

EVALUACIÓN DE LA POLIMERIZACIÓN DE VINIL ACETATO EN EMULSIÓN NÚCLEO-CORAZA CON UNA EMULSIÓN POLIVINÍLICA COMO SEMILLA

EVALUATION OF THE POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE IN A CORE-SHELL EMULSION USING A POLYVINYL EMULSION AS SEED

Steffany Alejandra Herreño Gallego*

<https://orcid.org/0000-0002-4113-1002>

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA

Recibido: 2 de septiembre de 2018

Aceptado: 24 de junio de 2019

DOI: <https://doi.org/10.29097/23461098.307>

Resumen

La elaboración de la emulsión polivinílica es necesaria en la industria de los adhesivos para papel y madera, ya que el contenido de sólidos totales genera una variación de la adhesión y cohesión del adhesivo. Teniendo en cuenta que en esta industria se busca una buena capacidad de adhesión a la madera o al papel, y altas fuerzas intermoleculares del adhesivo, en este artículo se estudian tres métodos, los cuales están basados en las dos vías de generación de radicales libres y el proceso de obtención de la semilla (núcleo), con el fin de realizar una emulsión tipo núcleo-coraza; en cada uno de los métodos se evalúa la temperatura óptima que revele un alto contenido de sólidos totales.

Palabras clave: polimerización en emulsión, emulsión polivinílica, núcleo-coraza, acetato de polivinilo, vinil acetato.

Abstract

The elaboration of polyvinyl emulsion is necessary for the paper and wood adhesives industry since the total solids content generates a variation of the adhesion and cohesion of the adhesive. Taking into account that in this industry are required good adhesion capacity to wood or paper and high adhesive intermolecular forces, this article studies three different methods, based on the two ways for generation of free radicals and the process of obtaining the polymer seed (core), to make a core-shell emulsion; in all of the methods we view the optimal temperatures that show a high content of total solids.

Keywords: emulsion polymerization, polyvinyl emulsion, core-shell, polyvinyl acetate, vinyl acetate.

* Estudiante de Ingeniería Química, ✉ steffany.herreno@estudiantes.uamerica.edu.co

INTRODUCCIÓN

Un polímero es una macromolécula formada por un proceso de polimerización de moléculas pequeñas llamadas monómeros (Billmeyer, 2004). La polimerización se ha venido expandiendo en diferentes industrias, por ejemplo, en la de pinturas, tintas, adhesivos, cementos, recubrimientos, etcétera. En esta investigación se desarrolla la polimerización en la industria de los adhesivos por medio de la fabricación de una emulsión polivinílica, la cual es la materia prima del adhesivo que le otorga pegajosidad, ya que esta se realiza por medio de alcohol polivinílico, y, como indica Gallardo, “alcohol polivinílico tiene excelentes propiedades para formar películas, como emulsionante y como adhesivo” (Gallardo, 2018, pp. 26-27).

Para la obtención de la emulsión polivinílica se realizará una polimerización en emulsión, ya que esta última se utiliza para la producción de hules sintéticos; además, permite controlar la reacción con el fin de que dicha tenga altas velocidades (López *et al.* 2015). La emulsión obtenida debe tener un contenido de sólidos totales cercano o mayor al 50 %, ya que cuanto más material no volátil tenga la emulsión, mejores serán la adhesión y cohesión del adhesivo (Gordillo, 2015).

