

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



---

**T E S I S**

**DISEÑO FACTORIAL DE UN EXPERIMENTO  
EN LA COPOLIMERIZACION EN EMULSION  
ESTIRENO-METIL METACRILATO.**

**DIANA MARGARITA SALAZAR PACHECO**

**INGENIERO QUIMICO**

**1 9 8 3**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## C O N T E N I D O

- 1.- Introducción
- 2.- Antecedentes Teóricos
  - 2.1.- Generalidades
  - 2.2.- Copolimerización
    - 2.2.1.- Descripción
    - 2.2.2.- Cinética de copolimerización por radicales libres.
    - 2.2.3.- Tipos de Copolimerización
    - 2.2.4.- Técnicas de Polimerización
  - 2.3.- Polimerización en Emulsión
    - 2.3.1.- Descripción, características y constituyentes
    - 2.3.2.- Teoría de Harkins
    - 2.3.3.- Mecanismo
    - 2.3.4.- Cinética de copolimerización en emulsión por radicales libres
    - 2.3.5.- Efecto de las sustancias que intervienen en una polimerización en emulsión.
      - 2.3.5.1.- Iniciadores y Sistemas de iniciación
      - 2.3.5.2.- Emulsificantes
      - 2.3.5.3.- Electrolitos
      - 2.3.5.4.- Monómeros
      - 2.3.5.5.- Agente de Transferencia
- 3.- Diseño del Experimento

- 4.- Desarrollo experimental
  - 4.1.- Procedimiento
  - 4.2.- Descripción de equipo
  - 4.3.- Condiciones experimentales
- 5.- Resultados y Discusión
- 6.- Conclusiones
- 7.- Bibliografía

## 1.- INTRODUCCIÓN

La rama de los polímeros tiene un amplio campo de aplicación, abarca desde plásticos y fibras químicas hasta elastómeros y pinturas.

La técnica de polimerización en emulsión presenta varias ventajas sobre las otras técnicas, es muy conveniente por su bajo costo industrial y su alto rendimiento. Si a esto se suma el uso de una copolimerización, su importancia se incrementa por la amplia gama de productos posibles de obtener, puesto que cada concentración de monómeros en la alimentación producirá un copolímero de composición diferente con propiedades diferentes también.

Los copolímeros de estireno-metil metacrilato son ampliamente usados en la industria de los plásticos termolábiles con propiedades intermedias entre el poliestireno y el polimetil metacrilato.

Dada la importancia de la técnica de polimerización en emulsión y de los copolímeros de estireno-metil metacrilato y su falta de desarrollo de tecnología en el país, el presente trabajo plantea los siguientes objetivos:

- Sintetizar copolímeros de estireno-metil metacrilato mediante la técnica de polimerización en emulsión en un reactor intermitente isotérmico.

- Diseñar el experimento que permita establecer el efecto que sobre la velocidad de polimerización tienen, la concentración de iniciador, de emulsificante y de electrolito.

- Obtener las curvas cinéticas de cada una de las corridas efectuadas para diferentes valores de las variables a estudiar y de esta manera conocer la influencia que tienen sobre la velocidad de polimerización y el grado de conversión.

- Establecer la expresión matemática de la velocidad de polimerización en función de los parámetros de concentración de iniciador, de emulsificante y de electrolito

- Determinar las condiciones óptimas de nivel de iniciador, emulsificante y electrolito, cuando el proceso se lleva a cabo a temperatura constante, una cierta cantidad y tipo de agente de transferencia y una determinada composición de monómeros en la alimentación.


## 2.- ANTECEDENTES TEORICOS


### 2.1.- GENERALIDADES

Para la mejor comprensión de este trabajo, comenzaremos por definir algunos conceptos fundamentales que se manejarán en el desarrollo del presente estudio.

Cuando un gran número de pequeñas moléculas llamadas monómeros, se unen mediante enlaces covalentes, se forman macromoléculas de alto peso molecular, llamadas polímeros.

Los polímeros se caracterizan por tener unidades o elementos estructurales aromáticos, alifáticos o funcionales, unidos, repitiéndose miles o cientos de miles de veces a través de toda la cadena polimérica. Estas unidades del polímero son generalmente equivalentes o cercanamente equivalentes al(los) monómero(s), por ejemplo, en el caso del poliestireno:

su monómero es:  $\text{CH}_2=\text{CH}$   


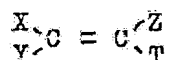
y su unidad estructural:  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$   


La longitud del polímero, se especifica por el número de unidades repetitivas en la cadena. Esto es conocido como grado de polimerización. El peso molecular del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización.

Los polímeros se clasifican, según Odian (1), en función de la estructura química de los grupos presentes en la cadena polimérica, en polímeros de condensación y polímeros de adición. Los primeros, corresponden a aquellos polímeros, donde las unidades repetitivas están formadas por grupos funcionales tales como éster, amida, uretano, sulfuro, éter, etc., o su síntesis involucra la eliminación de una u otras moléculas pequeñas. Son ejemplos de polímeros de condensación las poliamidas,

poliesteres, policarbonatos, poliuretanos, etc.

Los polímeros de Adición son aquellos que no contienen grupos funcionales como parte de su cadena polimérica, pero pueden estar presentes como ramificaciones de la misma, sin intervenir en la reacción. La mayoría de este tipo de polímeros son producidos a partir de monómeros vinílicos, que pueden representarse como:



Donde los grupos sustituyentes X, Y, Z, T pueden ser por ejemplo hidrógeno, alquilo, arilo, nitrilo, halógeno, etc.

El poliestireno, polimetilmetacrilato, polietileno, poliacrilonitrilo y muchos otros, son ejemplos de este tipo de polímeros.

Las reacciones mediante las cuales se forman los polímeros se denominan polimerizaciones. Dichas reacciones han sido agrupadas en polimerizaciones por pasos y polimerizaciones en cadena, según el mecanismo seguido en ellas, (1).

En la polimerización por etapas, el tamaño de las moléculas de polímero se incrementa a una velocidad relativamente baja, la cual se refleja en un incremento lento de la masa molecular, ya que la conversión de monómero a dímero ocurre lentamente, así como de dímero a trímero y así sucesivamente formando grandes cadenas con un gran número de moléculas de monómero.

En las polimerizaciones en cadena las moléculas de polímero de gran tamaño se producen casi inmediatamente después de iniciada la reacción. Este tipo de polimerización puede realizarse por radicales libres, a través de iones (catiónica y aniónica), o bien usando catalizadores de Ziegler-Natta.



## 2.2.- COPOLIMERIZACION

### 2.2.1.- DESCRIPCION

El proceso de polimerización en el cual dos monómeros se polimerizan simultáneamente se denomina copolimerización, siendo el producto un copolímero, el cual contiene unidades de ambos monómeros incorporadas en cada macromolécula del mismo.

La copolimerización puede representarse por la siguiente reacción:

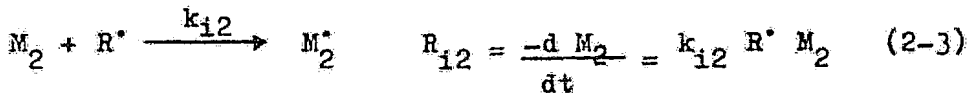
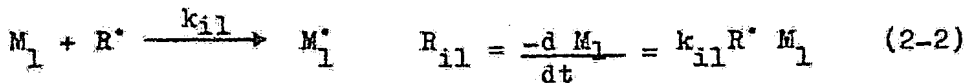
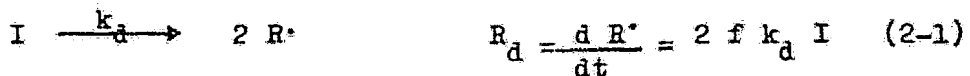


La importancia del proceso de copolimerización, desde el punto de vista tecnológico, consiste en que al copolimerizar un monómero con otro, se modifican propiedades tales como cristalinidad, flexibilidad, temperatura de transición vítrea, dureza, etc., de tal manera que se amplía el intervalo de uso de estas sustancias respecto a los homopolímeros.

### 2.2.2.- CINÉTICA DE COPOLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES

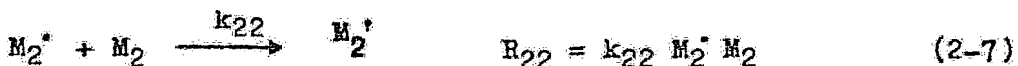
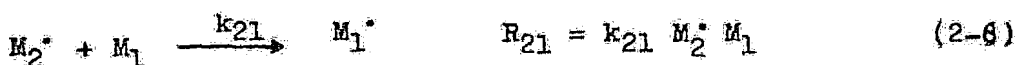
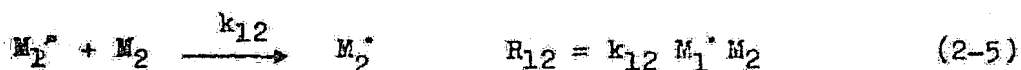
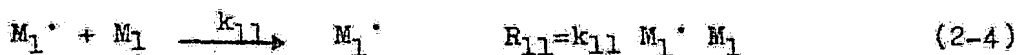
El proceso de copolimerización por radicales libres se lleva a cabo básicamente por el mismo esquema cinético de la homopolimerización: iniciación, propagación y terminación

**Iniciación.**— En ésta etapa es en donde se forman radicales libres, ya sea por descomposición térmica, por métodos fotoquímicos o de óxido reducción. La iniciación también comprende la adición de los radicales generados a una primera molécula de monómero para producir especies crecientes en cadena  $M_1$  y  $M_2$ . Las reacciones y ecuaciones cinéticas correspondientes son las siguientes:



donde:  $R_d$  velocidad de formación de radicales  
 $R_i$  velocidad de iniciación  
 $k_d$  constante de velocidad de formación de radicales  
 $k_i$  constante de velocidad de iniciación  
 $f$  eficiencia del iniciador  
 $M_1, M_2$  concentración de monómeros 1 y 2  
 $I$  concentración de iniciador  
 $R^{\cdot}$  concentración de radicales

Propagación.- Consiste en el crecimiento de las cadenas poliméricas por fijación sucesiva de los monómeros sobre los centros activos. Se tienen cuatro reacciones de propagación para una copolimerización de monómeros  $M_1$  y  $M_2$  con sus respectivas especies de propagación  $M_1^*$  y  $M_2^*$  (2)



$M_1$  desaparece por las reacciones (2-4) y (2-6), mientras que  $M_2$  desaparece por las reacciones (2-5) y (2-7).

Las velocidades de consumo de los dos monómeros están dadas por:

$$-\frac{dM_1}{dt} = k_{11} M_1^* M_1 + k_{21} M_2^* M_1 \quad (2-8)$$

$$-\frac{dM_2}{dt} = k_{12} M_1^* M_2 + k_{22} M_2^* M_2 \quad (2-9)$$

Si se considera una condición de estado estacionario para cada una de las especies activas  $M_1^*$  y  $M_2^*$  separadamente, en el estado estacionario la concentración de  $M_1^*$  y  $M_2^*$  permanecen constantes. Por lo tanto sus velocidades de interconversión son iguales, por lo que la velocidad de reacción (2-5) es igual a la de la reacción (2-6):

$$k_{12} M_1^* M_2 = k_{21} M_2^* M_1 \quad (2-10)$$

$$M_1^* = \frac{k_{21} M_2^* M_1}{k_{12} M_2}$$

Dividiendo la ecuación (2-8) entre la ecuación (2-9), se obtiene la relación de velocidades a la cual los dos monómeros copolimerizan, esto es, la composición instantánea del copolímero:

$$\frac{d M_1}{d M_2} = \frac{k_{11} M_1^* M_1 + k_{21} M_2^* M_1}{k_{12} M_1^* M_2 + k_{22} M_2^* M_2} \quad (2-11)$$

Sustituyendo  $M_1^*$  en la ecuación (2-11) se obtiene:

$$\frac{d M_1}{d M_2} = \frac{M_1 (r_1 M_1 + M_2)}{M_2 (M_1 + r_2 M_2)} \quad (2-12)$$

Donde:  $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$  y  $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$

A la ecuación (2-12) se le llama ecuación de copolimerización, que da la composición instantánea del copolímero a una escala microscópica. Aunque su derivación involucra la suposición del estado estacionario, se ha demostrado que la misma expresión puede obtenerse omitiendo esta consideración (3,4).

Otras formas de la ec. de copolimerización pueden ser usadas; si:

$$n = \frac{d M_1}{d M_2} \quad \text{y} \quad X_1 = \frac{M_1}{M_2}, \text{ entonces:}$$

$$n = \frac{1 + r_1 X_1}{1 + r_2 / X_1} \quad (2-13)$$

O en fracciones molares; si  $f_1$  y  $f_2$  son las fracciones molares de  $M_1$ ,  $M_2$  en la alimentación y  $F_1$ ,  $F_2$  las fracciones molares de  $M_1$ ,  $M_2$  en el copolímero que se está formando en cualquier instante:

$$f_1 = M_1 / M_1 + M_2 = 1 - f_2 \quad (2-14)$$

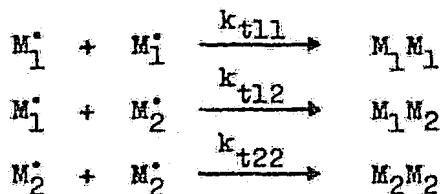
$$F_1 = \frac{d M_1}{d M_1 + d M_2} = 1 - F_2 \quad (2-15)$$

Combinando las ecs. (2-14) y (2-15) con (2-12), resulta la ec. (2-16) que nos da la composición del copolímero como la fracción mol del monómero  $M_1$  en el copolímero.

