

66  
29'



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**POLIMERIZACION EN EMULSION  
INVERSA**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A :**  
**JORGE ITZAL MARTINEZ HERRERA**

**FALLA DE CREDITO**

1990



## **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:

	PAGINA
I.- RESUMEN Y OBJETIVO	1
II.- INTRODUCCION	3
II.1.- GENERALIDADES	3
II.2.- VENTAJAS DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION INVERSA	5
II.3.- MONOMEROS SOLUBLES EN AGUA	7
II.4.- ANTECEDENTES DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION INVERSA	7
II.5.- SISTEMA UTILIZADO PARA EL ESTUDIO DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION INVERSA	11
II.6.- ACRILAMIDA	11
III.-DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
III.1.- EQUIPO	19
III.2.- FASE CONTINUA	19
III.3.- INICIADOR	21
III.4.- RANGO DE CONDICIONES Y CONCENTRACIONES PARA EL DESARROLLO EXPERIMENTAL	21
III.5.- ELECCION DEL SISTEMA DE EMULSIFICANTES	23
III.6.- ELECCION DE CONDICIONES Y CONCENTRACIONES DE REACCION	37
III.7.- ELECCION DE REACCIONES PARA EL ESTUDIO CINETICO	41
III.8.- DESCRIPCION DE LA TECNICA DE REACCION	45
III.9.- DETERMINACION DE LA CONVERSION	46
III.10.- DETERMINACION DEL TAMAÑO DE LAS PARTICULAS	51

III.11.- DETERMINACION DEL NUMERO DE PARTICULAS	52
III.12.- DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES	56
IV.- MODELADO MATEMATICO	58
IV.A.- POLIMERIZACION EN SOLUCION	59
IV.A.1.- EFECTO DE LA RELACION VOLUMETRICA FO/FA	60
IV.A.2.- EFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR	60
IV.A.3.- EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCION	62
IV.A.4.- PESO MOLECULAR	63
IV.B.- POLIMERIZACION EN EMULSION	64
IV.B.1.- EFECTO DE LA RELACION VOLUMETRICA FO/FA	68
IV.B.2.- EFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR	69
IV.B.3.- EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCION	71
IV.B.4.- PESO MOLECULAR	73
V.- RESULTADOS Y DISCUSION	74
V.1.- RESULTADOS EXPERIMENTALES	74
V.A.- POLIMERIZACION EN SOLUCION	100
V.A.1.- EFECTO DE LA RELACION VOLUMETRICA FO/FA	101
V.A.2.- EFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR	105

V.A.3.-	EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCION	108
V.B.-	POLIMERIZACION EN EMULSION	112
V.B.1.-	EFFECTO DE LA RELACION VOLUMETRICA FO/FA	116
V.B.2.-	EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR	121
V.B.3.-	EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCION	126
VI.-	CONCLUSIONES	140
VII.-	BIBLIOGRAFIA	145
APENDICE A		150
	NOMENCLATURA Y UNIDADES	150
APENDICE B		156
	VALORES DE DENSIDADES	156
	PROPIEDADES FISICAS	156
APENDICE C		157
	PROGRAMA ITERATIVO PARA EL MODELO DE POLIMERIZACION EN EMULSION	157

## POLIMERIZACION EN EMULSION INVERSA

## I.-RESUMEN Y OBJETIVO:

En el desarrollo de esta investigación se pretende encontrar las condiciones de proceso para la polimerización en emulsión inversa de la acrilamida; realizar un estudio cinético del proceso, analizando el efecto producido por: a) la relación de la fase orgánica/fase acuosa, b) el efecto de la concentración de iniciador y c) el efecto de la temperatura de reacción; con el fin de sugerir un mecanismo que permita modelar y simular dicho proceso.

Este proceso de polimerización permite obtener las ventajas de la polimerización en emulsión convencional para los monómeros solubles en agua. En la polimerización en emulsión inversa se produce una emulsión de una solución acuosa del monómero, en una fase orgánica en la que el monómero es insoluble (emulsión w/o) para después llevar a cabo la polimerización.

En los resultados de este trabajo, se puede observar que el mecanismo de la polimerización en emulsión inversa parece ser el inverso correspondiente al mecanismo de polimerización en emulsión convencional que se presenta en el caso 1 de Smith-Ewart. Los tiempos de reacción para

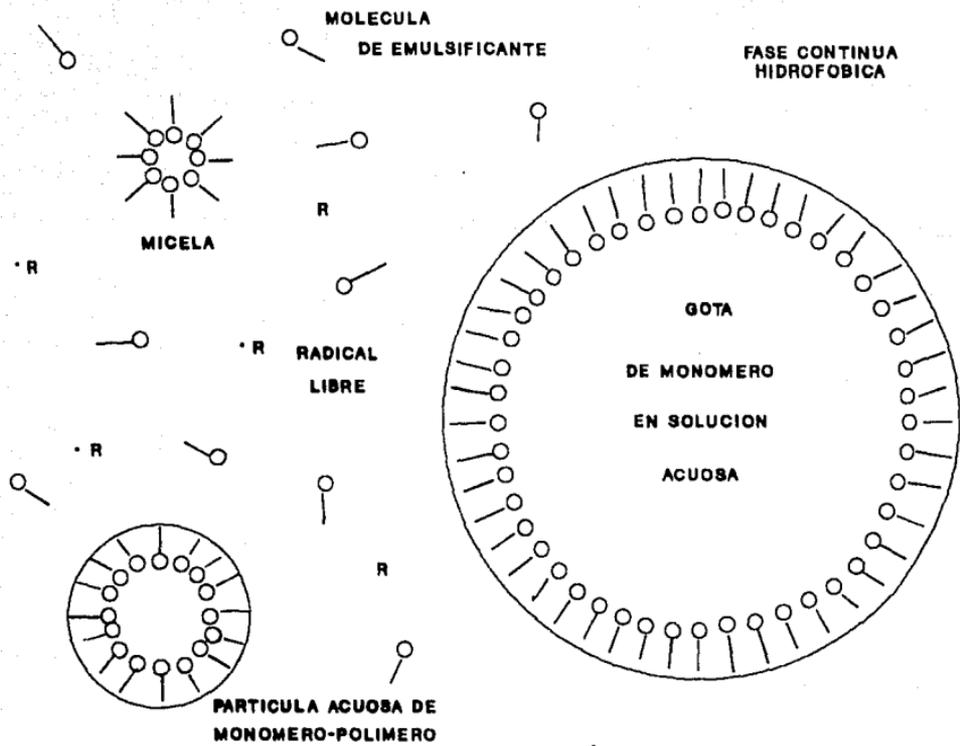
alcanzar una alta conversión en la polimerización en emulsión inversa de acrilamida fueron aproximadamente de 50 minutos, obteniéndose pesos moleculares del orden de  $3 \times 10^6$ .

El modelo propuesto para la polimerización en emulsión ajusta bien los resultados experimentales. Se encontró que la velocidad de reacción tiene una dependencia de primer orden con respecto a la concentración de iniciador, y que se cumplen los efectos esperados sobre la velocidad de reacción, producidos por la variación de la relación de fase orgánica/fase acuosa y por la variación de la temperatura de reacción.

## II.-INTRODUCCION:

### II.1.-Generalidades:

En la polimerización en emulsión inversa, un monómero hidrofílico, frecuentemente en solución acuosa, es emulsificado en una fase orgánica continua en la cual es insoluble el monómero, utilizando un emulsificante para agua en aceite (w/o). La polimerización se puede llevar a cabo utilizando un iniciador soluble en la fase orgánica o un iniciador soluble en la fase acuosa. El producto es un látex viscoso formado por partículas submicroscópicas de polímero hidrofílico suspendidas coloidalmente en la fase orgánica continua. Este proceso es aplicable a una gran variedad de monómeros hidrofílicos y medios orgánicos. El proceso fue primeramente descrito por Vanderhoff<sup>1</sup> en 1962, quien polimerizó una solución acuosa de p-vinilbencen sulfonato de sodio en xileno emulsificado con monoestearato de sorbitán (Span 60) con iniciadores solubles en la fase acuosa y en la orgánica. La Figura 1 muestra una representación esquemática de este sistema, la parte hidrofílica del emulsificante se orienta hacia la fase dispersa hidrofílica, mientras que la parte hidrofóbica del emulsificante se orienta hacia la fase continua hidrofóbica. La iniciación de la polimerización se lleva a cabo por un mecanismo análogo al sistema convencional de polimerización en emulsión, partículas submicroscópicas de polímero hidrofílico hinchadas de agua son generadas en la fase orgánica continua.



**FIGURA 1.-Representación esquemática de la polimerización en emulsión inversa**

## II.2.-Ventajas de la polimerización en emulsión inversa:

Los propósitos principales de la polimerización en emulsión inversa son:

- Proporcionar los beneficios de la polimerización en emulsión a los monómeros solubles en agua.

- Producir polímeros solubles en agua en una forma conveniente para su uso práctico.

- Así como conferir una nueva gama de aplicaciones para estos polímeros.

La cinética de la polimerización en emulsión difiere de las polimerizaciones en masa, solución y suspensión, las cuales muestran una relación inversa entre la velocidad de polimerización  $R_p$  y el grado de polimerización promedio en número  $X_n$ ,

$$R_p = k_p (R_i/kt)^{1/2} [M] \quad (1)$$

$$X_n = k_p [1/(R_i kt)]^{1/2} [M] \quad (2)$$

de esta forma, para las polimerizaciones en masa, solución y suspensión, un aumento en  $R_i$  produce simultáneamente un aumento de  $R_p$  y un decremento de  $X_n$ . Contrastantemente, para la polimerización en emulsión tanto  $R_p$  como  $X_n$  son proporcionales al número de partículas totales  $N_t$ ,

$$R_p = \bar{n} k_p [M] N_c \quad (3)$$

$$X_n = 2 \bar{n} k_p [M] N_c / R_i \quad (4)$$

Así, un incremento en  $N_c$  produce simultáneamente un incremento de  $R_p$  y de  $X_n$ , por lo que la polimerización en emulsión es un proceso de polimerización en el que se obtienen polímeros de alto peso molecular con elevadas velocidades de reacción.

En el proceso de polimerización en emulsión se facilita el transporte de calor del sitio de reacción al medio enfriante, ya que cada partícula de la emulsión se comporta como un reactor independiente rodeado por la fase continua la cual retira fácilmente el calor generado en la reacción, dado que en esta fase no existe un incremento en la viscosidad como ocurre en la polimerización en solución o en masa.

Estas ventajas son importantes en la polimerización en emulsión inversa ya que los polímeros así obtenidos son utilizados como floculantes en la industria minera y tratamiento de aguas; como espesantes; para la retención de fibras de celulosa en la fabricación de papel; para la extracción de petróleo, para la flotación de espumas; etc., aplicaciones que generalmente requieren de polímeros lineales de alto peso molecular, tales como los obtenidos en

la polimerización en emulsión inversa.

Los látex con grandes concentraciones de polímero obtenidos con este proceso son fluidos con viscosidades independientes del peso molecular. Estos látex pueden ser invertidos ajustando su estabilidad y añadiendo agua, de manera que las partículas hinchadas con agua se disuelven fácilmente en el agua añadida. Esto contrasta con la dificultad de disolver polvo seco de estos polímeros en agua, ya que su disolución es lenta debido a la formación de una capa de gel que impide la penetración del agua al centro del polvo aún seco.

#### II.3.-Monómeros solubles en agua:

En principio, todos los monómeros solubles en agua pueden ser polimerizados mediante el proceso de polimerización en emulsión inversa utilizando la fase orgánica adecuada, además sus polímeros deben ser también solubles en agua. En la tabla 1 se encuentra una lista de los monómeros solubles en agua más comunes.

#### II.4.-Antecedentes de la polimerización en emulsión inversa:

En el primer estudio de polimerización en emulsión inversa<sup>1</sup> se polimerizó una solución acuosa de p-bencen sulfonato de sodio al 20% emulsificada en una relación

TABLA 1: PRINCIPALES MONOMEROS SOLUBLES EN AGUA

Acrilamida  
 p-Vinilbencen sulfonato de sodio  
 Vinilbencilsulfonato de sodio  
 Acrilato de 2-sulfoetilo  
 Acido acrilico  
 Cloruro de vinilbenciltrimetilamonio  
 Hidrocloruro de 2-aminoetilmetacrilato  
 Acido metacrilico  
 Acido vinilsulfónico  
 Acido estirensulfónico  
 Oxido de etileno  
 Alcohol vinilico  
 N-vinilporrolidinona  
 2-metacrililoiloxietensulfonato  
 2 sulfoetilmetacrilato  
 3 metilacrililoiloxi-2-2hidroxipropensulfonato  
 2 acrilamido-2-metilpropensulfonato  
 Sales de ácido vinilfosfónico  
 Acido maléico  
 Sales de ácido 4-vinilbenzoico  
 Sales de ácido 3-viniloxipropen-1-sulfónico  
 Sales de 4-vinilfenol  
 Sales de ácido N-vinilsuccinimídico  
 Cloruro de dialildimetilamonio  
 Cloruro de dialildietilamonio  
 Dietilaminoetilmetacrilato  
 Dimetilaminoetilmetacrilato  
 Cloruro y Sulfato de  
     metacrililoiloxietiltrimetilamonio  
 Cloruro de (metacrilamido)propiltrimetilamonio  
 Acrilamidas N-sustituidas  
 Vinilpiridinas

volumétrica de 30:70 en o-xileno utilizando Span 60 (monoestearato de sorbitán) como emulsificante, peróxido de benzoilo y persulfato de potasio como iniciadores, en un rango de temperaturas de 40-70 °C. Un estudio posterior de este proceso<sup>2</sup> utilizó acrilamida como monómero, tolueno como fase continua, Sentamid-5 (amida de ácido esteárico polioxietilado) como emulsificante y persulfato de potasio como iniciador. El conocimiento del mecanismo de la polimerización en emulsión es aún bastante pobre, aunque muchos trabajos se han realizado en este campo a partir de los trabajos pioneros de Vanderhoff<sup>1</sup> en 1962 y de Kurenkov<sup>2</sup> en 1978. Muchos de los trabajos publicados más recientemente en este campo se refieren a la polimerización de la acrilamida. Dimonie<sup>3</sup> investigó la polimerización de acrilamida iniciada con persulfato en presencia de una baja concentración de emulsificante (ácido esteárico etoxilado con 8 moles de óxido de etileno. Trubitsyna<sup>4</sup> estudió las características cinéticas de la polimerización en emulsión de la acrilamida en presencia de persulfato de potasio a bajas temperaturas (10-20 °C).

En el caso de la polimerización en emulsión inversa iniciada con iniciadores solubles en la fase orgánica McKechnie<sup>5</sup> examinó la selección de un sistema de emulsificantes apropiado para obtener una emulsión estable antes y durante la reacción utilizando mezclas de Span 80 y Tween 80 y un amplio rango de concentraciones de peróxido de

benzoilo. Graillat<sup>6</sup> selecciona un sistema de emulsificantes Montane 83 (sesquioleato de sorbitán) y Montanox 85 (trioleato de sorbitán con polioxietileno) en un cierto rango de concentraciones, para proveer una buena estabilidad de la emulsión antes y durante la polimerización utilizando derivados de azo compuestos como iniciadores solubles en la fase orgánica. Más recientemente Baade y Reichert<sup>7,8,9</sup> describieron la cinética de la polimerización de acrilamida utilizando diferentes emulsificantes no iónicos en dos fases orgánicas (mezcla isoparafínica y tolueno) con iniciadores solubles en la fase orgánica (ADVN y AIBN). El grupo de Lehigh<sup>10,11</sup> ha reportado un estudio sistemático del sistema de acrilamida utilizando Tetronic 1102 como emulsificante y peroxido de benzoilo como iniciador; debido a la naturaleza del emulsificante han observado un comportamiento anómalo del proceso por la presencia de subgotas de monómero acuoso rodeados de gotas de emulsificante que afectan la cinética de la polimerización.

Un caso especial de este proceso es la preparación de látex inversos termodinámicamente estables realizando la polimerización en microemulsión, dicho método ha sido descrito por Leong<sup>12,13</sup> y Candau<sup>14,15</sup> quienes usaron Aerosol OT (AOT) como emulsificante y tolueno como fase continua.

Los resultados cinéticos difieren de un sistema a otro y parecen depender principalmente del tipo de emulsificante

y del iniciador utilizados. En la Tabla 2 se hace una recopilación de algunos de estos datos cinéticos.

#### II.5.-Sistema utilizado para el estudio de la polimerización en emulsión inversa:

El sistema que se emplea para este trabajo se eligió basándose en estudios previos de la polimerización en emulsión inversa, en la eficiencia de los sistemas y en la disponibilidad de reactivos. Se emplea acrilamida como monómero debido a su importancia comercial como polímero soluble en agua y por su importancia como el monómero de mayor estudio en este proceso. Como fase continua se utiliza tolueno, como iniciador se utiliza AIBN (2,2'-Azo-bis-isobutironitrilo) el cual es soluble en la fase orgánica y como emulsificantes se utilizan Span 60 (monoestearato de sorbitán) y Tween 60 (monoestearato de sorbitán con 20 moles de óxido de etileno).

#### II.6.-Acrilamida:

En el campo de los polímeros solubles en agua, los polímeros de acrilamida son una clase muy importante de materiales debido a su uso en muchas aplicaciones industriales. El primer estudio publicado sobre la polimerización en emulsión inversa de la acrilamida apareció

TABLA 2: CINETICA DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION INVERSA DE ACRILAMIDA

FASE ORGANICA	EMULSIFICANTE	INICIADOR	CINETICA	REFERENCIA
TOLUENO	CLORURO DE CETILPIRIDINA	KPS	R=[M] <sup>n</sup> .1.6 [I] <sup>n</sup> .5 [E] <sup>n</sup> .1	4
TOLUENO	SENTAMIDE 5	KPS	R=[M] <sup>n</sup> .1.7 [I] <sup>n</sup> .9 [E] <sup>n</sup> .a [I] <sup>n</sup> .b	2
TOLUENO	OLIGOMEROS Y COPOLIMEROS DE P-ESTIRENSULFONATO DE Na- y K-	RIEM RPS	R=[M] <sup>n</sup> .1.3 [I] <sup>n</sup> .46 R=[M] <sup>n</sup> .1.3 [I] <sup>n</sup> .5	16
XILENO	TETRONIC 1102	BPO	R=[M] <sup>n</sup> .1 [I] <sup>n</sup> .2 [E] <sup>n</sup> .1	10
XILENO	TETRONIC 1102	ADVN KPS	R=[M] <sup>n</sup> .1 [I] <sup>n</sup> .2 [E] <sup>n</sup> .8 R=[M] <sup>n</sup> .1 [I] <sup>n</sup> .4 [E] <sup>n</sup> .6	11
TOLUENO	PS-PGE-PS POLIMEROS EN BLOQUE + 2-PROPANOL	RIEM	R=[M] <sup>n</sup> .1.9 [I] <sup>n</sup> .5	17
TOLUENO	EROSOL 01	RIEM KPS	R=[M] <sup>n</sup> .1.1 [I] <sup>n</sup> .1 [E] <sup>n</sup> .55 R=[M] <sup>n</sup> .1.5 [I] <sup>n</sup> .03	15
TOLUENO	MONTANE 83 MONTANOX 86	RIEM ADVN RIEM	R=[I] <sup>n</sup> .1 [E] <sup>n</sup> .a	6
ISOPAR M	MONOLATO DE SORBITAN	ADVN RIEM RIEM	R=[M] <sup>n</sup> .1 [I] <sup>n</sup> .1 [E] <sup>n</sup> .1 R=[M] <sup>n</sup> .1 [I] <sup>n</sup> .1 [E] <sup>n</sup> .2 R=[M] <sup>n</sup> .1 [I] <sup>n</sup> .5	9
TOLUENO	MONOLATO DE SORBITAN	ADVN	R=[M] <sup>n</sup> .1 [I] <sup>n</sup> .5 [E] <sup>n</sup> .45	9

en 1978 y fue realizado por Kurenkov<sup>2</sup>, en la actualidad existen muchas patentes acerca de la preparación, uso y aplicación de los polímeros en emulsión inversa<sup>18</sup>, ya que este proceso está asociado con un gran número de ventajas por su naturaleza coloidal. Recientemente muchos trabajos se han hecho para dilucidar el mecanismo de formación y estabilización de la poliacrilamida en emulsión inversa<sup>7,8,10,11,19,20,21</sup>.

La acrilamida,  $H_2C=CHCONH_2$  (2-propenamida) es un sólido cristalino blanco que posee una buena estabilidad térmica y un largo periodo de almacenaje, en ausencia de luz una muestra puede permanecer a 80 °C durante más de 24 horas sin descomponerse o polimerizar. Comercialmente se encuentra en forma de solución acuosa entre el 40-50%, estabilizada con oxígeno. Un gran número de acrilamidas N-sustituidas son conocidas y de gran importancia comercial. El grupo amida y la doble ligadura deficiente en electrones son los dos centros reactivos de la acrilamida. Durante muchos años la acrilamida fue producida haciendo reaccionar acrilonitrilo con ácido sulfúrico, seguido de la separación de la acrilamida y de su sulfato usando una base o una columna de intercambio iónico<sup>22</sup>. Más recientemente su manufactura se ha realizado por métodos catalíticos comúnmente hidratando acrilonitrilo sobre un lecho empacado con catalizadores de cobre<sup>22</sup>.

La acrilamida polimeriza fácilmente en presencia de iniciadores de radicales libres formando cadenas de estructura:  $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$



Debido a la resonancia que puede existir entre la doble ligadura y el grupo amida atrayente de electrones la acrilamida puede polimerizar con iniciadores aniónicos formando polimeros con estructura:  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CNH}-)_m$



que son llamados nylon-3 ó poli(beta-alanina). En general todo el interés comercial y científico de los polimeros de acrilamida se centra en los polimeros fabricados con iniciadores de radicales libres.

El más antiguo y aun más usado método de polimerización emplea una solución acuosa diluida de monómero (8-20%) e iniciadores azo, peroxi, y redox convencionales<sup>23,24,25</sup>. Este método es muy apropiado para obtener polimeros de bajo peso molecular, pero cuando se utiliza para fabricar polimeros de alto peso molecular se forman geles que son muy difíciles de manejar. Generalmente el objetivo es producir polimeros de alto peso molecular, por lo que la temperatura de reacción es baja, aproximadamente de 20 °C y los tiempos de reacción son grandes, en ocasiones hasta de más de 8 horas. Debido a estos problemas el proceso de polimerización

en emulsión inversa ha adquirido gran importancia ya que se puede trabajar a mayores concentraciones de monómero, las emulsiones obtenidas son suficientemente fluidas para ser manejadas fácilmente, el polímero se disuelve en agua fácilmente cuando la emulsión es agitada en agua en el punto de aplicación, se evitan los pasos de secado y disolución asociados con polímeros en gel o granulares y se reduce el gran volumen de agua requerido para transportar y manejar los polímeros de alto peso molecular en solución acuosa.

La acrilamida copolimeriza fácilmente con muchos monómeros vinílicos, las velocidades de estas copolimerizaciones y los pesos moleculares obtenidos suelen ser menores que los obtenidos en la homopolimerización, por lo que el proceso de polimerización en emulsión inversa vuelve a ser muy importante. Algunos de los monómeros más usados para estos copolímeros son<sup>26</sup>:

-Ácidos débiles: ácido acrílico y metacrílico.

-Ácidos fuertes: estirensulfónico, etilensulfónico, y 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico.

-Bases: metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, cloruro de dialildimetilamonio y las sales cuaternarias de estas bases. Los copolímeros de acrilamida fabricados con el proceso de polimerización en emulsión inversa que han sido estudiados son los formados con ácido metacrílico<sup>27,28</sup>. Debido a la posibilidad de que el grupo amido sea hidrolizado se han estudiado copolímeros

de acrilamida con acrilato de sodio obtenidos por hidrólisis de los grupos amido a pH básico durante el proceso de polimerización en emulsión inversa<sup>29,30</sup>.

La poli(acrilamida) es un sólido no cristalino blanco, con una temperatura de transición vítrea entre 153-204 °C<sup>26</sup>; por calentamiento comienza a emitir gases (NH<sub>3</sub>, CO, H<sub>2</sub>) arriba de los 300 °C; es soluble en agua en todo el rango de concentraciones y no presenta límites superior o inferior de temperatura para la disolución. El límite superior de concentración para una verdadera disolución en partículas varía inversamente con la longitud de la cadena<sup>31</sup>.

Los polímeros de acrilamida son los más importantes entre los polímeros solubles en agua porque:

- Se pueden obtener altos pesos moleculares.
- La mayoría son solubles en agua bajo cualquier condición y toleran moderadas cantidades de sales u otros aditivos.
- Pueden ser modificados con grupos terminales con la introducción de grupos iónicos para aplicaciones especiales.
- Las moléculas de estos polímeros se unen a muchas superficies sólidas y especies disueltas.

La poli(acrilamida) en emulsión inversa es principalmente utilizada en la industria como solución acuosa, lo cual es logrado fácilmente al invertir el látex. Comercialmente la poli(acrilamida) en emulsión inversa se produce en reactores

por lotes o semicontinuos.

Por mucho las principales aplicaciones de la poliacrilamida son en la fabricación de papel, tratamiento de aguas, minería y extracción de petróleo pero muchas otras aplicaciones son encontradas en la literatura de patentes. La poliacrilamida es el candidato ideal cuando se requiere un polímero en solución acuosa. Ejemplos de otras aplicaciones las encontramos en<sup>32,33</sup>: modificación de suelos, procesamiento de alimentos, absorción de líquidos, protectores de superficies, agentes textiles, auxiliares en procesos de manufactura, reductores de fricción, espesantes y agentes gelantes, adhesivos, componentes médicos, geles para electroforesis, etc.

El monómero de acrilamida es neurotóxico para el humano, pruebas en animales han demostrado que daña el sistema nervioso central y el periférico<sup>26</sup>. Las personas que trabajen con acrilamida deben estar bien protegidas para evitar la absorción por la piel y la inhalación de polvo o vapores del monómero. El uso de soluciones acuosas del monómero generalmente reduce el riesgo a la exposición. Se recomienda el uso de equipo de protección desechable y rotación del personal expuesto al monómero. Los síntomas que se presentan son: parálisis de los miembros, irritación y descamación de la piel, transpiración excesiva y dolor muscular. Muchos estudios han demostrado que la acrilamida

es biodegradable. Para varias de las aplicaciones del polímero la cantidad de monómero residual esta regulada; la exposición prolongada al polímero causa irritación de la piel. El monómero esta considerado como agente cancerígeno.