Al realizar la polimerización en emulsión se debe tener en cuenta que, según Bailey (2001), una emulsión es una mezcla entre dos fases inmiscibles denominadas fase dispersa y fase continua; la fase dispersa es aquella que forma pequeñas gotas en la fase continua. Dichas gotas tienen un rango de 0,1 a 20 μ m. Por tanto, las materias primas necesarias para la obtención de la emulsión polivinílica son: una fase continua, un monómero (fase dispersa de la emulsión), un agente tenso activo o coloide protector, e iniciadores (Farías *et al.* 2013). El iniciador es preciso, ya que forma los radicales libres que permiten la reacción química, en donde se rompen los dobles enlaces que contiene el monómero. Un radical libre fracciona otro doble enlace de esta molécula, creando la unión de la cadena polimérica (Seymour y Carraher, 1995). Existen dos vías que permiten la generación de radicales libres:

- Descomposición térmica: es un mecanismo que produce la ruptura del enlace químico por medio de la molécula del iniciador; dentro de los iniciadores para este mecanismo se encuentran los persulfatos y los peróxidos (Erbil, 2010, p. 88).
- Reacciones redox: maneja una transferencia de electrones por medio de un agente reductor (reduce) y uno oxidante (oxida); la combinación de estos reduce la formación de los radicales libres del agente oxidante, lo que provoca mayor control en la polimerización. Los iniciadores típicos en este mecanismo son el persulfato de potasio con bisulfito de sodio y el peróxido de hidrógeno con sulfato ferroso (Mercado, 2015, p. 11).

La polimerización en emulsión, según Arbeláez (2014), se produce comúnmente por medio de tres procesos: *batch*, semicontinuo y continuo. La polimerización en *batch* consiste en cargar todos los ingredientes mencionados al reactor, la polimerización semicontinua dosifica el monómero al reactor, junto con los iniciadores, y el último proceso, polimerización continua, sucede cuando se cargan al reactor todos los

ingredientes continuamente, dosificándolos, y a su vez, se va extrayendo el producto del reactor (Acle, 2002).

De acuerdo con Sajjadi (2003), un mayor control en la polimerización se obtiene con el proceso semicontinuo. En este se observan tres etapas: formación de semilla (nucleación), el periodo de alimentación y el de terminación en operación batch. En la etapa de nucleación y el periodo de alimentación se forman los polímeros núcleo-coraza, en donde el núcleo ayuda a controlar el número de partículas, mejorar el tamaño de estas y aumentar la velocidad de reacción (Miranda, 2010), y la coraza amplía las características del núcleo (Mercado, 2015).

Para la obtención del núcleo en la polimerización, se tuvieron en cuenta los estudios de Billmeyer (2004), Bijhanmanesh *et al.* (2016) y Reyes (2007), en donde, el primero obtiene la semilla con un 10 % de monómero junto con un 25-50 % de iniciadores; y, según Reyes (2007), la semilla o núcleo es una semilla terminada.

Leiza y Pinto (2008) consideran importantes las variables que afectan la reacción, las cuales son la temperatura, la conversión del monómero y el peso molecular del polímero. Teniendo en cuenta, que las dos últimas variables se pueden controlar por medio de la manipulación de la dosificación de entrada del monómero en el reactor, se resalta la necesidad de tener controlada la temperatura.

Por esta razón, a lo largo del artículo se evaluarán tres métodos de polimerización en emulsión basados en el proceso de reacción semicontinuo, en donde el primero se realizará por medio de descomposición térmica, otro basado en la reacción redox y en el último se practicará un cambio en la reacción redox por medio de la semilla, ya que se evaluará la formación del polímero núcleo-coraza mediante una emulsión finalizada. Además, se analizará el comportamiento del contenido de sólidos totales, el pH, la viscosidad obtenida en la emulsión polivinílica y la temperatura óptima en el proceso.

MATERIALES Y MÉTODOS

Como se dio a conocer, las materias primas necesarias para la obtención de la emulsión polivinílica son una fase continua, un monómero, un agente tenso activo o coloide protector, e iniciadores; para la selección de la fase continua y el monómero se tuvo en cuenta el estudio de Generalova y Zubov (2018), en donde se anota que la fase continua debe ser químicamente inerte y libre de solventes para los polímeros, y que el monómero debe tener las propiedades requeridas en la aplicación del producto final como elasticidad, dureza, brillo y flexibilidad, las cuales son dadas por la transición vítrea (T_g) y la dureza del monómero. Por dicha razón, como materia prima en la fase continua se utilizó agua, y en la fase dispersa se tuvo en cuenta el estudio de Carbonell (2014), en donde expuso que el vinil acetato es el monómero con mejores propiedades para la realización de una emulsión polivinílica para el adhesivo.

