

Copolimerización de ácido acrílico y acetato de vinilo. Comportamiento en un reactor discontinuo y en un reactor continuo de tanque agitado

Caridad Zaldívar, Gerardo Iglesias, Igor Wong y José Carlos Pinto*

Laboratorio de Polímeros, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, AP 6412 ó 6414, Ciudad de La Habana, Cuba y *Programa de Ingeniería Química, Coordinación de los Programas de Postgrado en Ingeniería, Universidad Federal de Río de Janeiro, CP 68502, Río de Janeiro, Brasil

Recibido: 17 de enero del 2000

Aceptado: 12 de julio del 2000

Palabras clave: Copolimerización, ácido acrílico, acetato de vinilo

Key words: Copolymerization, acrylic acid, vinyl acetate

RESUMEN. En el presente trabajo se realizó una comparación en cuanto a su homogeneidad química, de los copolímeros de ácido acrílico y acetato de vinilo obtenidos mediante copolimerización radicalica en solución, empleando como disolvente etanol, mediante dos procesos diferentes: en un reactor continuo de tanque agitado y en un reactor discontinuo. Se estudió la influencia de las condiciones de operación del reactor continuo (tiempo de residencia promedio y composición de la alimentación) sobre la composición del copolímero obtenido en estado estacionario. Se pudo observar que el tiempo de residencia tiene relativamente poca influencia y que la composición de monómeros en la alimentación del reactor es el factor determinante de la composición del copolímero, existiendo una dependencia directa entre la composición molar en ácido acrílico de los copolímeros obtenidos y la relación molar ácido acrílico/acetato de vinilo en la corriente de alimentación del reactor. La homogeneidad en la composición química de los copolímeros obtenidos se determinó mediante el método de fraccionamiento por precipitación, pudiéndose constatar la alta homogeneidad química del copolímero obtenido al utilizar un reactor continuo de tanque agitado, a diferencia de lo que ocurre cuando se emplea un reactor discontinuo. El procedimiento utilizado es sencillo y de fácil aplicación.

ABSTRACT. A comparison, regarding its chemical homogeneity, between copolymers of acrylic acid and vinyl acetate, obtained by radical solution copolymerization in ethanol, by two different processes (in a continuous stirred tank reactor and in a discontinuous reactor), was performed. The influence of the operating conditions of the continuous reactor (mean residence time and feed composition) on the composition of the copolymer obtained at steady state was studied. It was observed that mean residence time has a relatively small influence, being the monomer composition of the feed stream the decisive factor, which determines copolymer composition. A direct dependence between the acrylic acid molar composition of the synthesized copolymer and the acrylic acid/vinyl acetate molar ratio in the reactor feed stream was also observed. The homogeneity in chemical composition of the copolymers was determined by the method of fractional precipitation. It was shown the high chemical homogeneity of the copolymer obtained in the continuous stirred tank reactor, in comparison to that obtained in the discontinuous reactor. This procedure is very simple and can be easily implemented.

INTRODUCCION

Los copolímeros del ácido acrílico son usados en campos tan variados

como la industria minera, textil, de cosméticos, del papel y del petróleo.^{1, 2} También han sido empleados como adhesivos y para mejorar la cali-

dad del suelo y del agua.³ Una de las primeras aplicaciones del poli (ácido acrílico) y sus copolímeros es como espesante y en este sentido resulta muy versátil, ya que es capaz de formar productos que van desde geles hasta líquidos fluidos, dependiendo de la cantidad de polímero y de su masa molecular.² Estas características permiten su uso en las pastas dentales, en los fluidos hidráulicos e incluso como espesante del combustible líquido de los cohetes.¹ A partir de estos polímeros se pueden preparar una serie de resinas de intercambio iónico en las que se deseen características de ácido débil.¹ También se han utilizado como agentes dispersantes y floculantes.¹

Por otra parte, se ha reportado además el uso de estos copolímeros en calidad de recubrimiento protector de productos farmacéuticos.⁴ Asimismo cuando se modifican estos copolímeros en forma de poli (ácido acrílico-co-alcohol vinílico) se pueden emplear en formulaciones de liberación de medicamentos en materiales dentales.⁵

