

**SÍNTESIS DE HIDROGELES DE BASE ACRÍLICA MEDIANTE
POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN INVERSA**

Luis Andrés Gaona Corral¹, Mónica Piedad Moreno Torres¹, Armando Espinosa¹ e
Issa Katime²

¹) Ingeniería Química Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá. Colombia

²) Grupo de Nuevos Materiales. Facultad de Ciencias (Campus de Leioa).
Universidad del País Vasco. España. E-mail: qfpgaami@lg.ehu.es

RESUMEN

En este trabajo se estudia el proceso de síntesis de hidrogeles a partir de ácido acrílico y acrilamida entrecruzados con N,N-metilenbisacrilamida, mediante polimerización por radicales libres en emulsión inversa. Dado el carácter pionero de esta investigación en nuestro medio, la experimentación se dirige a encontrar las condiciones de reacción adecuadas para la síntesis, de tal forma que se evalúan diferentes disolventes orgánicos alifáticos y aromáticos como: tolueno, Isopar L, una base parafínica ligera y una base parafínica media; los iniciadores térmicos AIBN, peróxido de benzoilo y persulfato de potasio y el par redox: metabisulfito de sodio/persulfato de potasio; diversos agentes de emulsificación: monoestearato de sorbitan, monoestearato de glicerilo, COREXIT 9500 y Tergitol NP-4; y condiciones de reacción controlantes como la temperatura y la velocidad de agitación.

Se encontró que la solubilidad de los monómeros en la fase orgánica, determinada por cromatografía de gases, genera la formación de dos productos

uno con un alto grado de entrecruzamiento resultado de la síntesis en fase acuosa y otro sin entrecruzar producido por la polimerización en la fase orgánica en ausencia del agente entrecruzante.

Los hidrogeles sintetizados presentaron velocidades de hinchamiento mayores que los obtenidos en trabajos previos por las técnicas de masa y solución y características adecuadas para su utilización como matrices poliméricas de absorción y desorción.

INTRODUCCIÓN

Un hidrogel es una estructura polimérica entrecruzada de carácter hidrófilo que por acción del agua experimenta un hinchamiento sin perder su forma original permaneciendo insoluble. En este trabajo se evalúa el proceso de polimerización en emulsión inversa para producir hidrogeles a partir de ácido acrílico (AA) y acrilamida (AM), utilizando como agente entrecruzante N,N-metilenbisacrilamida (MBAM). Los polímeros obtenidos demostraron tener excelentes propiedades de absorción y desorción de fertilizantes o fármacos, propiedades que superan a las de productos sintetizados mediante las técnicas en masa o solución.

El proceso de polimerización en emulsión inversa tiene la ventaja de presentar una baja viscosidad y buena remoción del calor generado, además de ser la única técnica capaz de producir polímeros de alto peso molecular con grandes velocidades de reacción (1). El mejor control de las condiciones de reacción permite obtener un hidrogel más homogéneo en forma de partículas sólidas de fácil manejo.

En una polimerización agua en aceite (w/o), los monómeros hidrófilos en solución acuosa son dispersados en una fase continua orgánica usando un emulsificante w/o. La polimerización por radicales libres es llevada a cabo con iniciador hidro o liposoluble, para producir una dispersión coloidal de partículas de polímero hinchadas a partir de diferentes mecanismos de iniciación y polimerización. En una polimerización w/o se utiliza una fase continua de tipo aromático o alifático y el mecanismo de estabilización es esencialmente de tipo estérico (2,3).

Los términos emulsión (4), dispersión (1, 5) y suspensión (6) inversa son utilizados en la literatura de manera indiscriminada para referirse a un proceso general de polimerización w/o. Con el propósito de unificar la terminología se denomina emulsión inversa a aquellos sistemas donde la concentración del emulsificante es igual o mayor a la concentración micelar crítica, siendo éste el concepto adoptado en este trabajo.