Cabe resaltar el estudio de Mazo y Ríos (2011), que señala que entre los coloides protectores solubles en agua se pueden encontrar el alcohol polivinílico y la

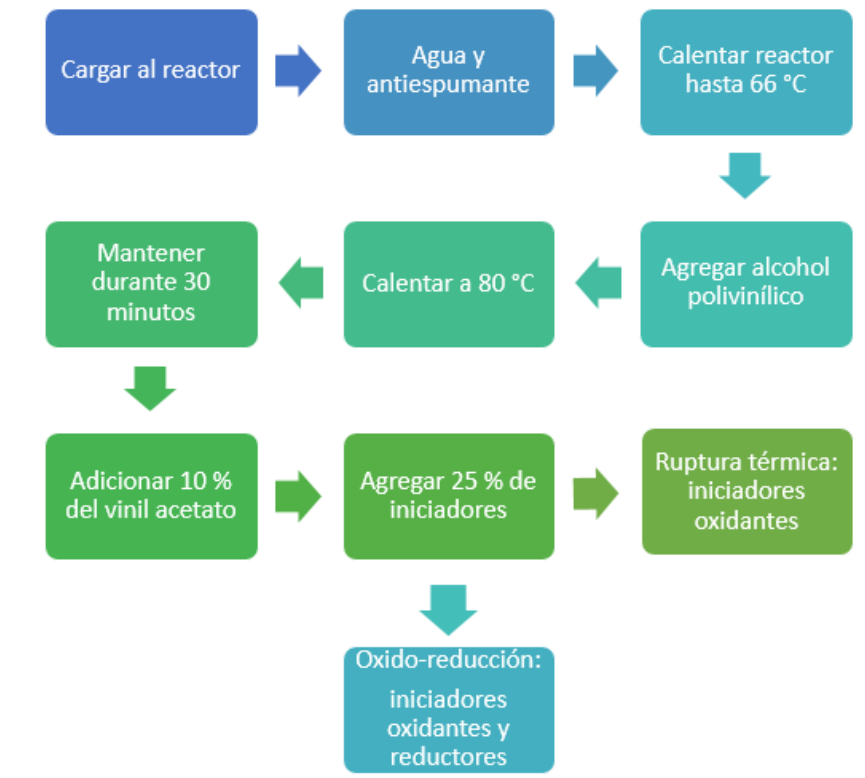
hidroxietilcelulosa, pero teniendo en cuenta que esta tiene baja capacidad de absorción en la fase oleosa, se manejó el alcohol polivinílico como coloide protector.

En la selección de las temperaturas óptimas, se tuvo en cuenta el estudio de Okaya et al. (1999). Se concluye que a una temperatura de 70 °C las emulsiones son estables y reaccionan correctamente; en cambio, a 50 °C la reacción no ocurre correctamente, dado que no recibe la energía térmica necesaria, la cual varía entre los 30-35 kcal/mol (Reyes, 2007, p. 46). Por otra parte, Erbil (2010, pp. 45-141) da a conocer que si se aumenta la temperatura demasiado (más de 85 °C), se presentaría inestabilidad en la reacción, en la producción del polímero reticulado, ramificado o gelificado, cambiaría la estructura del polímero y se alteraría la conversión; y Herrera Resendiz, en su estudio (2002), da a conocer que la velocidad de reacción es mayor entre 60 °C y 70 °C.

Teniendo en cuenta lo mencionado, la temperatura óptima para la polimerización es entre 70 °C y 80 °C; y para realizar una evaluación se eligieron las temperaturas de 71 °C, 75 °C y 80 °C.

