

300618

6  
20j



# UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA  
INCORPORADA A LA  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

SIMULACION DE LA POLIMERIZACION EN  
EMULSION DE CLORURO DE VINILO

**TESIS PROFESIONAL**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO QUIMICO**  
P R E S E N T A:  
**SERGIO RAUL DEL VALLE MENDEZ**

MEXICO, D. F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1985



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 está 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.

## INDICE

	Página	
CAPITULO I	INTRODUCCION	1
CAPITULO II	CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE LOS PROCESOS DE POLIMERIZACION	
	2.1 Introducción	3
	2.2 Sistemas de polimerización	4
CAPITULO III	CARACTERISTICAS DEL SISTEMA DE POLIMERIZACION EN EMULSION	
	3.1 Generalidades	9
	3.2 Polimerización por radicales libres	12
	3.3 Sistemas de iniciación	25
	3.4 Agentes emulsificantes	37
CAPITULO IV	CINETICA DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION	
	4.1 Introducción	41
	4.2 Teoría de Harkins	42
	4.3 Aspectos termodinámicos	53
	4.4 Teoría de Smith-Ewart	58
	4.5 Tratamiento cinético propuesto por Ugelstad	68
CAPITULO V	CINETICA DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION DE CLORURO DE VINILO Y DE DESARROLLO DEL SIMULADOR DEL PROCESO INTERMITENTE	
	5.1 Introducción	83
	5.2 Tratamiento cinético	83
	5.3 Desarrollo computacional	88
	5.4 Propiedades físicas y constantes de velocidad de reacción	98
	5.5 Diagrama de flujo	100

	Página
5.6 Condiciones de operación	104
5.7 Resultados	112
<b>CAPITULO VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	
6.1 Conclusiones	127
6.2 Recomendaciones	127
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>129</b>

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1	Variación de la Energía Libre superficial con la concentración de emulsificante ..... 39
Figura 4.1	Etapas del sistema de polimerización en emulsión..... 46, 47,48
Figura 4.2	Historias de conversión para la polimerización en emulsión de MMA y VAM ..... 52
Figura 4.3	Fracción masa de monómero en función del parámetro $\beta$ ..... 56
Figura 5.1	Historias de conversión para PVC ..... 89
Figura 5.2	Efecto de la concentración de emulsificador (Lauril sulfato de sodio) ..... 90
Figura 5.3	Efecto de la concentración de emulsificador (Miristato de sodio) ..... 91
Figura 5.4	Efecto de la concentración de emulsificador (Palmitato de sodio) ..... 92
Figura 5.5	Diagrama de bloques del simulador .....101, 102, 103
Figura 5.6	Efecto de la concentración de iniciador (Emulsificador: Lauril sulfato de sodio) ..... 105
Figura 5.7	Efecto de la concentración de iniciador (Emulsificador: Lauril sulfato de sodio) ..... 106
Figura 5.8	Efecto de la concentración de iniciador (Emulsificador: Miristato de sodio) ..... 108

Figura 5.9	Resultados de la simulación del efecto de la concentración de iniciador (Emulsificante: Lauril sulfato de sodio) .....	114
Figura 5.10	Resultados de la simulación del efecto de la concentración de iniciador (Emulsificante: Lauril sulfato de sodio) .....	115
Figura 5.11	Resultados de la simulación del efecto de la concentración de iniciador (Emulsificante: Miristato de sodio) .....	116
Figura 5.12	Resultados comparativos del efecto de la concentración de iniciador (Emulsificante: Lauril sulfato de sodio) .....	117
Figura 5.13	Resultados comparativos del efecto de la concentración de iniciador (Emulsificante: Lauril sulfato de sodio) .....	118
Figura 5.14	Resultados comparativos del efecto de la concentración de iniciador (Emulsificante: Miristato de sodio) .....	119
Figura 5.15	Resultados de la simulación del efecto de la concentración del emulsificante (Lauril sulfato de sodio) .....	121
Figura 5.16	Resultados de la simulación del efecto de la concentración del emulsificante (Miristato de sodio) .....	122
Figura 5.17	Resultados de la simulación del efecto de la concentración del emulsificante (Palmitato de sodio) .....	123

Figura 5.18	Resultados comparativos del efecto de la concentración de emulsificador (Lauril sulfato de sodio) .....	124
Figura 5.19	Resultados comparativos del efecto de la concentración de emulsificador (Miristato de sodio) .....	125
Figura 5.20	Resultados comparativos del efecto de la concentración de emulsificador (Palmitato de sodio) .....	126

## LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 3.1	Formulación de un sistema de polimerización en emulsión ..... 12
Tabla 3.2	Iniciadores comerciales típicos ..... 17
Tabla 3.3	Velocidades de iniciación y formación de radicales libres ..... 32
Tabla 3.4	Sumario de compuestos y sistemas de iniciación ..... 36
Tabla 4.1	Valores experimentales de $\chi_c$ ..... 57
Tabla 5.1	Número de partículas a diferentes concentraciones de Lauril sulfato de sodio y grados de conversión ..... 93
Tabla 5.2	Número de partículas a diferentes concentraciones de Miristato de sodio y grados de conversión ..... 94
Tabla 5.3	Número de partículas a diferentes concentraciones de Persulfato de potasio ..... 95
Tabla 5.4	Propiedades de emulsificadores aniónicos ..... 98
Tabla 5.5	Número de partículas a diferentes concentraciones de Palmitato de sodio ..... 98
Tabla 5.6	Número de partículas a diferentes concentraciones de Lauril sulfato de sodio ..... 99
Tabla 5.7	Número de partículas a diferentes concentraciones de Miristato de sodio ..... 99



## CAPITULO I

### INTRODUCCION

El propósito de este trabajo consiste en desarrollar un simulador computacional que describa la polimerización en emulsión intermitente de cloruro de vinilo y determine la progresión de la reacción empleando el modelo cinético propuesto por J. Ugelstad para este monómero.

El tratamiento que se seguirá durante el desarrollo del trabajo será:

- Primero se mencionarán los aspectos fundamentales del proceso de polimerización en emulsión, con objeto de tener una visión general de esta técnica.
- Posteriormente se revisarán los antecedentes históricos y las teorías que han tratado de explicar en forma cualitativa y cuantitativa este proceso de polimerización, haciendo énfasis en los trabajos realizados por W. D. Harkins, W. V. Smith y R. H. Ewart, considerándolos como fundamentos para comprender el modelo teórico usado.
- Con los antecedentes mencionados se revisará el modelo cinético desarrollado por J. Ugelstad.
- Continuando con la definición de la estructura del programa computacional señalando las variables independientes del sistema, las ecuaciones matemáticas que describen el modelo cinético, las propiedades físicas de los materiales usados, las constantes de velocidad de reacción, los diagramas de flujo del simulador y las condiciones de operación empleadas.
- Finalmente, se reportarán los resultados obtenidos de las corridas computacionales para analizar el efecto de la concentración de emulsificador e iniciador en la polimerización en emulsión de cloruro de vinilo y compararlo con los resultados experimentales obtenidos por J. Ugelstad, determinando de es-

ta manera la precisión, funcionalidad y eficiencia del simulador desarrollado.

## CAPITULO II

CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE LOS PROCESOS DE POLIMERIZACION

## 2.1 INTRODUCCION

Los polímeros son sustancias de alto peso molecular compuestas de un gran número de unidades repetitivas estructurales denominadas monómeros.

El proceso de fabricación de un polímero, denominado polimerización es de dos tipos: por adición y por condensación. En las reacciones por adición los monómeros se agregan unos a otros y se clasifica en: adición por radicales libres y adición iónica; mientras que, en la polimerización por condensación una pequeña molécula, como agua o amoníaco, es obtenida al unirse dos moléculas de monómero.

Es común caracterizar un proceso de polimerización por la naturaleza en que se desarrolla. Por ello, es conveniente clasificar los sistemas de polimerización en homógenos y heterógenos. Los sistemas homógenos son aquellos en que la polimerización se realiza en una sola fase, por ejemplo, la polimerización de un monómero puro o de soluciones de un monómero en un solvente adecuado. Los sistemas heterógenos son aquellos en donde más de una fase está presente en la mezcla de reacción, entre éstos sistemas están aquellos en que el polímero es obtenido en una emulsión o suspensión en un solvente.

Cada uno de éstos sistemas se subdivide en:

1.- Sistemas homógenos en:

- Masa
- Solución

2.- Sistemas heterógenos en:

- Suspensión
- Emulsión

En el siguiente apartado se explicarán brevemente las características esenciales de cada una de estas técnicas de polimerización.

## 2.2 SISTEMAS DE POLIMERIZACION

### 2.2.1 Sistemas homogéneos

#### a) Polimerización en Masa

La única fase presente es el monómero puro (generalmente líquido, pero ocasionalmente gaseoso), al cual se le añaden pequeñas cantidades de iniciador y agente de transferencia de cadena y aplicando calor o luz ultravioleta para que la reacción se lleve a cabo. Existen dos tipos de polimerizaciones en masa que son: cuando el polímero formado es soluble en su monómero, por ejemplo, Poliestireno en Estireno o Polimetacrilato de Metilo en Metacrilato de Metilo y cuando el polímero formado es insoluble en su monómero como el caso del Poliacrilonitrilo en Acrilo nitrilo.

Conforme se ha polimerizado de un 10 a 20 % de monómero, la mezcla reaccionante aumenta su viscosidad provocando una agitación defectuosa de ella y al concluir la reacción resulta extremadamente difícil remover el polímero obtenido. De aquí surge el problema principal de esta técnica, que es la disipación del calor de reacción. Debido a la alta viscosidad de la mezcla y a su dificultad para agitarla, porciones interiores de ella pueden calentarse fuertemente conduciendo a un aumento de la velocidad de reacción y produciendo un polímero que es heterogéneo en sus propiedades. Sin embargo, esta técnica es de gran importancia comercial particularmente para la obtención de polímero sólidos en formas definidas, como la técnica de "casting" controlado para la fabricación de láminas acrílicas.

Se podría resumir que esta técnica se lleva a cabo cuando su velocidad de polimerización y la disipación del calor de reacción generados son controlables.

#### b) Polimerización en Solución

Es la polimerización efectuada en la presencia de monómero disuelto en un solvente adecuado el cual también puede disolver al polímero, si esto sucede entonces el producto final es una solución del polímero, en caso contra

rio, el polímero precipita y el resultado es una dispersión del polímero en el solvente.

El sistema de polimerización permanecerá fluido durante el curso total de la reacción, si una cantidad adecuada de solvente está presente. La razón principal para usar un solvente es prevenir que el sistema se torne intratiblemente viscoso durante la reacción, mientras que el problema de disipación de calor es notablemente reducido. Aparte de esas ventajas el proceso en solución presenta las siguientes desventajas. Una sería el uso de solventes caros, tóxicos e inflamables. La separación del polímero del solvente es necesaria al final de la reacción a menos que el producto precipite durante la reacción formando una mezcla que es posible separar por filtración. Desde luego, en ocasiones la separación del solvente no es necesaria, ya que el polímero puede usarse en la forma de una solución en el solvente que fue usado como vehículo de la reacción. Otra desventaja sería que la calidad del polímero puede ser afectada por la presencia del solvente.

### 2.2.2 Sistemas heterogeneos

#### a) Polimerización en Suspensión

El monómero se encuentra disperso en un medio, generalmente acuoso, en que es insoluble en forma de pequeñas gotas en las cuales se lleva a cabo la polimerización. Son agregados agentes de suspensión para mantener estable la dispersión e iniciadores solubles en el monómero y de ésta forma la polimerización en la fase acuosa es minimizada, aún cuando algunos monómeros solubles en agua sean usados, de acuerdo a esto, la polimerización en suspensión es iniciada, propagada y terminada en las gotas de monómero. Desde el punto de vista cinético, la polimerización en suspensión es idéntica a la polimerización en masa.

El proceso presenta las siguientes ventajas: el sistema permanece completamente fluido durante toda la reacción, además la disipación de calor es un problema menor, debido a que puede absorberse y conducirse a través del medio de dispersión, el polímero resultante es menos puro que el obtenido por polimerización en masa. Si el agua es usada como el medio de dispersión los problemas de costo, toxicidad e inflamabilidad son minimizados.

El problema práctico principal asociado con éste proceso es la prevención de la coalescencia de las gotas en las etapas intermedias de la reacción, de aquí la importancia crítica de la velocidad y tipo de agitación. Al inicio de la reacción las fuerzas cortantes en el líquido agitado elongan las gotas de monómero y finalmente las rompen hacia gotas más pequeñas. Sin embargo, la agitación provoca el choque entre esas gotas y aquí es donde interviene la función del agente de suspensión previniendo la coalescencia de las gotas cuando entran en contacto. A medida que la reacción avanza las gotas se vuelven viscosas y pegajosas y es más probable que se coagulen en ese momento que al inicio de la reacción cuando son líquidas o al final de la reacción cuando son demasiado duras, por lo tanto, una atención cuidadosa para la agitación es necesaria si la reacción quiere ser exitosamente realizada hasta su terminación. Con un control adecuado las perlas obtenidas pueden ser hechas al diámetro deseado, desde algunos micrones hasta varios milímetros.

La formación de esas perlas es una propiedad única de la polimerización en suspensión, de aquí su gran importancia industrial. Mientras que las perlas grandes son adecuadas para el proceso de intercambio iónico, las más pequeñas después de lavarse y secarse se usan directamente para la producción de artículos finales, a través de las diversas técnicas existentes para el procesamiento de polímeros.

## b) Polimerización en Emulsión

En ésta técnica el monómero está emulsionado en una fase dispersa, generalmente agua, con la ayuda de agentes emulsificantes tales como jabones, alquil-sulfonatos, ácidos grasos, etc. y en la presencia de un iniciador soluble en el medio dispersor, ésta es la diferencia fundamental con el proceso en suspensión. Algunas de las ventajas y desventajas inherentes a ésta técnica son: La transferencia de calor no presenta dificultad, desde luego la viscosidad de la emulsión permanece baja durante la reacción. La combinación del agente emulsificante, una suave agitación y el pequeño tamaño de partícula minimiza la tendencia de las partículas a coalescerse. El producto de esta técnica se conoce con el nombre de látex y en muchos casos es usado de ésta manera en forma comercial. Sin embargo, si el polímero sólido es deseado deberá coagularse y secarse presentando serios problemas de contaminación con los agentes que intervienen en éstos procesos. Este es un obstáculo definido en aplicaciones donde se requiere una adecuada calidad del polímero, por ejemplo, en la producción de Poliestireno por moldeado donde se requiere una buena claridad y transparencia del polímero o en la producción de Cloruro de Polivinilo para materiales eléctricos aislantes, donde trazas de jabón, sales o agua afectarían contrariamente las propiedades dieléctricas del producto. Una de las ventajas principales de ésta técnica es la posibilidad de formar un polímero de alto peso molecular a una velocidad de polimerización muy alta. En éste aspecto la polimerización en emulsión es única en relación a las otras técnicas de polimerización. Para comprender un poco más ésta distinción consideremos un sistema típico de polimerización en emulsión, tal como, la producción de látex de Poliestireno al 50 % de conversión. Este látex consiste de un número muy grande de pequeñas partículas con un diáme

tro promedio de unas cuantas décimas de micrón suspendida en agua. Los radicales libres no son formados dentro de las partículas, sino entran a ellas de la fase acuosa que las rodea, en donde el iniciador es disuelto. Así cuando los radicales libres entran a las partículas, la polimerización es iniciada y continúa hasta que se termina por la entrada de otro radical hacia la partícula. De esta manera es posible para una molécula crecer a muy alto peso molecular antes de terminar la reacción. Este crecimiento puede ocurrir en un gran número de partículas y como están aisladas unas de otras por la intervención de la fase acuosa, la velocidad de polimerización resultante es muy alta. Esta característica de la polimerización en emulsión puede así ser atribuida a la presencia de un gran número de partículas aisladas que actúan como sitio de polimerización. Se esperaba que la misma característica podría alcanzarse por alguna otra técnica, por ejemplo, por una muy eficiente técnica en suspensión. Así pues, sin embargo, los tamaños más pequeños de partícula que han sido obtenidos por técnicas en suspensión han sido del orden de 10 veces el diámetro o mil veces el volumen de las partículas de polímero obtenidas vía emulsión. Debe mencionarse que en la práctica los pesos moleculares obtenibles por suspensión a una velocidad de reacción razonable son lo suficientemente altos para determinadas aplicaciones, mientras que el peso molecular que puede obtenerse en polimerización en emulsión es tan alto que es generalmente necesario agregar un modificador para regularlo.



## CAPITULO III

CARACTERISTICAS DEL SISTEMA DE POLIMERIZACION EN EMULSION

## 3.1 GENERALIDADES

La polimerización en emulsión es esencialmente un proceso en que una dispersión en agua u otro solvente de un monómero o mezcla de monómeros, es convertido por una polimerización en radicales libres hacia una dispersión estable de partículas de polímero de diámetro menor de un micrón. El producto de una polimerización en emulsión es llamado látex sintético.

El proceso de polimerización en emulsión industrial puede ser clasificado en dos grupos, de acuerdo al uso final del látex. En algunos procesos, el látex es un intermediario, que en una etapa posterior de la producción es coagulado para dar el polímero granular. Ejemplos de esta clase de procesos incluyen la producción de Cloruro de Polivinilo, látex de Estireno-Butadieno, hule neopreno, etc. El otro grupo de procesos en emulsión produce látex que después de un tratamiento son usados como tal. La producción de Acetato de Polivinilo y Polietilacrilatos, látices para pinturas o adhesivos son ejemplos típicos de este tipo de procesos.

En este proceso el medio de reacción permanece fluido durante el ciclo total de reacción por lo que la transferencia de calor presenta un problema menor en comparación con la polimerización en masa. Además, en polimerización en emulsión el uso de solventes caros y su consecuente problema de recuperación son eliminados, debido al uso del agua generalmente como medio de dispersión, lo que constituye una ventaja sobre la polimerización en solución. El uso de agentes tensoactivos, la agitación suave y el tamaño pequeño de las partículas reduce la tendencia de las partículas a coalescerse.

Pero la principal ventaja de esta técnica, como

se había mencionado, es la facilidad para formar un polímero de alto peso molecular a una velocidad de polimerización también muy alta. Por lo anterior, ésta técnica se emplea esencialmente para la fabricación de hules sintéticos, debido a las excelentes propiedades elastoméricas que proporciona el alto peso molecular.

Entre las desventajas que presenta esta técnica podríamos citar las siguientes: Cuando se aplica en la producción de polímeros granulares, el proceso incluye una coagulación del látex y un secado subsecuente del polímero, esta etapa del proceso, que no es siempre simple, requiere el uso de aditivos y equipos extras, aumentando directamente el costo de producción del polímero. Además, los polímeros granulares están contaminados con emulsificador, agentes estabilizadores, soluciones "buffer", agentes coagulantes, etc., que podrían afectar algunas de las características del polímero como serían la claridad óptica, propiedades eléctricas, absorción de agua, etc.

Una polimerización en emulsión comprende cuatro componentes esenciales que son:

- Monómero
- Medio de dispersión
- Iniciador
- Emulsificador

El monómero debe ser ligeramente soluble en el medio de dispersión. Como medio dispersante en general se usa agua, pero en algunas polimerizaciones a baja temperatura mezclas de metanol y agua son usadas. El iniciador debe ser soluble en el medio de dispersión y no en el monómero. El tipo de iniciador usado en esta técnica, desde luego, depende de la temperatura a la que se realice. Los iniciadores disociativos como los persulfatos de sodio y potasio son comúnmente usados cuando la polimerización ocurre a temperaturas moderadamente altas, por ejemplo, arriba de  $50^{\circ}$  C. Cuando se realiza abajo de los  $40^{\circ}$  C los iniciadores Redox son usados como la mezcla del Sulfato Ferroso y Peróxido de Hi-

drógeno.

El emulsificante consiste de moléculas que son hidrofóbicas en un extremo e hidrofílicas en el otro. Los emulsificadores típicamente usados en formulaciones industriales incluyen sales de sodio y potasio de ácidos insaturados de cadena larga como el Ácido Láurico, Palmítico, Estéarico, etc. La cadena de hidrocarbones es, desde luego, el grupo hidrofóbico y el grupo carboxi el hidrofílico. Otro tipo de emulsificantes usados son los sulfatos sódicos de n-alquilo como el Lauril-Sulfato de sodio y los n-alquil-bencen-sulfonatos de sodio, como el Dodecil-bencen-sulfonato de sodio. El agente emulsificante realiza las siguientes funciones durante la polimerización:

- a) Estabiliza las gotas de monómero en el medio de dispersión.
- b) De acuerdo a la teoría clásica de polimerización en emulsión su presencia es necesaria para la formación de partículas de polímero.
- c) Estabiliza las partículas de polímero que se están formando durante la polimerización. Sin la presencia de una cantidad y tipo de emulsificante, las partículas de polímero podrían coalescerse.

En la Tabla 3.1 se muestra una sencilla formulación para la copolimerización en emulsión de Estireno y Butadieno. En donde el laurato de potasio es el emulsificante y el persulfato de potasio el iniciador de la reacción, mientras que, el lauril-mercaptano es un agente de transferencia de cadena agregado para controlar el peso molecular. Generalmente las formulaciones industriales son más complejas que la que aquí se demuestra. A menudo, algunos emulsificantes son usados en la misma formulación y en adición a los cuatro componentes esenciales, otros aditivos especiales como adelgazantes, estabilizadores de coloides, soluciones amortiguadoras del pH y agentes de transferencia de cadena son agregados.

TABLA 3.1

<u>COMPONENTES</u>	<u>PARTES</u>
Estireno	25
Butadieno	75
Agua	180
Laurato de Potasio	5
Lauril-mercaptano	0.5
Persulfato de Potasio	0.3

Hasta este momento se han descrito brevemente las ventajas y desventajas de esta técnica y los componentes esenciales de la misma, en los siguientes incisos se revisarán con más detalle los siguientes temas: Polimerización por radicales libres, sistemas de iniciación y agentes emulsificantes, los cuales constituyen la vía para que la polimerización en emulsión ocurra.

### 3.2 POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES

Para comprender mejor este proceso, es conveniente dividirlo en las siguientes fases:

- Iniciación
- Propagación
- Transferencia de cadena
- Terminación

#### 3.2.1 Iniciación

Existen tres métodos para que la iniciación de cadenas poliméricas pueda ocurrir que son: la iniciación térmica, la química y la fotoquímica. A continuación se describirán los conceptos fundamentales de cada una.

##### a) Iniciación térmica.

Este tipo de iniciación es provocada por el calentamiento del monómero contenido en un recipiente. La colisión térmica de las moléculas de monómero puede ocurrir en una pequeña porción de ellas, pasando a un estado activado por medio de un proceso bimolecular que

puede ser expresado en términos generales como:

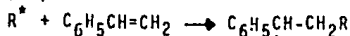


Es, desde luego, posible que en algunos casos  $M^*$  sea únicamente una molécula muy energizada en lugar de un radical libre, pero, para algunas reacciones donde ésta sugerencia ha sido enunciada ha sido posible demostrar que los radicales libres participarán.

La evidencia para demostrar que la polimerización ocurre vía radicales libres es a través del uso de técnicas analíticas altamente sofisticadas. Actualmente, es motivo de discusión el origen de los radicales libres en este tipo de iniciación, muchos autores opinan que su procedencia es a partir del monómero, otros más opinan que esos radicales son generados por la presencia de trazas de impurezas en el monómero, particularmente peróxidos.

b) Iniciación química.

