

96
2ej

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



**POLIMERIZACION DEL ACETATO DE
VINILO EN EMULSION
ESTUDIO DEL TAMAÑO DE PARTICULA.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
LOPEZ CARPY BRUNO



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

México, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE CRICEN**

263709

1998.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: PROF. GUZMAN DE LAS CASAS CARLOS.
VOCAL: PROF. RIOS GUERRERO LEONARDO.
SECRETARIO: PROF. ROMERO NOCHEBUENA EDUARDO.
1er. SUPLENTE: PROF. URESTI MALDONADO MARCO ANTONIO.
2do. SUPLENTE: PROF. CASSAIGNE HERNANDEZ MA. DEL ROCIO.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :

**PRODUCTOS DE CONSUMO RESISTOL S.A. DE C.V.
(PLANTA VALLEJO)
Y
FACULTAD DE QUIMICA UNAM.**

ASESOR DEL TEMA : M. C. EDUARDO ROMERO NOCHEBUENA.


M. C. Eduardo Romero Nochebuena.

SUSTENTANTE : LOPEZ CARPY BRUNO


López Carpy Bruno.

*A mis Padres, hermanos y a la memoria
de mi abuelita Rosita.*



Agradezco al M.C. Eduardo Romero Nochebuena, M.C. Carlos Guzmán de las Casas, Dr. Leonardo Ríos Guerrero y a Karla por su apoyo y valiosa ayuda en la realización del presente trabajo.



CONTENIDO

	<i>Pag.</i>
LISTA DE TABLAS	x
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE GRÁFICAS	xiii
OBJETIVOS	1
INTRODUCCIÓN	2

CAPÍTULO I **GENERALIDADES SOBRE POLÍMEROS**

1.1 <i>Concepto de polímero</i>	4
1.2 <i>Mecanismos de polimerización</i>	4
1.2.1 <i>Polimerización por pasos</i>	5
1.2.2 <i>Polimerización por adición o radicales libres</i>	7
1.3 <i>Homopolimerización</i>	11
1.4 <i>Copolimerización</i>	15
1.5 <i>Procesos de polimerización</i>	19
1.5.1 <i>Polimerización en masa</i>	19
1.5.2 <i>Polimerización en solución</i>	20
1.5.3 <i>Polimerización en suspensión</i>	21
1.5.4 <i>Polimerización en emulsión</i>	22
1.6 <i>Técnicas de polimerización</i>	24

1.6.1 Reactores Batch.....	24
1.6.2 Reactores Semicontinuos.....	25
1.6.3 Reactores Continuos.....	27
1.6.4 Reactores Tubulares.....	30

CAPÍTULO II

POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

2.1 Descripción del proceso de polimerización en emulsión.....	32
2.2 La teoría de Harkins.....	34
2.3 La teoría de Smith-Ewart.....	23
2.4 Curva de conversión ideal en la polimerización en emulsión.....	43
2.5 La teoría de Fitch.....	47
2.6 Monómeros polares.....	50

CAPÍTULO III

ANTECEDENTES

3.1 Polimerización en emulsión del Acetato de vinilo (VAc) en presencia de emulsificantes iónicos y no iónicos.....	55
3.2 Polimerización en emulsión del Acetato de vinilo (VAc) en presencia de Alcohol polivinílico (PVOH) como coloide protector.....	71
3.3 Determinación del tamaño de partícula por medio de dispersión de luz.....	80

CAPÍTULO IV**DISEÑO DE EXPERIMENTOS**

4.1 Sustancias utilizadas.....	85
4.2 Propiedades de las sustancias.....	85
4.3 Proceso de polimerización.....	87
4.3.1 Sistema de reacción de polimerización del Acetato de vinilo (VAc).....	87
4.3.2 Descripción del equipo de reacción.....	90
4.4 Procedimiento experimental.....	94
4.4.1 Procedimiento para preparar una solución de Alcohol polivinílico (PVOH).....	94
4.4.2 Procedimiento para preparar la pre-emulsión.....	95
4.4.3 Descripción del procedimiento para realizar las reacciones.....	96
4.4.3.a Reacciones que utilizan Lauril sulfato de sodio (LSS) como emulsificante.....	96
4.4.3.b Reacciones que utilizan Alcohol polivinílico (PVOH) como coloide protector.....	97
4.5 Formulaciones y condiciones experimentales.....	98
4.5.1 Formulaciones para la polimerización del Acetato de vinilo (VAc) utilizando Lauril sulfato de sodio (LSS) como emulsificante.....	98
4.5.2 Formulaciones para la polimerización del Acetato de vinilo (VAc) utilizando Alcohol polivinílico (PVOH) como coloide protector.....	98
4.6 Cálculos.....	99
4.6.1 Gravimetría para determinar el porcentaje de sólidos.....	99
4.6.2 Grado de conversión.....	109
4.6.2.a Grado de conversión para las reacciones que utilizan Lauril sulfato de sodio (LSS) como emulsificante.....	112
4.6.2.b Grado de conversión para las reacciones que utilizan Alcohol polivinílico (PVOH) como coloide protector.....	114

4.6.3 Cálculo del Acetato de vinilo (VAc) que no ha reaccionado.....	117
4.7 Caracterización del látex.....	118
4.7.1 Medición del pH.....	118
4.7.2 Determinación del tamaño de partícula por medio de dispersión de luz.....	119

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 Resultados de las reacciones sintetizadas con el emulsificante Lauril sulfato de sodio (LSS).....	121
5.1.1 Efecto de la Temperatura.....	125
5.1.2 Efecto de la concentración del emulsificante Lauril sulfato de sodio (LSS).....	128
5.1.3 Efecto de la fase orgánica (VAc/H ₂ O).....	130
5.2 Resultados de las reacciones sintetizadas con Alcohol polivinílico (PVOH) como coloide protector.....	157
5.2.1 Efecto de la relación de Acetato de vinilo/Alcohol polivinílico (VAc/PVOH).....	161
5.2.2 Efectos ocasionados por la diferencia en el contenido de sólidos.....	167

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Reacciones sintetizadas con Lauril sulfato de sodio (LSS) como emulsificante.....	176
---	-----

6.2 Reacciones sintetizadas con Alcohol polivinilico (PVOH) como coloide protector.....	179
6.3 Recomendaciones.....	181
 BIBLIOGRAFÍA	 183



LISTA DE TABLAS

TABLA

- 1.1 *Diferencias entre los mecanismos de polimerización*
- 1.2 *Ejemplos de grupos funcionales*
- 2.1 *Intervalos de una conversión típica para una reacción de polimerización en emulsión*
- 2.2 *Energía de adsorción para diferentes monómeros de acrilato*
- 2.3 *Energía de adsorción en diferentes emulsificantes para el monómero de acrilato de etilo*
- 3.1 *Solubilidades de diferentes monómeros en agua*
- 3.2 *Orden de dependencia de diferentes variables experimentales sobre la velocidad de polimerización del VAc según Chang, Litt y Nomura*
- 3.3 *Orden de dependencia de diferentes variables experimentales sobre la velocidad de polimerización del VAc según Badran, Yehia, Shendy y Moustafa*
- 3.4 *Cómo el sistema de protección afecta las propiedades de una emulsión y una película de PVAc*
- 3.5 *Cambios en las propiedades físicas del PVOH en función de las variaciones de hidrólisis y peso molecular*
- 4.1 *Función de las sustancias utilizadas en las reacciones de polimerización*
- 4.2 *Diseño experimental de las reacciones de polimerización con LSS*
- 4.3 *Formulación estándar para las reacciones que utilizan LSS (lauril sulfato de sodio) como emulsificante*
- 4.4 *Condiciones experimentales para las reacciones que utilizan LSS como emulsificante*
- 4.5 *Formulaciones para las reacciones sintetizadas con LSS*
- 4.6 *Formulación estándar para las reacciones que utilizan PVOH (alcohol polivinílico) como coloide protector a un 25% de sólidos*