Figura 1

Proceso de premulsión de ruptura térmica y oxido-reducción



Nota. Modificado a partir de López et al. (2015, p. 34).

La polimerización en emulsión con el proceso semicontinuo incluye dos fases. “La primera realiza la premulsión o semilla y, la segunda, la emulsión” (Arbeláez, 2014, pp. 31-34). La premulsión o semilla permite generar una estructura núcleo-coraza (Mercado, 2015), la cual controla el número de partícula, mejora el tamaño de partícula y la velocidad de reacción (Miranda, 2010). Dicha semilla variará según el método usado en la elaboración de la emulsión polivinílica. En el caso de la descomposición térmica y reacción redox, la semilla se realiza por medio del coloide protector y un 10 % del monómero libre, en donde, primero se carga agua y antiespumante al reactor, se deja calentar a 66 °C, para después agregar el alcohol polivinílico y calentar hasta 80 °C, dejando que se agite bien durante 30 minutos; después se anexa 10 % del vinil acetato junto con un 25 % de iniciadores a goteo constante (López *et al.* 2015, p. 34). Al respecto ver Figura 1.

Y en el método de reacción redox con semilla obtenida con una emulsión polivinílica, la premulsión o semilla es una emulsión polivinílica ya finalizada.

Una vez obtenida la semilla, se prosigue con la elaboración de la emulsión. Al igual que en el proceso realizado anteriormente, las adiciones de las materias primas al reactor dependen del método escogido. En el caso de descomposición térmica y óxido-reducción (reacción redox), primero se agrega la semilla al reactor para adicionar a goteo constante el vinil acetato y los iniciadores, manteniendo la temperatura deseada (71 °C, 75 °C y 80 °C); luego se filtra y se envasa (Mercado, 2015, pp. 40-42). Véase el proceso en la Figura 2.

Figura 2

Proceso de emulsión de ruptura térmica y óxido-reducción



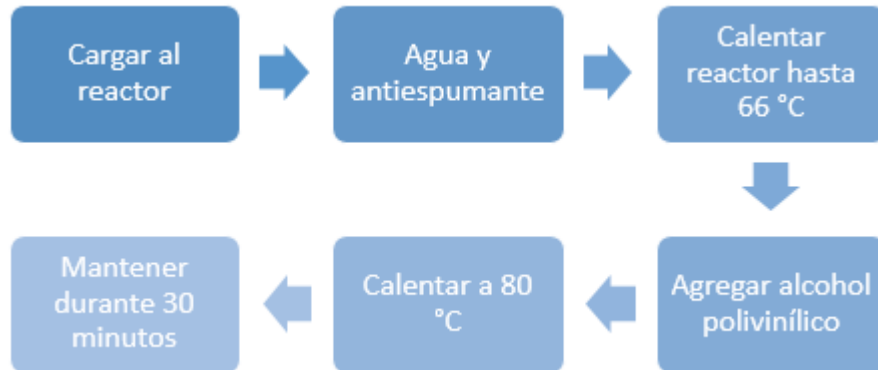
Nota. Esquema tomado de Mercado (2015, pp. 40-42).

En el caso del método de reacción redox con semilla obtenida con una emulsión polivinílica, primero se disuelve el alcohol polivinílico en agua, cargando el agua al reactor, y el antiespumante se calienta a 66 °C, para después adicionar el alcohol polivinílico y calentar hasta 80 °C. Se realiza este proceso durante 30 minutos. Una vez

se agrega la emulsión polivinílica (semilla) a un reactor vacío, se anexa el vinil acetato, los iniciadores y el alcohol polivinílico con goteo constante durante cuatro horas (véase Figura 3).

Figura 3

Disolución del alcohol polivinílico en agua



Nota. Esquema tomado de Mercado (2015, p. 58).