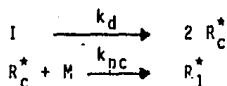
Las polimerizaciones iniciadas por sustancias generadoras de radicales libres son siempre mucho más rápidas que las polimerizaciones térmicas. Este hecho, forma una de las piezas más fuertes para evidenciar que las cadenas poliméricas son iniciadas por radicales libres. Se suponen que los radicales libres producidos atacan el monómero vinílico apareándose se con uno de los electrones del doble enlace como se ejemplifica a continuación:



Fuerte soporte es dado a ésta hipótesis, ya que la presencia de fragmentos del enlace iniciador-molécula de polímero pueden ser obtenidos. La primera evidencia fué obtenida por

C. C. Priece en 1941, quien encontró halógeno o grupos metoxil químicamente enlazados a el polímero cuando estireno y metacrilato de metilo fuerón polimerizados usando como iniciadores p-bromo peróxido de benzoilo, peróxido de anisol y peróxido cloroacético, encontrándose de 0.5 a 2.5 fragmentos de iniciador por molécula de polímero. Investigaciones posteriores han corroborado éstos resultados y se han realizado determinaciones para otros sistemas poliméricos.

En su forma más simple la iniciación química incluye la descomposición de una pequeña molécula inestable hacia dos radicales libres, que pueden reaccionar rápidamente con el monómero para iniciar la cadena polimérica. Este proceso puede ser representado en el siguiente esquema:



- donde:
- I = Iniciador
  - $R_C^*$  = Radical libre primario
  - M = Monómero
  - $R_1^*$  = Radical libre propagándose conteniendo una molécula de monómero.
  - $k_d$  = Constante de descomposición del iniciador.
  - $k_{pc}$  = Constante de propagación.

La velocidad de iniciación  $R_i$  puede ser calculada como sigue:

$$R_i = k_{pc} [R_C^*] [M] \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dN_c}{dt} = 2 k_d [I] - k_{pc} [R_c^*] [M] \quad (3.2)$$

donde: V = Volumen de la mezcla de reacción

$N_c^*$  = Número de moles de radical primario  
en el volumen V

Aplicando la hipótesis del estado continuo a los radicales primarios tenemos:

$$2 k_d [I] = k_{pc} [R_c^*] [M] \quad (3.3)$$

resultando que:

$$R_i = 2 k_d [I] \quad (3.4)$$

Para polimerización no isotérmica, la concentración de iniciador es dada por:

$$[I] = [I]_0 \text{EXP} \left( - \int_0^t k_d dt \right) \quad (3.5)$$

Con la dependencia de temperatura dada para  $k_d$  por la Ecuación de Arrhenius:

$$k_d = A \text{EXP} \left( - \frac{E}{R T} \right) \quad (3.6)$$

donde: A = Factor de frecuencia

E = Energía de activación

R = Constante universal de los gases

T = Temperatura

Tomando en cuenta el hecho real de que por cada mol de iniciador que se descompone no se producen dos moléculas de polímero, se introduce el factor de eficiencia de iniciador, f, quedando la ecuación (3.4) como sigue:

$$R_i = 2 f k_d [I] \quad (3.7)$$

Para polimerizaciones comerciales,  $f$  generalmente tiene valores en el rango de 0.5 a 0.9. Se han efectuado estudios para predecir el efecto de la temperatura y conversión sobre la eficiencia del iniciador, éstos han resultado de poca utilidad en tecnología de reactores de polimerización y no serán tratados en éste trabajo.

Los iniciadores son generalmente compuestos con energías de disociación de enlace en el rango de 25 a 40 Kcal/gmol. Los compuestos por fuera de ese rango se descomponen muy lenta o rápidamente para ser usados como iniciadores de radicales libres. Algunos iniciadores de radicales libres comerciales típicos son reportados en la Tabla 3.2, debe mencionarse que éstos datos no corresponden a un sistema monómero-polímero particular, ya que los fabricantes publican los datos de descomposición medidos en solventes orgánicos. Un gran número de polimerizaciones, especialmente aquellas efectuadas a bajas temperaturas son iniciadas por sistemas de dos componentes, los cuales se denominan como sistemas Redox y siguen generalmente el siguiente mecanismo de reacción:



donde: A = Agente reductor

ROOR = Agente oxidante

El entero "n" tiene valores pequeños tales como dos para fierro o cero para N,N dimetilani~~l~~ina. El agente oxidante puede ser inorgánico



TABLA 3.2

INICIADORES COMERCIALES TÍPICOS

Iniciador	Energía de Activación Kcal/gmol	$K_d \times 10^6$ (seg <sup>-1</sup> )	T°C	Vida Media (hr)
Peroxidicarbonato de isopropilo	28.7	72.0	60	27.0
Azo-bis isobutironitrilo	29.5	8.5	60	22.0
Peróxido de acetilo	32.5	87.0	80	2.2
Peróxido de benzoilo	29.7	47.0	85	4.1
Peróxido de cumilo	40.7	16.0	115	12.0
Peróxido de t-butilo	35.1	30.0	130	6.4
Hidroperóxido de t-butilo	40.8	4.3	155	45.0

como el persulfato de sodio o potasio y orgánico como el peróxido de benzoilo. En concentraciones altas de monómero, la mayor parte de los radicales libres iniciarán la polimerización. Los iniciadores Redox son usados en un rango de temperaturas de 10 a 50 °C.

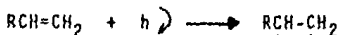
En la polimerización por radicales libres la configuración de la cadena de polímero y la distribución de pesos moleculares son a menudo independientes del tipo de iniciador y del mecanismo de iniciación, dependiendo fuertemente de la temperatura de reacción, velocidad de iniciación y concentración de monómero por lo tanto, uno puede predecir la estereoregularidad y distribución de pesos moleculares sin un conocimiento detallado del mecanismo de iniciación.

c) Iniciación fotoquímica.

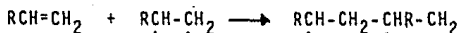
En este tipo, la polimerización es iniciada por la aplicación de radiación electromagnética:



La naturaleza exacta de  $M^*$  esta en duda, como en el caso de la polimerización térmica, pero se supone generalmente como un birradical, esto se representaría de la manera siguiente:



donde los puntos designan electrones no apareados. Al birradical puede entonces agregarse monómero como se describe a continuación:



Este tipo de iniciación ha sido muy usada para el estudio de cinética de polimerización a nivel laboratorio, pero no para polimerización en emulsión.

### 3.2.2 Propagación

Las reacciones de propagación ocurren entre un radical libre propagándose y una molécula de monómero de la manera siguiente:



donde:  $\text{R}_r^*$  = Radical libre con "r" unidades de monómero.

$\text{M}$  = Molécula de monómero

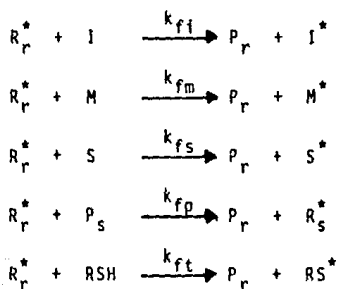
$k_p$  = Constante de velocidad de propagación

El rango de valores de "r" va desde la unidad hasta valores tan grandes como un millón. El tiempo de vida media de un radical es del orden de 0.1 a 1 segundo como puede demostrarse por el siguiente ejemplo: El número de moléculas agregadas a un radical por segundo es igual a  $k_p[\text{M}]$ . Tomando un valor típico para  $k_p$  de 500 l/gmol-seg y  $[\text{M}]$  de 10 gmol/seg, encontramos que 5000 moléculas de monómero son agregadas a la cadena en un segundo. Considerando 100 como un peso molecular típico de un monómero, vemos que una cadena de polímero tiene un peso molecular de 500,000. Las reacciones de propagación son responsables del desarrollo de la microestructura de la cadena de polímero. En la polimerización por radicales libres, la estereoregularidad de una cadena de alto peso molecular depende de la temperatura de reacción casi exclusivamente, generalmente es independiente del tipo de iniciador y concentración de monóme-

ro. Al efectuarse la propagación de la cadena polimérica, hay una libre rotación sobre el enlace terminal Carbono-Carbono y la configuración del monómero terminal sobre una cadena creciendo no está fija hasta que la siguiente molécula de monómero es agregada a la cadena. La cantidad de regularidad configuracional esta determinada por la velocidad relativa a la que un monómero entrante es agregado con la misma configuración que la unidad de monómero precedente, comparada a su velocidad de adición de la configuración opuesta. Los cálculos sobre estereoregularidad no son hechos para reactores produciendo polímeros vía polimerización por radicales libres.

### 3.2.3 Transferencia de cadena.

Durante la polimerización por radicales libres las reacciones de transferencia pueden efectuarse entre el radical creciendo y el iniciador, monómero, solvente, polímero y el agente de transferencia de cadena. Esas reacciones pueden representarse de la siguiente manera:



donde:  $P_r$  = Cadena de polímero muerto conteniendo "r" unidades de monómero.

S = Molécula de solvente

RSH = Molécula de agente de transferencia de cadena

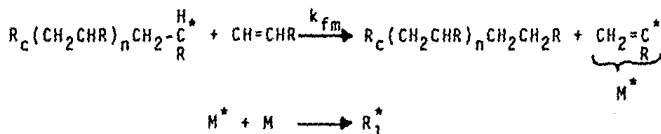
$I^*, M^*, S^*, RS^*$  = Radicales de transferencia.

El mecanismo general prosigue por la transferencia de un hidrógeno o un átomo de Halógeno de una molécula inactiva a la cadena creciendo. La cadena creciendo es terminada y la actividad del radical es transferida a el hidrógeno o halógeno do nador. Los radicales de transferencia generalmente reaccionan rápidamente con el monómero para generar un nuevo radical polimérico. Aquellas reacciones de transferencia, con la excepción de la transferencia a polímero muerto, causan un cambio en la distribución del peso molecular del polímero a pesos mo leculares inferiores. La transferencia a polímero muerto puede conducir a ramificaciones causando un cambio a altos pesos moleculares. La transferencia a polímero no cambia el número total de moléculas de polímero y, por lo tanto, el peso molecular promedio en número no es afectado. Sin embargo, el peso molecular promedio en peso aumenta apreciablemente originando un gran aumento en polidispersidad. Los mecanismos de ramificación son variados, por ejemplo, un radical creciendo elimina un átomo, generalmente un hidrógeno o cloro, de una cadena de polímero muerto, dejando un radical activo en una parte a lo largo de la cadena. Este radical puede entonces reaccionar con el monómero para formar una ramificación. El número de ra dicales activos, propensos a ramificarse, en la cadena de polímero es igual al número de unidades monoméricas en la cadena y por consiguiente, la velocidad de transferencia a políme ro será proporcional a la masa de polímero mas que al número de moléculas de él. Es interesante resaltar que para el Aceta to de Polivinilo hay dos tipos de posiciones activas de trans ferencia, los grupos Metilo del Acetato y los átomos de Hidrógeno terciarios a lo largo de la cadena.

La introducción de una segunda especie polimérica en una poli merización por radicales libres puede conducir a la formación de un polímero injertado. Por ejemplo, esto ocurre durante la polimerización de Estireno en presencia de Polibutadieno di--

suelto, en la producción de Poliestireno de alto impacto. Los radicales estirilo se transfieren al polibutadieno y entonces la propagación o terminación puede conducir a cadenas de poliestireno injertado. Las reacciones de transferencia no cambian el número total de radicales en el sistema y por lo tanto, no influyen en la velocidad de polimerización generalmente. Algunas veces la transferencia de radicales tiene baja actividad y se observa una retardación de la reacción.

Es importante considerar algunos aspectos de la transferencia a monómero, ésta reacción es importante en el control del peso molecular de los polímeros producidos en muchas polimerizaciones comerciales. En el caso de Cloruro de Vinilo es dominante y en polimerizaciones de Estireno a alta temperatura controla grandemente los pesos moleculares del polímero. Con Acetato de Vinilo, la transferencia a monómero y polímero controlan fuertemente el peso molecular del Acetato de Polivinilo producido. La reacción de transferencia a monómero puede ser representada en forma detallada como sigue:

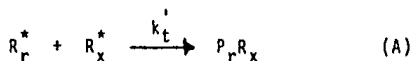


Los radicales monoméricos se propagarán dando cadenas de polímero vivo y muerto teniendo un doble enlace terminal. Debe también mencionarse que los agentes de transferencia de cadena (compuestos con grandes constantes de transferencia) son a menudo usados en polimerizaciones comerciales para reducir el peso molecular del polímero a obtener.

### 3.2.4 Terminación.

La terminación puede ocurrir por la reacción bimolecular entre dos radicales poliméricos o entre un radical poli

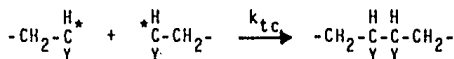
mérico y un radical primario o radical de transferencia. El radical primario o de transferencia puede reaccionar como sigue:



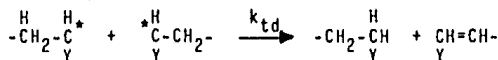
donde:  $R_x^*$  = Radical primario o de transferencia

La reacción (A) puede ser despreciada ya que la concentración de monómero del orden de 1 gmol/l, es mucho más grande que la concentración total de radicales del orden de  $10^{-7}$  gmol/l.

La terminación de dos radicales poliméricos puede ocurrir por combinación:



o por desproporción, en el caso de que un radical hidrógeno sea transferido de una cadena polimérica a otra. El resultado es la formación de dos moléculas de polímero muerto, una de ellas con un doble enlace terminal:



donde:  $k_{tc}$  = Constante de velocidad por terminación por combinación

$k_{td}$  = Constante de velocidad por terminación por desproporción

Estas constantes tienen valores típicos en el rango de  $10^6$  a  $10^8$  l/gmol-seg. La terminación por desproporción o combinación pueden ocurrir simultáneamente, la importancia relativa generalmente depende de la temperatura de reacción.

Con Cloruro de Vinilo y Acetato de Vinilo, la terminación es exclusivamente por desproporción, mientras que con Metacrilato de Metilo la combinación y desproporción son importantes a bajas temperaturas, pero a temperaturas altas la desproporción es la forma dominante. Con Estireno el modo dominante de terminación es por combinación sobre un rango amplio de temperaturas de 25 a 230 °C.

Las reacciones de propagación y transferencia no contribuyen a la producción o consumo neto de radicales libres, ya que un radical está siendo producido por cada radical consumido durante esas reacciones. El consumo de radicales es dejado exclusivamente a las reacciones de terminación las cuales, junto con las reacciones de iniciación, que generan radicales libres, son responsables por los relativamente pequeños cambios en la concentración total de radicales con el tiempo de reacción. Las concentraciones de radicales, que oscilan en el rango de  $10^{-6}$  a  $10^{-8}$  gmo/l, alcanzan un nivel estacionario en un tiempo del orden de un segundo. Por lo tanto, se demuestra rápidamente que el cambio en la concentración de radicales con respecto al tiempo es dado por:

$$\frac{d[R^*]}{dt} = R_i - (k_{tc} + k_{td})[R^*]^2 \quad (3.8)$$

Aplicando la hipótesis del estado estacionario tendremos:

$$R_i = (k_{tc} + k_{td})[R^*]^2 \gg \frac{d[R^*]}{dt} \quad (3.9)$$

y por lo tanto:

$$[R^*] = \left[ \frac{R_i}{k_{tc} + k_{td}} \right]^{1/2} \quad (3.10)$$

En la ecuación (3.10) se ha supuesto que la constante de velocidad de terminación es independiente de la longitud de



la cadena de polímero. Al inicio de la polimerización hay un pequeño periodo de inducción donde la concentración de radicales crece desde cero. Sin embargo, éste periodo de inducción es menor que unos segundos y desde luego, la mayoría de las polimerizaciones toman horas en llevarse a cabo, de aquí que la ecuación (3.10) sea válida para todos los propósitos prácticos.

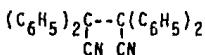
### 3.3 SISTEMAS DE INICIACION

Como se menciona con anterioridad, el tipo más importante de iniciación es en el que un compuesto químico o un sistema químico actúa como una fuente de radicales libres que atacan al monómero y así inician la polimerización. En ésta sección se discutirán algunos de los compuestos y sistemas químicos que han sido usados en la etapa de iniciación de la polimerización en emulsión. El caso más simple de iniciación química involucra la disociación de un compuesto simple hacia radicales libres; mientras que, en sistemas más complicados, dos o más compuestos reaccionan para formar radicales. La formación química de radicales libres necesariamente involucra la transferencia de electrones y así una reducción de un componente y la oxidación del otro, es decir, una reacción Redox entre los componentes del sistema. Mientras que los radicales libres son formados por disociación térmica de compuestos simples o por una reacción Redox, estrictamente el paso de iniciación en el proceso de polimerización es la reacción de esos radicales con el monómero, pero por conveniencia, hablaremos de los componentes o sistemas que dan origen a los radicales libres como iniciadores químicos y establecer que ellos inician la polimerización.

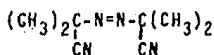
#### 3.3.1 Iniciadores Disociativos

Se sabe de muchos compuestos que al descomponerse forman radicales libres bajo condiciones apropiadas. Esta

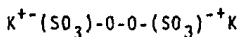
forma de descomposición es soportada por muchas evidencias no relacionadas con el proceso de polimerización, tales como la determinación de la estructura de los productos, estudios cinéticos, susceptibilidad magnética de las soluciones entre otras. Tales compuestos son en general capaces de iniciar la polimerización y, por lo tanto, son de un tipo estructural que se disocian hacia radicales libres. Estos compuestos incluyen etanos simétricamente sustituidos, tales como el tetrafenil-succino dinitrilo (A), algunos compuestos conteniendo nitrógeno como el 2-azobisisobutironitrilo (B) y un gran número de peróxidos inorgánicos y orgánicos como el persulfato de potasio (C) y peróxido de benzoilo (D).



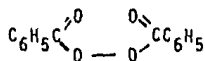
(A)



(B)



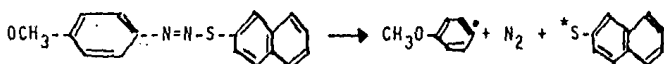
(C)



(D)

Los peróxidos son desde luego agentes oxidantes y un estudio cuidadoso es requerido para establecer bajo que condiciones los radicales libres son formados por simple disociación térmica o por reacción con monómero o por la acción de algún agente reductor en el sistema. Mientras que, los cuatro componentes mencionados con anterioridad son todos simétricos en estructura, esto indicaría que esos componentes favorecen la descomposición hacia dos radicales sin carga, mas que hacia dos iones de cargas opuestas, pero existen iniciadores que son asimétricos, como por ejemplo los diazo tioéteres.

Algunos compuestos azoaromáticos han sido encontrados útiles como iniciadores en una formulación para producir látex de Estireno-Butadieno, por ejemplo, el uso del 4,4' dimetoxi-diazaminobenceno como iniciador dió una conversión de 70 % en 10.5 horas. En un intento por combinar la función iniciadora del grupo diazo con la capacidad de transferencia del grupo tiol favoreció que los diazotioéteres fueran usados como iniciadores de éste tipo de polimerización; por ejemplo, el diazotioéter de estructura similar al compuesto azo anterior dió 70 % de conversión en una formulación de látex de Estireno-Butadieno a 50 °C en solo 4.5 horas. Por analogía con los compuestos azo-alifáticos, se esperaba que la iniciación ocurriera primero a través de una descomposición unimolecular, representada a continuación por el p-metoxifenildiazotio-2-naftil-éter, conocido como MDN:



Reynolds y Cotten sugieren que la polimerización es iniciada por el radical aromático de dos maneras, por la adición a un monómero y con la sustracción de un hidrógeno de un monómero y por el radical tiol al adicionarse sobre una molécula de monómero, mientras que, la transferencia de cadena se explica por mediciones del peso molecular y el entrecruzamiento del polímero. Sin embargo, otros investigadores sugieren, en un estudio de la eficiencia de un diazotioéter como iniciador de la polimerización de Butadieno, que trazas de oxígeno son requeridas para la iniciación. Por esta razón el mecanismo de iniciación no ha sido completamente establecido para estos compuestos.

El uso práctico mas importante de los diazotioéteres ha sido en conjunción con ferricianuro y mercaptanos para polimerizaciones a bajas temperaturas de Estireno y Butadieno.

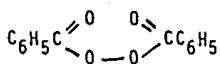
Sin embargo, los compuestos más utilizados en polimerizaciones en emulsión a nivel industrial son los peróxidos. Estos incluyen al Oxígeno mismo, peróxido de hidrógeno y a una multitud de compuestos en donde uno o ambos átomos de hidrógeno del  $\text{HOOH}$  son sustituidos por varios radicales orgánicos e inorgánicos. Un peróxido de hidrógeno monosustituido es denominado hidroperóxido o un perácido, dependiendo de su fuerza ácida; mientras que, el término peróxido es algunas veces reservado para compuestos disustituidos.

Los peróxidos orgánicos son, en general, sujetos a descomposición térmica o ácida catalizada; en uno u otro proceso, la ruptura O-O siempre ocurre y es frecuentemente acompañada por la ruptura de un enlace adyacente. La polimerización no se realiza bajo condiciones suficientemente ácidas para permitir la descomposición iónica del peróxido orgánico. Las propiedades de éstos compuestos para ser usados como iniciadores en la polimerización en emulsión son:

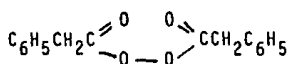
- a) La velocidad de la descomposición térmica en cada fase.
- b) El coeficiente de distribución entre agua y monómero.
- c) La reactividad de los radicales en cada fase.
- d) Las reacciones laterales, tales como, las reacciones del peróxido con sus productos de descomposición, con una cadena creciendo (transferencia de cadena), con monómero, rearreglos o descomposiciones posteriores de los radicales formando nuevos radicales con diferente reactividad, etc.

Actualmente éstas propiedades han sido estudiadas en detalle para muy pocos compuestos de los cuales los más importantes serán discutidos a continuación.

Los peróxidos disustituidos son más fácilmente descompuestos por el calor que los hidroperóxidos, probablemente debido a factores estéricos, aunque la influencia electrónica juega algún papel; por ejemplo, con los compuestos análogos como el peróxido de benzoilo (D) y el peróxido bisfenil-acetilo (E)

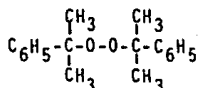


(D)

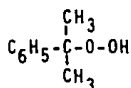


(E)

el último se descompone a 0 °C más rápidamente que el primero a 70 °C. Por otro lado, los hidroperóxidos son generalmente más reactivos con agentes reductores que los peróxidos, probablemente otra vez debido a factores estéricos; por ejemplo, un  $\alpha$ -cumil peróxido (F) no oxida Yodo bajo las mismas condiciones a la que sirve para la determinación analítica de hidroperóxido de cumeno (G).



(F)



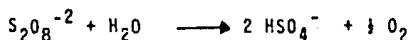
(G)

En consecuencia, los peróxidos disustituídos son más útiles como iniciadores disociativos, mientras que, los hidroperóxidos han sido de mayor valor en compañía de un agente reductor. Algún uso también se ha hecho de peróxidos disustituídos en sistemas redox, donde la velocidad de formación de radicales es en todo caso más grande que por disociación térmica del peróxido.

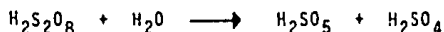
Como se mencionó con anterioridad, un factor importante para determinar la utilidad de un iniciador para polimerización en emulsión es su distribución entre las dos fases o estableciendo crudamente, si es soluble en la fase acuosa o en la monomérica. Los peróxidos solubles en la fase monomérica no son usados en el proceso de polimerización en emulsión ya que iniciarían la polimerización en la gotas de emulsión de monómero que al polimerizarse se harían pegajosas y se coagularían formando aglomeraciones de polímero, de ésta manera el sistema tomaría las características de un pro

ceso en suspensión en lugar de una polimerización en emulsión.