- 4.7 *Formulación estándar para las reacciones que utilizan PVOH (alcohol polivinílico) como coloide protector a un 10% de sólidos*
 - 4.8 *Condiciones experimentales para las reacciones que utilizan Alcohol polivinílico (PVOH) como coloide protector*
 - 4.9 *Formulaciones para las reacciones sintetizadas con PVOH*
 - 5.1 *Resultados de la reacción T-2 (LSS)*
 - 5.2 *Resultados de la reacción T-3 (LSS)*
 - 5.3 *Resultados de la reacción T-4 (LSS)*
 - 5.4 *Resultados de la reacción T-6 (LSS)*
 - 5.5 *Resultados de la reacción T-7 (LSS)*
 - 5.6 *Resultados de la reacción T-9 (LSS)*
 - 5.7 *Resultados de la reacción T-10 (LSS)*
 - 5.8 *Resultados de la reacción T-11 (LSS)*
 - 5.9 *Resultados de la reacción R-4 (PVOH)*
 - 5.10 *Resultados de la reacción R-8 (PVOH)*
 - 5.11 *Resultados de la reacción R-16 (PVOH)*
 - 5.12 *Resultados de la reacción R-15 (PVOH)*
 - 5.13 *Resultados de la reacción R-14 (PVOH)*
 - 5.14 *Resultados de la reacción R-18 (PVOH)*
 - 5.15 *Resultados de la reacción R-17 (PVOH)*
 - 5.16 *Resultados cinéticos de las reacciones de polimerización al 25% de sólidos, utilizando PVOH*
 - 5.17 *Resultados de las etapas observadas para las reacciones de polimerización al 10% de sólidos utilizando PVOH*
 - 5.18 *Tiempo de formación de partículas en la etapa III para las reacciones de polimerización al 10% de sólidos utilizando PVOH*
 - 5.19 *Velocidad de polimerización para las reacciones al 10% de sólidos, utilizando PVOH.*
-

LISTA DE FIGURAS

FIGURA

- 1.1 *Diferentes estructuras de un polímero*
 - 1.2 *Clasificaciones de los copolímeros según su estructura*
 - 2.1 *Etapas de un sistema de reacción de polimerización según la teoría de Harkins*
 - 2.2 *Curva de conversión típica para una reacción de polimerización en emulsión*
 - 2.3 *Isotermas de adsorción de diferentes monómeros de acrilato e isotermas de adsorción para el monómero de acrilato de etilo con diferentes emulsificantes*
 - 2.4 *Velocidad de adsorción de diferentes monómeros de acrilato con los emulsificantes Lauril sulfato de sodio (LSS) y TX-100*
 - 3.1 *Efecto de la solubilidad de los monómeros sobre el orden de reacción*
 - 3.2 *Efecto de la fuerza iónica sobre la estabilidad y el volumen de las partículas de látex del PVAc*
 - 3.3 *Efecto de la concentración del emulsificante sobre la velocidad de polimerización para el VAc y el Estireno*
 - 3.4 *Efecto de la velocidad de polimerización en diferentes tipos de emulsificantes para el VAc*
 - 3.5 *Efecto de la velocidad de polimerización sobre el Caproato de vinilo y el Estireno*
 - 3.6 *Efecto del oxígeno sobre la polimerización en emulsión del VAc.*
 - 3.7 *Diámetros de partícula a diferentes velocidades de alimentación para látices de PVAc sintetizadas en semicontinuo*
 - 3.8 *Diagrama funcional del analizador de partículas*
 - 4.1 *Diagrama de flujo del sistema de polimerización del VAc*
 - 4.2 *Reactor de polimerización (R-1)*
 - 4.3 *Funcionamiento de la cabeza de una bomba peristáltica*
-

LISTA DE GRÁFICAS

FIGURA

REACCIONES QUE CONTIENEN LSS COMO EMULSIFICANTE

Efecto de la Temperatura sobre el grado de conversión

- 5.1.a *Reacciones de polimerización T-2 (70°C) y T-3 (60°C)*
- 5.1.b *Reacciones de polimerización T-5 (70°C) y T-7 (60°C)*
- 5.1.c *Reacciones de polimerización T-6 (70°C) y T-9 (60°C)*
- 5.1.d *Reacciones de polimerización T-10 (70°C) y T-11 (60°C)*

Efecto de la Temperatura sobre la Fracción de VAc sin reaccionar

- 5.2.a *Reacciones de polimerización T-2 (70°C) y T-3 (60°C)*
- 5.2.b *Reacciones de polimerización T-5 (70°C) y T-7 (60°C)*
- 5.2.c *Reacciones de polimerización T-6 (70°C) y T-9 (60°C)*
- 5.2.d *Reacciones de polimerización T-10 (70°C) y T-11 (60°C)*

Efecto de la Temperatura en el Tamaño de la partícula de látex

- 5.3.a *Reacciones de polimerización T-2 (70°C) y T-3 (60°C)*
- 5.3.b *Reacciones de polimerización T-5 (70°C) y T-7 (60°C)*
- 5.3.c *Reacciones de polimerización T-6 (70°C) y T-9 (60°C)*
- 5.3.d *Reacciones de polimerización T-10 (70°C) y T-11 (60°C)*

Efecto de la Temperatura en el pH de los látices

- 5.4.a *Reacciones de polimerización T-2 (70°C) y T-3 (60°C)*
- 5.4.b *Reacciones de polimerización T-5 (70°C) y T-7 (60°C)*
- 5.4.c *Reacciones de polimerización T-6 (70°C) y T-9 (60°C)*
- 5.4.d *Reacciones de polimerización T-10 (70°C) y T-11 (60°C)*

Efecto de la Concentración del LSS sobre el grado de conversión

- 5.5.a *Reacciones de polimerización T-2 (2.50 CMC) y T-6 (1.75 CMC)*
- 5.5.b *Reacciones de polimerización T-3 (2.50 CMC) y T-9 (1.75 CMC)*
- 5.5.c *Reacciones de polimerización T-5 (2.50 CMC) y T-10 (1.75 CMC)*

- 5.5.d *Reacciones de polimerización T-7 (2.50 CMC) y T-11 (1.75 CMC)*
Efecto de la Concentración del LSS sobre la Fracción de VAc sin reaccionar
- 5.6.a *Reacciones de polimerización T-2 (2.50 CMC) y T-6 (1.75 CMC)*
- 5.6.b *Reacciones de polimerización T-3 (2.50 CMC) y T-9 (1.75 CMC)*
- 5.6.c *Reacciones de polimerización T-5 (2.50 CMC) y T-10 (1.75 CMC)*
- 5.6.d *Reacciones de polimerización T-7 (2.50 CMC) y T-11 (1.75 CMC)*
Efecto de la Concentración del LSS en el Tamaño de partícula de látex
- 5.7.a *Reacciones de polimerización T-2 (2.50 CMC) y T-6 (1.75 CMC)*
- 5.7.b *Reacciones de polimerización T-3 (2.50 CMC) y T-9 (1.75 CMC)*
- 5.7.c *Reacciones de polimerización T-5 (2.50 CMC) y T-10 (1.75 CMC)*
- 5.7.d *Reacciones de polimerización T-7 (2.50 CMC) y T-11 (1.75 CMC)*
Efecto de la Concentración del LSS en el pH de los látices
- 5.8.a *Reacciones de polimerización T-2 (2.50 CMC) y T-6 (1.75 CMC)*
- 5.8.b *Reacciones de polimerización T-3 (2.50 CMC) y T-9 (1.75 CMC)*
- 5.8.c *Reacciones de polimerización T-5 (2.50 CMC) y T-10 (1.75 CMC)*
- 5.8.d *Reacciones de polimerización T-7 (2.50 CMC) y T-11 (1.75 CMC)*
Efecto de la Fase orgánica sobre el grado de conversión
- 5.9.a *Reacción de polimerización T-2 (VAc/H₂O=0.333) y T-5 (VAc/H₂O=0.500)*
- 5.9.b *Reacción de polimerización T-3 (VAc/H₂O=0.333) y T-7 (VAc/H₂O=0.500)*
- 5.9.c *Reacción de polimerización T-10 (VAc/H₂O=0.500) y T-6 (VAc/H₂O=0.333)*
- 5.9.d *Reacción de polimerización T-11 (VAc/H₂O=0.500) y T-9 (VAc/H₂O=0.333)*
Efecto de la Fase orgánica sobre la Fracción de VAc sin reaccionar
- 5.10.a *Reacción de polimerización T-2 (VAc/H₂O=0.333) y T-5 (VAc/H₂O=0.500)*
- 5.10.b *Reacción de polimerización T-3 (VAc/H₂O=0.333) y T-7 (VAc/H₂O=0.500)*
- 5.10.c *Reacción de polimerización T-10 (VAc/H₂O=0.500) y T-6 (VAc/H₂O=0.333)*
- 5.10.d *Reacción de polimerización T-11 (VAc/H₂O=0.500) y T-9 (VAc/H₂O=0.333)*
Efecto de la Fase orgánica en el Tamaño de la partícula de látex
- 5.11.a *Reacción de polimerización T-2 (VAc/H₂O=0.333) y T-5 (VAc/H₂O=0.500)*
- 5.11.b *Reacción de polimerización T-3 (VAc/H₂O=0.333) y T-7 (VAc/H₂O=0.500)*