Como es conocido, el ácido acrílico (AA) y el acetato de vinilo (VAc) tienen relaciones de reactividad que se diferencian en alrededor de 1 000 veces, por lo que usualmente cuando se realiza la copolimerización de estos monómeros se obtienen copolímeros no homogéneos en su composición química. Un copolímero no homogéneo en su composición química es aquel en el cual las diferentes cadenas del copolímero que se forman pre-

sentan entre sí una diferencia apreciable en su composición. Dichas cadenas al inicio de la copolimerización son más ricas en el monómero más reactivo, o sea el ácido acrílico.^{6,7} Se conoce que un copolímero heterogéneo en su composición química generalmente tiene propiedades inferiores y es de menor calidad.⁸

Heublein y col.⁹ obtuvieron copolímeros AA/VAc con buena homogeneidad química y altas conversiones mediante polimerización en reactor discontinuo de forma tal que el AA se encuentra neutralizado en forma de sales de amonio, de metales alcalinos o alcalino térreos. Este procedimiento tiene la desventaja de que es necesario utilizar soluciones tampón para controlar el pH y lograr la dirección adecuada de la reacción. Heublein realizó el fraccionamiento por precipitación de cada uno de los copolímeros obtenidos para demostrar la homogeneidad química de éstos; sin embargo, el error estándar relativo en la composición química de las fracciones es relativamente alto, llegando hasta un 15 %.

Lecourtier¹⁰ realizó la copolimerización del VAc con pequeñas cantidades de AA en metanol, interrumpiendo la reacción a un 10 % de conversión para así obtener copolímeros homogéneos en su composición. La desventaja del procedimiento es la poca conversión obtenida y que los monómeros son difíciles de recuperar para su reutilización.

Nesterova y col.⁴ realizaron la copolimerización de ambos monómeros en etanol y etanol/agua y observaron que al efectuar la reacción en etanol disminuye la composición de AA en el copolímero con respecto al obtenido en benceno y que en presencia de agua este efecto se acrecienta. En esas condiciones se obtuvieron copolímeros con cantidades de ácido acrílico de hasta un 15 %.

La utilización de un reactor continuo de tanque agitado para llevar a cabo la polimerización radicalica ofrece muchas ventajas con respecto al control de las propiedades del polímero.¹¹⁻¹³ Denbigh¹⁴ 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 com-

posiciones en el copolímero en estado estacionario, es mucho más estrecha que la obtenida en una polimerización discontinua¹¹ y fuera de las variaciones estadísticas que pueden presentarse en la composición (y que son insignificantes a altos grados de conversión según refiere Stockmayer),¹⁵ el copolímero que se obtiene debe resultar esencialmente homogéneo.

Los objetivos de este trabajo están vinculados a la comparación de los copolímeros obtenidos mediante dos procesos diferentes, a saber: con reactor discontinuo y con reactor continuo de tanque agitado. Además se realiza la síntesis de copolímeros homogéneos de ácido acrílico y acetato de vinilo en un rango amplio de composiciones, utilizando el reactor continuo de tanque agitado, a fin de determinar la influencia de las condiciones de operación del reactor (tiempo de residencia y composición de la alimentación) sobre la composición del copolímero obtenido en estado estacionario. Con esto se pretende también desarrollar un procedimiento sencillo para determinar las condiciones requeridas para la obtención de un copolímero homogéneo con una composición prefijada.

MATERIALES Y METODOS

Copolimerización de AA y VAc en reactor discontinuo

La copolimerización en reactor discontinuo se realizó utilizando etanol al 93 % en peso como disolvente y una relación disolvente/monómeros de 70/30 (v/v). Las condiciones de reacción fueron: relación molar VAc: AA = 83:17, concentración de acetato de vinilo [VAc] = 2,81 M, concentración de ácido acrílico [AA] = 0,58 M, concentración de iniciador = 0,4 % en peso con respecto a la masa total de monómeros, temperatura de la reacción = 75 °C, tiempo de reacción = 4 horas.