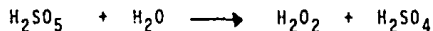
Entre los peróxidos inorgánicos más utilizados esta el persulfato de potasio. Por consiguiente, la química de éste compuesto ha sido objeto de muchos estudios que nos han proporcionado un buen entendimiento de su forma de descomposición y de su acción como iniciador, por ejemplo, en la polimerización en emulsión de Estireno. El persulfato de potasio es un sólido incoloro, bastante estable en estado seco a temperatura ambiente, soluble en agua pero insoluble en solventes orgánicos típicos. En solución acuosa (alcalina, neutra o diluida en ácido), el persulfato se descompone a oxígeno y bisulfato, de acuerdo a la estequiometría siguiente:



mientras que en un medio fuertemente ácido la descomposición procede de la siguiente forma:



que se descompone a peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico:



El mecanismo de éstas reacciones no será tratado, aunque es importante notar que la descomposición de persulfato catalizada por un ácido no da origen a la formación de radicales libres y así no contribuye a la iniciación de la polimerización.

La naturaleza exacta del paso de iniciación en el sistema en emulsión Estireno-persulfato, ha sido definitivamente establecido por correlación de las velocidades de descomposición térmica de persulfato en soluciones amortiguadoras, como lo determinaron Kolthoff y Miller, con

Las velocidades de formación de radicales libres en el sistema de polimerización determinado por Smith, el empleo persulfato radioactivo,  $K_2S_2^{35}O_8$ , como iniciador en una formulación consistente de:

Estireno	100 partes
Agua	180 partes
Emulsificante	0.9 partes
$K_2S_2^{35}O_8$	0.3 partes

Smith determinó la velocidad de formación de cadenas creciendo por tres métodos:

- Número de partículas de látex formadas como una función de la velocidad de iniciación.
- Número de partículas de polímero formado, basado en las determinaciones de viscosidad intrínseca con correcciones apropiadas por heterogeneidad de pesos moleculares y suponiendo terminación por combinación.
- Contabilidad de los átomos de azufre radioactivo en el polímero, suponiendo que cada cadena fué iniciada por un fragmento de persulfato.

Se encontró una buena concordancia entre las velocidades de iniciación determinadas por esos tres métodos, en experimentos a varias temperaturas y concentraciones, algunos de esos resultados son mostrados en la tabla 3.3. En esa tabla también se reportan las velocidades de formación de radicales iónicos sulfato en solución alcalina, en ausencia de monómero. La concordancia entre éstos valores es excelente, particularmente en vista de la complejidad del trabajo experimental y establece que la iniciación en ésta formulación ocurre de acuerdo a los siguientes pasos:

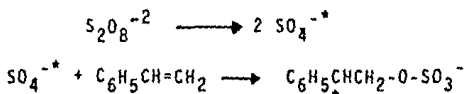


TABLA 3.3.

Velocidades de iniciación y de formación de Radicales en la Polimerización en Emulsión de Estireno iniciada por Persulfato.

Velocidad de Iniciación<sup>a</sup>

Temp. °C	Método 1	Método 2	Metodo 3	Velocidad de Formación <sup>b</sup> de Radicales
50	$4.2 \times 10^{12}$	$8.4 \times 10^{12}$	$6.3 \times 10^{12}$	$8.4 \times 10^{12}$
70	$3.3 \times 10^{13}$	$8.0 \times 10^{13}$	$1.5 \times 10^{14}$	$1.7 \times 10^{14}$
90	$1.5 \times 10^{14}$	$1.6 \times 10^{15}$	$1.7 \times 10^{15}$	$2.5 \times 10^{15}$

a) Cadenas creciendo formadas por segundo por mililitro de solución acuosa

b) Radicales formados por segundo por mililitro a partir de la velocidad de descomposición de  $K_2 S_2 O_8$ .



Es interesante concluir que la velocidad de iniciación está determinada completamente por la velocidad de disociación térmica del persulfato y no por la interacción química del persulfato con el emulsificante o el monómero. La adición de mercaptano a la emulsión de estireno-persulfato no causa cambios en la velocidad de conversión, aunque reacciones complejas entre el persulfato y mercaptano y otros componentes del sistema han sido observadas.

Algunos otros peróxidos solubles en agua han sido usados en sistemas en emulsión, como los boratos, percarbonatos, ácido peracético, peróxido de hidrógeno, etc. La mayoría de esos trabajos han sido de naturaleza empírica, pero, como el trabajo sobre persulfato indica, un estudio más cuidadoso es requerido para establecer si en realidad el iniciador se descompone térmicamente o funciona como un componente de un sistema redox, o solo es un vehículo para la formación de otra sustancia química que resulta ser el verdadero iniciador de la reacción.

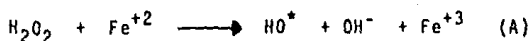
### 3.3.2 Sistemas Redox

El más reciente desarrollo en el campo de los iniciadores ha sido el uso del sistema redox, en que un agente oxidante y un reductor (cada uno térmicamente estables por separado) reaccionan para formar radicales libres a temperaturas bajas o moderadas. Es ésta rápida producción de radicales libres a partir de compuestos estables donde radica la importancia técnica actual de la iniciación redox, en contraste a la producción de radicales libres por disociación térmica del iniciador.

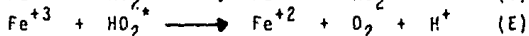
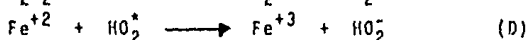
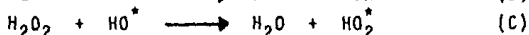
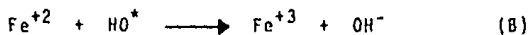
Como frecuentemente sucede, el descubrimiento empírico de la iniciación redox precedió su establecimiento teórico. Primero en Alemania y más tarde en Inglaterra y los Estados Unidos, agentes reductores fueron agregados a los sistemas de polimerización iniciados por varios peróxidos con el objetivo de remover el oxígeno molecular y así

eliminar el período de inducción provocado por éste. El descubrimiento de esta adición del agente reductor no solo acortó el período de inducción, sino también, aceleró la polimerización subsecuente, lo que condujo a la investigación intensiva de la utilidad práctica de varios sistemas de este tipo, así como también a algunos estudios acerca del mecanismo por el que ellos inician la polimerización.

Uno de los sistemas más estudiado es el Peróxido de Hidrógeno-Ión Ferroso, en donde la formación de radicales por reacción de este sistema en solución acuosa fué propuesto por Haber y Weiss en 1932 y trabajos subsecuentes elaborados por una gran cantidad de investigadores han corroborado la validez de este mecanismo. La reacción primaria es:

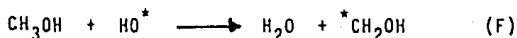


aunque en el producto primario el radical hidroxilo o el ión hidróxido pueden estar asociados con el ión férrico. Las reacciones subsecuentes en la ausencia de otros reactivos son probablemente representadas por el esquema siguiente:

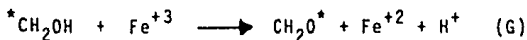


Si el ión ferroso está inicialmente presente en exceso con respecto al peróxido de hidrógeno, la reacción estequiométrica se efectúa, mientras que si el peróxido de hidrógeno está en exceso, algo de él se descompone a oxígeno y agua.

El radical hidroxilo altamente reactivo,  $\text{HO}^*$ , formado en el primer paso dehidrogenará compuestos orgánicos no olefinicos si ellos están presentes en el sistema, por ejemplo:

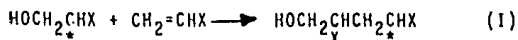
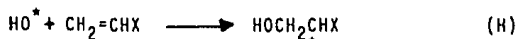


El metanol es atacado formando un radical que reduce el ión férrico de la manera siguiente:



Los compuestos aromáticos son hidroxilados formando derivados en las mismas proporciones en que son encontrados cuando soluciones acuosas de los compuestos son tratados con radiación gamma o cuando peróxido de hidrógeno es fotolíticamente descompuesto en presencia de esos compuestos.

La iniciación de la polimerización de algunos monómeros en solución acuosa por el sistema Peróxido de Hidrógeno-Ión Ferroso fué reportada por Baxendale, Evans y Park, El mecanismo de iniciación y propagación fué postulado de la forma siguiente:



Si la cadena de polímero creciendo reacciona solo con moléculas de monómero o con otro radical creciendo, el radical hidroxilo es removido del sistema. Considerando ahora la estequiometria de la reacción primaria ( $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{+2}$ ), con ambos reactantes en concentraciones comparables, vemos que en ausencia de monómero una mol de peróxido oxida 2 gramos-ión de Hierro, por las reacciones (A) y (B); al agregarse monómero la reacción (B) es reemplazada por la (H), así que en el límite una mol de peróxido de hidrógeno oxidaría solo un gramo-ión de hierro por la reacción (A). De esta forma el mecansmo del par Peróxido-Ión Ferroso esta completamente delineado por el trabajo anterior. Un sumario de velocidades de iniciación es dado en la tabla 3.4.

TABLA 3.4.

SUMARIO DE COMPUESTOS Y SISTEMAS DE INICIACION

COMPUESTO O SISTEMA	FACTOR DE FRECUENCIA	ENERGIA DE ACTIVACION(Kca1/mol)	CONSTANTES DE REACCION A VARIAS TEMPERATURAS(°C)
Azoisobutironitrilo	$3.2 \times 10^{15} \text{seg}^{-1}$	31.3	80°, 0.55 hr <sup>-1</sup>
Peróxido de Benzoino	$1.7 \times 10^{14} \text{seg}^{-1}$	30.0	60°, 0.01 hr <sup>-1</sup> 80°, 0.2 hr <sup>-1</sup>
Persulfato	$3.5 \times 10^{16} \text{seg}^{-1}$	33.5	50°, 0.0036 hr <sup>-1</sup> 80°, 0.33 hr <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>+2</sup>	$4.45 \times 10^8 \text{ 1/mol-seg}$	9.4	0°, 12.6 1/mol-seg 25°, 53.0 1/mol-seg
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-2</sup> + Fe <sup>+2</sup>	$1 \times 10^{11} \text{ 1/mol-seg}$	12.1	0°, 19.3 1/mol-seg

Una gran cantidad de sistemas redox diferentes al Peróxido-Ión Ferroso han sido empleados en los últimos años como iniciadores. Entre los más comunes agentes oxidantes están el persulfato de potasio, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de cumeno y otros hidroperóxidos; mientras que un gran número de agentes reductores han sido usados incluyendo al Hierro, bisulfitos, tiosulfatos y varios azúcares y aminas reductoras, frecuentemente en la presencia de un tercer componente (metal pesado) como catalizador.

### 3.4 AGENTES EMULSIFICANTES

Esta sección es dedicada a aquellas sustancias que son agregadas a los sistemas de polimerización en emulsión con el propósito primario de generar micelas dentro de la fase acuosa. Las sustancias así consideradas son conocidas colectivamente con los siguientes nombres: emulsificador, surfactante y jabón. Aparte de esa función realiza otras como la emulsificación del monómero, estabiliza las partículas de látex creciendo y también, las partículas de producto final. La clasificación de éstas sustancias es por medio de su naturaleza química, así tenemos, aniónicas, catiónicas y no iónicas. Las aniónicas son subdivididas hacia carboxilatos, sulfonatos y sulfatos y los carboxilatos son también subdivididos en ácidos "fatty", ácidos resínicos y otros. Los más comunmente usados en los sistemas de polimerización son los emulsificantes aniónicos, en una concentración del 0.2 al 2 % en agua, por ejemplo, estearatos, laureatos o palmitatos de sodio o potasio.

Los emulsificantes no iónicos en general se usan menos ya que su eficiencia para producir emulsiones estables es menor. Sin embargo, se emplean cuando se desea que el látex final sea insensible en un amplio intervalo de rangos de pH. Se usan en mayor concentración que los aniónicos 2 al 10 % con respecto al agua. Algunos como el polióxido de

etileno, el alcohol polivinílico y la hidroxietilcelulosa se usan algunas veces junto con surfactantes aniónicos para mejorar algunas propiedades del látex o bien para controlar el tamaño de partícula y su distribución.

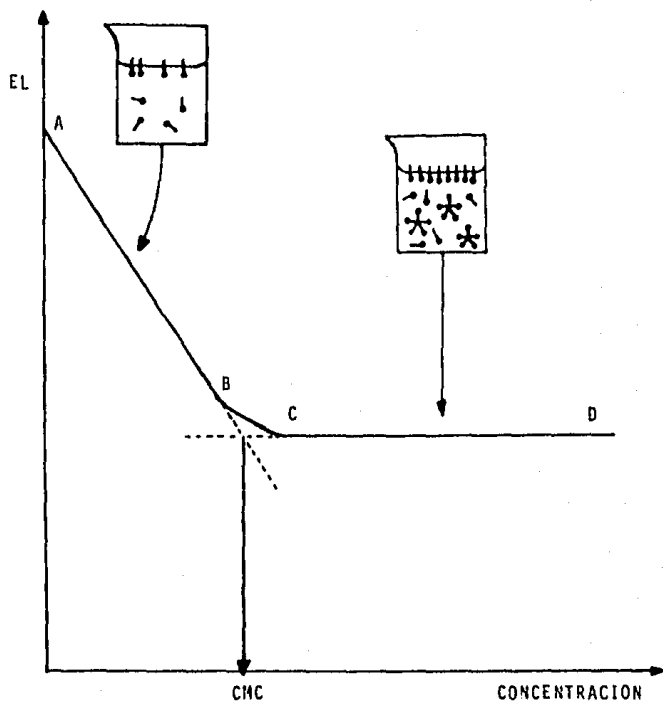
Los emulsificantes catiónicos se usan poco debido a su ineficiente acción emulsificante y a sus efectos adversos sobre el iniciador.

La acción del agente emulsificante se debe a que las moléculas tienen un grupo hidrofóbico y un grupo hidrofílico. Muchas de las propiedades de éstas moléculas provienen de la tendencia de la porción hidrofóbica a ser expulsada de la fase acuosa, mientras que al mismo tiempo la porción polar es retenida por el agua, reduciendo la energía libre y favoreciendo que las moléculas se adsorban en las interfases entre agua/aire o agua/monómero. Para ejemplificarse este fenómeno vease la figura 3.1 en donde se muestra la variación de la energía libre superficial con la concentración para soluciones acuosas diluidas de emulsificante.

La porción descendente (A-B) de la curva Energía Libre de la superficie vs Concentración de emulsificante, se interpreta como la sustitución gradual de la interfase agua-aire, por una interfase agua-aceite de menor energía libre superficial. Cuando se ha añadido suficiente emulsificante para saturar la superficie ya no ocurre mayor reducción de la Energía libre, esto corresponde a la interpretación de la porción horizontal (C-D) de la curva.

Para que el sistema se estabilice a sí mismo después de la saturación de la interfase agua-aire, debe operar un nuevo mecanismo, para que la porción hidrofóbica de las moléculas pueda removerse de sus alrededores acuosos. La formación de micelas ha sido postulada como el mecanismo adecuado; muchas moléculas individuales de emulsificante se arreglan de tal manera que las partes hidrofóbicas quedan en el interior de la micela y la partes hidrofílicas están en la superficie exterior. La forma generalmente aceptada

FIGURA 3.1



EL = Energía libre superficial

para estas micelas es esférica.

La concentración correspondiente al punto de intersección de las dos líneas AB-CD se conoce comunmente como concentración micelar crítica (CMC). Este nombre implica que no hay micelas presentes abajo de esa concentración y que la formación de las mismas comienza solo cuando esta concentración está presente. A concentraciones abajo de la CMC se encuentra jabón disuelto monomolecular y jabón adsorbido en la interfase aire-agua. Mientras que arriba de la CMC están presentes jabón adsorbido, jabón monomolecularmente disuelto y micelas. Las micelas tienen la habilidad de embeber pequeñas cantidades de sustancias no polares que se absorben en su interior. Este fenómeno se conoce como solubilización, el monómero insoluble en agua pasa al interior hidrofóbico de las micelas; este proceso permite un aumento de la entropía debido a la mezcla de dos líquidos no polares. Este fenómeno en que las moléculas de monómeros son solubilizadas en el interior de las micelas, constituye la causa principal de la realización de la polimerización en emulsión y la determinación de las micelas como el sitio principal donde se realiza.



## CAPITULO IV

### CINETICA DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION

#### 4.1 INTRODUCCION

En 1927 Dinsmore, Luther y Heuck describieron lo que puede considerarse como el primer sistema de polimerización en emulsión verdadero, usando un detergente micelizado y un iniciador soluble en agua. Durante quince años después de esa fecha se habfa hecho muy poco esfuerzo para determinar el mecanismo del proceso, aunque algunas hipótesis fueron establecidas y algunos estudios de sistemas relacionados fueron efectuados, como por ejemplo, el estudio de la cinética de polimerización en emulsión de butadieno realizado por Dogadkin en 1936. En 1938, Fikentscher sugirió que la polimerización de dienos en emulsión toma lugar en la fase acuosa. Antes de ese tiempo, se habfa supuesto que la polimerización se realizaba en las gotas de monómero emulsificado, una suposición que parece razonable pero que ciertamente no es correcta. En 1939, Gee, Davis y Melville estudiaron la polimerización de butadieno en la interfase entre el vapor de butadieno y la solución acuosa de peróxido de hidrógeno. Ellos observaron que la polimerización toma lugar en la interfase y dentro de la solución acuosa, pero las condiciones experimentales consideradas fueron muy diferentes de aquellas en las que se realiza la polimerización en emulsión. Hohenstein, Mark y Duck establecieron que todos los elementos esenciales de la polimerización en emulsión fueron conocidos (no explotados), antes del comienzo de la 2a. Guerra Mundial, indicando que los investigadores alemanes, particularmente, E. Valko, entre 1935 y 1938 consideraban que el monómero solubilizado en la micelas del emulsificador constituía el verdadero lugar de reacción.

En 1944 Fryling y Harrington expusieron algunas

razones para suponer que las micelas y más tarde en la reacción las partículas monómero-polímero, son el sitio principal de reacción, al menos con iniciadores solubles en agua. Antes de ellos Harkins y sus colaboradores obtuvieron evidencias experimentales que corroboraban lo enunciado por Fryling y Harrington, solo que estos resultados fueron primeramente comunicados, en forma privada, a la Oficina Gubernamental de los Estados Unidos dedicada a la investigación acerca del hule en 1942, pero debido a las restricciones de información por el tiempo de guerra fueron publicadas hasta 1945.

En los párrafos anteriores se enuncia una breve síntesis histórica acerca de las investigaciones que determinaron los principios básicos del proceso de polimerización en emulsión, en los subcapítulos siguientes se describirán las teorías que han tratado de explicar cualitativa y cuantitativamente esta técnica.

#### 4.2 TEORIA DE HARKINS

La más importante teoría cualitativa de la polimerización en emulsión que ha aparecido en la literatura es sin lugar a dudas la de W. D. Harkins, una breve descripción de ésta teoría está contenida en dos estudios que aparecieron en 1945 y 1946 respectivamente aunque la teoría es desarrollada con mayor detalle en dos grandes trabajos que aparecieron en 1947 y 1950. Las características esenciales de la teoría son:

- a) La principal función de las gotas de monómero es para actuar como un reservorio, de ahí las moléculas de monómero pueden difundirse a la fase acuosa y de ahí hacia las micelas de jabón o a las partículas de látex que contienen monómero y polímero.
- b) Los sitios principales donde se efectúa la polimerización son dos: El lugar para la iniciación del núcleo de la partícula de polímero corresponde a las extremadamen

te pequeñas cantidades de monómero solubilizado contenido en las micelas formadas a partir de los emulsificantes presentes en el sistema y el sitio para la formación de polímero corresponde a las mismas partículas de polímero. Es decir, un núcleo de una partícula polimérica es formado por la polimerización del monómero contenido en la micela. La partícula de polímero entonces, tiende a absorber monómero de la fase acuosa de los alrededores, debido a que el monómero ha sido consumido dentro del lugar de reacción por la polimerización efectuada. La polimerización posterior ocurre conforme el monómero es absorbido y durante ese tiempo la partícula monómero-polímero crece en tamaño.

- c) Una pequeña cantidad de iniciación en la partícula puede ocurrir dentro de la fase acuosa verdadera. Este lugar es observado como el responsable de casi todos los núcleos de partículas de polímero cuando no hay jabón presente, pero llega a ser menos significativa conforme la cantidad de jabón micelar en el sistema aumenta. La cantidad de polimerización que ocurre en las gotas de monómero es una muy pequeña proporción del total.
- d) El crecimiento de una partícula monómero-polímero conduce a un aumento en su área superficial, por ello, tiende a adsorber jabón monomolecular de la fase acuosa verdadera y esto provoca la disociación de micelas conteniendo monómero en las que la polimerización aún no se ha iniciado. Así el jabón micelar tiende continuamente a ser cambiado hacia jabón adsorbido (jabón que es absorbido en la interfase entre una partícula monómero-polímero y la fase acuosa) conforme la polimerización prosigue.
- e) La adsorción continua de jabón micelar sobre las partículas creciendo conduce eventualmente a la desaparición del jabón micelar como tal. Esto se realiza en

una etapa temprana de la reacción (entre el 10 y 20 % de conversión).

- f) La absorción continua de monómero hacia las partículas de monómero-polímero creciendo provoca la desaparición de las gotas de monómero como una fase separada. Esto sucede después de que el jabón micelar ha desaparecido y el sistema contiene ahora solo partículas de polímero saturadas con monómero.
- g) Aun que no explícitamente establecido (el interés de Harkins radicaba principalmente en la función de los emulsificantes en la polimerización en emulsión), se supone que la iniciación primaria de los centros activos de la polimerización ocurre dentro de la fase acuosa, pasan hacia las micelas y partículas creciendo por un proceso de difusión.

Las principales características de la teoría de Harkins son ilustradas en la figura 4.1. Las partes separadas de ésta figura relacionan las diferentes etapas del sistema de reacción desde antes de la iniciación hasta conversión completa.

En la figura 4.1 (a) es demostrado el sistema antes de la iniciación. El emulsificador está presente como micelas, una pequeña porción está absorbida sobre las gotas de monómero y una muy pequeña cantidad está monomolecularmente disuelta. Algunas micelas contienen monómero solubilizado y muy pocas pueden estar libres de él. Las gotas de monómero son muy grandes en comparación con las micelas, mientras que la energía libre superficial en la interfase aire-agua es baja debido a la adsorción de las moléculas tensoactivas. Las gotas de monómero tenderían a coalescerse si el sistema no está agitado.

En la figura 4.1 (b) es demostrado el sistema en las etapas iniciales de reacción. Los radicales libres son generados en la fase acuosa y se difunden hacia las micelas. En consecuencia algo de polímero está ahora presente

dentro de algunas micelas.

En la figura 4.1 (c) todas las micelas saturadas de monómero han desaparecido, la cantidad de jabón adsorbido sobre las gotas de monómero ha disminuido y también la concentración de jabón molecularmente disuelto. Las partículas de monómero-polímero están creciendo en tamaño con el consecuente consumo de monómero proveniente de las gotas, quienes han llegado a ser pocas en número y pequeñas en tamaño. La energía libre superficial en la interfase ha aumentado, el número de lugares de reacción es constante y así también, la velocidad de polimerización. El monómero esta continuamente difundándose a través de la fase acuosa, de las gotas a los sitios de reacción.

En la figura 4.1 (d) las gotas de monómero han desaparecido y el sistema consiste de una dispersión de partículas de polímero conteniendo algunas monómero sin reaccionar. La velocidad de polimerización cae gradualmente debido al agotamiento de monómero en el lugar de reacción. La figura 4.1 (e) representa la situación al término de la reacción. La polimerización está completa. El sistema ahora consiste de una dispersión de pequeñas partículas de polímero estabilizadas con las moléculas del emulsificante. Los radicales libres generados por el iniciador han sido destruidos por la adición de un inhibidor adecuado.

El tipo de polimerización en emulsión para el que la teoría de Harkins pretende dar una descripción, es algunas veces referido como un sistema de polimerización en emulsión ideal. Los monómeros son esencialmente insolubles en agua y el polímero es miscible con el monómero en todas proporciones. Sucediendo así en las polimerizaciones de estireno y butadieno que cumplen esas condiciones, como también la copolimerización en emulsión de los dos a todas las relaciones de alimentación.