5.11.c *Reacción de polimerización T-10 (VAc/H₂O=0.500) y T-6 (VAc/H₂O=0.333)*

5.11.d *Reacción de polimerización T-11 (VAc/H₂O=0.500) y T-9 (VAc/H₂O=0.333)*

Efecto de la Fase orgánica en el pH de los látices

5.12.a *Reacción de polimerización T-2 (VAc/H₂O=0.333) y T-5 (VAc/H₂O=0.500)*

5.12.b *Reacción de polimerización T-3 (VAc/H₂O=0.333) y T-7 (VAc/H₂O=0.500)*

5.12.c *Reacción de polimerización T-10 (VAc/H₂O=0.500) y T-6 (VAc/H₂O=0.333)*

5.12.d *Reacción de polimerización T-11 (VAc/H₂O=0.500) y T-9 (VAc/H₂O=0.333)*

REACCIONES QUE CONTIENEN PVOH COMO COLOIDE PROTECTOR

Efecto de la relación VAc/PVOH sobre el grado de conversión al 25% d sólidos

5.13.a *Reacción de polimerización R-16 (95%VAc)*

5.13.b *Reacción de polimerización R-8 (85%VAc)*

5.13.c *Reacción de polimerización R-4 (75%VAc)*

5.14 *Efecto de la relación VAc/PVOH sobre la Fracción de VAc sin reaccionar al 25% de sólidos*

5.15 *Efecto de la relación VAc/PVOH sobre el Tamaño de la partícula al 25% de sólidos*

5.16 *Efecto de la relación VAc/PVOH sobre el pH al 25% de sólidos*

Efecto de la relación VAc/PVOH sobre el grado de conversión al 10% de sólidos

5.17.a *Reacción de polimerización R-17 (95%VAc)*

5.17.b *Reacción de polimerización R-18 (85%VAc)*

5.17.c *Reacción de polimerización R-14 (50%VAc)*

5.17.d *Reacción de polimerización R-15 (25%VAc)*

5.18 *Efecto de la relación VAc/PVOH sobre la Fracción de VAc sin reaccionar al 10% de sólidos*

5.19 *Efecto de la relación VAc/PVOH en el Tamaño de la partícula al 10% de sólidos*

5.20 *Efecto de la relación VAc/PVOH sobre el pH al 10% de sólidos*

5.21 *Etapas de una polimerización de VAc utilizando PVOH como coloide protector*

OBJETIVOS

OBJETIVOS

- Sintetizar el poliacetato de vinilo (PVAc) en emulsión mediante una adición en semicontinuo a partir del monómero de Acetato de vinilo (VAc), utilizando por una parte Lauril sulfato de sodio (LSS) como emulsificante y por otra, Alcohol polivinílico (PVOH) como coloide protector.
- Seguir la cinética de polimerización del Acetato de vinilo (VAc) mediante la técnica de gravimetría para obtener las curvas de conversión total y conversión instantánea.
- Analizar el efecto de la temperatura, variación de la concentración del emulsificante y fase orgánica sobre : la cinética de polimerización, fracción de monómero sin reaccionar, tamaño de partícula y pH para el caso de las reacciones que contienen Lauril sulfato de sodio como emulsificante.
- Estudiar el efecto de la relación Acetato de vinilo/Alcohol polivinílico (VAc/PVOH) y fase orgánica sobre : la cinética de polimerización, acumulación de monómero, tamaño de partícula y pH para el caso de las reacciones sintetizadas con Alcohol polivinílico (PVOH) como coloide protector.
- Determinar el diámetro de partícula del látex sintetizado por medio de la técnica de dispersión de luz.
- Comparar los efectos producidos al tamaño de partícula en la síntesis de Poliacetato de vinilo (PVAc), utilizando Lauril sulfato de sodio como emulsificante (LSS) y Alcohol polivinílico (PVOH) como coloide protector.

INTRODUCCION

INTRODUCCIÓN

La polimerización en emulsión es un proceso mediante el cual, en la actualidad, se han elaborado una gran cantidad de polímeros de interés comercial debido a que la consistencia física de este sistema facilita el control del proceso, logrando de esta manera que los problemas térmicos y viscosos sean mucho menos significativos que en una polimerización en masa, y claro está que en la industria se prefiere trabajar lo mas posible en ausencia de solventes para evitar problemas de costo y del medio ambiente, además, la mayoría de estos látices sintetizados se utilizan directamente sin un proceso previo adicional.

La polimerización en emulsión en estos días, es un proceso predominante para la producción de polímeros elastoméricos y termoplásticos como el 1,3-Butadieno-Estireno (SBR), Poliacetato de Vinilo (PVAc), Policloruro de Vinilo, Policloropreno, Poliacrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS), Poliacrilamida y diversos copolímeros de Poliacetato de Vinilo. Sin embargo, su mayor aplicación industrial radica en la fabricación de pinturas, productos para la industria del papel, aprestos textiles, recubrimientos, adhesivos, cosméticos y algunas aplicaciones médicas como son los reactivos de diagnósticos.

En particular, el poliacetato de vinilo (PVAc) es utilizado en la fabricación de losetas para pisos, bases para gomas de mascar, recubrimientos, pinturas, adhesivos y textiles, pero es su durabilidad, transparencia, flexibilidad y estabilidad a la radiación solar y desgaste por agentes atmosféricos los que le han dado atributos que contribuyen a su aceptación industrial.

Los látices de poliacetato de vinilo fueron los primeros en sintetizarse a escala comercial : su producción utilizando alcohol polivinílico (PVOH) como emulsificante comenzó en Alemania a mediados de 1930 (12) y ha continuado hasta los presentes días, creciendo a través de los años. Por cierto, cabe destacar que los látices de poliacetato de vinilo preparados con alcohol polivinílico siguen siendo los prioritarios de la industria de los adhesivos.

Con el paso del tiempo, se han ido desarrollando copolímeros de acetato de vinilo con maleato de dibutilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y etileno para obtener copolímeros versátiles que han encontrado un alto desempeño como adhesivos sofisticados con propiedades

específicas. Así, en más de 50 años después de su primera producción comercial, su uso sigue creciendo tanto en cantidad como en la diversificación de sus aplicaciones.

Como se ha mencionado anteriormente, la importancia industrial del látex de poliacetato de vinilo hace que su mecanismo y cinética de la polimerización vía emulsión sea de interés práctico y científico, pero lamentablemente se ha hecho poco trabajo sobre este tema fuera de los círculos industriales.

Así como el Estireno y los copolímeros de Estireno-Butadieno siguen perfectamente el comportamiento de la teoría propuesta por Smith-Ewart (53), varios autores han tratado de realizar un desarrollo teórico del mecanismo y cinética de polimerización en emulsión del Acetato de vinilo, pero no han llegado a resultados comparables entre ellos debido a que algunos autores opinan que el mecanismo efectivamente sigue el sugerido por Smith-Ewart (D.M. French (16) J.T. O'Donnell (43), D.H. Napper (40)) y otros autores proponen que el mecanismo de polimerización se lleva a cabo por medio de una iniciación de nucleación homogénea en fase acuosa (W.J. Priest (51), R.A. Patsiga (49)) y muchos más expresan comportamientos diferentes a los de la teoría clásica de Smith-Ewart (E. Vanzo (58), S. Okamura (44), T. Motoyama (38), Stannett (56), Dunn y Taylor (11)). Debido a esto, no se ha llegado a la unificación de los resultados para poder comprender la fenomenología de la polimerización en emulsión del Acetato de vinilo y todavía queda mucho camino por recorrer para establecer modelos generales que nos expliquen el comportamiento de la polimerización en emulsión de este monómero.