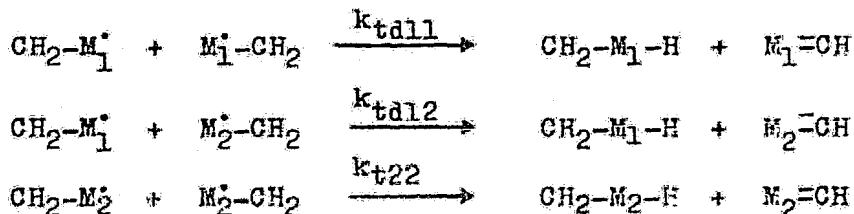
$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2-16)$$

Terminación.- Existen dos posibilidades para que los radicales propagantes con terminaciones en  $M_1$  o en  $M_2$  finalicen su crecimiento:

i) Por combinación, donde dos radicales reaccionan para formar una sola molécula de polímero:



ii) Por desproporción, donde un átomo de hidrógeno que es beta al centro radical es transferido al otro radical propagante, resultando la formación de dos moléculas de polímero: una saturada y otra insaturada.



## 2.2.3.- TIPOS DE COPOLIMERIZACION

Los procesos de copolimerización se clasifican en tres tipos, basados en el valor del producto de los parámetros de reactividad  $r_1$  y  $r_2$ .

1.- Copolimerización Ideal:  $r_1 r_2 = 1$

Ocurre cuando las dos especies propagantes  $M_1^{\cdot}$  y  $M_2^{\cdot}$  muestran la misma preferencia para adicionarse a uno o al otro de los monómeros. Bajo estas condiciones:

$$\frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{k_{12}}{k_{11}} \quad \text{o} \quad r_2 = 1/r_1$$

En este caso, el grupo terminal de la cadena en crecimiento no influye sobre la velocidad de adición, y los dos tipos de unidades son arreglados al azar a lo largo de la cadena en cantidades determinadas por la composición de la alimentación y las reactividades relativas de los dos monómeros. La ecuación de copolimerización se reduce a:

$$\frac{d M_1}{d M_2} = \frac{r_1 M_1}{M_2} \quad \text{o} \quad F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}$$

La mayoría de las copolimerizaciones iónicas son de este tipo.

2.- Copolimerización alternante:  $r_1=r_2=0$  ó  $r_1 r_2 = 0$

Los dos monómeros alternan regularmente a lo largo de la cadena polimérica. Cada radical tiene preferencia por adicionarse al otro monómero, esto es;  $M_1^{\cdot}$  se adiciona solamente a  $M_2$  y  $M_2^{\cdot}$  solo se adiciona a  $M_1$ . La ecuación de copolimerización obtenida es:

$$\frac{d M_1}{d M_2} = 1 \quad \text{o} \quad F_1 = 0.5$$

El comportamiento de muchos sistemas de comonómeros se

encuentra entre el sistema ideal y este sistema. La alternación perfecta ocurre cuando  $r_1$  y  $r_2$  son ambos cero.

3.- Copolimerización en bloque:  $r_1 > 1$ ,  $r_2 > 1$

Si  $r_1$  y  $r_2$  son mas grandes que la unidad hay una tendencia para formar un copolímero con bloques de ambos monómeros en la cadena.

Este tipo de comportamiento se ha encontrado solamente en algunas copolimerizaciones iniciadas por catalizadores de - coordinación.

#### 2.2.4.- TECNICAS DE COPOLIMERIZACION

La copolimerización, al igual que la homopolimerización puede efectuarse de diferentes formas según la naturaleza de los monómeros y la utilización que se le vaya a dar al copolímero:

##### Polimerización en masa.

El monómero(s) líquido(s) se polimeriza(n) en presencia de un iniciador conveniente, pero en ausencia de disolvente. El medio reaccionante se hace cada vez más viscoso y puede solidificarse. Si a partir de cierto grado de polimerización el polímero es insoluble en el monómero, se precipita. Este procedimiento proporciona polímeros muy puros, pero bastante polidispersos, ya que la masa al hacerse más viscosa dificulta la agitación y el calentamiento uniforme. Este método se emplea para obtener el polímero directamente en moldes.

##### Polimerización en solución.

El polímero o copolímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a partir de un cierto grado de polimerización. Este método exige una considerable cantidad de disolvente para limitar la viscosidad del medio. El disolvente debe ser eliminado fácilmente del polímero y recuperado cuidadosamente para evitar gastos de fabricación. La ventaja de este método es el limitar la temperatura de reacción con el punto de ebullición del disolvente pudiéndose obtener polímeros de pesos moleculares bajos.

##### Polimerización en suspensión.

Los monómeros se dispersan en medio acuoso en gotitas gruesas utilizándose un estabilizador (gelatina, almidón, etc) que impide la coalescencia de las gotitas, y un agente tensoactivo que regula su tamaño. El iniciador debe ser soluble en el



(los) monomero(s). La viscosidad de las gotas crece hasta hacer se solidas. El copolimero resulta en forma de perlas faciles de lavar que retienen pocas impurezas.

Debido a que la tecnica de copolimerizacion empleada para el presente estudio se llevo a cabo en un sistema en emulsion, este tipo de metodo sera ampliamente tratado en el capitulo siguiente.

## 2.3.- POLIESTIRENO EN EMULSION

### 2.3.1.- DESCRIPCION, CARACTERISTICAS Y CONSTITUYENTES

La polimerización en emulsión no es un proceso nuevo, pues, se ha empleado industrialmente para la producción a gran escala desde los años '40s.

Actualmente es el proceso comercial predominante en la producción de vinilacetato, cloropreno, varios acrilatos y copolímeros de estireno y butadieno. Y, aunque, no en forma predominante, si es uno de los procesos empleados en la producción de poliestireno, polimetilmetacrilato y policloruro de vinilo.

Una emulsión, también llamada latex, es una dispersión de una fase denominada dispersa, dentro de otra la cual constituye el medio dispersante, en forma de finas gotitas de diámetro cercano al micrón.

Para formar una emulsión son necesarios por lo menos tres constituyentes, dos líquidos inmiscibles y una tercera sustancia que provoque la emulsión y la haga estable después de formada. Esta última es el llamado emulsificante.

Los principales componentes de un sistema de polimerización en emulsión incluyen: Monomero(s), medio dispersante, agente emulsificante e iniciador(s) soluble(s) en agua. También puede incluir estabilizadores y agente de transferencia.

Los monómeros deben ser prácticamente insolubles en agua.

El medio dispersante, generalmente agua, es el líquido en el cual se encuentran dispersados los diferentes componentes en un estado de emulsión por medio del emulsificante. La relación de agua/monómero(s) se encuentra generalmente en el inter-

valo 70/30 a 40/60

El agente emulsificante se refiere a las sustancias que actúan como generadores de micelas en la fase acuosa, conocidas como surfactantes o jabones. Su función es estabilizar a las gotitas de monómero y a las partículas de polímero. Su acción se debe a que poseen en su estructura molecular segmentos tanto hidrofílicos como hidrofóbicos.

Como sistema iniciador se emplean sales solubles del ácido persulfúrico, así como, en menor escala, peróxido de hidrógeno e hidroperóxidos y fierro, formando sistemas redox.

Los agentes de transferencia, usados para el control del peso molecular, son por lo regular mercaptanos.

En algunas ocasiones, se agregan al sistema de emulsión otras sustancias que ayudan o incrementan la acción de los componentes principales (5)

Un ejemplo de la formulación empleada en una polimerización en emulsión que, además, fue empleada en éste estudio es la siguiente:

| Componente               | Por ciento en peso |
|--------------------------|--------------------|
| Monómeros:               |                    |
| Estireno                 | 7.2                |
| Metilmetacrilato         | 7.2                |
| Medio dispersante:       |                    |
| Agua destilada           | 85.7               |
| Emulsificante:           |                    |
| Lauril sulfato de sodio  | 0.86               |
| Agente de transferencia: |                    |
| Terdodecil mercaptano    | 0.07               |
| Iniciador:               |                    |
| Persulfato de potasio    | 0.04               |
| Electrolito:             |                    |
| Carbonato de sodio       | 0.29               |

Esta polimerización presenta las siguientes ventajas y características: (6)

- El producto de esta reacción es un latex, que puede ser empleado directamente, sin separación adicional, como en el caso de las pinturas, adhesivos, recubrimientos, etc.

- Es un proceso único, que ofrece un medio de incrementar el peso molecular del polímero sin disminuir la velocidad de polimerización. El peso molecular del polímero obtenido es considerablemente más alto que el obtenido en una polimerización en masa para la misma velocidad y temperatura.

- Se tiene un excelente coeficiente de transferencia de calor, con el agua como fase continua, lo que permite usar mayores velocidades de reacción sin sobrecalentar la masa reaccionante ni degradar el polímero.

- Es posible trabajar a temperaturas bajas (0-80 °C)

- El control de las reacciones de iniciación, propagación y terminación se facilitan.

- La viscosidad del latex es independiente del peso molecular, por lo que pueden obtenerse altas concentraciones de polímero a baja viscosidad. Esto facilita la agitación y la transferencia de calor, así como el manejo del material.

- En contraste con la técnica de polimerización en solución, debido a que el medio dispersante es generalmente agua, se elimina el uso de solventes costosos y problemas de recuperación de los mismos.

- La velocidad de conversión del monómero en polímero tiende a aumentar cuando el volumen de la fase acuosa aumenta, si la composición de la fase acuosa se mantiene constante.

- La velocidad de conversión del monómero a polímero depende de la concentración del generador de micelas en la fase acuosa.

- La velocidad de conversión de monómero a polímero no es muy afectada por la simple adición de agua a la fase acuosa.

- La velocidad de conversión de monómero a polímero de pende de la concentración de iniciador.

Las partículas de latex producido por emulsión son generalmente más pequeñas que el tamaño de las gotas del monómero original disperso.

- La energía de superficie libre de la fase acuosa su fre un aumento a ciertas etapas de reacción.

### 2.3.2.- TEORIA DE HARKINS (7,8)

La teoría de Harkins es el tratamiento cualitativo que explica las características y mecanismo de una polimerización en emulsión.

Los puntos principales de ésta teoría son los siguientes:

- La principal función de las gotas de monómero es la de constituirse en reserva de monómero, a partir de las cuales las moléculas de monómero pueden difundirse a la fase acuosa y de allí a las micelas ó las partículas del latex que contienen monómero y polímero.

- Los principales núcleos de polimerización son dos; El principal núcleo de iniciación de las partículas de polímero son las pequeñas cantidades de monómero soluble que se encuentran en las micelas.

Las partículas de polímero se forman por polimerización del monómero contenido en las micelas y la partícula de polímero tiende a absorber monómero de sus alrededores.

La partícula polímero-monómero a través del tiempo crece en tamaño y pronto es más grande que la micela de la cual se origina

- Una pequeña cantidad de las partículas de iniciación pueden ocurrir dentro de la fase acuosa.

Este punto es responsable de la formación de casi todas las partículas de polímero cuando no existe emulsificante pero se vuelve menos significativa cuando la concentración de micelas crece. La cantidad de polimerización que se lleva a cabo en las gotas de monómero es muy pequeña en proporción al total.

- El crecimiento de las partículas polímero-monómero

permite un aumento en su area superficial.

Esto origina que se absorba emulsificante de la fase acuosa y se tienda a disociar las micelas que contenian monómero y que no se polimerizaron.

- La continua adsorción del emulsificante de las micelas por las particulas polímero-monómero en crecimiento conducen a una desaparición del emulsificante de las micelas.

Esta etapa se alcanza relativamente rapido en la reacción ( entre el 10% y 20% de conversión).

- La continua inhibición del monómero en las particulas polímero-monómero en crecimiento conduce a una desaparición de las gotas de monómero como una fase separada. Esto ocurre despues que las micelas han desaparecido y en consecuencia el sistema solo está formado por las particulas de monómero polímero.

- Se asume explícitamente que la iniciación primaria de los centros activos de polimerización ocurre en la fase acuosa. Es decir los centros son generados en la fase acuosa, pasan a las micelas y crecen las particulas monómero-polímero por un proceso de difusión.

### 2.3.3.- MECANISMO DE POLIMERIZACION EN EMULSION

El mecanismo de polimerización en emulsión como lo plantea la teoría de Harkins (6), consta de las siguientes etapas:

a) Antes de que la iniciación ocurra, la sustancia que forma las micelas está presente principalmente como micelas, una pequeña cantidad es adsorbida en las gotas de monómero y otra pequeñísima cantidad está disuelta.

Algunas micelas contienen monómero soluble, algunas pocas no contienen monómero. Las gotas de monómero son mucho más grandes que las micelas, las gotas de monómero tienden a aglomerarse, si el sistema no es agitado.

b) En la etapa inicial de reacción los radicales libres son generados en la fase acuosa y difundidos a las micelas. En consecuencia, algo de polímero está ahora presente dentro de algunas micelas.

c) En ésta etapa las micelas con monómero han desaparecido, la cantidad de emulsificante adsorbido en las gotas de monómero disminuye, así como también la concentración de emulsificante disuelto. Las partículas de latex crecen a expensas de las gotas de monómero, las cuales disminuyen en número y ta maño; el número de núcleos de reacción es constante y también la velocidad de polimerización. El monomero se difunde continuamente a través de la fase acuosa, de las gotas a los núcleos de reacción.