Es necesario tener en cuenta las modificaciones

FIGURA 4.1

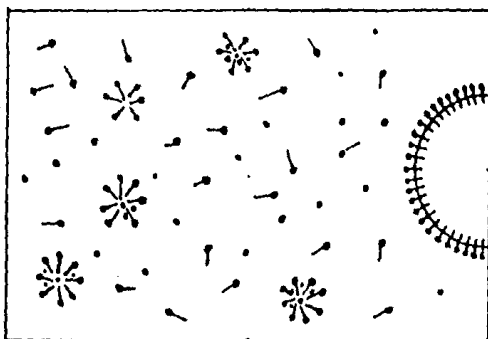


Figura 4.1 (a)

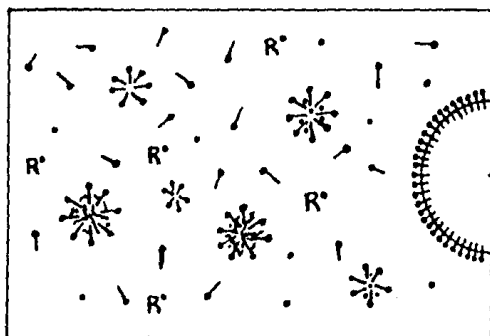


Figura 4.1 (b)

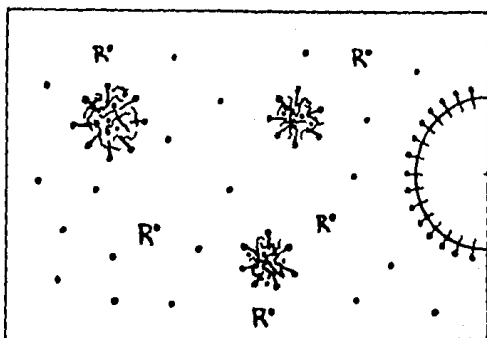


Figura 4.1 (c)

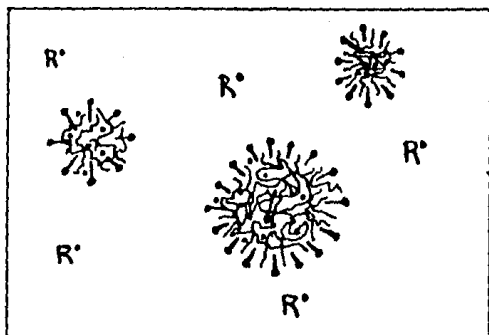


Figura 4.1 (d)

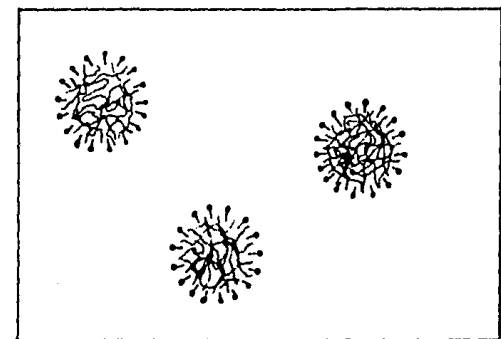


Figura 4.1 (e)



cuando una u otra o ambas de las condiciones anteriores no son cumplidas.

Si un monómero es apreciablemente soluble en agua, entonces la fase acuosa verdadera será un lugar importante para la reacción de propagación, al menos en las primeras etapas de reacción. En efecto, la polimerización comienza como una polimerización en emulsión en agua. La tendencia de las sustancias tensoactivas en el sistema para formar micelas llega a ser menos importante y su efecto como estabilizador coloidal se vuelve más importante, debido a que los oligómeros producidos en las etapas iniciales de la polimerización tienden a precipitarse de la solución acuosa y a formar sitios potenciales de polimerización solo si el oligómero precipitado puede ser suficientemente estabilizado contra la coagulación masiva.

Otras complicaciones ocurren si el polímero es insoluble en su propio monómero. La reacción se inicia en la forma descrita por Harkins, pero el polímero más tarde comienza a precipitar como una fase aparte dentro de las partículas del látex. La polimerización ahora probablemente proseguirá sobre la superficie del polímero insoluble y sobre el cual el monómero es adsorbido. Alguna polimerización también ocurrirá dentro del cuerpo de las partículas, si el monómero es parcialmente soluble en el polímero. Las micelas desaparecerán normalmente conforme las partículas crecen, pero el monómero no puede ser agotado, debido a que el área interfacial específica dentro del sistema aumenta rápidamente conforme continua la polimerización, permaneciendo en forma de gotas más monómero sin reaccionar que en el caso ideal, las gotas de monómero se vuelven inestables y se coalescen para formar partículas más grandes. La reducción en el área superficial de monómero es acompañada por una caída en la velocidad de difusión de monómero hacia la fase acuosa y así la velocidad de polimerización cae. Como la partícula continua creciendo, aunque

mas lentamente que en el caso ideal equivalente, las colisiones con monómero son más frecuentes y podrían rebasar en alguna cantidad, las deficiencias de monómero causadas por la disminución en la velocidad de difusión. Si éste es el caso, la velocidad de polimerización aumentaría continuamente. Si esas condiciones prevalecen, la agitación puede tener un gran efecto sobre la velocidad de polimerización.

De acuerdo al esquema cualitativo descrito por Harkins, la polimerización en emulsión puede ser considerada como un proceso de tres etapas. Durante la primera etapa las partículas de polímero son generadas. Parte de las micelas son usadas para la nucleación de las partículas de polímero y parte de ellas se desintegran para proporcionar el emulsificador necesario para la estabilización de las partículas de polímero creciendo.

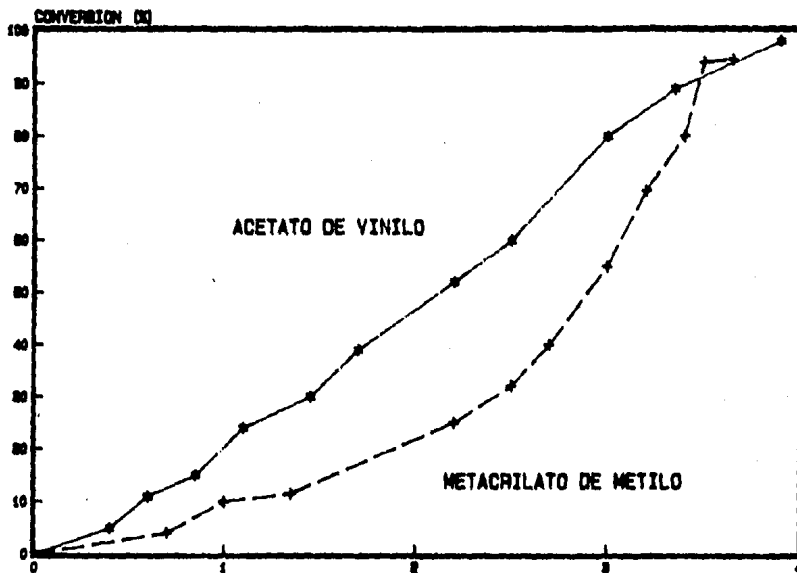
Durante la etapa 1 la velocidad total de polimerización generalmente aumenta con el tiempo como también el número de partículas de polímero aumenta. Al final de la etapa 1 todas las micelas son consumidas y la generación de partículas por litro de emulsión es del orden de  $10^{16}$  a  $10^{18}$ . A conversión completa el diámetro promedio de las partículas es típicamente de 0.1 - 0.3  $\mu$ .

Durante la etapa 2 las partículas de polímero crecen, debido a una rápida difusión de monómero de las gotas hacia las partículas de polímero, las partículas están saturadas con monómero durante el tiempo en que la fase separada de monómero esté presente. Mientras que, la relación monómero-polímero y por lo tanto, la concentración de monómero dentro de las partículas permanece constante. Durante esta etapa la velocidad de polimerización permanece constante o aumenta.

Si el crecimiento de las partículas no afecta el número promedio de radicales por partícula, entonces la ve l o c i d a d e p o l i m e r i z a c i o n es constante debido a que la con cent r a c i o n de monómero en las partículas y el número de partículas es constante. Al final de la etapa 2 la fase se pa r a d a de monómero desaparece, el monómero que no ha reaccionado aún es completamente absorbido hacia las partículas de polímero.

En la etapa 3 la dispersión consiste de solo dos fases, la fase acuosa y la fase polímero (partículas de po l i m e r i z a c i o n saturadas con monómero). Si ningún monómero es ag re g a d o a las partículas, la concentración de monómero en las partículas disminuye continuamente durante esta etapa. La velocidad de polimerización podría aumentar, permanecer constante o disminuir dependiendo de la magnitud con que el efecto gel contrarreste el efecto de la disminución de la concentración de monómero. En la figura 4.2 se muestran las historias de conversión para la polimerización en emul si o n de Metacrilato de Metilo y Acetato de Vinilo.

# HISTORIAS DE CONVERSION



TIEMPO (min)  
FIGURA 4.2

### 4.3 ASPECTOS TERMODINAMICOS

El progreso de una polimerización en emulsión puede considerarse que ocurre en tres etapas diferentes: Durante las etapas 1 y 2 el monómero está distribuido entre las partículas de polímero y la fase separada de monómero, mientras que en la etapa 3 todo el monómero residual esta presente en las partículas de polímero.

Para calcular la velocidad de polimerización y el desarrollo del peso molecular en la polimerización uno debe saber la composición de las partículas de látex. A cualquier conversión durante la etapa 3 la composición de las partículas es una función de la conversión únicamente y puede ser obtenida a partir de un balance de masa. Sin embargo, durante las etapas 1 y 2 las partículas están saturadas con monómero y su composición depende de la solubilidad del monómero en el polímero. La solubilidad del monómero en el polímero está sujeta a la termodinámica del sistema y antes de tratar la cinética de la polimerización en emulsión una introducción a la termodinámica de éste proceso será dada.

Considerando una polimerización con partículas de polímero saturadas con monómero en equilibrio con monómero puro, la concentración de monómero en las partículas de polímero está determinada por el balance entre la energía libre interfacial ganada causada por el aumento en área superficial debido a la saturación y la pérdida en energía libre originada por el mezclado de monómero en polímero.

El aumento en energía libre interfacial debido a la saturación puede ser expresado como la diferencia en el potencial químico del monómero en una partícula saturada de radio  $r$  y de monómero en una esfera de radio infinito, y es dada por:

$$\Delta \mu_1 = \mu(r) - \mu(\infty) = -\frac{2 \gamma}{r} \frac{V}{d_m} \quad (4.1)$$

donde:  $\gamma$  = Tensión superficial entre la partícula de polímero y el medio de dispersión.

$M$  = Peso molecular del monómero

$d_m$  = Densidad del monómero

La pérdida en energía libre debido a la mezcla de monómero con polímero es dado por la ecuación de Flory-Huggins:

$$\Delta H_m = RT[\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi\phi_p^2] \quad (4.2)$$

donde:  $R$  = Constante de los gases ideales

$T$  = Temperatura absoluta

$\phi_p$  = Fracción volumen de polímero

$\chi$  = Parámetro de interacción para el par monómero-polímero

En el equilibrio el cambio de energía libre es cero, por lo tanto:

$$\Delta H_i + \Delta H_m = 0 \quad (4.3)$$

$$\frac{2R\gamma}{rd_m} = -RT[\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi\phi_p^2] \quad (4.4)$$

La relación entre el radio  $r_0$  de la partícula insaturada a el radio  $r$  de la partícula saturada es directamente relacionado a  $\phi_p$  como:

$$\frac{r_0}{r} = \phi_p^{1/3} \quad (4.5)$$

que por sustitución en la ecuación (4.4) nos da la ecuación de Morton-Kaizerman-Altier:

$$\frac{2R\gamma}{RTd_m r_0} = \phi_p^{5/3} \left[ -\chi - \ln(1 - \phi_p) - \frac{1}{\phi_p} \right] \quad (4.6)$$

Las fracciones masa de monómero y polímero están relacionadas a  $\phi_p$  como sigue:

$$X_c = \frac{\phi_p}{\phi_p + (1 - \phi_p) \frac{d_m}{d_p}} \quad (4.7)$$

donde:  $X_c$  = Fracción masa de polímero

$$1 - X_c = \frac{1 - \phi_p}{(1 - \phi_p) + \phi_p \frac{d_m}{d_p}} \quad (4.8)$$

Las ecuaciones 4.6 a 4.8 permiten el cálculo de las fracciones masa de polímero y monómero como función de las propiedades físicas en el sistema particular ( $d_m, d_p, R, \chi$ ) junto con los parámetros ajustables  $\beta, T$  y  $r_0$ . Los valores de  $1 - X_c$  calculados de esta forma están graficados en la figura 4.3 en función del parámetro  $\beta$ , que es igual a  $2 R \gamma / RT d_m r_0$ , para diferentes valores del parámetro de interacción  $\chi$ . Generalmente el valor de  $\chi$  se encuentra en el rango de 0.2 a 0.6. Los valores de  $\beta$  típicamente van de  $10^{-1}$  a  $10^{-3}$  que para  $\chi$  igual a 0.4 corresponden a fracciones masa de monómero de 0.4 a 0.9.

Para un gran número de monómeros se ha observado experimentalmente que la fracción masa de monómero en las partículas de polímero permanece aproximadamente constante durante las etapas 1 y 2. Esta conducta puede ser explicada sobre la base de la gráfica mostrada en la figura (4.3), en donde la variación en  $\beta$  durante la polimerización es principalmente debida a un aumento de  $r_0$ , el radio de la partícula de polímero insaturado. Por ejemplo, si el número de partículas es constante en el intervalo del 5 al 25% de conversión, el valor promedio de  $r_0$  aumenta por un factor constante. Si el valor de  $\beta$  inicialmente fué  $10^{-2}$  y el

FRACCION MASA DE MONOMERO

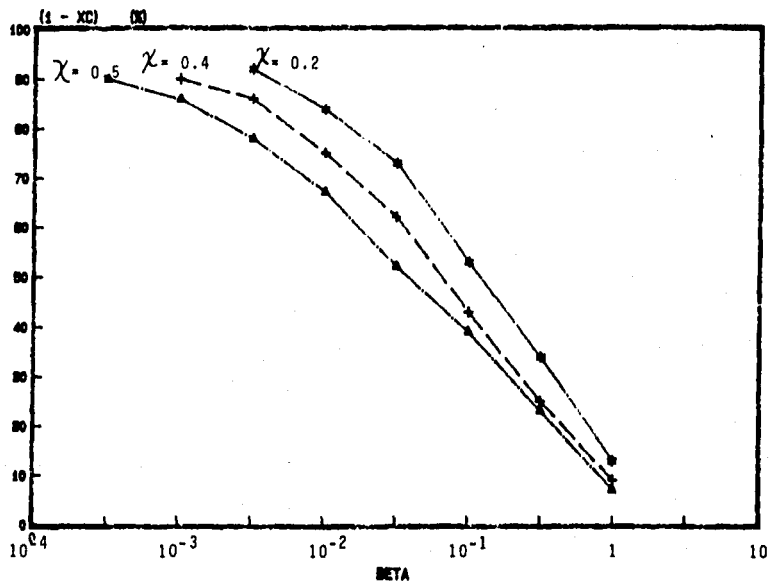


FIGURA 4.8



valor de  $\chi$  es 0.4, entonces la fracción masa de monómero cambia de 0.7 a 0.75 en el intervalo mencionado. Esto es solo una pequeña variación y generalmente es una aproximación razonable suponer una concentración de monómero constante durante las etapas 1 y 2.

A pesar de que los parámetros ajustables  $\gamma$  y  $r_0$  pueden variar considerablemente, el valor de  $\beta$  generalmente cae dentro de un rango relativamente estrecho para un par monómero-polímero determinado. La razón es que la variación de esos parámetros a menudo es tal que sus efectos sobre  $\beta$  son parcialmente compensados. Por ejemplo, un aumento en el nivel de emulsificador reduce la tensión superficial, pero al mismo tiempo el radio de la partícula es disminuido. Por lo tanto, para un par monómero-polímero determinado el valor experimental de  $X_c$  generalmente cae dentro de un rango bastante estrecho. En la tabla 4.1 se dan los valores experimentales de  $X_c$  para algunos monómeros:

TABLA 4.1  
VALORES EXPERIMENTALES DE  $X_c$

MONOMERO	$X_c$
ACETATO DE VINILO	0.15 - 0.25
CLORURO DE VINILO	0.70 - 0.80
ESTIRENO	0.25 - 0.35
METACRILATO DE METILO	0.30 - 0.40
CLORURO DE VINILIDENO	0.80 - 0.90
BUTADIENO	0.50 - 0.60
ACRILATO DE ETILO	0.15 - 0.25
CAPROATO DE VINILO	0.50 - 0.60
ACRILATO DE METILO	0.15 - 0.25
ACRILATO DE n BUTILO	0.25 - 0.35
CLOROPRENO	0.30 - 0.40
ISOPRENO	0.50 - 0.60
METACRILATO DE ISOBUTILO	0.40 - 0.50

#### 4.4 TEORIA DE SMITH-EWART

La teoría de W. V. Smith y R. H. Ewart fue publicada en 1948 y desde entonces ha sido sujeta a discusiones y refinamientos. La teoría basa su modelo en el mecanismo de Harkins e intenta predecir la velocidad de reacción y su dependencia de las concentraciones de algunos de los componentes del sistema de reacción. Es justo mencionar que esta teoría es la primera que intenta cuantificar el avance de la polimerización, es decir, determinar la velocidad de polimerización y conversión en función del tiempo.

En este subcapítulo se presentará el enfoque de Smith-Ewart para cada uno de los intervalos sugeridos por el modelo de Harkins.

##### 4.4.1 Intervalo I

Se inicia con la generación de radicales libres y continua hasta que el número de partículas ha alcanzado un valor constante. La cinética de esta etapa depende de el mecanismo de nucleación de la partícula.

La teoría de Smith-Ewart supone la nucleación en las micelas de jabón saturadas con monómero. La nucleación se detiene cuando todas las micelas son consumidas; ya sea por absorción de un radical libre que genera una partícula de polímero o por su destrucción y absorción sobre las mismas partículas de polímero. La ecuación para el número de partículas puede derivarse de dos formas que dan un límite superior e inferior para el número de partículas. El límite superior implica que solo las micelas pueden absorber radicales libres, mientras que el límite inferior es calculado sobre la base de que las micelas y las partículas absorben radicales a una velocidad proporcional al área superficial. Las expresiones para el número de partículas son obtenidas a continuación:

a) Límite superior.- La velocidad de generación de partícu

las es proporcional a la velocidad de producción de radicales a partir del iniciador,  $\rho_i$ ,

$$\frac{dN}{dt} = \rho_i \quad (4.9)$$

donde: N = Número de partículas

t = Tiempo

Esa velocidad de nucleación de partículas es constante hasta el tiempo  $t_1$  cuando el área de partículas de polímero,  $A_p$ , es igual al área superficial total de jabón,  $a_s S$ , donde S es la cantidad total de jabón en el sistema y  $a_s$  el área específica por unidad de jabón. El tiempo  $t_1$  es calculado a partir de la velocidad de crecimiento del volumen  $\mu$ :

$$\frac{dv}{dt} = \mu \quad (4.10)$$

Al tiempo t, el área de una partícula que fué formada en el tiempo  $\tau$  es:

$$a_{\tau,t} = [(4\pi)^{\frac{1}{3}} 3\mu(t - \tau)]^{2/3} \quad (4.11)$$

El área total de las partículas en el tiempo t es por integración igual a:

$$A_p = \rho_i [(4\pi)^{\frac{1}{3}} 3\mu]^{2/3} \int_0^t (t - \tau)^{2/3} d\tau \quad (4.12)$$

que resulta:

$$A_p = \frac{3}{5} \rho_i [(4\pi)^{\frac{1}{3}} 3\mu]^{2/3} t^{5/3} \quad (4.13)$$

En el tiempo  $t=t_1$ ,  $A_p = a_s S$  que de la ecuación (4.12) da el valor de  $t_1$ , el tiempo cuando la formación de partículas cesa. Sustituyendo esa expresión de  $t_1$  en (4.9)

resulta:

$$N = \rho_i t_i = \rho_i \left[ \frac{5a_s S}{3\theta} \right]^{3/5}$$

$$N = 0.53 \left( \frac{\rho_i}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S)^{3/5} \quad (4.14)$$

b) Límite inferior.- En este caso se supone que las partículas absorben radicales a una velocidad proporcional a su área superficial,  $A_p$ . Esta suposición produce:

$$\frac{dN}{dt} = \rho_i \left[ 1 - \frac{A_p}{a_s S} \right] \quad (4.15)$$

El área total  $A_p$  es encontrada por integración de una forma similar al límite superior:

$$A_p = [(4\pi)^{1/3} 3\mu]^{2/3} \int_0^t (t - \tau)^{2/3} \left( \frac{dN}{d\tau} \right) d\tau \quad (4.16)$$

donde:  $\frac{dN}{d\tau}$  = Velocidad de generación de partículas en el tiempo

Este valor de  $A_p$  es sustituido en la ecuación (4.15) y después de efectuar la integración el resultado es:

$$N = 0.37 \left( \frac{\rho_i}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S)^{3/5} \quad (4.17)$$

Como se podrá observar los límites superior e inferior solo difieren en el valor de la constante y debido a que la velocidad de absorción de radicales es generalmente proporcional al radio de la partícula y no a la superficie, el valor verdadero de la constante se dice que está entre los dos valores limitantes. La expresión se probó experimentalmente y en algunos casos se ha logrado un buen resultado, especialmente para estireno y otros monómeros insolubles en agua y para emulsificadores con baja CMC pero usando concentraciones por arriba de ella.

El número de radicales promedio por partícula puede ser calculado para los dos casos límites. El límite superior dió  $\bar{n} = 1$  al final del intervalo I y para el límite inferior dió 0.67. Esto es debido a que el número de micelas excede ampliamente al número de partículas de polímero hasta el momento en que solo una pequeña fracción de micelas permanece.

#### 4.4.2 Intervalo II

El problema básico en la polimerización en emulsión es la determinación del número promedio de radicales por partícula. Si la velocidad de reacción,  $R_p$ , es igual a la velocidad de reacción dentro de las partículas:

$$R_p = - \frac{dM}{dt} = \frac{k_p [M]_p \bar{n} N}{N_a} \quad (4.19)$$

donde:  $R_p$  = Velocidad de polimerización

$k_p$  = Constante de propagación en las partículas

$[M]_p$  = Concentración de monómero en las partículas

$\bar{n}$  = Número promedio de radicales por partícula

$N$  = Número de partículas

$N_a$  = Número de Avogadro

Smith y Ewart aplicaron la siguiente fórmula de regresión a la situación prevaleciente después de que la formación de partículas es terminada:

$$\begin{aligned} \frac{\rho_A N_{N-1}}{N} + (N+1)k_d N_{N+1} + (N+2)(N+1) \frac{k_t^*}{v} N_{N+2} \\ = \frac{\rho_A N_N}{N} + Nk_d N_N + N(N-1) \frac{k_t^*}{v} N_N \end{aligned} \quad (4.20)$$

donde:  $\rho_A$  = Velocidad total de absorción de radicales en las partículas.

$k_d$  = Constante para la desorción de radicales de las partículas.

$k_t^*$  = Constante de velocidad para la terminación en las partículas

$N_n$  = Número de partículas conteniendo "n" radicales

$v$  = Volumen de la partícula

$N$  = Numero total de partículas

Los términos sobre el lado izquierdo dan la velocidad de formación de partículas conteniendo "n" radicales, los del lado derecho la velocidad de desaparición. Esta ecuación solo ha sido aplicada para el cálculo de  $\bar{n}$  en el intervalo II. Smith y Ewart mencionan tres diferentes casos límite:

a) Caso 1 ( $\bar{n} \ll 0.5$ ). - Bajo esta condición  $N_0 \gg N_1 \gg N_n$  y por lo tanto, solo hay que considerar la primera de las relaciones de la ecuación 4.19,

$$N_1 k_d = \frac{\rho_A N_0}{N} \quad (4.20)$$

$$\rho_A = k_d N_1 = k_d N \bar{n} \quad (4.21)$$

Considerándose también los siguientes subcasos:

Caso 1A.- La terminación en la fase acuosa es dominante y el estado continuo para los radicales en la fase acuosa da:

$$\rho_i = 2 k_{tW}^* [R']_W^2 \quad (4.22)$$

donde:  $\rho_i$  = Velocidad de producción de radicales a partir del iniciador en la fase acuosa.