En este trabajo de tesis se pretende desarrollar un estudio de los efectos que desenvuelven básicamente los cambios de temperatura, concentración del emulsificante y la relación de la fase orgánica en la polimerización en emulsión del Acetato de vinilo (VAc) utilizando Lauril sulfato de sodio (LSS) como emulsificante. Por otra parte, se estudiarán los efectos de la polimerización de éste monómero utilizando Alcohol polivinílico (PVOH) como coloide protector a diferentes concentraciones a través de un sistema de reacción en Semicontinuo.

***CAPITULO
I***

***GENERALIDADES
SOBRE
POLIMEROS***

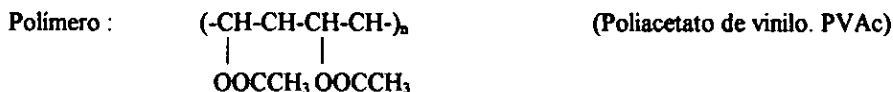
I

GENERALIDADES SOBRE POLÍMEROS

1.1 CONCEPTO DE POLÍMERO.

Un polímero es un compuesto macromolecular natural o sintético, múltiplo de unidades químicas más simples y unidas químicamente (8). A estas unidades simples se les conoce con el nombre de monómeros. La acción de las reacciones químicas por la cual los monómeros se transforman en polímeros se denomina polimerización. En una molécula polimérica pueden existir miles de elementos monoméricos, por ejemplo, las proteínas son polímeros naturales, en donde sus monómeros son los aminoácidos y frecuentemente tienen pesos moleculares arriba de 10^6 . En la mayoría de los polímeros sintéticos, los pesos moleculares promedio están en el rango de 2×10^3 a 1×10^5 , intervalo en el cual se encuentran los polímeros de mayor demanda.

Ejemplo :



La repetición de las unidades puede ser lineal, ramificada o entrecruzada y dependerá de la naturaleza química de dichas unidades y de las condiciones de reacción. Ver la figura (1.1).

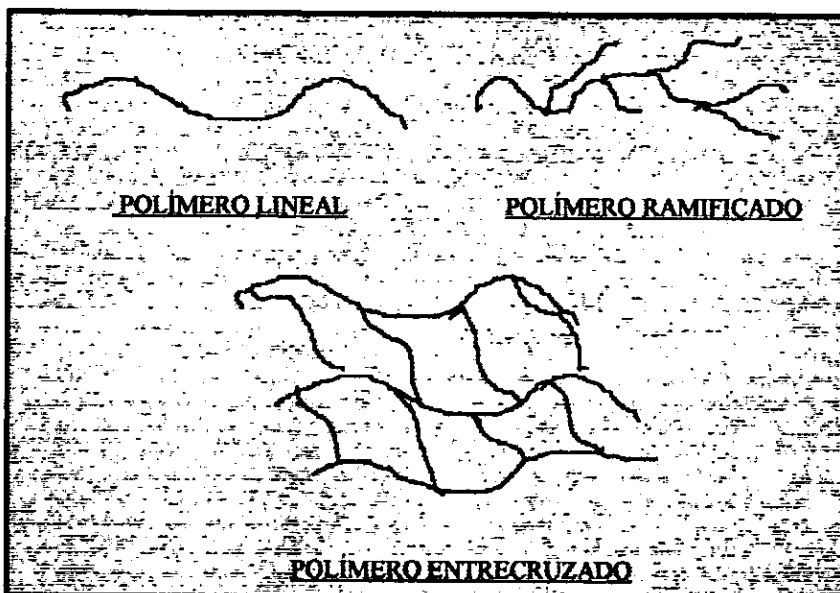
1.2 MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN.

Los mecanismos de polimerización se pueden considerar dentro de dos categorías fundamentales (42) :

- a) Polimerización por pasos o condensación.
- b) Polimerización por adición o crecimiento de cadena.

FIGURA 1.1

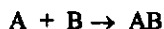
Diferentes estructuras que pueden existir en un polímero.



Aunque esta clasificación puede no ser universal, ha encontrado una gran aceptación. De estos dos mecanismos, pueden resultar diferentes estructuras de cadenas ; algunas de las razones de las diferencias entre los mecanismos de polimerizaciones por pasos y por adición se muestran en la Tabla (1.1) (4) :

1.2.1 Polimerización por pasos.

La característica primaria de una polimerización por pasos, es que cualesquiera de las dos especies en una mezcla de reacción puede reaccionar una con otra. Para ilustrar esto, consideremos la síntesis de un poliéster proveniente de un diol y un diácido. El primer paso en la reacción, es la reacción de los monómeros diol y diácido para formar un dímero :

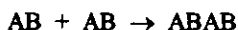


Un segundo paso es la reacción del dímero con otro dímero para formar un tetrámero,

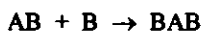
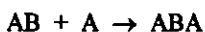
TABLA 1.1

Diferencias entre los mecanismos de polimerización.

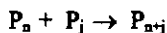
MECANISMO POR ADICION	MECANISMO POR PASOS
Solo las reacciones de crecimiento del grupo activado adicionan unidades y una unidad a la vez	Cualquiera de las dos especies moleculares puede reaccionar
La concentración de monómero decrece continuamente a lo largo de la reacción	El monómero desaparece pronto en la reacción: a un grado de polimerización de 10, menos del 1% de monómero está presente
El polímero de alto peso molecular se forma muy rápido: el peso molecular del polímero cambia poco a lo largo de la reacción	El peso molecular del polímero se incrementa continuamente a lo largo de la reacción
Tiempos largos de reacción producen altas conversiones pero afectan poco el peso molecular	Se requieren tiempos largos de reacción para obtener altos pesos moleculares
La mezcla de reacción solo contiene monómero, polímero y solo 10^{-8} partes de cadenas que crecen	En cualquier momento de la reacción, todas las especies están presentes en una distribución calculable



del dímero con los monómeros para formar



Estas reacciones pueden ser generalizadas fácilmente a:



Donde P_n puede representar una cadena en crecimiento con n unidades monoméricas. De esta manera, la longitud de la cadena es construida en pasos por reacciones entre cualesquiera de las dos cadenas en crecimiento. Con este mecanismo, el peso molecular de la masa reaccionante no se incrementa significativamente hasta que casi todo el monómero ha reaccionado. Esto requiere altas conversiones de monómero para producir un polímero con alto peso molecular promedio. Además, una característica importante de este tipo de reacción por pasos es que existe un producto secundario de condensación de bajo peso molecular como podría ser el agua o el ácido clorhídrico.

El tipo de producto formado en una polimerización por condensación se determina por la funcionalidad de los monómeros, es decir, por el número promedio de grupos funcionales por molécula de monómero. Los monómeros monofuncionales solo darán productos de bajo peso molecular. Los monómeros bifuncionales darán polímeros lineales y los monómeros polifuncionales producirán polímeros ramificados o entrecruzados (en tres dimensiones). Las propiedades de los polímeros lineales, ramificados y entrecruzados difieren grandemente. La Tabla (1.2) enumera algunos productos representativos de la polimerización por pasos.

TABLA 1.2

Ejemplos de grupos funcionales.

REACTIVOS	UNION CARACTERISTICA	NOMBRE
-OH + -COOH	-COO-	POLIESTER
-COOH + -NH ₂	-CO-NH-	POLIAMIDA
-COOH + -COOH	-OC-O-CO-	POLIANHIDRIDO
-NCO + -OH	-O-CO-NH-	POLIURETANO
-NCO + -NH ₂	-NH-CO-NH	POLIUREA
-OH + -OH	-O-	POLIETER

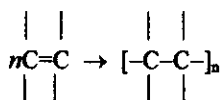
1.2.2 Polimerización por adición o radicales libres.

