad de reacción del ácido acrílico.

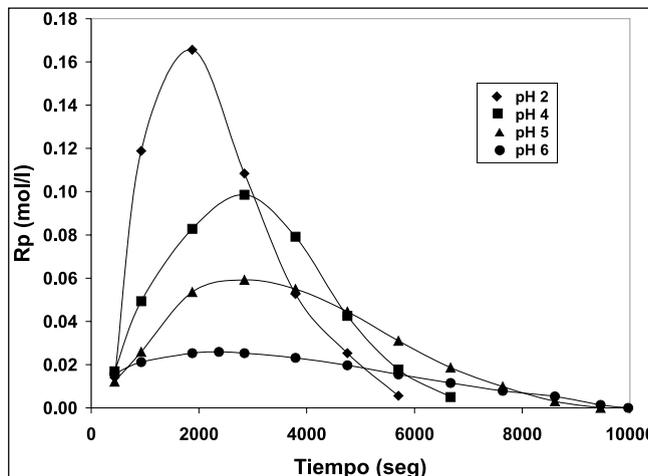


Figura 6. Velocidad de polimerización del ácido acrílico contra el tiempo a diferentes valores de pH. Los datos fueron obtenidos por DSC con [AA] = 1.8 mol/L, [K₂S₂O₈] = 4.8 x 10⁻³ mol/L, T=66°C y [MBAc] = 8.5 x 10⁻³ mol/L. Mayoux *et al.* *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 77, Pp. 2628, 2000.

En la figura (6) la velocidad de reacción disminuye a medida que aumenta el pH de la fase monomérica, afectándose de la misma manera la conversión total de monómero

a polímero. Esto puede explicarse por la interacción de especies ionizadas y no ionizadas presentes en la disolución. El monómero parcialmente neutralizado existe en dos formas CH_2CHCOOH (ácido) y $\text{CH}_2\text{CHCOO}^-\text{Na}^+$ (acrilato); cuando el porcentaje de neutralización se eleva (mayor valor de pH) la concentración del acrilato aumenta y durante la polimerización las interacciones electrostáticas se vuelven tan fuertes que las conformaciones que toman las cadenas hacen que el centro radical por donde procede la reacción sea menos accesible [17][21]; de esta manera se explican los elevados valores de la energía de activación presentados en la Tabla 3.

Otro parámetro estudiado es la concentración del agente entrecruzante, y en la figura 7 se muestra su efecto sobre la conversión del sistema.

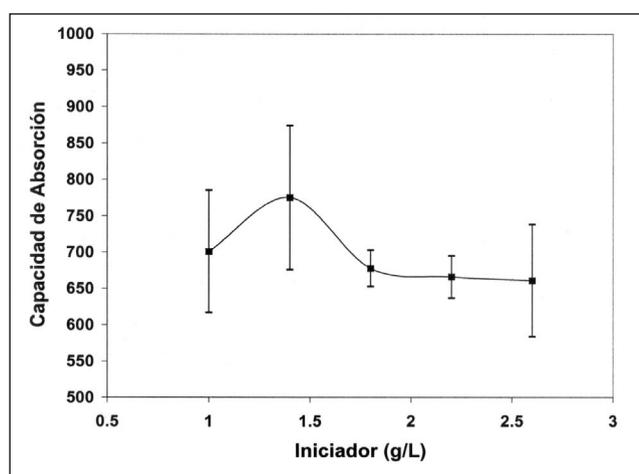


Figura 7. Conversión del ácido acrílico contra el tiempo para diferentes relaciones de entrecruzamiento. Los datos fueron obtenidos por DSC con $[\text{AA}] = 1.8 \text{ mol/L}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 4.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ y $T = 66^\circ\text{C}$. R = porcentaje en peso de MBAC. Mayoux et al.; *J. Appl. Polym. Sci.*; Vol. 77, Pp. 2.628, 2000.

No es obvio obtener mayores conversiones al aumentar la concentración del agente entrecruzante, ya que al ir aumentando su concentración se espera que se forme una red más densa donde los efectos difusionales se maximicen; pero esta también se va volviendo más rígida e incapaz de disipar el calor generado en la reacción, y es muy probable que se presenten puntos calientes en el interior de las partículas, de manera similar a lo que ocurre en algunos procesos de catálisis heterogénea [26], aumentando así la velocidad de polimerización (efecto Trommsdorff). Se puede esperar que con algunas concentraciones los efectos difusionales sean los que dominan dificultando la adición de las moléculas del monómero al polímero, explicando así por qué se obtienen mayores velocidades de reacción y conversiones cuando el entrecruzante está presente en un 7.5% en peso con respecto al 10%.