$k_{tW}^*$  = Constante de velocidad para la terminación en la fase acuosa.

$[R']_W$  = Concentración de radicales libres en la fase acuosa.

Además el intercambio rápido de radicales entre el agua y las partículas justifica la a--

aplicación de un coeficiente de distribución para los radicales en las partículas y en el agua:

$$a = \frac{[R\cdot]_p}{[R\cdot]_w} = \frac{N \bar{n}}{V_p [R\cdot]_w} \quad (4.23)$$

donde:  $a$  = Coeficiente de distribución  
 $V_p$  = Volumen total de las partículas

De las ecuaciones 4.22 y 4.23 obtendremos:

$$\bar{n} = \left[ \frac{\rho_i}{2k_{tw}^*} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{a V_p}{N} \quad (4.24)$$

y por lo tanto, la velocidad de polimerización es dada por:

$$R_p = \frac{k_p [M]_p}{N_a} \left[ \frac{\rho_i}{2 k_{tw}^*} \right]^{\frac{1}{2}} a V_p \quad (4.25)$$

Este fenómeno en la mayoría de los casos es improbable en la polimerización en emulsión con agua como la fase continua. También se ha observado en polimerizaciones en emulsión no acuosas. Como se verá más adelante, una contribución notable de la terminación en la fase acuosa puede posiblemente presentarse en la polimerización en emulsión acuosa en los casos donde hay fuertes barreras a la absorción de radicales hacia las partículas.

Caso 1B.- La terminación en las partículas domina. Smith y Ewart solo consideraron una situación limitante de este caso, es decir, hay una terminación inmediata cuando un radical entra a una partícula ya conteniendo un radical:

$$\frac{k_t^*}{v} \gg \gg k_d$$

En este caso un tratamiento de estado estacionario da:

$$\rho_i = \frac{2\rho_A N_1}{N} \quad (4.26)$$

La sustitución de la ecuación 4.21 y reconociendo que:

$$\frac{N_1}{N} = \bar{n}$$

tendremos:

$$\bar{n} = \left[ \frac{\rho_i}{2 N k_d} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.27)$$

y por lo tanto, para la velocidad de reacción:

$$R_p = \frac{k_p [M]_p}{N_a} \rho_i^{\frac{1}{2}} \left( \frac{N}{2 k_d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.28)$$

El otro caso limitante que puede ser realizado bajo las condiciones de este caso, que no fué considerado por Smith y Ewart es cuando:

$$\frac{k_t^*}{v} \lll k_d$$

Esto comprende que los radicales son rápidamente transferidos entre las partículas antes de que la terminación ocurra, este caso se revisará al tratar la teoría de Ugelstad.

- b) Caso 2 ( $\bar{n} = 0.5$ ).- Este caso, que es generalmente conocido como la teoría de Smith-Ewart, comprende la condición siguiente:

$$k_d \lll \frac{A}{N} \lll \frac{k_t^*}{v}$$

Esto implica que la desorción puede ser despreciada y si la terminación en la fase acuosa es despreciable, impli-



ca que  $\rho_A = \rho_i$ .

La solución para este caso es también de consideración simple de la situación en una partícula seleccionada al azar. La condición que:

$$\frac{\rho_A}{N} \ll \frac{k_t^*}{v}$$

implica que el tiempo necesario para la terminación de dos radicales en la partícula será muy corto comparado con el intervalo entre entradas sucesivas de dos radicales hacia la partícula. Por lo tanto, a valores suficientemente bajos de  $(\rho_A/N)/(k_t^*/v)$  solo necesitamos considerar  $N_0$  y  $N_1$  partículas,

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= \frac{\rho_A(N - N_1)}{N} - \frac{\rho_A N_1}{N} \\ &= \rho_A - \frac{2\rho_A N_1}{N} = 0 \quad (4.29) \end{aligned}$$

$$N = \frac{N_1}{N} = \frac{1}{2}$$

y por lo tanto:

$$R_D = \frac{k_p [M]_D N}{2 N_a} \quad (4.30)$$

- c) Caso 3 ( $\bar{n} \gg 1$ ). - En el tratamiento de este caso, Smith y Ewart solo consideran cuando la desorción de radicales de las partículas puede ser despreciada y entonces  $\rho_A$  es igual a  $\rho_i$ . La condición para este caso es:

$$\frac{\rho_A}{\left[ \frac{N k_t^*}{v} \right]} \gg 1$$

La condición de estado estacionario para este caso es simplemente:

$$\frac{\rho_A}{N} = \frac{2k_t^* N^2}{v} \quad (4.31)$$

Como  $N v = V_p$

$$N = \left[ \frac{\rho_A V_p}{2k_t^*} \right]^{1/2} \frac{1}{N} \quad (4.32)$$

y,

$$R_p = \frac{k_p [M]_p}{N_A} \left[ \frac{\rho_A V_p}{2k_t^*} \right]^{1/2} \quad (4.33)$$

#### 4.4.3 Intervalo III

Cuando el monómero desaparece como una fase separada, un punto que es determinado por el grado de conversión, se pasa al intervalo III. En el intervalo III la concentración de monómero continuamente decrece conforme aumenta la conversión y el volumen de la partícula disminuye ligeramente debido a la contracción por polimerización.

Debe mencionarse que eso será estrictamente verdadero solo bajo condiciones donde se desprece la cantidad de monómero en la fase acuosa. Bajo "condiciones normales" y con monómeros relativamente insolubles en agua, ese será normalmente el caso. Sin embargo si la relación polímero / agua en el punto de paso del intervalo II al III es relativamente baja, encontraremos que aún con monómeros de solubilidad moderada, como el acetato de vinilo, la cantidad de monómero en la fase acuosa no podrá ser despreciada. Bajo tales condiciones, la concentración de monómero en las partecitas disminuirá más lentamente en el inicio del intervalo II. También el volumen de la partícula puede, en principio, continuar aumentando conforme aumenta la conversión en el intervalo III, aunque en un menor grado que en el intervalo II, finalmente disminuye ligeramente.

Para muchos monómeros más del 50% del monómero polimeriza en el intervalo III, por lo tanto, merece mayor atención que la que se le ha prestado, considerablemente debido a la dificultad asociada con la predicción cuantitativa de la variación de  $k_t$  y así mismo de  $\alpha$ ,  $m$  y  $\bar{n}$  en esa región. Supondremos que la cantidad de monómero en la fase acuosa puede ser despreciada. La disminución en la concentración de monómero durante el intervalo III conduce a una reducción continua en la viscosidad. La terminación bimolecular entre dos radicales poliméricos es una reacción muy rápida que a menudo es a difusión controlada. La reacción de terminación es, por lo tanto dependiente de la viscosidad del medio de reacción y puede, aún en el intervalo II, ser considerablemente menor que en solución. La reducción en la movilidad de los radicales poliméricos, que llega a ser más pronunciada conforme avanza el intervalo III, conduce a una disminución continua de  $k_t$ , que puede ser suficiente para causar el enmarañamiento de las cadenas. La disminución de  $k_t$  al aumentar la conversión es conocida como "efecto gel" que a menudo se manifiesta como un aumento en la velocidad en las últimas etapas de la polimerización en masa.

La reacción de polimerización implica una reacción relativamente lenta entre una pequeña molécula y un radical polimérico. Por lo tanto, no se espera que esta reacción sea a difusión controlada y supondremos que  $k_p$  es constante hasta muy altas conversiones. Solo si nos aproximamos al punto de transición vítrea de la mezcla de monómero y polímero, bajo las condiciones determinadas a alta conversión, la movilidad del monómero disminuye drásticamente y la polimerización prácticamente cesa. Las mismas consideraciones explican a la transferencia de cadena a monómero que implica una reacción mas lenta con una molécula de monómero.

Podemos por lo tanto, suponer en forma segura que  $k_p$  y  $k_t$  son constantes hasta alta conversión, además toman un valor constante e igual al valor en solución.

El valor de  $\bar{n}$  y, por lo tanto, la velocidad de reacción en el intervalo III puede calcularse a partir de la expresión de Smith y Ewart 4.20 utilizada para el cálculo de  $\bar{n}$  durante el intervalo II.

#### 4.5 TRATAMIENTO CINÉTICO PROPUESTO POR UGELSTAD

##### 4.5.1 Velocidad de consumo de monómero.

Para derivar las ecuaciones para la velocidad de consumo de monómero hay que considerar un sistema de polimerización con  $N_p$  partículas de polímero por unidad de volumen de mezcla de reacción. Generalmente,  $N_p$  es del orden de  $10^{16}$  a  $10^{18}$  partículas por litro de látex.

Los radicales libres en las partículas de polímero están a cada instante distribuidos entre las partículas, de tal forma que algunas partículas contienen "n" radicales, algunas n+1 radicales, algunas n+2 radicales, etc., donde n es cero o un entero positivo. La distribución de radicales y, por lo tanto, el número promedio de radicales por partícula está determinada por los parámetros de la reacción tales como la concentración de iniciador, tamaño y número de partículas, la concentración de polímero y la temperatura. En el tratamiento a seguir se establecerá una relación entre los diferentes parámetros de la reacción y el número promedio de radicales por partícula, denotado por  $\bar{n}$ , a partir del cual la velocidad de polimerización puede ser calculada.

La velocidad de polimerización en una partícula de polímero con n radicales libres es dada como:

$$R_{op} = k_p [M]_p n \quad (4.34)$$

donde:  $k_p$  = Constante de velocidad de propagación en la partícula

$[M]_p$  = Concentración de monómero en la partícula.

La velocidad total de polimerización es obtenida por sumatoria de todas las  $N_p$  partículas:

$$R_p = k_p [M]_p \sum_1^{\infty} N_n n \quad (4.35)$$

donde:  $N_n$  = Número de partículas conteniendo  $n$  radicales libres

El número promedio de radicales libres por partícula es dado como:

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^{\infty} N_n n}{N_p} \quad (4.36)$$

La combinación de las ecuaciones anteriores da la siguiente expresión para la velocidad de polimerización:

$$R_p = k_p [M]_p N_p \bar{n} \quad (4.37)$$

Por lo tanto, para calcular la velocidad de polimerización es necesario conocer los valores de las tres variables  $[M]_p$ ,  $N_p$  y  $\bar{n}$ , y para conocer el avance de la conversión por integración de la ecuación 4.37, esos parámetros deben ser conocidos en función de la conversión.

El número de partículas es una función del tipo de emulsificador y su concentración, y para algunos monómeros, por ejemplo, estireno, metacrilato de metilo y butadieno,  $N_p$  es también una función de la concentración de iniciador, mientras que para otros como acetato de vinilo y cloruro de vinilo,  $N_p$  es independiente de la concentración de iniciador.  $N_p$  no puede ser predicho en términos de los parámetros de reacción y resulta necesario establecer relaciones empíricas entre  $N_p$  y dichos parámetros. Comunmente  $N_p$  permanece constante después del 5 al 15 % de conversión para la mayor parte de las formulaciones comerciales.

La concentración de monómero  $[M]_p$  es obtenida de un simple balance de materiales. Suponiendo que los volume-

nes de monómero y polímero son aditivos obtenemos las siguientes relaciones para el intervalo de conversión  $0 \leq X \leq X_c$ :

$$V_p = \frac{X_c}{d_p} + \frac{1 - X_c}{d_m}$$

$$n_m = \frac{1 - X_c}{M}$$

donde:  $V_p$  = Volumen de la fase polímero por unidad de masa de la fase polímero

$n_m$  = Moles de monómero por unidad de masa de fase polímero

y de ellas la concentración de monómero en la fase polímero es obtenida como:

$$[M]_p = \frac{(1 - X_c) d_m}{\left[ 1 - X_c + \frac{X_c d_m}{d_p} \right] M} \quad (4.38)$$

donde:  $d_p$  = densidad del polímero puro

$d_m$  = densidad del monómero puro

$M$  = Peso molecular del monómero

la ecuación anterior es válida en el intervalo  $0 \leq X \leq X_c$ .

En el intervalo de conversión  $X_c \leq X \leq 1$  por analogía tendremos:

$$[M]_p = \frac{(1 - X) d_m}{\left[ 1 - X + \frac{X d_m}{d_p} \right] M} \quad (4.39)$$

Para calcular  $\bar{n}$  es necesario establecer expresiones de velocidad para las diferentes reacciones que controlan la cinética. Si consideramos un radical primario formado en la fase acuosa por la descomposición del iniciador, el radical puede terminar con otro radical en la fase acuosa o difundirse a una partícula de polímero. Si el radical

entra en una partícula de polímero inicia su crecimiento (propagación) y este continua hasta que la actividad del radical es perdida por terminación con otro radical en la partícula de polímero o es transferido a un monómero o molécula de polímero o agente de transferencia. En contraste a las reacciones de terminación, las reacciones de transferencia por sí mismas no cambian el número de radicales en una partícula, sin embargo, transferir a monómero puede indirectamente reducir el número de radicales en una partícula debido a que esta reacción es el paso inicial del mecanismo por el que los radicales escapan de las partículas de polímero. Esto se explica como sigue: Mientras que un macroradical tiene una muy baja movilidad translacional (bajo coeficiente de difusión) en la partícula de polímero viscosa y por consiguiente, una extremadamente pequeña oportunidad de difundirse fuera de la partícula polimérica, un radical monomérico formado por la transferencia a monómero es, de otra manera, relativamente móvil y consecuentemente puede difundirse fuera de la partícula antes de agregarse a una molécula de monómero. Desde luego, solo una pequeña fracción de radicales monoméricos escapan de las partículas, algunos de los radicales se agregarán a un número suficientemente grande de moléculas de monómero y llegarán a ser efectivamente inmóviles. Un radical que escapa de una partícula y así entra a la fase acuosa, puede ya sea terminar en la fase o difundirse a una partícula de polímero y el ciclo es así completado.

Sobre las bases de este mecanismo es claro que la cinética de la polimerización en emulsión está controlada por cuatro variables:

a) La velocidad de terminación en la fase acuosa dada como:

$$2k_{tW}[R]_W^2$$

donde:  $k_{tW}$  = Constante de la velocidad de terminación

$[R]_W$  = Concentración de radicales libres en la fase acuosa.

- b) La velocidad de terminación dentro de una partícula está determinada por:

$$2k_{tp} \left[ \frac{n(n-1)}{v} \right]$$

- donde:  $k_{tp}$  = Constante de la velocidad de terminación dentro de las partículas.  
 $v$  = Volumen de la partícula de polímero.  
 $\frac{n-1}{v}$  = Concentración de radicales libres con alguno de los  $n$  radicales libres con que puede reaccionar.

- c) La velocidad de desorción de radicales de una partícula conteniendo  $n$  radicales libres, dado por:

$$k_{de} n$$

- donde:  $k_{de}$  = Constante de la velocidad de desorción. De acuerdo con el mecanismo de desorción de radicales esta reacción debe ser de primer orden con respecto al número de radicales existentes en una partícula.  
 d) La velocidad de absorción de radicales hacia todas las  $N_p$  partículas, determinada por:

$$\phi' = k_a [R]_w$$

- donde:  $k_a$  = Constante de velocidad para este evento.

Desde luego, las ecuaciones de velocidad para las cuatro reacciones individuales que controlan la cinética son así establecidas, se pueden desarrollar un conjunto de ecuaciones algebraicas y su solución da el número promedio de radicales libres por partícula  $\bar{n}$ . A partir de  $\bar{n}$  la velocidad total de polimerización puede ser calculada usando la ecuación 4.37.

Para derivar las ecuaciones cinéticas se establecerán las siguientes hipótesis para el estado estacionario:  
 1.- La velocidad de flujo de los radicales hacia la fase



acuosa (desorción de las partículas de polímero más descomposición de iniciador) es igual al flujo fuera de la fase acuosa (absorción hacia las partículas de polímero más la terminación en la fase acuosa).

2.- La velocidad de formación de partículas con  $n$  radicales libres es en cualquier instante igual a la velocidad de desaparición de las partículas con  $n$  radicales libres.

La primera hipótesis puede ser expresada cuantitativamente como sigue:

$$k_{de} N_p \bar{n} + R_i = k_a [R]_w + 2k_{tw} [R]_w^2 \quad (4.40)$$

donde:  $R_i$  = Velocidad de iniciación.

Rearreglando la ecuación anterior a la forma:

$$\alpha = \alpha' + m\bar{n} - Y\alpha^2 \quad (4.41)$$

donde:

$$\alpha = \frac{\rho' v}{N_p k_{tp}} \quad (4.42)$$

$$\alpha' = \frac{R_i v}{N_p k_{tp}} \quad (4.43)$$

$$m = \frac{k_{de} v}{k_{tp}} \quad (4.44)$$

$$Y = \frac{2N_p k_{tp} k_{tw}}{k_a^2 v} \quad (4.45)$$

Para expresar la segunda hipótesis cuantitativamente debemos contar para las velocidades de formación y desaparición de las partículas con  $n$  radicales. Las partículas con  $n$  radicales libres son generadas de tres formas diferentes:

a) Cuando un radical entra a una partícula ya conteniendo  $n - 1$  radicales libres. La velocidad total de esa reacción es dada como:

$$N_{n-1} \frac{\rho'}{N_p}$$

donde:  $N_{n-1}$  = Número de partículas conteniendo n-1 radicales libres

- b) Cuando un radical escapa de una partícula conteniendo n+1 radicales libres, la velocidad total de esa reacción es:

$$N_{n+1} k_{de}(n+1)$$

- c) Cuando dos radicales terminan en una partícula conteniendo n+2 radicales libres. La velocidad total de esa reacción es:

$$N_{n+2} k_{tp} \frac{(n+2)(n+1)}{v}$$

Las partículas conteniendo n radicales libres similarmente desaparecen en tres formas análogas y por la igualación de la velocidad de formación con la velocidad de desaparición de las partículas conteniendo n radicales libres obtenemos la fórmula siguiente:

$$\begin{aligned} N_{n-1} \frac{\rho'}{N_p} + N_{n+1} k_{de}(n+1) + N_{n+2} k_{tp} \frac{(n+2)(n+1)}{v} &= \\ = N_n \frac{\rho'}{N_p} + k_{de} N + k_{tp} \frac{n(n-1)}{v} & \quad (4.46) \end{aligned}$$

Esta fórmula fué primero obtenida por Smith y Ewart aunque en una forma ligeramente diferente. La ecuación 4.46 fué resuelta por O'toole para el número promedio de radicales por partícula.

Las ecuaciones 4.41 y 4.46 definen completamente la cinética de la polimerización en emulsión. Para mayor comprensión de esta cinética consideremos el significado del parámetro  $Y$ . A partir de la ecuación 4.45 se observa que la magnitud de  $Y$  esta relacionada directamente a la importancia relativa de la terminación de la fase acuosa.

Cuando los radicales son rápidamente absorbidos hacia las partículas hay poca oportunidad de que terminen en la fase acuosa y por consiguiente, la terminación en mayor parte ocurre en las partículas de polímero. Este caso sucede cuando  $k_a$  es muy grande y por lo tanto  $Y$  es pequeño.

En el límite donde  $Y$  es cero, la terminación en la fase acuosa no existe. Pero cuando  $k_a$  es pequeño (baja absorción de radicales) y por lo tanto  $Y$  es grande, la terminación en la fase acuosa es importante. La comparación anterior nos demuestra que para un conjunto determinado de  $\alpha'$  y  $m$ ,  $\bar{n}$  disminuye conforme aumenta el valor de  $Y$ , esto es, el número promedio de radicales libres por partícula disminuye conforme la terminación en la fase acuosa llega a ser más importante. La única excepción ocurre cuando  $m$  es igual a cero y entonces  $\bar{n}$  es independiente de  $Y$ .

Una estimación exacta del valor de  $Y$  es difícil, debido a que el mecanismo de absorción de radicales no es conocido en detalle y por lo tanto,  $k_a$  no puede ser calculado. Sin embargo, puede suponerse que la absorción de radicales es un proceso simple de difusión.

Cuando la terminación en la fase acuosa es despreciable tendremos:

$$\alpha = \alpha' + m\bar{n}$$

Un efecto importante en la polimerización en emulsión es el llamado efecto "gel". En la polimerización en emulsión una partícula de polímero puede observarse como un sitio de polimerización en masa con iniciación intermitente y como en ella, la constante de velocidad de terminación disminuye conforme aumenta la conversión. Sin embargo, las partículas de polímero al inicio de la reacción contienen un cierto porcentaje de polímero, típicamente 20 a 40 %, pero en algunos casos hasta el 70-80 %, entonces la constante de velocidad de terminación es siempre más pequeña en el inicio de una polimerización en emulsión que en un proceso en masa. Consecuentemente, el cambio relati-

vo en la constante de velocidad de terminación es siempre algo más pequeño en emulsión que en masa y típicamente  $k_{tp}$  disminuye de dos a tres órdenes de magnitud durante todo el rango de conversión (en polimerización en masa decrece de cuatro a cinco órdenes de magnitud). Si consideramos primero la situación donde  $m$  es igual a cero, es decir, donde la desorción de radicales no tiene lugar y suponer que el número de partículas de polímero es constante desde el inicio de la polimerización entre el 10 y 15 % de conversión; en esta etapa de la reacción  $\alpha'$  es menor que  $10^{-3}$ , entonces una disminución de  $k_{tp}$  de dos a tres órdenes de magnitud no tiene efecto sobre  $\bar{n}$  que permanecerá constantemente igual a 0.5. Tales valores pequeños de  $\alpha'$  son obtenidos si la velocidad de iniciación es muy baja, el número de partículas muy grande o el tamaño de la partícula muy pequeño y en esos casos el efecto "gel" no afectará la polimerización aún cuando pudiera tener un efecto muy fuerte en la polimerización en masa del mismo monómero. La velocidad de polimerización será de primer orden con respecto a la concentración de monómero  $[M]_p$ .

Si  $\alpha'$  en las primeras etapas de la polimerización se encuentra entre  $10^{-3}$  y  $10^{-1}$ , entonces la misma disminución en  $k_{tp}$  causará un cierto aumento de  $\bar{n}$  durante la polimerización. La velocidad de polimerización no será de primer orden con respecto a la concentración de monómero durante toda la reacción. Podría aumentar ligeramente, permanecer constante o disminuir durante la polimerización, dependiendo del valor inicial de  $\alpha'$  y la magnitud del efecto "gel".

Finalmente, para valores de  $\alpha'$  mayores de  $10^{-1}$  el efecto "gel" causará una considerable aceleración de la velocidad de polimerización. Este es el caso cuando  $N_0$  es relativamente pequeño o la velocidad de iniciación grande.

En el caso donde  $m$  es mayor a cero, el efecto "gel" causará autoaceleración en la velocidad de polimerización cuando los valores de  $m > 1$  o los valores de  $\alpha' > 0.1$ .

Para valores pequeños de esos parámetros la influencia del efecto "gel" será contrarrestada por la desorción de radicales. Una reducción de  $K_{tp}$  causará que ambos  $m$  y  $\alpha'$  aumenten. Un aumento de  $m$  tenderá a reducir  $\bar{n}$ , mientras que un aumento en  $\alpha'$  causará un aumento de  $\bar{n}$ . Aunque se ha observado que el efecto de una reducción en  $m$  sobre  $\bar{n}$  es solo ligeramente menor que el efecto de un aumento correspondiente en  $\alpha'$ , es decir, el efecto neto sobre  $\bar{n}$  es muy pequeño y por lo tanto, el efecto "gel" no tiene influencia sobre la velocidad de polimerización en emulsión de cloruro de vinilo y acetato de vinilo.