En contraste con la polimerización por pasos, la polimerización por adición es la reacción química entre monómeros que tienen doble enlace carbono-carbono (enlace π), aunque los éteres cíclicos como los óxidos de etileno o de propileno y los aldehidos se polimerizan también de esta manera, la mayor parte de las reacciones de adición son del tipo vinílico.

Esta polimerización se caracteriza porque los intermediarios del proceso (radicales libres, iones o complejos metálicos) son transitorios y no pueden aislarse.

La reacción se efectúa con rapidez mediante intermediarios de transición para llegar al polímero final, en donde el efecto global del proceso de polimerización es abrir uno de los múltiples enlaces y efectuar un reordenamiento de tal forma para crear esencialmente

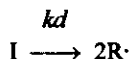
secuencias lineales de unidades de monómero combinadas. En esta forma simple, la polimerización por adición de un compuesto con un carbón insaturado puede representarse de la siguiente manera :



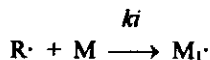
Los radicales libres o iones sufren entonces reacciones de propagación, donde una vez iniciada la cadena, las unidades monoméricas se van añadiendo a ella con gran rapidez y el peso molecular de esa unidad aumenta en fracciones de segundo. En consecuencia, la concentración de monómero disminuye constantemente a lo largo de la reacción. Además, un tiempo de reacción prolongado tiene poco efecto sobre el peso molecular, pero sí permite obtener mayores rendimientos aunque en cualquier momento de la reacción se tiene monómero sin reaccionar, cadenas completas de polímero y baja concentración de cadenas en formación. Durante esta etapa, puede darse también el caso de que haya un radical polimérico en crecimiento que sustraiga un átomo de hidrógeno de una cadena de polímero ya terminada. Esta cadena de polímero terminada se convierte entonces en un radical y comienza de nuevo su crecimiento para dar lugar a una ramificación.

La polimerización por adición es entonces una reacción en cadena que consiste en una secuencia de tres pasos— *iniciación, propagación, y terminación*.

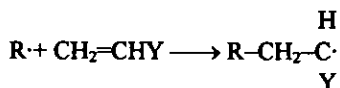
Este tipo de polimerización es iniciada por especies reactivas R producidas de un compuesto I denominado iniciador. Las especies reactivas pueden ser radicales libres, cationes o aniones que se adicionan a la molécula de monómero para abrir el enlace π y formar un nuevo radical, catión o anión. El paso de iniciación contempla dos reacciones. La primera es la producción de radicales libres que en el caso habitual es la disociación homolítica de un iniciador o especie catalítica I para producir un par de radicales R \cdot :



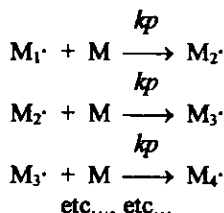
donde kd es la constante de velocidad para la disociación del catalizador. La segunda parte de la iniciación involucra la adición de este radical a la primera molécula de monómero para producir la cadena iniciante de especies $M_1\cdot$:



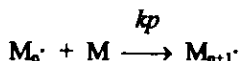
donde M representa una molécula de monómero y ki es la constante de velocidad para el paso de iniciación. Para la polimerización del $CH_2=CHY$, la ecuación toma la forma :



La propagación consiste en el crecimiento de $M_1\cdot$ por adiciones sucesivas de grandes números (cientos o tal vez miles) de moléculas de monómero. Cada adición crea un nuevo radical que tiene la misma identidad que el anterior, excepto en que éste es mayor por una unidad de monómero. Las adiciones sucesivas pueden representarse así :

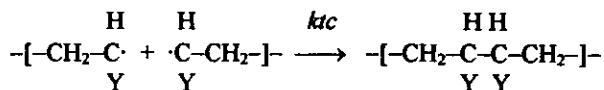


o en términos generales

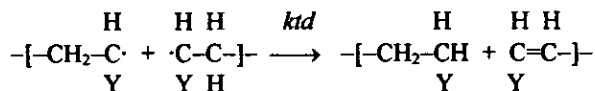


en donde kp es la constante de velocidad de propagación. La propagación con crecimiento de la cadena a proporciones altas de polímero toma lugar muy rápidamente. Los valores de kp para la mayoría de los monómeros está en el rango de $10^2 - 10^4$ litros/mol-seg. Esta es una constante de velocidad grande, mayor que aquellas encontradas en las polimerizaciones por pasos.

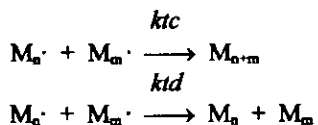
En algún punto, la cadena de polímero propagada cesa de crecer y termina. La terminación con aniquilación de los centros radicales ocurre por reacción bimolecular entre los radicales. Dos radicales reaccionan uno a otro por *combinación o copulación* :



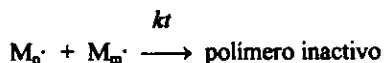
mas raramente, por *desproporción* en donde un radical hidrógeno que está en posición beta a un centro radical es transferido a otro centro radical. Esto termina con la formación de moléculas de polímero, una saturada y otra insaturada :



La terminación puede también ocurrir por una combinación de copulación y desproporción. Los dos modos diferentes de terminación puede representarse en términos generales como :



donde *ktc* y *kt d* son las constantes de velocidad para la terminación por copulación y desproporción respectivamente. Uno puede expresar también el paso de terminación por :



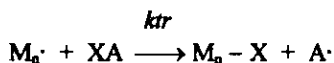
donde el modo particular de terminación no es especificado y

$$\text{kt} = \text{kt}c + \text{kt}d$$

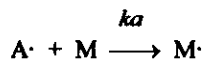
El término polímero inactivo significa la cesión del crecimiento de los radicales propagantes. La reacción de propagación puede proceder indefinidamente hasta que todo el monómero en un sistema de reacción se agote sino hubiera una fuerte tendencia a la terminación. Cabe destacar que las constantes de velocidad de terminación típicas están en el rango de $10^6 - 10^8$ litros/ mol-seg u órdenes de magnitud mayores que las constantes de velocidad de propagación. El valor grande de *kt* (*ktc* o *kt d*) comparada con *kp* no evita la propagación, porque las especies radicales están presentes en concentraciones muy bajas y además la velocidad de polimerización es dependiente solo a la $\frac{1}{2}$ potencia de *kt* como se discutirá mas adelante.

En muchos sistemas de polimerización, se observa que el peso molecular del polímero es mas bajo que el predicho en base a las cantidades observadas experimentalmente en la terminación por copulación y desproporción. Este efecto se debe a la terminación prematura de

un polímero en crecimiento, por la transferencia de hidrógeno u otro átomo o especie a éste, de algún compuesto presente en el sistema como puede ser el monómero, el iniciador, o el solvente, según sea el caso. Estos desplazamientos de radicales se les denomina reacciones de *transferencia de cadena* y pueden representarse como :



donde XA puede ser monómero, iniciador, solvente u otra sustancia, X es el átomo o la especie transferida y ktr es la constante de velocidad de transferencia de cadena. La transferencia de cadena termina con la producción de un nuevo radical A que después reinicia la polimerización :



donde ka es la constante de velocidad de la producción del nuevo radical. Por lo tanto, la transferencia de cadena es una reacción de rompimiento de cadena y resulta en un decremento en el tamaño de propagación de la cadena polimérica.

1.3 HOMOPOLIMERIZACIÓN.

Cuando solamente un monómero toma parte en la reacción de polimerización, las reacciones se denominan homopolimerizaciones.

De acuerdo a Lenz (1968) (32), " El crecimiento de la polimerización en cadena está basada en la aplicación de un radical libre o reacción iónica a la cadena de polimerización o macromolécula, y resulta de una propagación de un reacción en cadena.