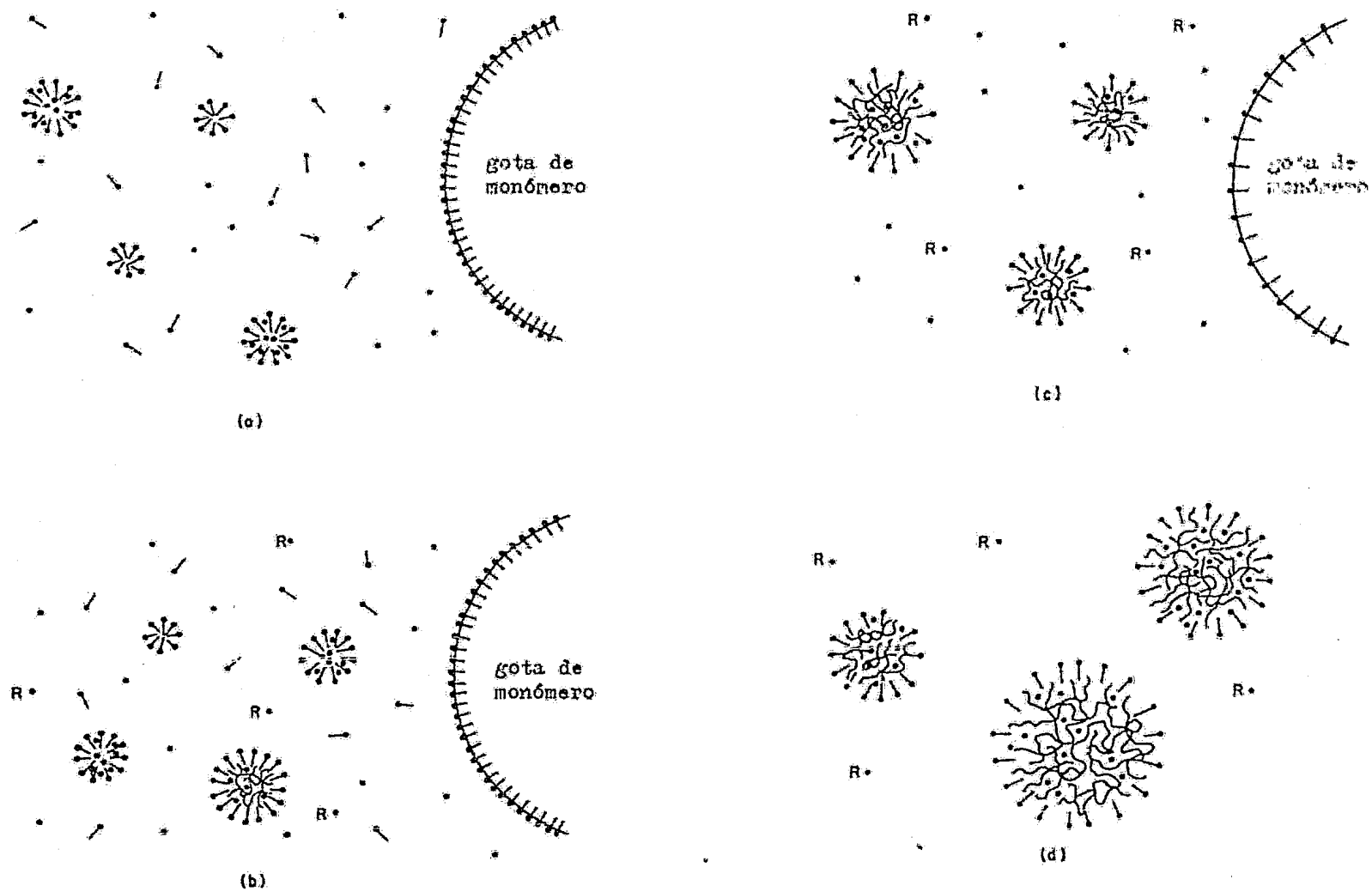
d) En ésta etapa las gotas de monómero han desaparecido y el sistema está formado por partículas de polímero que contienen monómero que no reaccionó. La velocidad de polimerización decrece gradualmente por agotamiento de los monómeros.



e) La última etapa, representa la conclusión de la reacción, la polimerización es completa. El sistema está formado en ésta etapa por una dispersión de pequeñas partículas de polímero estabilizado con moléculas de emulsificante. Los radicales libres del iniciador son destruidos por sustancias inhibidoras.

Las etapas del mecanismo descrito se ilustran en la figura 1.

FIG. 1 ETAPAS DEL MECANISMO DE POLIMERIZACION EN EMULSION



## 2.3.4.- CINÉTICA D. COPOLIMERIZACIÓN EN EMULSION

El primer modelo cuantitativo sobre la polimerización en emulsión basado en la teoría cualitativa de Harkins fué desarrollado por Smith-Ewart (9), su teoría establece las bases de la cinética seguida por el sistema en emulsión, la predicción de la velocidad de polimerización y su dependencia con la concentración de los componentes del sistema.

Se explica la cinética de una reacción iniciada por radicales libres en sitios o núcleos de polimerización aislados, de tal manera que en cada partícula de latex (partícula monómero-polímero) se lleva a cabo una polimerización homogénea, independiente de la multitud de sitios en el sistema; la fase acuosa suministra los radicales libres a los sitios de polimerización. Tres casos son los que se estudian: cuando el número promedio de radicales libres por núcleo es pequeño comparado con la unidad, cuando éste número es aproximadamente  $1/2$ , y, cuando dicho número es mucho mayor que la unidad ( $\bar{n}$ ).

La cinética de este sistema presenta dos problemas: el determinar que factores gobiernan la velocidad de reacción en una sola partícula de polímero embebida en monómero, y también el determinar cuántas de tales partículas se forman.

Para resolver el primer problema, los autores discuten la velocidad de reacción por tres casos limitantes, en términos de las variables: velocidad de formación de los radicales libres, velocidad de escape de éstos radicales de las partículas de latex, velocidad de terminación de los radicales libres (en el latex y en la fase acuosa), y velocidad de polimerización de un radical libre dentro del latex.

Caso I:  $\bar{n} = 1$ 

Bajo estas condiciones, si la terminación se lleva a cabo en la fase acuosa, la velocidad de iniciación y terminación son las mismas que para esta fase, por lo que un nuevo factor puede entrar: la relación de radicales libres en el latex/radicales libres en el agua. Esta velocidad será por lo mismo independiente del tamaño de partícula. Ahora, si la terminación se lleva a cabo en el núcleo de reacción, la constante de la velocidad de terminación viene dada por la probabilidad de escape que pudieran tener los radicales libres en el latex. Esto involucraría el área interfacial y sería dependiente del tamaño de la partícula polimérica.

Caso II:  $\bar{n} = 0.5$ 

El número de radicales libres es aproximadamente  $1/2$ . La existencia de este caso explica las altas velocidades de reacción y las grandes conversiones alcanzadas en un proceso de emulsión. La relación o expresión de velocidad es muy simple ya que involucra la velocidad de reacción de un solo radical y el número de centros de reacción presentes. Esta simplicidad hace posible la determinación de las constantes de velocidad de propagación.

Caso III:  $\bar{n} > 1$ 

Cubre las situaciones cuando los radicales libres se encuentran en número mucho menor a la unidad. La expresión de velocidad en este caso tampoco depende del tamaño de las partículas.

De las reacciones básicas para cualquier polimerización por radicales libres en masa o en solución se deriva la expresión para la velocidad de polimerización en emulsión.

Considerando un sistema de homopolimerización con  $N_p$  partículas de polímeros por unidad de volumen de mezcla de reacción y con  $n$  radicales libres por partícula de polímero; La velocidad de polimerización en una partícula de polímero simple viene dada por (10):

$$r_p = k_p M_p n \quad (2-17)$$

donde  $k_p$  es la constante de velocidad de propagación y  $M_p$  la concentración de monómero en la partícula.

La velocidad total de polimerización es obtenida de la suma sobre todas las  $N_p$  partículas:

$$R_p = k_p M_p \sum N_n n \quad (2-18)$$

donde  $N_n$  es el número de partículas conteniendo  $n$  radicales libres.

Definiendo el número promedio de radicales libres por partícula como  $\bar{n}$ , ya que algunas partículas contienen  $n$  ó  $n+1$ , ó  $n+2$  radicales libres, etc., se establece que:

$$\bar{n} = \frac{N_n n}{N_p} \quad (2-19)$$

Combinando las ecuaciones (2-18) y (2-19)

$$R_p = k_p M_p N_p \bar{n} \quad (2-20)$$

Con la ecuación anterior es posible calcular la velocidad de reacción de homopolimerización de un monómero en un sis

tema en emulsión, conocidos los valores de los términos  $N_p$ ,  $M_p$  y  $\bar{n}$  en función de la conversión.

- El número de partículas  $N_p$ , depende de la concentración y el tipo de emulsificante, y en el caso del estireno y del metilmetacrilato, también de la concentración del iniciador. Generalmente éste tamaño permanece constante para conversiones mayores del 5-15%. El número de partículas depende también de la velocidad a la cual los radicales primarios son generados. Tal dependencia se observa en la ecuación (2-21). Esta relación fué desarrollada por Smith-Ewart:

$$N_p = \frac{F/R_i}{(\bar{M})}^{0.4} (a_s \cdot S)^{0.6} \quad (2.21)$$

donde F, para el sistema metilmetacrilato-estireno, de acuerdo a Smith-Ewart (9) y Gardon (11) tiene un valor de 0.208; S es la concentración de emulsificante;  $a_s$  es el area interfacial ocupada por una molécula de emulsificante en las micelas,  $\bar{M}$  es la velocidad de incremento en el volumen de una partícula de polímero, y  $R_i$  es la velocidad de generación de radicales.

Posteriormente se trata el método experimental empleado en el presente trabajo, para determinar el número de partículas.

- La concentración de monómero en la partícula  $M_p$ , es obtenida de un balance de masa; considerando que volúmenes de polímero y monómero son aditivos:

$$\frac{\text{volumen de fase polímero}}{\text{unidad de masa en fase polímero}} = \frac{x}{d_p} + \frac{1-x}{d_M}$$

$$\frac{\text{moles de monómero por unidad de masa de fase polímero}}{\bar{M}} = \frac{1-x}{\bar{M}}$$

siendo  $d_M$  y  $d_p$  densidades de monómero y polímero puro respectivamente en  $g/cm^3$ ;  $\bar{M}$  es la masa molecular del polímero, y  $x$  es la conversión específica.

Combinando estas expresiones se obtiene:

$$\frac{M}{p} = \frac{(1-x) d_M}{(1-x + x d_M/d_p) \bar{M}} \quad (2-22)$$

- El número promedio de radicales libres por partícula  $\bar{n}$ , para el sistema de polimerización estireno y metilmetacrilato, procede de acuerdo al caso II de la teoría de Smith-Ewart; por lo menos hasta conversiones de 50%. (12, 13)

Substituyendo el valor del número de partículas del caso II (=0.5) en la ecuación (2-20), ésta se convierte en:

$$R_p = (k_p M_p N_p) / 2 \quad (2-23)$$

Ya ha sido establecida la expresión de velocidad de homopolimerización, a continuación se considera el sistema de copolimerización.

La velocidad de copolimerización en emulsión está determinada por la concentración de los monómeros en la fase polímero y el número promedio de radicales en una partícula de polímero.

Aplicando la ecuación (2-20) a las cuatro reacciones de propagación en las partículas de polímero, ecuaciones (2-4, 2-5, 2-6 y 2-7), se obtiene que la expresión de velocidad de copolimerización es:

$$R_p = \frac{N_p}{N_1} (k_{p11} \bar{n}_1 M_1 + k_{p12} \bar{n}_1 M_2 + k_{p22} n_2 M_2 + k_{p21} \bar{n}_1 M_1) \quad (2-24)$$

donde  $R_p$  es la velocidad total de copolimerización (monómero  $M_1$  + monómero  $M_2$ ) y  $\bar{n}_1$ ,  $\bar{n}_2$ , son el promedio de radicales libres por partícula con terminaciones  $M_1$  y  $M_2$  respectivamente.

Introduciendo el número promedio total de radicales por partícula:

$$\bar{n} = \bar{n}_1 + \bar{n}_2 \quad (2-25)$$

y por analogía con copolimerización homogénea:

$$\frac{\bar{n}_1}{\bar{n}_2} = \frac{k_{p21} M_1}{k_{p12} M_2} \quad (2-26)$$

Combinando las ecuaciones (2-24), (2-25) y (2-26) llegamos a que:

$$R_p = \frac{N_p \bar{n}}{N_1} \frac{k_{p11} k_{p22} (r_1 M_1^2 + 2 M_1 M_2 + r_2 M_2^2)}{k_{p22} r_1 M_1 + k_{p11} r_2 M_2} \quad (2-27)$$

Ecuaciones similares pueden ser derivadas para el monómero  $M_1$  o  $M_2$

Para el monómero  $M_1$  la expresión es la siguiente:

$$R_{p1} = \frac{N_p \bar{n}}{N_1} \frac{k_{p11} k_{p22} (r_1 M_1^2 + M_1 M_2)}{k_{p22} r_1 M_1 + k_{p11} r_2 M_2} \quad (2-28)$$



Las mediciones realizadas por Rudin y Goldwasser, de las velocidades de polimerización (12), muestran que se mantiene aproximadamente constante a alto contenido de estireno en la alimentación, y que empieza a incrementarse cuando la fracción mol de metilmetacrilato en la mezcla de monómeros en la alimentación está cerca de 0.45. Esto es cualitativamente similar a lo observado por Bevington, Meville, Wertz y Husar (14, 15), para la copolimerización de estireno-metilmetacrilato en solución.