Copolimerización de AA y VAc en reactor continuo de tanque agitado

En todos los experimentos se utilizó el procedimiento descrito en trabajos anteriores^{7,16-19} y 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 la corriente de alimentación de cada experimento ([AA]₀ y [VAc]₀), estuvo en dependencia de la composición que se deseaba obtener en el copolímero.

En calidad de disolvente se usó también etanol al 93 % en peso y como iniciador peróxido de benzofl 0.9 % en peso (con respecto a la cantidad total de monómeros). El flujo de alimentación que se empleó garantizó tiempos de residencia entre 3 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.

El rendimiento de polímero se determinó gravimétricamente y la composición de ácido acrílico en el copolímero, mediante valoración potenciométrica como en trabajos anteriores.^{7,16-19}

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. En trabajos anteriores se ha demostrado que el rendimiento de polímero es directamente proporcional al índice de refracción,^{16,20} por lo que se utilizó este último como criterio para el seguimiento del avance de la reacción.

La figura 1 es un ejemplo de la dependencia lineal existente entre el índice de refracción y el rendimiento de polímero (expresado como conversión) durante la copolimerización. Estos resultados corresponden a datos experimentales de un trabajo publicado,¹⁷ que fueron procesados adecuadamente con vistas a reflejar claramente esta dependencia.

El índice de refracción fue normalizado, dividiendo los valores del índice de refracción medidos para cada tiempo (η), por el índice de refracción de la mezcla inicial de monómeros y disolvente en la alimentación del reactor (η^s), a fin de poder unir en una misma línea de regresión los resultados obtenidos para 10 experimentos de copolimerización diferentes (1 en reactor discontinuo y 9 en reactor continuo de tanque agitado). Estos experimentos fueron realizados en condiciones diferentes de tiempo de residencia y composición de la mezcla de monómeros en la alimentación del reactor.

La homogeneidad en la composición química de los copolímeros AA-VAc se determinó mediante el método de fraccionamiento por precipitación descrito en otros trabajos.¹⁷⁻¹⁹

El error estándar relativo (EER) en el contenido de AA de las fracciones se calculó de la siguiente forma:

$$EER = \frac{S}{\bar{X}(N)^{1/2}} \times 100$$

donde:

N: número de determinaciones

S: desviación estándar

$\bar{X}$: valor promedio

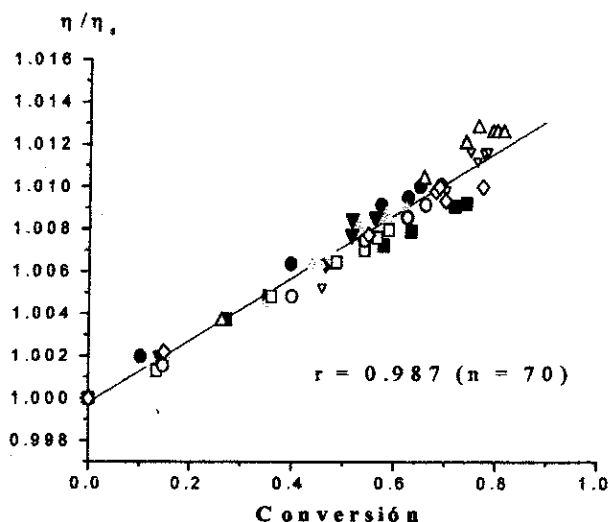


Fig. 1. Dependencia entre el índice de refracción normalizado (η/η_0) y el rendimiento de polímero (expresado como conversión) durante la copolimerización de AA y VAc

Reactor discontinuo:

[AA]₀ = 0,58 mol/L, [VAc]₀ = 2,81 mol/L, (■) t_r = 4 h.

Reactor continuo de tanque agitado:

[AA]₀ = 0,19 mol/L, [VAc]₀ = 3,10 mol/L, (◆) t_r = 3 h, (□) t_r = 6 h, (○) t_r = 12 h.

[AA]₀ = 1,01 mol/L, [VAc]₀ = 2,49 mol/L, (▼) t_r = 3 h, (▲) t_r = 6 h, (●) t_r = 12 h.

[AA]₀ = 1,93 mol/L, [VAc]₀ = 1,80 mol/L, (◇) t_r = 3 h, (▽) t_r = 6 h, (Δ) t_r = 12 h.