Diferentes investigadores certifican la gran versatilidad del monooleato de sorbitán (SMO) como emulsificante, utilizado en concentraciones máxicas entre el 8-10%; entre otros se emplean también el monoestearato de sorbitán, Montane 83 y el poli(vinil metiléter). La relación masa de la fase acuosa a masa de la fase orgánica, $R_{w/o}$, usualmente favorece a la fase acuosa y esta entre 2,5 y 3. Como generadores de radicales libres se utilizan iniciadores tipo azo o persulfato de potasio para reacciones a alta temperatura (40 – 60 °C) e iniciadores rédox en polimerizaciones a baja temperatura (20 – 40 °C), tales como los pares $KBrO_3$ - $Na_2S_2O_8$ o ter-butilhidroperóxido - $Na_2S_2O_8$. (1,4,5-13)

Cuando se polimeriza el monómero ácido acrílico se prefiere neutralizarlo previamente, disminuyendo así su solubilidad en la fase orgánica (1) y

modificando la velocidad de reacción (14) y la relaciones de reactividad en los procesos de copolimerización (9,15).

PARTE EXPERIMENTAL

El ácido acrílico (Andercol 99,6%) fue destilado al vacío antes de ser utilizado; la acrilamida (Sigma 99,9%) y el agente entrecruzante N,N-metilenbisacrilamida (Merck 99,99%), no recibieron tratamiento alguno. El iniciador y el disolvente orgánico empleados en los ensayos preliminares fueron AIBN y tolueno, respectivamente (7).

Para estudiar la distribución de equilibrio de los monómeros entre las fases acuosa y orgánica se cuantifica su presencia por cromatografía de gases, mediante una columna BP21 de polietilenglicol. Como fase orgánica se selecciona de forma definitiva la Base Parafínica Media (ECOPETROL), ya que como se muestra en la Tabla 1 la solubilidad de los monómeros en ella es prácticamente nula. Como emulsificante se emplea COREXIT 9500 (Exxon) que ofrece mayor estabilidad a la emulsión que el TERGITOL NP4 (Unión Carbide).

Los Iniciadores liposolubles como el AIBN y el peróxido de benzoilo resultan altamente solubles en solventes orgánicos ligeros como el tolueno, pero su solubilidad es muy baja en disolventes como el Isopar L y la Base Parafínica Media. Por esto los iniciadores a utilizar son el persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$, Merck 99,99%) o el par rédox persulfato de potasio/metabisulfito de sodio ($K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_5$, Merck 99,99%), solubles en fase acuosa.

La terpolimerización se realizó en un reactor de vidrio provisto de una camisa de 350 mL, con entrada de nitrógeno, toma de muestra, condensador, termopozo y agitador de paletas. La temperatura fue controlada mediante un baño

termostático, que permite la circulación de un fluido calefactor por la camisa del reactor.

El proceso se inicia disolviendo los monómeros en agua destilada junto con el persulfato de potasio. A su vez, el surfactante se disuelve en el disolvente orgánico y se homogeniza dentro del reactor. Sin suspender la agitación se adiciona la solución de monómeros para emulsificar la mezcla, manteniendo la velocidad de agitación en 800 rpm. Por espacio de media hora se burbujea nitrógeno y posteriormente se eleva la temperatura hasta el valor deseado para el inicio de la reacción. En caso de emplear como iniciador par rédox, se gotea el metabisulfito de sodio en solución acuosa sobre la emulsión durante 10 ó 20 minutos. Transcurrido el tiempo de reacción establecido (7 horas), se enfría la emulsión hasta la temperatura ambiente, sin suspender la agitación, para luego descargar y precipitar el terpolímero con metanol. Se procede a filtrar el producto y lavarlo con metanol adicional, para después dejarlo secar durante cuatro horas a 50 °C. La reacción fue seguida mediante el análisis cromatográfico de las muestras tomadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio de la distribución de los monómeros entre las fases, establece un valor muy alto para la solubilidad de los monómeros en tolueno, Isopar L y Base Parafínica Ligera, como se puede concluir con base en los valores de los coeficientes de reparto para el ácido acrílico, k_{AA} , y la acrilamida, k_{AM} , presentados en la Tabla 1, esto produciría dos clases de polímero: uno entrecruzado en fase acuosa y otro no entrecruzado en fase orgánica, ya que el agente entrecruzante es insoluble en la fase orgánica

Tabla 1. Distribución de ácido acrílico (AA) y acrilamida (AM) entre las fases. $R_{w/o} = 0,9$. Concentración de monómero en la fase acuosa 20%.