Tomando como referencia la teoría de Smith-Ewart se observan tres casos limitantes de la polimerización en emulsión:

Caso I -----En que  $\bar{n}$  es mucho menor que la unidad

Caso II-----En que  $\bar{n}$  es igual a 0.5

Caso III-----En que  $\bar{n}$  es mucho mayor que la unidad

Cada uno de los casos ha sido observado experimentalmente en la polimerización de varios monómeros vinílicos. Los números típicos que siguen la cinética del Caso I son el cloruro de vinilo y el acetato de vinilo, mientras que el estireno, metacrilato de metilo y butadieno son ejemplos de monómero que siguen la cinética de los casos II y III.

#### a) Caso I

El caso I se presenta cuando  $\alpha'$  es mucho menor que la unidad ( $\alpha' \leq 10^{-3}$ ) y al mismo tiempo la relación  $m/$  es grande comparada con la unidad ( $m/\alpha' \geq 10^{-3}$ ), es decir, cuando la desorción de los radicales de las partículas es significativa. Con esas condiciones es fácil obtener la siguiente solución aproximada de  $\bar{n}$ :

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{\alpha' (1 + 1/m)}{2}} \quad (4.47)$$

que junto con la expresión para  $\alpha'$  y  $m$  da:

$$\bar{n} = \frac{1}{N_p} R_i \left[ \frac{V_p}{2 k_{tp}} + \frac{N_p}{2 k_{de}} \right] \quad (4.48)$$

donde  $V_p = N_p v$ , es el volumen total de las partículas de polímero saturadas con monómero. La combinación de las ecuaciones 4.37 y 4.48 nos dan la velocidad de polimerización para el caso I

$$R_p = \frac{k_p [M]_p}{N_A} (2fk_d[I]) \left[ \frac{V_p N_A^2}{2k_{tp}} + \frac{N_p}{2k_{de}} \right] \quad (4.49)$$

donde el número de Avogadro  $N_A$  ha sido incluido para calcular la velocidad en moles/l-seg y donde:  $f$  es el factor de eficiencia del iniciador,  $k_d$  = constante de la velocidad de descomposición del iniciador y  $[I]$  = Concentración del iniciador.

La trayectoria de difusión de los radicales desorbiéndose aumenta con el tamaño de partícula causando una reducción de  $k_{de}$ . La siguiente relación empírica entre  $k_{de}$  y el volumen de partícula ha sido propuesta por Ugelstad:

$$k_{de} = k'_{de} \left[ \frac{1}{v} \right]^{2/3} = k'_{de} \left[ \frac{N}{V_p} \right]^{2/3} \quad (4.50)$$

En esta expresión  $k'_{de}$  es una constante de la velocidad de desorción que es independiente del radio de la partícula pero varía con su composición, temperatura y tipo de emulsificante. La combinación de las ecuaciones 4.49 y 4.50 conduce a la expresión final para la velocidad en el caso I según Ugelstad:

$$R_p = \frac{k_p [M]_p}{N_A} (2fk_d[I]) \left[ \frac{V_p N_A^2}{2k_{tp}} + \frac{v^{2/3} N_p^{1/3}}{2k'_{de}} \right] \quad (4.51)$$

Así en el caso I la velocidad de polimerización es de orden un medio con respecto a la concentración de iniciador. También de la ecuación 4.51 se observa que el orden de reacción con respecto al número de partículas es una fun--

ción del número de partículas. En sistemas con número de partículas relativamente grandes el orden se aproxima a 0.16, sin embargo, conforme el número de partículas decrece el orden se aproxima a cero.

b) Caso II

El caso II donde el número promedio de radicales libres por partícula es igual a 0.5 aplica cuando  $\alpha'$  y la relación  $m/\alpha'$  son mucho menores que la unidad ( $\alpha' \leq 10^{-2}$  y  $m/\alpha' \leq 10^{-2}$ ), es decir, la velocidad de desorción de radicales es más pequeña que la velocidad de entrada de radicales por partícula. Puede fácilmente demostrarse que  $\bar{n}$  es igual a 0.5 bajo esas condiciones, como se indica a continuación  $\alpha'$  puede escribirse como:

$$\alpha' = 4 \frac{R_i}{N_p} \frac{4k_{tp}}{v} \quad (4.52)$$

desde luego, la terminación en la fase acuosa es despreciable y la velocidad de desorción es más pequeña que la velocidad de absorción de radicales, puede concluirse que todos los radicales generados en la fase acuosa deben entrar en las partículas y además, debido a la segunda condición, aproximadamente todos los radicales entrando a las partículas son radicales oligoméricos originados por la descomposición del iniciador en la fase acuosa. Por lo tanto,  $R_i/N_p$  es una muy buena aproximación e igual a la velocidad de entrada de radicales hacia una partícula. En una partícula conteniendo dos radicales la velocidad de terminación es igual a  $4k_{tp}/v$ . Por lo tanto,  $\alpha'$  es igual a cuatro veces la relación entre la velocidad de entrada de radicales hacia una partícula y la velocidad de terminación en una partícula conteniendo dos radicales. Un valor pequeño de  $\alpha'$  por consiguiente, implica que el intervalo promedio de tiempo entre las entradas sucesivas de radicales hacia una partícula es más grande que el tiempo promedio que

pasa para que dos radicales terminen en una partícula. Consideremos ahora un radical entrando a una partícula que no tiene radicales. Después de un tiempo  $t_1$  (en promedio) un segundo radical entra a la partícula y dentro del tiempo  $t_2$  (en promedio) los dos radicales se encuentran y terminan. Ahora una vez más la partícula no tiene radicales. Después del tiempo  $t_1$ , un nuevo radical entró a la partícula y el ciclo se repite,  $t_2$  es más pequeño que  $t_1$ , se entiende que al menos por la mitad del tiempo la partícula contendrá un radical y para la otra cero radicales y en promedio, la partícula contiene la mitad de un radical. Esto será el caso para todas las partículas y por lo tanto, el valor de 0.5 para  $\bar{n}$ . De la ecuación 4.37 se observa que con  $\bar{n}$  igual a 0.5, la velocidad de polimerización es dada como:

$$R_p = \frac{k_p [M]_p N_p}{2N_A} \quad (4.53)$$

La ecuación anterior predice que para el caso II la velocidad de polimerización es proporcional al número de partículas y para un número determinado de partículas, la velocidad es independiente de la concentración de iniciador.

La polimerización en emulsión de estireno, metacrilato de metilo y butadieno, son ejemplos típicos de sistemas que siguen la cinética de este caso. Sin embargo, la mayoría de estos monómeros exhiben cinética del caso II solo hasta conversiones del 50 al 60 % o menores. Esto es debido al efecto gel, que llega a ser importante conforme la concentración de polímero en las partículas aumenta y provoca que el número promedio de radicales por partícula aumente por arriba de 0.5. Así, durante la polimerización la cinética cambia del caso II y se aproxima al caso III. Como se mencionó con anterioridad la influencia del efecto gel depende del tamaño y número de



partículas. Cuando las partículas son pequeñas y su número es grande,  $\bar{n}$  es aproximadamente un medio durante la mayor parte de la polimerización, sin embargo, con grandes partículas  $\bar{n}$  aumenta rápidamente en el intervalo del 50 al 60 % de conversión.

c) Caso III

Se presenta cuando el número promedio de radicales por partícula es mayor que la unidad, aplica cuando  $\alpha' > 10^2$  y como en el caso I la velocidad de polimerización es por lo tanto, de orden un medio con respecto a la concentración de iniciador. Ya que el número de radicales por partícula es muy grande, la cinética del caso III es esencialmente equivalente a la cinética de la polimerización en masa efectuada en un gran número de sitios. Aplicando la hipótesis de estado estacionario la velocidad de iniciación es igual a la velocidad de terminación dando:

$$R_i = 2k_{tp} \sum_{n=2}^{\infty} N_n n \left[ \frac{n-1}{v_n} \right] \quad (4.54)$$

Suponiendo que los radicales están distribuidos entre las partículas de acuerdo a su volumen, entonces  $N/v_n$  es una constante y como  $n$  es mayor ( $n-1 \approx n$ ). La ecuación 4.54 se transforma en:

$$R_i = 2k_{tp} \frac{\bar{n}}{v} \sum_{n=2}^{\infty} N_n (n-1) \approx 2k_{tp} N_p \frac{\bar{n}^2}{v} \quad (4.55)$$

de donde:

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{R_i v}{2 k_{tp} N_p}} \quad (4.56)$$

La combinación de las ecuaciones 4.37 y 4.55 nos da la velocidad de polimerización en el caso III:

$$R_p = \frac{k_p [M]_p}{N_A} (2fk_d [I])^{1/2} \left[ \frac{v_p N_A^2}{2k_{tp}} \right]^{1/2} \quad (4.57)$$

Se observa que exceptuando el factor  $V_p$ , esa expresión de velocidad de reacción es idéntica a la expresión de velocidad para la polimerización en masa.  $V_p$  es el volumen de la mezcla monómero-polímero por litro de látex y en el límite de la polimerización en emulsión, donde el volumen de la fase acuosa es cero (polimerización en masa)  $V_p$  es igual a 1 y por lo tanto, la teoría es consistente. Nótese que en contraste al Caso I y Caso II, la velocidad es independiente del número de partículas. La cinética de la polimerización en emulsión de estireno y metacrilato de metilo se comportan de acuerdo al caso II a bajas conversiones y en el caso III a altas conversiones. En conversiones intermedias la cinética esta en la región de transición entre los dos casos y en general, ninguna de las ecuaciones 4.53 y 4.57 son válidas para todo el curso de la reacción.

## CAPITULO V

CINETICA DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION DE CLORURO DE VINILO Y DESARROLLO DEL SIMULADOR PARA EL PROCESO INTERMITENTE

## 5.1 INTRODUCCION

La cinética de polimerización en emulsión de cloruro de vinilo ha recibido comparativamente poca atención en función de su gran importancia industrial. Muy pocos trabajos han sido publicados durante los años recientes, existiendo gran diferencia en el punto de vista del mecanismo cinético por el que se desarrolla la polimerización de este monómero. Sin embargo, todos coinciden en que el caso más simple de la Teoría de Smith-Ewart, con  $\bar{n} = 0.5$ , no aplica en el caso de cloruro de vinilo. Algunas características de la polimerización de cloruro de vinilo son resumidas a continuación:

- a) La polimerización toma lugar exclusivamente en las partículas de polímero.
- b) La velocidad de polimerización es de orden un medio con respecto a la concentración de iniciador.
- c) El número de partículas de polímero es independiente de la concentración de iniciador.
- d) El número de partículas de polímero llega a ser constante desde el 5 a 10 % de conversión.
- e) El orden de reacción con respecto al número de partículas es pequeño y se encuentra entre 0.05 y 0.2.
- f) El número promedio de radicales libres por partícula es mucho menor que la unidad y generalmente del orden de 0.0001 a 0.3.

## 5.2 TRATAMIENTO CINETICO

En el caso de cloruro de vinilo un mecanismo cinético incluyendo una rápida desorción y absorción de radi

cales en las partículas pueda quizás explicar los resultados observados experimentalmente de la polimerización de este monómero, incluyendo la observación de que en un momento dado, probablemente solo una pequeña fracción de las partículas contenga un radical. Tal mecanismo es especialmente favorable para el cloruro de vinilo donde una considerable transferencia de cadena al monómero toma lugar.

En el caso de que no haya desorción de radicales el valor mínimo de  $\bar{n}$  es 0.5. Una desorción de radicales de las partículas conduciría a un valor de  $\bar{n}$  mucho menor que 0.5, aún en el caso de que los radicales desorbidos sean supuestamente reabsorbidos en forma cuantitativa en las partículas. Un radical desorbido de una partícula puede reentrar a una partícula ya conteniendo un radical y provocando un aumento en la velocidad total de terminación. Ugelstad y colaboradores recientemente calcularon el valor de  $\bar{n}$  para un mecanismo incluyendo una desorción y reabsorción de radicales en las partículas.

Analizando el mecanismo incluyendo una rápida desorción y reabsorción de radicales, la velocidad total de absorción de radicales hacia las partículas será expresada como:

$$P_A = k_a [R]_w$$

donde:  $[R]_w$  = Concentración de radicales libres en el agua. La velocidad de desorción de partículas conteniendo  $n$  radicales es expresada como:

$$P_D = k_d n N_n$$

donde:  $N_n$  = Número de partículas con  $n$  radicales.

Como el número de partículas conteniendo radicales aparentemente es muy bajo comparado con el número total de partículas, solo partículas conteniendo 0, 1 y 2

serán consideradas. Las siguientes ecuaciones de estado estacionario serán consideradas:

$$\frac{dN_1}{dt} = k_a [R]_w \frac{N - (N_1 + N_2)}{N_w} + 2k_d N_2 - k_d N_1 - k_a [R]_w \frac{N_1}{N} = 0 \quad (5.1)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = k_a [R]_w \frac{N_1}{N} - 2k_d N_2 - \frac{2k_{tp}}{v} N_2 = 0 \quad (5.2)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = \rho - \frac{4k_{tp}}{v} N_2 - 2k_{tw} [R]_w^2 = 0 \quad (5.3)$$

donde:  $N_1$  y  $N_2$  = Número de partículas conteniendo uno y dos radicales.

$\rho$  = Velocidad de producción de radicales

$n_1$  = Suma del número de radicales en las partículas de látex y en la fase acuosa.

$[R]_w$  = Concentración de radicales libres en la fase acuosa.

$v$  = Volumen de la partícula de látex

$k_{tp}$  = Constante de velocidad de terminación en las partículas de látex

$k_{tw}$  = Constante de velocidad de terminación en la fase acuosa.

Aplicando la siguiente aproximación:

$$N \gg N_1 \gg N_2$$

las ecuaciones 5.2 y 5.3 dan:

$$[R]_w = \frac{k_d}{k_a} N_1 \quad (5.4)$$

$$N_2 = \frac{k_d N_1^2}{2k_d + \frac{2k_{tp}}{v}} \quad \frac{1}{N} \quad (5.5)$$

Sustituyendo en la ecuación 5.3 los valores de  $[R]_w$  y  $N_2$  resulta:

$$N_1 = (\rho)^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{(V_p k_d + N k_{tp}) k_a^2}{2k_{tp} k_d k_a^2 + 2k_{tw} k_d^2 (V_p k_d + N k_{tp})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.6)$$

donde:  $V_p$  = Volumen total de las partículas de látex y,

$$V_p = N v$$

como  $N_1$  es mucho mayor que  $N_2$ , el número total de partículas conteniendo un radical puede igualarse al número total de radicales:

$$N_1 = N \bar{n}$$

sustituyendo el valor de  $N_1$  en la siguiente ecuación:

$$R_p = \frac{k_p [M]_p}{N_a} \bar{n} N \quad (5.7)$$

resultando:

$$R_p = \frac{k_p [M]_p}{N_a} (\rho)^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{(V_p k_d + N k_{tp}) k_a^2}{2k_{tp} k_d^2 + 2k_{tw} k_d^2 (V_p k_d + N k_{tp})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.8)$$

Si la terminación en la fase acuosa puede ser despreciada en comparación con la terminación en las partículas, la ecuación anterior se reduce a:

$$R_p = \frac{k_p[M]_p}{N_a} (\rho)^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{V_p}{2k_{tp}} + \frac{N}{2k_d} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.9)$$

Una discusión cuantitativa de la ecuación anterior requiere un conocimiento detallado del valor de  $k_d$ . Generalmente  $k_d$  será una función del tamaño de partícula, la velocidad de transferencia de cadena al monómero, la velocidad de polimerización y los coeficientes de difusión incluidos en el proceso de transporte que conduce a la desorción de radicales. Si el valor de  $V_p k_d$  es del mismo orden de magnitud que  $N k_{tp}$ , un aumento en el orden con respecto a  $N$  correspondería a un aumento del valor de  $N$ . Experimentalmente el orden con respecto a  $N$  se encuentra en el rango de 0.05 a 0.15, aumentando conforme aumenta el número de partículas y disminuyendo ligeramente conforme aumenta la conversión. El orden con respecto a  $V_p$  se encuentra entre 0.3 y 0.5, aumentando conforme disminuye el número de partículas y aumenta la conversión. Esto sugeriría que  $k_d$  es determinado por una expresión de la forma:

$$k_d = k_d' \left( \frac{N}{V_p} \right)^{2/3}$$

Esto significa que la velocidad de desorción es proporcional a  $v^{-2/3}$ , donde  $v$  es el volumen de una partícula de látex. Insertando la ecuación anterior para  $k_d$  en la ecuación 5.9 se obtiene:

$$R_p = \frac{k_p[M]_p}{N_a} (\rho)^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{V_p}{2k_{tp}} + \frac{N^{1/3} V_p^{2/3}}{2k_d'} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.10)$$

La ecuación obtenida se ha encontrado que describe con gran exactitud los resultados experimentales para la polimerización en emulsión de Cloruro de Vinilo en un rango amplio de concentraciones de iniciador y emulsificador.

### 5.3 DESARROLLO COMPUTACIONAL

El modelo cinético seleccionado para la polimerización en emulsión intermitente de cloruro de vinilo emplea el mecanismo de formación de partículas propuesto por Smith y Ewart en forma cuantitativa y modificado por Ugelstad para poderse aplicar a este monómero, ambos tratamientos basados en el modelo cualitativo desarrollado por Harkins y cuyos postulados esenciales han sido enunciados en el capítulo anterior.

En la figura 5.1 se muestran las curvas experimentales de conversión contra tiempo para diferentes concentraciones de iniciador y emulsificador. Según Ugelstad esos resultados experimentales pueden ser explicados por la ecuación de la velocidad de polimerización siguiente:

$$R_p = \frac{k_p [M]_p}{N_a} (\rho)^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{v_p}{2k_{tp}} + \frac{N^{1/3} v_p^{2/3}}{2k_d} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Tomando como fundamento lo mencionado anteriormente, a continuación se describe el desarrollo de un programa computacional que simula el comportamiento cinético de la polimerización en emulsión intermitente de Cloruro de Vinilo, corroborando los resultados de la simulación contra los obtenidos en forma experimental por J. Ugelstad.

#### 5.3.1 Concentración de emulsificador y Número de partículas

La relación entre estas dos variables fué determinada en forma experimental por Ugelstad. Las figuras 5.2 a 5.4 nos dan los resultados de las curvas de conversión contra tiempo a diferentes concentraciones y tipos de emulsificador. En donde se observa que la velocidad de reacción aumenta conforme aumenta la concentración de emulsificador.

En las tablas 5.1 y 5.2 se muestra el número de partículas para diferentes tipos y concentraciones de emulsificador:



# HISTORIAS DE CONVERSION PARA PVC

TEMPERATURA = 50 GRADOS CENTIGRADOS

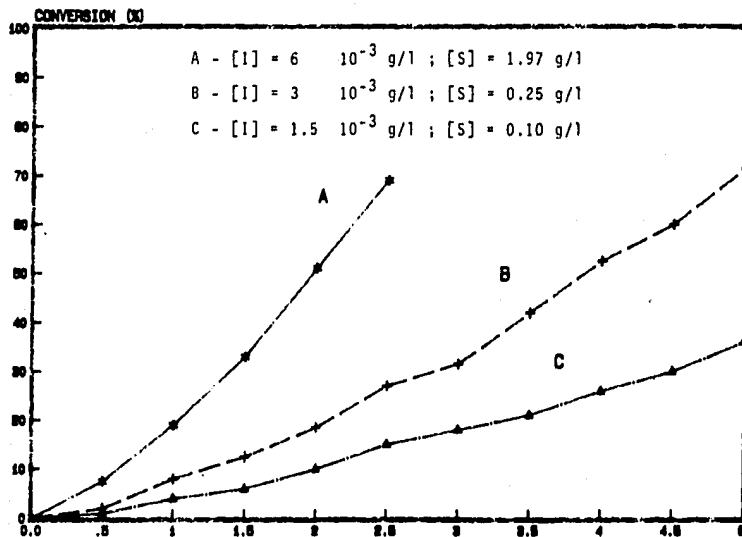
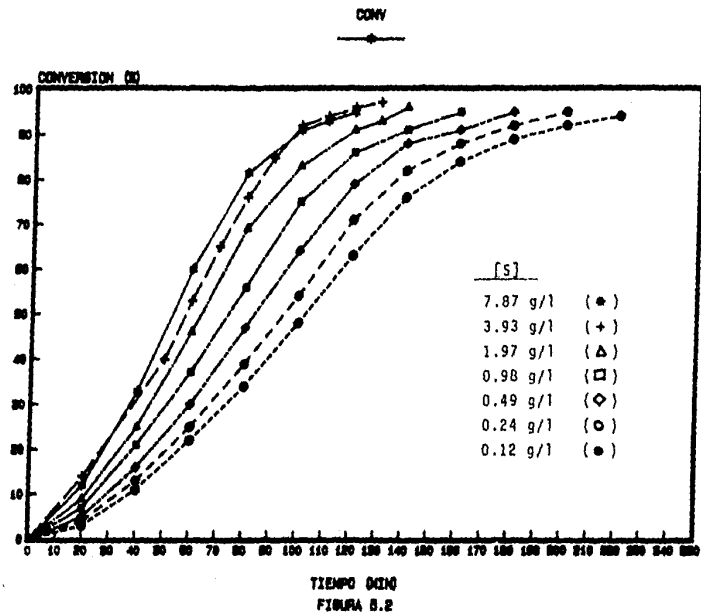


FIGURA B.1

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE EMULSIFICADOR  
LAURIL SULFATO DE SODIO



EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE EMULSIFICADOR  
MIRISTATO DE SODIO

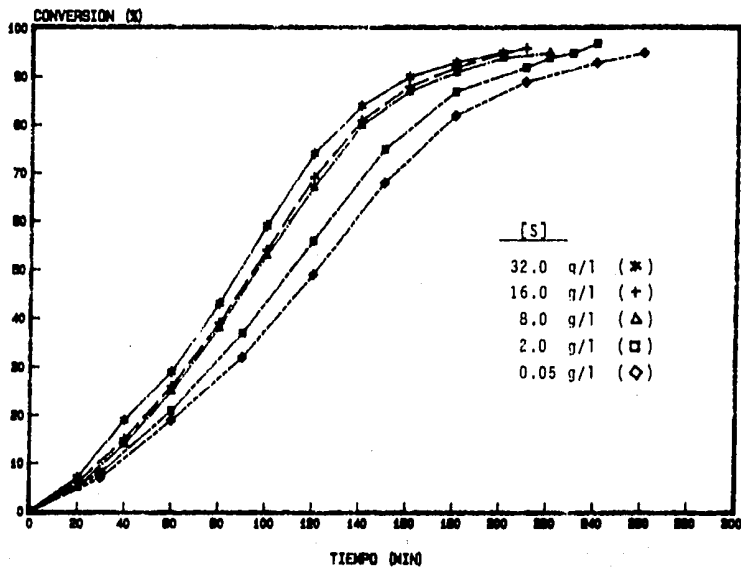


FIGURA 5.3

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE EMULSIFICADOR  
PALMITATO DE SODIO

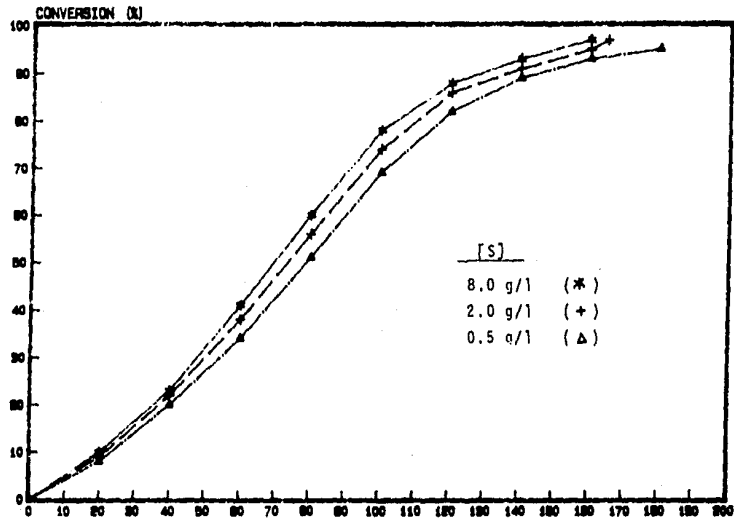


FIGURA 8.4

TABLA 5.1

Número de partículas por litro de agua a diferentes concentraciones de Lauril sulfato de sodio (LSS) y grados de conversión.