RESULTADOS Y DISCUSION

En las figuras 2 y 3 se muestran comparativamente los resultados obtenidos para la copolimerización de AA y VAc en reactor discontinuo y en reactor continuo de tanque agitado.

Las condiciones del experimento realizado en el reactor continuo fueron: tiempo de residencia (t_r) = 6 h, relación molar VAc:AA = 86:14, [VAc]₀ = 2,87 M, [AA]₀ = 0,48 M, temperatura de reacción = 75 °C. Estas condiciones se escogieron a partir de la experiencia de trabajos anteriores,¹⁷⁻¹⁹ a fin de obtener en estado estacionario un copolímero con una composición en ácido acrílico (F_{AA}) similar a la obtenida en el reactor discontinuo, y así poder realizar una mejor comparación de su homogeneidad química, mediante el análisis del grado de dispersión en la composición de las diferentes fracciones del copolímero obtenido en cada caso.

En dichas figuras puede apreciarse que aproximadamente al cabo de 4-5 horas de reacción, tienden a estabilizarse tanto el índice de refracción como la composición de AA en el copolímero, lo que indica en el caso del reactor discontinuo que se está alcanzando la etapa final de la copolimerización por agotamiento de los monómeros. En el reactor continuo de tanque agitado a diferencia del caso anterior, la estabilización se debe a que se está alcanzando el estado estacionario del reactor, momento a partir del cual la

Índice de refracción
(η)

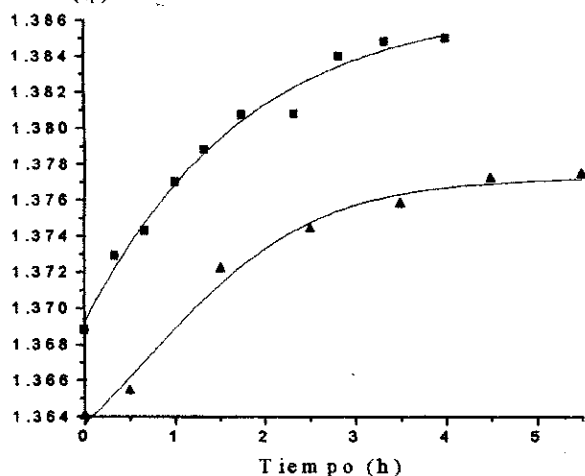


Fig. 2. Variación del índice de refracción durante la copolimerización de AA y VAc.

(■) reactor discontinuo

(▲) reactor continuo de tanque agitado

F_{AA}
(% molar)

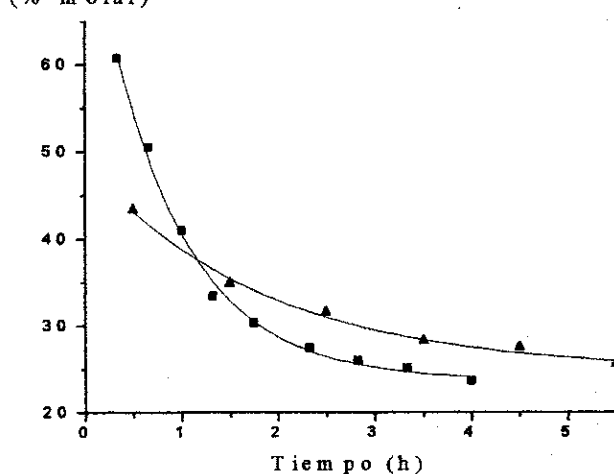


Fig. 3. Variación de la composición de AA en el copolímero durante la copolimerización

(■) reactor discontinuo

(▲) reactor continuo de tanque agitado

composición de la corriente de salida y detrás del reactor no varían con el tiempo, debiéndose obtener entonces un copolímero con alta homogeneidad química y una dispersión estrecha en la composición de las diferentes fracciones del copolímero una vez fraccionado.