AA/AM	Fase Orgánica	k_{AA}	k_{AM}
90/10	Tolueno	0,389	0,1065
85/15	Tolueno	0,391	0,1463
90/10	Isopar L	0,104	0,0000
85/15	Isopar L	0,051	0,0000
90/10	Base Parafínica Liviana	0,040	0,0000
85/15	Base Parafínica Liviana	0,066	0,0000
90/10	Base Parafínica Media	0,000	0,0000
85/15	Base Parafínica Media	0,000	0,0000

Se realizaron 70 ensayos preliminares buscando encontrar las condiciones de operación óptimas para obtener altos rendimientos en tiempos razonables de reacción (4 - 7 horas). En éstos, los rendimientos son cuantificados mediante métodos gravimétricos.

El ácido acrílico no es neutralizado buscando obtener un hidrogel similar al obtenido por Penagos en polimerización en masa (10); esto ofrece un medio muy ácido para la descomposición de los iniciadores liposolubles AIBN y peróxido de benzoilo (PBO), por lo que ninguno de los ensayos bajo estas condiciones produjo polímero, a menos que la temperatura fuera aumentada de 40 a 80 °C lo que resultó en una desestabilización completa de la emulsión (coagulación).

Si se suspende la agitación, en prácticamente todos los casos la separación

de fases es casi inmediata para la posterior polimerización en fase acuosa, se haya o no enfriado previamente el sistema, indicando una pobre eficiencia de los emulsificantes empleados (monoestearato de glicerilo, monoestearato de sorbitán, COREXIT 9500 y TERGITOL NP-4), por lo tanto, se requiere en todo momento agitar vigorosamente. El calor generado por la reacción es disipado rápidamente gracias a la agitación, así, si esta se suspende, el calor no puede liberarse acelerando la polimerización.

Esta situación de no-reacción, sumada a los problemas de solubilidad descritos anteriormente, inclina el desarrollo del trabajo experimental hacia el cambio de disolvente orgánico, de tolueno a Base Parafínica Media (BPM).

En ensayos donde se emplea como disolvente orgánico Isopar L, al precipitar las muestras tomadas durante la reacción se observan dos clases de polímero: uno en forma de partículas, que es el esperado de la emulsión, pero el otro es una matriz suspendida en la fase acuosa, y si se agita se disuelve totalmente. Así se confirma la presencia de dos clases de polímero al emplear disolventes orgánicos ligeros.

Para iniciación redox, al gotear el metabisulfito de sodio en solución sobre la emulsión con persulfato ya solubilizado en los monómeros, a 40 °C, si se emplean tiempos cortos de adición (10 min), la emulsión rápidamente presenta coagulación sobretodo si la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ es muy concentrada (0,01 – 0,02 g/mL). Por otra parte, al emplear tiempos de adición largos (1 - 2 h) se asegura estabilidad, pero el rendimiento de la reacción es bajo (10 - 20%), especialmente cuando la concentración de la solución es reducida (0,005 – 0,015 g/mL). La relación entre $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ fue de 2:1 y la velocidad de agitación entre 400 y 1000 rpm.

El burbujear nitrógeno en la emulsión tiene como propósito retirar el oxígeno presente, conocido inhibidor de las polimerizaciones por radicales libres (2). Al realizar este procedimiento en emulsiones con par rédox a 40 °C, se presentan problemas de inestabilidad y posterior coagulación, lo que obliga a un aumento en la cantidad de emulsificante (18%), disminución en la temperatura de operación (20 °C) y la relación entre $K_2S_2O_8$ y $Na_2S_2O_5$ de 2:1 a 3:1. A pesar de estos cambios en las variables, que buscaban mejorar la estabilidad de la emulsión, se presenta coagulación y autoaceleración.