LSS g/l	CONVERSION g PVC/l	$N \times 10^{-17}$
0.123	38	1.1
0.123	113	1.2
0.246	111	2.4
0.492	118	6.4
0.984	50	11.0
0.984	119	18.0
0.984	260	17.0
1.970	124	47.0
3.930	290	72.0
3.930	520	100.0
3.930	655	62.0

TABLA 5.2

Número de partículas por litro de agua a diferentes concentraciones de Miristato de sodio (MS) y grados de conversión

MS g/l	CONVERSION g PVC/l	$N \times 10^{-16}$
0.050	177	1.6
2.0	120	4.8
2.0	265	4.3
2.0	431	3.7
8.0	118	15.0
8.0	204	10.0
8.0	311	12.0
8.0	495	9.9
8.0	575	10.0
16.0	115	16.0
16.0	460	18.0
32.0	370	39.0

Observando las tablas anteriores se concluye que el número de partículas es independiente de la conversión en el rango cubierto y su dependencia de la concentración de emulsificador.

En la tabla 5.3 se muestra que el número de partículas es independiente de la concentración de iniciador:

TABLA 5.3

Número de partículas por litro de agua a diferentes concentraciones de persulfato de potasio (PSP)  
Concentración de emulsificador = 2 g/l

PSP g/l	$N \times 10^{-16}$
0.8	4.7
1.6	4.3
3.2	3.0
6.4	4.3

Como se observa únicamente se cuenta con una relación puramente experimental entre la concentración de emulsificador y el número de partículas. Además de acuerdo a las mediciones experimentales el número de partículas alcanza un valor constante aproximadamente después del 10 % de conversión. Por consiguiente, en el desarrollo del simulador se considerarán estos dos parámetros constantes, alimentándose como datos.

### 5.3.2 Volumen de las partículas de polímero

Para el cloruro de vinilo la fase monomérica desaparece aproximadamente al 70 % de conversión. Conforme el

número de partículas alcanza un valor constante, el único parámetro que cambia para conversiones menores del 70 % es el volumen de las partículas de polímero,  $V_p$ . Por esta razón para el cálculo de  $V_p$  se utilizarán:

Para  $x \leq x_c$

$$V_p = \frac{x V (1 - x_c)}{x_c V_e} + \frac{x V d_m}{V_e d_p}$$

Para  $x > x_c$

$$V_p = \frac{V (1 - x)}{V_e} + \frac{x V d_m}{V_e d_p}$$

donde:  $x$  = Conversión

$x_c$  = Conversión a la que desaparece la fase monomérica

$V$  = Volumen inicial de monómero

$V_e$  = Volumen total de la emulsión

$d_m$  = Densidad de monómero

$d_p$  = Densidad de polímero

La concentración de monómero en la fase polimérica,  $[M]_p$ , no cambia para conversiones menores a 70 % y se calcula de la manera siguiente:

Para  $0 < x \leq x_c$

$$[M]_p = \frac{(1 - x_c) d_m}{(1 - x_c + x_c \frac{d_m}{d_p}) \bar{M}}$$

Para  $x_c < x \leq 1$

$$[M]_p = \frac{(1 - x) d_m}{(1 - x - x \frac{d_m}{d_p}) \bar{M}}$$



### 5.3.3 Número promedio de radicales libres por partícula

La polimerización de cloruro de vinilo corresponde a una cinética del caso I de la teoría de Smith y Ewart, en donde el número promedio de radicales libres por partícula es menor que la unidad, como se mencionó en el capítulo anterior se calcula usando la siguiente ecuación:

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{\alpha}{2} \left(1 + \frac{1}{m}\right)}$$

en donde:

$$\alpha = \frac{2 k_d f [I] V_p}{N_p^2 k_t}$$

$$m = \frac{k_o N_a}{k_t} \left(\frac{V_p}{N_p}\right)^{1/3}$$

$k_d$  = Constante de descomposición de iniciador

$f$  = Factor de eficiencia de iniciador

$[I]$  = Concentración de iniciador

$N_p$  = Número de partículas de polímero

$k_t$  = Constante de terminación

$k_o$  = Constante de difusión

### 5.3.4 Conversión

Para el cálculo de la conversión en función del tiempo es necesario determinar la velocidad de polimerización,  $R_p$ , de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$R_p = k_p \bar{n} [M]_p N_p$$

Por lo tanto, el grado de conversión es calculado por medio de la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dx}{dt} = R_p$$

con las condiciones iniciales siguientes:

$$x = 0 \quad \text{para} \quad t = 0$$

Esa ecuación diferencial se resolverá mediante el método de Runge-Kutta de cuarto orden, para un intervalo de tiempo establecido al inicio del programa.

#### 5.4 PROPIEDADES FISICAS Y CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN

##### 5.4.1 Emulsificadores

A continuación se reportan algunas de las propiedades de los emulsificadores aniónicos más usados en la polimerización de cloruro de vinilo:

TABLA 5.4

EMULSIFICADOR	PESO MOLECULAR	CONCENTRACION MICELAR	AREA SUPERFICIAL
Lauril sulfato de sodio	288	$9 \times 10^{-6}$	61.0
Palmitato de sodio	288	$2 \times 10^{-6}$	25.1
Miristato de sodio	250	$6.5 \times 10^{-6}$	34.1

Como se habia mencionado no existe una relación teórica entre la concentración de emulsificador y el número de partículas de polímero producidas, por lo tanto, a continuación se reportan los resultados de las mediciones efectuadas por Ugelstad para el número de partículas a diferentes concentraciones de emulsificador:

TABLA 5.5

Número de partículas a diferentes concentraciones de Palmitato de sodio	
CONCENTRACION (g/l)	$N_p$
0.50	$8.2 \times 10^{17}$
1.00	$19.0 \times 10^{17}$

TABLA 5.6

Número de partículas a diferentes concentraciones de Lauril--Sulfato de Sodio

<u>CONCENTRACION (g/l)</u>	<u>N<sub>p</sub></u>
0.123	$1.1 \times 10^{17}$
0.246	$2.4 \times 10^{17}$
0.492	$6.4 \times 10^{17}$
0.984	$17.0 \times 10^{17}$
1.970	$47.0 \times 10^{17}$
3.930	$80.0 \times 10^{17}$

TABLA 5.7

Número de partículas a diferentes concentraciones de Miristato de sodio

<u>CONCENTRACION (g/l)</u>	<u>N<sub>p</sub></u>
0.05	$1.6 \times 10^{16}$
2.00	$4.3 \times 10^{16}$
8.00	$10.0 \times 10^{16}$
16.00	$18.0 \times 10^{16}$
32.00	$39.0 \times 10^{16}$

#### 5.4.2 Iniciador

El iniciador usado en este trabajo es el Persulfato de potasio, teniendo un peso molecular de 270.33 y su constante de descomposición tiene un valor de  $10^{-6} \text{ seg}^{-1}$  a  $50^{\circ} \text{ C}$ .

#### 5.4.3 Monómero

El cloruro de vinilo tiene las siguientes propiedades:

Densidad del monómero	= 0.85 Kg/l
Densidad del polímero	= 1.40 Kg/l
Peso molecular	= 62.5
Conversión a la que desaparece la fase monomérica	= 0.70

#### 5.4.4 Constantes de velocidad de reacción

Se usarán los valores reportados por J. Ugelstad en su artículo titulado "A Kinetic Investigation of the Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride" (J. Polymer Sci. Part C No. 27 pp 49-68 1969).

La constante de propagación ha sido reportada como:

$$k_p = 10^4 \frac{1}{\text{mol seg}}$$

La constante de terminación usada es:

$$k_t = 3 \times 10^7 \frac{1}{\text{mol seg}}$$

Finalmente, la constante para la desorción de radicales libres de las partículas de polímero es:

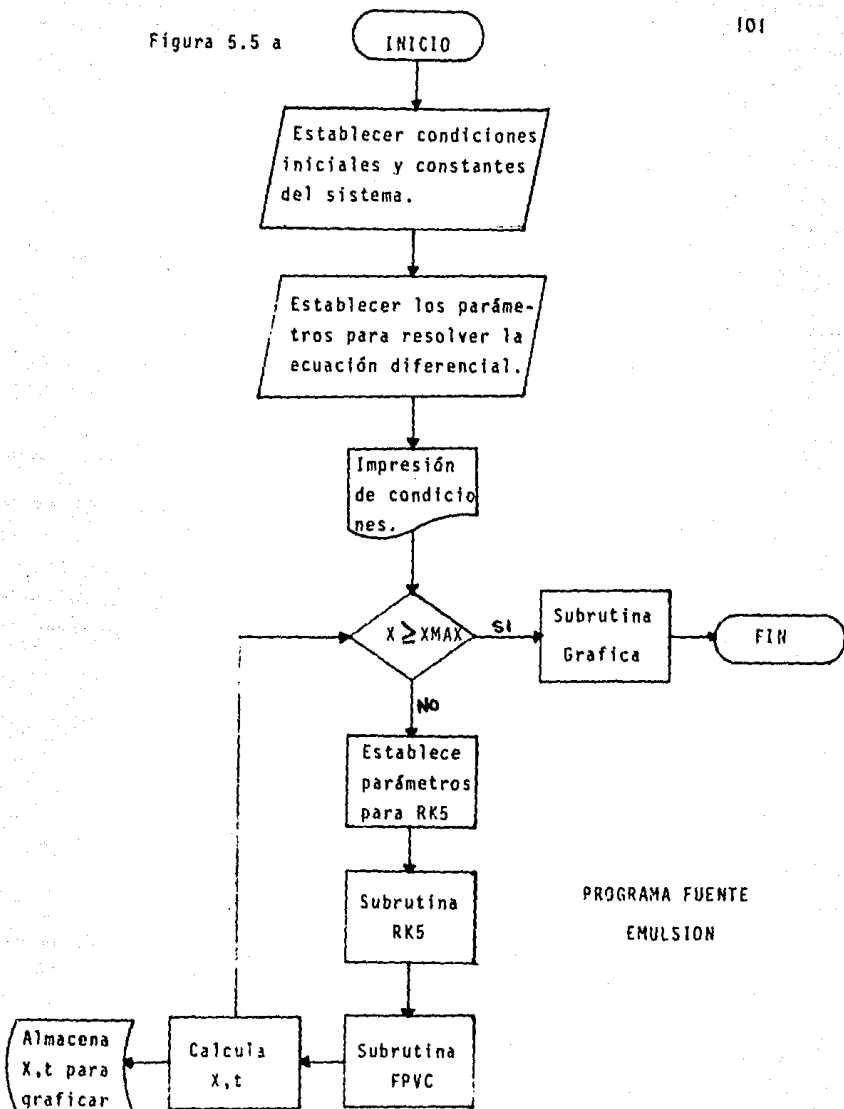
$$k_o = 2.86 \times 10^{-11} \frac{\text{dm}^2}{\text{seg}}$$

#### 5.5 DIAGRAMA DE FLUJO

El diagrama de bloques del simulador para la polimerización en emulsión de cloruro de vinilo se describe en el diagrama de la figura 5.5 y consiste en:

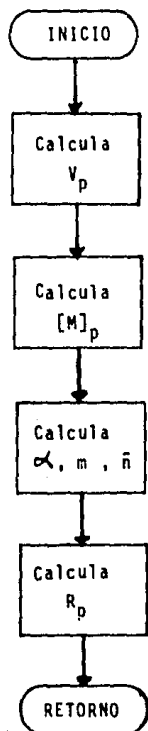
- |                                                                |          |
|----------------------------------------------------------------|----------|
| a) Programa fuente                                             | EMULSION |
| b) Subrutina de cálculo de la Velocidad de polimerización PVVC |          |
| c) Subrutina Runge-Kutta                                       | RK5      |
| d) Subrutina de impresión                                      | GRAFICA  |

Figura 5.5 a



PROGRAMA FUENTE  
EMULSION

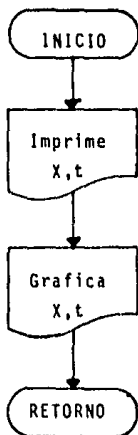
Figura 5.5 b SUBRUTINA FPVC



## 5.5 c SUBROUTINA RK5

La Subrutina RK5 resuelve una ecuación diferencial de primer orden. La evaluación es hecha por medio del método de Runge-Kutta de cuarto orden. El programa lee un valor inicial para la variable independiente, el paso de integración y el límite superior de integración. Esta subrutina ajusta automáticamente el paso de integración durante el cálculo total. Esta subrutina es parte del paquete de programas de la Biblioteca Científica con que cuenta la computadora HP 3000.

## 5.5 d SUBROUTINA GRAFICA



## 5.6 CONDICIONES DE OPERACION

### 5.6.1 Efecto de la concentración de iniciador en la velocidad de polimerización

Este efecto ha sido investigado experimentalmente por Ugelstad utilizando como iniciador el Persulfato de Potasio y como emulsificantes el Lauril Sulfato de Sodio y Miristato de sodio. A continuación se presentan las condiciones de operación utilizadas por Ugelstad y sus resultados experimentales:

Efecto de la concentración de persulfato de potasio a  $50^{\circ}$  C con 0.492 g/l de Lauril Sulfato de sodio.

- (A) 3.2 g/l de  $K_2S_2O_8$
- (B) 1.6 g/l de  $K_2S_2O_8$
- (C) 0.8 g/l de  $K_2S_2O_8$
- (D) 0.4 g/l de  $K_2S_2O_8$

Ver figura 5.6

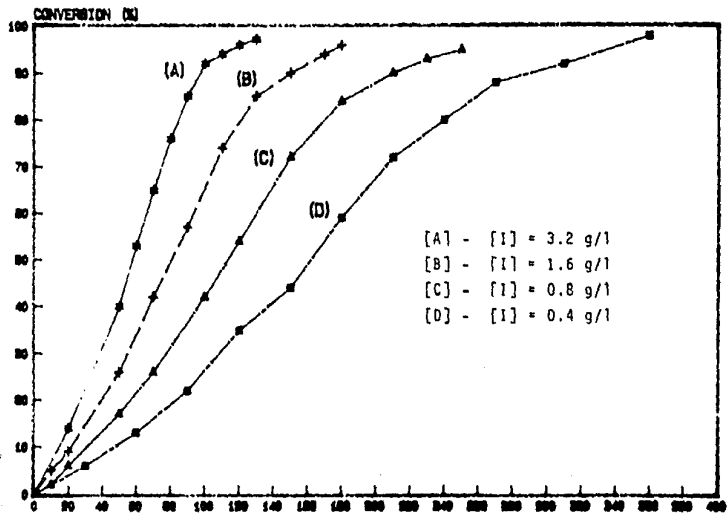
Efecto de la concentración de persulfato de potasio a  $50^{\circ}$  C con 3.93 g/l de Lauril Sulfato de sodio.

- (A) 1.6 g/l de  $K_2S_2O_8$
- (B) 0.8 g/l de  $K_2S_2O_8$
- (C) 0.4 g/l de  $K_2S_2O_8$

Ver figura 5.7

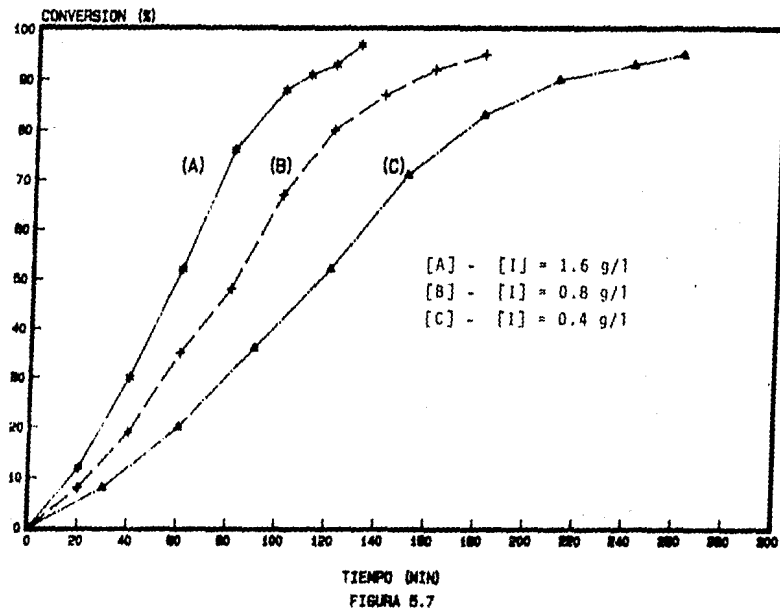


EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR  
PERSULFATO DE POTASIO



TIEMPO (min)  
FIGURA 5.8

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR  
PERSULFATO DE POTASIO



Efecto de la concentración de persulfato de potasio a 50° C con 2 g/l de Miristato de sodio.

(A) 6.4 g/l de  $K_2S_2O_8$

(B) 3.2 g/l de  $K_2S_2O_8$

(C) 1.6 g/l de  $K_2S_2O_8$

(D) 0.8 g/l de  $K_2S_2O_8$

Ver figura 5.8

Cada una de las condiciones reportadas serán alimentadas al simulador con el fin de verificar su respuesta contra los resultados obtenidos experimentalmente.

#### 5.6.2 Efecto de la concentración de emulsificador en la velocidad de polimerización.

Este efecto también fué investigado por Ugelstad en forma experimental. A continuación se reportan sus condiciones de operación y resultados usando Lauril sulfato de sodio, Miristato de sodio y Palimitato de sodio como emulsificantes y persulfato de sodio como iniciador:

Efecto de la concentración de Lauril sulfato de sodio a 50 °C y 1.6 g/l de Persulfato de Potasio

(A) 7.07 g/l de emulsificante

(B) 3.93 g/l " "

(C) 1.97 g/l " "

(D) 0.98 g/l " "

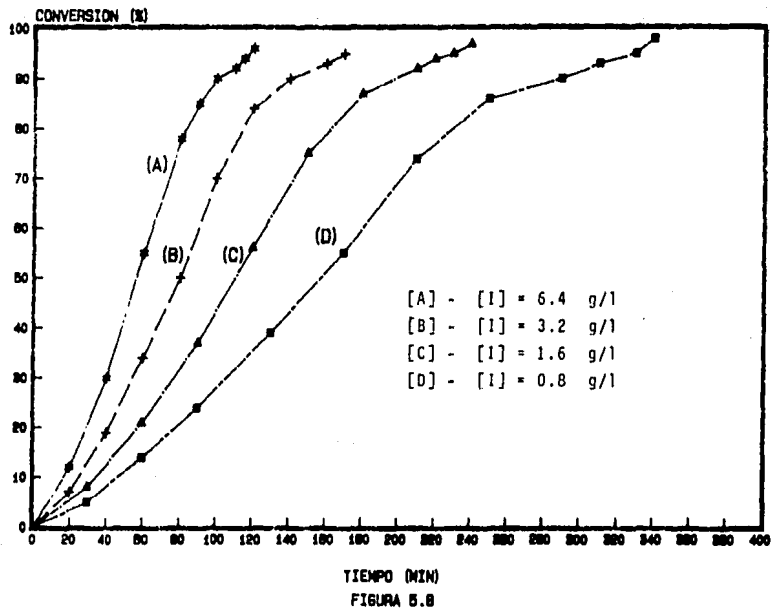
(E) 0.49 g/l " "

(F) 0.25 g/l " "

(G) 0.12 g/l " "

Ver figura 5.2

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR  
PERSULFATO DE POTASIO



Efecto de la concentración de  
Miristato de sodio a 50 °C y  
1.6 g/l de Persulfato de potas  
sio.

- (A) 32 g/l de emulsificante
- (B) 16 g/l " "
- (C) 8 g/l " "
- (D) 2 g/l " "
- (E) 0.05 g/l de emulsificante

Ver figura 5.3

Efecto de la concentración de  
Palmitato de sodio a 50 °C y  
1.6 g/l de Persulfato de potas  
sio.

- (A) 2.0 g/l de emulsificante
- (B) 1.0 g/l " "
- (C) 0.5 g/l " "

Ver figura 5.4

Todas estas condiciones de operación serán alimentadas al simulador con objeto de comprobar sus respuestas con los resultados experimentales.

### 5.6.3 Condiciones generales de operación

Los experimentos realizados por Ugelstad mantuvieron fijos los siguientes parámetros:

Volumen de monómero -----	0.665 l
Volumen de la emulsión ---	1.875 l
Temperatura -----	50 °C

De la misma forma estas condiciones serán mantenidas cons-

tantes en cada una de las corridas efectuadas en el simulador.

#### 5.6.4 Secuencia e identificación de corridas.

##### Efecto de la concentración de Iniciador

<u>Corrida No.</u>	<u>Concentración Iniciador (g/l)</u>	<u>Concentración Emulsificador (g/l)</u>
101	3.2	0.492
102	1.6	0.492
103	0.8	0.492
104	0.4	0.492
201	1.6	3.93
202	0.8	3.93
203	0.4	3.93
301	6.4	2.00
302	3.2	2.00
303	1.6	2.00
304	0.8	2.00

##### Efecto de la concentración de Emulsificador

<u>Corrida No.</u>	<u>Concentración (g/l) Iniciador</u>	<u>Concentración (g/l) Emulsificador</u>
111	1.6	7.87
112	1.6	3.93
113	1.6	1.97
114	1.6	0.984
115	1.6	0.492
116	1.6	0.246
117	1.6	0.123
121	1.6	32.00
122	1.6	16.00
123	1.6	8.00

Efecto de la concentración de Emulsificador (cont.)

<u>Corrida No.</u>	<u>Concentración (g/l)</u> <u>Iniciador</u>	<u>Concentración (g/l)</u> <u>Emulsificador</u>
124	1.6	2.00
125	1.6	0.05
131	1.6	2.00
132	1.6	1.00
133	1.6	0.50

## 5.7 RESULTADOS

### 5.7.1 Efecto de la concentración de iniciador

En las figuras 5.9, 5.10 y 5.11 se presentan los resultados de la simulación para reproducir el efecto de la concentración de iniciador en la velocidad de polimerización en emulsión de cloruro de vinilo, como puede observarse a medida que la concentración de iniciador aumenta la velocidad de polimerización aumenta también, este comportamiento es observado en los resultados experimentales en forma similar (Ver figuras 5.6, 5.7 y 5.8).