En la tabla 1 se muestran los resultados experimentales y calculados de la ecuación (2-27), obtenidos por Goldwasser y Rudin (12).

La aplicación de la ecuación (2-27) requiere de la disponibilidad de los valores de el número de radicales libres,  $\bar{N}$  y el número de partículas,  $N_p$ . Estos parámetros fueron calculados de la ecuación (2-21) y la ecuación (2-10). En la tabla 2 se observan los valores para dichos parámetros.

Tabla 1.

| Muestra<br>No. | $\bar{M}_1$<br>Estireno | $\bar{M}_2$<br>Metil meta<br>crilato | velocidad de polimerización<br>(mol/l fase acuosa $\times 10^4$ ) |                  |
|----------------|-------------------------|--------------------------------------|---|------------------|
|                |                         |                                      | Experimental  | Calc. ec. (2-27) |
| 1              | 5.2                     | -                                    | 3.76  | -                |
| 2              | 3.3                     | 1.5                                  | 3.52  | 3.69             |
| 3              | 2.4                     | 2.0                                  | 4.29  | 4.22             |
| 4              | 2.1                     | 3.3                                  | 6.92  | 7.37             |
| 5              | 1.3                     | 4.0                                  | 9.21  | 9.48             |

Tabla 2.

| Composición en la<br>alimentación (frac<br>ción mol estireno) | Núm. de partículas/<br>ml de fase acuosa<br>( $\times 10^{-15}$ ) | Num. prom. de radi<br>cales/partícula<br>$\bar{n}$ |
|---|---|--|
| 1.000   | 1.89  | 0.48   |
| 0.692   | 1.64  | 0.3  |
| 0.540   | 1.67  | 0.3  |
| 0.391   | 1.32  | 0.4200   |
| 0.242   | 1.25  | 0.540  |

### 2.3.5.- EFECTO DE LAS SUSTANCIAS QUE INTERVIENEN EN UNA POLIMERIZACION EN EMULSION

Los componentes que intervienen en una polimerización en emulsión ya han sido mencionados. En los párrafos siguientes se habla ampliamente de ellos y su efecto sobre la velocidad de polimerización, conversión, tamaño y número de partículas, peso molecular, etc.; refiriéndonos de manera particular a las sustancias empleadas en las polimerizaciones efectuadas en el presente estudio.

#### 2.3.5.1.- INICIADORES (6)

Se entiende por iniciación, la totalidad de los procesos mediante los cuales una especie propagante se presenta en el lugar de la polimerización involucrando algunos pasos individuales que pueden incluir:

- 1) Formación de radicales en fase acuosa, como por ejemplo; reacciones químicas involucrando sustancias iniciantes adicionadas.
- 2) Reacción con moléculas de agua para formar otros radicales.
- 3) Reacción con moléculas de monómero disuelto en la fase acuosa, con la formación de centros propagantes oligoméricos.
- 4) Transferencia de radicales o centros propagantes de la fase acuosa al sitio de la polimerización.
- 5) Iniciación de los centros propagantes en el sitio de polimerización.

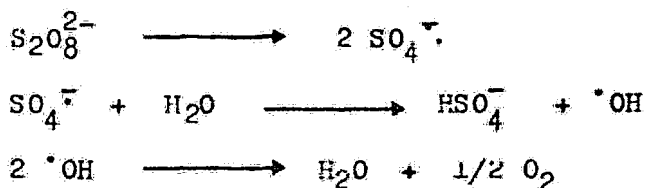
Convencionalmente, los sistemas de iniciadores más u-

tilizados en polimerización en emulsión pueden ser divididos en dos grupos: Iniciadores disociativos e iniciadores redox.

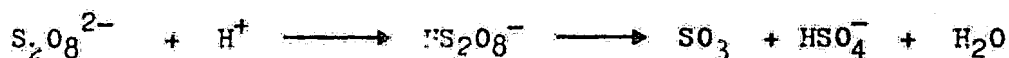
a) Iniciadores disociativos. Como su nombre lo indican aquellos que funcionan por simple disociación de una molécula o unión de dos radicales. Su descomposición térmica también se le conoce como descomposición homolítica. Los iniciadores más comunes de éste tipo, son las sales inorgánicas del ácido persulfúrico llamadas persulfatos.

Estudios cinéticos sobre la descomposición de persulfatos (17), muestran que la reacción sigue una cinética de primer orden con respecto a la concentración del persulfato y que el coeficiente de velocidad depende del pH, especialmente en soluciones ácidas. La reacción total puede consistir de dos reacciones simultáneas: una que es una descomposición no catalizada por iones hidrogeno. El efecto de la temperatura sobre la descomposición puede interpretarse en términos de una energía de activación de 33.5 Kcal/mol para la reacción no catalizada, y de 26 Kcal/mol para la reacción catalizada por el ácido.

El mecanismo propuesto para la descomposición no catalizada está dado por las siguientes reacciones:



para la reacción catalizada por iones hidrogeno, se propone:



En ácido fuerte se sugiere que también puede ocurrir:



En ausencia de sustancias que enmascaren los radicales  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ , la reacción global, en medio alcalino, neutro o solución ácida diluida, puede escribirse:



Efecto de la concentración de persulfato sobre la velocidad de polimerización en emulsión:

Smith (18) proporciona la evidencia experimental que muestra que fijado el número de sitios de reacción, entonces la variación de nivel de persulfato no tiene efecto apreciable sobre la velocidad de polimerización. Observó, también, una tendencia a incrementar la velocidad con incremento de conversión en el caso de la corrida con alta concentración de iniciador. Smith considera esto posible por la formación de nuevos sitios de reacción, cuya presencia empieza aparentemente cuando la concentración de persulfato es alta.

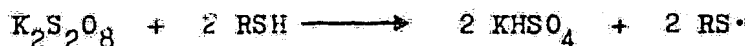
De acuerdo a la teoría de Smith-Ewart la velocidad de polimerización es afectada por la concentración inicial de iniciador solamente, y no por la adición de más iniciador después, por su efecto sobre el número de sitios los cuales se forman durante la etapa de iniciación. La predicción de Smith Ewart es que éste número, y además la velocidad de polimerización, debe ser proporcional a la potencia 2/5 de la concentración de iniciador, si la iniciación es de primer orden con respecto a la concentración de iniciador.

Los resultados de Smith muestran que para la polimeri

zación en emulsión del estireno, con persulfato como iniciador, el número de partículas sigue aproximadamente la predicción de Smith-Ewart, si la concentración de emulsificante es constante

Hay varias referencias que confirman la proporcionalidad entre la velocidad de polimerización y la raíz cuadrada de la concentración de persulfato, para el caso del estireno, como son los resultados de Price y Adams (19) y los de Kolthof y Dale (20).

En el caso del proceso industrial en emulsión del butadieno y para la copolimerización del estireno-butadieno, no se ha encontrado marcado efecto de los niveles de concentración de persulfato iniciador y la velocidad de polimerización (21). De lo anterior Haskell y Dale (22) comentan que parece ser que el persulfato no solo actúa como iniciador sino como un retardador; y que en el caso de la copolimerización de estireno-butadieno la situación es considerablemente complicada por el hecho de que el persulfato por sí mismo es incapaz de iniciar la polimerización y es necesario adicionar substancias promotoras para que la polimerización ocurra. Esta substancia es generalmente un mercaptano. El efecto promotor del mercaptano puede ser debido a la formación de radicales mercaptilos por un proceso de oxido-reducción:



Un radical altamente polar como el ion sulfato sería más difícil que entrara en la micela o a la partícula de latex mientras que el radical  $\text{RS}\cdot$  es de esperarse que tenga una mayor afinidad por la fase acuosa, con R teniendo de  $\text{C}_{10}$  a  $\text{C}_{14}$ .

b) Iniciadores Redox. Son sistemas que incluyen dos o más sustancias, oxidante y reductor, cuya interacción produce radicales libres que son capaces de iniciar la polimerización. Algunos de los sistemas redox utilizados en emulsión son: persulfato-bisulfato, peróxido de hidrógeno-fierro, hidroperóxido-fierro, etc.

La ventaja de estos sistemas es que la energía de activación para la producción de un radical es básicamente 10 Kcal por mol, comparada con 30 Kcal por mol o más de la disociación térmica (iniciadores disociativos) y se trabaja a temperaturas bajas.

Existen innumerables combinaciones de peróxidos-agentes reductores y/o iones metálicos, que pueden ser usados para dar un buen sistema de iniciadores. Por ello para escoger un adecuado sistema redox hay que considerar varios factores, ya que queremos por una parte asegurar una alta velocidad de polimerización durante todo el curso de la reacción, y por otro lado, no contaminar demasiado el latex final. Por lo tanto los siguientes puntos deben meditarse al elegir:

- El compuesto peroxidico empleado debe tener una solubilidad tal que la distribución entre la fase orgánica y el agua sea óptima. Si son demasiado solubles en agua pueden tener dificultad en alcanzar el sitio de polimerización. Pero si es demasiado soluble en la fase orgánica, demasiados radicales entrarán en las partículas produciendo terminaciones rápidas, lo que disminuirá el peso molecular, además de que podría iniciar partículas en las gotas de monómero.

- Los radicales libres deben tener alta reactividad hacia el monómero o monómeros en cuestión.

- Las proporciones compuesto peróxidico/reductor/ión metálico/agente formador de complejos, debe estar lo suficientemente balanceado para producir radicales durante todo el curso de la reacción, sin alterar el patrón cinético esperado (demasiados radicales pueden autoterminarse en la fase acuosa).

- Se debe evitar sistemas que den reacciones laterales, con el aire presente o grupos activos de los surfactantes, etc.

- Grandes cantidades de contaminantes metálicos pueden afectar el color y la estabilidad del latex final



## 2.3.5.2.- EMULSIFICANTE (6)

Los agentes emulsificantes son sustancias que actúan como generadores de micelas en la fase acuosa, conocidos también como surfactantes o jabones. Su acción es debido a que poseen en su estructura molecular segmentos tanto hidrofílicos como hidrófobos. La parte hidrófoba es dirigida hacia el interior de la fase orgánica, mientras que la porción hidrofílica se encuentra en la fase acuosa.

Una elección adecuada del emulsificante involucra los siguientes factores:

- . Debe producir una emulsión estable entre el monómero y la fase acuosa y posteriormente un latex estable;

- . No debe interferir adversamente con el sistema de iniciación o la reacción de propagación, y

- . Aunque los residuos de emulsificante permanecerán en el producto obtenido, no deben impartir propiedades adversas al producto

De acuerdo a la naturaleza del grupo hidrofílico y a los agentes superficiales activos, los surfactantes se dividen en: aniónicos, catiónicos y no iónicos.

Emulsificante aniónico. Los más ampliamente utilizados en la polimerización en emulsión de esta clase, son las sales alcalinas derivadas de los ácidos carboxílicos orgánicos con longitudes de cadena entre  $C_{12}$  y  $C_{18}$  (laureato-estearato). Su efectividad como emulsificante se encuentra en un rango de pH entre 9 y 11. Los jabones de sodio y potasio son comunes de este tipo.

Los sulfatos de alquilo y alquil o alquilarilsulfonatos constituyen otro grupo de emulsificantes aniónicos fre-

cuentemente utilizados, como el dodecil sulfato de sodio empleado en el presente trabajo. Debido a que su molécula no posee grupos fácilmente hidrolizables, su rango de actividad se encuentra en un pH desde el ácido hasta el alcalino.

**Emulsificantes catiónicos.** Tienen un efecto adverso sobre la eficiencia de muchos iniciadores, obteniéndose velocidades de polimerización lentas y un latex con poca estabilidad, por lo que su uso es reducido. Pueden ser empleados en agua dura. Son de este tipo, las sales de aminas o diaminas y sales de amonio cuaternario.

**Emulsificantes no iónicos.** Este grupo comprende los ésteres de polialcoholes y varios derivados del polióxido de etileno. Proveen una polimerización lenta cuando son utilizados solos; sin embargo, un incremento en la velocidad una estabilidad del latex es obtenida al utilizarlos en combinación con un emulsificante aniónico. Frecuentemente se usan como emulsificantes secundarios, agentes de dispersión o como estabilizadores de latex posteriores a la polimerización.

El emulsificante juega un papel importante en la polimerización en emulsión. Al principio de la reacción existe en la forma de micelas, agregados de 50-100 moléculas y con una estructura laminar o esférica. Parte del monómero entra a las micelas pero la mayoría existe como gotas.

Una característica importante de un emulsificante, es su concentración micelar crítica (CMC), que es la concentración molar abajo de la cual no ocurre formación de micelas. A esta concentración las propiedades físicas de una solución, tales como: viscosidad, tensión superficial, actividad iónica y conductividad eléctrica sufren un cambio significativo.

La cantidad de surfactante utilizado en una fórmula-

ción de polimerización en emulsión se encuentra en el rango de 1 a 5 por ciento del peso de los monómeros.

Efecto de la concentración de laurilsulfato de sodio como emulsificante, sobre la velocidad de polimerización, la conversión y el número de partículas:

En el caso ideal la teoría de Smith-Ewart predice (6):

-La velocidad de polimerización mantiene una proporcionalidad directa con la concentración de emulsificante a la potencia 0.6

-El tiempo al cual los nucleos de iniciación ocurren es proporcional a la potencia 0.6 del nivel de jabón.