Consideremos una polimerización por radicales libres que involucre la iniciación, propagación, transferencia de cadena y terminación como se muestra a continuación con sus reacciones y ecuaciones cinéticas (42) :

REACCIÓN	ECUACION DE VELOCIDAD
Iniciación :	
$I \xrightarrow{kd} 2R\cdot$	$R_i = 2fk_d[I] \quad (1.1)$
$R\cdot + M \xrightarrow{ki} M_1\cdot$	
Propagación :	
$M_1\cdot + M \xrightarrow{kp} M_2\cdot$	$R_p = kp[M\cdot][M] \quad (1.2)$
$M_2\cdot + M \xrightarrow{kp} M_3\cdot$	
$M_3\cdot + M \xrightarrow{kp} M_4\cdot$	
$M_n\cdot + M \xrightarrow{kp} M_{n+1}\cdot$	
Transferencia de cadena :	
$M_n\cdot + XA \xrightarrow{ktr} M_n-X + A\cdot$	$R_{tr} = ktr[M\cdot][XA] \quad (1.3)$
Reiniciación :	
$A\cdot + M \xrightarrow{ka} M\cdot$	$R_a = ka[A\cdot][M] \quad (1.4)$
Terminación :	
$M_n\cdot + M_m\cdot \xrightarrow{kt} \text{Polimero final}$	$R_t = 2kt[M\cdot]^2 \quad (1.5)$

En donde I = iniciador, $R\cdot$ = radicales del iniciador, $M_n\cdot$ = polímero en crecimiento de longitud n, XA = sustancia a donde se transfiere el radical, X = átomo o especie transferida, $A\cdot$ = nuevo radical que reinicia la polimerización y M = monómero. Además, la ecuación cinética (1.1) está dada para una iniciación por homólisis térmica, en donde f es la eficiencia del iniciador, y es definida como la fracción de radicales producidos en la reacción de homólisis que inician las cadenas de polímero (el valor de f es generalmente menor a la unidad).

Analizando las reacciones antes mencionadas, el monómero desaparece por la reacción de iniciación y de propagación, es decir, por las ecuaciones (1.1) y (1.2). Por consiguiente, la velocidad de desaparición del monómero que es sinónimo a la velocidad de polimerización se puede expresar como :

$$-d[M]/dt = R_i + R_p$$

donde R_i y R_p son las velocidades de iniciación y propagación respectivamente, pero como el número de moléculas de monómero que reaccionan en el paso de iniciación es mucho menor que en el proceso de propagación para la producción de un polímero grande, se puede hacer una aproximación convirtiendo la velocidad de polimerización dependiente solamente de la velocidad de propagación:

$$-d[M]/dt = R_p \quad (1.6)$$

Por otra parte, la concentración de los radicales se incrementa inicialmente, pero casi instantáneamente alcanza un valor constante en el estado estacionario. Por lo tanto, asumiendo condiciones de estado estacionario para los radicales relacionados con las velocidades de formación, destrucción y de transferencia de cadena tenemos que :

$$d[M\cdot]/dt = 2fk_d[I] - ktr[M\cdot][XA] + ka[A\cdot][M] - 2kt[M\cdot]^2 = 0$$

$$d[A\cdot]/dt = ktr[M\cdot][XA] - ka[A\cdot][M] = 0$$

Sumando estas dos ecuaciones resulta que la velocidad de iniciación es igual a la velocidad de terminación. Es decir :

$$2fk_d[I] = 2kt[M\cdot]^2 \quad \text{ó} \\ R_i = 2kt[M\cdot]^2 \quad (1.7)$$

Regresando a la ecuación (1.6) e introduciendo la ecuación cinética del paso de propagación (1.2) tenemos:

$$-d[M]/dt = kp[M\cdot][M] \quad (1.8)$$

Esta ecuación de velocidad de polimerización no es aplicable directamente, debido a que contiene un término de concentración de radicales que es difícil de medir cuantitativamente, ya que su valor es muy bajo ($\sim 10^{-8}M$). Por tal motivo, es deseable eliminar el término $[M\cdot]$ de la ecuación anterior. Para esto, despejamos $[M\cdot]$ de la ecuación (1.7) y obtenemos :

$$[M\cdot] = (R_i/2k_t)^{1/2}$$

Esta ecuación se sustituye en la ecuación (1.8) para darnos:

$$-d[M]/dt = k_p[M](R_i/2k_t)^{1/2} \quad (1.9)$$

Como $R_i = 2fk_d[I]$ para una iniciación por homólisis, la ecuación (1.9) queda de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} -d[M]/dt &= k_p[M](fk_d[I]/k_t)^{1/2} && \text{ó} \\ R_p &= k_p[M](fk_d[I]/k_t)^{1/2} \end{aligned} \quad (1.10)$$

Como se puede observar, una cadena de transferencia simple no tiene efecto en la velocidad de polimerización y además, la velocidad de polimerización depende de la raíz cuadrada de la concentración del iniciador.

En la polimerización por radicales es frecuente utilizar el término de *longitud de cadena cinética* (v), que se define como el número de moléculas promedio consumidas o polimerizadas por cada radical que inicia una cadena, y está expresada por la relación de la velocidad de polimerización con la velocidad de iniciación o terminación, siempre y cuando, estas dos sean iguales :

$$v = R_p/R_i = R_p/R_t \quad (1.11)$$

Sustituyendo las ecuaciones (1.2) y (1.7) en la ecuación (1.11) tenemos :

$$v = k_p^2[M]^2/2k_tR_p \quad (1.12)$$

Si se utiliza un iniciador por hidrólisis térmica, la ecuación (1.12) toma la forma :

$$v = k_p[M]/2(fk_dk_t[I])^{1/2} \quad (1.13)$$

Como se puede observar en las ecuaciones (1.11) a (1.13), cualquier incremento en la velocidad de polimerización, por aumento de la concentración de radicales, produce moléculas de polímero pequeñas.

Otro término importante que se maneja en la cinética de los polímeros es el *grado de polimerización promedio numeral* X_n , definido como el número promedio de moléculas de monómero contenidas en una molécula de polímero. Esta variable se puede expresar mediante el cociente de la velocidad de polimerización y la suma de todas las velocidades que involucran reacciones de rompimiento de cadena. Por lo tanto, el grado de polimerización se puede representar de la siguiente manera :

$$X_n = R_p / ((R_t/2) + k_{tr,M}[M\cdot][M] + k_{tr,S}[M\cdot][S] + k_{tr,I}[M\cdot][I]) \quad (1.14)$$

El primer término en el denominador denota la copulación y las otras tres denotan la transferencia de cadena por el monómero [M], por el agente de transferencia de cadena [S] y por el iniciador [I] respectivamente.

De esta ecuación, podemos definir una constante de transferencia de cadena C que involucra la relación de la constante de velocidad k_{tr} para cierta sustancia con la constante de propagación k_p . Así, las constantes de transferencia de cadena para el monómero, el agente de transferencia de cadena e iniciador, están representadas respectivamente por :

$$C_M = k_{tr,M}/k_p \quad C_S = k_{tr,S}/k_p \quad C_I = k_{tr,I}/k_p \quad (1.15)$$

Combinando las ecuaciones (1.1),(1.10),(1.12),(1.14) y (1.15) con $R_i = R_t$, nos produce :

$$1/X_n = R_i/2R_p + C_M + C_S [S]/[M] + C_I [I]/[M] \quad (1.16a)$$

$$1/X_n = k_t R_p / k_p^2 [M]^2 + C_M + C_S [S]/[M] + C_I k_t R_p^2 / k_p^2 [M]^3 \quad (1.16b)$$

A esta ecuación (1.16) se le conoce generalmente como la ecuación de Mayo y muestra el efecto cuantitativo de varias reacciones de transferencia sobre el grado de polimerización promedio numeral.