Capacidad de absorción de agua

Debido a que estos monómeros acrílicos se utilizan principalmente en la síntesis de hidrogeles, la mayoría de los trabajos presentan resultados de hinchamiento en agua y cómo se modifica la absorción variando parámetros en el sistema. Por lo general la capacidad de absorción de agua se expresa como agua absorbida en el sistema sobre la cantidad de polímero seco en relación másica.

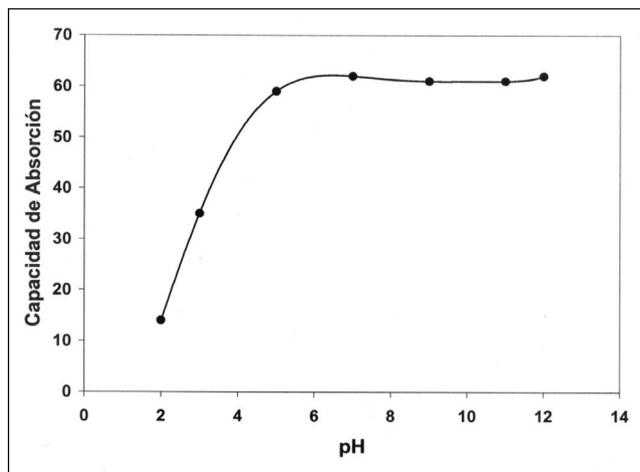


Figura 8. Efecto de la concentración del iniciador en la capacidad de absorción de agua de perlas copoliméricas sintetizadas. Kiatkamjornwong & Phunchareon; *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 72, Pp. 1.357, 1999.

Un trabajo que estudia ampliamente los efectos de diversos parámetros sobre la capacidad de absorción del polímero obtenido es el de Kiatkamjornwong & Phunchareon [12]. Uno de los parámetros es el efecto de la concentración de iniciador en la mezcla monomérica sobre la capacidad de retención de agua del polímero. Los resultados se muestran en la figura 8.

Básicamente se puede observar que la capacidad de absorción disminuye al aumentar la concentración del iniciador; al existir más iniciador en el sistema hay una mayor cantidad de radicales libres que afectarán las longitudes de cadena entre entrecruzamientos, obteniéndose espacios libres más reducidos en la red polimérica formada. En la Tabla 4 se muestra la dependencia de la capacidad de absorción con respecto al porcentaje de neutralización y grado de entrecruzamiento.

Como se observa en la Tabla 4, la capacidad de absorción crece al aumentar el grado de neutralización del ácido acrílico. Este fenómeno se debe a que a porcentajes bajos de neutralización ocurren reacciones de pseudoentrecruzamiento [20] por los grupos que posee el ácido acrílico, disminuyendo la capacidad de absorción. El comportamiento con respecto a la concentración del agente entrecruzante es el esperado, ya que al estar este presente en mayor cantidad forma una red de polímero mucho

Tabla 4. Efecto del grado de neutralización del ácido acrílico a varias concentraciones del agente entrecruzante en la absorción de agua de las perlas sintetizadas. $\alpha = (n_{\text{base}}/n_{\text{AA}})$; n_x = número de moles del componente x. Kiatkamjornwong & Phunchareon, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 72, Pág. 1.356, 1999.

α	Capacidad de absorción de agua (g/g)		
	0.025% mol MBAC	0.05% mol MBAC	0.075% mol MBAC
1.00	775 ± 99	568 ± 27	476 ± 15
0.76	581 ± 18	557 ± 51	471 ± 42
0.59	570 ± 68	523 ± 39	428 ± 28
0.46	507 ± 59	476 ± 17	447 ± 14

más densa disminuyendo los espacios libres y reflejándose en la absorción.

También se estudió el cambio de la capacidad de hinchamiento en soluciones buffer a diferentes valores de pH. Los resultados se muestran en la figura 9.

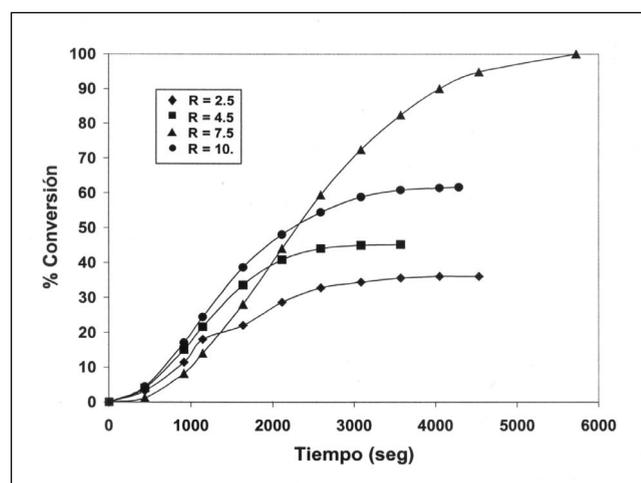


Figura 9. Efecto del pH en el hinchamiento de perlas de copolímero a 25°C. Copolímero con relación molar de comonómeros 10/90 acrilamida/acrilato de potasio. Kiatkamjornwong & Phunchareon, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 72, Pp. 1.360, 1999.