### III.-DESARROLLO EXPERIMENTAL:

#### III.1.-Equipo:

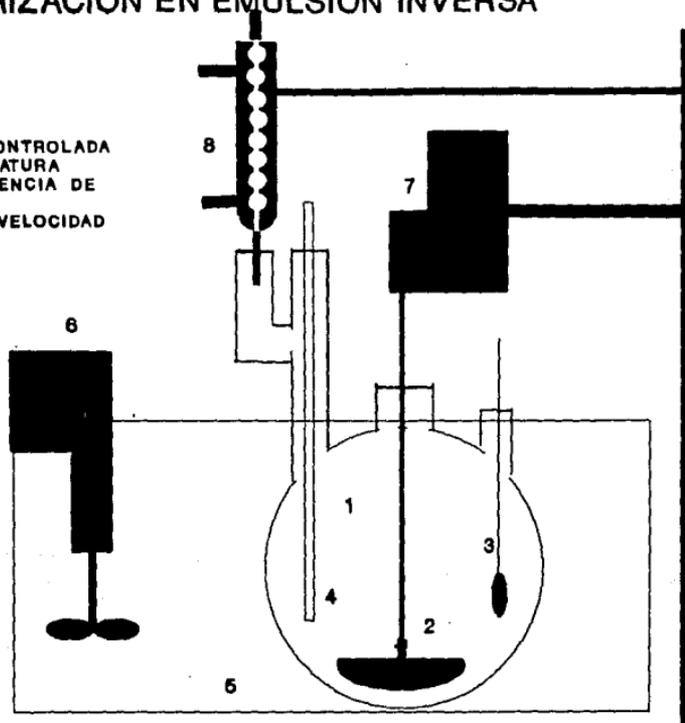
La búsqueda del sistema de emulsificantes se llevó a cabo en frascos de vidrio de 150 ml. Las reacciones de polimerización se realizaron en un reactor esférico de vidrio con 3 bocas de 1 lt de capacidad. Se utilizó un agitador de paleta de acero inoxidable, un termómetro y dos condensadores en serie colocados en posición de reflujo. El reactor estaba inmerso en un baño de 10 lt de agua con temperatura controlada ( $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ). El baño cuenta con entrada de agua fría y un controlador con agitador y resistencia eléctrica de calentamiento. El esquema del equipo utilizado se muestra en la figura 2.

#### III.2.-Fase continua:

Se eligió Tolueno como fase continua, inmisible con agua y en el cual es insoluble el monómero. Este solvente es una de las fases continuas más utilizadas en el estudio de la polimerización en emulsión inversa<sup>2,4,6,9,15,16,17</sup>. El tolueno es uno de los solventes orgánicos aromáticos más utilizados comercialmente. Presenta la ventaja de ser miscible con acetona la cual es utilizada para precipitar el polímero de la emulsión.

**FIGURA 2: ESQUEMA DEL EQUIPO UTILIZADO PARA LA  
POLIMERIZACION EN EMULSION INVERSA**

- 1.-REACTOR
- 2.-AGITADOR
- 3.-TERMOMETRO
- 4.-ENTRADA DE NITROGENO
- 5.-BARO DE TEMPERATURA CONTROLADA  
CON AGITADOR Y RESISTENCIA DE  
CALENTAMIENTO
- 6.-CONTROLADOR DE TEMPERATURA  
CON AGITADOR Y RESISTENCIA DE  
CALENTAMIENTO
- 7.-MOTOR DEL AGITADOR DE VELOCIDAD  
VARIABLE
- 8.-CONDENSADOR A REFLUJO



### III.3.-Iniciador:

Se eligió como iniciador de radicales libres, soluble en la fase orgánica, al AIBN (2,2'-azo-bis-isobutironitrilo). La descomposición de este iniciador genera 2 radicales libres y desprendimiento de nitrógeno:



La elección de este iniciador se realizó basándose en que ha sido utilizado en varios estudios de polimerización en emulsión inversa de acrilamida<sup>6,9,15,16,17</sup> y que resulta ser adecuado para el proceso, en el rango elegido de temperaturas y tiempos de reacción.

### III.4.-Rango de condiciones y concentraciones para el desarrollo experimental:

Se fijó la concentración de la solución acuosa de monómero en 31.2% en masa de acrilamida, ya que es la más usada en los estudios de polimerización en emulsión inversa<sup>6,10,11</sup>. En el presente trabajo se encontró además que reacciones realizadas a mayor concentración, presentan

formación de coágulo.

La relación volumetrica de fase orgánica/fase acuosa fue fijada en 55/45 como base para determinar el sistema más adecuado para el proceso, ya que en los estudios de esta polimerización dicha relación varía entre 90/10<sup>(14)</sup> y 53/47<sup>(10)</sup>. La relación elegida presenta la ventaja de producir mayor cantidad de polímero en emulsión.

Se fijó como base una temperatura de 50 °C. La temperatura utilizada en los estudios de este proceso varía entre los 40 y 70 °C<sup>(1)</sup>.

Se estableció inicialmente una concentración del 8% para el emulsificante (con la que se determinó el sistema de emulsificantes adecuado) y del 0.05% para el iniciador, ambas concentraciones en masa basadas en la fase orgánica. Las concentraciones de iniciador y de emulsificante en la literatura para este proceso varían entre 0.01%<sup>10</sup> - 0.2%<sup>1</sup> y 2.5%<sup>10</sup> - 25%<sup>14</sup> (en masa basados en la fase orgánica) respectivamente.

Se fijó la velocidad de agitación en el reactor en 190 rpm, velocidad dentro del rango de las utilizadas en los estudios del proceso<sup>6,10,11</sup> a la cual se supone no existe resistencia a la transferencia de masa.

### III.5.-Elección del sistema de emulsificantes:

Los emulsificantes comerciales encontrados en la literatura que son utilizados para la polimerización en emulsión inversa son:

- Span 60
- Sentamid 5
- Tetronic 1102
- Span 80
- Tween 80
- Aerosol OT
- Montane 83
- Montanox 85
- Oligómeros de acrilamida  $C_{18}$  mercapto terminados
- Copolímeros por bloques de poliestireno con poli(oxietileno) (POE-PS-POE).
- Hexoleato de poli(oxietileno)sorbitol
- Pluronic L92
- Tween 61
- OLOA 340D
- Emid 6545

En esta lista de emulsificantes hay algunos de HLB (balance hidrofílico-lipofílico) bajo y otros de HLB alto. Para elaborar emulsiones del tipo de agua en aceite (w/o) se requiere de emulsificantes de HLB bajo, de acuerdo con la tabla 3. La polimerización en emulsión inversa utiliza

emulsificantes de HLB bajo y en ocasiones mezclados con emulsificantes de HLB alto para lograr el valor del HLB apropiado para obtener la estabilidad de la emulsión.

TABLA 3: funcionalidad de los emulsificantes dependiendo de su HLB (balance hidrofílico-lipofílico)<sup>35</sup>.

RANGO DE HLB	APLICACION
3-6	emulsificante de agua en aceite (w/o)
7-9	agente humectante
8-15	emulsificante de aceite en agua (o/w)
13-15	agente detergente
15-18	agente disolvente (solubilizante)

Con base en la información anterior se consiguió una muestra de los siguientes emulsificantes (disponibles) para ser utilizados en la polimerización en emulsión inversa (todos solubles en tolueno):

- Aerosol OT: Dioctilsulfosuccinato de sodio, emulsificante aniónico.
- Canarcel 66: Sesquioleato de sorbitán, emulsificante no iónico con HLB de 3.7.
- Span 60: Monoestearato de sorbitán, emulsificante no iónico con HLB de 4.7.
- Span 65: Triestearato de sorbitán, emulsificante no iónico con HLB de 2.1.

- Span 80: Monooleato de sorbitán, emulsificante no iónico con HLB de 4.3.
- Span 85: Trioleato de sorbitán, emulsificante no iónico con HLB de 1.8.
- Tween 60: Monoestearato de sorbitán con 20 moles de óxido de etileno, emulsificante no iónico con HLB de 14.9.
- Tween 61: Monoestearato de sorbitán con 4 moles de óxido de etileno, emulsificante no iónico con HLB de 9.6.
- Tween 65: triestearato de sorbitán con 20 moles de óxido de etileno, emulsificante no iónico con HLB de 10.5.
- Tween 80: Monooleato de sorbitán con 20 moles de óxido de etileno, emulsificante no iónico con HLB de 15.
- Tween 85: Trioleato de sorbitán con 20 moles de óxido de etileno, emulsificante no iónico con HLB de 11.
- Canasol NF 1000: Nonil fenol condensado con 10 moles de óxido de etileno, emulsificante no iónico con HLB de 13.3

Con estos emulsificantes se realizó un estudio para determinar el sistema adecuado para el proceso de polimerización en emulsión inversa de la solución acuosa de acrilamida. El objetivo de este estudio fue el de encontrar el HLB y la especie química que dieran mayor estabilidad a la emulsión inversa.

Se presenta un máximo de estabilidad en el HLB óptimo para lograr la estabilidad de una emulsión (existen otros HLB's óptimos si se desean otras propiedades, por ejemplo el

HLB óptimo para la mayor humectación). Este HLB puede ser obtenido si se preparan emulsiones con mezclas de emulsificantes que abarquen todo el rango de HLB's y se les determina la estabilidad. El HLB óptimo corresponderá al HLB de la mezcla de emulsificantes con que se preparó la emulsión que presente mayor estabilidad. Si se encuentra que dos o más emulsiones de diferentes HLB consecutivos presentan una estabilidad aceptable, se puede cerrar el rango preparando emulsiones con mezclas de emulsificantes con valores de HLB intermedios. A estas mezclas también se les determina la estabilidad hasta obtener el HLB óptimo. Si dos emulsiones no presentan diferencia en la estabilidad y esta resulta ser buena, se debe bajar la concentración del emulsificante hasta que una de ellas se vuelva inestable, siendo la otra la que tiene el HLB óptimo; si esto no ocurre y permanecen iguales, se deben someter ambas a procesos de calentamiento y congelación repetitivos hasta que una pierda su estabilidad.

La estabilidad óptima de una emulsión, además de depender del valor de HLB óptimo, depende de la especie química de los emulsificantes, por lo que una vez determinado el HLB óptimo se deben variar las especies químicas de los emulsificantes para encontrar las más adecuadas (las que presenten mayor estabilidad).

Se prepararon mezclas de dos emulsificantes, uno de HLB

bajo y otro de HLB alto, con los diferentes emulsificantes disponibles, de tal manera que se abarcó todo el rango de HLB's y todas sus especies químicas (el Aerosol OT no se evaluó de esta forma ya que no se tenía el HLB, es utilizado en la microemulsión en otro rango de concentraciones<sup>12,13,14,15</sup> y las emulsiones preparadas a estas concentraciones con AOT puro no presentaron estabilidad alguna). Para una pareja de emulsificantes el HLB varió desde el HLB del emulsificante de HLB bajo cuando se utiliza puro (100%), hasta el HLB del emulsificante de HLB alto (100%). El HLB de las mezclas intermedias se calcula con el promedio ponderado en masa:

$$w_1 = m_1 / (m_1 + m_2) \quad (5)$$

$$HLB_m = w_1 HLB_1 + w_2 HLB_2 \quad (6)$$

Las mezclas de emulsificantes de relación  $E_1:E_2$  que se prepararon fueron 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90, 0:100. Con estas mezclas se emulsificaron 45 ml de solución acuosa de acrilamida (31.2% en masa) en 55 ml de tolueno empleando el 10% en masa (basado en tolueno) de mezcla de emulsificantes (4.763 gr). Primero se disolvieron los emulsificantes en el tolueno, posteriormente se adicionó la solución acuosa a este tolueno y se agitó la emulsión durante 2 min.

A estas emulsiones se les determinó su estabilidad dejándolas en reposo durante una semana. Al cabo de este período de tiempo se les calificó como BUENAS a las que no presentaron separación de las fases, como REGULARES a las que presentaron una separación parcial y como MALAS a las que presentaron una separación total, o de una de las fases. Los resultados de estas evaluaciones se muestran en la Tabla 4.

De la Tabla 4 se puede observar que el mejor emulsificante de HLB bajo fue el Span 60 y que el mejor HLB para las emulsiones de todos los emulsificantes estuvo en un rango aproximado de 7.5 y 5.5. Con base en esta información se prepararon mezclas de Span 60 con Tween 60, Tween 61 y Tween 80 (emulsificantes de HLB alto con los que resultaron las emulsiones más estables) con relaciones de  $E_1:E_2$  de 95:5, 92.5:7.5, 90:10, 87.5:12.5, 85:15, 82.5:17.5 80:20, 77.5:22.5 y 75:25, con el fin de encontrar el sistema de emulsificantes óptimo (especie química y concentración). Con estas mezclas se prepararon emulsiones con las mismas cantidades de tolueno y solución acuosa, pero se bajó la concentración del emulsificante al 5% (en masa base tolueno, 2.3815 gr). Se evaluaron estas emulsiones de la misma manera que las preparadas anteriormente, los resultados de estas evaluaciones se muestran en la Tabla 5.

En la tabla 5 se puede ver que el HLB óptimo para este

TABLA 4: DETERMINACION DE LA ESTABILIDAD DE EMULSIONES PREPARADAS CON DIFERENTES MEZCLAS DE EMULSIFICANTES

EMULSIFICANTE 1 (E1): DE HLB BAJO  
 EMULSIFICANTE 2 (E2): DE HLB ALTO (2E2 PARA COMPLETAR 100% CON 2E1)  
 B: BUENAS  
 R: REGULARES  
 M: MALAS  
 N: NO SE REALIZARON

E1: CANACEL 66

E2	% E1	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
TWEEN 60	HLB	14.9	13.78	12.66	11.54	10.42	9.3	8.18	7.06	5.94	4.82	3.7
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	N	M	N	R	N	M
TWEEN 61	HLB	9.6	9.01	8.42	7.83	7.24	6.65	6.06	5.47	4.88	4.29	3.7
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	R	R	R	M	N	M
TWEEN 65	HLB	10.5	9.82	9.14	8.46	7.78	7.1	6.42	5.74	5.06	4.38	3.7
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	N	R	R	M	N	M
TWEEN 80	HLB	15	13.87	12.74	11.61	10.48	9.35	8.22	7.09	5.96	4.83	3.7
	ESTABIL.	M	N	N	N	M	N	M	N	R	N	M
TWEEN 85	HLB	11	10.27	9.54	8.81	8.08	7.35	6.62	5.89	5.16	4.43	3.7
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	N	M	R	M	N	M
CANASOL NF 1000	HLB	13.3	12.34	11.38	10.42	9.46	8.5	7.54	6.58	5.62	4.66	3.7
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	N	M	M	R	N	M

TABLA 4: DETERMINACION DE LA ESTABILIDAD DE EMULSIONES PREPARADAS CON DIFERENTES MEZCLAS DE EMULSIFICANTES

EMULSIFICANTE 1 (E1): DE HLB BAJO  
 EMULSIFICANTE 2 (E2): DE HLB ALTO (X E2 PARA COMPLETAR 100% CON X E1)  
 B: BUENAS  
 R: REGULARES  
 M: MALAS  
 N: NO SE REALIZARON

E1: CANARDEL 66

E2 \ % E1	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
THEEN 60	HLB	14.9	13.78	12.66	11.54	10.42	9.3	8.18	7.06	5.94	4.82	3.7
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	N	M	N	R	N	M
THEEN 61	HLB	9.6	9.01	8.42	7.83	7.24	6.65	6.06	5.47	4.88	4.29	3.7
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	R	R	R	M	N	M
THEEN 65	HLB	10.5	9.82	9.14	8.46	7.78	7.1	6.42	5.74	5.06	4.38	3.7
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	N	R	R	M	N	M
THEEN 80	HLB	15	13.87	12.74	11.61	10.48	9.35	8.22	7.09	5.96	4.83	3.7
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	N	M	N	R	N	M
THEEN 85	HLB	11	10.27	9.54	8.81	8.08	7.35	6.62	5.89	5.16	4.43	3.7
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	N	M	R	M	N	M
CANASOL NF 1000	HLB	13.3	12.34	11.38	10.42	9.46	8.5	7.54	6.58	5.62	4.66	3.7
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	N	M	M	R	N	M

TABLA 4: CONTINUACION

E1: SPAN 60

E2	% E1	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
TWEEN 60	HLB	14.9	13.88	12.86	11.84	10.82	9.8	8.78	7.76	6.74	5.72	4.7
	ESTABIL.	M	M	M	M	M	M	R	R	B	B	M
TWEEN 61	HLB	9.6	9.11	8.62	8.13	7.64	7.15	6.66	6.17	5.68	5.19	4.7
	ESTABIL.	M	M	M	M	M	R	R	B	B	M	M
TWEEN 65	HLB	10.5	9.92	9.34	8.76	8.18	7.6	7.02	6.44	5.86	5.28	4.7
	ESTABIL.	M	M	M	M	M	M	R	R	R	R	M
TWEEN 80	HLB	15	13.97	12.94	11.91	10.88	9.85	8.82	7.79	6.76	5.73	4.7
	ESTABIL.	M	M	M	M	M	M	M	R	B	B	M
TWEEN85	HLB	11	10.37	9.74	9.11	8.48	7.85	7.22	6.59	5.96	5.33	4.7
	ESTABIL.	M	M	M	M	M	M	M	R	R	M	M
CANASOL NF 1000	HLB	13.3	12.44	11.58	10.72	9.86	9	8.14	7.28	6.42	5.56	4.7
	ESTABIL.	M	M	M	M	M	M	M	M	R	R	M

TABLA 4: CONTINUACION

E1: SPAN 65

E2	% E1	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
TMEEN 60	HLB	14.9	13.62	12.34	11.06	9.78	8.5	7.22	5.94	4.66	3.38	2.1
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	N	M	R	M	N	M
TMEEN 61	HLB	9.6	8.65	8.1	7.35	6.6	5.85	5.1	4.35	3.6	2.85	2.1
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	R	M	N	M	N	M
TMEEN 65	HLB	10.5	9.66	8.82	7.98	7.14	6.3	5.46	4.62	3.78	2.94	2.1
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	N	R	N	M	N	M
TMEEN 80	HLB	15	13.71	12.42	11.13	9.84	8.55	7.26	5.97	4.68	3.39	2.1
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	N	M	R	M	N	M
TMEEN85	HLB	11	10.11	9.22	8.33	7.44	6.55	5.66	4.77	3.88	2.99	2.1
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	N	R	N	M	N	M
CANASOL NF 1000	HLB	13.3	12.18	11.06	9.94	8.82	7.7	6.58	5.46	4.34	3.22	2.1
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	N	M	N	M	N	M

TABLA 4: CONTINUACION

E1: SPAN 80

E2 \ % E1		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
TWEEN 60	HLB	14.9	13.84	12.78	11.72	10.66	9.6	8.54	7.48	6.42	5.36	4.3
	ESTABIL.	M	M	M	M	M	M	M	R	R	R	M
TWEEN 61	HLB	9.6	9.07	8.54	8.01	7.48	6.95	6.42	5.89	5.36	4.83	4.3
	ESTABIL.	M	M	M	M	M	R	R	R	R	M	M
TWEEN 65	HLB	10.5	9.88	9.26	8.64	8.02	7.4	6.78	6.16	5.54	4.92	4.3
	ESTABIL.	M	M	M	M	M	M	M	R	R	M	M
TWEEN 80	HLB	15	13.93	12.86	11.79	10.72	9.65	8.58	7.51	6.44	5.37	4.3
	ESTABIL.	M	M	M	M	M	M	M	M	R	R	M
TWEEN 85	HLB	11	10.33	9.66	8.99	8.32	7.65	6.98	6.31	5.64	4.97	4.3
	ESTABIL.	M	M	M	M	M	M	M	R	R	M	M
CARBOL NF 1000	HLB	13.3	12.4	11.5	10.6	9.7	8.8	7.9	7	6.1	5.2	4.3
	ESTABIL.	M	M	M	M	M	M	M	M	R	M	M

TABLA 4: CONTINUACION

E1: SPAN 85

E2	% E1	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
TMEEN 60	HLB	14.9	13.59	12.28	10.97	9.66	8.35	7.04	5.73	4.42	3.11	1.8
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	N	M	R	M	N	M
TMEEN 61	HLB	9.6	8.82	8.04	7.26	6.48	5.7	4.92	4.14	3.36	2.58	1.8
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	R	M	N	M	N	M
TMEEN 65	HLB	10.5	9.63	8.76	7.89	7.02	6.15	5.28	4.41	3.54	2.67	1.8
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	M	M	N	M	N	M
TMEEN 80	HLB	15	13.68	12.36	11.04	9.72	8.4	7.08	5.76	4.44	3.12	1.8
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	N	M	R	M	N	M
TMEENG5	HLB	11	10.08	9.16	8.24	7.32	6.4	5.48	4.56	3.64	2.72	1.8
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	M	M	N	M	N	M
CANFISOL NF 1000	HLB	13.9	12.15	11	9.85	8.7	7.55	6.4	5.25	4.1	2.95	1.8
	ESTABIL.	M	N	M	N	M	N	M	N	M	N	M

TABLA 5: DETERMINACION DE LA ESTABILIDAD DE EMULSIONES PREPARADAS CON DIFERENTES MEZCLAS DE SPAN 60 CON TWEEN 60, TWEEN 61, TWEEN 80

EMULSIFICANTE 1 (E1): DE HLB BAJO  
 EMULSIFICANTE 2 (E2): DE HLB ALTO (<E2 PARA COMPLETAR 100% CON <E1)  
 B: BUENAS  
 R: REGULARES  
 M: MALAS  
 N: NO SE REALIZARON

E1: SPAN 60

E2	% E1	0	75	77.5	80	82.5	85	87.5	90	92.5	95	100
TWEEN 60	HLB	14.9	7.25	6.995	6.74	6.485	6.23	5.975	5.72	5.465	5.21	4.7
	ESTABIL.	M	R	R	R	B	B	B	B	B	M	M
TWEEN 61	HLB	9.6	5.925	5.802	5.68	5.557	5.435	5.312	5.19	5.067	4.945	4.7
	ESTABIL.	M	R	R	R	R	R	R	M	M	M	M
TWEEN 80	HLB	15	7.275	7.017	6.76	6.502	6.245	5.987	5.73	5.472	5.215	4.7
	ESTABIL.	M	R	R	R	B	B	B	B	B	R	M

sistema se encuentra delimitado en un rango aproximadamente de 6.5 y 5.5, la incertidumbre de una unidad en el HLB es muy buena para esta metodología. Los emulsificantes de HLB alto con los que se obtuvo la mejor estabilidad son el Tween 60 y el Tween 80.

Las emulsiones de buena estabilidad del experimento anterior se calentaron hasta la temperatura de reacción (50 °C) y se dejaron enfriar a temperatura ambiente para ver si variaba la estabilidad, encontrándose después de esto que la estabilidad no se alteraba con este procedimiento.

Con base en los experimentos anteriores se eligió la relación de emulsificantes de 87.5:12.5 (7:1) por ser la relación intermedia entre todas las que dieron buena estabilidad y por ser la más cercana al valor entero de HLB de 6 que es el valor del HLB del emulsificante utilizado por el grupo de Lehigh<sup>10,11</sup>.

El emulsificante de HLB alto que se eligió fue el Tween 60 ya que es recomendable para tener una mayor estabilidad por afinidad química que el emulsificante de HLB alto sea de la misma especie química que el emulsificante de HLB bajo, y esto es lo que ocurre con el sistema Span 60/Tween 60. Esta elección coincide con el aspecto económico ya que el emulsificante de HLB alto de menor precio de todos los que se probaron es el Tween 60 con un costo por kilogramo de

\$5,330.00 contra el precio del Tween 80 que es de \$6,250.00/kg. Por otra parte el precio por kilogramo del Span 60 es de \$6,930.00 que es el mas bajo de los precios de los emulsificantes de HLB bajo que pudieran funcionar (se podrían utilizar el Canarcel 66 o el Tween 80 con una estabilidad regular, pero sus precios por kilogramo son de \$12,920.00 y de \$8,840.00 respectivamente).

El que se haya elegido este sistema de emulsificantes no significa que sea el único que funciona para la polimerización en emulsión inversa de acrilamida, ya que podrían funcionar también los otros sistemas que presentaron buena estabilidad. No se busco utilizar un emulsificante con HLB de 6, ya que generalmente las emulsiones más estables se presentan cuando se utilizan mezclas de emulsificantes de diferentes HLB's. El sistema adecuado de emulsificantes no se limita exclusivamente a los emulsificantes evaluados, pero para los fines del presente trabajo resulta suficiente.

### III.6.-Elección de condiciones y concentraciones de reacción:

Se eligió inicialmente una carga de 500 ml de mezcla de tolueno con solución acuosa de acrilamida (31.2% peso) con una relación volumétrica de fase orgánica/fase acuosa de 55/45, emulsificada con 5% en peso basado en tolueno de una mezcla de emulsificantes formada por 87.5% en peso de Span 60 y 12.5% de Tween 60, más 0.05% en peso basado en tolueno de AIBN. La mezcla de reactivos sin el iniciador se cargo en el reactor y se llevo a la temperatura de 50 °C según metodología descrita posteriormente. Una vez alcanzada esta temperatura (controlada por el baño, figura 2) se agregó el iniciador con agitación a 190 rpm, la cual continuó durante todo el proceso. Estas condiciones se mantuvieron durante un tiempo 4 hrs, después del cual se observó que no se había convertido monómero a polímero. La causa de esto fue la fuerte inhibición del oxígeno presente en el sistema sobre la reacción de polimerización. Se aumentó entonces la concentración del iniciador al .5% y al 1% observando el mismo resultado, estas mezclas de reacción fueron almacenadas a temperatura ambiente durante varios días al cabo de los cuales se observó que la reacción ocurría repentinamente. Debido a esta fuerte inhibición se vio la necesidad de burbujear la mezcla de reacción con nitrógeno, con objeto de eliminar el oxígeno presente en la mezcla de reacción. Una vez burbujeada la mezcla de reacción la

polimerización se llevo a cabo casi inmediatamente con una concentración de iniciador de 0.05% (tiempo de inhibición pequeño) hasta altas conversiones. Las reacciones así efectuadas presentaron formación de coágulo.

Eliminado el problema de la inhibición por oxígeno, fue necesario encontrar la concentración de la mezcla de emulsificantes ideal para evitar o minimizar la formación de coágulo ya que la concentración de emulsificante tiene influencia sobre la formación de éste. Con tal propósito se realizaron reacciones variando la concentración del emulsificante de HLB alto desde 3% hasta 10% en masa (basado en tolueno) y determinando la cantidad de coágulo formado para cada reacción (para cada reacción se adicionó emulsificante de HLB alto en la concentración adecuada para obtener el HLB óptimo cumpliendo la relación elegida  $E_1:E_2$  de 87.5:12.5). Los resultados de estos experimentos se muestran en la Tabla 6 (las reacciones con concentraciones de Span 60 de 6.5% y 7.5% se realizaron con base en los resultados obtenidos de las otras reacciones). En la tabla 6 se observa que la concentración de Span 60 a la que se produjo menor cantidad de coágulo fue de 7.5% por lo que se fijó esta concentración para el presente trabajo.

La presencia de coágulo puede ser debida a que el sistema no soporta tal cantidad de polímero suspendida, por esta razón se redujo la cantidad de solución acuosa de

TABLA 6: CANTIDADES DE COAGULO FORMADAS EN LA POLIMERIZACIONES EN EMULSION INVERSA DE ACRILAMIDA A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE EMULSIFICANTE

FORMULACION GENERAL DE TODAS LAS REACCIONES:

MEZCLA DE REACCION: 500 ml

TOLUENO: 55% VOL: 275 ml

SOL. ACRILAMIDA(3).2%: 45% VOL: 225ml

RIEN: 0.05% (MASA/TOL): 0.1191 gr

TEMPERATURA DE REACCION: 50 C

REACCION	% SPAN 60 (masa/tol)	% THEEN 60 (masa/tol)	COAGULO (gramos)
A	3	0.429	87.9
B	4	0.571	51.4
C	5	0.714	32.5
D	6	0.857	16.4
E	7	1.000	8.8
F	8	1.143	16.5
G	9	1.286	17.2
H	10	1.429	38.4
I	6.5	0.929	10.2
J	7.5	1.071	6.5

monómero (31.2%) al 40% en volumen, quedando una relación de fase orgánica/fase acuosa (FO/FA) de 60/40. Para la misma concentración de emulsificantes, la estabilidad de la emulsión formada con esta relación de FO/FA fue buena. Se realizaron varias reacciones con esta relación de FO/FA conservando las concentraciones de los emulsificantes y del iniciador. Para estas condiciones se eliminó la formación de coágulo en la reacción. En los estudios anteriores de la polimerización en emulsión inversa de acrilamida se reporta la presencia de coágulo en algunos sistemas pero los estudios cinéticos y del mecanismo de reacción del proceso se realizan independientemente de la presencia de coágulo.