-La velocidad de iniciación es también proporcional a (concentración de surfactante)<sup>0.6</sup>

-Derivado de las consideraciones anteriores; la conversión, concluidos los sitios de iniciación, es proporcional a (concentración de surfactante)<sup>1.2</sup>

-Existe una proporcionalidad directa entre el número de partículas formadas por gramo de jabón el recíproco de la concentración del mismo elevado a la potencia 2/5

Blackley y McGilvray (23) observaron para la copolimerización en emulsión de estireno-butadieno, usando persulfato de potasio como iniciador y lauril sulfato de sodio como emulsificante, que este sistema se comporta de acuerdo a lo predicho por la teoría de Smith-Ewart, en cuanto a la velocidad de copolimerización y la conversión de copolímero.

Los resultados de Hay y colaboradores (24), para la polimerización en emulsión de cloruro de vinilo, usando lauril sulfato de sodio como emulsificante y persulfato de sodio-meta bisulfito como iniciador, a 32 °C, muestran que la reacción procede en tres etapas bien definidas. La velocidad de la eta-

pa inicial inicial se incrementa con el incremento del nivel de lauril sulfato de sodio. La etapa final de reaccion es aproximadamente de orden cero con respecto al nivel de surfac tante

Hay encontró, también, que existe una relación de proporcionalidad directa entre la conversión, a la cual cesa la espuma, y la potencia 1.2 de la concentración de lauril sulfato de sodio en el sistema. Asumiendo que el tiempo al cual ce sa la espuma coincide con la desaparición de micelas, lo ante rior, coincide con la relacion derivada por Smith-Ewart.

Para varios experimentos la velocidad de polimeriza ción es proporcional a la raiz cuadrada de la concentración del mismo.

Morton encontró que si la concentración del emulsifi cante es muy baja, el numero de particulas de latex formadas es muy pequeño. (25)

Considerando la cinética de reacción, se estableció - que el fenómeno produce un incremento en el tamaño de particu las, ya que el diámetro de los mismos será proporcional a la concentración del emulsificante a la potencia  $-0.2$

De una recopilación de datos experimentales Salatiello y Morton (25) encuentran que el exponente de la concentración de emulsificante se encuentra entre  $+0.4$  y  $+0.5$  para estable cer la proporcionalidad con la velocidad de polimerización. En contraron también, que el número de particulas de latex forma do es más consistente con el exponente  $-0.5$  del emulsificante.

Kolthoff (26) ha establecido que para incrementar el tamaño de las particulas, se requieren tener muy bajas concen traciones de emulsificante, lo cual causa velocidades de poli-

merización bajas, y latex de poca estabilidad.

Al hablar de tamaño de partícula, estamos considerando solamente el diámetro promedio de las partículas. Normalmente las polimerizaciones en emulsión no dan productos monodispersos, con partículas que tengan el mismo diámetro; lo que resulta son varias gamas de tamaños de partículas, de rangos variables, desde muy pequeños hasta bastante grandes, con la mayoría de los mismos con diámetros cercanos al valor medio.

Los surfactantes reducen el tamaño de las partículas según su concentración se incrementa en la etapa inicial, siendo éste momento cuando queda determinado el número de partículas (6).

### 2.3.5.3.- ELECTROLITOS

Los electrolitos inorgánicos se adicionan en los procesos de polimerización en emulsión, sin embargo, se tiene muy poca información sobre su efecto sobre la reacción de polimerización. Más información es la que se tiene, acerca de su efecto sobre el latex del producto final de polimerización en emulsión. Se sabe también que los electrolitos son adicionados a los sistemas en emulsión como anticongelantes, permitiendo que la reacción de polimerización se lleve a cabo a temperaturas bajo cero.

Estudios hechos por Williams y Carr (29) del efecto de diferentes concentraciones de cloruro de potasio y fosfato de tripotasio, en las curvas de conversión-tiempo con diferentes cantidades de jabón, indican que bastantes sales incrementan la velocidad inicial de polimerización, con pequeña cantidad de jabón. A altas conversiones, después que todo el jabón ha sido adsorbido por las partículas de polímero, las sales retardan la conversión. A una concentración dada de electrolito, el efecto retardante es más pronunciado a menor cantidad de jabón. El incremento en la velocidad inicial de conversión es indudablemente debido al incremento de solubilidad de los monómeros por las micelas. El efecto retardante del electrolito en la etapa final de polimerización es probablemente debido a la aglomeración y coagulación de las partículas de latex. Mientras el número y tamaño de partículas no es de mayor importancia en la determinación de la velocidad de conversión de monómeros, parece que una reducción drástica en el número de partículas, por aglomeración, causa una reducción en la velocidad de conversión.

Los resultados de Roe (30) para un sistema de polimerización de estireno a 50 °C, usando laureato de potasio como emulsificante, persulfato como iniciador y una mezcla de carbonato de potasio y bicarbonato de potasio ( $pH=10$ ) como electrolito; muestran que el incremento de electrolito incrementa el número de partículas por unidad de volumen de latex final.

Kamath ha observado un incremento aparente de la polimerización con el incremento de nivel de electrolito, se observa también una concentración máxima de electrolito, después de la cual la velocidad de polimerización decrece con el aumento de nivel de electrolito (debido a la coalescencia de partículas a altas concentraciones de electrolito). Este mismo comportamiento ha sido observado por otros investigadores, para otros sistemas de polimerización en emulsión (30,31).

La adición de electrolitos tiene efecto sobre la estabilidad del latex, durante la polimerización y procesamiento, decrece apreciablemente. Observó, además, que el tamaño promedio de partícula se incrementa en una relación aproximadamente lineal con el incremento del nivel de electrolito (debido tal vez, a la tendencia del electrolito a causar aglomeraciones de partículas durante la última etapa de la reacción).

La información publicada por Fryling y St. John (32), indica que los electrolitos inorgánicos exhiben cuatro efectos distintos en las reacciones de polimerización; ellos son descritos como: peptización, micelación, activación y acción promotora.

### 2.3.5.3.- MONOMEROS

El monómero de estireno es un monómero que presenta varias características por las cuales es usado frecuentemente para estudios de polimerización en emulsión. Dichas propiedades son: a) es un monómero fácil de manejar en el laboratorio y polimeriza a velocidades razonables; b) es poco soluble en agua; c) se dispone de bastante información concerniente a su polimerización por radicales libres en masa y solución; y d) el comportamiento de su polimerización por radicales libres, observado en masa y en solución, se encuentra que generalmente consiste de una secuencia de reacciones para la conversión total de monómero a polímero.

Van der Hoff (34) ha reportado los resultados de su investigación acerca de aspectos de la cinética de polimerización en emulsión del estireno. Estos resultados muestran que la velocidad de polimerización por partícula varía como el número de partícula a la potencia  $-0.83$ , el rango de concentración de partículas va de  $5 \times 10^{14}$  a  $5 \times 10^{15}$  por ml de fase acuosa. La constante de proporcionalidad se encontró que depende de la naturaleza del jabón y de su concentración.

Hoff estudió el efecto de la variación del nivel inicial de jabón, desde niveles muy bajos (CMC) hasta valores muy altos. Arriba de la concentración micelar crítica el número de partículas formado es el mismo que predice la teoría de Smith-Ewart. A medida que la concentración se redujo abajo de la CMC el número de partículas decrece drásticamente. Este número de partículas fué independiente de la concentración de iniciador. Los perfiles cinéticos sugieren una similitud entre la formación de partículas tanto en estas polimerizaciones



y la precipitación homogénea de sales inorgánicas insolubles. Los coeficientes de velocidad para la terminación y para la transferencia de monómero se encontraron de menor valor en dos o tres órdenes con respecto a los obtenidos por polimerización en solución. Esta discrepancia se atribuye al efecto gel.

Bartolomé et al confirmó con sus investigaciones que la polimerización en emulsión del estireno obedece o se comporta de acuerdo al caso 2 de la teoría de Smith-Ewart (35); observó que la velocidad de polimerización varía linealmente con el número de partículas y que ambos son proporcionales a la potencia 0.6 de la concentración de emulsificante y a la potencia 0.4 de la concentración de iniciador. Observe también que la velocidad de polimerización, grado de conversión y número de partícula son independientes de la relación de monómero-fase acuosa.

En general, todas las investigaciones indican un comportamiento consistente con las predicciones de la teoría de Smith-Ewart, las desviaciones se explican en términos del efecto gel (36, 37, 38).

Baxendale, Evans y Kilham (39) realizaron un profundo estudio sobre la polimerización en emulsión del metil metacrilato, usando bromuro de cetiltrimetilamonio como surfactante y una combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato de hierro. Sus resultados muestran que la velocidad de polimerización y el grado de conversión son proporcionales a la cantidad de emulsificante. La variación de la cantidad de monómero en la alimentación produce un incremento en la conversión con el incremento de la concentración de monómero sobre todo cuando el emulsificante se encuentra en concentraciones altas.

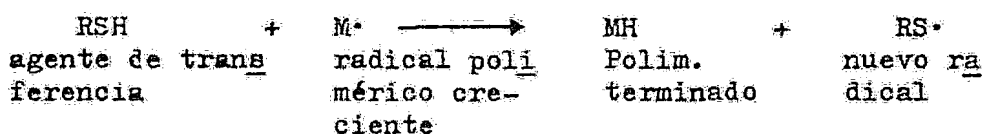
Zimmt realizó la comparación entre la polimerización en emulsión del metil metacrilato y la del estireno bajo las mismas condiciones (usando persulfato de potasio como iniciador y un emulsificante aniónico). La diferencia principal observada entre los monómeros fue la fuerte autoaceleración en el caso del metil metacrilato. Lo que se atribuye al pronunciado efecto Trommsdorff observado en polimerización en masa del metil metacrilato comparado con el estireno. Zimmt (40) concluye que el metil metacrilato procede de acuerdo a la teoría de Harkins.

Brodnyan (41) ha observado que la solubilidad del metil metacrilato en agua es de relevante importancia en la determinación de la dependencia del número de partículas y la velocidad sobre las concentraciones de iniciador, generador de micelas y monómero. Los órdenes de reacción con respecto al iniciador y jabón son ambos aproximadamente 0.5. El número de partículas formadas es independiente de la concentración de iniciador y la concentración de monómero, pero proporcional al cubo de la concentración de jabón.

La copolimerización en emulsión de estireno-metil metacrilato ha sido estudiada por Rudin, Goldwasser y colaboradores (12). Sus investigaciones fueron estudiadas para diferentes composiciones de monómeros en la alimentación y los resultados se han mostrado ya en las tablas 1 y 2.

## 2.3.5.5.-- AGENTES DE TRANSFERENCIA DE CADENA

Los agentes de transferencia de cadena son sustancias que se adicionan a los sistemas de polimerización en emulsión por radicales libres para reducir el peso molecular del polímero, al detener el crecimiento de una cadena polimérica, mientras se constituye así mismo en una nueva especie iniciante; como se muestra en las siguientes reacciones:



El agente de transferencia no afecta la cinética, ni la velocidad de polimerización. Solo afecta el grado de polimerización.

Muchos compuestos orgánicos conteniendo grupos halógenos o sulfuro, funcionan como agentes de transferencia de cadena en una polimerización en emulsión por radicales libres. El grupo más importante lo constituyen los mercaptanos.

Ha sido observado por Snyder (27) que la efectividad del mercaptano depende marcadamente de su peso molecular. La velocidad de difusión de un mercaptano de alto peso molecular, a través de la fase acuosa, es demasiado lenta para permitir que alcance, dentro de las partículas de polímero, la concentración de equilibrio, como resultado de ello son mejores para

reducir la longitud de la cadena, aquellos con menor peso molecular.

A mayor cantidad de agente de transferencia (28) presente, mayor cantidad de radicales poliméricos pueden terminar por reacción de transferencia de cadena, y menor el peso del polímero formado. Pero, por el otro lado, dado que cada terminación de una cadena nos lleva al inicio de una nueva, no existe reducción en la velocidad total de polimerización.

En una polimerización en emulsión la concentración del mercaptano en el núcleo de polimerización (partículas de latex), está sujeto a las condiciones de la reacción y la transferencia del grupo RSH de la fase acuosa a la fase orgánica, es influenciado por el grado de agitación y la temperatura. Si el mercaptano tiene un peso molecular suficientemente bajo, en condiciones adecuadas, se difundirá tan rápidamente como el monómero hacia las partículas. Para mercaptanos de alto peso molecular la agitación asume un papel importantísimo como controladora de su difusión.

### 3.- DISEÑO DEL EXPERIMENTO (16, 42)

La investigación científica por lo regular involucra la acumulación de información o formulación de hipótesis y su verificación. En general, ésta acumulación o verificación requiere la colección de observaciones. El diseño de experimentos es básicamente la planeación de la colección de datos así que la información deseada puede ser obtenida con suficiente precisión.

El diseño factorial es usado en experimentos llevados a cabo involucrando diferentes factores o variables de control, de tal forma que, el efecto de ellos sobre la variable de respuesta o dependiente puede ser evaluado conjunta y eficientemente. El caso particular de éste trabajo comprende una situación de ese tipo, es decir, se desea estudiar y conocer el efecto que tiene la concentración de iniciador, de emulsificante y de electrolito sobre la velocidad de polimerización; es por ello que las corridas efectuadas en éste estudio fueron planeadas de acuerdo al diseño factorial de experimentos.

En relación al número de factores de control, en éste caso igual a 3, y eligiendo dos niveles o valores de concentración para cada uno de ellos, el diseño factorial corresponde a la serie  $2^3$ .

La serie  $2^3$  del diseño factorial comprende 8 combinaciones o corridas posibles de efectuar para obtener la información que se requiere. Dichas combinaciones son las siguientes:

1, a, b, ab, c, ac, bc, abc

El "1" representa la combinación con todos los factores a bajo nivel. Para cada combinación, el nivel alto de un factor se denota por una letra (a, b ó c), mientras que el nivel bajo queda implícito por la ausencia de la letra correspondiente al factor con bajo nivel.

