

EMULSIONES Y MICROEMULSIONES OBTENIDAS MEDIANTE POLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS Y SU INTERES EN LA VIDA DIARIA

Eduardo Mendizábal Mijares

Universidad de Guadalajara, Guadalajara (Jalisco). México

Emulsión. Los polímeros obtenidos mediante polimerización en emulsión se conocen también como látex y son dispersiones coloidales de partículas muy pequeñas de polímero en un medio continuo (usualmente agua). Un ejemplo de estos materiales es el caucho natural producido por el árbol de caucho (*Hevea Brasiliens*).

Los látex se utilizan en un sinnúmero de aplicaciones entre las cuales podemos mencionar las siguientes: adhesivos, pinturas, recubrimiento de papel y de alfombras, pegamentos para telas, tintas de impresión, productos de caucho, reforzamiento de cemento y en materiales para pruebas inmunodiagnósticas.

Cuando se tiene que la dispersión es de un polímero hidrófilo en un medio orgánico se les conoce como látex inversos. El ejemplo típico son los látex de (poliacrilamida) los cuales después de la polimerización, se coagulan para luego ser utilizados en la floculación de dispersiones coloidales, flotación de minerales tratamiento de aguas y recuperación mejorada del petróleo.

Se pueden obtener látex con diferentes monómeros o con mezclas de monómeros (copolímeros). Como ejemplo de látex formados por un homopolímero se tiene el de poli(acetato de vinilo), PVA, el cual es uno de los materiales más utilizados en la formulación de pinturas. El látex de PVA también encuentra un gran mercado en las formulaciones de adhesivos y también se utiliza con otros ingredientes como recubrimiento de papel y textiles para darles un acabado brillante.

Un ejemplo de látex obtenidos mediante el uso de dos o más monómeros es el de los látex

acrílicos (copolímeros del PVA con poliacrilatos) los cuales se utilizan como en una gran variedad de formulaciones de pinturas y recubrimientos, así como adhesivos. También se utilizan en pinturas para carreteras, primers y recubrimientos arquitectónicos, recubrimientos de madera, papel, cartoncillo y se pueden utilizar también como adhesivos y en otros usos especializados.

El polibutadieno fue uno de los primeros polímeros preparados mediante polimerización en emulsión y tiene características parecidas a las del hule natural. Este material se utiliza en la fabricación de llantas, bandas, empaques, juntas, y otras partes automotrices. Este tipo de hule tiene un mejor comportamiento a bajas temperaturas que otros elastómeros.

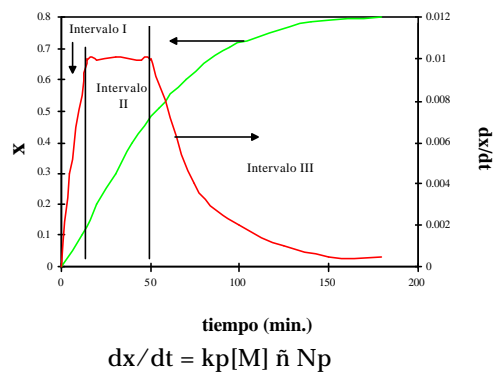
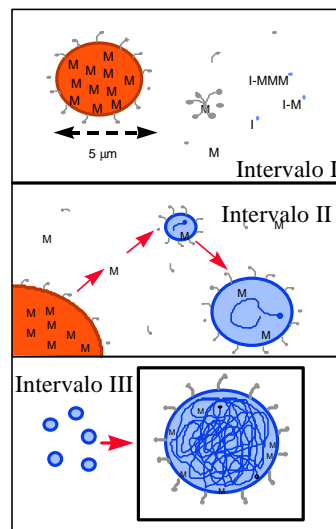
Los látex de poliestireno se utilizan en medicina para inmovilización de enzimas y anticuerpos y como reactivos para diferentes pruebas, por ejemplo pruebas de embarazo. Látex de diferentes polímeros se han utilizado también como vehículos de liberación controlada de medicamentos.