Se aprecia también que para la copolimerización en el reactor discontinuo, los valores del índice de refracción de la mezcla de reacción son mayores a los obtenidos en el reactor continuo de tanque agitado, debido a que la composición de acetato de vinilo [VAc] es ligeramente mayor en el reactor discontinuo, al igual que el rendimiento alcanzado durante la copolimerización que es también algo superior. Debe tenerse en cuenta que el índice de refracción del VAc es mayor que el del AA.

El copolímero obtenido en ambos casos al final de la reacción fue precipitado, purificado y secado en estufa de vacío. Se realizó el fraccionamiento de estos copolímeros según la técnica ya descrita,¹⁷⁻¹⁹ con el fin de determinar su homogeneidad en relación con la composición. Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 1 y 2 y en las figuras 4 y 5.

Como era de esperar y según se aprecia en la tabla 1 y la figura 4, el copolímero obtenido durante la copolimerización en reactor discontinuo presenta una alta heterogeneidad en la composición química de las fracciones ($EER > 20\%$). Sin embargo, en la tabla 2 y la figura 5, correspondientes a la reacción llevada a cabo en el reactor continuo de tanque agitado, se observa que se ha obtenido un copolímero de muy alta homogeneidad química, con una dispersión estrecha en el contenido de ácido acrílico de las diferentes fracciones del copolímero ($EER = 2,15\%$), lo que demuestra las ventajas de la utilización de un reactor continuo de tanque agitado.

En trabajos anteriores¹⁷⁻¹⁹ se observó que el tiempo de residencia tenía una influencia relativamente pequeña sobre la composición del copolímero obtenido en el reactor continuo de tanque agitado en estado estacionario. Por estas razones se decidió profundizar en este aspecto, para lo que se realizaron 16 experimentos de copolimerización en este reactor para distintas condiciones de alimentación y tiempos de residencia (t_r), para de esta forma realizar el estudio en un rango más amplio de composiciones en el copolímero obtenido. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 3 y en la figura 6.

Tabla 1. Resultados del fraccionamiento del copolímero obtenido en reactor discontinuo

Fracción	H ₂ O añadida (mL)	H ₂ O añadida (%)	Masa de polímero seco (g)	FAA (% molar)
1	70	41,2	0,31614	5,6
2	74	42,5	0,89865	5,1
3	80	43,0	0,82478	7,5
4	90	45,9	0,26719	12,4
5	110	50,9	0,414416	19,7
6	125	54,1	0,25153	27,1
7	159	60,0	0,25114	34,4
8	190	64,2	0,23007	36,9
9	240	70,0	0,08988	39,4
10	270	71,8	0,11825	43,9
				$\bar{X} = 23,2$
				$EER (\%) = 20,5$

Tabla 2. Resultados del fraccionamiento del copolímero obtenido en reactor continuo de tanque agitado

Fracción	H ₂ O añadida (mL)	H ₂ O añadida (%)	Masa de polímero seco (g)	FAA (% molar)
1	45	47,4	1,01620	21,3
2	50	50,0	1,49119	22,1
3	55	52,4	0,48917	21,6
4	60	54,5	0,40270	20,3
5	65	56,5	0,19330	22,6
6	75	60,0	0,19084	22,5
7	85	63,0	0,11869	23,5
8	105	67,7	0,09346	24,7
				$\bar{X} = 22,32$
				$EER (\%) = 2,15$

% en peso

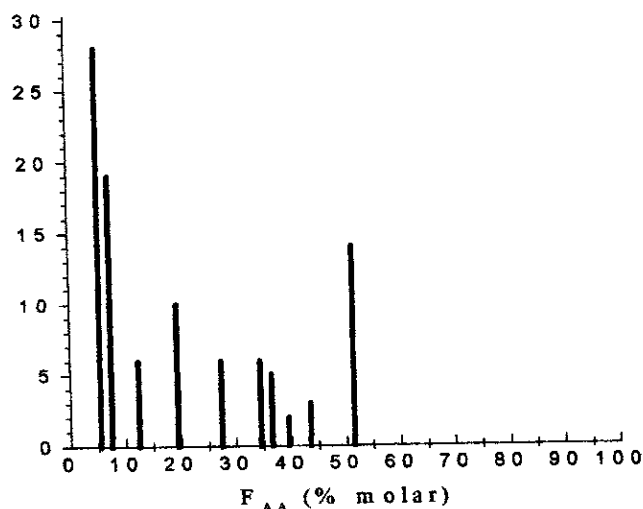


Fig. 4. Distribución de las composiciones en las fracciones del copolímero obtenido con un reactor discontinuo