Se prepararon emulsiones con una relación volumétrica de FO/FA de 60/40 utilizando como emulsificante Aerosol OT en concentraciones desde 3% hasta 25%, las cuales se separaron en 2 fases inmediatamente, por lo que se concluyó que este emulsificante solo funcionaba para los rangos de la microemulsión<sup>14</sup>.

Con base en los experimentos realizados con el Aerosol OT se eliminó el estudio del sistema de microemulsión<sup>14</sup> debido a que la cantidad de emulsificante que se requería era muy grande con respecto a la cantidad de polímero que el sistema producía comparada con las cantidades que se requieren para la emulsión convencional (sistema con Span 60 y Tween 60).

Una vez encontrado un sistema adecuado para el proceso de polimerización en emulsión inversa se procedió a realizar el estudio cinético del proceso, analizando el efecto producido por la variación de la relación volumétrica FO/FA, de la temperatura y de la concentración de iniciador.

### III.7.-Elección de reacciones para el estudio cinético:

Las reacciones efectuadas para el estudio cinético se diseñaron tomando como base un volumen de 500 ml, constituido por el tolueno y la solución acuosa de acrilamida. A estos 500 ml se añadieron los emulsificantes y el iniciador según la técnica descrita en el inciso III.8. Todas las reacciones se llevaron a cabo isotérmicamente, de acuerdo con la temperatura elegida para cada una.

Para realizar el estudio cinético y estudiar los 3 efectos antes mencionados se estableció una reacción como sistema base, sobre la cual se movieron las condiciones para realizar el estudio. El sistema elegido estuvo constituido de la siguiente manera:

-Relación volumétrica de fase orgánica/fase acuosa (FO/FA):

65/35.

Tolueno : 65 % en volumen.

Solución acuosa de acrilamida (31.2% en masa): 35% en

volumen.

-Concentración de emulsificantes: † en masa basado en el

tolueno (la relación de emulsificantes  $E_1:E_2$  fue conservada en 7:1).

Span 60: 7.5†.

Tween 60: 1.0714†.

-Concentración de iniciador: † en masa basado en el tolueno.

AIBN: 0.05†.

-Temperatura de reacción: 50 °C.

A todas las reacciones efectuadas se les asignó un número para su identificación y manejo, estos números van del 1 al 7. El sistema base recibió el número 1 y el resto de los números fue asignado conforme a la siguiente información.

A.-Efecto de la relación volumétrica FO/FA:

Para realizar el estudio del efecto en la cinética que produce la variación de la FO/FA, se eligieron 2 sistemas adicionales al sistema base, uno con una relación FO/FA mayor y otro con una relación menor. El resto de las condiciones, concentraciones y temperatura, permanecieron constantes. Las 3 relaciones de FO/FA con las que se trabajó fueron:

REACCION	3	1	2
FO/FA	60/40	65/35	70/30

A los 3 sistemas se les determinó su estabilidad para ver si la mezcla de emulsificantes era adecuada para estas relaciones de FO/FA. La estabilidad de los 3 sistemas resultó ser buena.

#### B.-Efecto de la concentración de iniciador:

Para realizar el estudio del efecto producido por la variación de la concentración de iniciador sobre la cinética de la reacción, se eligieron 2 sistemas adicionales al sistema base, uno de mayor concentración de iniciador y otro con menor concentración. La elección de estos sistemas se realizó con base a las velocidades de reacción observadas en varias reacciones que se realizaron con distintas concentraciones de iniciador, de tal manera que fuera posible el muestreo o que la reacción se llevara a cabo sin inhibición y en un tiempo razonable (a muy alta concentración la reacción era tan rápida que no daba tiempo de extraer las muestras, y a bajas concentraciones la reacción presentó inhibición, tiempos de reacción de más de 6 horas y bajas conversiones). El resto de las condiciones permanecieron constantes (sistema base). Los 3 sistemas elegidos fueron:

REACCION	5	1	4
% INICIADOR	0.025%	0.05%	0.1%

Los % de iniciador fueron en masa tomando como base la cantidad de tolueno.

C.-Efecto de la temperatura de reacción:

Para estudiar el efecto producido por la variación de la temperatura sobre la cinética de la reacción, se eligieron 2 sistemas adicionales al sistema base, uno de mayor temperatura y otro de menor temperatura. Las temperaturas fueron elegidas de tal manera que se pudiera muestrear o que se llevaran a cabo en un periodo de tiempo razonable. El resto de las condiciones permaneció constante. Los 3 sistemas que se trabajaron fueron:

REACCION	6	1	7
TEMPERATURA	45 °C	50 °C	55 °C

### III.8.-Descripción de la técnica de reacción:

Se estableció una metodología para preparar la mezcla de reacción y llevar a cabo la polimerización (con el objeto de mantener las mismas condiciones para cada reacción) una vez que el equipo estaba montado (figura 2). Dicha metodología estuvo constituida por la siguiente secuencia (los reactivos se añadieron en las cantidades adecuadas para cada experimento):

-Primer paso: se colocaron los emulsificantes en el reactor y se agregó el tolueno. Los emulsificantes fueron disueltos en el tolueno manteniendo el reactor cerrado con agitación a 190 rpm durante 15 minutos.

-Segundo paso: bajo agitación se añadió la solución acuosa de acrilamida a una velocidad de 30 ml/min. La agitación se mantuvo en 190 rpm durante el resto del proceso.

-Tercer paso: se permitió el flujo de agua de enfriamiento en los condensadores verticales (a reflujo), se elevó la temperatura del reactor a 30 °C para favorecer el desprendimiento del oxígeno disuelto y se inició el burbujeo con nitrógeno. Se mantuvo el sistema en estas condiciones durante 30 minutos.

-Cuarto paso: concluidos los 30 minutos, se elevó la temperatura del reactor hasta la temperatura de reacción. El burbujeo con nitrógeno se mantuvo durante el resto del proceso.

-Quinto paso: se agregó el iniciador, el cual había sido

disuelto en 10 ml de tolueno a temperatura ambiente 2 minutos antes de ser agregado.

-Sexto paso: se mantuvo el proceso isotérmicamente con el baño controlado en estas condiciones durante todo el tiempo de reacción.

-Séptimo paso: se extrajeron muestras del sistema a diferentes tiempos, con el fin de hacer un seguimiento de la conversión a lo largo de la reacción para el estudio cinético.

-Octavo paso: transcurrido el tiempo de reacción se suspendió el burbujeo de nitrógeno y se procedió a enfriar el reactor a temperatura ambiente bajando la temperatura del baño.

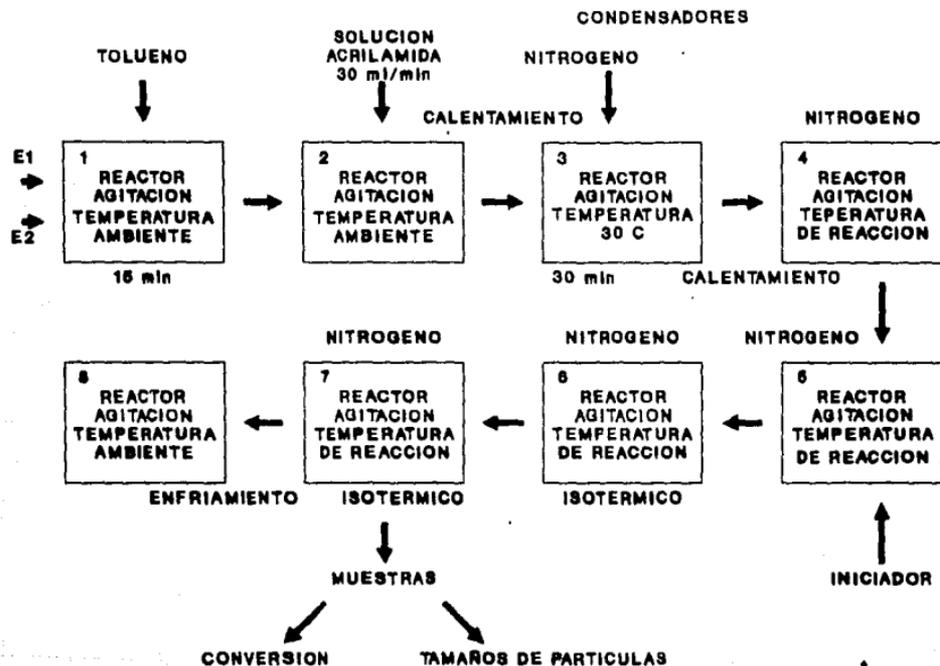
Esta secuencia de pasos se muestra esquemáticamente en el diagrama de la figura 3.

### III.9.-Determinación de la conversión:

Se extrajeron del reactor muestras de aproximadamente 25 ml a diferentes tiempos. De estas muestras se utilizaron entre 15 y 20 ml para determinar la conversión, el resto se utilizó para determinar los tamaños de las partículas.

El polímero de acrilamida es insoluble en algunos solventes como la acetona y el metanol que sí disuelven al monómero, además de ser miscibles con el tolueno, con agua, y disolver

**FIGURA 3: DIAGRAMA DE LA TECNICA DE REACCION**



también a los emulsificantes y al iniciador. Si se añade uno de estos solventes a la emulsión inversa, el único elemento insoluble en esta mezcla es el polímero, por lo que precipita inmediatamente. El resto de los elementos de la emulsión quedan en solución con el solvente (acetona, metanol).

Las muestras tomadas para determinar las conversiones fueron pesadas y colocadas en frascos de vidrio, en donde se les agregaron con agitación 100 ml de acetona por muestra para precipitar al polímero. El polímero precipitado de cada muestra fue filtrado y lavado 5 veces con 40 ml de acetona. Posteriormente fue puesto a secar en una estufa a 90 °C durante 24 hrs. Después de este período de tiempo se pesó la cantidad de polímero seco de cada muestra.

Con los pesos de las muestras tomadas y de los polímeros secos, se determinó el porcentaje de sólidos en cada muestra:

$$\% \text{Sólidos} = \text{masa de polímero seco} / \text{masa de la muestra} \quad (7)$$

La conversión al tiempo  $t$  ( $x_t$ ) esta definida como:

$$x_t = (M_0 - M_t) / M_0 \quad (8)$$

por lo que:

$$M_t = M_0 (1 - x_t) \quad (9)$$

La cantidad de polímero formado al tiempo  $t$  es entonces:

$$P_t = M_0 - M_t \quad (10)$$

que en función de la conversión queda como:

$$P_t = x_t M_0 \quad (11)$$

Despejando la conversión de esta ecuación se obtiene:

$$x_t = P_t / M_0 \quad (12)$$

con base en esta ecuación, se puede determinar la conversión a cualquier tiempo si se conoce la cantidad de polímero formado hasta ese momento y la cantidad de monómero inicial.

Ya que al precipitar al polímero de la emulsión el resto de los componentes quedan en solución y son eliminados al filtrar lavar y secar el polímero, el por ciento de sólidos de cada muestra corresponde únicamente a la masa de polímero. Si las muestras tomadas son representativas de todo el reactor entonces la concentración del polímero ó % de sólidos de dichas muestras son iguales a la concentración de polímero ó % de sólidos del reactor, para cada muestra.

$$\% \text{ Sólidos} = \% \text{ de Polímero (concentración de polímero)} \quad (13)$$

Como cada muestra fue tomada a tiempos diferentes se puede conocer el porcentaje de sólidos a diferentes tiempos y hacer el seguimiento de la conversión a lo largo del tiempo de reacción. Dividiendo el numerador y el denominador de la ecuación (12) entre la masa total de la mezcla de reacción tenemos:

$$x_t = (P_t / W_T) / (M_0 / W_T) \quad (14)$$

Como en la ecuación (7) el % de sólidos (% de polímero) al tiempo  $t$  para la mezcla de reacción esta definido como:

$$\% \text{ Sólidos}_t = P_t / W_T \quad (15)$$

si la conversión es igual a 1, combinando las ecuaciones (14) y (15):

$$\% \text{ Sólidos}_{x=1} = M_0 / W_T \quad (16)$$

que es el máximo % de sólidos que se puede alcanzar teóricamente, este valor puede ser calculado inicialmente con la masa de monómero y la masa total de reacción.

Combinando las ecuaciones (14), (15) y (16) se tiene:

$$x_t = \% \text{ Sólidos}_t / \% \text{ Sólidos}_{x=1} \quad (17)$$

Por lo tanto se pueden determinar las conversiones a diferentes tiempos ( $x_t$ ) si se conocen los % de sólidos a dichos tiempos, aprovechando que los % de sólidos son iguales a los determinados experimentalmente (gravimétricamente) para cada muestra.

### III.10.-Determinación del tamaño de las partículas:

De las muestras extraídas durante la reacción se tomaron aproximadamente 10 ml para determinar el tamaño de las partículas. Estas muestras fueron depositadas en frascos color ambar que contenían 0.05 gr de terbutilpirocatecol como inhibidor (la cantidad estequiométrica necesaria para reaccionar con los radicales libres contenidos en 10 ml de emulsión suponiendo que estos no han tomado parte en reacciones de terminación es de 0.0057 gr) enfriadas inmediatamente a 0 °C, con el fin de detener la reacción.

De las muestras así tratadas se prepararon diluciones en tolueno (que contenía el mismo sistema de emulsificantes empleado en las reacciones a una concentración del 3% en masa) a muy baja concentración. Estas diluciones fueron introducidas en celdas de cuarzo a un equipo para determinar

tamaños de partícula por dispersión de luz (Equipo Nicomp 370 / Autodilute, Submicron Particle Sizer, Pacific Scientific Hiac/Royco, Instruments Division). El equipo reportó los diámetros promedio en volumen y en número de las partículas.

La presencia del emulsificante en el tolueno utilizado para hacer las diluciones evita la desestabilización de las partículas de la emulsión, causada por difusión del emulsificante de la superficie de las partículas al seno del solvente, posiblemente desorción. La concentración del emulsificante en este tolueno fue fijada con base en experimentos que se realizaron en los que se fue añadiendo emulsificante al tolueno puro hasta el punto en que el valor reportado por el equipo de dispersión de luz era reproducible y la disolución no presentaba aparentemente cambios de turbidez después de algún tiempo.

#### III.11.-Determinación del número de partículas:

Los números de partículas por volumen de fase continua se determinaron a partir de los resultados de los diámetros promedio en volumen y en número de las partículas, reportados por el equipo de dispersión de luz.

El número de partículas por volumen de fase continua al tiempo  $t$  se define como:

$$N_{Pt} = (V_{fact} + V_{emul}) / (V_{pt} V_{tol}) \quad (18)$$

El volumen de fase acuosa al tiempo  $t$  es:

$$V_{fact} = V_{mt} + V_a + V_{polt} \quad (19)$$

Los volúmenes de monómero y polímero se definen como:

$$V_{mt} = M_t / dm \quad (20)$$

$$V_{polt} = P_t / dp \quad (21)$$

Sumando las ecuaciones (20) y (21) tenemos:

$$V_{mt} + V_{polt} = M_t / dm + P_t / dp \quad (22)$$

Sustituyendo las ecuaciones (9) y (11) en (22) se tiene:

$$V_{mt} + V_{polt} = (1 - x_t) M_0 / dm + x_t M_0 / dp \quad (23)$$

reacomodando:

$$V_{mt} + V_{polt} = M_0 / dm + x_t M_0 (1/dp - 1/dm) \quad (24)$$

Si se define  $V_{faci}$  como el volumen inicial de la fase

acuosa:

$$V_{facci} = V_a + V_{mt=0} = V_a + M_o / dm \quad (25)$$

de las ecuaciones (19), (24) y (25) se tiene:

$$V_{fact} = V_{facci} + x_t M_o (1/dp - 1/dm) \quad (26)$$

si el volumen de una partícula al tiempo t es:

$$V_{pt} = (D / 6) D_{pt}^3 \quad (27)$$

entonces el número de partículas al tiempo t combinando las ecuaciones (18), (26) y (27) es:

$$N_{Pt} = [V_{facci} + V_{emul} + x_t M_o (1/dp - 1/dm)] / [V_{tol} (D / 6) D_{pt}^3] \quad (28)$$

Si:

$$FA/FO = V_{facci} / V_{tol} \quad (29)$$

$$M_o = V_{facci} d_{facci} w_{mo} \quad (30)$$

$$V_{emul} / V_{tol} = (m_{emul} / d_{emul}) / (m_{tol} / d_{tol})$$

$$V_{emul} / V_{tol} = w_{emul} d_{tol} / d_{emul} \quad (31)$$

combinando las ecuaciones (28) a (31), se tiene que el número de partículas al tiempo  $t$  es:

$$N_{pt} = \frac{[FA/FO + w_{emul} d_{to} / d_{emul} + x_t (1/d_p - 1/d_m) d_{faci} w_{mo} FA/FO]}{(D/6) D_{pt}^3} \quad (32)$$

Con la ecuación (32) y los datos de los diámetros de partícula promedio en volumen y número a diferentes tiempos se pueden determinar los números de partículas a esos tiempos.

Para la ecuación (32) se requiere la densidad de la solución acuosa de acrilamida al 31.2% en masa, la cual se calculó con la ecuación:

$$d_{faci} = d_m d_a / (w_{mo} d_a + w_a d_m) \quad (33)$$

(El valor experimental de  $d_{faci}$  medido con un densímetro varía en un 0.02%)

### III.12.-Determinación de pesos moleculares:

La determinación de los pesos moleculares de los polímeros se realizó por viscosimetría intrínseca<sup>36,37</sup>. La viscosidad intrínseca  $[\eta]$  fue determinada extrapolando a cero la línea de viscosidad específica ( $n_{sp}$ ) entre la concentración de polímero ( $C$ , en la solución con el solvente) como función de la concentración de polímero ( $C$ , en la solución con el solvente) de acuerdo con la ecuación de Huggins:

$$n_{sp} / C = [\eta] + k' [\eta]^2 C \quad (34)$$

La viscosidad intrínseca  $[\eta]$  también fue determinada extrapolando a cero la línea del logaritmo natural de la viscosidad relativa ( $\ln n_{rel}$ ) entre la concentración de polímero ( $C$ ) como función de la concentración de polímero ( $C$ ) de acuerdo a la ecuación de Kraemer:

$$(\ln n_{rel}) / C = [\eta] + k'' [\eta]^2 C \quad (35)$$

Para calcular el peso molecular se utilizó el promedio de estos dos valores de viscosidad intrínseca, ya que no resultaron ser los mismos posiblemente debido al error experimental; para la muestra en la que se presentó la mayor diferencia entre estos valores, el error relativo entre ambos fue del 1.98%; para el resto de las muestras el error

relativo fue menor al 1%.

Con los polímeros secos con los que se determinó la conversión, se prepararon soluciones a una concentración (C) de  $5 \times 10^{-4}$  gr/ml de polímero, utilizando una solución acuosa 0.1 M de cloruro de sodio como solvente<sup>38</sup> (se utilizó agua desionizada para preparar esta solución). Con cada una de estas soluciones se prepararon diluciones de concentraciones 4/5 de C, 3/5 de C, 2/5 de C y 1/5 de C. Se determinó el tiempo de flujo del solvente (solución acuosa de NaCl) y de las soluciones y disoluciones de polímero a través de un capilar de un viscosímetro del tipo de Ubbelohde a una temperatura constante de 25 °C<sup>38</sup>. El tiempo de flujo del solvente fue de 110 segundos, valor dentro del rango requerido para este tipo de determinaciones<sup>37</sup> (100 seg aproximadamente). Las determinaciones de las viscosidades relativa y específica se realizaron de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$n_{relx} = t_x / t_s \quad (36)$$

$$n_{spx} = n_{rel} - 1 \quad (37)$$

Con el valor de viscosidad intrínseca se determinó el peso molecular del polímero utilizando la ecuación<sup>38</sup>:

$$[\eta] = 9.33 \times 10^{-3} PM^{0.75} \text{ (ml/gr)} \quad (38)$$

#### IV.-MODELADO MATEMATICO:

El mecanismo de la polimerización en emulsión inversa es aún poco conocido. Existen muchas teorías que se contraponen a este respecto y todas muestran evidencias que soportan sus hipótesis y conclusiones. Algunos autores afirman que las características de este proceso son similares a las de la polimerización en solución<sup>9,10</sup>. Otros muestran evidencia de que el mecanismo es sin duda el inverso correspondiente a la polimerización en emulsión convencional<sup>1,6</sup>. Sin embargo otros autores sostienen que es un proceso con características propias y de ambos mecanismos (solución y emulsión).

Como las curvas de conversión contra tiempo no muestran claramente el tipo de mecanismo de la polimerización en emulsión inversa, en este trabajo se estudian ambos mecanismos (solución y emulsión) y se analizan los efectos sobre la cinética de reacción producidos por la variación de la relación de FO/FA, por la variación de la concentración de iniciador y por la variación de la temperatura de reacción. Con este análisis se propone a uno de los mecanismos como válido.

Nota: en el apéndice A se encuentra la nomenclatura utilizada en este capítulo.

## IV.A.-Polimerización en solución:

Bajo la suposición del pseudo estado estacionario, en un proceso por lotes, la expresión de la velocidad de reacción ( $R_p$ ) para la polimerización en solución esta dada como<sup>39</sup>:

$$R_p = k_p [M] (f k_d [I] / k_t)^{1/2} \quad (39)$$

De acuerdo con la ecuación (39) la variación de la concentración de monómero con respecto al tiempo es:

$$d[M]/dt = -k_p [M] (f k_d [I] / k_t)^{1/2} \quad (40)$$

sustituyendo la ecuación (9) en la ecuación (40) se tiene:

$$dx_t/dt = k_p (1 - x_t) (f k_d [I] / k_t)^{1/2} \quad (41)$$

Si  $k_p$ ,  $k_t$ ,  $k_d$ ,  $[I]$  y  $f$  permanecen constantes respecto al tiempo, integrando en la ecuación (41) desde  $x_t=0$  hasta  $x_t$  y desde  $t_0$  hasta  $t$ , donde  $t_0$  es el tiempo de inhibición:

$$\ln (1 - x_t) = -k_p (f k_d [I] / k_t)^{1/2} (t - t_0) \quad (42)$$

De la ecuación (42) despejando  $x_t$ :

$$x_t = 1 - \exp \{-[k_p (f k_d [I] / k_t)^{1/2}] (t - t_0)\} \quad (43)$$

Si:

$$k_1 = k_p (f k_d [I] / k_t)^{1/2} \quad (44)$$

$$k_2 = t_0 \quad (45)$$

entonces:

$$R_p = k_1 [M] \quad (46)$$

$$dx_t/dt = k_1 (1 - x_t) \quad (47)$$

$$x_t = 1 - \exp(-k_1 (t - k_2)) \quad (48)$$

#### IV.A.1.-Efecto de la relación volumétrica FO/FA:

Si el mecanismo de reacción es de polimerización en solución, la relación de FO/FA no tiene efecto sobre la velocidad de reacción, suponiendo que la concentración de iniciador en la fase acuosa no varía respecto a la relación FO/FA.

#### IV.A.2.-Efecto de la concentración de iniciador:

El efecto producido por la variación de la concentración de iniciador se manifiesta sobre el valor de

la constante  $k_1$ . Esta  $k_1$  es a su vez la que tiene efecto sobre la velocidad de reacción. Si  $k_p$ ,  $k_t$ ,  $k_d$  y  $f$  no son funciones de la concentración de iniciador y se evalúa la derivada de la conversión con respecto al tiempo en  $x_t=0$ , se tiene que:

$$dx_t/dt \Big|_{x=0} = k_1 = k_p (f k_d [I] / k_t)^{1/2} = k_3 [I]^{1/2} \quad (49)$$

donde:

$$k_3 = k_p (f k_d / k_t)^{1/2} \quad (50)$$

aplicando el logaritmo natural en ambos lados de la ecuación (49):

$$\ln dx_t/dt \Big|_{x=0} = \ln k_1 = k_4 + 1/2 \ln [I] \quad (51)$$

donde:

$$k_4 = \ln k_3 \quad (52)$$

Si el mecanismo de reacción es de polimerización en solución entonces debe de haber una relación lineal de pendiente 1/2 y ordenada al origen  $k_4$  entre el  $\ln k_1$  y el  $\ln [I]$  de acuerdo con la ecuación (51).

#### IV.A.3.-Efecto de la temperatura de reacción:

El efecto producido por la variación de la temperatura de reacción sobre la cinética se manifiesta sobre el valor de  $k_1$  y esta a su vez afecta el valor de la velocidad de la reacción. Si las constantes de reacción se definen de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$k_p = A \exp(-E_a / RT) \quad (53)$$

$$k_d = A_d \exp(-E_{ad} / RT) \quad (54)$$

$$k_t = A_t \exp(-E_{at} / RT) \quad (55)$$

Evaluando la derivada de la conversión con respecto al tiempo en  $x_t=0$  y combinando las ecuaciones (44), (53), (54) y (55) se tiene:

$$\left. \frac{dx_t}{dt} \right|_{x=0} = k_1 = (A^2 f Ad [I] / At)^{1/2} \exp((E_{at} - 2E_a - E_{ad}) / (2RT)) \quad (56)$$

$$\left. \frac{dx_t}{dt} \right|_{x=0} = k_1 = k_5 \exp(k_6 / T) \quad (57)$$

donde:

$$k_5 = (A^2 f Ad [I] / At)^{1/2} \quad (58)$$

$$k_6 = (E_{at} - 2E_a - E_{ad}) / (2 R) \quad (59)$$

aplicando el logaritmo natural en ambos lados de la ecuación (57) se tiene:

$$\ln dx_t/dt \Big|_{x=0} = \ln k_1 = k_7 + k_6 / T \quad (60)$$

donde:

$$k_7 = \ln k_5 \quad (61)$$

Si el mecanismo de reacción es de polimerización en solución entonces debe existir una relación lineal de pendiente  $k_6$  y ordenada al origen  $k_7$  entre  $\ln k_1$  y  $1/T$  de acuerdo con la ecuación (60).

#### IV.A.4.-Peso Molecular:

Para este modelo de polimerización en solución, la expresión más sencilla para el grado de polimerización promedio en número  $X_n$  esta dada como<sup>39</sup>:

$$X_n = (1/2) k_p [M] / (f k_d k_t [I])^{1/2} \quad (62)$$

En la ecuación (62) se desprecian las reacciones de transferencia y se considera que la terminación es por desproporción. Si la terminación es por acoplamiento  $X_n$  es

el doble del que se calcula con la ecuación (62).

El peso molecular promedio para el polímero esta dado como<sup>39</sup>:

$$PM = pm_0 X_n \quad (63)$$

En la ecuación (62) se observa que la variación de la relación de FO/FA no tiene efecto sobre el peso molecular del polímero para el modelo de polimerización en solución. Si el mecanismo de reacción es de polimerización en solución, de acuerdo a la ecuación (62) debe de existir una reacción lineal de pendiente 1/2 entre el logaritmo natural de  $X_n$  y el logaritmo natural de  $[I]$ . Si las constantes de reacción en la ecuación (62) son del tipo de la ecuación de Arrhenius, debe de existir una relación lineal entre el logaritmo natural de  $X_n$  y el inverso de la temperatura de reacción ( $1/T$ ).