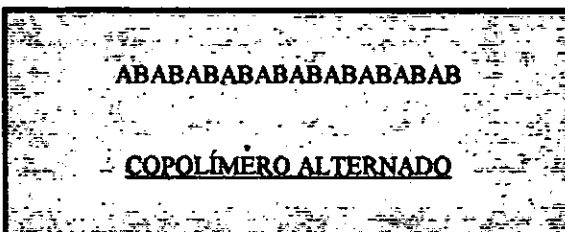
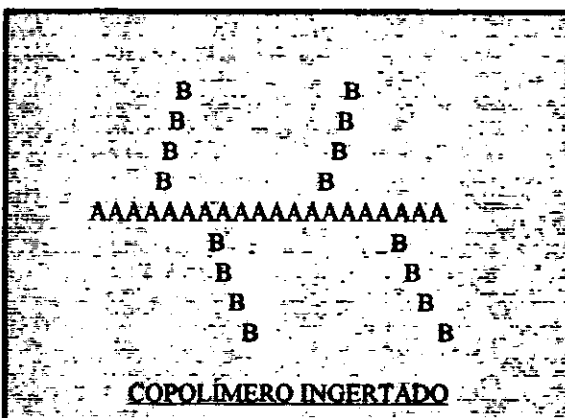
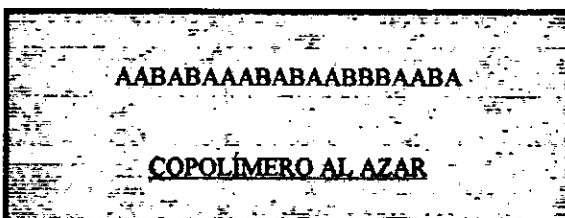
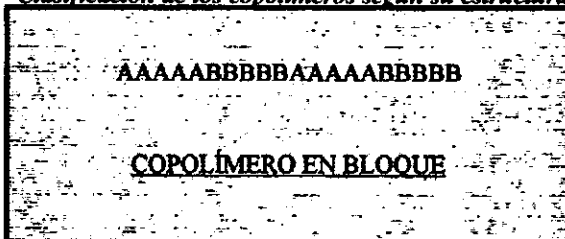
1.4 COPOLIMERIZACION.

La copolimerización se lleva a cabo cuando en el medio de reacción existen dos monómeros diferentes (32). La estructura resultante del copolímero puede diferir de acuerdo a la naturaleza del monómero y a la técnica que se utilice para obtener el copolímero; de acuerdo a las diferentes estructuras obtenidas de un copolímero, se pueden clasificar como: copolímero en bloque, ingertado, al azar y alternado. En la figura (1.2) se muestran algunos esquemas que pueden ilustrar cada uno de estos ejemplos mencionados:

Cada uno de estos copolímeros tiene diferentes propiedades, por tal motivo es de suma importancia conocer la naturaleza de cada uno de los monómeros y sobre todo, la técnica óptima para obtener el copolímero con las propiedades deseadas.

FIGURA 1.2

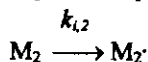
Clasificación de los copolímeros según su estructura.



Respecto a su mecanismo y cinética, consideremos una reacción de copolimerización que involucre reacciones de iniciación, propagación y terminación para el monómero M_1 y el monómero M_2 :

REACCIONES DE COPOLIMERIZACIÓN

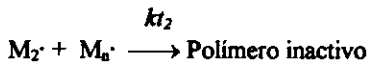
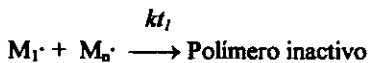
Iniciación :



Propagación :



Terminación :



De acuerdo a las reacciones anteriores, podemos obtener la ecuación de velocidad del monómero M_1 y M_2 como sigue :

$$d[M_1]/dt = -R_{i1} - k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] - k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] \qquad (1.17)$$

$$d[M_2]/dt = -R_{i2} - k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] - k_{22}[M_2^{\cdot}][M_2] \qquad (1.18)$$

También es posible desarrollar ecuaciones de velocidad para las cadenas en crecimiento :

$$d[M_1\cdot]/dt = -R_{i1} + k_{21}[M_2\cdot][M_1] - k_{12}[M_1\cdot][M_2] - kt_1[M_1\cdot][M_n\cdot] \quad (1.19)$$

$$d[M_2\cdot]/dt = -R_{i2} + k_{12}[M_1\cdot][M_2] - k_{21}[M_2\cdot][M_1] - kt_2[M_1\cdot][M_n\cdot] \quad (1.20)$$

Si se aplica la hipótesis de la cadena larga, en donde cada cadena en crecimiento es muy larga, entonces $R_i \ll R_p$ y $R_t \ll R_p$, por consiguiente, el primer término de las ecuaciones (1.17) a (1.19) es despreciable. Si hacemos una segunda aproximación aplicando el estado estacionario para las ecuaciones (1.19) y (1.20) tenemos :

$$d[M_1\cdot]/dt = d[M_2\cdot]/dt = 0$$

por lo tanto :

$$k_{21}[M_2\cdot][M_1] = k_{12}[M_1\cdot][M_2] \quad (1.21)$$

Dividiendo la ecuación (1.17) entre la (1.18), y sustituyendo la ecuación (1.21), tenemos que :

$$d[M_1]/d[M_2] = (r_1 m + 1)/(r_2/m + 1) \quad (1.22)$$

en donde $r_1 = k_{11}/k_{12}$ y $r_2 = k_{22}/k_{21}$; estas relaciones se llaman coeficientes de reactividad del monómero. Además, $m = [M_1]/[M_2]$.

Si la fracción del monómero M_1 que reacciona en cualquier momento es F_1 , y la fracción del monómero sin reaccionar es f_1 , realizando un balance de materia obtenemos :

$$F_1 = d[M_1]/d([M_1] + [M_2]) = 1 - F_2 \quad (1.23)$$

$$\text{y } f_1 = [M_1]/([M_1] + [M_2]) = 1 - f_2 \quad (1.24)$$

Por medio de las ecuaciones (1.22), (1.23) y (1.24), se obtiene la ecuación de la copolimerización :

$$F_1 = (r_1 f_1^2 + f_1 f_2)/(r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2) \quad (1.25)$$

Con la ecuación (1.25) podemos calcular las composiciones instantáneas del polímero, siempre y cuando, las composiciones de los monómeros y los parámetros de copolimerización r_1 y r_2 (relaciones de reactividad) sean conocidos.

1.5 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN.

Existen diferentes procesos para llevar a cabo una reacción de polimerización, entre los cuales tenemos la polimerización en masa, la polimerización en solución, la polimerización en suspensión y la polimerización en emulsión (5). Cada uno de estos procesos dependerá generalmente del uso final que se le dará al polímero y de las características deseadas para su aplicación específica. A continuación, se explicará cada proceso mencionando los puntos relevantes respecto a las sustancias constituyentes del sistema, algunos puntos cinéticos característicos y diferencias entre los otros procesos.

1.5.1 Polimerización en masa.

Es un proceso en el cual el monómero es polimerizado en forma de bulto (usualmente líquido, pero raramente en forma gaseosa) con solamente la adición de sustancias iniciantes y posiblemente con aplicación de calor, luz ultravioleta, o con radiación de alta energía. El proceso se caracteriza principalmente por la ausencia de sustancias adicionales y no existe problema para separar el polímero de solventes o de cualquier medio de dispersión. No hay solventes presentes durante la reacción de polimerización que actúen como agentes de transferencia de cadena y por consiguiente, reduzcan el peso molecular del producto. En sí, éste método tiene muchas dificultades, la principal es que el sistema aumenta de viscosidad conforme la reacción procede y la disipación del calor de reacción se convierte en un problema conforme la viscosidad se incrementa, además el producto parece ser de estructura variable dependiendo del incremento de temperatura, y el polímero producido en las etapas finales de la reacción está altamente ramificado o entrecruzado.

