

# SINTESIS DE COPOLIMEROS HOMOGENEOS DE ACIDO ACRILICO Y ACETATO DE VINILO

C. Zaldívar, O. del Sol, G. Iglesias, I. Ricardo y J. C. Pinto.\*

Laboratorio de Modelación, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Playa, Apartado 6880, Ciudad de La Habana, Cuba.

\*Programa de Ingeniería Química, Coordinación de los Programas de Postgrado en Ingeniería, Universidad Federal de Río de Janeiro, Caja Postal 68502, Río de Janeiro, Brasil.

Recibido: 21 de octubre de 1996.

**RESUMEN.** En este trabajo se sintetizaron copolímeros homogéneos de ácido acrílico y acetato de vinilo mediante copolimerización en disolución, en un reactor continuo de tanque agitado. Los copolímeros se prepararon mediante polimerización radicalica utilizando como disolvente etanol 93 %, a 75 °C y con tiempos de residencia promedio entre 2 y 12 h. Este procedimiento permite obtener una familia de copolímeros con fracciones molares de ácido acrílico entre 0,1 y 0,8 y con una alta homogeneidad química, a partir de monómeros que presentan diferencias apreciables en sus relaciones de reactividad.

**ABSTRACT.** In this work, acrylic acid/vinyl acetate copolymers with homogeneous chemical composition were obtained by means of solution copolymerization in a continuous stirred tank reactor. The copolymers were prepared by means of radical polymerization in a 93 % ethanol solution, at 75 °C, with residence times ranging from 2 up to 12 h. This procedure allows the preparation of a copolymer family with molar fractions of acrylic acid ranging from 0,1 up to 0,8, and a high chemical homogeneity, from two monomers with great difference between their reactivity ratios.

## INTRODUCCION

El ácido acrílico (AA) y el acetato de vinilo (AV) tienen relaciones de reactividad que se diferencian apreciablemente ( $r_{AV} = 0,01 \pm 0,003$  y  $r_{AA} = 1,0 \pm 1$ ); por lo que usualmente cuando se realiza la copolimerización de estos monómeros se obtienen copolímeros no homogéneos en su composición química, los cuales estarán enriquecidos con el monómero más reactivo, o sea el ácido acrílico.

Heublein y col.<sup>2-7</sup> plantean que mediante copolimerización discontinua del ácido acrílico y el acetato de vinilo en determinadas condiciones es posible obtener copolímeros a altas conversiones y con relativamente buena homogeneidad química.

Lecourtier<sup>8</sup> realizó la copolimerización del acetato de vinilo con pequeñas cantidades de ácido acrílico en metanol, interrumpiendo la reacción a un 10% de conversión.

Nesterova<sup>9</sup> copolimerizó acetato de vinilo y ácido acrílico con adición de cantidades equimolares de agua con respecto al ácido acrílico, lo que produjo una disminución de la reactividad de este monómero con la consecuente reducción de su concentración en el copolímero. En esas condiciones se obtuvieron copolímeros con cantidades de ácido acrílico de hasta un 15%.

La utilización de un reactor continuo de tanque agitado (Continuous stirred tank reactor, CSTR) para llevar a cabo la polimerización radicalica ofrece muchas ventajas con respecto al control de las propiedades del polímero.<sup>10,11</sup> Denbigh<sup>12</sup> demostró que al emplear este tipo de reactor en polimerizaciones vinílicas, se obtiene una distribución más estrecha de pesos moleculares en comparación con la que se obtiene en un reactor discontinuo. Presenta además, otras ventajas cuando se utiliza en procesos de copolimerización. La distribución de composiciones en el copolímero en estado estacionario, es mucho más estrecha que la obtenida en una polimerización discontinua<sup>10</sup> y fuera de las variaciones estadísticas que pueden presentarse en la composición (y que

son insignificantes a altos grados de conversión según Stockmayer<sup>13</sup>), el copolímero que se obtiene debe resultar esencialmente homogéneo.

El objetivo de este trabajo consistió en obtener copolímeros químicamente homogéneos a partir de ácido acrílico y acetato de vinilo mediante polimerización radicalica en disolución, usando un reactor continuo de tanque agitado.