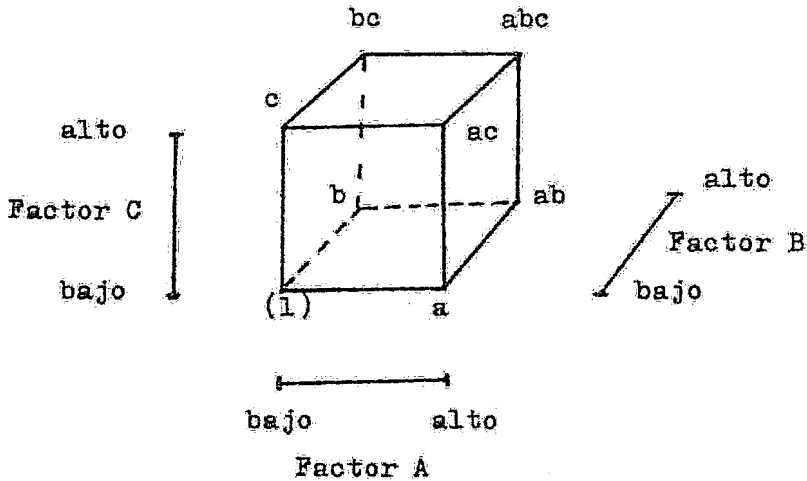
El efecto de un factor está definido por el cambio de la variable de respuesta a consecuencia del cambio en el nivel del factor. Esto es frecuentemente llamado efecto principal porque se refiere a los factores primarios de interés en el experimento.

Como hay solo dos niveles para cada factor (serie  $2^k$ ), podemos asumir que la variable de respuesta es aproximadamente lineal sobre el intervalo de los niveles escogidos del factor.

Cuando la diferencia en la variable de respuesta entre los niveles de un factor no es la misma a todos los niveles de los otros factores, entonces, hay interacción entre los factores. Si la interacción es grande, los correspondientes efectos principales tienen pequeño significado y podría pensarse que no hay efecto, sin embargo, al analizar un factor a diferentes niveles del otro factor se observa que no es ese el caso; lo que sucede es que el efecto del factor es dependiente de los niveles de los otros factores. En casos así resulta de mayor utilidad el conocer el efecto de la interacción entre los factores, que el efecto principal del factor.

Los siete grados de libertad entre las ocho combinaciones son asociados con los efectos principales A, B y C; las interacciones de dos factores AB, AC y BC; y la interacción de los tres factores ABC.

Las ocho combinaciones del diseño pueden representarse gráficamente en el cubo de abajo:



Considerando el efecto principal de A. El efecto de A cuando los otros factores son de niveles bajos es:

$$a - 1$$

En forma similar, el efecto de A cuando B tiene nivel alto y C nivel bajo es:

$$ab - b$$

El efecto de A cuando B es bajo y C es alto es:

$$ac - c$$

y de manera análoga, el efecto de A cuando B y C son ambos de nivel alto es:

$$abc - bc$$

Finalmente, el efecto "principal" total de A puede definirse como el promedio de los cuatro efectos anteriores:

$$1/4 (a + ab + ac + abc - 1 - b - c - bc)$$

Esta misma ecuación puede ser desarrollada como un contraste entre las cuatro combinaciones en la cara derecha del cubo (donde A está a nivel alto) y las cuatro en la cara izquierda (donde A está a nivel bajo).

Similarmente, el efecto de B es un contraste entre las cuatro combinaciones en la cara de enfrente del cubo y las cuatro de atrás, de lo que obtiene:

$$B = 1/4 (b + ab + bc + abc - 1 - a - c - ac)$$

El efecto de C es un contraste entre las cuatro combinaciones en la cara superior del cubo y las cuatro de la cara inferior, esto es:

$$C = 1/4 (c + ac + bc + abc - 1 - a - b - ab)$$

Cuando C es de nivel bajo el efecto de la interacción AB es el promedio de la diferencia en el efecto A a los dos niveles de B:

$$1/2 ( (ab-b) - (a-1) )$$

Cuando C está a nivel alto, la interacción AB es:

$$1/2 ( (abc-bc) - (ac-c) )$$

Por lo tanto, la interacción AB de todo el experimento (bajo ambos niveles de C) es el promedio de éstos dos:

$$AB = 1/4 (ab + 1 + abc + c - b - a - bc - ac)$$

En forma similar, encontramos el promedio de los efectos AC y BC como:

$$AC = 1/4 (1 - a + b - ab - c + ac - bc + abc)$$

y. 
$$BC = 1/4 (1 + a - b - ab - c - ac + bc + abc)$$

El efecto ABC está definido como el promedio de la di



ferencia entre la interacción AB para los dos niveles diferentes de C:

$$\begin{aligned} ABC &= 1/4 ( (abc-bc)-(ac-c)-(ab-b)+(a-1) ) \\ &= 1/4 ( abc - bc - ac + c - ab + b + a - 1 ) \end{aligned}$$

Si se representan por signos menos y mas los niveles bajos y altos respectivamente, puede generarse un esquema matricial como el que se muestra a continuación:

| Combinaciones | Factores |   |   |   | Efecto Matriz |   |    |   |    |    |     |
|---------------|----------|---|---|---|---------------|---|----|---|----|----|-----|
|               | A        | B | C | I | A             | B | AB | C | AC | BC | ABC |
| 1             | -        | - | - | + | -             | - | +  | - | +  | +  | -   |
| a             | +        | - | - | + | +             | - | -  | - | -  | +  | +   |
| b             | -        | + | - | + | -             | + | -  | - | +  | -  | +   |
| ab            | +        | + | - | + | +             | + | +  | - | -  | -  | -   |
| c             | -        | - | + | + | -             | - | +  | + | -  | -  | +   |
| ac            | +        | - | + | + | +             | - | -  | + | +  | -  | -   |
| bc            | -        | + | + | + | -             | + | -  | + | -  | +  | -   |
| abc           | +        | + | + | + | +             | + | +  | + | +  | +  | +   |

Para determinar algún factor o interacción de ellos, simplemente se asocia la columna del efecto en particular con la columna de combinaciones y se multiplican algebraicamente. De ésta forma llegamos a las mismas ecuaciones que se determinaron por medio de las caras del cubo.

Entonces, el experimento diseñado por el método factorial, con tres factores (A, B y C) y dos niveles (+,-) para cada uno de ellos, tiene las siguientes combinaciones:

| FACTORES | COMBINACIONES |   |   |    |   |    |    |     |
|----------|---------------|---|---|----|---|----|----|-----|
|          | 1             | a | b | ab | c | ac | bc | abc |
| A        | -             | + | - | +  | - | +  | -  | +   |
| B        | -             | - | + | +  | - | -  | +  | +   |
| C        | -             | - | - | -  | + | +  | +  | +   |

#### 4.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los monómeros utilizados fueron estireno y metil metacrilato, con densidades de 0.9061 g/ml y 0.9445 g/ml respectivamente. Ambos monómeros fueron lavados con una solución de hidróxido de sodio al 3%, con objeto de eliminar de los mismos los inhibidores presentes.

Las polimerizaciones se llevaron a cabo a la temperatura de  $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}$ , en un sistema en emulsión, usando como emulsificante lauril sulfato de sodio.

Como iniciador se empleó persulfato de sodio (R.A.).

El agente de transferencia usado fué terdodecil mercaptano.

Otro componente del sistema lo constituyó un electrolito, cuya función es el control del pH de la emulsión, y fué el carbonato de sodio anhidro (R.A.)

El agua destilada fué el medio dispersante, a la cual se le eliminó previamente el oxígeno disuelto en ella, poniéndola a ebullición por espacio de cinco minutos.

##### 4.1.- PROCEDIMIENTO

La cantidad de agua necesaria fué puesta en el reactor con capacidad de 2000 ml a una temperatura de  $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}$ , adicionándose el emulsificante y el electrolito con agitación. Posteriormente fueron transferidos al reactor los monómeros con el agente de transferencia. En éste momento se coloca la tapa del reactor y se sella con la brida para éste propósito. A continuación se abre la válvula por la cual se hace pasar una corriente de  $\text{N}_2$ , con el flujo necesario para que se mantenga durante todo el proceso una atmósfera libre de  $\text{O}_2$ . En seguida se

adiciona el iniciador, considerándose como el tiempo inicial de la reacción a partir de este momento.

Siguiendo el procedimiento anterior se llevaron a cabo todas las polimerizaciones efectuadas para el estudio que se trata.

Para seguir la cinética de la reacción se tomaron muestras de diferentes volúmenes a intervalos de tiempo diferentes. La cantidad requerida de inhibidor (hidroquinona) se adicionó a las muestras, con el fin de que pudieran ser empleadas para posteriores estudios, sin alterar las condiciones de conversión y grado de polimerización al tiempo en que fueron tomadas.

Alicuotas de 1 ml. fueron tomadas de dichas muestras y colocadas en recipientes de aluminio previamente pesados. Después de pesar los recipientes con muestras se colocan en una estufa a temperatura constante de 50 °C con vacío durante 24 horas (hasta obtener peso constante). Para obtener el peso del polímero se hace la diferencia entre el peso del recipiente con muestra seca y el recipiente vacío. Debe considerarse, además, en esta diferencia, el peso del iniciador, inhibidor, electrolito, mercaptano y emulsificante presentes en la alícuota considerada.

La conversión fué determinada por el peso del polímero, a diferentes tiempos, y la relación inicial de monómeros en el volumen total.

Los látex finales de las corridas efectuadas, fueron coagulados con una solución saturada de cloruro de calcio. Los polímeros obtenidos fueron filtrados y lavados con agua destilada. Posteriormente éstos precipitados fueron disueltos en cloroformo y reprecipitados con metanol, con el fin de purificarlos.

#### 4.2.- DESCRIPCION DEL EQUIPO

El aparato que fué utilizado para la copolimerización de metil metacrilato-estireno es el que se muestra en la fig. 2. Es un reactor-bomba Parr, hecho de acero inoxidable en todas sus partes. Consta del reactor con capacidad de 2 L, enchafetado, equipado con un sistema de válvulas, sistema de calentamiento-enfriamiento, control e indicador de temperatura y un motor para proveer la agitación.

Para la toma de muestras se utilizó la válvula que tiene conectado un tubo que se introduce al reactor hasta un nivel apropiado para tal fin. Por ésta misma válvula se hace burbujear la corriente de  $N_2$ . También por ésta misma válvula se adiciona el iniciador. Las otras dos válvulas son para salida de gas y seguridad de sobrepresión.

El agitador de dos aspas, proporciona la agitación constante durante todo el proceso, al ser conectada su flecha a un motor de revolución fija.

Para mantener la temperatura constante se emplea el sistema de calentamiento (resistencia de la chaqueta)-enfriamiento (circulación de agua fría). Con un termostato de precisión  $\pm 5$  °C.

Cabe aclarar que el equipo descrito, bajo las condiciones de operación del sistema, estaba sobrado. Sin embargo se aprovechó para hacer las corridas de copolimerización, al mismo tiempo que se aprendía el manejo correcto de dicho equipo.

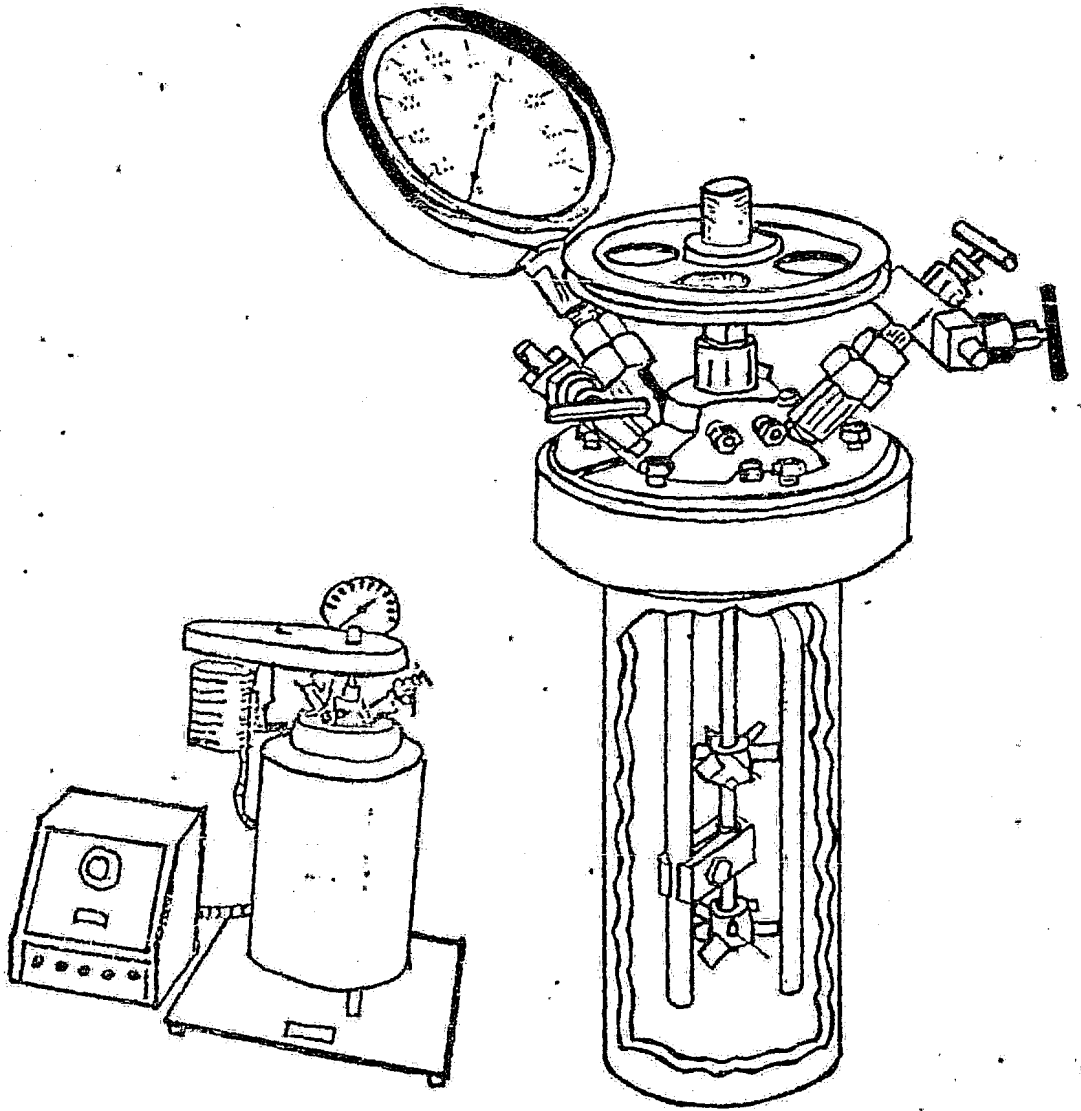


FIG. 2

ESQUEMA DEL EQUIPO

## 4.3.- CONDICIONES EXPERIMENTALES

Se diseñó un experimento para concentración 50/50 en monómeros, variando sucesivamente los parámetros de concentración de iniciador, de emulsificante y de electrolito. El valor de los niveles en cada caso fue:

|                              |      |      |
|------------------------------|------|------|
| Persulfato de Potasio (g):   | 0.05 | 0.15 |
| Lauril sulfato de Sodio (g): | 8.0  | 6.0  |
| Carbonato de sodio (g):      | 2.0  | 6.0  |

De donde se obtienen 8 combinaciones de acuerdo al diseño factorial del experimento, como se indica en la tabla 3.

Una formulación de niveles intermedios con respecto a las anteriores, con la cual se efectuaron dos corridas a fin de determinar el error experimental, se incluyó también.

Las 10 corridas se llevaron a cabo a temperatura constante de 60 °C, atmósfera de N<sub>2</sub> y agitación constante de 200 RPM.

CONDICIONES EXPERIMENTALES

T = 60 °C , atmósfera  $H_2$ , agitación 200 RPM

| Formulación    | 0     | 1     | a     | b     | ab    | c     | ac    | bc    | abc   |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| AGUA (g)       | 500   | 600   | 600   | 600   | 600   | 600   | 600   | 600   | 600   |
| TDM (g)        | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   |
| $H_2O_2$ (g)   | 3.1   | 0.05  | 0.15  | 0.05  | 0.15  | 0.05  | 0.15  | 0.05  | 0.15  |
| $Na_2CO_3$ (g) | 4.0   | 6.0   | 6.0   | 8.0   | 8.0   | 6.0   | 6.0   | 8.0   | 8.0   |
| $Na_2SO_3$ (g) | 4.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 6.0   | 6.0   | 6.0   | 6.0   |
| 1/10A (g)      | 50/50 | 50/50 | 50/50 | 50/50 | 50/50 | 50/50 | 50/50 | 50/50 | 50/50 |

Tabla 3



## 5.- RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 4 se observan los resultados experimentales de conversión a diferentes tiempos de reacción para las corridas efectuadas. La figura 3 muestra las curvas cinéticas correspondientes.

Sobre el efecto de la variación en la concentración del iniciador y del emulsificante sobre la cinética de la reacción de polimerización en emulsión se han realizado ya algunos estudios, mientras que del efecto del electrolito no se ha encontrado información previa.

Lo relevante de ésta investigación es el diseño de experimentos que permite analizar la interacción de los tres parámetros y su efecto global en la velocidad de la reacción y en las propiedades del producto.

La comparación de las curvas cinéticas indica que el efecto del iniciador sobre la velocidad de polimerización fué directamente proporcional (excepto cuando se tiene bajo nivel de electrolito), éste mismo comportamiento se observó en el grado de conversión.

El incremento de la velocidad de polimerización se ve favorecido por el incremento en el nivel de emulsificante a concentraciones altas de iniciador.

En cuanto al electrolito, al aumentar la concentración se observó aumento en la velocidad de polimerización con excepción del caso en que se tienen bajos niveles de iniciador y emulsificante.

Los efectos del emulsificante, del iniciador y del electrolito, están interaccionando y su efecto global (efecto ABC) es el de mayor significado tomando en cuenta los valores

CINETICA DE LA REACCION DE COPOLIMERIZACION

| TIEMPO (minutos) | CONVERSION |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                  | 0          | 0'   | 1    | a    | b    | ab   | c    | ac   | bc   | abc  |
| 5                | 0.00       | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.00 | 0.08 | 0.03 | 0.01 |
| 10               | 0.03       | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.06 | 0.10 | 0.01 | 0.10 | 0.09 | 0.01 |
| 15               | 0.03       | 0.03 | 0.05 | 0.02 | 0.08 | 0.12 | 0.00 | 0.12 | 0.05 | 0.07 |
| 20               | 0.04       | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.15 | 0.25 | 0.02 | 0.40 | 0.50 | 0.08 |
| 25               | 0.18       | 0.20 | 0.25 | 0.03 | 0.15 | 0.30 | 0.09 | 0.46 | 0.53 | 0.12 |
| 30               | 0.47       | 0.45 | 0.60 | 0.07 | 0.24 | 0.32 | 0.37 | 0.67 | 0.75 | 0.12 |
| 35               | -          | -    | -    | 0.52 | 0.48 | 0.36 | 0.48 | 0.80 | 0.77 | 0.33 |
| 40               | 0.67       | 0.7  | 0.87 | 0.76 | 0.58 | 0.55 | 0.56 | 0.90 | 0.82 | 0.70 |
| 50               | 0.82       | 0.81 | 0.91 | 0.82 | 0.84 | 0.66 | 0.70 | 1.00 | 0.84 | 0.82 |
| 60               | 0.88       | 0.90 | -    | 0.86 | 0.90 | 0.74 | 0.76 | 1.00 | 0.80 | 0.80 |
| 70               | 0.88       | 0.90 | 0.90 | 0.87 | 0.90 | 0.84 | 0.80 | 1.00 | 0.82 | 0.84 |
| 90               | 0.88       | 0.90 | 0.90 | 0.87 | 0.91 | 0.84 | 0.80 | 1.00 | 0.82 | 0.84 |

Tabla 4

FIG. 3 CURVAS CINÉTICAS: EFECTO CONJUNTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR, DE EMULSIFICANTE Y DE ELECTROLITO (PERSULFATO DE POTASIO, LAURIL SULFATO DE SODIO Y CARBONATO DE SODIO) SOBRE LA VELOCIDAD DE CÓPOLIMERIZACION EN EMULSION DE ESTIRENO/METIL METACRIATO (50/50).

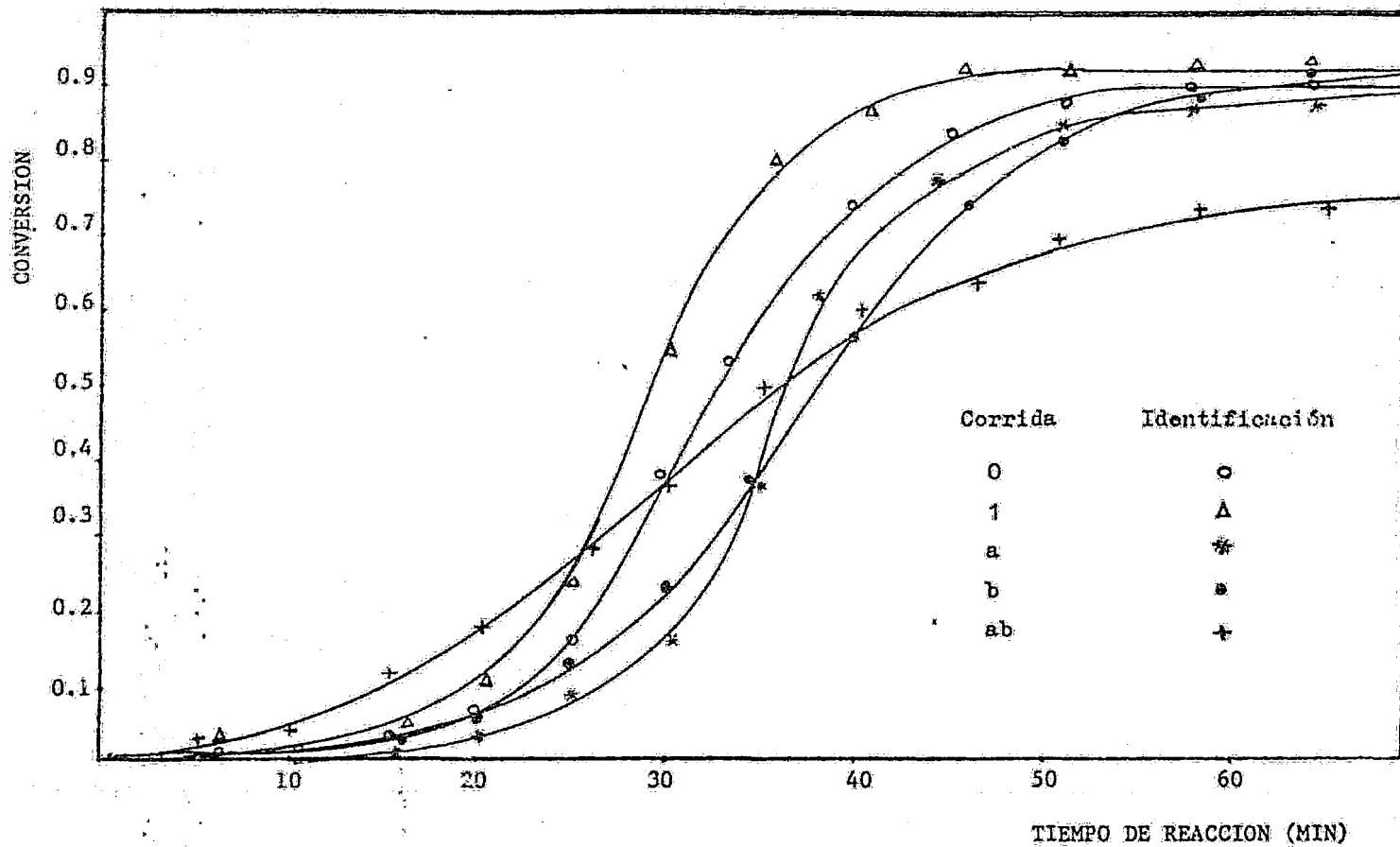
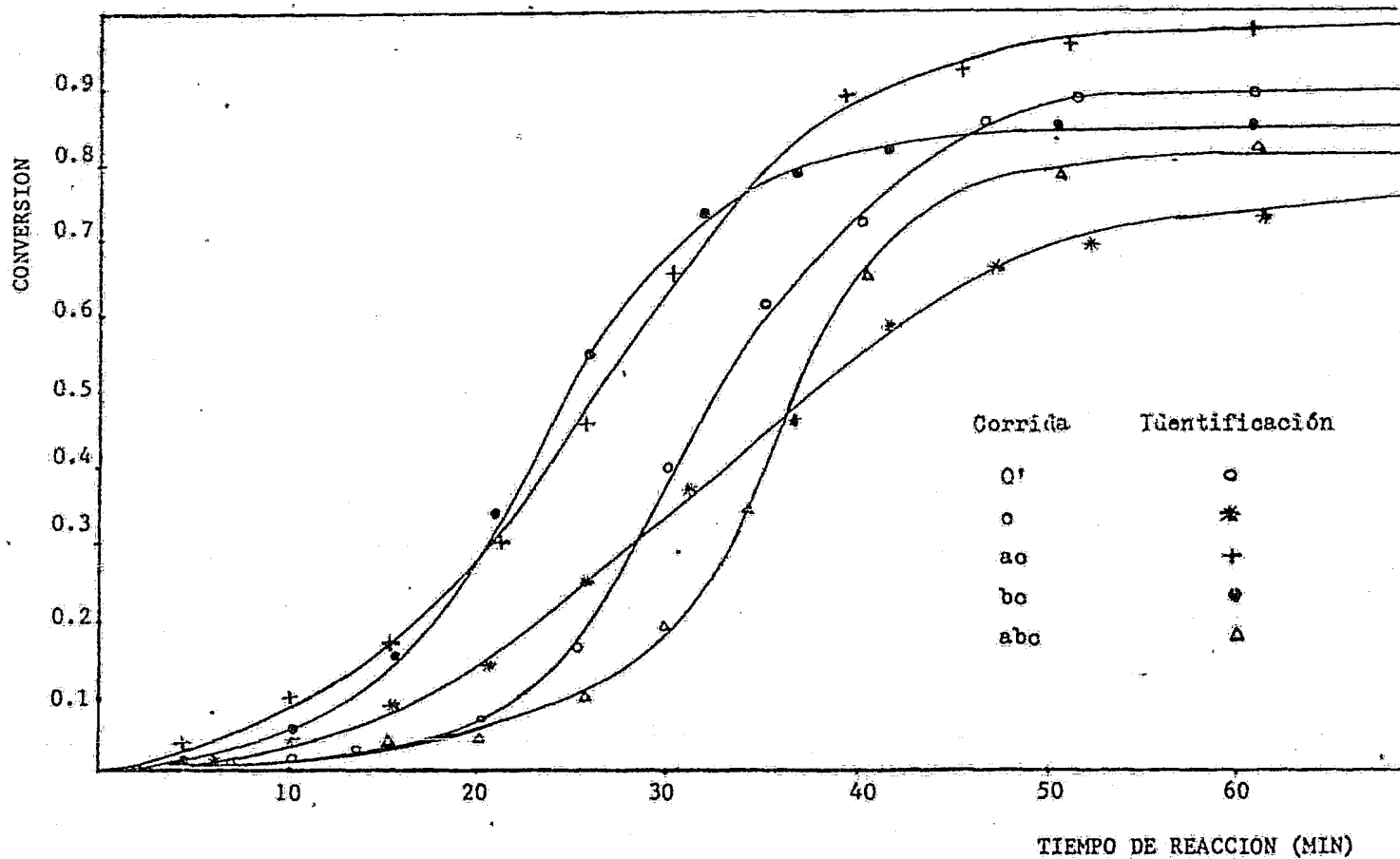


FIG. 3 CURVAS CINETICAS: EFECTO CONJUNTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR, DE EMULSIFICANTE Y DE ELECTROLITO (PERSULFATO DE POTASIO, LAURIL SULFATO DE SODIO Y CARBONATO DE SODIO) SOBRE LA VELOCIDAD DE COPOLIMERIZACION EN EMULSION DE ESTIRENO-METIL METACRI-LATO (50/50)



de la tabla 5, obtenidos a partir de las ecuaciones derivadas del diseño factorial.