#### IV.B.-Polimerización en emulsión:

Para la polimerización en emulsión la variación de la concentración de monómero con respecto al tiempo esta dada por<sup>40</sup>:

$$d[M]/dt = -kp [M]^p [R] \quad (64)$$

Si se define P como el volumen de polímero presente por unidad de volumen de la fase continua, entonces el volumen de las partículas/ml de fase continua o sitio de reacción, esta dado por  $P/(1-\phi_m)$  donde  $\phi_m$  es la fracción volumétrica del monómero en las partículas y esta definida como:

$$\phi_m = V_{mt} / (V_{mt} + V_{polt} + V_a) \quad (65)$$

Por definición:

$$-d[M] = (dp / dm V_{mm}) [(1 - \phi_m) / P] dP \quad (66)$$

$$[M] = \phi_m / V_{mm} \quad (67)$$

$$[R] = (N_{p_t} \bar{n} / N_A) [(1 - \phi_m) / P] \quad (68)$$

Combinando las ecuaciones (64), (66), (67) y (68) se obtiene:

$$dP/dt = (k_p / N_A) (dm / dp) N_{p_t} \phi_m \bar{n} \quad (69)$$

si:

$$P = (x_t M_0) / (dp V_{tol}) \quad (70)$$

entonces sustituyendo la ecuación (70) en la (69) se tiene:

$$dx_t/dt = (k_p / N_A) (dm / dp) N_{p_t} \bar{v}_m \bar{n} (dp V_{tol} / M_0) \quad (71)$$

Definiendo BB(1) como:

$$BB(1) = (k_p / N_A) (dm / dp) N_{p_t} \bar{n} (dp V_{tol} / M_0) \quad (72)$$

entonces:

$$dx_t/dt = BB(1) \bar{v}_m \quad (73)$$

Para aplicar este modelo se hace la suposición de que  $\bar{v}_m$  es constante para el segundo intervalo de la polimerización en emulsión que comienza cuando termina la nucleación y finaliza cuando desaparecen las gotas de monómero, se supone un equilibrio termodinámico entre la fase continua y la fase acuosa, ya que el consumo de monómero es más lento que su difusión al interior de la partícula y la fase orgánica se mantiene saturada de monómero mientras existan gotas de monómero que la abastezcan. El tercer intervalo comienza en el momento en que estas gotas de monómero desaparecen.

Si  $x_{g=0}$  es la conversión a la que desaparecen las gotas de monómero y se supone que el número de partículas es constante desde que inicia el segundo intervalo (cuando termina la nucleación) hasta que termina la reacción, entonces:

Para  $x_t \leq x_{g=0}$ :

si  $\rho_m = \text{cte.}$

$$dx_t/dt = K = BB(1) \rho_m \quad (74)$$

donde K es una constante.

Para el agua se define:

$$V_a = M_a / d_a \quad (75)$$

Haciendo un balance de masa para el monómero y combinando las ecuaciones (65), (20), (21), (9), (11) y (75)

para  $x_t \Rightarrow x_{g=0}$ :

$$\rho_m = (1-x_t) dp / ((1-x_t)dp + x_t dm + M_a dp dm / (M_o da)) \quad (76)$$

sustituyendo la ecuación (76) en la (73):

$$dx_t/dt = BB(1) (1-x_t)dp / [(1-x_t)dp + x_t dm + M_a dp dm / (M_o da)] \quad (77)$$

En  $x_{g=0}$  el valor de  $\rho_m$  de la ecuación (76) es igual al valor de  $\rho_m$  constante correspondiente al segundo intervalo de la polimerización. Si se iguala la densidad del agua a 1 gr/ml,

se sustituye  $x_t$  por  $x_{g=0}$  en la ecuación (76) y se despeja su valor,  $x_{g=0}$  queda como función de este valor de  $\bar{M}_m$ :

$$x_{g=0} = (1 - \bar{M}_m - M_A \, d\bar{M}_m/M_0) / (1 + d\bar{M}_m/dp - \bar{M}_m) \quad (78)$$

La ecuación (74) es aplicable al segundo intervalo, desde  $x_t$  en donde comienza el segundo intervalo hasta  $x_{g=0}$ ; y la ecuación (77) es aplicable para el tercer intervalo, desde  $x_{g=0}$  hasta  $x_t=1$  al final de la reacción.

#### IV.B.1.-Efecto de la relación volumétrica FO/FA:

El efecto de la relación FO/FA sobre la cinética de reacción se manifiesta en el valor de BB(1) que a su vez afecta el valor de la velocidad de reacción. Si se supone que  $\bar{n}$  y  $k_p$  para la misma concentración de iniciador no son funciones de la FO/FA, sustituyendo las ecuaciones (28), (29), (30) y (31) en la ecuación (72), se tiene:

$$BB(1) = (k_p/N_A) dm \bar{n} [1 / (d_{faci}^{w_{mo}} + w_{emul} d_{tol} FO / (d_{emul} d_{faci}^{w_{mo}} FA) + x_t (1/dp - 1/dm))] / V_{pt} \quad (79)$$

Como se supuso que el número de partículas era constante desde el inicio del segundo intervalo hasta el final de la reacción, en la ecuación (79) se utilizaron las características finales de la emulsión, en donde  $x_t=1$  y

$D_{pt} = D_p$  siendo  $D_p$  el diámetro de las partículas finales. Sustituyendo estas condiciones y la ecuación (27) en la ecuación (79) se tiene:

$$BB(1) = (k_p/N_A) dm \bar{n} \left[ \frac{1}{(d_{faci} w_{mo}) + w_{emul} d_{tol} FO / (d_{emul} d_{faci} w_{mo} FA)} + (1/d_p - 1/dm) \right] (6/D) / Dp^3 \quad (80)$$

Si:

$$k_B = (k_p/N_A) dm \bar{n} (6/D) \left[ 1 / (d_{faci} w_{mo}) + 1/d_p - 1/dm \right] \quad (81)$$

$$k_g = (k_p/N_A) dm \bar{n} (6/D) \left[ w_{emul} d_{tol} / (d_{emul} d_{faci} w_{mo}) \right] \quad (82)$$

reacomodando la ecuación (80) y sustituyendo las ecuaciones (79) y (80) se tiene:

$$BB(1) Dp^3 = k_B + k_g FO/FA \quad (83)$$

Si el mecanismo de reacción es de polimerización en emulsión, debe de haber una relación lineal de pendiente  $k_g$  y de ordenada la origen  $k_B$  entre el producto  $BB(1)Dp^3$  y la relación volumétrica  $FO/FA$ , de acuerdo con la ecuación (83).

#### IV.B.2.-Efecto de la concentración de iniciador:

El efecto producido por la variación de la concentración de iniciador sobre la cinética de la reacción

se manifiesta en el valor de  $BB(1)$  y este a su vez afecta la velocidad de la reacción. Para estudiar este efecto se supone que la concentración de iniciador altera el número promedio de radicales libres por partícula  $\bar{n}$ . Se supuso una funcionalidad de  $\bar{n}$  como función de la concentración de iniciador del tipo:

$$\bar{n} = f([I]) = k_{10} [I]^a \quad (84)$$

Como se supuso que el número de partículas era constante desde el inicio del segundo intervalo hasta el final de la reacción, entonces el número de partículas  $N_{p_t}$  que se utilizó fue  $N_p$  que corresponde al número de partículas finales. Si se toma en cuenta esta suposición, sustituyendo la ecuación (84) en la ecuación (72) y reacomodando, se tiene:

$$BB(1) / N_p = (k_p / N_A) dm (V_{tol} / M_o) k_{10} [I]^a \quad (85)$$

si:

$$k_{11} = (k_p / N_A) dm (V_{tol} / M_o) k_{10} \quad (86)$$

$$k_{12} = \ln k_{11} \quad (87)$$

aplicando el logaritmo natural de ambos lados de la ecuación (85) y sustituyendo las ecuaciones (86) y (87):

$$\ln [BB(1) / N_p] = k_{12} + a \ln [I] \quad (88)$$

Si el mecanismo de reacción es de polimerización en emulsión y son válidas las suposiciones hechas, debe de existir una relación lineal de pendiente  $a$  y ordenada al origen  $k_{12}$  entre el  $\ln [BB(1) / N_p]$  y el  $\ln [I]$ , de acuerdo con la ecuación (88).

#### IV.B.3.-Efecto de la temperatura de reacción:

El efecto sobre la cinética de reacción producido por la variación de la temperatura de reacción, se manifiesta en el valor de  $BB(1)$ , y este a su vez afecta el valor de la velocidad de la reacción. Para analizar este efecto, se hace la suposición de que  $N_{p_t}$  es  $N_p$  (como en el efecto del iniciador) y que la temperatura afecta a  $\bar{n}$ . Se supone una funcionalidad de  $\bar{n}$  como función de la temperatura del tipo:

$$\bar{n} = f(T) = A' \exp (-E_a'/RT) \quad (89)$$

Haciendo la suposición referente al número de partículas como constante, sustituyendo las ecuaciones (53) y (89) en la ecuación (72) y reacomodando, se tiene:

$$BB(1) / N_p = (A/N_A) \, d_m (V_{tol}/M_0) A' \exp \{(-E_a - E_a')/RT\} \quad (90)$$

Si:

$$k_{13} = (A / N_A) dm (V_{tol} / M_O) A' \quad (91)$$

$$k_{14} = (Ea + Ea') / R \quad (92)$$

$$k_{15} = \ln k_{13} \quad (93)$$

aplicando logaritmo natural de ambos lados de la ecuación (90) y sustituyendo las ecuaciones (91), (92) y (93), se tiene:

$$\ln [BB(1) / Np] = k_{15} - k_{14} 1/T \quad (94)$$

Si el mecanismo de reacción es de polimerización en emulsión y las suposiciones efectuadas son válidas, debe de haber una relación lineal de pendiente  $-k_{14}$  y ordenada al origen  $k_{15}$  entre el  $\ln [BB(1) / Np]$  y  $1/T$ , de acuerdo con la ecuación (94).

**IV.B.4.-Peso Molecular:**

Para el modelo de polimerización en emulsión la expresión más sencilla para el grado de polimerización promedio en número  $X_n$  esta dada como<sup>49</sup>:

$$X_n = k_p [M] N_p / R_i \quad (95)$$

en esta ecuación se desprecian las reacciones de transferencia.

En la ecuación (95) se puede observar que el peso molecular para la polimerización en emulsión depende directamente del número de partículas de la emulsión, el cual a su vez puede depender de la concentración del emulsificante y de  $R_i$ <sup>49</sup>. Para estudiar los efectos sobre el peso molecular producidos por la variación de FO/FA, de [I] y de T, se requieren las funcionalidades de  $N_p$  y de  $R_i$  como funciones de estas variables.

## V.-RESULTADOS Y DISCUSION:

Todas las reacciones se realizaron por duplicado con objeto de comprobar la reproducibilidad de los experimentos. Unicamente se comparó la forma de las curvas cinéticas de conversión vs. tiempo para verificar esta reproducibilidad. No se reportan los resultados de las reacciones que se realizaron con este fin ya que solo se determinaron los tamaños de partícula y los pesos moleculares en una de cada dos reacciones a iguales condiciones.

### V.1.-Resultados experimentales:

Los resultados de los experimentos realizados para cada una de las reacciones se muestran de la Tabla 7 a la 13 para las reacciones de la 1 a la 7 respectivamente. En estas tablas se pueden observar a diferentes tiempos los valores de los diámetros promedio en volumen y en número de las partículas, los valores de la conversión, los números de partículas (correspondientes a los valores de diámetro promedio en volumen y en número) y los pesos moleculares a varios tiempos.

Nota: Los datos de las constantes físicas utilizados en los cálculos se presentan en el apéndice B. La concentración de iniciador se utilizó en fracción molar referida a tolueno (ver apéndice A).

TABLA 7: PRIMERA REACCION

TOLUENO: 65%(VOL)

SOL. ACRILAMIDA: 35%(VOL)

SPAN 60: 7.5%(MASA/TOL)

TWEEN 60: 1.0714%(MASA/TOL)

AIBN: 0.05%(MASA/TOL)

TEMPERATURA: 50 C= 323 K

TIEMPO (min)	DIAM. VOL. (nm)	DIAM. NUM. (nm)	CONVER. (%)	Np (vol)	Np (num)	P. POL. (g/mol)
0	330.8	94.2	0.014896	3.2E+16	1.4E+18	
10			0.336266			3949469.31
15	393.6	85.6	0.580656	2.0E+16	1.8E+18	
20			0.794100			4408451.13
30	309.4	98.7	0.932700	3.8E+16	1.2E+18	
40			0.972031			
50	185	63	0.983557	1.8E+17	4.5E+18	
60			0.991900			
70	164.7	56.3	0.994298	2.5E+17	6.3E+18	3909634.03

TABLA 8: SEGUNDA REACCION

TOLUENO: 70%(VOL)

SOL. ACRILAMIDA: 30%(VOL)

SPAN 60: 7.5%(MESA/TOL)

THEEN 60: 1.0714%(MESA/TOL)

RIEN: 0.05%(MESA/TOL)

TEMPERATURA: 50 C= 323 K

TIEMPO (min)	DIAM. VOL. (mm)	DIAM. NUM. (mm)	CONVER. (X)	Np (vol)	Np (num)	P. MOL. (g/mol)
0	310.3	98.7	0.010741	3.2E+16	1.0E+18	
10	315.4	100.7	0.150126	3.0E+16	9.4E+17	2412945.49
15			0.418211			
20	253.7	71.2	0.689648	5.7E+16	2.6E+18	3491636.80
30			0.935665			
40	198.4	58.3	0.980838	1.2E+17	4.7E+18	
50			0.991887			
60	160.2	53.5	0.997576	2.3E+17	6.1E+18	2862125.25

TABLA 9: TERCERA REACCION

TOLUENO: 60x(VOL)

SOL. ACRILAMIDA: 40x(VOL)

SPAN 60: 7.5x(MASA/TOL)

TWEEN 60: 1.0714x(MASA/TOL)

AIN: 0.05x(MASA/TOL)

TEMPERATURA: 50 C= 323 K

TIEMPO (min)	DIAM. VOL. (nm)	DIAM. NUM. (nm)	CONVER. (%)	Np (vol)	Np (num)	P. MOL. (g/mol)
0	255.6	138.2	0.028450	8.5E+16	5.4E+17	
10	287.2	92.7	0.332502	5.9E+16	1.8E+18	3022259.74
15			0.518308			
20	272.6	144.4	0.698684	6.8E+16	4.6E+17	4647798.62
30			0.891322			
40	196.3	81.3	0.948606	1.8E+17	2.5E+18	
50			0.965534			
60	198.9	96.4	0.980714	1.7E+17	1.5E+18	
70			0.990421			
80	175.2	62	0.999954	2.5E+17	5.7E+18	4772164.70

TABLA 10: CUARTA REACCION

TIEMPO (min)	DIAM. VOL. (nm)	DIAM. NUM. (nm)	CONVER. (%)	Np (vol)	Np (num)	P. MOL. (g/mol)
0	254.2	104.8	0.015518	7.1E+16	1.0E+18	
5	227.9	90.3	0.129514	9.8E+16	1.6E+18	3943048.18
7			0.245472			
10	226.4	87.2	0.421082	9.9E+16	1.7E+18	3676977.38
15			0.691886			
20	195.1	50.7	0.873013	1.5E+17	8.7E+18	
25			0.947872			
30	210.1	60.7	0.961996	1.2E+17	5.1E+18	
40			0.994350			
50	177.5	60.1	0.997248	2.0E+17	5.2E+18	4035841.39

TOLUENO: 65%(VOL)

SOL. ACRILAMIDA: 35%(VOL)

SPAN 60: 7.5%(MASA/TOL)

TWEEN 60: 1.0714%(MASA/TOL)

RIBN: 0.1%(MASA/TOL)

TEMPERATURA: 50 C= 323 K

TABLA 11: QUINTA REACCION

TIEMPO (min)	DIAM. VOL. (nm)	DIAM. NUM. (nm)	CONVER. (X)	Np (vol)	Np (num)	P. MOL. (g/mol)
0	257.2	105.7	0.047200	6.9E+16	9.9E+17	
10			0.164667			2538805.41
15	225.4	92.5	0.311094	1.0E+17	1.5E+18	
20			0.454399			
25	190.5	82.1	0.585176	1.7E+17	2.1E+18	
30			0.695383			3263477.13
40	188.2	76.4	0.821969	1.7E+17	2.5E+18	
50			0.884873			
60	171.4	70.2	0.930810	2.2E+17	3.3E+18	
70			0.958159			
80	170.8	59.8	0.974606	2.3E+17	5.3E+18	
90			0.984353			
100	160.1	53.9	0.995786	2.8E+17	7.2E+18	3680941.44

TOLUENO: 65%(VOL)

SOL. ACRILAMIDA: 35%(VOL)

SPAN 60: 7.5%(MASA/TOL)

TWEEN 60: 1.0714%(MASA/TOL)

RIBN: 0.025%(MASA/TOL)

TEMPERATURA: 50 C= 323 K

TABLA 12: SEXTA REACCION

TIEMPO (min)	DIAM. VOL. (nm)	DIAM. NUM. (nm)	CONVER. (X)	Np (vol)	Np (num)	P. MOL. (g/mol)
0	325.2	108.4	0.012392	3.4E+16	9.2E+17	
10			0.056628			
20	225.4	80.4	0.159571	1.0E+17	2.2E+18	2620303.09
30			0.277652			
40	148.2	74.6	0.402102	3.5E+17	2.8E+18	
50			0.495371			
60	170.4	82.5	0.607015	2.3E+17	2.0E+18	2996440.81
70			0.699368			
80	165.3	67	0.764983	2.5E+17	3.8E+18	
90			0.823109			
100	145.2	61.2	0.878610	3.7E+17	4.9E+18	
115			0.940491			
130	133.1	60.9	0.978447	4.8E+17	5.0E+18	3470097.83

TOLUENO: 65%(VOL)

SOL. ACRILAMIDA: 35%(VOL)

SPAN 60: 7.5%(MASA/TOL)

TWEEN 60: 1.0714%(MASA/TOL)

RIBN: 0.05%(MASA/TOL)

TEMPERATURA: 45 C= 318 K

TABLA 13: SEPTIMA REACCION

TOLUENO: 65%(VOL)

SOL.ACRILAMIDA: 35%(VOL)

SPAN 60: 7.5%(MASA/TOL)

TWEEN 60: 1.0714%(MASA/TOL)

ATEN: 0.05%(MASA/TOL)

TEMPERATURA: 55 C= 328 K

TIEMPO (min)	DIAM. VOL.(mm)	DIAM. NUM.(mm)	CONVER. (X)	Np (vol)	Np (num)	P.MOL. (g/mol)
0	351.5	90.4	0.024731	2.7E+16	1.6E+18	
5			0.248748			2935602.25
7	300.2	82	0.396511	4.3E+16	2.1E+18	
10			0.612687			3631680.37
15	280.6	69	0.858769	5.1E+16	3.5E+18	
20			0.963069			
25	285.6	75.3	0.984399	4.9E+16	2.6E+18	
30			0.991043			
40	277.5	67.5	0.998756	5.3E+16	3.7E+18	3069219.92

Las gráficas de conversión, diámetros de partícula, números de partículas y pesos moleculares, todas vs. tiempo, se muestran de la figura 4 a la 31 para cada reacción.

Las gráficas de pesos moleculares finales vs. relación de fase orgánica/fase acuosa (FO/FA), vs. concentración de iniciador y vs. la temperatura de reacción, se muestran en las figuras 32, 33 y 34 respectivamente.

En las figuras 5, 9, 13, 17, 21, 25 y 29 se observa que en términos generales los diámetros de partícula tanto en volumen como en número decrecen con el tiempo de reacción en todos los experimentos. Esto sugiere que existe una nucleación presente a lo largo de la reacción de polimerización como se puede observar en las figuras 6, 10, 14, 18, 22, 26 y 30 en las que el número de partículas se incrementa al transcurrir la reacción. Probablemente debido a la continua nucleación durante la reacción, la distribución de tamaños de partícula sea drásticamente afectada por los efectos estudiados (de FO/FA, [I] y T) y esto cause que no sea sencillo analizar u observar tendencias. La probable presencia de una coagulación parcial en las muestras extraídas reduce la confiabilidad de los diámetros de partícula reportados y origina la necesidad de emplear otras técnicas para su determinación.

PRIMERA REACCION  
CONVERSION VS TIEMPO

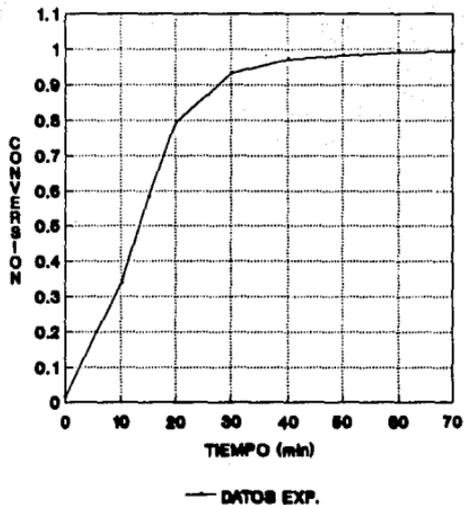


FIGURA 4

PRIMERA REACCION  
DIAMETRO DE PARTICULA VS TIEMPO

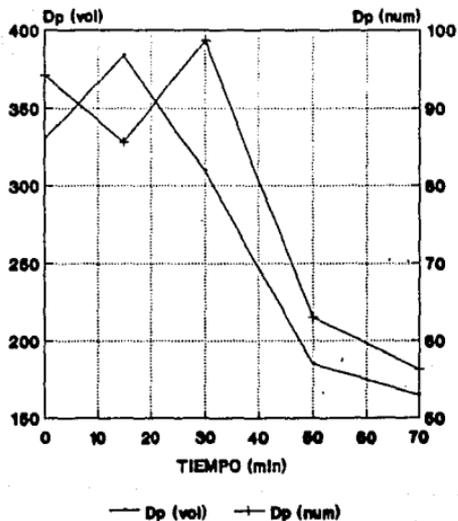


FIGURA 5

PRIMERA REACCION  
 NUMERO DE PARTICULAS VS TIEMPO

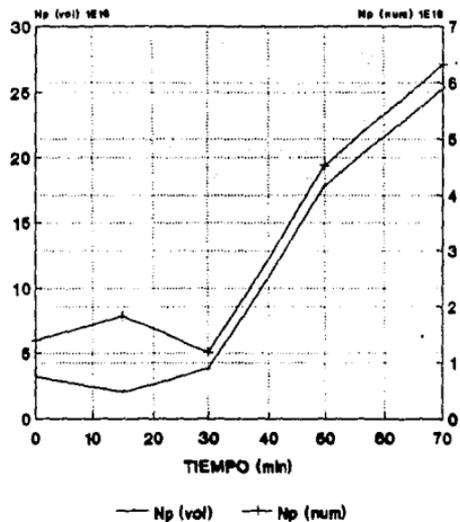


FIGURA 6

PRIMERA REACCION  
 PESO MOLECULAR VS TIEMPO

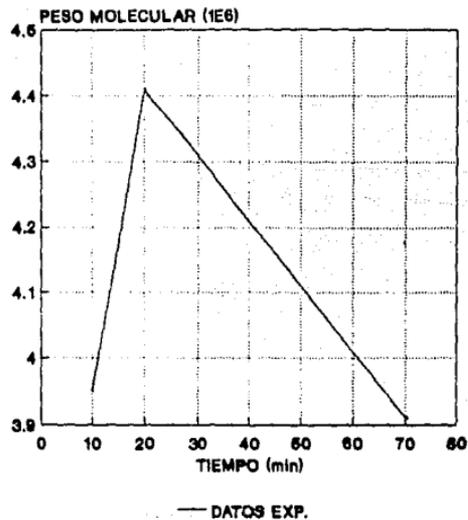
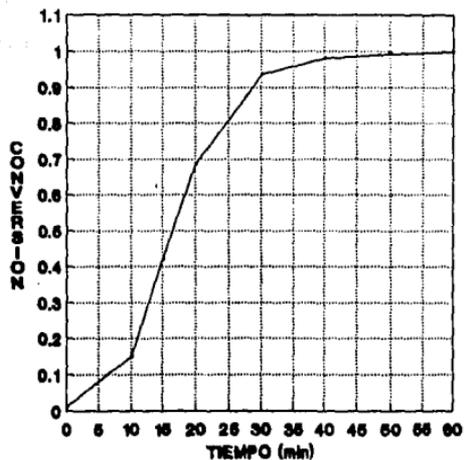


FIGURA 7

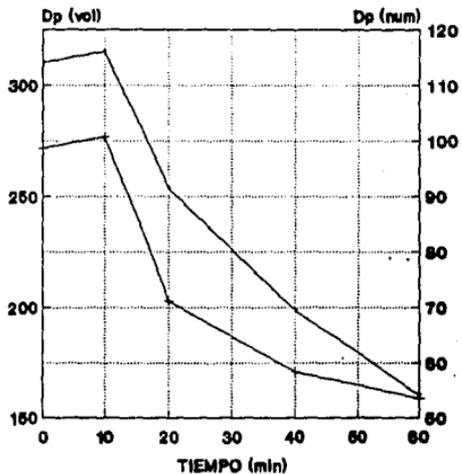
SEGUNDA REACCION  
CONVERSION VS TIEMPO



— DATOS EXP.