Figura 4

Realización de emulsión polivinílica por el método de óxido-reducción con semilla



Nota. Esquema tomado de Miranda (2010, pp. 21-30).

RESULTADOS

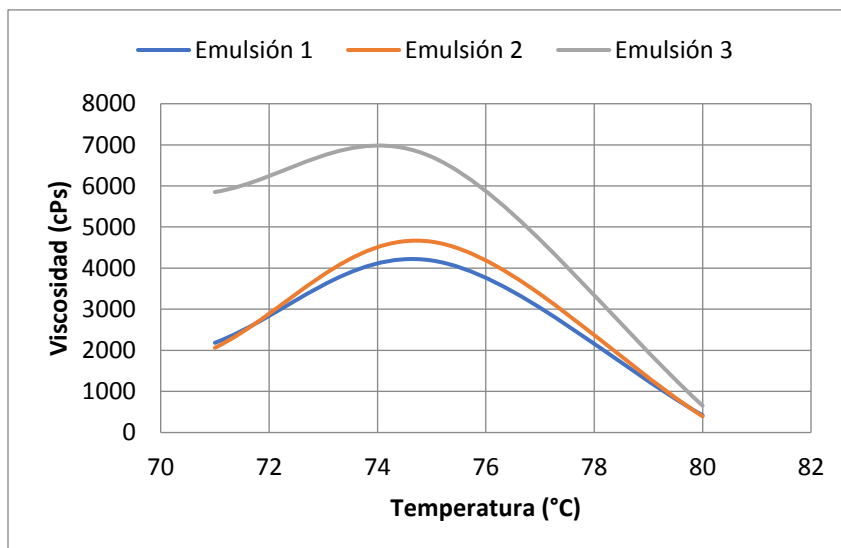
Teniendo en cuenta los tres métodos de obtención de la emulsión polivinílica, se elaboró cada procedimiento en cada una de las temperaturas escogidas; además, se tuvieron que realizar cuatro repeticiones por cada combinación, ya que se presentaron errores en el desarrollo de la experimentación. Así, se realizaron 36 experimentos en total.

La comparación entre los métodos evaluó la viscosidad, la cantidad de sólidos no volátiles y el pH de cada una de las emulsiones obtenidas; ya que estas tres propiedades son las más afectadas según el método de polimerización y la temperatura escogida (Erbil, 2010).

Primero, se evaluó la viscosidad, ya que es una propiedad física de la emulsión que determina la resistencia del líquido por fluir; se da por medio del tamaño de partícula, si este es muy grande, entonces la viscosidad disminuye. Y por esta razón, cuanto más viscosidad tenga la emulsión polivinílica, mejor será su contenido de sólidos (Mercado, 2015, p. 69). El resultado de las viscosidades por emulsión se muestra en la Figura 5:

Figura 5

Viscosidad versus temperatura

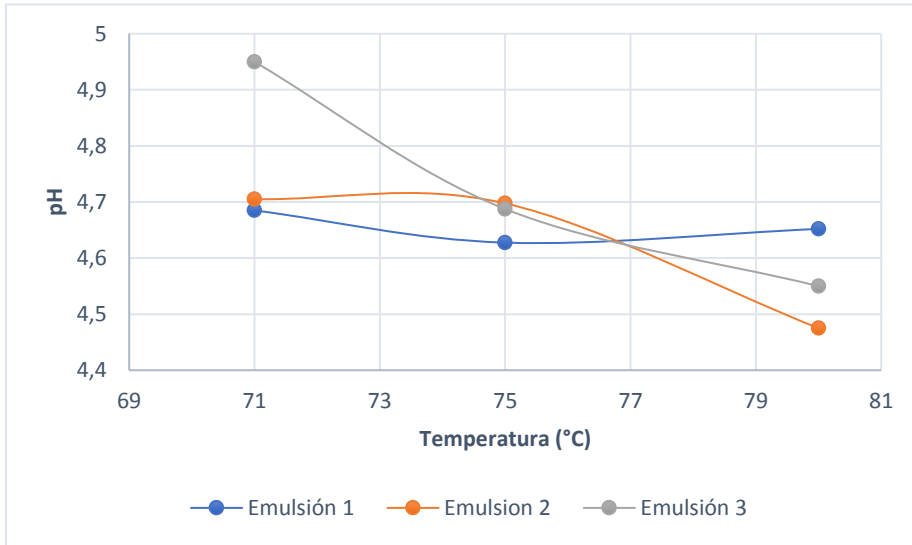


Nota. Gráfica de elaboración propia.

Es importante que la emulsión polivinílica esté entre 4,5 y 5 de pH, tanto durante el proceso de polimerización como en el resultado final, ya que, si no se cumple dicho límite, se generan inestabilidades (Gallardo, 2018, p. 23, 24 y 53); se afecta el polímero por medio de la generación de otras reacciones como la del ácido acético (Paulín, 1960, p. 39). Por esta razón se midieron los pH; los resultados se dan a conocer en la Figura 6:

Figura 6

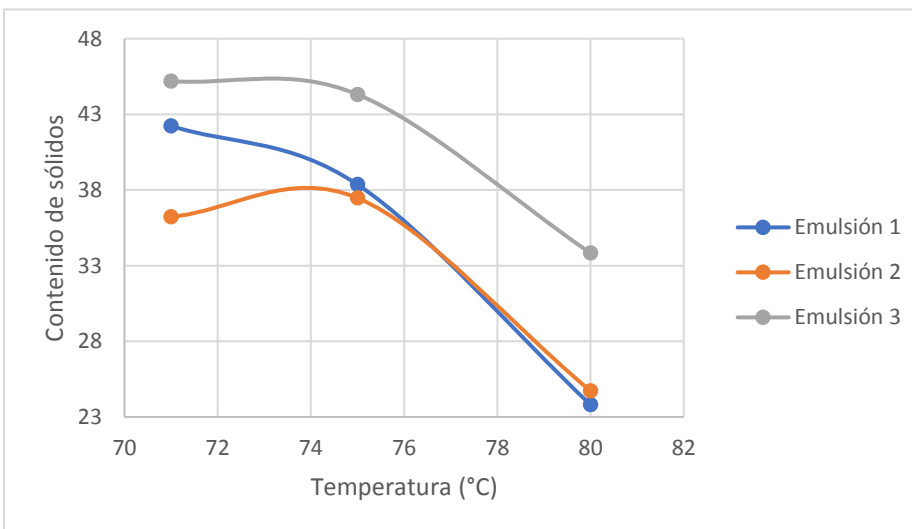
pH versus temperatura



Por último, se evaluó el contenido de sólidos totales, ya que cuanto más cantidad de sólidos totales tenga la emulsión, mayor capacidad de adhesión tendrá el adhesivo realizado con la emulsión polivinílica (Gordillo, 2015. p. 24). En la siguiente figura se pueden observar los resultados:

Figura 7

Evaluación del contenido de sólidos totales

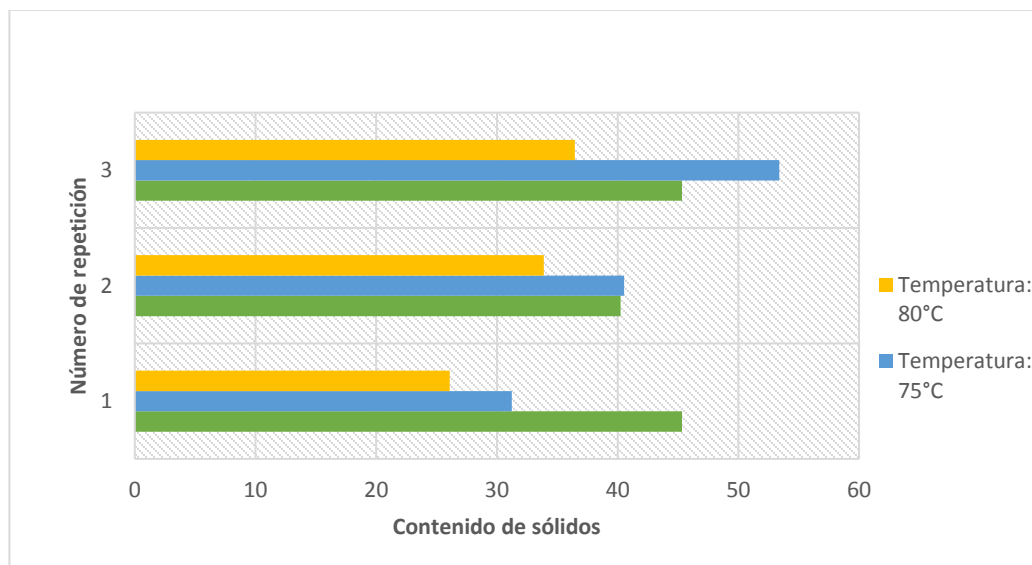


Nota. Gráfica de elaboración propia.

Al observar que el mejor contenido de sólidos totales los obtiene el método de reacción redox con una semilla de emulsión polivinílica realizada, se procede a determinar la mejor temperatura del proceso, ya que como se mencionó anteriormente, la temperatura tiene la capacidad de afectar la velocidad de reacción y el producto final de la polimerización. Para seleccionar la temperatura, se compararon los resultados del contenido de sólidos:

Figura 8

Cantidad de contenido de sólidos de la reacción redox con emulsión polivinílica como semilla



Nota. Gráfica de elaboración propia.

CONCLUSIONES

Al término de los 36 experimentos, el mejor método de polimerización resultó ser la reacción redox con semilla de una emulsión polivinílica finalizada, pues como menciona Miranda (2010, pp. 21-30) el núcleo es aquel que controla el número y tamaño de partícula, al igual que la velocidad de reacción, y se pudo observar que si dicho núcleo es una emulsión polivinílica ya hecha, se obtiene mayor contenido de sólidos totales al finalizar el proceso, siendo el 53,4 % de sólidos totales el mejor resultado.

También se observó que la mejor temperatura para realizar los procesos de polimerización es la de 75 °C, porque como lo indica la figura 8, el contenido de sólidos en dicha temperatura aumenta de manera significativa en comparación con los otros experimentos. Esto se debe a que a mayor temperatura menor ingreso del vinil acetato y de los iniciadores al reactor, una vez se elevan las presiones del vapor generado por el

vinil acetato. Por lo tanto, la reacción de polimerización no sucederá. Y, a menores temperaturas, no se aporta la energía necesaria para que se produzca esa reacción.