Proceso de polimerización. Para llevar a cabo una polimerización en emulsión, se disuelve un agente tensioactivo (jabón) en agua, el cual forma estructuras esféricas llamadas micelas, luego se adiciona el monómero (insoluble en agua), del cual una parte se introduce dentro de las micelas, con otra parte se forman gotitas de monómero dispersas en el medio acuoso y una pequeña parte del monómero disuelto en el agua. Luego se agrega un iniciador soluble en agua, el cual empieza a descomponerse y genera radicales libres, los cuales entran a las micelas hinchadas para reaccionar con el monómero que esta dentro de ellas y así iniciar la reacción de polimerización. Una vez que la reacción de polimerización inicia, a estas micelas se les denomina partículas. Una vez iniciada la reacción, el monómero dentro de las partículas es rápidamente consumido, pero monómero de las gotas es transferido hacia las partículas para mantener la reacción. La reacción de polimerización termina dentro de una

partícula cuando entra otro radical o cuando se transfiere la cadena a un monómero y el nuevo radical generado sale de la partícula.

Ventajas de la polimerización en emulsión. Se pueden obtener simultáneamente altas velocidades de reacción y altos pesos moleculares, es fácil controlar la temperatura del reactor.

Desventajas. En muchas ocasiones es necesario coagular el látex para obtener el polímero, el polímero obtenido tiene algunas impurezas (tensioactivos)



Intervalo I : [M] ⇌ N_p ↑
Intervalo II : [M] ⇌ N_p ⇌
Intervalo III: [M] ↓ N_p ⇌

- **Tres etapas de la velocidad de reacción**
- **Alto peso molecular**
- **Alta velocidad de reacción**

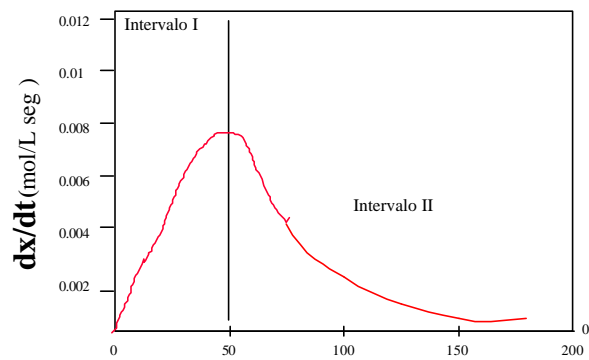
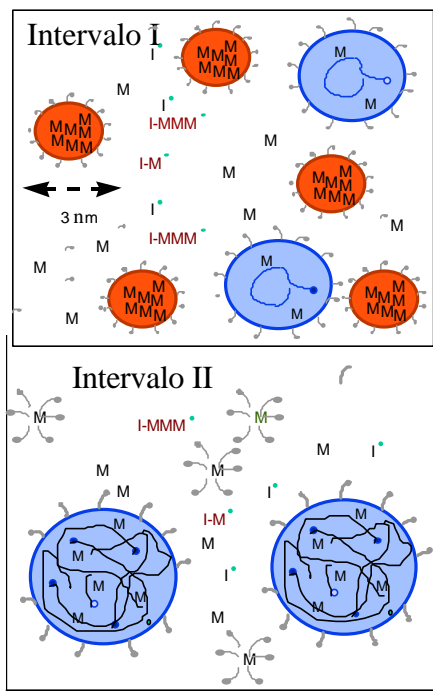
Microemulsión. El interés por la polimerización en microemulsión se inició a principios de la década de los ochenta como una extensión de los estudios que se efectuaron sobre el empleo de las microemulsiones en la recuperación terciaria del petróleo). En una aplicación típica, los

microlátexes de poliacrilamida han sido utilizados para la recuperación terciaria del petróleo a nivel laboratorio con buenos resultados y se han concedido patentes para esta aplicación. En otra aplicación importante, los polímeros preparados basados en la acrilamida y sintetizados mediante polimerización en microemulsión son utilizados para flocular sólidos presentes en suspensiones acuosas. Estos permiten la sedimentación rápida de las partículas pequeñas que normalmente son difíciles de eliminar o recobrar. Los polímeros de acrilamida de ultra elevado peso molecular, que sólo pueden ser producidos mediante el proceso de polimerización en microemulsión, podrían ser más efectivos en aglomerar las partículas que los polímeros obtenidos por emulsión o por solución.