FIGURA 8

SEGUNDA REACCION  
DIAMETRO DE PARTICULA VS TIEMPO



— Dp (vol)    + Dp (num)

FIGURA 9

SEGUNDA REACCION  
 NUMERO DE PARTICULAS VS TIEMPO

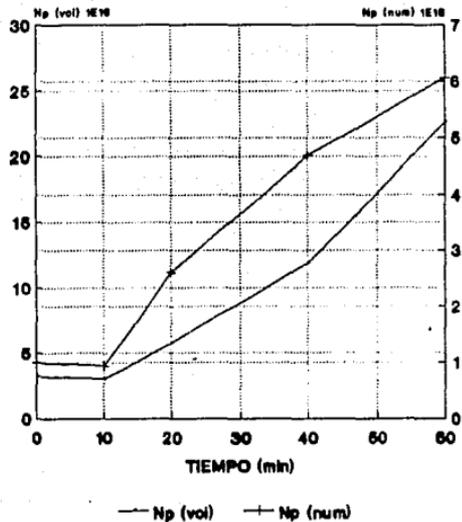


FIGURA 10

SEGUNDA REACCION  
 PESO MOLECULAR VS TIEMPO

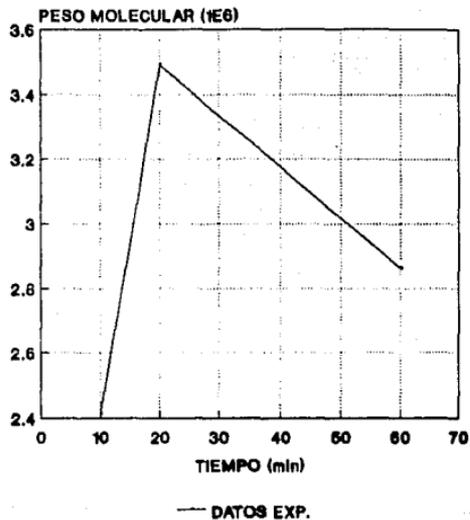


FIGURA 11

TERCERA REACCION  
CONVERSION VS TIEMPO

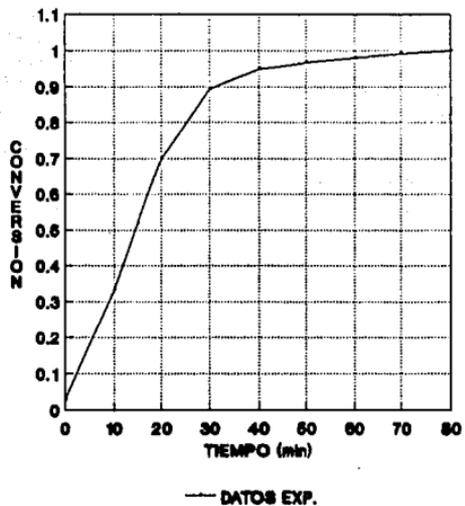


FIGURA 12

TERCERA REACCION  
DIAMETRO DE PARTICULA VS TIEMPO

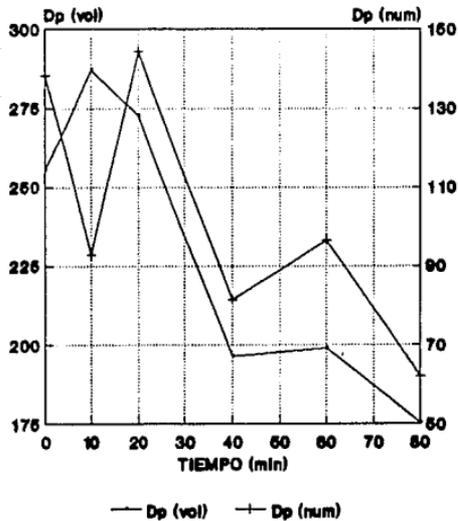


FIGURA 13

TERCERA REACCION  
 NUMERO DE PARTICULAS VS TIEMPO

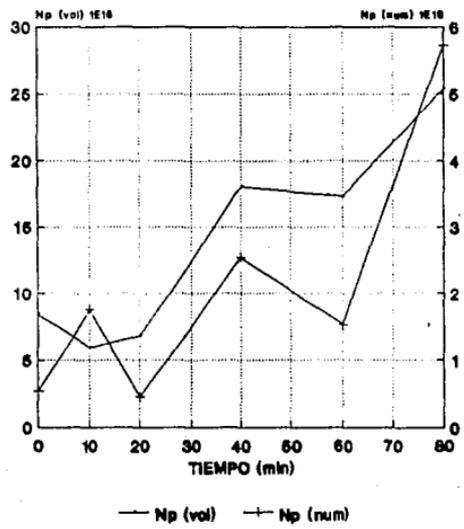


FIGURA 14

TERCERA REACCION  
 PESO MOLECULAR VS TIEMPO

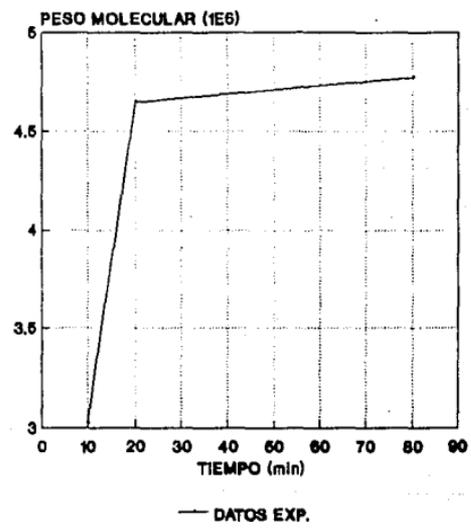


FIGURA 15

CUARTA REACCION  
CONVERSION VS TIEMPO

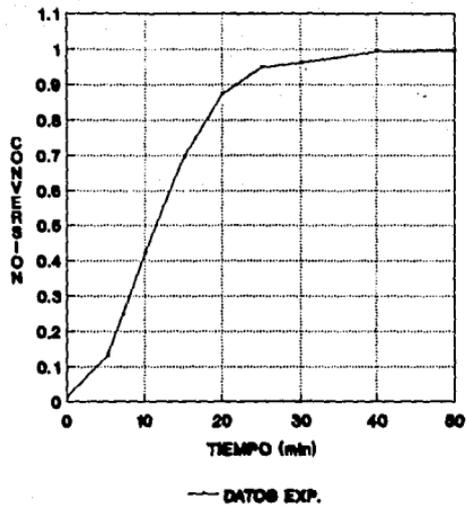


FIGURA 16

CUARTA REACCION  
DIAMETRO DE PARTICULA VS TIEMPO

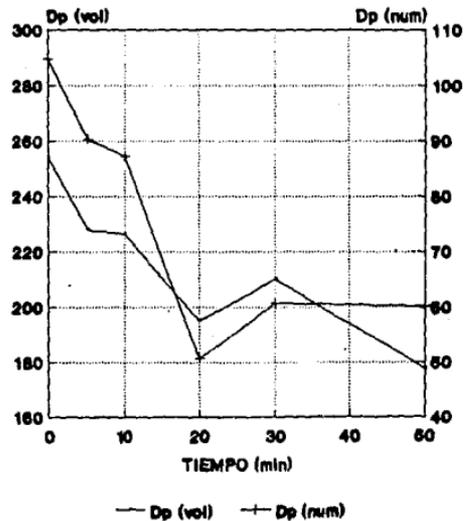
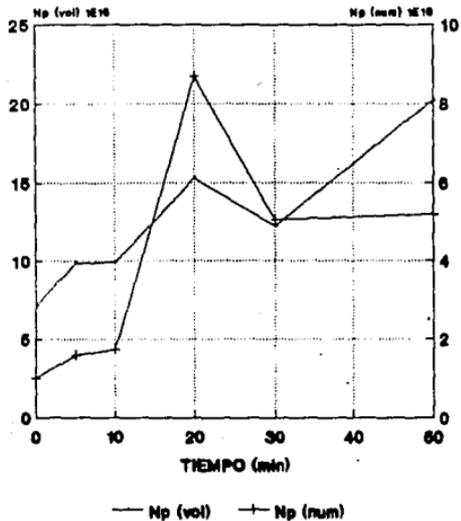


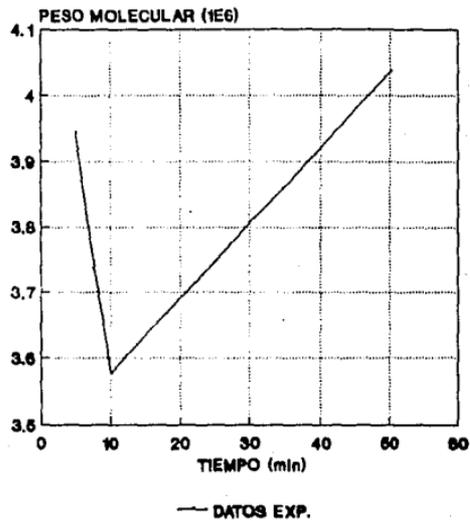
FIGURA 17

**CUARTA REACCION**  
**NUMERO DE PARTICULAS VS TIEMPO**



**FIGURA 18**

**CUARTA REACCION**  
**PESO MOLECULAR VS TIEMPO**



**FIGURA 19**

QUINTA REACCION  
CONVERSION VS TIEMPO

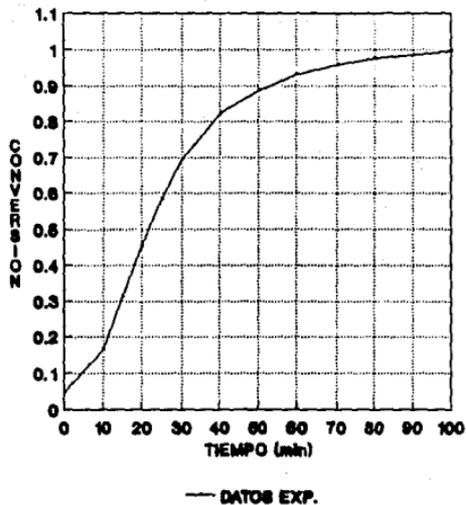


FIGURA 20

QUINTA REACCION  
DIAMETRO DE PARTICULA VS TIEMPO

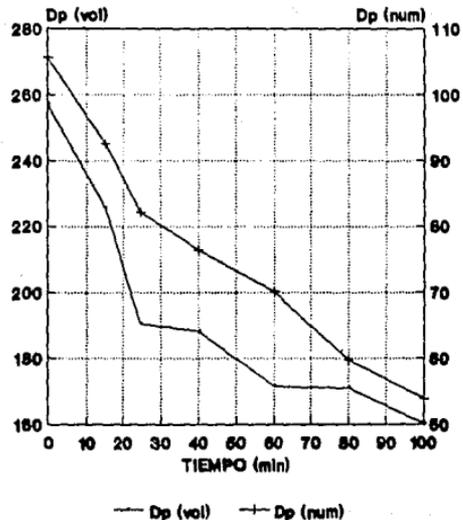


FIGURA 21

QUINTA REACCION  
NUMERO DE PARTICULAS VS TIEMPO

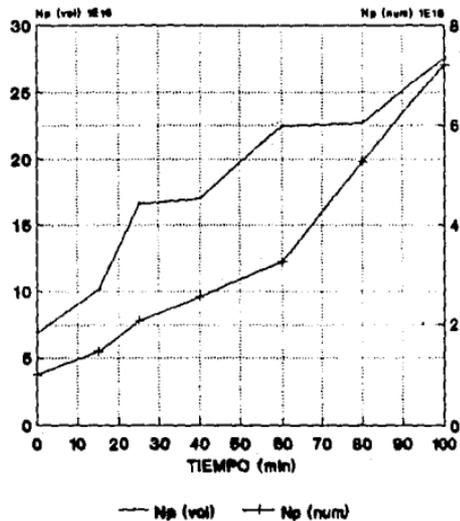


FIGURA 22

QUINTA REACCION  
PESO MOLECULAR VS TIEMPO

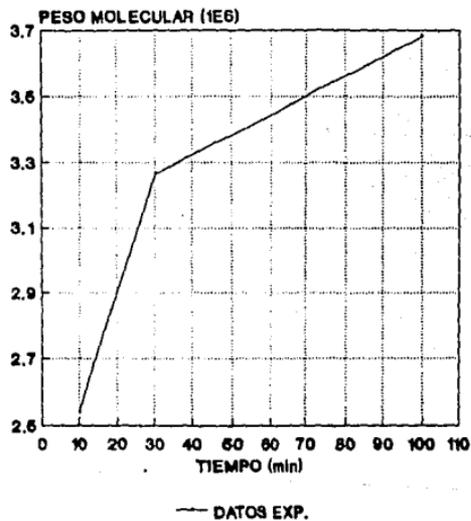
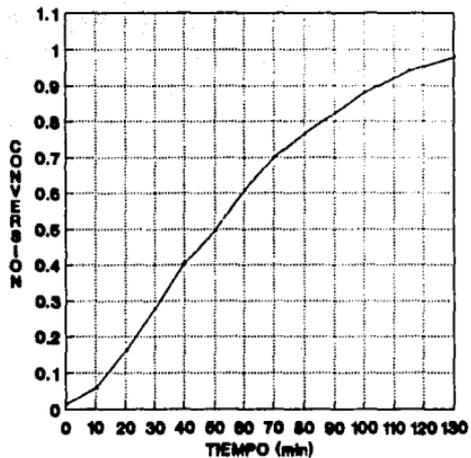


FIGURA 23

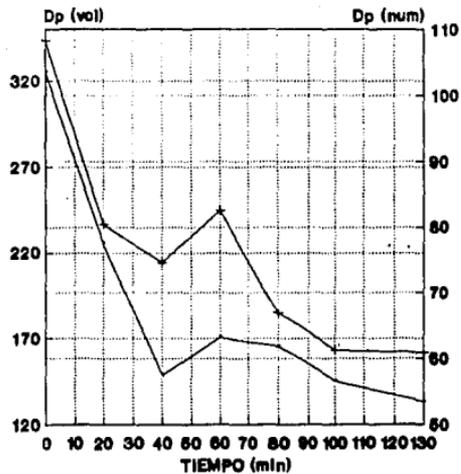
SEXTA REACCION  
CONVERSION VS TIEMPO



— DATOS EXP.

FIGURA 24

SEXTA REACCION  
DIAMETRO DE PARTICULA VS TIEMPO



— Dp (vol)    + Dp (num)

FIGURA 25

SEXTA REACCION  
NUMERO DE PARTICULAS VS TIEMPO

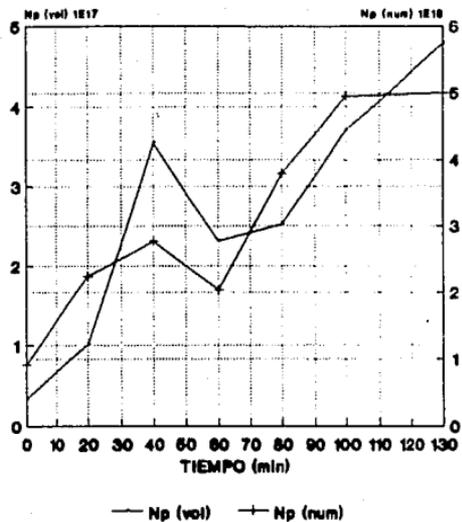


FIGURA 26

SEXTA REACCION  
PESO MOLECULAR VS TIEMPO

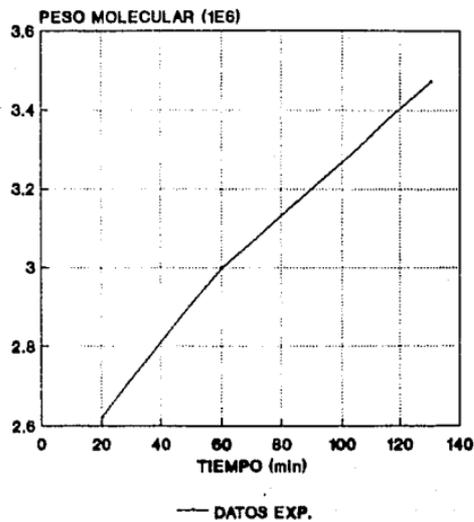
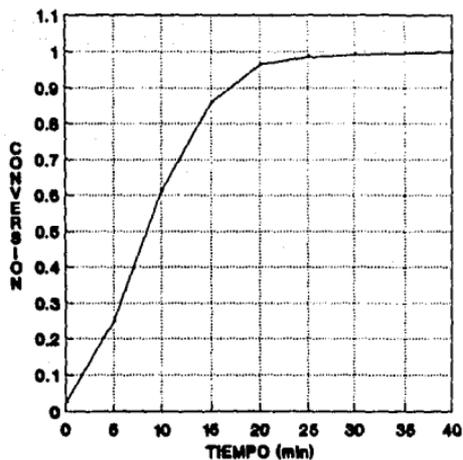


FIGURA 27

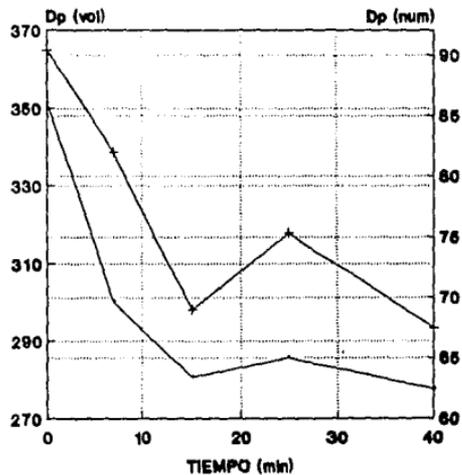
SEPTIMA REACCION  
CONVERSION VS TIEMPO



— DATOS EXP.

FIGURA 28

SEPTIMA REACCION  
DIAMETRO DE PARTICULA VS TIEMPO



— Dp (vol)    + Dp (num)

FIGURA 29

SEPTIMA REACCION  
 NUMERO DE PARTICULAS VS TIEMPO

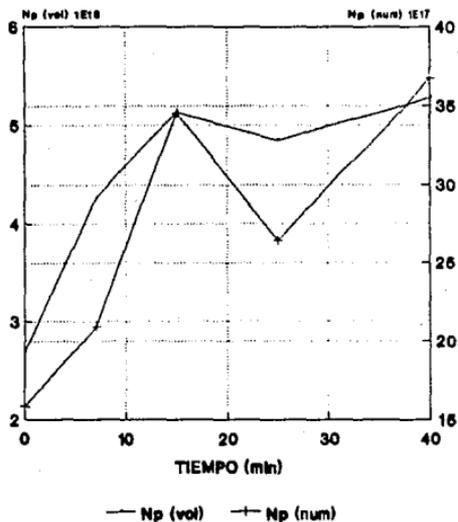


FIGURA 30

SEPTIMA REACCION  
 PESO MOLECULAR VS TIEMPO

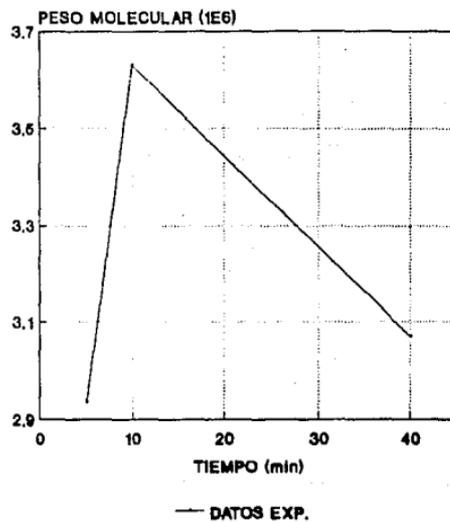


FIGURA 31

## PESO MOLECULAR VS FO/FA

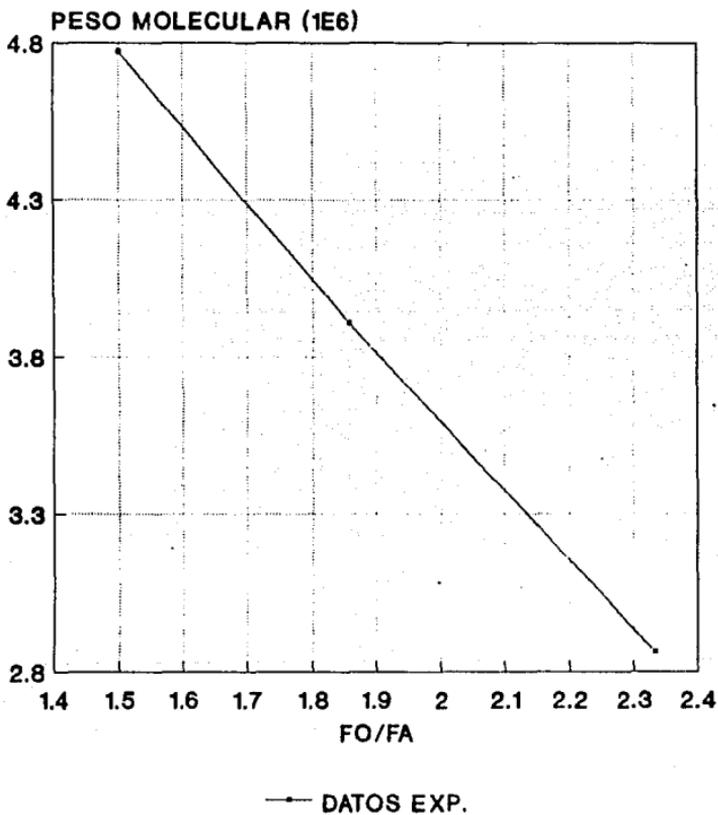


FIGURA 32

## PESO MOLECULAR VS [I]

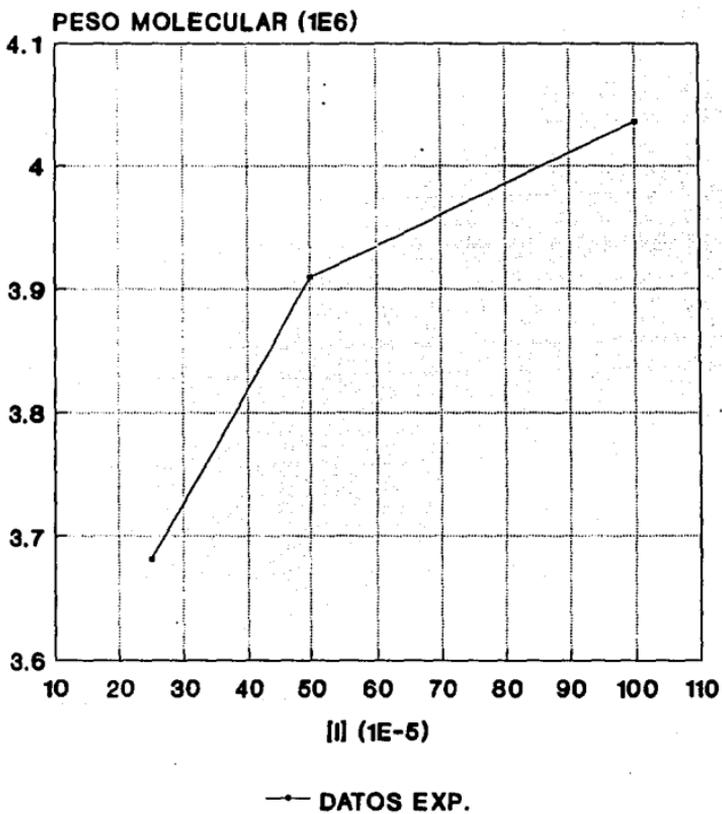
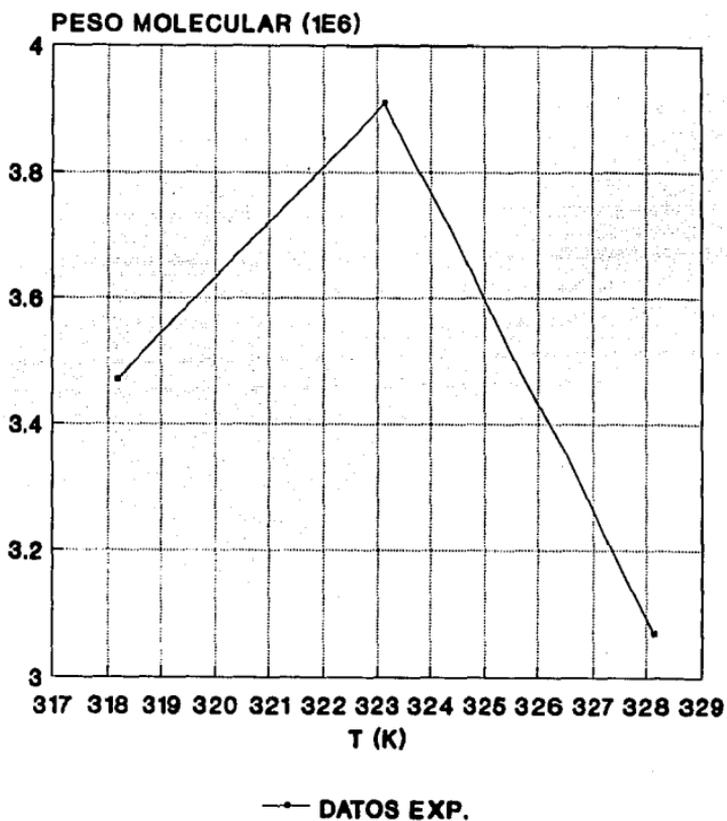


FIGURA 33

**PESO MOLECULAR VS TEMPERATURA****FIGURA 34**

En las figuras 7, 11, 15, 19, 23, 27 y 31 se observa que en forma cualitativa los pesos moleculares se pueden considerar constantes a lo largo de la reacción (con errores del 25% como máximo). Las variaciones existentes se pueden deber a errores experimentales o a imprecisiones de la técnica utilizada, por lo que se requiere del uso de otra técnica para la comprobación de los valores reportados y de la tendencia que sigue su variación con respecto al tiempo. Ambos modelos, de solución y de emulsión, predicen pesos moleculares constantes, sin embargo la magnitud de los pesos moleculares esperados en emulsión es de varios ordenes de magnitud mayor que los de solución.

Cualitativamente como se puede observar en las figuras 32, 33 y 34, la variación del peso molecular con respecto a los efectos estudiados no parece seguir el comportamiento de los modelos propuestos, lo cual se puede deber a errores en la técnica empleada para su determinación.

#### V.A.-Polimerización en solución:

A los datos experimentales de las tablas 7 a 13 se les aplicó el algoritmo de regresión no lineal multivariable Bsolve<sup>41</sup> con el fin de encontrar los valores de  $k_1$  y  $k_2$  de la ecuación (48) que mejor ajustaran los datos experimentales. El algoritmo Bsolve, fue propuesto por Marquardt como una extensión del método de Gauss Newton para

permitir la convergencia con relativamente pocas pruebas de valores iniciales para los coeficientes no conocidos de las ecuaciones a ajustar. Este algoritmo utiliza una función objetivo de mínimos cuadrados para la regresión. La variable PH corresponde al valor de esta función objetivo.

#### V.A.1.-Efecto de la relación volumétrica FO/FA:

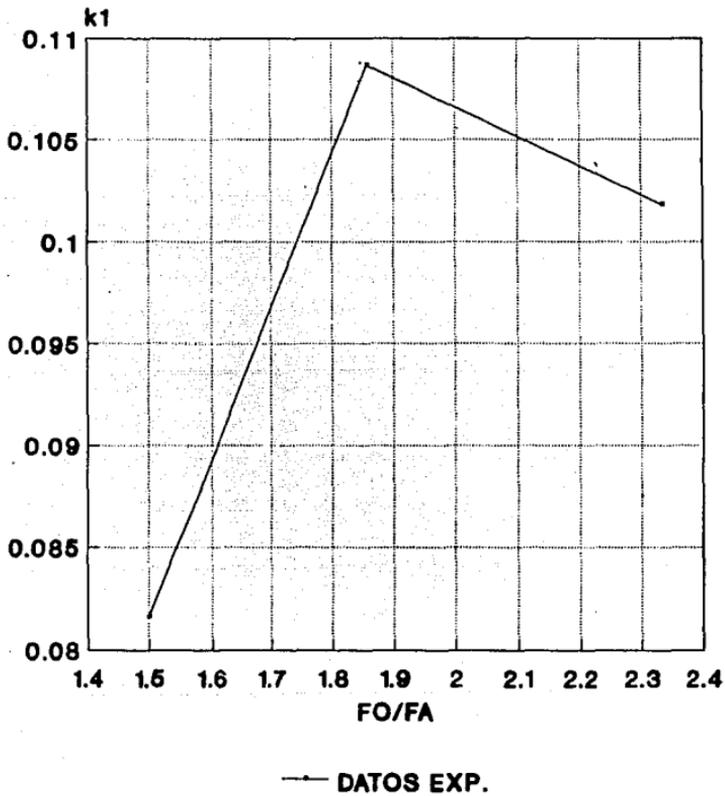
En la tabla 14 se muestran los resultados de  $k_1$ ,  $k_2$  y PH obtenidos de la regresión para las reacciones 1, 2 y 3 en las que se varió la relación FO/FA. En la figura 35 se muestra la gráfica de conversión contra tiempo de los datos experimentales de estas reacciones y las curvas correspondientes de los ajustes realizados al aplicar el modelo de la ecuación (48). De la tabla 14 y la figura 35 se puede afirmar que el modelo de la ecuación (48) para la polimerización en solución, ajusta bien los resultados experimentales con las constantes encontradas. Sin embargo en la misma tabla 14 y en la figura 36 en la que se grafica  $k_1$  contra FO/FA se puede observar que sí existe un efecto producido por la relación de FO/FA, contrario a lo esperado para el modelo de polimerización en solución donde no se presenta efecto. Para el análisis de este efecto se hizo la suposición de que la concentración de iniciador en la fase acuosa era la misma para las 3 reacciones. Esta suposición se realizó basándose en que el iniciador es soluble en la fase orgánica e insoluble en la fase acuosa, por lo que si

TABLA 14: MODELO DE POLIMERIZACION EN SOLUCION  
 EFECTO DE LA RELACION FASE ORGANICA/FASE ACUOSA:

NUMERO DE REACCION:	FD/FA	FD/FA	k1	k2(min)	PH
TERCERA REACCION	0.6/0.4	1.5	0.081599	5.300264	0.001825
PRIMERA REACCION	0.65/0.35	1.857142	0.106683	6.350032	0.001541
SEGUNDA REACCION	0.7/0.3	2.333333	0.101815	8.694946	0.006781



**MODELO DE POLIMERIZACION EN SOLUCION  
RELACION FASE ORGANICA/FASE ACUOSA**



**FIGURA 36**

existiera una difusión de radicales libres hacia la fase acuosa, esta sería tan pequeña que no se alteraría la concentración de la fase orgánica ni la condición de equilibrio, resultando la misma concentración de iniciador en la fase acuosa para las 3 reacciones. Si esta suposición no fuera válida (la concentración de iniciador se mantuvo constante respecto a la fase orgánica), al variar la relación FO/FA variará la concentración de iniciador respecto a la fase acuosa, entonces el efecto que se obtendría sería producido por la variación de la concentración de iniciador. Por lo tanto, el valor de  $k_1$  aumentaría al aumentar esta concentración para cada reacción. Este comportamiento tampoco se observa en los valores de  $k_1$  de la tabla 14 ni en la figura 36.