En un principio, los ensayos preliminares se realizaron de acuerdo con las recomendaciones de varios investigadores, en cuanto a la relación fase acuosa a fase orgánica, $R_{w/o}$ (1, 4-8, 12-13,17-18), quienes utilizan exceso de la fase acuosa, pero dadas las características de la Base Parafínica Media y los problemas de estabilidad presentados, resulta favorable reducir esta relación hasta 0,9.

Siguiendo el criterio propuesto por Wang (6) solo se utiliza el $K_2S_2O_8$ como iniciador, disuelto con los monómeros y manejando perfiles de temperatura entre 60 y 70 °C, obteniéndose así una conversión del 42%. Teniendo en cuenta esta alta conversión, respecto a ensayos anteriores, esta estrategia se emplea en los ensayos cinéticos. En estos últimos ensayos no se ha neutralizado el ácido acrílico ya que entonces se disminuye la velocidad de reacción (14).

En ensayos realizados bajo estas condiciones se apreció que cantidades de 20% o más de acrilamida en la mezcla de comonómeros producen una velocidad de reacción descontrolada y además un aumento brusco en la temperatura de operación que genera coagulación y posterior autoaceleración. Esto se explica por su elevado calor de polimerización (84 J/mol) (3).

El análisis de los resultados de los experimentos, permitió concluir que las condiciones más favorables para la emulsión inversa son las que se reportan en la Tabla 2. De tal forma que se programa un seguimiento de la cinética por cromatografía de gases a ensayos bajo dichas condiciones.

Tabla 2. Condiciones de reacción de los ensayos cinéticos.

Temperatura	60 - 70 °C
Agitación	1.000 rpm
Neutralización AA	0%
Disolvente	BPM
Rw/o	0,9
Iniciador	K ₂ S ₂ O ₈ al 2,5%

La Figura 1 muestra la variación de la concentración del ácido acrílico y la acrilamida calculadas como fracción másica. Puede observarse que prácticamente la concentración de los dos monómeros es constante en el intervalo de reacción hasta por lo menos cuatro horas, muy seguramente por la presencia de oxígeno disuelto, el cual estabiliza los radicales libres evitando que estos actúen sobre el monómero (2). Esta hipótesis está apoyada por la gran capacidad del sistema para estabilizar burbujas de aire en su interior. Por lo tanto, este es un periodo de inducción (1).

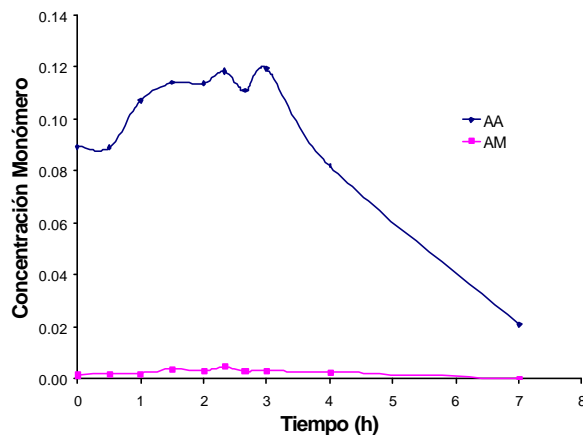


Figura 1. Reacción de copolimerización con la relación ácido acrílico/acrilamida = 85/15 y concentración de entrecruzante MBAM al 3%.

La concentración de entrecruzante MBAM mejora la velocidad de polimerización; éste actúa como agente de actividad superficial ayudando al surfactante a estabilizar la emulsión, evitando la coalescencia y posible terminación entre radicales libres.

Empleando velocidades de agitación de 800 rpm, e iguales condiciones que las de la Figura 1 el resultado fue la desestabilización de la emulsión a las tres horas y media. La desestabilización ocurre por una deficiente agitación, a pesar de que sigue siendo bastante alta respecto a las utilizadas por diferentes autores, entre 300 – 500 rpm.

Los hidrogeles sintetizados mediante polimerización en emulsión inversa presentan velocidades de hinchamiento en agua mucho mayores que las presentadas en los sintetizados mediante polimerización en masa. Esto puede explicarse por su menor tamaño de partícula que ofrece una mayor área de

transferencia por unidad de volumen. Esto se puede ver claramente en las Figuras 2 y 3.