% en peso

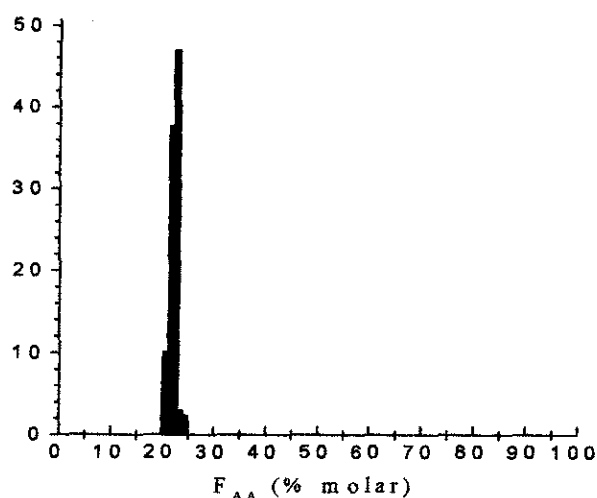


Fig. 5. Distribución de las composiciones en las fracciones del copolímero obtenido con un reactor continuo de tanque agitado

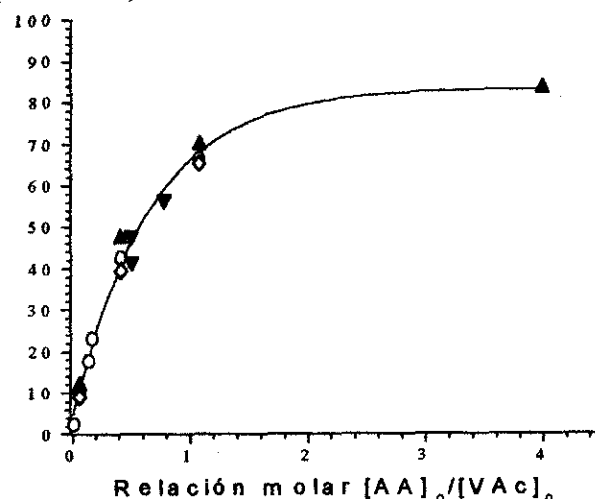
 F_{AA}
(% molar)


Fig. 6. Dependencia de la composición de AA en el copolímero con la relación molar de monómeros en la alimentación (▲) $t_r = 3$ h, (○) $t_r = 6$ h, (▼) $t_r = 9$ h, (◇) $t_r = 12$ h.

Tabla 3. Resumen de resultados obtenidos en el reactor continuo de tanque agitado

Tiempo de residencia t_r (h)	$[AA]_0$ (mol/L)	$[VAc]_0$ (mol/L)	F_{AA} (% molar)
3	0,19	3,10	11,8
3	1,01	2,49	47,1
3	1,93	1,80	69,8
3	1,60	0,40	83,4
6	0,05	4,83	2,30
6	0,19	3,10	10,0
6	0,39	2,94	17,8
6	0,48	2,87	23,2
6	1,01	2,49	42,5
6	1,93	1,80	66,5
9	1,18	2,36	41,7
9	1,23	2,27	47,9
9	1,59	2,04	56,7
12	0,19	3,10	9,20
12	1,01	2,49	39,5
12	1,93	1,80	65,4

Como puede corroborarse en la figura 6, el tiempo de residencia presentó muy poca influencia en la composición del copolímero obtenido, siendo el factor determinante la relación molar entre las composiciones de ambos monómeros en la alimentación. Mediante esta figura es posible determinar de manera rápida y simple, cuál es la composición molar de monómeros en la alimentación requerida para obtener un copolímero de una composición prefijada.

CONCLUSIONES

La copolimerización en un reactor continuo de tanque agitado permite obtener copolímeros de alta homogeneidad química, a diferencia de lo que ocurre con los copolímeros sintetizados en un reactor discontinuo. El procedimiento utilizado es sencillo y de fácil aplicación.