En la figura 9 se nota que al incrementar el pH del medio la capacidad de hinchamiento aumenta hasta un valor aproximado de 7 y después se mantiene prácticamente constante. Este comportamiento se debe a principalmente a que a valores de pH bajos existe un intercambio iónico entre los iones Na^+ del polímero y los H^+ de la solución, disminuyendo la densidad de carga de la red y la presión osmótica interna, manifestándose en una absorción mucho menor de la disolución. [23]

Conclusiones

En la polimerización por suspensión inversa se utilizan iniciadores que se descomponen por radicales libres y

hasta el momento no se han realizado estudios que involucren otro tipo de iniciación; debido al mecanismo de reacción que presenta el sistema (similar al de polimerización en masa o solución) es probable que métodos como la aplicación de rayos g, utilizado para la obtención de polímeros acrílicos, presenten buenos resultados.

Debido a la alta solubilidad que presenta el ácido acrílico en las fases orgánicas es posible que cuando este se utilice con porcentajes bajos de neutralización se presente un mecanismo de polimerización diferente al de suspensión inversa, es decir, que las gotas de monómero no se comporten como microreactores batch, ya que puede haber migración de una fase a otra, presentándose reacción en ambas fases. Por esto, para asegurar la polimerización por esta técnica, es preciso garantizar que cada uno de los elementos que conforman la fase dispersa presenten solubilidades muy bajas en la fase continua.

De acuerdo a la estructura que presentan los estabilizantes conformados por polímeros multibloque, se espera que ofrezcan una mejor estabilización de las partículas que el tensoactivo o polímero de injerto, ya que pueden formar películas protectoras; es de esperarse que entre mayor sea la longitud de los segmentos se obtengan mejores estabilizaciones en el sistema.

El tamaño de partícula es un factor muy importante en el proceso de polimerización, ya su uso final depende en gran medida de este. Por eso es importante conocer qué factores del sistema de reacción lo afectan directamente. Uno de estos factores es la concentración del tensoactivo utilizado como agente de estabilización. En ensayos experimentales desarrollados por el grupo de investigación en polímeros se obtuvo que el tamaño disminuye al aumentar la concentración [21][27]; de acá se puede concluir que este modifica la tensión interfacial alterando el comportamiento de la estabilización superficial. Factores como el pH o la concentración del agente entrecruzante también modifican el tamaño de partícula obtenido, aunque su variación en la composición de la fase monomérica depende fuertemente del uso del polímero.

En el proceso de polimerización del ácido acrílico neutralizado, por la existencia de cationes en el sistema, hay un efecto de repulsión entre las moléculas del monómero, afectando directamente la velocidad de polimerización y conversión. Esto se ve reflejado en las altas energías de activación para la polimerización que se presentan cuando se trabaja con porcentajes elevados de neutralización. También se presentan variaciones en la velocidad de reacción con respecto a la estructura interna que va adquiriendo el polímero, presentándose un balance entre velocidad de difusión del monómero a los centros activos y la cantidad de calor no disipado en el sistema.

La capacidad de absorción de agua dentro del polímero depende básicamente de tamaño de apertura de la red polimérica y de la afinidad por el disolvente. Se observa que parámetros como la cantidad de iniciador y la concentración de agente entrecruzante varían la estructura de red del polímero, mientras que otros como el grado de neutralización afectan la afinidad por el agua; esta no solo varía con la composición y características del monómero utilizado, sino también con las del medio circundante.