#### V.A.2.-Efecto de la concentración de iniciador:

En la tabla 15 se muestran los resultados de  $k_1$ ,  $k_2$  y PH obtenidos de la regresión para las reacciones 1, 4 y 5 en las que se varió la concentración de iniciador. En la figura 37 se muestra la gráfica de conversión contra tiempo de los datos experimentales de estas reacciones y las curvas correspondientes de los ajustes realizados al aplicar el modelo de la ecuación (48). De la tabla 15 y la figura 37 se puede decir que el modelo de la ecuación (48) para la polimerización en solución, ajusta bastante bien los resultados experimentales con las constantes encontradas.

TABLA 15: MODELO DE POLIMERIZACION EN SOLUCION  
 EFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR:

NUMERO DE REACCION:	$ZI$	$[I]$	$k1$	$k2(\text{min})$	PH
QUINTA REACCION	0.025%	0.00025	0.049500	6.897664	0.001955
PRIMERA REACCION	0.05%	0.0005	0.108683	6.350032	0.001541
CUARTA REACCION	0.1%	0.001	0.112523	4.198098	0.010179

NUMERO DE REACCION:	$ZI$	$\ln [I]$	$\ln k1$
QUINTA REACCION	0.025%	-8.29404	-3.00576
PRIMERA REACCION	0.05%	-7.60090	-2.21931
CUARTA REACCION	0.1%	-6.90775	-2.18458

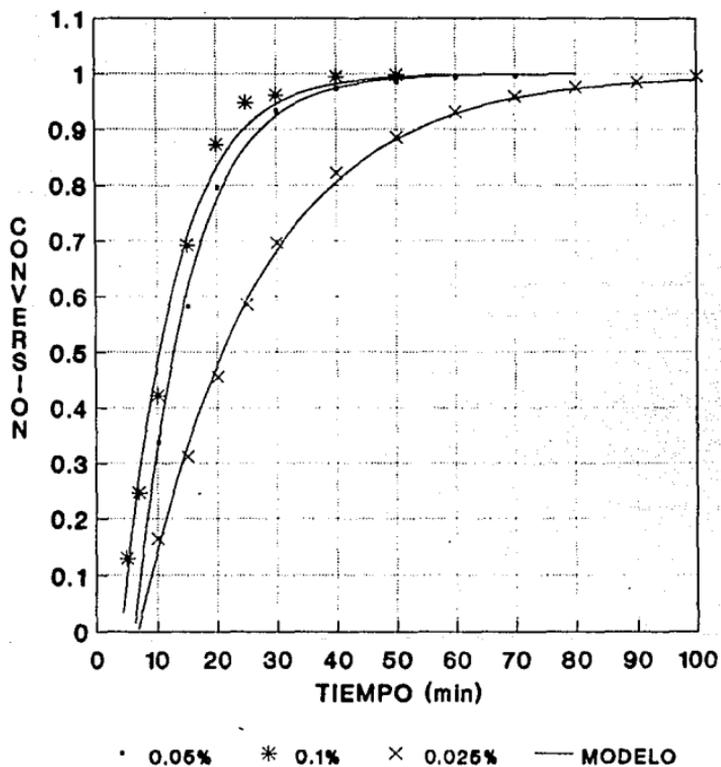
**MODELO DE POLIMERIZACION EN SOLUCION  
CONCENTRACION DE INICIADOR**

FIGURA 37

Para las reacciones 1 y 5, este ajuste es mejor que para la reacción 4, siendo también aceptable para ésta última.

En la figura 38 se muestra la gráfica de  $\ln k_1$  vs.  $\ln [I]$ . En esta gráfica se observa que los datos provenientes de las regresiones, no cumplen con la relación lineal esperada de la ecuación (51). Para verificar que no se cumple la ecuación (51) resulta necesario obtener más puntos experimentales, adicionales a los tres presentados en este estudio.

#### V.A.3.-Efecto de la temperatura de reacción:

En la tabla 16 se muestran los resultados de  $k_1$ ,  $k_2$  y PH obtenidos de la regresión para las reacciones 1, 6 y 7 en las que se varió la temperatura de reacción. En la figura 39 se muestra la gráfica de conversión contra tiempo de los datos experimentales de estas reacciones y las curvas correspondientes de los ajustes realizados al aplicar el modelo de la ecuación (48). De la tabla 16 y la figura 39 se puede decir que el modelo de la ecuación (48) para la polimerización en solución, ajusta bien los resultados experimentales con las constantes encontradas para la primera reacción, y aceptablemente para la séptima reacción. El ajuste de este modelo para la sexta reacción no fue muy bueno.

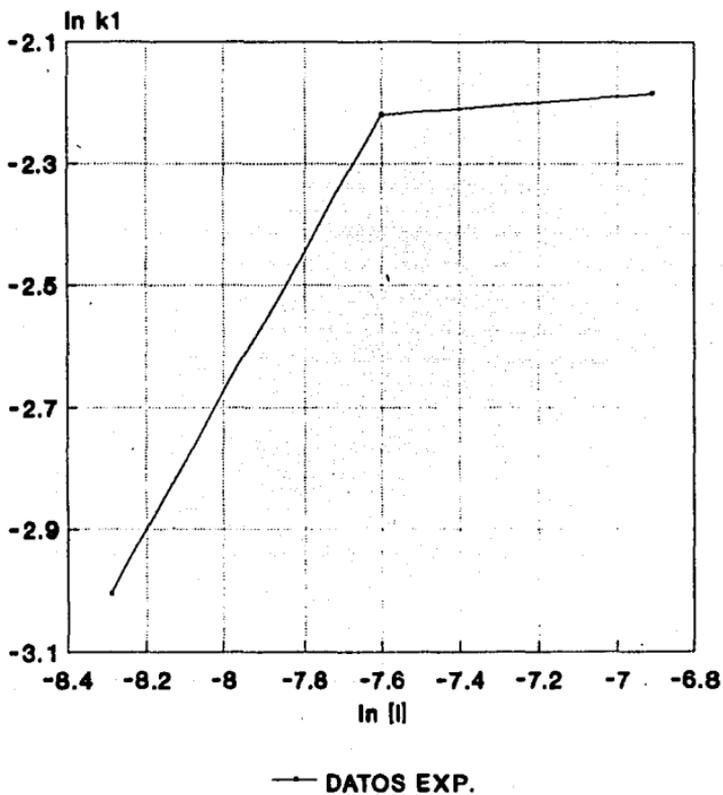
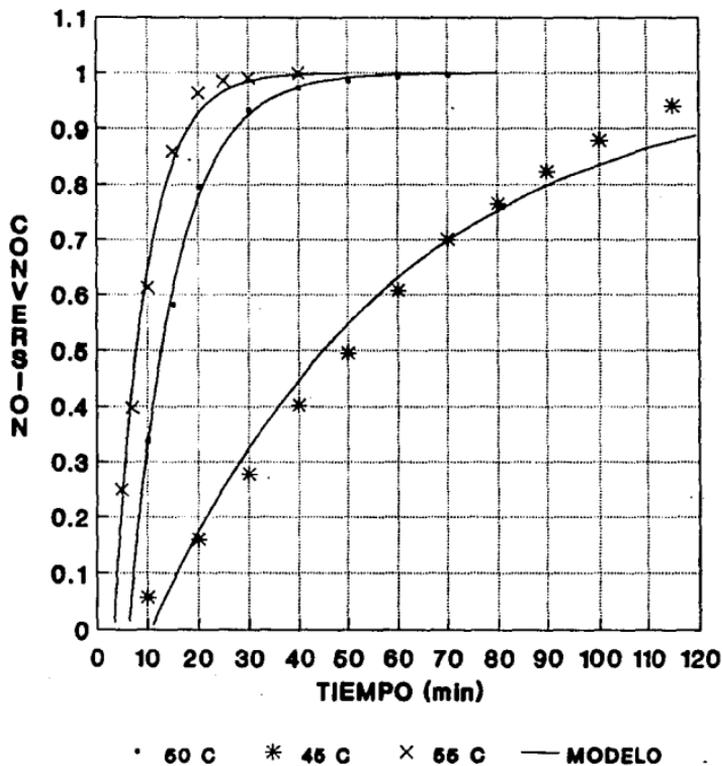
**MODELO DE POLIMERIZACION EN SOLUCION  
CONCENTRACION DE INICIADOR****FIGURA 38**

TABLA 16: MODELO DE POLIMERIZACION EN SOLUCION  
 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCION:

NUMERO DE REACCION	T(K)	1/T	k1	k2(min)	PH
SEXTA REACCION	318.15	0.003143	0.020131	10.5818	0.023630
PRIMERA REACCION	323.15	0.003094	0.108683	6.350032	0.001541
SEPTIMA REACCION	328.15	0.003047	0.156647	3.416959	0.005147

NUMERO DE REACCION	T(K)	Ln k1
SEXTA REACCION	318.15	-3.90545
PRIMERA REACCION	323.15	-2.21931
SEPTIMA REACCION	328.15	-1.85375

**MODELO DE POLIMERIZACION EN SOLUCION  
TEMPERATURA DE REACCION****FIGURA 39**

En la figura 40 se muestra la gráfica de  $\ln k_1$  vs.  $1/T$ . En esta gráfica se observa que los datos graficados provenientes de las regresiones, no cumplen con la relación lineal esperada de la ecuación (60). Para verificar que no se cumple la ecuación (60) resulta necesario obtener más puntos experimentales, adicionales a los tres presentados en este estudio.

De los resultados anteriores se puede ver que aunque el modelo de polimerización en solución (ecuación (48)) ajusta en general bien para los datos experimentales de conversión, excepto para la sexta reacción, los efectos de la relación de FO/FA, de la concentración de iniciador y de la temperatura, obtenidos con estas regresiones, no cumplen con los efectos esperados para este modelo.

#### V.B.-Polimerización en emulsión:

El modelo de polimerización en emulsión se aplicó a partir del segundo intervalo de la polimerización (fin de la nucleación) debido a la carencia de datos experimentales de la conversión con respecto al tiempo para el inicio de las reacciones. La suposición de que el número de partículas es constante a partir del inicio del segundo intervalo hasta el final de la reacción se efectuó principalmente para simplificar los modelos propuestos. Los valores de  $N_p$  y de  $D_p$  que se tomaron para el modelo fueron los finales. Se

MODELO DE POLIMERIZACION EN SOLUCION  
TEMPERATURA DE REACCION

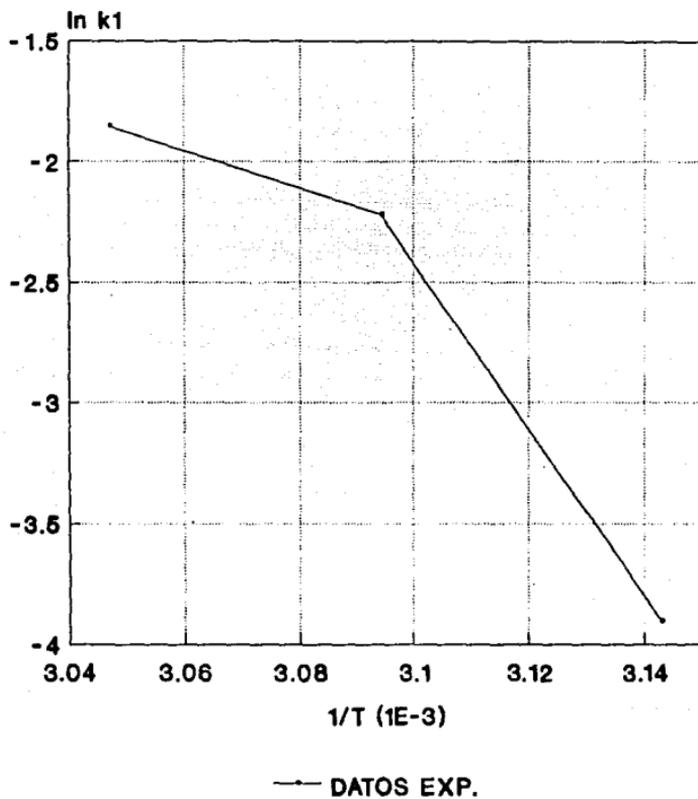


FIGURA 40

tomaron estos valores ya que a estas muestras no se les agregó inhibidor por no ser necesario, además de que se consideró que una vez terminada la reacción ( $x_t=1$ ) la morfología y número de las partículas no cambiaría al variar las condiciones de agitación. La suposición de  $N_p$  constante concuerda con los estudios realizados por Reichert<sup>9</sup> sobre la polimerización en emulsión inversa de acrilamida, quien también afirma que el tamaño y morfología de las partículas depende de la velocidad de agitación del sistema.

Para aplicar el modelo de polimerización en emulsión se consideran dos intervalos, uno a conversiones menores que  $x_{g=0}$  donde es aplicable la ecuación (74) y otro a conversiones mayores a  $x_{g=0}$  donde es aplicable la ecuación (77).

Como los valores de  $\bar{v}_m$  y de  $x_{g=0}$  no son conocidos, se aprovechó el hecho de que en  $x_{g=0}$  la velocidad de reacción es la misma para ambos intervalos, cumpliéndose con la continuidad en la velocidad de reacción como función del tiempo. Suponiendo que  $\bar{v}_m$  es constante<sup>40</sup> hasta  $x_{g=0}$  en donde empieza a variar según la ecuación (76), se integró la ecuación (77) a partir de este punto hasta el final de la reacción y la ecuación (74) desde donde empieza el segundo intervalo (fin de la nucleación) hasta donde  $x_{g=0}$ .

Para los valores reales de  $\dot{X}_m$  y de  $BB(1)$  las velocidades de reacción calculadas con las ecuaciones (74) y (77) deben ser iguales en  $x_{g=0}$ . Para encontrar estos valores de  $\dot{X}_m$  y  $BB(1)$  para cada reacción se utilizó un proceso iterativo en el que se supuso un valor inicial de  $\dot{X}_m$ , con este valor se calculó el valor de  $x_{g=0}$  según la ecuación (78). A partir de este valor de conversión se integró la ecuación (77) hasta el final de la reacción con los datos experimentales aplicando el algoritmo de regresión *Bsolve* acoplado a un método de Runge-Kutta, con objeto de encontrar el valor de  $BB(1)$  que mejor ajustara estos datos experimentales. Con los puntos experimentales de conversión menor al valor de  $x_{g=0}$  calculado para el valor de  $\dot{X}_m$  supuesto, se encontró la pendiente de una línea que pasaba por  $x_{g=0}$  y que mejor ajustaba estos puntos experimentales. Con el valor de esta pendiente, que corresponde a la velocidad de la ecuación (74), y con el valor de  $BB(1)$  para el intervalo que comienza en  $x_{g=0}$  obtenido con el algoritmo *Bsolve*, se calculó un nuevo valor de  $\dot{X}_m$  despejándolo de la ecuación (74) para el primer intervalo. Si este valor de  $\dot{X}_m$  correspondía al valor dado inicialmente, se cumplía con la condición de continuidad, en caso contrario, se tenía que suponer otro valor de  $\dot{X}_m$  y volver a aplicar el proceso iterativo.

Una vez encontrado el valor de  $\dot{X}_m$  y de  $BB(1)$  que ajustaran para ambos intervalos, se cumplía con la condición

de continuidad y se podía calcular con la ecuación (78) el valor de  $x_{y=0}$  correspondiente.

Este proceso iterativo se aplicó a todas las reacciones, encontrando los valores de  $BB(1)$  y  $\bar{M}_m$  para cada una. Los resultados de este proceso se muestran en las tablas 17, 18 y 19. El programa iterativo en Quick Basic se muestra en el apéndice C.

#### V.B.1.-Efecto de la relación volumétrica FO/FA:

En la tabla 17 se muestran los valores de  $\bar{M}_m$ ,  $BB(1)$  y  $PH$  obtenidos con el algoritmo para la polimerización en emulsión para las reacciones 1, 2 y 3, en las que se estudia la variación de la relación FO/FA. En la figura 41 se muestra la gráfica de conversión contra tiempo de los datos experimentales de estas reacciones y las curvas correspondientes al aplicar el modelo de polimerización en emulsión. De la tabla 17 y la figura 41 se puede afirmar que el ajuste realizado con este modelo es bueno para estas 3 reacciones.

En las figuras 42 y 43 se muestran las gráficas con los valores obtenidos al aplicar el modelo de polimerización en emulsión a los datos experimentales de  $BB(1) Dp^3$  vs. FO/FA para  $Dp$  (vol) y  $Dp$  (num) respectivamente. En estas gráficas se puede observar que existe una relación lineal entre

TABLA 17: MODELO DE POLIMERIZACION EN EMULSION  
EFFECTO DE LA RELACION FASE ORGANICA/FASE ACUOSA:

NUMERO DE REACCION	FO/FA	FO/FA	Fia	BB(1)	PH	Np(vol)	Np(num)	P.MOL.	Dp(vol)
TERCERA REACCION	0.6/0.4	1.5	0.1147	0.323967	0.000658	2.5E+17	5.725E+18	4772164.70	175.2
PRIMERA REACCION	0.65/0.35	1.857142	0.109375	0.446880	0.000633	2.5E+17	6.329E+18	3909634.03	164.7
SEGUNDA REACCION	0.7/0.3	2.333333	0.10066	0.532613	0.00063	2.3E+17	6.059E+18	2862125.25	160.2

NUMERO DE REACCION	FO/FA	Dp(num)	D <sup>3</sup> (vol) (litros)	D <sup>3</sup> (num) (litros)	D <sup>3</sup> vol*BB EXP.	D <sup>3</sup> num*BB EXP.	D <sup>3</sup> vol*BB MODELO	D <sup>3</sup> num*BB MODELO
TERCERA REACCION	0.6/0.4	62	5.4E-18	2.4E-19	1.7E-18	7.7E-20	1.766E-18	7.747E-20
PRIMERA REACCION	0.65/0.35	56.3	4.5E-18	1.8E-19	2.0E-18	8.0E-20	1.955E-18	7.930E-20
SEGUNDA REACCION	0.7/0.3	53.5	4.1E-18	1.5E-19	2.2E-18	8.2E-20	2.208E-18	8.175E-20

REGRESION	k8	k9	C. CORR.
Dp (vol) (na)	9.7E-19	5.3E-19	0.974346
Dp (num) (na)	7.0E-20	5.1E-21	0.968557

MODELO DE POLIMERIZACION EN EMULSION  
RELACION FASE ORGANICA/FASE ACUOSA

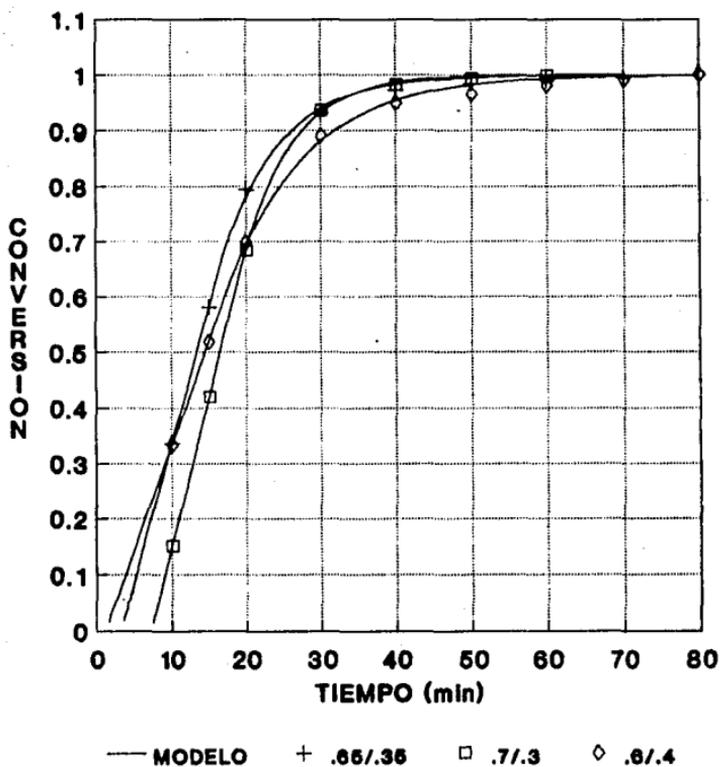


FIGURA 41

MODELO DE POLIMERIZACION EN EMULSION  
RELACION FASE ORGANICA/FASE ACUOSA  
Dp (vol)

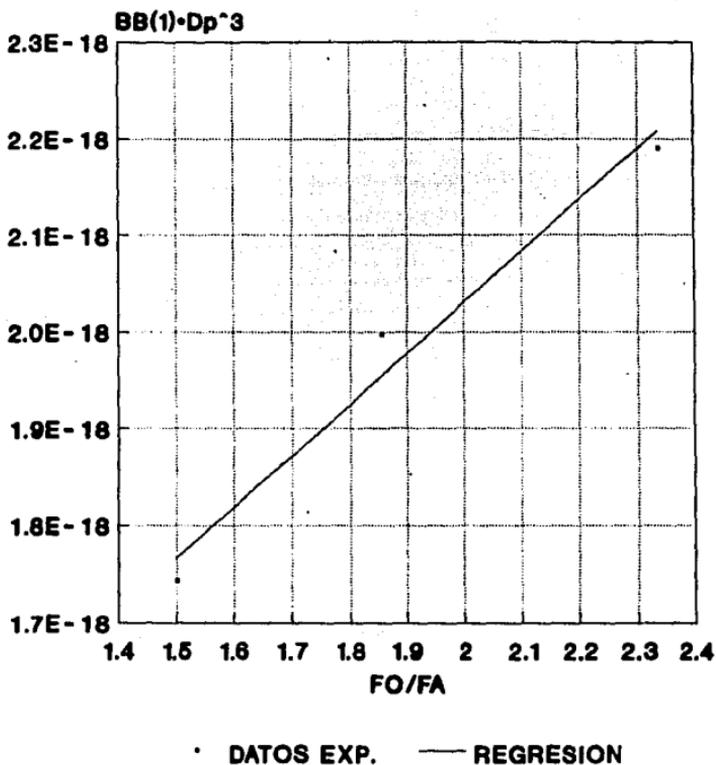


FIGURA 42

MODELO DE POLIMERIZACION EN EMULSION  
RELACION FASE ORGANICA/FASE ACUOSA  
Dp (num)

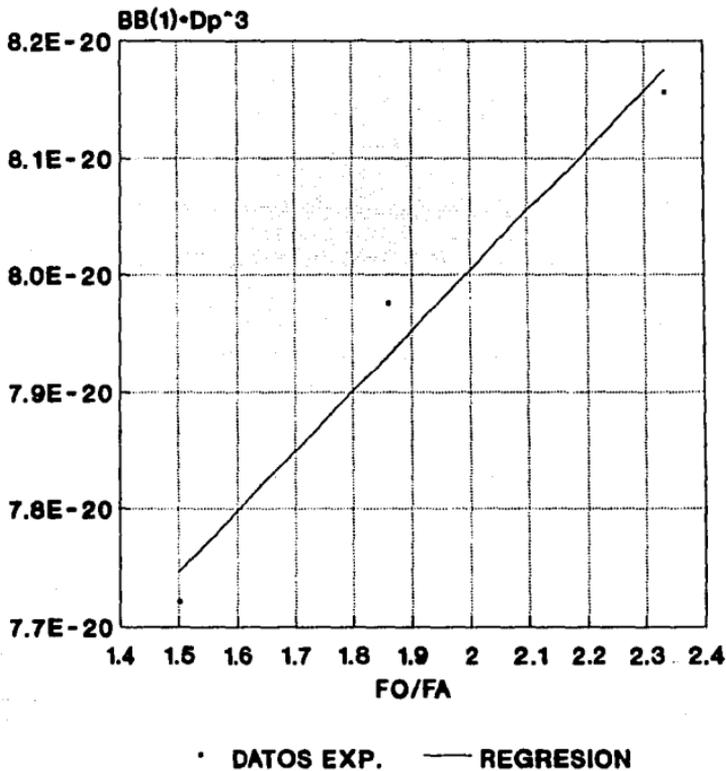


FIGURA 43

$BB(1)Dp^3$  y FO/FA de acuerdo con lo esperado según la ecuación (83). Los valores de  $k_g$  y  $k_p$  obtenidos al realizar una regresión de estos puntos se muestran en la tabla 17, para Dp (vol) y Dp (num). También se muestran los valores de los coeficientes de correlación.

#### V.B.2.-Efecto de la concentración de iniciador:

En la tabla 18 se muestran los valores de  $\bar{X}_m$ , BB(1) y PH obtenidos con el algoritmo para la polimerización en emulsión para las reacciones 1, 4 y 5, en las que se estudia la variación de la concentración de iniciador. En la figura 44 se muestra la gráfica de conversión contra tiempo de los datos experimentales de estas reacciones y las curvas correspondientes al aplicar el modelo de polimerización en emulsión. Analizando la tabla 18 y la figura 44 es posible observar que el ajuste realizado con este modelo es excelente para estas 3 reacciones.