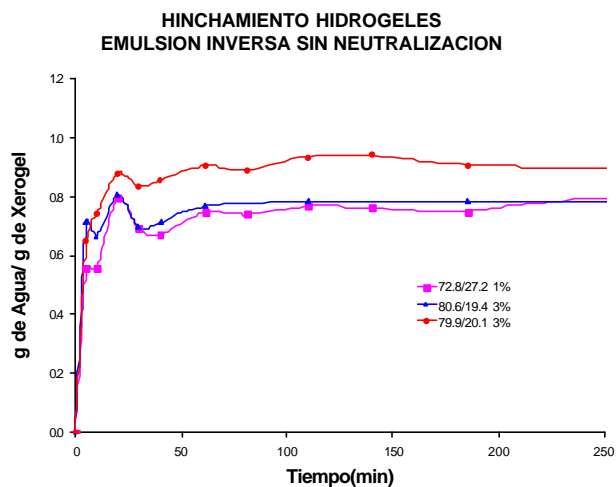


Figura 2. Curvas de hinchamiento de hidrogeles sintetizados por polimerización en emulsión inversa.

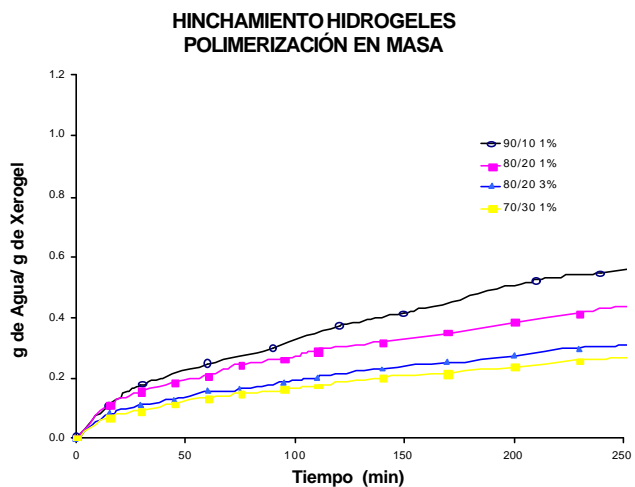


Figura 3. Curvas de hinchamiento de hidrogeles sintetizados por polimerización en masa (16).

Los hidrogeles sintetizados presentan tamaño de partícula inferior a 1 mm de diámetro; por aglomeración de partículas se alcanzan tamaños de entre 3 y 5 mm a bajas concentraciones de agente entrecruzante MBAM (1%) y entre 2 y 3 mm a concentraciones de 3% de entrecruzante; una vez hinchados, los hidrogeles mantienen su forma y presentan buena textura, es decir, su superficie no es pegajosa, como si lo es un copolímero húmedo sin entrecruzamiento, lo que sugiere que no hay presencia de cadenas de polímero libres.

CONCLUSIONES

Los monómeros utilizados, ácido acrílico y acrilamida, presentan alta solubilidad en disolventes orgánicos aromáticos, mientras que esta se ve disminuida en solventes orgánicos alifáticos. El agente entrecruzante MBAM no es soluble en solventes orgánicos como el tolueno, Isopar L y Base Parafínica Media

La utilización de iniciadores rédox, del tipo persulfato/metabisulfio, no es conveniente en el proceso de polimerización en emulsión inversa, cuando la fase continua es la Base Parafínica Media, dados los problemas de rendimiento y estabilidad que se presentan.

Cuando la fase continua es la Base Parafínica Media, se obtienen excelentes resultados con la utilización como iniciador de persulfato de potasio a temperaturas entre 60 y 70 °C.

El empleo de Base Parafínica Media como fase continua permite la estabilización de burbujas de aire dentro de la emulsión, lo que puede ejercer una acción inhibitoria sobre los radicales libres. El periodo de inducción después de la desgasificación con nitrógeno es de cuatro horas, tiempo a partir del cual se da

inicio a la polimerización.

El agente entrecruzante MBAM ejerce efectos emulsificantes, ayudando a la estabilidad de la emulsión.