Además se efectuó un análisis comparativo entre los resultados de la simulación y los obtenidos experimentalmente por Ugelstad, tomándose las condiciones extremas de cada una de las corridas, es decir, aquellas con mayor y menor concentración de iniciador, identificándose los siguientes puntos:

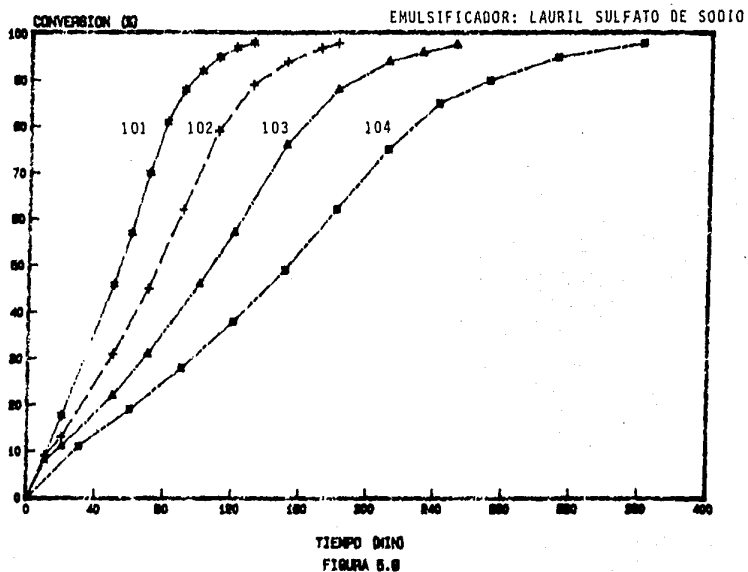
- a) Se reproduce perfectamente la forma y pendiente de la curva de polimerización experimental.
- b) Los valores calculados para la conversión resultan ligeramente superiores a los experimentales. Las causas de esta desviación son:
  - Se consideró un factor de eficiencia del iniciador igual al 100 %, lo que en la realidad resulta erróneo ya que los radicales libres generados por el iniciador no son completamente aprovechados para producir partículas de polímero, sino que su eficiencia se ve disminuida por reacciones con otros componentes del sistema de polimerización. Es importante señalar que aunque en la simulación del efecto del iniciador se mantiene constante la concentración de emulsificante, algunos parámetros relacionados con este componente afectan los resultados obtenidos, como el número de partículas,  $N_p$ , cuyo cálculo proviene de evaluaciones empíricas que agregan un cierto error a las simula---



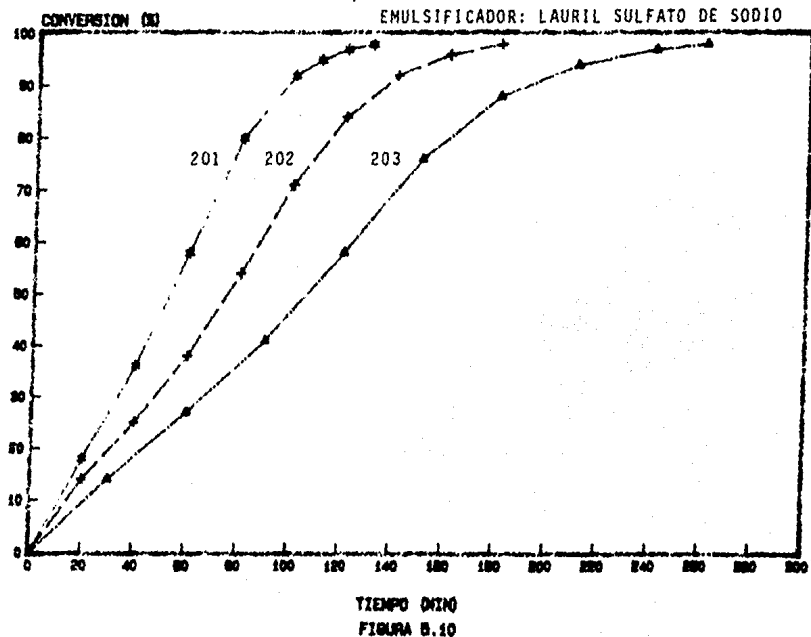
ciones efectuadas, ya que como se había mencionado con anterioridad, se desconoce la relación teórica que existe entre la concentración de emulsificador y ese parámetro.

En las figuras 5.12, 5.13 y 5.14 se presentan los resultados comparativos entre las simulaciones y los resultados experimentales.

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR  
RESULTADOS DE LA SIMULACION



EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR  
RESULTADOS DE LA SIMULACION



# EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR

## RESULTADOS DE LA SIMULACION

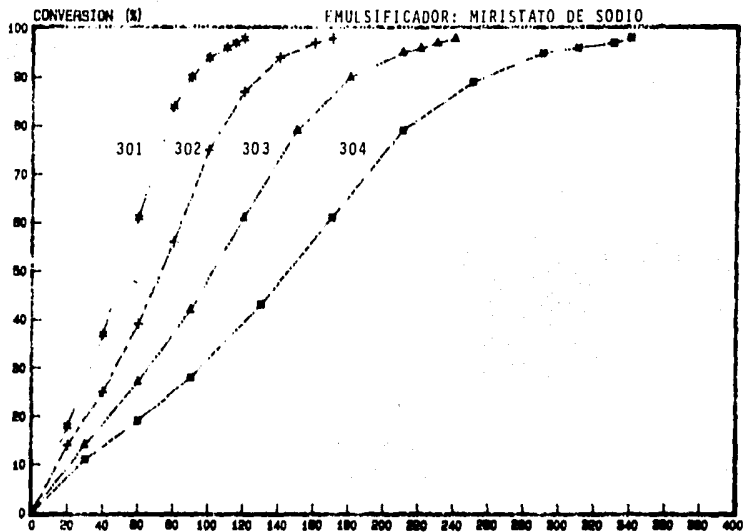
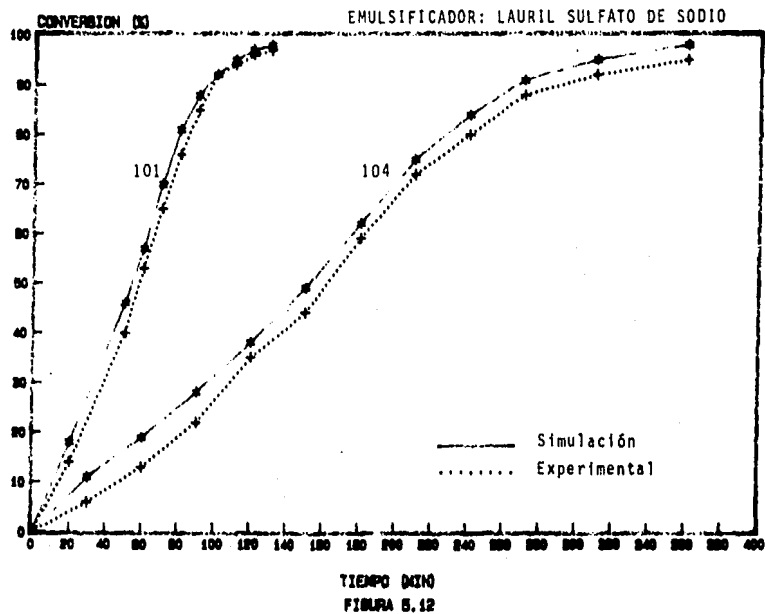
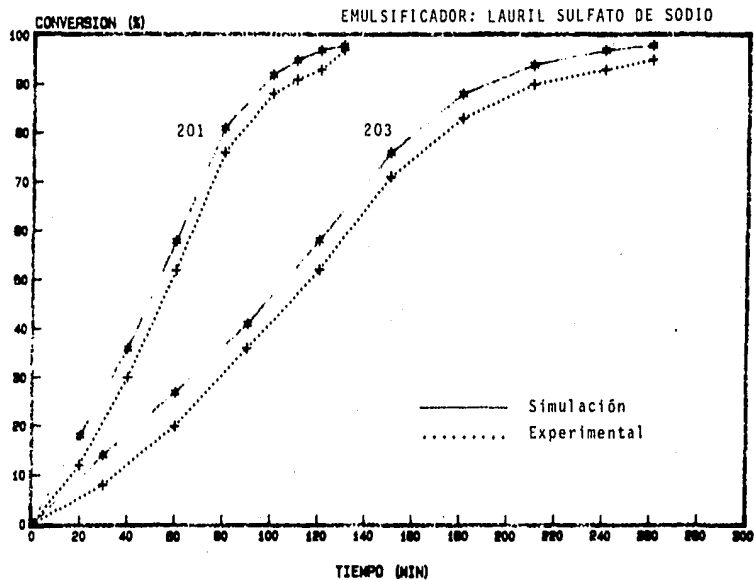


FIGURA 5.11

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR  
RESULTADOS COMPARATIVOS

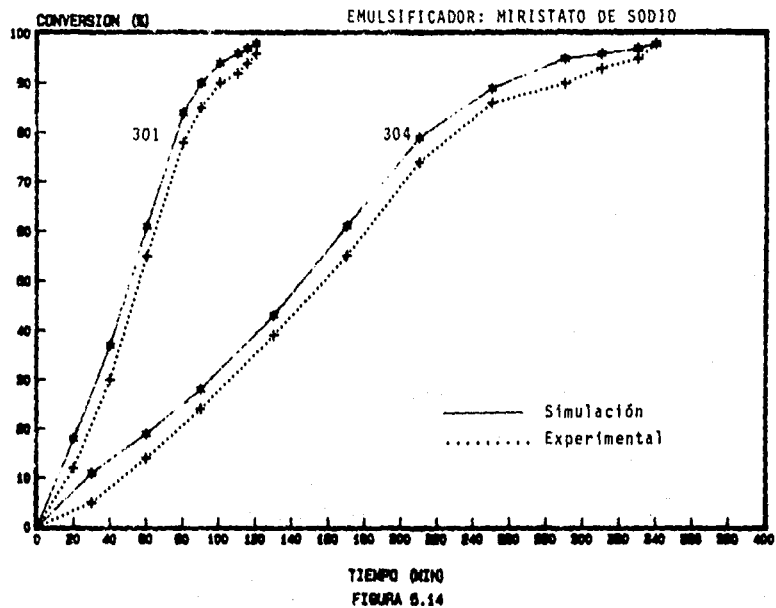


EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR  
RESULTADOS COMPARATIVOS



TIEMPO (MIN)  
FIGURA 5.13

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR  
RESULTADOS COMPARATIVOS



### 5.7.2 Efecto de la concentración de emulsificador

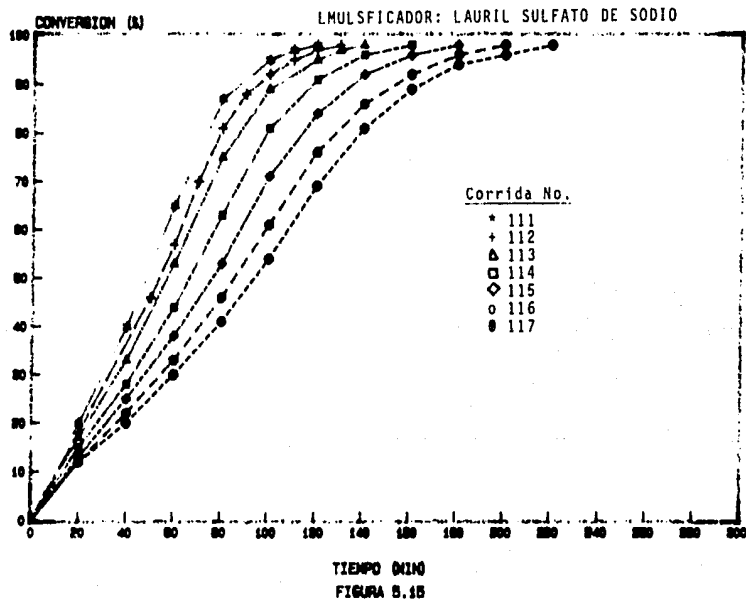
En las figuras 5.15, 5.16 y 5.17 se muestran los resultados de la simulación para reproducir el efecto de la concentración de emulsificador en la velocidad de polimerización. Observándose que a medida que la concentración de emulsificador aumenta también la velocidad de polimerización se incrementa, aunque no en la misma proporción que en el caso del efecto de la concentración de iniciador, el comportamiento mencionado también se presenta en los resultados experimentales (Ver figuras 5.2, 5.3 y 5.4).

También se realizó un análisis comparativo de los resultados experimentales y los obtenidos durante la simulación, tomando la misma base que en el análisis del efecto del iniciador. Los resultados se muestran en las figuras 5.18, 5.19 y 5.20, observándose lo siguiente:

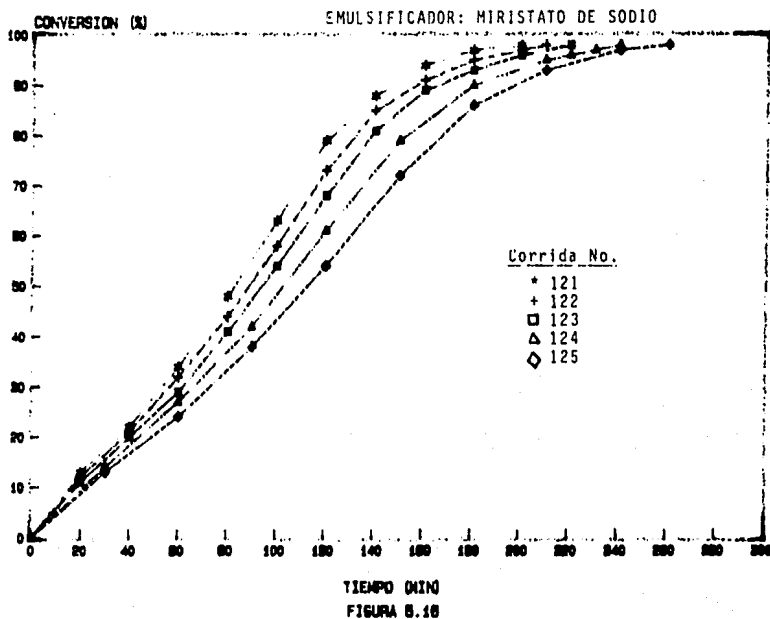
- a) Se reproduce perfectamente la forma y pendiente de la curva de polimerización experimental.
- b) Nuevamente los valores calculados para la conversión resultan ligeramente superiores a los experimentales. Las causas de las diferencias encontradas en las corridas del efecto del iniciador aplican también para justificar las desviaciones ocurridas en el estudio comparativo del efecto del emulsificante. Aunque es importante señalar que esta diferencia se hace mayor en conversiones por abajo del 15 % y esto es debido a la consideración de que el número de partículas es constante a lo largo de toda la reacción de polimerización, lo cual no es correcto, ya que al inicio de la polimerización su valor es inferior al alimentado en la simulación, debido a que justo antes de que se inicie la reacción, no existen partículas de polímero y solo tenemos un número determinado de micelas, las cuales al arrancar la polimerización se convertirán en partículas de polímero pero no alcanzarán el número considerado en la simulación, dicho número de partículas se alcanza después del 20 % de conversión cuando la nucleación de las micelas ha terminado.



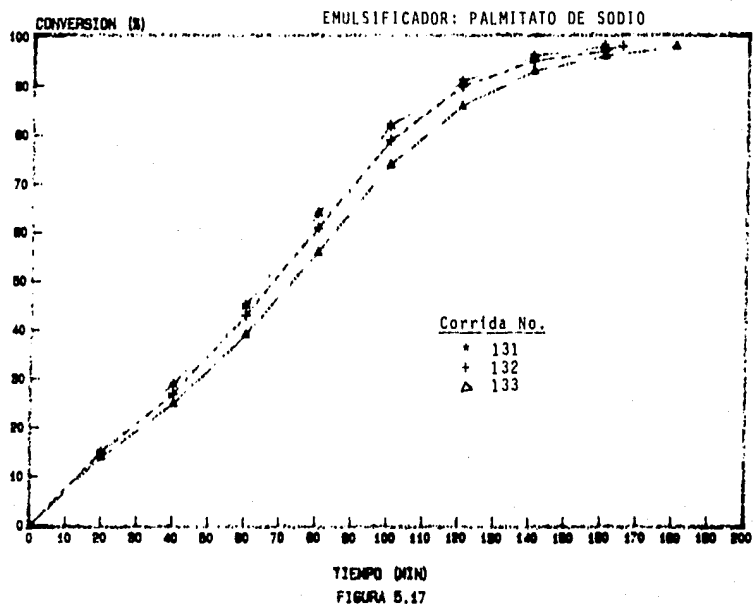
EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE EMULSIFICADOR  
RESULTADOS DE LA SIMULACION



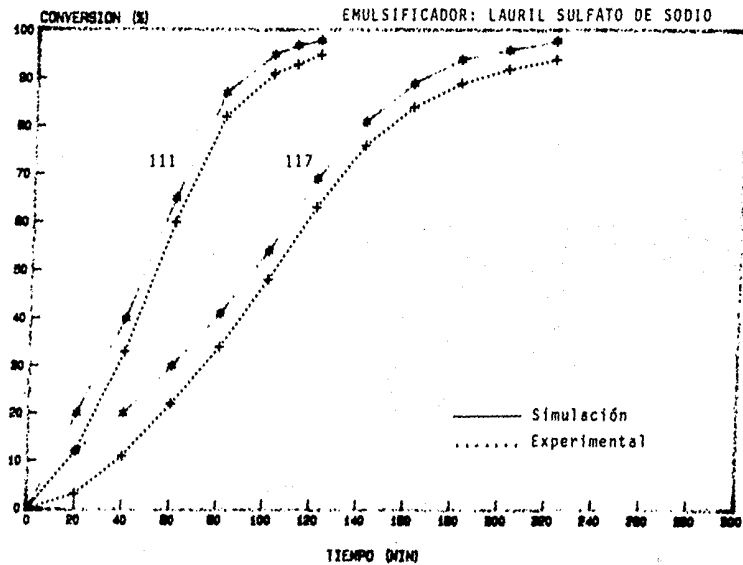
EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE EMULSIFICADOR  
RESULTADOS DE LA SIMULACION



EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE EMULSIFICADOR  
RESULTADOS DE LA SIMULACION



EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE EMULSIFICADOR  
RESULTADOS COMPARATIVOS



TIEMPO (MIN)  
FIGURA 5.18

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE EMULSIFICADOR  
RESULTADOS COMPARATIVOS

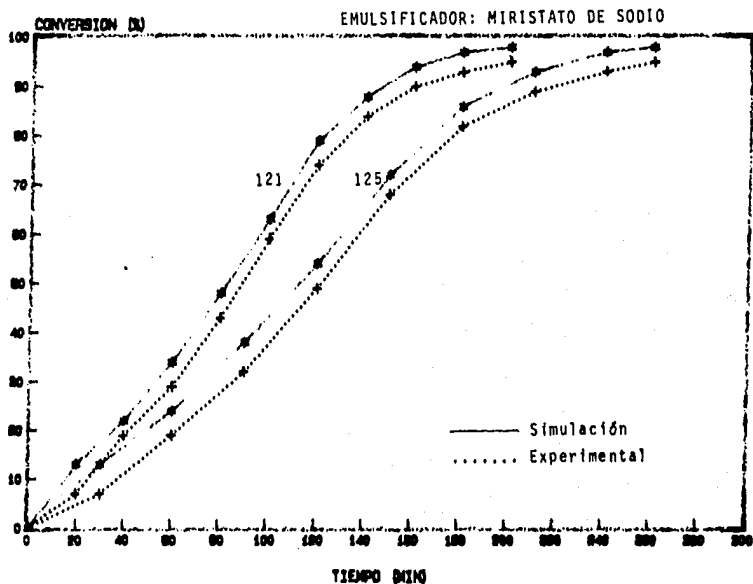
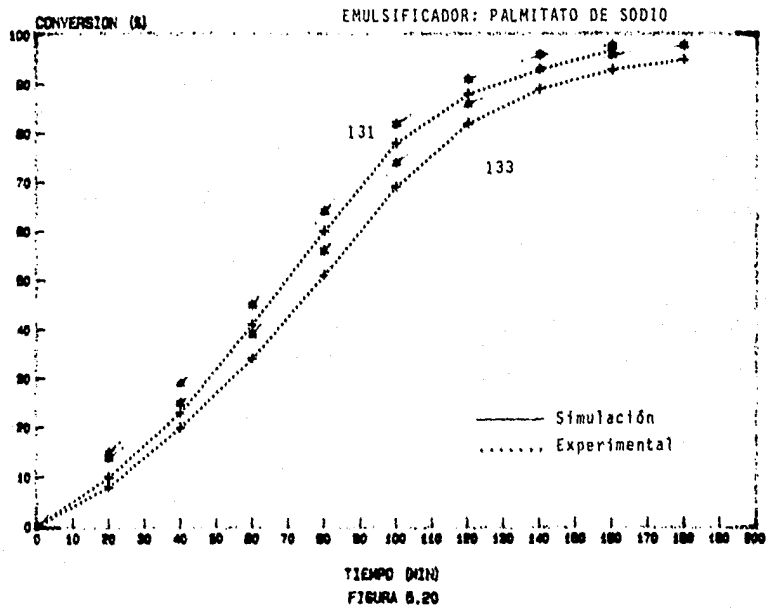


FIGURA 5.10

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE EMULSIFICADOR  
RESULTADOS COMPARATIVOS



## CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

## 6.1 CONCLUSIONES

- La contribución más importante de este trabajo ha sido la simulación en computadora del comportamiento cinético de la polimerización en emulsión intermitente del cloruro de vinilo. La precisión obtenida entre los valores calculados por el simulador y los resultados experimentales es del 90 % aproximadamente.
- Las causas que producen la desviación entre los resultados del simulador y los experimentales son:
  - 1.- La consideración de un 100 % de eficiencia de generación de radicales libres a partir del iniciador.
  - 2.- La suposición de un número de partículas de polímero constante durante el curso total de la reacción de polimerización, el efecto de esta consideración se observa más claramente en los resultados obtenidos del estudio comparativo de la concentración de emulsificador y sobretodo a conversiones por abajo del 15 %.
- Se demuestra la funcionalidad la validez del simulador desarrollado para el cálculo de la curva de conversión contra tiempo durante la polimerización del cloruro de vinilo mediante el uso del modelo cinético propuesto por J. Ugelstad. Pudiéndose además adaptar el simulador a la polimerización de otros monómeros

con propiedades similares al cloruro de vinilo en lo referente a su solubilidad parcial en agua y su alta velocidad de desorción de radicales libres, como por ejemplo el acetato de vinilo.

## 6.2 RECOMENDACIONES

- El simulador desarrollado en este trabajo calcula la curva de conversión contra tiempo para la polimerización de cloruro de vinilo, a partir de esta información y con el fin de proporcionarle mayor funcionalidad al simulador se deberán desarrollar las subrutinas necesarias para predecir la Distribución de Pesos moleculares y la Distribución de Tamaños de partícula, parámetros de calidad muy importantes que determinan la aplicación industrial del producto.
- Diversificar el alcance del simulador hacia la aplicación en la polimerización en emul---sión de otros monómeros.
- Incrementar la funcionalidad del simulador abarcando procesos continuos o semicontinuos, sin limitarlo a su aplicación únicamente en procesos intermitentes.



BIBLIOGRAFIA

- 1.- Emulsion Polymerization  
Irja Piirma  
Academic Press, 1982
- 2.- Emulsion Polymerization. Theory and Practice  
D. C. Blackley  
Wiley, 1983
- 3.- Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization  
A.C.S. 165  
Bassett and Hamielec  
Washington, D.C. , 1983
- 4.- Polymer Reaction Engineering  
Courses Notes, Part 1  
McMaster University, 1976
- 5.- The Modeling and Simulation of Emulsion Polymerization  
Reactors  
Kyung Wan Min  
University Microfilms International, 1976
- 6.- Cinética de Polimerización  
Curso Intensivo  
Dr. A. Hamielec  
Proyecto Multinacional de Química en México, O.E.A.  
Facultad de Química, División de Estudios Superiores  
U.N.A.M.
- 7.- Process Modeling, Simulation and Control for Chemical  
Engineers  
W. L. Luyben  
McGraw Hill, 1973
- 8.- Kinetics and Mechanism of Vinyl Chloride Polymerization  
J. Ugelstad, P. C. Mork and F. K. Hansen  
Pure & Applied Chem., Vol. 33, pp 323-363 (1981)
- 9.- Kinetics of Vinyl Chloride and Vinyl Acetate Emulsion  
Polymerization  
N. Friis and A. E. Hamielec  
Journal of Applied Polymer Sci., Vol. 19, pp 97-113 (1973)

10.- A kinetics Investigation of the Emulsion Polymerization  
of Vinyl Chloride

J. Ugelstad, P. C. Mork, P. Dahl and P. Rangnes

Journal of Polymer Science No. 27, pp 49-68 (1969)