Bibliografía

- [1] Rodríguez, F., *Principles of Polymer Systems*. TMH Edition, Tata Mc Graw Hill Publishing Company, New Delhi, pp. 105-112, 1974.
- [2] Renard, B. & McKenna, T., "Kinetics of polymerisation of partially neutralised acrylic acid in inverse suspensions." *Macromolecular Symposia*, Vol. 150, 1974. pp. 251-257, 2000.
- [3] Holmberg, K. *et al.* *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*. 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd, England, pp. 451-452, 2003.
- [4] Lin, Hong-Ru., "Solution polymerization of acrylamide using potassium persulfate as an initiator: kinetics studies, temperature and pH dependence", *European Polymer Journal*, Vol. 37, pp. 1507-1510, 2001.
- [5] Peppas, N. A. *et al.*, "Hydrogels in pharmaceutical applications", *Journal of Pharmaceuticals and Biopharmaceuticals*, Vol. 50, pp. 27, 2000.
- [6] Omidian, H. *et al.*, "Modified acrylic-based superabsorbent polymers (effect of temperature and initiator concentration)", *Polymer*, Vol. 39, pp. 3.459-3.465, 1998.
- [7] Dimonie, M. *et al.* "The topochemistry of acrylamide polymerization in inverse suspension", *Journal of Macromolecular Science. Pure and Applied Chemistry*, Vol. A29, N° 3, pp. 277-296, 1992.
- [8] Kumar, A. & Gupta, R. *Fundamentals of Polymers*. International Editions, McGraw-Hill International Editions, Singapore, pp. 142-145, 1998.
- [9] Katime, I., *Química física macromolecular*. primera edición, Servicio Editorial Universidad del País Vasco, Bilbao, 1994.
- [10] Liu, Z. & Brooks, B., "A study of inverse dispersion polymerization of acrylic acid using water – soluble redox initiators", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 66, pp. 2.191-2.199, 1997.
- [11] Liu, Z. & Brooks, B., "Kinetics of redox polymerizations of acrylic acid in inverse dispersion and in aqueous solution" *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry*, Vol. 37, pp. 313-324, 1999.
- [12] Kiatkamjornwong, S. & Panchareon, P., "Influence of reaction parameters on water absorption of neutralized poly(acrylic acid-co-acrylamide) synthesized by inverse suspension polymerization." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 72, pp. 1.349-1.366, 1999.
- [13] Omidian, H. *et al.* "Modified acrylic-based superabsorbent polymers (dependence on particle size and salinity)" *Polymer*, Vol. 40, pp. 1.753-1.761, 1999.
- [14] Perry, R., "Datos físico-químicos", *Manual del Ingeniero Químico*, 6ta Edición, Vol. 1, McGraw-Hill, México, Tomo I. pp. 230-250, 1992.
- [15] Arshady, R., "Suspension, emulsion and dispersion polymerization: A methodological survey", *Colloid & Polymer Science*, Vol. 270, pp. 717-732, 1992.
- [16] Wang, G. Li, M. & Chen, X., "Inverse suspension polymerization of sodium acrylate." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 65. 1997 pp. 789-794.
- [17] Mayoux, C. *et al.*, "Inverse suspension polymerization of sodium acrylate: synthesis and characterization." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 77, pp. 2621-2630, 2000.
- [18] Tsung Chen, H. & Middleman, S., "Relationships for mean particle diameter in dispersions of two immiscible liquids", *AIChE Journal*, Vol. 13, pp. 989-996, 1967.
- [19] Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, primera Edición, Coronell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- [20] Obayashi, *et al.* "Alkali metal acrylate or ammonium acrylate polymer excellent in salt solution-absorbency and process for producing same", United States, Patent N° 4,340,706. Julio 20 1982.
- [21] Lloreda S. "Hidrogeles de base acrílica sintetizados mediante polimerización por suspensión inversa. Estudio experimental y caracterización termodinámica" tesis presentada a la Universidad Nacional de Colombia para optar al grado de magíster en ingeniería química, 2004.
- [22] Askari, *et al.* "Synthesis and characterization of acrylic based superabsorbents", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 50., pp. 1851, 1993.
- [23] Okay, O. & Sariisik, S. "Swelling behavior of poly(acrylamide-co-sodium acrylate) hydrogels in aqueous salt solutions: theory versus experiments", *European Polymer Journal*, Vol. 36, pp. 393, 2000.
- [24] Martínez, G.; Sánchez-Chaves, M. & Madruga, E., "Preparación y aplicaciones de poliácidos acrílicos y poliacrilamidas" *Revista de Plásticos Modernos*, Vol. 77, pp. 281, 1999.
- [25] Achilleos, E.; Christodoulou, K. & Kevrekidis, Y., "A transport model for swelling of polyelectrolyte gels in simple and complex geometries." *Computational and Theoretical Polymer Science*, Vol. 11, pp. 63, 2001.
- [26] Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, Third Edition, John Wiley & Sons Inc., United States of America, 1999.
- [27] Lloreda, S., "Síntesis de hidrogeles de base acrílica por suspensión inversa", Memorias del II Congreso Internacional de Materiales, VII Congreso Nacional de Corrosión y Protección, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2003.