Utilizando concentraciones iguales o mayores al 20% de acrilamida se favorece la inestabilidad de la emulsión a consecuencia de su alto calor de polimerización.

Los hidrogeles sintetizados mediante polimerización en emulsión inversa presentan velocidades de hidratación mayores que los sintetizados mediante polimerización en masa; mientras que los hidrogeles sintetizados mediante polimerización en emulsión inversa, en estado hidratado poseen buena consistencia y conservan su forma.

Agradecimientos. Los autores de este trabajo de investigación agradecen a **COLCIENCIAS** 1101-05-142-98 DIB, División de Investigaciones Universidad nacional de Colombia Bogotá 708081 "Liberación de agua y sustancias orgánicas e inorgánicas en hidrogeles de base acrílica. Estudio Experimental y Modelamiento" y al **CYTED** PROYECTO VIII.8, por su financiamiento.

BIBLIOGRAFÍA

1. Liu Z., Brooks, B. "A Study of Inverse Disperison Polymerization of Acrylic Acid Using Water Soluble Redox Initiators", J. Appl. Polym. Sci. **66**, 2191 (1997)
2. Lovell P.A. y El-Aasser M.S. "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", John Wiley & Sons Ltd., New York 1997

3. Candau F. "*Inverse Emulsion and Microemulsion Polymerization*" en "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers". Editado por P. Lovell y M. El-Aasser, pgs723-741, John Wiley & Sons Ltd., New York 1997
4. Jiang P., Zhang Z., Zhang M. "*Kinetics of the Potassium Persulfate - Initiated Inverse Emulsion Polymerization of Sodium Acrylate Solutions*". J. Polym. Sci. Part A, 34(4), xxx (1996)
5. Ray B. y Mandal B. "*Dispersion Polymerization of Acrylamide. Part II. 2,2-azobisisobutyronitrile Initiator*" J. Polym. Sci. Part A, **37(4)** (1999)
6. Wang G., Li M., Chen S. "*Inverse Suspension Polymerization of Sodium Acrylate*". J. Appl. Polym. Sci. **65**, 789 (1997)
7. Pichot C., Graillat C. "*Some Aspects of Inverse Emulsion Copolymerization of Acrylamide with Methacrylic Acid*". Makromol Chem. Suppl. **10/11**,199 (1985)
8. Robinson P., Rakowitz D., y otros., "*High concentration water-soluble polymers in water-in-oil emulsions*". US Patent 4.339.371 (1982)
9. Chen F. "*Self-inverting water in oil emulsions*". US Patent 5.006.596 (1991).
10. Seki S., Fujii W. "*Process for the preparation of a water-in-oil type high-molecular-weight polymer emulsion*". US Patent 5.698.629 (1997)
11. Robinson P., van Det N. "*Bi-phase initiator system for water-in-oil emulsion polymers*". US Patent 4.739.008 (1988)
12. Schmitt J. "*Freeze-thaw stable, self inverting, water-in-oil emulsions of water-soluble polymers*". US Patent 4.022.731 (1977)
13. Pellon J., Savoy P. "*Process for water-in-oil emulsions of water-soluble polymers*". US Patent 4, pp.242 (1980).
14. Cutié, S., Smith P. y otros "*Acrylic Acid Polymerization Kinetics*". J. Polym. Sci., Part B. **35(13)**, xxx (1997).
15. Liu Z., Brooks, B. "*Kinetics of Redox Polymerizations of Acrylic Acid in Inverse Dispersion and in Aqueous Solution*". J. Polym. Sci., Part A, **37(3)**, xxx (1999)
16. Penagos J., Quintero D. "*Síntesis de un Hidrogel base acrílica para la liberación*"

controlada de sustancias nutritivas agrícolas". Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá 1999

17. Liu Z., Rempel G. "*Preparation of Superabsorbent Polymers by Crosslinking Acrylic Acid and Acrylamide Copolymers*". J. Appl. Polym. Sci., **64**, 1345 (1997).
18. Rivas R., Pooley S. y otros. "*Synthesis, Characterization, and Polychelatogenic, Properties of Poly(acrylic acid-co-acrylamide)*". J. Polym. Sci. Part A, **35(12)**, (1999).