En las figuras 45 y 46 se muestran las gráficas con los valores obtenidos al aplicar el modelo de polimerización en emulsión a los datos experimentales de  $\ln [BB(1)/Np]$  vs.  $\ln [I]$  para Np (vol) y Np (num) respectivamente. En estas gráficas se puede observar que existe una relación lineal entre  $\ln [BB(1)/Np]$  y  $\ln [I]$  (considerando el error experimental) de acuerdo con lo esperado según la ecuación (88). Los valores de  $k_{12}$  y "a" obtenidos al realizar una

TABLA 18: MODELO DE POLIMERIZACION EN EMULSION  
EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR:

NUMERO DE REACCION	%I	[I]	F <sub>1a</sub>	BB(1)	PH	N <sub>p</sub> (vol)	N <sub>p</sub> (num)	P.MDL.	D <sub>p</sub> (vol)
QUINTA REACCION	0.025%	0.00025	0.15904	0.184149	0.000382	2.0E+17	7.212E+18	3680941.44	160.1
PRIMERA REACCION	0.05%	0.0005	0.109375	0.446880	0.000633	2.5E+17	6.329E+18	3909634.03	164.7
CUARTA REACCION	0.1%	0.001	0.09762	0.579691	0.000250	2.0E+17	5.202E+18	4035841.39	177.5

NUMERO DE REACCION	%I	D <sub>p</sub> (num)	Ln [I]	Ln(BB/N <sub>p</sub> ) EXP.	Ln(BB/N <sub>p</sub> ) EXP.	Ln(BB/N <sub>p</sub> ) MODELO	Ln(BB/N <sub>p</sub> ) MODELO
QUINTA REACCION	0.025%	53.9	-8.29404	-41.8489	-45.1143	-41.7672	-45.02856
PRIMERA REACCION	0.05%	56.3	-7.60090	-40.8768	-44.0971	-41.0390	-44.284137
CUARTA REACCION	0.1%	60.1	-6.90775	-40.3920	-43.6409	-40.3109	-43.547418

REGRESION	k12	a	C. CORR.
N <sub>p</sub> (vol)	-33.0542	1.050509	0.964117
N <sub>p</sub> (num)	-36.2054	1.062860	0.953918

### MODELO DE POLIMERIZACION EN EMULSION CONCENTRACION DE INICIADOR

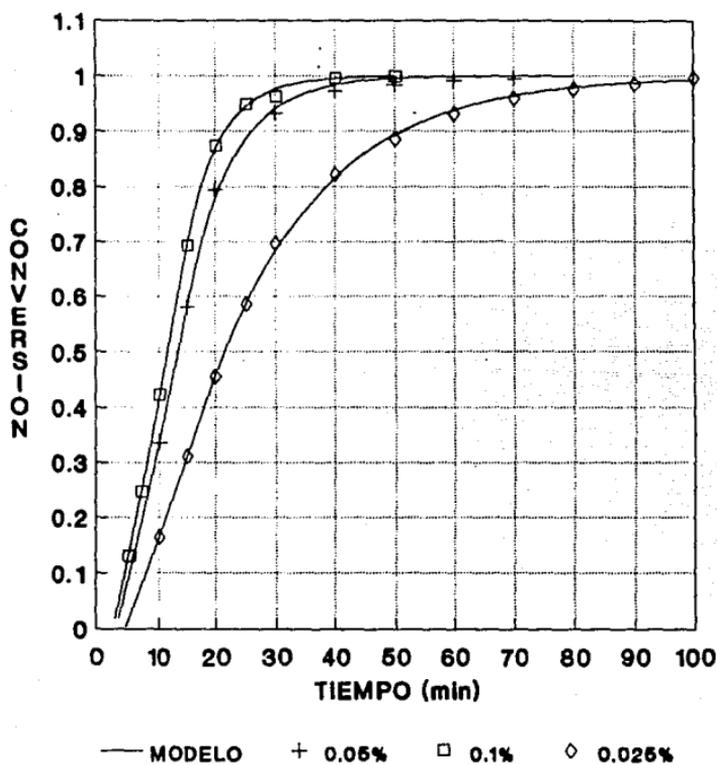


FIGURA 44

MODELO DE POLIMERIZACION EN EMULSION  
CONCENTRACION DE INICIADOR  
 $N_p$  (vol)

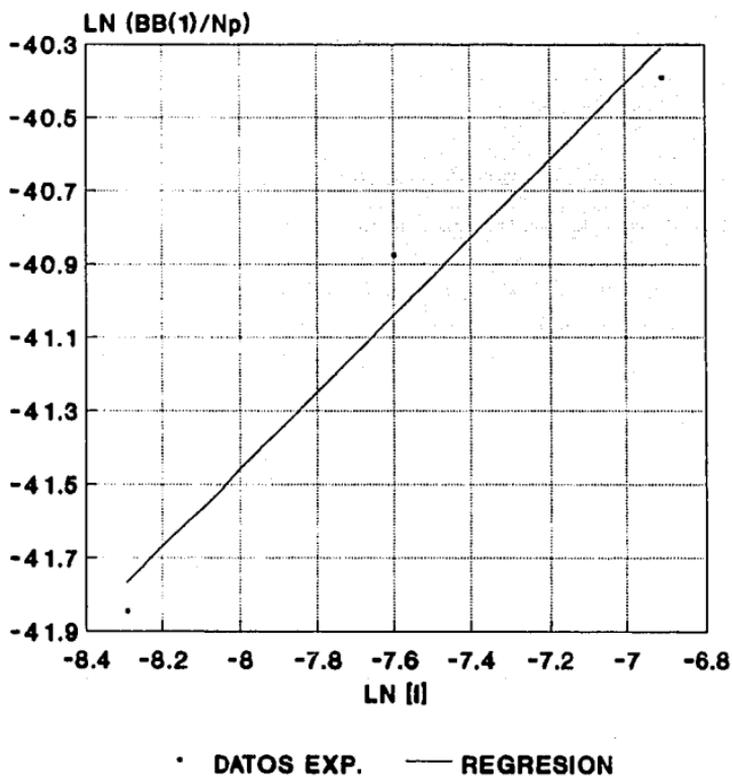


FIGURA 45

MODELO DE POLIMERIZACION EN EMULSION  
CONCENTRACION DE INICIADOR  
 $N_p$  (num)

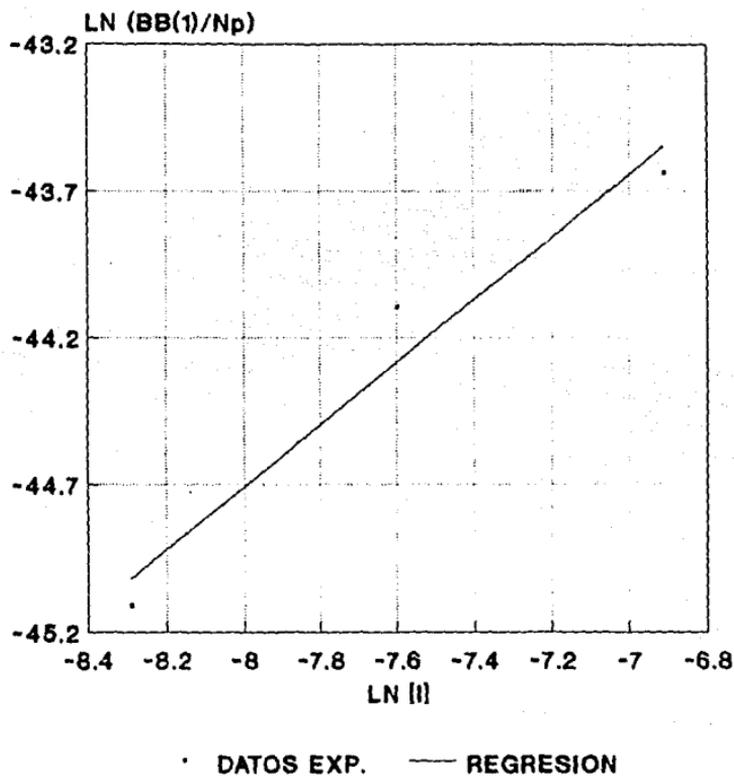


FIGURA 46

regresión de estos puntos se muestran en la tabla 18, para  $N_p$  (vol) y  $N_p$  (num). También se muestran los valores de los coeficientes de correlación.

#### V.B.3.-Efecto de la temperatura de reacción:

En la tabla 19 se presentan los valores de  $\bar{M}_n$ ,  $BB(1)$  y  $PH$  obtenidos con el algoritmo para la polimerización en emulsión para las reacciones 1, 6 y 7, en las que se estudia la variación de la temperatura de reacción. En la figura 47 se muestra la gráfica de conversión contra tiempo de los datos experimentales de estas reacciones y las curvas correspondientes al aplicar el modelo de polimerización en emulsión. De la tabla 19 y la figura 47 se puede asegurar que el ajuste realizado con este modelo es suficientemente satisfactorio para estas 3 reacciones.

En las figuras 48 y 49 se muestran las gráficas con los valores obtenidos al aplicar el modelo de polimerización en emulsión a los datos experimentales de  $\ln [BB(1)/N_p]$  vs.  $1/T$  para  $N_p$  (vol) y  $N_p$  (num) respectivamente. En estas gráficas se puede observar que existe una relación lineal entre  $\ln [BB(1)/N_p]$  y  $1/T$  de acuerdo a lo obtenido en la ecuación (94). Los valores de  $k_{15}$  y  $k_{14}$  al realizar la regresión de estos puntos aparecen en la tabla 19, para  $N_p$  (vol) y  $N_p$  (num). También se muestran los valores de los coeficientes de correlación.

TABLA 19: MODELO DE POLIMERIZACION EN EMULSION  
 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCION:

NUMERO DE REACCION:	T(K)	1/T	F1a	BB(1)	PH	Np(vol)	Np(num)	P.MDL.	Dp(vol)
SEXTA REACCION	318.15	0.003143	0.10617	0.102390	0.001490	4.8E+17	5.003E+18	3470097.83	133.1
PRIMERA REACCION	323.15	0.003094	0.109375	0.446880	0.000633	2.5E+17	6.329E+18	3909634.03	164.7
SEPTIMA REACCION	328.15	0.003047	0.10162	0.730068	0.000160	5.3E+16	3.672E+18	3069219.92	277.5

NUMERO DE REACCION:	T(K)	Dp(num)	Ln(BB/Nv) EXP.	Ln(BB/Nn) EXP.	Ln(BB/Nv) MODELO	Ln(BB/Nn) MODELO
SEXTA REACCION	318.15	60.9	-42.9900	-45.3356	-42.9912	-45.3080
PRIMERA REACCION	323.15	56.3	-40.8768	-44.0971	-40.8749	-44.1531
SEPTIMA REACCION	328.15	67.5	-38.8207	-43.0618	-38.8220	-43.0334

REGRESION	k15	k14	C. CORR.
Np (vol)	93.82111	43526.84	0.999998
Np (num)	29.33388	23747.33	0.998185

MODELO DE POLIMERIZACION EN EMULSION  
TEMPERATURA DE REACCION

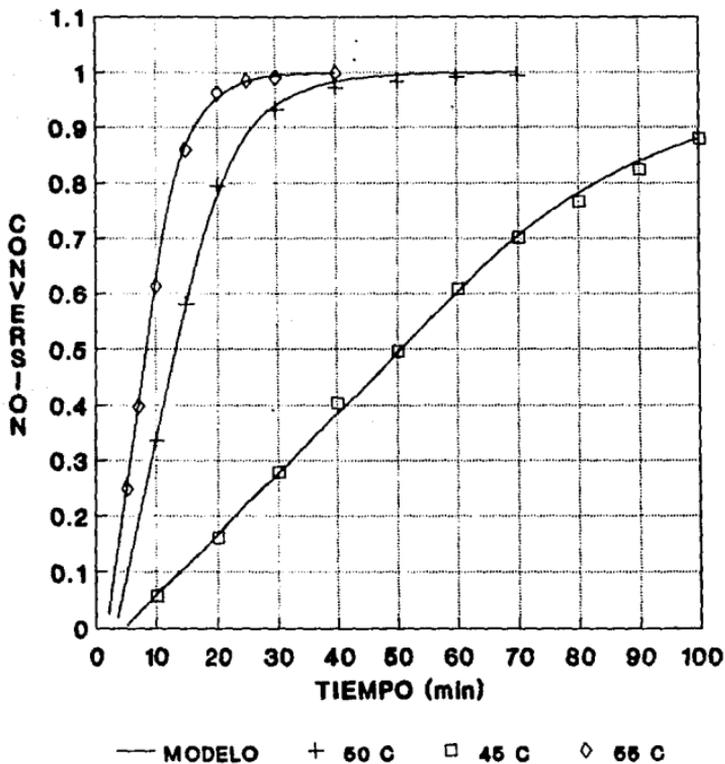
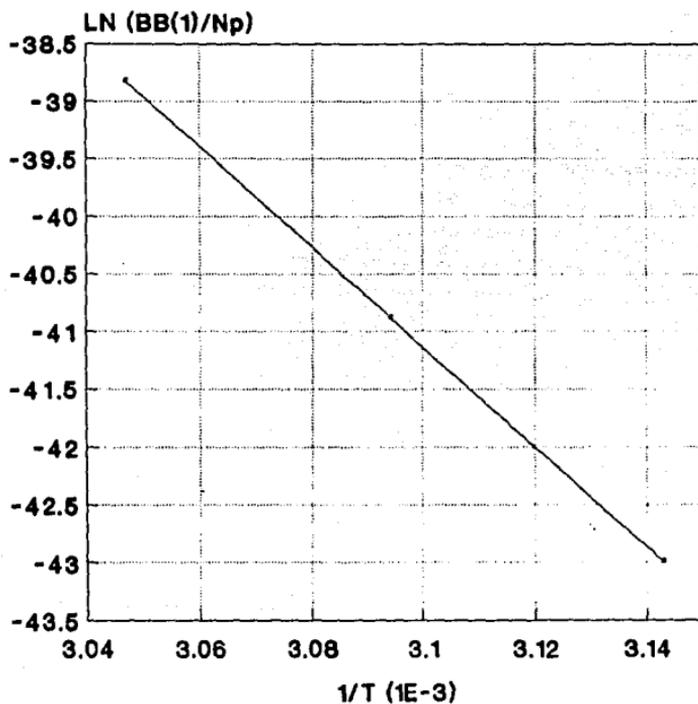


FIGURA 47

MODELO DE POLIMERIZACION EN EMULSION  
TEMPERATURA DE REACCION  
 $N_p$  (vol)



• DATOS EXP. — REGRESION

FIGURA 48

MODELO DE POLIMERIZACION EN EMULSION  
TEMPERATURA DE REACCION  
Np (num)

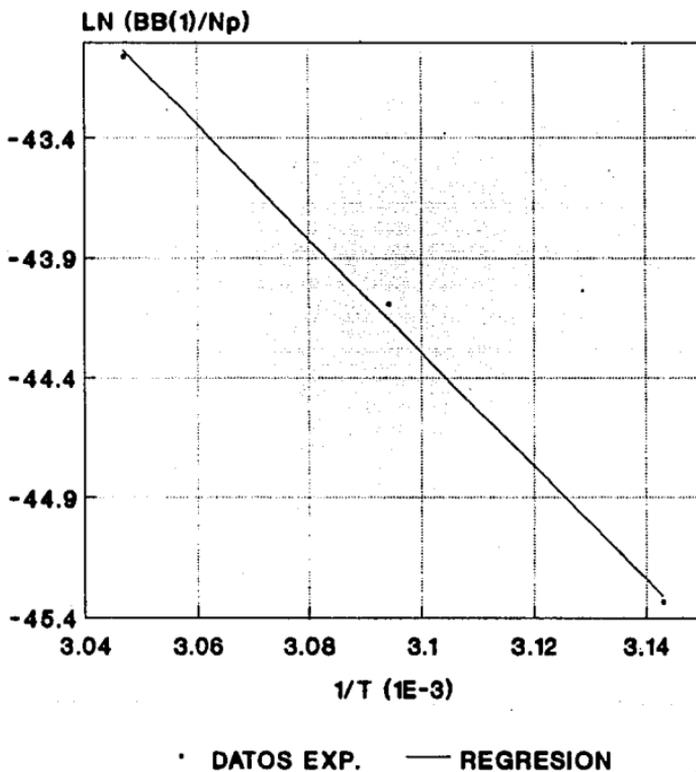


FIGURA 49

De los resultados anteriores se puede observar que el modelo de polimerización en emulsión, de acuerdo con las suposiciones hechas, ajusta en forma satisfactoria con los datos experimentales observados en el presente trabajo y predice adecuadamente los efectos esperados. Se puede observar en la tabla 18 que existe una funcionalidad de primer orden aproximadamente con respecto a la concentración de iniciador. Con los valores de  $k_{14}$  de la tabla 19 y el valor de  $E_a$  reportado por Visioli<sup>11</sup>, se puede calcular  $E_a'$  haciendo uso de la ecuación (90); para el caso de  $N_p$  (vol) el valor de  $E_a'$  que se obtiene es de 79425.4 cal/mol y para el caso de  $N_p$  (num),  $E_a'$  es de 40261.97 cal/mol. El valor de  $E_a'$  para el caso de  $N_p$  (num) es del orden del valor de la energía de activación para  $k_d^{34}$ , que es de 34043.062 cal/mol. Este valor de  $E_a'$  y la funcionalidad de primer orden respecto a la concentración de iniciador, sugieren una funcionalidad de primer orden de  $n$  respecto a la velocidad de iniciación  $R_i$ .

La suposición efectuada para  $n$  como función de la concentración de iniciador se hizo de la forma de la ecuación (84) ya que en la literatura se reporta este tipo de funcionalidad para la velocidad de reacción en la polimerización en emulsión inversa. Siendo  $n$  el único factor de  $BB(1)$  de la ecuación (72) que puede variar con la concentración de iniciador, es entonces que se adopta esta

funcionalidad.

La suposición de  $\bar{n}$  como función de la temperatura se hizo de la forma de la ecuación (89) ya que en la literatura se encuentran funcionalidades de  $\bar{n}$  en los que se engloban productos de varias constantes cinéticas, del tipo de la ecuación de Arrhenius.

No fue posible aplicar un modelo de la literatura para  $\bar{n}$ , ya que se desconocen la mayoría de las constantes que se requieren para calcular su valor. Ni en los modelos más sencillos es fácil encontrar funciones de  $\bar{n}$  que permitan estudiar explícitamente los efectos causados por la concentración de iniciador y la temperatura. En los modelos más sencillos, las funcionalidades obtenidas haciendo aproximaciones pueden ser del tipo de las aplicadas en este trabajo. Nomura<sup>42</sup> propone varios modelos para obtener  $\bar{n}$ .

Con los modelos propuestos, el número de radicales libres promedio dentro de las partículas  $\bar{n}$  puede ser calculado si se despeja de las ecuaciones (81) y (82) para el efecto producido por la variación de la relación FO/FA y se hace uso de las constantes  $k_8$  y  $k_9$  obtenidas de las regresiones realizadas:

$$\bar{n} = k_8 \bar{D} N_A / \{6 \bar{d} m k_p [1/(\bar{d}_{faci} w_{m0}) + 1/\bar{d}p - 1/\bar{d}m]\} \quad (96)$$

$$\bar{n} = k_9 D N_A d_{emul} d_{faci} w_{mo} / (6 dm w_{emul} d_{tol}) \quad (97)$$

Para el efecto producido por la variación de la concentración de iniciador,  $\bar{n}$  puede ser calculado combinando las ecuaciones (84), (86), (87) y haciendo uso de los valores de  $k_{12}$  y "a" obtenidos de las regresiones:

$$\bar{n} = [N_A d_{faci} w_{mo} / (k_p dm)] (FA/FO) \exp (k_{12}) [I]^a \quad (98)$$

Para el efecto producido por la variación de la temperatura de reacción,  $\bar{n}$  puede ser calculado si se combinan las ecuaciones (89), (91), (92), (93) y se hace uso de los valores de  $k_{15}$  y  $k_{14}$  obtenidos de las regresiones:

$$\bar{n} = [N_A d_{faci} w_{mo} / (Adm)] (FA/FO) \exp (k_{15}) \exp [(Ea - k_{14}R)/(RT)] \quad (99)$$

Los valores de  $\bar{n}$  obtenidos utilizando las ecuaciones (96) a (99) se muestran en la tabla 20 para los diferentes efectos estudiados con los valores de  $D_p$  promedio en volumen y en número. El valor de  $k_p$  utilizado para estos cálculos fue obtenido con la ecuación reportada por Visioli<sup>11</sup> de  $k_p$  como función de la temperatura:

$$k_p = 2.454 \times 10^{10} \exp (-3413/T) \quad (100)$$

donde T está en grados Kelvin y las unidades de  $k_p$  son

TABLA 20: VALORES DEL NUMERO DE RADICALES LIBRES PROMEDIO ( $\bar{n}$ ) PARA LOS DISTINTOS EFECTOS ESTUDIADOS

EFFECTO DE LA RELACION DE FO/FA:

	k8 (vol)	k9 (vol)	k8 (num)	k9 (num)
$\bar{n}$	0.144308	1.01998	0.010414	0.009814

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR:

	[I]	k12 y "a" (vol)	k12 y "a" (num)
QUINTA REACCION	0.025%	0.106607	0.004118
PRIMERA REACCION	0.05%	0.220812	0.008604
CUARTA REACCION	0.1%	0.457360	0.017974

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCION:

	T	k15 y k14 (vol)	k15 y k14 (num)
SEXTA REACCION	45 C	0.037006	0.003648
PRIMERA REACCION	50 C	0.260396	0.009807
SEPTIMA REACCION	55 C	1.725707	0.025584

lt/(mol min).

De la tabla 20 se puede comparar el valor de  $\bar{n}$  para la primera reacción (sistema base) obtenido para cada uno de los efectos estudiados. Se puede observar que para el caso en el que se utiliza el  $D_p$  promedio en volumen los valores de  $\bar{n}$  para el efecto de la concentración de iniciador y para el efecto de la temperatura son muy similares. Los valores de  $\bar{n}$  obtenidos para el efecto producido por la relación FO/FA, difieren entre si, y uno de ellos, el correspondiente a la  $k_g$  esta dentro del rango de los otros dos efectos. El valor de  $\bar{n}$  calculado con  $k_g$  para esta reacción difiere grandemente de los otros valores obtenidos. Estos resultados, excepto el obtenido con  $k_g$  corresponden al Caso 1 de Smith-Ewart ( $\bar{n} \ll 1$ ). Los valores obtenidos para las reacciones 5 (con menor concentración de iniciador que el sistema base) y 6 (a menor temperatura que el sistema base) utilizando  $D_p$  promedio en volumen dan valores de  $\bar{n}$  menores que los obtenidos para la primera reacción, por lo que están dentro del Caso 1 de Smith-Ewart, por el contrario, los valores de  $\bar{n}$  obtenidos para las reacciones 4 (con mayor concentración de iniciador que el sistema base) y 7 (a mayor temperatura que el sistema base) dan valores de  $\bar{n}$  mayores que para la primera reacción, saliéndose del Caso 1 de Smith-Ewart, estos valores de  $\bar{n}$  para las reacciones 4 y 7 corresponden al Caso 2 y Caso 3 de Smith-Ewart respectivamente.

En la tabla 20 también se puede observar que los valores de  $\bar{n}$  obtenidos al utilizar  $D_p$  promedio en número obtenidos de los 3 efectos estudiados, son muy similares para la primera reacción y corresponden al Caso 1 de Smith-Ewart. Al igual que para el caso en el que se utilizó  $D_p$  promedio en volumen los valores de  $\bar{n}$  para las reacciones 5 y 6 son menores que para la primera reacción, y para las reacciones 4 y 7 son mayores que para la primera reacción, a diferencia de que todos estos valores corresponden al Caso 1 de Smith-Ewart.

Estos valores de  $\bar{n}$  correspondientes al Caso 1 de Smith-Ewart están de acuerdo con los valores de  $\bar{n}$  obtenidos por Visioli<sup>11</sup> en la polimerización en emulsión inversa de acrilamida con Tetronic 1102 y por Vanderhoff<sup>1</sup> en la polimerización en emulsión inversa de p-vinilbencensulfonato de sodio, quien obtuvo valores de  $\bar{n}$  entre 0.008 y 0.2.

El Caso 1 de Smith-Ewart sugiere que el proceso de iniciación es debido al poco iniciador disuelto en las partículas, ya que los radicales formados en la fase continua son poco eficientes para iniciar la polimerización y es en esta fase donde principalmente ocurren las reacciones de terminación; el Caso 1 se presenta entonces debido a la buena solubilidad del iniciador en la fase continua, a su insolubilidad en la fase acuosa y a su

ineficiencia para iniciar la polimerización en la fase continua. Concordando con lo anterior Reichert<sup>9</sup> explica que la dependencia de la velocidad de reacción de primer orden respecto a la concentración de iniciador puede deberse a la suposición de que por alguna razón un par de radicales entra a la fase acuosa.

Los valores obtenidos para los pesos moleculares están dentro del rango de los obtenidos en otros estudios de polimerización en emulsión inversa de acrilamida ( $3 \times 10^6$ ). La variación de los pesos moleculares respecto a la conversión que se puede observar en los resultados experimentales, no parece tener ninguna correlación, ya que en ocasiones aumentan, en otras disminuyen y en otras permanecen relativamente constantes. Este comportamiento se puede deber a errores experimentales, a que pudo haber existido alguna degradación debida al esfuerzo cortante al agitar las soluciones de polímero, a la presencia de fracciones insolubles del polímero, o bien, a alguna degradación térmica; casos que frecuentemente se presentan cuando se trabaja con poliacrilamida. Tomando en cuenta estos problemas se trataron de interpretar las relaciones existentes entre el peso molecular y los efectos estudiados. En las figuras 32, 33 y 34 se puede observar que las curvas del peso molecular como función de la FO/FA, [I] y T respectivamente, no corresponden a las formas esperadas para ninguno de los modelos de acuerdo con las ecuaciones (62)

(solución) y (95) (emulsión).

Para el modelo de polimerización en emulsión y para el caso de la variación de la relación de FO/FA que fue en el que se encontró mayor diferencia entre los pesos moleculares finales de las 3 reacciones estudiadas (1, 2, 3), no parece haber explicación para un comportamiento lineal como el mostrado en la figura 32 si es válida la suposición de que  $\bar{M}_n$  no varía con la relación de FO/FA y si la polimerización corresponde al Caso 1 de Smith-Ewart. Para el caso de la variación de la concentración de iniciador, el peso molecular parece ser independiente de esta concentración, lo cual se puede deber a la ineficiencia del iniciador, que esta de acuerdo con el Caso 1 de Smith-Ewart; tal comportamiento fue encontrado por Candau<sup>15</sup> para la polimerización en microemulsión inversa de acrilamida, los demás estudios de polimerización en emulsión inversa no reportan ninguna correlación y los resultados de peso molecular que obtienen no parecen tenerla. Para el caso de la variación de la temperatura de reacción no parece existir correlación entre los datos obtenidos, si se considera que las diferencias de pesos moleculares entre las reacciones estudiadas no son muy grandes (del 12% respecto del valor intermedio) y se pueden deber a los errores experimentales antes mencionados, se podría decir también que no existe efecto de la temperatura sobre el peso molecular del polímero.

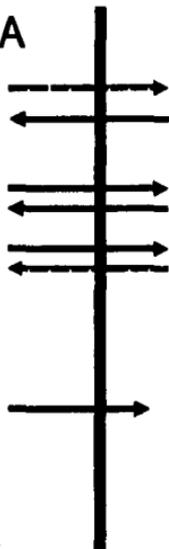
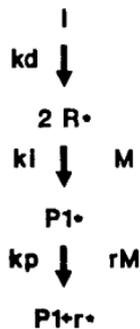
En la polimerización en solución de acrilamida<sup>44,45,46</sup> los pesos moleculares que se obtienen a tan altas conversiones son del orden de  $10^5$ , en estos estudios se utiliza una solución de acrilamida con una concentración de 0.5 mol/lit. Ishige<sup>47</sup> reporta pesos moleculares del orden de  $10^6$  para la polimerización en solución de acrilamida hasta altas conversiones utilizando soluciones acuosas de acrilamida con concentraciones entre 0.5 y 2 mol/lit, estos pesos moleculares tan altos para la polimerización en solución se deben a que la acrilamida se caracteriza particularmente por que su relación de  $k_p$  entre  $kt^{1/2}$  es muy grande con respecto a los demás monómeros vinílicos, sin embargo los tiempos de reacción para obtener estos pesos moleculares y tan altas conversiones son generalmente mayores a 6 horas<sup>47</sup>, llegando en ocasiones hasta 24 horas<sup>48</sup>. Para el sistema estudiado en el presente trabajo, se logran pesos moleculares del orden de  $3 \times 10^6$  y altas conversiones en tiempos de reacción aproximadamente de 50 minutos, trabajando con una solución acuosa de acrilamida con concentración del 31.2% en masa, que corresponde aproximadamente a 4.5 mol/lit, dichos resultados se presentan cuando el mecanismo de reacción es de polimerización en emulsión.