## PARTE EXPERIMENTAL

Durante los experimentos, se utilizó en la alimentación del reactor (Fig. 1) una relación 30:70 (v/v) entre la cantidad total de monómeros y el disolvente. La concentración respectiva de los monómeros que se utilizó en cada experimento, estuvo en dependencia de la composición que se deseaba obtener en el copolímero. Como iniciador se utilizó peróxido de benzoilo 0,2-1 % (p/p) (con respecto a la cantidad total de monómeros).

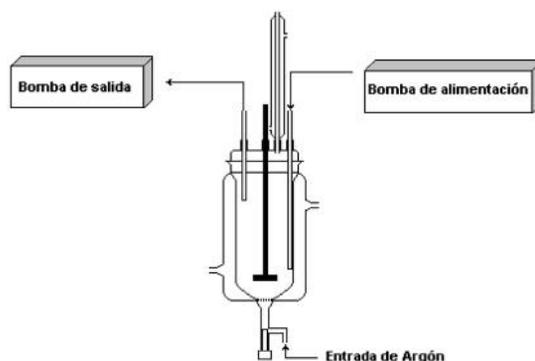


Fig. 1. Esquema del reactor continuo de tanque agitado.

En calidad de disolvente se utilizó etanol 93 %, cuya composición fue corroborada por diferentes métodos entre ellos: cromatografía gaseosa, densidad e índice de refracción.

El flujo de alimentación que se empleó garantizó tiempos de residencia entre 2 y 12 h. El flujo de salida fue similar al de alimentación con el objetivo de que se mantuviera constante el volumen de la mezcla de reacción.

Debe hacerse notar que una vez alcanzado el estado estacionario en el reactor, la composición en su interior no cambia con el tiempo, siendo igual a la composición de la corriente de salida.

Los copolímeros obtenidos con bajo contenido de AA, se fraccionaron utilizando el sistema de disolventes: metanol-agua, mientras que para los de alto contenido de AA, se empleó metanol-acetato de etilo.

En este trabajo, se presenta uno de los experimentos realizados, para mostrar los resultados que se alcanzaron en relación con la homogeneidad química de los copolímeros sintetizados:

Las condiciones del experimento fueron las siguientes:

Concentración de la alimentación: [AA] = 0,193 mol/L;  
[AV] = 3,1 mol/L.

Concentración de peróxido de benzoilo = 0,25% (p/p).

Flujo de alimentación = 0,21 mL/min.

Temperatura = 75 °C.

El curso de la reacción de polimerización fue seguido a través de la medición del índice de refracción a 30 °C en la corriente de salida del reactor.<sup>14</sup>

El rendimiento se determinó gravimétricamente y la composición de ácido acrílico en el copolímero, mediante valoración potenciométrica en disolución de NaCl 0,5 mol/L, el cual se utilizó para mejorar el punto de inflexión en la curva de valoración.<sup>15</sup>

La precipitación fraccionada del copolímero obtenido, se realizó mediante el sistema metanol-agua.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Las polimerizaciones continuas realizadas bajo estas condiciones producen una familia de copolímeros de AA y AV con fracciones molares de AA entre 0,1 y 0,8 y rendimientos hasta del 90%.

La fracción molar de AA en el copolímero en estado estacionario resultó de 0,22 y el rendimiento del 49,6%.

El estado estacionario se alcanzó a los 6 h aproximadamente, momento a partir del cual se obtuvo un copolímero de composición constante (Fig. 2).

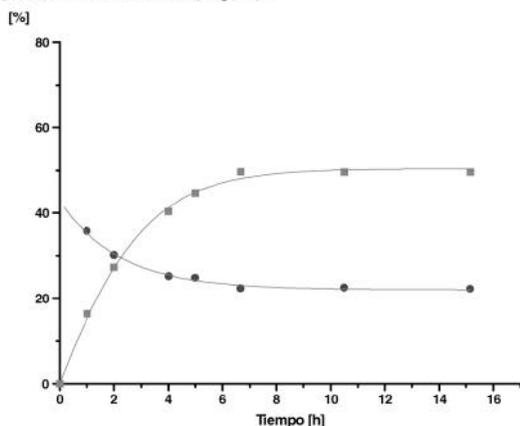


Fig. 2. Copolimerización de AA y AV en reactor continuo. Rendimiento (■). Composición del copolímero (●).

La homogeneidad química del copolímero, se evaluó por el método de fraccionamiento por precipitación ya descrito (Tabla I).