Referencias

- Acle, J. A. (2002). La polimerización continua en emulsión de copolímeros vinílicos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 3(2), pp. 13-37. <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/publicados/acle.pdf>
- Arbeláez, N. (2014). Modelamiento, simulación y propuesta de un esquema de control regulatorio de un reactor *semibatch* para la producción de polivinil acetato. (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Colombia. <http://bdigital.unal.edu.co/46234/1/300657.2014.pdf>
- Bailey, A. (2001). *Aceites y grasas industriales*. Reverté.
- Bijhanmanesh, M. J., Etesami, N., y Esfahany, M. N. (2016). Influences of initiator addition methods in suspension polymerization of vinyl chloride on poly (vinyl chloride) particles properties. *Journal of Vinyl & Additive Technology*. Vol. 24 No. 2, pp. 116-123. <https://doi.org/10.1002/vnl.21534>
- Billmeyer, F. (1975). *Ciencia de los polímeros*. Reverté.
- Carbonell, J. C. (2014). *Pinturas y barnices: Tecnología básica*. Ediciones Díaz de Santos.
- Erbil, Y. (2010). *Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers*. Taylor & Francis.
- Farías Mancilla, B., Olmedo Martínez, J., Pérez, F., Hernández, C., Vega, A., y Zaragoza, A. (2013). Desarrollo de látex acrílicos vía emulsión con Tg baja para aplicación en recubrimientos. Congreso Internacional de Investigación Científica Multidisciplinaria. Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. Chihuahua, México. <https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/1403/1/MATO8.pdf>
- Gallardo, A. (2018). Desarrollo de una emulsión adhesiva de acetato de polivinilo de baja viscosidad a partir de una base de alcoholes polivinílicos. (Tesis de maestría). Universidad de Carabobo.
- Generalova, A. N., y Zubov, V. P. (2018). Design of polymer particle dispersions (latexes) in the course of radical heterophase polymerization for biomedical applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 166, pp. 303-322. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.03.036>
- Gordillo, G., y Montesdeoca Espín, D. E. (2015). Caracterización y comparación de adhesivos a base del vinil acetato PVA-3025 y EA-8319 de la planta Akzonobel Ecuador. (Trabajo de grado). Universidad Central del Ecuador. <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/4519>
- Herrera Resendiz, J. (2002). Polimerización del acetato de vinilo en microemulsiones aniónicas pseudoternarias estabilizadas con un alcohol de bajo peso molecular como cosurfactante. (Tesis doctoral). Centro de Investigación en Química Aplicada. <https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/161/1/Juan%20Roberto%20Herrera%20Resendiz%20Doctorado.pdf>

- Leiza, J. R., y Pinto, J. (2007). Control of polymerization reactors. En *Polymer Reaction Engineering*. (pp. 315-362). Blackwell Publishing. <https://doi.org/10.1002/9780470692134.ch8>
- López, S., Estrada, A., y Herrera, J. R. (2015). Copolimerización en emulsión del acrilato de butilo y estireno. *Conciencia Tecnológica*. (50), pp. 32-37. <https://www.redalyc.org/pdf/944/94443423005.pdf>
- Mazo, P., Ríos, L. A., y Restrepo, G. (2013). Síntesis de microcápsulas de poliurea a partir de aminas renovables, mediante doble emulsificación. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 21(2), pp. 123-130. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000030>
- Mercado, M. (2015). Obtención y caracterización de una emulsión acrílica para su uso en la fabricación de recubrimientos para madera. (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia. <http://bdigital.unal.edu.co/49614/1/1103094337.2015.pdf>
- Meyer, T., y Keurentjes, J. (Eds.) (2008). *Handbook of Polymer Reaction Engineering*. John Wiley & Sons.
- Miranda, C. C. (2010). Preparación de nanocompuestos de PS y/o PMMA incorporando nanopartículas de plata mediante polimerización en miniemulsión. (Tesis de maestría). Centro de Investigación en Química Aplicada. <https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/47/1/Tesis-Cristal%20Cabrera%20Miranda.pdf>
- Okaya, T., Suzuki, A., y Kikuchi, K. (1999). Importance of grafting in the emulsion polymerization of MMA using PVA as a protective colloid. Effect of initiators. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 153 (1-3), pp. 123-125. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00432-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00432-4)
- Paulín, F. M. (1960). Diseño de un reactor para polimerizar en emulsión acetato de vinilo. (Tesis doctoral). Instituto Politécnico Nacional.
- Reyes, A. (2007). Formulaciones y condiciones de operación para la preparación de látices vinil-acrílicos. (Tesis doctoral). Centro de Investigación en Química Aplicada.
- Sajjadi, S. (2003). Particle formation under monomer-starved conditions in the semi batch emulsion polymerization of styrene. Part II. Mathematical modelling. *Polymer*. 44(1), pp. 223-237. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00735-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00735-8)
- Seymour, R., y Carraher, C. (1995). *Introducción a la química de los polímeros*. Reverté.