## VI.-CONCLUSIONES:

De los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede concluir que el modelo de polimerización en emulsión es el que mejor ajusta los datos experimentales y predice los efectos esperados al variar: la relación de FO/FA, la concentración de iniciador y la temperatura de reacción; con base en esto, se puede afirmar que el mecanismo de reacción es similar al mecanismo de polimerización en emulsión convencional, correspondiendo al mecanismo inverso como se muestra en la figura 1. Una representación esquemática de la cinética de la polimerización en emulsión inversa en general puede ser observado en la figura 50 para un iniciador soluble en la fase orgánica.

La conclusión de que este proceso corresponde al inverso de la polimerización en emulsión convencional se ve reforzada por la magnitud de los pesos moleculares obtenidos y por los tiempos de reacción. Aun cuando los ajustes con el modelo de polimerización en solución fueron satisfactorios en la predicción de conversión vs. tiempo de reacción, las predicciones del modelo no concuerdan con las tendencias de los resultados experimentales. Si el mecanismo de polimerización fuera de polimerización en solución, no se obtendrían estos pesos moleculares y altas conversiones a tan cortos tiempos de reacción.

FASE ORGANICA



FASE ACUOSA

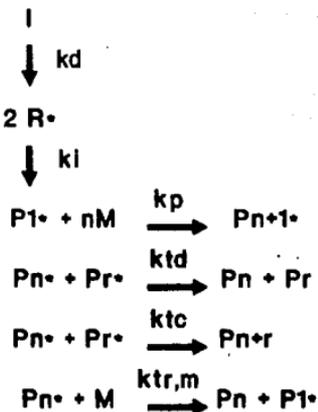


FIGURA 50: ESQUEMA CINETICO DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION INVERSA DE ACRLAMIDA

El mecanismo de polimerización en emulsión que se presenta, parece corresponder al Caso 1 de Smith-Ewart concordando con los estudios realizados por otros autores.

El sistema de emulsificantes utilizado en este trabajo proporciona una buena estabilidad a las emulsiones en el proceso de polimerización en emulsión inversa de acrilamida, el HLB al que se trabajó corresponde al valor de HLB del Tectronic 1102 que es el emulsificante con el que trabaja el grupo de Lehigh<sup>10,11</sup> obteniendo buenos resultados para la polimerización en emulsión inversa de acrilamida. Sin embargo en otros estudios se trabaja con emulsificantes como el Span 80 que no proporcionan la misma estabilidad, y estos emulsificantes también parecen funcionar para la polimerización en emulsión inversa. Se puede concluir que es posible que otros emulsificantes funcionen para este proceso sin proporcionar la misma estabilidad. Esta conclusión esta condicionada a que el sistema de emulsificantes utilizado proporcione una estabilidad aceptable, que se obtengan altas conversiones y altos pesos moleculares en tiempos cortos de reacción, y que no se presente la formación de coágulo en las reacciones, de otra forma, se podría decir que el sistema utilizado en este trabajo es de los mas adecuados para este tipo de proceso.

La polimerización en emulsión inversa permite obtener altos pesos moleculares y altas conversiones en tiempos

cortos de reacción, lo que representa una ventaja para la fabricación de polímeros con estas características, permite la polimerización de sistemas de alta concentración de monómero, eliminando el problema en el manejo de geles de polímero que se presentan cuando se hace la polimerización en solución. Por otra parte, para el caso de la poli(acrilamida) que se utiliza principalmente en solución acuosa, los latex obtenidos con este proceso pueden ser invertidos con lo que se obtienen fácilmente soluciones de polímero, eliminando las dificultades que se presentan cuando se disuelve el polímero. Gracias a que pueden ser invertidos estos latex también se facilita el transporte del polímero, ya que la inversión del latex se puede realizar en el sitio de aplicación y se elimina la necesidad de transportar grandes cantidades de agua en las soluciones. Además, este proceso podría abrir una nueva gama de aplicaciones para los latex así obtenidos.

Para trabajos posteriores sobre este sistema se deberán estudiar más puntos (condiciones) para los diferentes efectos con lo que se podría llegar a modificar o a reforzar las conclusiones obtenidas en el presente trabajo. Se deberá trabajar además en rangos diferentes a los aquí estudiados, con el fin de validar las suposiciones y las conclusiones realizadas. La suposición de que el número de partículas es constante a lo largo de la reacción permite que los resultados experimentales cumplan con el modelo propuesto de

polimerización en emulsión. Sin embargo, para trabajos posteriores se deben obtener datos confiables de los tamaños de partícula, y si dichos tamaños no son constantes a lo largo de la reacción, proponer modelos de nucleación, con objeto de comprobar si el mecanismo de reacción es de polimerización en emulsión y pronosticar las tendencias que en el presente trabajo no se explican (número de partículas, pesos moleculares). Deben estudiarse también los efectos producidos por: la variación de la concentración y tipo del emulsificante, la variación de la concentración y tipo del monómero además del uso de otros iniciadores incluyendo algunos solubles en la fase acuosa.

## VII.-BIBLIOGRAFIA:

- 1.-J.W. Vanderhoff, E.B. Bradford, M.L. Tarkowski, J.B. Schaffer, R.M. Wiley, Ad. Chem. Ser., 34, 32 (1962).
- 2.-V.F. Kurenkov, T.M. Osipova, E.V. Kuznetsov, V.A. Myagchenkov, Vysokomol. Soedin. Ser. B20, 647 (1978).
- 3.-M.V. Dimonie, G.M. Boghina, N.N. Marinescu, C.J. Cincu, O.G. Opescu, Eur. Polym. J., 18, 639 (1982).
- 4.-S.N. Trubitsyna, I. Ismailov, M.A. Askarov, Vysokomol. Soedin. Ser. A20 (11), 2608 (1978).
- 5.-M.T. McKechnie Proceeding of the Conference on Emulsion Polymers, London, June 1982, paper No.3.
- 6.-C. Graillat, C. Pichot, A. Guyot, M.S. el Aasser, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 24, 427 (1986).
- 7.-W. Baade, K.H. Reichert, Eur. Polym. J. 20,(5), 505 (1984).
- 8.-K.H. Reichert, W. Baade, Angew. Makromol. Chem., 123/124, 361 (1984).
- 9.-K.H. Reichert, NATO, ASI Ser., Ser. C 1987, 215 (Recent Adv. Mech. Synth. Aspects Polym. 325-34 (1987)).
- 10.-J.W. Vanderhoff, F.V. Distefano, M.S. el Aasser, R. O'Leary, O.M. Shaffer, D.L. Visioli, J. Dispers. Sci. Technol., 5, 323 (1984).
- 11.-D.L. Visioli, "Formation and Stabilization of Inverse Emulsion Polymers", Ph.D. dissertation, Lehigh University, 1984.

- 12.-Y.S. Leong, F. Candau, J. Phys. Chem., 86 (13), 2269 (1982).
- 13.-Y.S. Leong, "Synthèse et Caractérisation de Polyacrylamides obtenus par Polymérisation en Microémulsion Inverse", thesis, University of Strasbourg, 1983.
- 14.-F. Candau, Y.S. Leong, G. Pouyet, S. Candau, J. Coll. Int. Sci., 101 (1), 167 (1984).
- 15.-F. Candau, Y.S. Leong, J. Polym. Chem. Polym. Chem. Ed., 23, 193 (1985).
- 16.-V.F. Kurenkov, A.S. Verizhnikova, E.V. Kustnetzov, V.A. Myagchenkov, Int. Polym. Sci. Technol., 9, 65 (1982).
- 17.-Y.S. Leong, G. Riess, F. Candau, J. Chim. Phys., 78 (3), 279 (1981).
- 18.-J.W. Vanderhoff, Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology, Lehigh University, Chap. 4, 1-30, 1984.
- 19.-V. Distefano, "Inverse Emulsion Polymerization of Acrylamide: A Mechanistic Study", Master Thesis, Lehigh University, 1981.
- 20.-V.F. Gromov, T.O. Osmanov, I.V. Glazkova, I.A. Gritskova, E.N. Teleshov, Vysokomol. Soedin. Ser. B30, 6 (1988).
- 21.-K.J. Kim, E. Ruckenstein, Makromol. Chem. Rapid Communications, 9, 285 (1988).
- 22.-D.C. MacWilliams, in M. Grayson, ed., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978, pp.298-311.

- 23.-N.M. Bikales, *Polymer Science Technology*, vol. 2, Plenum Press, New York, 1973, pp.213-225.
- 24.-U.S. Pat. 3,332,922 (July 25, 1967), M.F. Hoover (to Calgon Corp.).
- 25.-U.S. Pat. 3,414,547 (Dec. 3, 1968), R.B. Thompson and M.J. Jursich (to Nalco Chemical Co.).
- 26.-R.C. Schulz in H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, ed., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., vol 1, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986, pp. 169-210.
- 27.-C. Pichot, C. Graillat, V. Glukhikh, *Makromol. Chem. Suppl.*, 10/11, 199 (1985).
- 28.-V. Glukhikh, C. Graillat, C. Pichot, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 25, 1127 (1987).
- 29.-V.F. Kurenkov, A.S. Verizhnikova, V.A. Myagchenkov, *Vysokomol. Soedin. Ser. A26*, 3, 597 (1984).
- 30.-V.F. Kurenkov, A.S. Verizhnikova; V.A. Myagchenkov, *Eur. Polym. J.*, 20 (4), 357 (1984).
- 31.-W.M. Kulicke, R. Kniewske, J. Klein, *Prog. Polym. Sci.*, 8, 373 (1982).
- 32.-H. Volk, R.E. Friedrich in R.L. Davidson, ed., *Handbook of Water Soluble Gums and Resins*, Mc.Graw-Hill, Inc., New York, 1980, Chapt. 16.
- 33.-J.D. Morris, R.J. Renzenstadler, in M. Grayson, ed., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978, pp.312-330.

- 34.-J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975, pp. II-3.
- 35.-M. Grayson, ed., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., vol. 22, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978, pp.332-432.
- 36.-J.F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry: Physical Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980, pp.123-141.
- 37.-M. Uribe, P.Y. Mehrenberger, *Los Polímeros: Síntesis y Caracterización*, Editorial Limusa S.A., México D.F., 1980, pp.205-213.
- 38.-J. François, D. Sarazin, T. Schwartz, G. Weill, *Polymer*, 20, 969 (1979).
- 39.-G. Odian, *Principles of Polymerization*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981, pp.179-318.
- 40.-J.L. Gardon, *Br. Polym. J.*, 2, 1 (1970).
- 41.-W.E. Ball, *Computer Code Development: Bsolve Algorithm*, Washington University, St. Louis, Missouri.
- 42.-M. Nomura, K. Fujita, *Makromol. Chem. Suppl.*, 10/11, 25 (1985).
- 43.-W.V. Smith, R.H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, 16(6), 592 (1948).
- 44.-J.P. Riggs, F. Rodriguez, *J. Polym. Sci.*, A-1, 5, 3151 (1967).
- 45.-J.P. Friend, A.E. Alexander, *J. Polym. Sci.*, A-1, 6, 1833 (1968).

- 46.-K. Venketarao, M. Santappa, J. Polym. Sci., A-1, 8, 1785 (1970).
- 47.-T. Ishige, A.E. Hamielec, J. Appl. Polym. Sci., 17, 1479 (1973).
- 48.-S.M. Shawki, A.E. Hamielec, J. Appl. Polym. Sci., 23, 3341 (1979).
- 49.-G. Odian, Principles of Polymerization, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981, pp.319-335.
- 50.-Monografias de emulsificantes fabricados por Canamex S.A. de C.V., ICI de México, México D.F.
- 51.-M. Windholz, The Merck Index, 10th ed., Merck & Co., Inc., New Jersey, 1983, pp.1364.
- 52.-Coulter<sup>R</sup> model N4, Sub-micron Particle Analyzer, Product Reference Manual, Technical Communications, Coulter Electronics, Inc., Florida, 1984, pp.E-3.

APENDICE A:

NOMENCLATURA Y UNIDADES:

- A: (lt min<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) factor de frecuencia  
(preexponencial) de  $k_p$ .
- Ad: (lt min<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) factor de frecuencia  
(preexponencial) de  $k_d$ .
- At: (lt min<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) factor de frecuencia  
(preexponencial) de  $k_t$ .
- A': (radicales/partícula) factor de frecuencia de  $\bar{n}$   
como función de T.
- a: exponente de la concentración de iniciador en  $\bar{n}$   
como función de [I].
- BB(1): (min<sup>-1</sup>) constante del modelo de polimerización en  
emulsión.
- BB: (min<sup>-1</sup>) constante del modelo de polimerización en  
emulsión.
- C: (gr/ml) concentración de polímero en las  
soluciones para determinar el peso molecular.
- Dp: (nm) diámetro promedio de las partículas finales.
- Dp (vol): (nm) diámetro promedio en volumen de las  
partículas finales.
- Dp (num): (nm) diámetro promedio en número de las partículas  
finales.
- D: (nm) el diámetro promedio de las partículas  
finales en número o en volumen.
- D<sub>pt</sub>: (nm) diámetro promedio en volumen o número de la  
partícula.

- da: (gr/ml) densidad del agua.
- $d_{emul}$ : (gr/ml) densidad del emulsificante.
- $d_{faci}$ : (gr/ml) densidad de la solución acuosa de acrilamida inicial al 31.2% en masa.
- dm: (gr/ml) densidad del monómero.
- dp: (gr/ml) densidad del polímero.
- $d_{tol}$ : (gr/ml) densidad del tolueno.
- $E_1$ : emulsificante 1.
- $E_2$ : emulsificante 2.
- Ea: (cal/mol) energía de activación de la reacción de propagación.
- Ead: (cal/mol) energía de activación de la reacción de descomposición del iniciador.
- Eat: (cal/mol) energía de activación de las reacciones de terminación.
- Ea': (cal/mol) energía de activación de  $\bar{n}$  como función de T.
- f: eficiencia del iniciador.
- FA/FO: relación volumétrica inicial de fase acuosa/fase orgánica.
- FIm: fracción volumétrica del monómero en las partículas.
- HLB: balance hidrofílico-lipofílico de los emulsificantes.
- $HLB_1$ : HLB del emulsificante 1.
- $HLB_2$ : HLB del emulsificante 2.
- $HLB_m$ : HLB de la mezcla de emulsificantes.

- [I]: (mol/lt) concentración del iniciador (Nota).
- K: ( $\text{min}^{-1}$ ) velocidad de reacción constante para el segundo intervalo de la polimerización en emulsión.
- kd: ( $\text{lt min}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) constante de la velocidad de descomposición del iniciador.
- kp: ( $\text{lt min}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) constante de la velocidad de propagación.
- kt: ( $\text{lt min}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) constante de la velocidad de terminación.
- $k_{10}$ : (radicales/partícula) constante de proporcionalidad de  $\bar{n}$  como función de [I].
- $k_{(n)}$ : constante n definida para cada modelo, donde  $n=1,2,3,\dots$ . Las unidades para cada una de estas constantes son las que se generan al utilizar en los cálculos las unidades de las otras variables contenidas en este apéndice.
- [M]: (mol/lt) concentración del monómero en la fase acuosa.
- $[M]_p$ : (mol/lt) concentración del monómero en las partículas.
- $M_a$ : (gr) masa del agua en la fase acuosa.
- $M_0$ : (gr) masa de monómero inicial.
- $M_t$ : (gr) masa de monómero al tiempo t.
- $m_1$ : (gr) masa del emulsificante 1 en la mezcla de emulsificantes.

- $m_2$ : (gr) masa del emulsificante 2 en la mezcla de emulsificantes.
- $N_A$ : (moléculas/mol) número de Avogadro.
- $N_p$ : (partículas/lt) número de partículas final por volumen de fase continua.
- $N_p$  (vol): (partículas/lt) número de partículas final por volumen de fase continua, calculado con el  $D_p$  (vol).
- $N_v$ : (partículas/lt) número de partículas final por volumen de fase continua, calculado con el  $D_p$  (vol).
- $N_p$  (num): (partículas/lt) número de partículas final por volumen de fase continua, calculado con el  $D_p$  (num).
- $N_n$ : (partículas/lt) número de partículas final por volumen de fase continua, calculado con el  $D_p$  (num).
- $N_{p_t}$ : (partículas/lt) número de partículas por volumen de fase continua al tiempo  $t$ .
- $[n]$ : (gr/ml) viscosidad intrínseca.
- $n_{rel}$ : viscosidad relativa.
- $n_{sp}$ : viscosidad específica.
- $\bar{n}$ : (radicales/partícula) número de radicales libres promedio por partícula.
- $P$ : volumen de polímero presente por unidad de volumen de fase continua.
- $P_t$ : (gr) masa de polímero al tiempo  $t$ .

- PH: valor de la función objetivo de cuadrados mínimos del algoritmo Bsolve.
- PM: peso molecular del polímero.
- pm<sub>0</sub>: peso molecular del monómero.
- R: (cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) constante de los gases ideales.
- [R]: (mol/lt) concentración de radicales libres en las partículas.
- Ri: (mol lt<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) velocidad de iniciación.
- Rp: (mol lt<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) velocidad de polimerización.
- T: (K, °C) temperatura de la reacción.
- t: (min) tiempo de reacción.
- t<sub>0</sub>: (min) tiempo de inhibición de las reacciones.
- t<sub>x</sub>: (seg) tiempo de flujo de la solución x.
- t<sub>s</sub>: (seg) tiempo de flujo del solvente.
- Va: (ml) volumen de agua en la solución acuosa de acrilamida.
- V<sub>emul</sub>: (ml) volumen del emulsificante.
- V<sub>faci</sub>: (ml) volumen de la fase acuosa inicial.
- V<sub>fact</sub>: (ml) volumen de la fase acuosa al tiempo t.
- V<sub>mm</sub>: (lt/mol) volumen molar del monómero.
- V<sub>mt</sub>: (ml) volumen del monómero al tiempo t.
- V<sub>polt</sub>: (ml) volumen del polímero al tiempo t.
- V<sub>pt</sub>: (lt) volumen de una partícula al tiempo t.
- V<sub>tol</sub>: (ml) volumen de tolueno (fase continua).
- W<sub>T</sub>: (gr) masa total de reacción.
- w<sub>1</sub>: fracción másica del emulsificante 1 en la mezcla de emulsificantes.

- $w_2$ : fracción másica del emulsificante 2 en la mezcla de emulsificantes.
- $w_a$ : fracción másica del agua en la solución acuosa de acrilamida.
- $w_{emul}$ : fracción en masa de emulsificante referida a la masa de tolueno en la mezcla de reacción.
- $w_{mo}$ : fracción en masa de la acrilamida en la solución acuosa inicial de acrilamida (.312).
- $X_n$ : grado de polimerización promedio en número.
- $x_{g=0}$ : conversión a la que desaparecen las gotas de monómero en la polimerización en emulsión.
- $x_t$ : conversión al tiempo t.
- $\chi_m$ : fracción volumétrica del monómero en las partículas.
- D: número pi.

Nota: La concentración de iniciador que se utilizó en ambos modelos para realizar los cálculos, dibujar las gráficas y analizar los distintos efectos, se tomó en fracción másica referida al tolueno. Esta concentración así empleada no altera los resultados obtenidos, ya que la concentración de iniciador en mol/lit de los modelos propuestos, corresponde a la fracción másica multiplicada por una constante para todos los casos y dicha constante queda contenida en las encontradas para cada efecto.

## APENDICE B:

## VALORES DE DENSIDADES UTILIZADOS PARA LOS CALCULOS:

$$d_a = 1 \text{ gr/ml}$$

$$d_{\text{emul}}^{(50)} = 1 \text{ gr/ml}$$

$$d_m^{(26)} = 1.122 \text{ gr/ml}$$

$$d_p^{(26)} = 1.302 \text{ gr/ml}$$

$$d_{\text{tol}}^{(51)} = 0.866 \text{ gr/ml}$$

## PROPIEDADES FISICAS DE INTERES DEL TOLUENO Y DEL AIBN:

## Tolueno:

Las propiedades físicas del tolueno que se requieren conocer en este trabajo son: densidad<sup>(51)</sup> = 0.866 g/ml, viscosidad<sup>(52)</sup> (a 20°C) = 0.59 cp, índice de refracción<sup>(52)</sup> (a 20°C) = 1.4969.

## AIBN:

El AIBN es un sólido cristalino de color blanco, inodoro, su constante de descomposición a 69.8 °C y su energía de activación son<sup>34</sup>  $3.8 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$  y  $34043.062 \text{ cal mol}^{-1}$  respectivamente.

## APENDICE C

Programa iterativo para encontrar  $BB(i)$  y  $\mu m$  para el modelo de polimerización en emulsión, haciendo uso de la condición de continuidad (Quick Basic).

```
'LPRINT "PRIMERA REACCION:"
'DAT5=8
'DIM TS(DAT5),SS(DAT5)
'TS(1)=10:SS(1)=.336266:TS(2)=15:SS(2)=.580656:TS(3)=20:SS(3)=.794100
'TS(4)=30:SS(4)=.932700:TS(5)=40:SS(5)=.972031:TS(6)=50:SS(6)=.983557
'TS(7)=60:SS(7)=.991900:TS(8)=70:SS(8)=.994298
'LPRINT "SEGUNDA REACCION:"
'DAT5=7
'DIM TS(DAT5),SS(DAT5)
'TS(1)=10:SS(1)=.150126:TS(2)=15:SS(2)=.418211:TS(3)=20:SS(3)=.683648
'TS(4)=30:SS(4)=.935665:TS(5)=40:SS(5)=.980838:TS(6)=50:SS(6)=.991887
'TS(7)=60:SS(7)=.997576
'LPRINT "TERCERA REACCION:"
'DAT5=9
'DIM TS(DAT5),SS(DAT5)
'TS(1)=10:SS(1)=.332502:TS(2)=15:SS(2)=.518308:TS(3)=20:SS(3)=.698684
'TS(4)=30:SS(4)=.891322:TS(5)=40:SS(5)=.948606:TS(6)=50:SS(6)=.965534
'TS(7)=60:SS(7)=.980714:TS(8)=70:SS(8)=.990421:TS(9)=80:SS(9)=.999954
'LPRINT "CUARTA REACCION:"
'DAT5=9
'DIM TS(DAT5),SS(DAT5)
'TS(1)=5:SS(1)=.129514:TS(2)=7:SS(2)=.245472:TS(3)=10:SS(3)=.421082
'TS(4)=15:SS(4)=.691886:TS(5)=20:SS(5)=.873013:TS(6)=25:SS(6)=.947872
'TS(7)=30:SS(7)=.961996:TS(8)=40:SS(8)=.994350:TS(9)=50:SS(9)=.997248
'LPRINT "QUINTA REACCION:"
'DAT5=12
'DIM TS(DAT5),SS(DAT5)
'TS(1)=10:SS(1)=.164667:TS(2)=15:SS(2)=.311094:TS(3)=20:SS(3)=.454399
'TS(4)=25:SS(4)=.585176:TS(5)=30:SS(5)=.695383:TS(6)=40:SS(6)=.821969
'TS(7)=50:SS(7)=.884873:TS(8)=60:SS(8)=.930810:TS(9)=70:SS(9)=.958159
'TS(10)=80:SS(10)=.974606:TS(11)=90:SS(11)=.984353
'TS(12)=100:SS(12)=.995786
'LPRINT "SEXTA REACCION:"
'DAT5=12
'DIM TS(DAT5),SS(DAT5)
'TS(1)=10:SS(1)=.056628:TS(2)=20:SS(2)=.159571:TS(3)=30:SS(3)=.277652
'TS(4)=40:SS(4)=.402102:TS(5)=50:SS(5)=.495371:TS(6)=60:SS(6)=.607015
'TS(7)=70:SS(7)=.699368:TS(8)=80:SS(8)=.764983:TS(9)=90:SS(9)=.823109
'TS(10)=100:SS(10)=.878610:TS(11)=115:SS(11)=.940491
'TS(12)=130:SS(12)=.978447
'LPRINT "SEPTIMA REACCION:"
'DAT5=8
'DIM TS(DAT5),SS(DAT5)
'TS(1)=5:SS(1)=.248748:TS(2)=7:SS(2)=.396511:TS(3)=10:SS(3)=.612687
'TS(4)=15:SS(4)=.858769:TS(5)=20:SS(5)=.963069:TS(6)=25:SS(6)=.984399
'TS(7)=30:SS(7)=.991043:TS(8)=40:SS(8)=.998756
K11=.5
INPUT "μ=";F1
```

ITERACION:

SSG=(1-F1-.688\*1.122\*F1/.312)/(1+1.122\*F1/1.302-F1)

FOR CC1=1 TO DAT5:ID1=SS(CC1)-SSG

IF ID1&gt;0 THEN GOTO 5

NEXT CC1

5 NN=DAT5-CC1+1;KK=1

E=1:H=.5:NR=2\*(TS(DAT5)-TS(CC1-1)):REM CC=.1

DIM XO(E),XX(E),F(E),K(4,E),CI(E)

DIM ZZ(NN),X(NN),Y(NN),BB(KK)

DIM P(NN\*(KK+2)),A(KK,KK+2),AC(KK,KK+2),B(KK),Z(NN),BV(KK),BN(KK),BX(NN)

DIM FV(NN),DV(NN)

FOR CC2=1 TO NN:X(CC2)=TS(CC1-1+CC2):Y(CC2)=SS(CC1-1+CC2):NEXT CC2

GOSUB BSOLVE-RK

SR1=0:SR2=0

FOR CC3=1 TO (CC1-1):SR1=SR1+((TS(CC3)-(INT(TSG\*2))/2)\*(SS(CC3)-SSG))

SR2=SR2+((TS(CC3)-(INT(TSG\*2))/2)^2):NEXT

MPR=SR1/SR2

F12=MPR/BB(1)

LPRINT "F11=";F1;" F12=";F12;" F12/F11=";F12/F1;" PH=";PH

PRINT "F11=";F1;" F12=";F12

PRINT "F12/F11=";F12/F1;" PH=";PH

PRINT "PRIM DAT=";CC1;" SSG=";SSG;" TSG=";TSG;" T1=";(INT(TSG\*2))/2

IF ABS((F1-F12)/F1)&gt;.0001 THEN GOTO OTRA

GOSUB BSOLVE-GRAFIC

LPRINT "PH=";PH

LPRINT "F1=";F1;" BB(1)=";BB(1)

LPRINT "Xg=";SSG;" X1=";SS(CC1)

LPRINT "Tg=";(INT(TSG\*2))/2;" T1=";TS(CC1)

LPRINT "F12=";F12;" F12/F11=";F12/F1

END

OTRA:

SSGC=(1-F12-.688\*1.122\*F12/.312)/(1+1.122\*F12/1.302-F12)

TSGC=(TS(2)-TS(1))/(SS(2)-SS(1))\*((SSGC-SS(2))+TS(2)):TSGC=(INT(TSGC\*2))/

IF SSGC&lt;SS(1) OR TSGC&lt;TS(1) THEN LPRINT"FUERA DE RANGO: FIPROM=";(F1+

12)/2:F1=(F1+F12)/2:GOTO CONTI

IF SSGC&gt;SS(DAT5) THEN LPRINT"FUERA DE RANGO: FIPROM=";(F1+F12)/2:F1=(F

+F12)/2:GOTO CONTI

F1=F12

CONTI:

K11=BB(1)

ERASE ZZ, BB, X, Y, ERASE XO, XX, F, K, CI, P, A, AC, B, Z, BV, BN, BX, FV, DV

GG=0

GOTO ITERACION

SUBR-EC-DIF:

F(1)=BB(1)\*((1-XX(1))\*1.302/((1-XX(1))\*1.302+XX(1))\*1.122+1.122\*1.302\*.688

/ .312)

RETURN

END