Otras posibles aplicaciones de los microlátexes son la microencapsulación y la liberación de fármacos, el recubrimiento de superficies, los adhesivos, la fotografía, las emulsiones, lubricación, etc. La gran estabilidad y el pequeño tamaño de partícula de estos microlátexes permiten un manejo más seguro y una liberación más eficiente que la que se obtiene actualmente con látex preparados mediante polimerización en emulsión. Los microlátexes también pueden ser utilizados para la inmovilización de anticuerpos y en la encapsulación de células, para estudios de difusión en reacciones fotoquímicas y para producir materiales porosos en ultrafiltración así como polímeros conductores. Utilizando la polimerización secuencial de monómeros hidrófilos e hidrófobos en interfases de microemulsiones se han obtenido materiales compuestos y mezclas. Otro empleo importante que podrían tener los microlátexes preparados por polimerización en microemulsión, sería como sustitutos de látex preparados mediante polimerización en emulsión, especialmente en aquellas aplicaciones donde la estabilidad de los látex es un problema.

Proceso de polimerización. Para llevar a cabo una polimerización en microemulsión, al igual que en el caso de emulsión, se disuelve un agente tensioactivo en agua, el cual forma estructuras esféricas llamadas micelas, luego se adiciona el monómero (insoluble en agua), sin embargo en el caso de la microemulsión la cantidad de tensioactivo es unas 10 a 15 veces mayor que en el caso de emulsión, por lo que el monómero sólo se reparte entre las micelas y una pequeña cantidad queda solubilizado en la fase acuosa. Luego se agrega un iniciador soluble en agua, el cual empieza a descomponerse y genera radicales libres, los cuales entran

a las micelas hinchadas para reaccionar con el monómero que esta dentro de ellas y así iniciar la reacción de polimerización. Una vez que la reacción de polimerización inicia, a estas micelas se les denomina partículas. Una vez iniciada la reacción, el monómero dentro de las partículas es rápidamente consumido, pero monómero de las otras micelas hinchadas es transferido hacia las partículas para mantener la reacción. La reacción de polimerización termina dentro de una partícula cuando entra otro radical o cuando se transfiere la cadena a un monómero y el nuevo radical generado sale de la partícula.



tiempo (min.)
 $dx/dt = k_p[M] \bar{n} N_p$

Intervalo I $N_p \uparrow$
Intervalo II $N_p \uparrow$

- Dos etapas de la velocidad de reacción
- Alto peso molecular
- Alta velocidad de reacción
- Nucleación continua

La polimerización en microemulsión presenta varias ventajas sobre otros procesos de polimerización los cuales se enumeran a continuación:

i) Facilidad de control de la temperatura de reacción. Las reacciones de

polimerización por radicales libres generan una gran cantidad de calor, esto es, son altamente exotérmicas. Sin embargo, el calor generado es absorbido por el agua (que es un buen conductor del calor) y transferido hacia las paredes del reactor donde se tienen chaquetas de enfriamiento. En los casos en que esto no es suficiente, es posible controlar la temperatura mediante enfriamiento por condensación y reflujo del disolvente,

- ii) La velocidad de polimerización es mucho mayor que las que se obtienen mediante los otros procesos,
- iii) Se pueden obtener pesos moleculares grandes y velocidades de reacción elevadas simultáneamente,
- iv) El producto que se obtiene es un microlátex de baja viscosidad que puede ser manejado más fácilmente que si fuera un sólido o una solución muy viscosa,
- v) Puesto que el peso molecular que se obtiene es muy grande ($> 10^6$ g/mol) es posible obtener pesos moleculares menores con mucha facilidad mediante el uso de agentes de transferencia de cadena, y
- vi) Debido a que, en el caso de las microemulsiones tipo aceite en agua (o/w), el medio continuo es agua, los problemas de seguridad asociados con el disolvente y de contaminación ambiental se reducen drásticamente.

Las desventajas de la polimerización en microemulsión también se pueden enumerar:

- 1) El polímero sólo puede obtenerse mediante la coagulación del microlátex,

separación, lavado y secado, y

2) El polímero contiene un gran número de impurezas (tensioactivo, iniciador, cotensioactivo), las cuales es necesario remover.

Considerando las ventajas y desventajas anteriores, antes de que este proceso pueda ser utilizado a escala industrial, es necesario superar ciertas dificultades inherentes al proceso. Por ejemplo, la alta concentración de tensioactivo que hay que utilizar combinada con la baja concentración de polímero que se produce en la polimerización en microemulsión, hace que el producto sea muy caro. De ahí que sea necesario optimizar el proceso, esto es, incrementar la relación polímero/tensioactivo y la relación monómero/fase continua.