Se comprobó la existencia de un 3% de pérdida de peso inicial de copolímero utilizado (Tabla I), lo que es normal para el método, en el que se cometen errores inevitables por el trasvase de las fracciones obtenidas durante el proceso de precipitación. Sin embargo, el contenido de AA de todas las fracciones obtenidas presentó muy pocas diferencias en relación con el contenido global de AA en el copolímero, por lo que se puede afirmar que el copolímero que se obtiene en estas condiciones presenta muy buena homogeneidad química. Estos resultados se muestran en la figura 3 en la que se han trazado los puntos correspondientes a la composición de cada una de las fracciones según el contenido de agua en la mezcla precipitante y una línea recta que corresponde a la composición global del copolímero.

TABLA I  
Fraccionamiento del copolímero que contiene una fracción molar de ácido acrílico de 0,22

Fracción	Peso de la fracción (%)	Contenido de AA, fracción molar
11	—	—
21	—	—
3	5	0,20
4	23	0,21
5	9	0,20
6	200	0,22
7	9	0,22
8	5	0,22
94	—	—
10	4	—
11	3	0,24
12	3	—
13	2	—
14	1	0,24
15	6	0,24
16	1	—
Peso total (%)		97
Fracción molar promedio		0,22

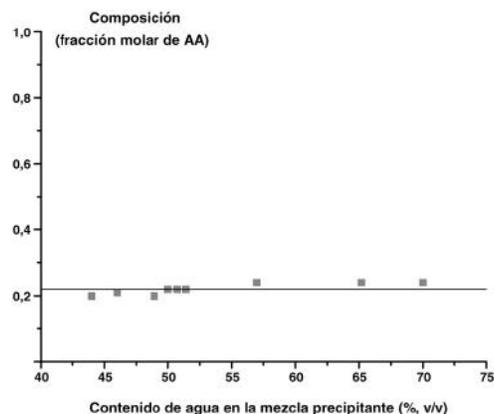


Fig. 3. Variación de la composición de las fracciones con respecto al contenido de agua en la mezcla precipitante.

Composición de las fracciones (■).

Composición global del copolímero (—).

Resultados similares se obtuvieron para las distintas condiciones de reacción estudiadas, al emplear diferentes

composiciones relativas de los monómeros en la corriente de alimentación y varios tiempos de residencia.

### CONCLUSIONES

El procedimiento empleado en este trabajo permite obtener una familia de copolímeros de ácido acrílico y acetato de vinilo con fracciones molares del primero que varían entre 0,1 y 0,8, pudiéndose alcanzar rendimientos hasta del 90 % .

Los resultados del fraccionamiento indican que el proceso en cuestión, garantiza una buena homogeneidad química en la composición de los copolímeros. El coeficiente de variación en la composición química de las fracciones es menor de 7%.

### BIBLIOGRAFIA

1. Bourdais J. **Bull. Soc. Chim. France**, **4**, 485, 1955.

2. Heublein B., Heublein G., Marsehner H., Krahnert L. und Mey E. M. VEB Chemische Werke Buna, Ger. (East), DD 222 885 CIC08F218/08, 29 May 1985, Appl. 261, 847, 11 Apr. 1984.
3. Heublein B., Hotzel H., Schultz H. **Acta Polym.**, **38**, 234, 1985.
4. Heublein B., Schultz H. and Heublein G. **Acta Polym.**, **38**, 2, 150, 1987.
5. Heublein B., Buckhardt A. and Heublein G. **Acta Polym.**, **39**, 136, 1988.
6. Heublein B. and Heublein G. **Acta Polym.**, **39**, 324, 1988.
7. Heublein B. and Heublein G. **Acta Polym.**, **39**, 326, 1988.
8. Lecourtier J. **Europ. Polym. J.**, **18**, 241, 1982.
9. Nesterova V. I. **Plast. Massy**, **6**, 6, 1974.
10. O'Driscoll K. F. and Knorr R. **Macromolecules**, **2**, 507, 1969.
11. Pinto J. C. and Ray W. H. **Chem. Eng. Sci.**, **50**, 715, 1995.
12. Denbigh K. G. **Trans. Faraday Soc.**, **43**, 648, 1947.
13. Stockmayer W. H. **J. Chem Phys.**, **13**, 199, 1945.
14. Bahr D. and Pinto J. C. **J. Appl. Polym. Sci.**, **42**, 2795, 1991.
15. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1, 217, 1964.