Tabla 5

| FACTOR | EFEECTO |
|--------|---------|
| A      | 0.0024  |
| B      | 0.0004  |
| C      | 0.0039  |
| AB     | 0.0015  |
| AC     | 0.0003  |
| BC     | 0.0009  |
| ABC    | 0.0040  |

Los resultados anteriores son un indicativo de que tan to efecto tiene cada factor o interacción de ellos sobre la variable de respuesta (velocidad de reacción). Sin embargo no es posible a partir de éstos valores determinar una expresión matemática de la velocidad de polimerización en función de las concentraciones de iniciador, emulsificante y electrolito. Para ello es necesario un análisis de regresión y correlación de la información que se posee acerca de las variables estudiadas (Tabla 6).

El método de estimación usado fué el de mínimos cuadrados, planteando un modelo lineal uno logarítmico; siendo éste último el que mejor se ajusta a los datos experimentales y aporta un coeficiente de correlación aceptable.

Tabla 6

| Corrida | Factores de control |   |   | $R_p$   |
|---------|---------------------|---|---|---------|
|         | A                   | B | C | $dx/dt$ |
| 0       | 0.1                 | 4 | 4 | 0.0101  |
| 0'      | 0.1                 | 4 | 4 | 0.0120  |
| 1       | 0.05                | 6 | 2 | 0.0111  |
| a       | 0.15                | 6 | 2 | 0.0086  |
| b       | 0.05                | 8 | 2 | 0.0092  |
| ab      | 0.15                | 8 | 2 | 0.0115  |
| c       | 0.05                | 6 | 6 | 0.0101  |
| ac      | 0.15                | 6 | 6 | 0.0150  |
| bc      | 0.05                | 8 | 6 | 0.0143  |
| abc     | 0.15                | 8 | 6 | 0.0082  |

En la tabla anterior, bajo las columnas de los factores A, B y C se indican las cantidades en gramos o niveles de iniciador, emulsificante y electrolito respectivamente.  $R_p$  representa la velocidad de polimerización o variable dependiente.

Considerando que la variable  $R_p$  está relacionada con las variables de control I, ISS y E (concentración de iniciador de emulsificante y de electrolito), de acuerdo con la función:

$$R_p = k (I)^{a1} (ISS)^{a2} (E)^{a3}$$

Para simplificar la solución de ésta expresión se

transforma a una expresión lineal aplicando logaritmos, de lo que resulta:

$$\ln R_p = \ln k + a_1 \ln (I) + a_2 \ln (LSS) + a_3 \ln (E)$$

Tomando en cuenta las 11 observaciones correspondientes a las corridas realizadas, se tendran 11 ecuaciones como la de arriba formando una matriz que es resuelta mediante un programa de computadora. Los resultados así obtenidos son:

| VARIABLE                 | COEF. REGRESION | ERROR ESTANDARD | SIGN. T STUDENT |
|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| I                        | 0.5085          | 0.0356          | 14.25           |
| LSS                      | 0.3961          | 0.0274          | 14.41           |
| E                        | 0.1689          | 0.2609          | 0.65            |
| ERROR EST. Y-CALC.       |                 | 0.4094          |                 |
| PORCIENTO DE EXPLICACION |                 | 97.6724         |                 |
| TERMINO CONSTANTE        |                 | -4.1799         |                 |
| GRADOS DE LIBERTAD       |                 | 9               |                 |

Por lo tanto la expresión de velocidad de polimerización en función de las concentraciones de iniciador, de emulsificante y de electrolito puede escribirse como:

$$R_p = k (I)^{0.5} (LSS)^{0.4} (E)^{0.17}$$

Los valores de los coeficientes de la concentración de iniciador y de emulsificante son perfectamente confiables (99.75%) y significativos, mientras que el coeficiente del electrolito es confiable solo en un 70%.

Comparando los resultados de los exponentes del iniciador y del emulsificante en la expresión de velocidad de polimerización, obtenidos del presente estudio, con las predicciones de la teoría de Smith-Ewart (6) se encuentran valores aproximados; principalmente para el caso del iniciador donde se determinó un coeficiente igual a 0.5, mientras que Smith-Ewart predicen un valor de  $2/5$ . Sin embargo el resultado determinado es normal y cae dentro de las observaciones hechas por varios investigadores (18, 19, 20, 22).

Smith-Ewart establecen una proporcionalidad directa entre la concentración de emulsificante a la potencia 0.6 y la velocidad de polimerización, el resultado determinado para este caso fue de 0.4. La discrepancia observada se debe a que el mecanismo propuesto por la teoría de Smith-Ewart no es el más indicado para el sistema, sino que el mecanismo micelar es más complejo, como lo demuestran los resultados tan variados observados por diversos investigadores. Salatiello, por ejemplo, determinó un valor igual al observado en este estudio (25). No obstante, dependiendo del sistema de monómeros que se trate, y el tipo de emulsificante empleado, se encuentran reportes del valor del exponente del emulsificante que van desde cero hasta uno (25, 26, 28).

Con lo que respecta al electrolito aquí se encontró algo nuevo, pues según la teoría Smith-Ewart este parámetro no interviene sobre la velocidad de polimerización, y la literatura indica que el electrolito en los sistemas de polimerización en emulsión tiene un efecto sobre el número y tamaño de partículas y la estabilidad del latex (29, 30, 32). Concerniente al efecto de la cantidad de electrolito presente en el sistema, solo se menciona que puede observarse un incremento en



la velocidad de reacción con el aumento de sales (electrolitos presentes en el sistema) (30,31).

Aunque el valor de 0.17, observado como exponente del nivel electrolito es poco confiable y significativo; no puede decirse que sea erróneo por ser diferente de cero como se esperaba que fuera. Para establecer un juicio acertado valdría la pena, en éste caso, llevar a cabo un estudio en donde se confirme que en verdad es poco significativo su efecto sobre la velocidad de polimerización y que su influencia es apreciable sobre el tamaño y número de partículas y la estabilidad del latex

## 6.- CONCLUSIONES

Del presente trabajo realizado para la copolimerización en emulsión del metil metacrilato-estireno se concluye:

a) La velocidad de polimerización es directamente proporcional a la potencia 0.4 de la concentración de emulsificante empleado en el proceso (lauril sulfato de sodio).

b) La velocidad de polimerización resulta proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de persulfato de potasio, usado como iniciador.

c) La velocidad de polimerización es proporcional a la concentración de electrolito a la potencia 0.16

d) Las condiciones óptimas, con altas velocidades de reacción y grado de conversión elevado, se tienen cuando se realiza el proceso de polimerización en emulsión con concentraciones altas de iniciador y emulsificante, y poca cantidad de electrolito.

e) Finalmente, se considera que este estudio puede ser útil para trabajos futuros de desarrollo de tecnología para obtención y caracterización de éstos productos.

## 7.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- G. H. Odian,  
Principles of Polymerization,  
Mc. Graw Hill, 1970.
- 2.- F. R. Mayo, F. M. Lewis,  
J. Am. Chem. Soc., 66, 1594, (1944)
- 3.- H. W. Melville, B. Noble and W. F. Watson,  
J. Polym. Sci., vol 2, 229, (1947)
- 4.- G. Goldfinger- T. Kane,  
J. Polym. Sci., 5, 259, (1950)
- 5.- E. J. Vanderberg and G. E. Hulse,  
Ind. Eng. Chem., 40, 932, (1949)
- 6.- D. C. Blackley,  
Emulsion Polimerisation,  
Applied Science publishers, 1975
- 7.- W. D. Harkins,  
J. Chem. Phys., 1945, 13, 381
- 8.- W. D. Harkins,  
J. Polym. Sci., 1950, 5, 217
- 9.- W. V. Smith and R. H. Ewart,  
J. Chem. Phys., 1948, 16, 592
- 10.- A. E. Hamielec and N. Friis,  
Heterophase Polymerization,  
Department of Chem. Eng., McMaster University,  
Ontario, Canada, 1975.
- 11.- J. L. Gordon,  
J. Polym. Sci., A-1, 6, 2854, (1968)
- 12.- J. M. Goldwasser and A. Rudin,  
J. Polym. Sci., Polym Chem. Ed., 20, 1993, (1982)
- 13.- A. Rudin,

- J. Polym. Sci., Polym Chem. Ed., 12, 251, (1979)
- 14.- J. C. Bevington, A.W. Melville and R. Taylor,  
J. Polym. Sci., 14, 463, (1954)
- 15.- K. F. O'Driscoll, W. Wertz and A. Husar,  
J. Polym. Sci., A-1, 5, 2159, (1967)
- 16.- K. C. Peng,  
The desing and analysis of scientific experiments,  
Addison-Wesley Publishing Co.,  
Ontario, Canada, 1967
- 17.- I. M. Kolthoff, L. S. Guss, D.R. May and A. Medallia,  
J. Polym. Sci., 1, 340, (1946)
- 18.- Van der Hul and van der Hoff,  
Br. Polym. J., 2, 121, (1970)
- 19.- C.C. Price and C.E. Adams,  
J. Am. Chem. Soc., 67, 1674, (1945)
- 20.- I. M. Kolthoff, and W.J. Dale,  
J. Am. Chem Soc., 67, 1672, (1945)
- 21.- F.A. Bouey, I.M. Kolthoff and A.I. Medallia,  
Emulsion Polymerisation, Interscience,  
New York, 1955
- 22.- Haskell and Dale,  
Unpublished experiments,  
University of Minnesota, 1944
- 23.- D.C. Backley and A.P. Mc.Gilvray,  
Unpublished results of Thesis,  
C. N. A. A., 1973
- 24.- P.M. Hay,  
J. Appl. Polym. Sci., 5, 23, (1961)
- 25.- E. Morton, P. Salatiello and H. Lendfield,  
J. Polym. Sci., 8, 111, (1952).

- 26.- I.M. Kolthoff, E.J. Mechan and W. Carr,  
J. Polym. Sci., 6, 73, (1951)
- 27.- H.R. Snyder, J.M. Stewart, R.E. Allen and  
R.J. Dearbon,  
J. Am. Chem. Soc., 68, 1422, (1946)
- 28.- W.E. Harris and I.M. Kolthoff,  
J. Polym. Sci., 2, 82, (1947)
- 29.- Williams and Carr,  
Unpublished results at University of Minnesota,  
1944
- 30.- W.A. Schulzer, C.M. Tucher and W.W. Crouch,  
Ind. Engng. Chem., 41, 1599, (1949)
- 31.- C.F. Fryling and A.E. Follett,  
J. Polym. Sci., 6, 59, (1951)
- 32.- L.H. Howland and V.C. Keklutin,  
Ind. Engng. Chem., 44, 762, (1952)
- 33.- F.C. Fryling and W.M. St. John,  
Ind. Engng. Chem. 42, 2164, (1950)
- 34.- Van der Hoff,  
J. Phys. Chem., Ithaca, 60, 1250, (1956)
- 35.- E. Bartholomé, H. Gerrens, R. Herbeck  
and H. M. Weitz,  
Z. Elektrochem., 60, 400, (1956)
- 36.- H. Gerrens,  
Z. Elektrochem., 60, 334, (1956)
- 37.- I.D. Robb,  
J. Polym. Sci., Pt. A-1, 7, 417, (1969)
- 38.- M.R. Grancio and D.J. Williams,  
J. Polym. Sci., Pt. A-1, 8, 2733, (1970)

- 39.- J.H. Baxendals, M.G. Evans and J.K. Kilham,  
J. Polym. Sci., 1, 466, (1946)
- 40.- W.S. Zimmt,  
J. Appl. Polym. Sci., 1, 326, (1959)
- 41.- J.G. Brodnyan, J.A. Calla, J. Konen,  
and E.L. Kelley,  
J. Colloid Sci., 18, 73, (1963)
- 42.- D. C. Montgomery,  
Design and analysis of experiments,  
John Wiley & Sons, 1976