Existe una dependencia directa entre la composición molar en ácido

acrílico de los copolímeros obtenidos y la relación molar AA/VAc en la alimentación del reactor. La representación gráfica obtenida permite conocer fácilmente la relación molar requerida para obtener una composición prefijada en el copolímero.

El tiempo de residencia tiene muy poca influencia sobre la composición del copolímero, siendo la relación molar de monómeros en la alimentación el factor determinante.

BIBLIOGRAFIA

1. Mark H.F., Bikales N.M. and Overberger C.G. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 10. Wiley Interscience, New York, 1987.
2. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 1, John Wiley and Sons, New York, 1964.
3. Brar A.S. Sunita. Eur. Polym. J., 27, 17, 1991.
4. Nesterova V.I., Meiya N.V. and Pozdniakova F.O. Plastecheskie Massy, 6, 6, 1974.
5. Lindsjv M., Ekman K. and Ndsman J. Biomaterials, 17, 913, 1996.
6. Bourdais J. Bull. Soc. Chim. France, 4, 485, 1955.
7. Zaldívar C., Sol O. and Iglesias G. Polymer, 39, 245, 1998.
8. Hamielec A.E., MacGregor J.F. and Penlidis A. Comprehensive Polymer Science, 3, p. 17, Pergamon Press, 1987.
9. Heublein B., Heublein G., Marsehner H., Krahnert L. und Mey E.M. VEB Chemische Werke Buna, Ger (east), DD 222 885, C08F218/08, 29 May 1985, Appl. 261, 847, 11 Apr. 1984.
10. Lecourtier. Eur. Polym. J., 18, 241, 1982.
11. O'Driscoll K.F. and Knorr R. Macromolecules, 2, 507, 1969.
12. Mecklenburgh J.C. Can. J. Chem. Eng., 48, 279, 1970.
13. Pinto J.C. and Ray W. H. Chem. Eng. Sci., 50, 715, 1995.

- | | | |
|--|--|---|
| 14. Denbigh K.G. <i>Trans. Faraday Soc.</i> , 43 , 648, 1947. | 17. Zaldívar C., Iglesias G., Sol O., Pinto J.C. <i>Polymer</i> , 38 , 23, 5 823, 1997. | 19. Iglesias G., Zaldívar C., Sol O., Ricardo I. Patente Cubana, Certif. No. 22586, 1999. |
| 15. Stockmayer W.H. <i>J. Chem. Phys.</i> , 13 , 199, 1945. | 18. Zaldívar C., Sol O., Iglesias G., Ricardo I., Pinto J.C. <i>Revista CENIC, Ciencias Químicas</i> , 27 , 22, 1996. | 20. Bahr D. and Pinto J.C. <i>J. Appl. Polym. Sci.</i> , 42 , 2 795, 1991. |
| 16. Zaldívar C., Iglesias G., Sol O., Pinto J.C. <i>Polymer</i> , 39 , 247, 1998. | | |

IV CONGRESO INTERNACIONAL DE QUIMICA XIII CONFERENCIA DEL CARIBE DE QUIMICA E INGENIERIA QUIMICA

4th INTERNATIONAL CONGRESS ON CHEMISTRY 13th CARIBBEAN CONFERENCE ON CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

Abril/April, 16 – 20 2001

**PALACIO DE LAS CONVENCIONES DE LA HABANA, CUBA
HAVANA INTERNATIONAL CONFERENCE CENTER**

⇒ **I SIMPOSIO INTERNACIONAL: *BIOQUIMICA Y BIOLOGIA
MOLECULAR***

⇒ **III SIMPOSIO INTERNACIONAL DE CARBOHIDRATOS:
*Vacunas, diagnosticadores y medicamentos***

⇒ **III SIMPOSIO INTERNACIONAL DE CROMATOGRAFIA**

⇒ **III TALLER INTERNACIONAL: *QUIMICA DE PRODUCTOS
NATURALES***

⇒ **PRIMER SEMINARIO CIENTIFICO:
*CENTRO DE QUIMICA FARMACEUTICA***