La velocidad de polimerización máxima permisible en una reacción en masa está limitada por dos factores principales : el problema de la disipación del calor y el peso molecular del polímero que se desea obtener por medio de la reacción. Sin entrar en detalle, la situación es que mientras la velocidad de propagación es cinéticamente de primer orden con respecto a la concentración de los centros activos, la velocidad de terminación es usualmente de segundo

orden con respecto a esta concentración, porque el modo usual de terminación es de interacción bimolecular entre los centros activos con la consecuente desactivación mutua. Además, no se podrá incrementar la velocidad de polimerización aumentando la concentración de centros activos (por ejemplo la de un iniciador adicionado) para obtener también velocidades altas de terminación. En ausencia de las reacciones de transferencia, el grado de polimerización del producto está determinado por la relación de la velocidad de propagación con la velocidad de terminación de la cadena. Por consiguiente, cualquier incremento en la velocidad de propagación está inevitablemente acompañada por un decremento en el grado de polimerización del producto. El efecto de las reacciones de transferencia al monómero es reducir más el peso molecular alcanzable ; en efecto, es fácil demostrar que para las reacciones de polimerización vía radicales libres en donde las complicaciones tales como las ramificaciones y los entrecruzamientos están ausentes, la relación del coeficiente de velocidad de propagación y la de transferencia de monómero determina el grado máximo de polimerización y este puede obtenerse reduciendo simplemente la velocidad de polimerización casi a cero.

1.5.2 Polimerización en solución.

Como el nombre lo indica, esta polimerización se lleva a cabo con la presencia de un solvente para el monómero, pero posiblemente también para el polímero, y si esto sucede, el producto final de la reacción será una solución del polímero en el solvente y en el caso contrario el polímero se precipitará del sistema conforme se valla formando. Bajo la primera circunstancia, el sistema de polimerización se mantendrá fluida durante todo el curso de la reacción, si es que existe suficiente solvente, y en cambio, en el último caso, el sistema de reacción será en cierto grado heterogéneo.

La razón principal para usar un solvente es prevenir que el sistema de polimerización tenga problemas de viscosidad alta durante el curso de la reacción. El problema de la disipación del calor es de cierta manera mitigado en alguna cantidad. Compensando estas ventajas, el proceso de polimerización en solución cuenta también con un cierto número de serias desventajas debido al uso de solventes con costos altos, tóxicos y generalmente inflamables.

Además, se necesita una separación del polímero del solvente si es que no se precipita el polímero durante el transcurso de la reacción, formando una especie de agregados que pueden ser separados por filtración. Claro que habrá ocasiones en que la separación del solvente no será necesaria debido a que el polímero se requiere en forma de solución con el solvente que se utilizó en la reacción. En este proceso existe una gran desventaja sobre el peso molecular del producto, ya que es seriamente reducido por la reacción de transferencia al solvente. Para reacciones simples, sin complicaciones de ramificaciones y entrecruzamientos, se encontró que para una cierta concentración de centros activos, el grado de polimerización del producto varía linealmente con respecto a la relación de solvente a monómero. La pendiente de la relación (y por lo tanto la sensibilidad del grado de polimerización a la concentración del solvente) depende de la naturaleza química del solvente. En particular, los solventes halogenados son especialmente propensos a participar en las reacciones de transferencia.

1.5.3 Polimerización en suspensión.

Es un procedimiento en donde el monómero está disperso en un medio generalmente acuoso y en el cual es insoluble. La polimerización se permite proceder dentro de las gotas individuales de monómero y se pueden adicionar además, pequeñas cantidades de coloides protectores para estabilizar la suspensión hasta cierto grado. También se utilizan iniciadores solubles en el monómero para que la reacción se lleve a cabo como una polimerización en "micro-bulto". La cinética y mecanismo, son esencialmente aquellas que le corresponden a la polimerización en bulto bajo las mismas condiciones de temperatura y concentración de iniciador (referido a la fase monómero solamente). El tamaño de la gota puede tener un leve efecto sobre la velocidad de polimerización, especialmente cuando las gotas son muy pequeñas.

El proceso de polimerización en suspensión ofrece distintas ventajas: el sistema se mantiene completamente fluido durante todo el curso de la reacción, la disipación del calor es solamente un problema menor porque puede ser absorbido y conducido por el medio de dispersión, el polímero resultante es menos puro que el obtenido por una polimerización en bulto, pero no es contaminado a tal grado como el producido por una polimerización en

emulsión. Si se utiliza agua como medio dispersante, se disminuyen los problemas de costos, toxicidad e inflamabilidad, además, es necesario separar el polímero del medio de dispersión, pero generalmente no es difícil de llevarlo a cabo. El problema principal asociado con este proceso, es la prevención de la coalescencia de las gotas en las etapas intermedias de la reacción, cuando las gotas contienen esencialmente monómero y polímero. En las etapas tempranas, las gotas son suficientemente fluidas para romperse continuamente conforme coalescen. En cambio, en las etapas tardías son demasiado duras para coalescer, así, en las etapas intermedias cuando tienen condiciones semi-sólidas coalescen fácilmente pero se vuelven a dispersar con dificultad. Debido a esto, se debe dar una gran atención a la agitación si se piensa llevar la reacción a altos grados de conversión.

1.5.4 Polimerización en emulsión.

Este tipo de polimerización asume una semejanza superficial de la polimerización en suspensión. La polimerización es de nuevo llevada a cabo en un sistema compuesto de monómero y un medio de dispersión (generalmente agua) en donde el monómero es virtualmente insoluble o ligeramente soluble en el medio. Se utiliza frecuentemente una sustancia generadora de micelas como un jabón o emulsificante y un iniciador soluble en el medio acuoso. El sistema se mantiene perfectamente fluido en todo el transcurso de la reacción, la disipación del calor no es un problema y existe muy poca tendencia para la coalescencia de las partículas durante el periodo de polimerización, siempre y cuando la formulación sea correcta. Además, el polímero es obtenido en forma de látex y es una gran ventaja si se desea utilizar el polímero como tal. La ventaja dominante del proceso de polimerización en emulsión, en contraste con los otros procesos, es que existe la posibilidad de obtener polímeros con pesos moleculares muy altos a velocidades relativamente rápidas. Estas velocidades de conversión altas son de extrema importancia porque permiten reducir los costos de producción. En efecto, el peso molecular del producto obtenido vía polimerización en emulsión puede ser muy alto para aplicaciones prácticas, por esta razón, a veces es necesario incluir dentro de la formulación

un agente de transferencia de cadena (o “modificador”) para reducir el peso molecular y la complejidad del producto.

El proceso de la polimerización en emulsión tiene ciertas desventajas de acuerdo a su uso final. La principal es que si el polímero se necesita en forma de masa, tiene que ser separado del látex y la separación no es siempre sencilla. Además, el polímero separado del látex resultante, se le ha asociado una porción relativamente grande de constituyentes no poliméricos, notablemente derivados del jabón insolubles. Mientras para ciertas aplicaciones de polímeros, la presencia de tales jabones puede ser una ventaja, los polímeros en emulsión son excluidos efectivamente de aquellas aplicaciones que requieren un material de alta pureza.

Una gran desventaja del proceso de polimerización en emulsión es su variabilidad. Mientras no existe ningún problema cuando se corren formulaciones como por ejemplo, el de la copolimerización del estireno-butadieno convencional, para dar finalmente copolímeros de diferentes grados y procesarse como hules sólidos, se convierte en un gran problema cuando las formulaciones son desarrolladas para grados de propósito especial de látex sintético, por tal motivo, se imponen restricciones en los niveles y tipos de ingredientes en las formulaciones.

Una gran desventaja industrial que comparten las polimerizaciones en emulsión con las polimerizaciones en solución y suspensión, comparadas con las polimerizaciones en masa, es que el volumen efectivo del reactor disponible para la polimerización es reducido por el volumen del medio de dispersión que está presente. Para reacciones industriales típicas, el monómero puede contener por lo menos el 40% del volumen total del sistema de reacción. En este caso, es necesario prever el volumen del reactor que es más de dos veces el requerido por el monómero mismo.

La polimerización en emulsión, tal vez la última en comprenderse de los cuatro diferentes tipos principales de procesos de polimerización (los otros tres son en bulto, solución y suspensión), se ha convertido en la técnica más atractiva para la producción industrial de materiales poliméricos. En las últimas tres décadas, se han hecho enormes esfuerzos para la elucidación de los complejos fenómenos físicos y químicos que gobiernan los diferentes mecanismos que operan en un sistema en emulsión, pero la interpretación de éstos fenómenos a través de los años, ha generado muchos resultados contradictorios.

1.6 TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN.

Un nivel adicional para la clasificación de las reacciones de polimerización está dada de acuerdo al tipo de reactor, en este caso, tenemos al reactor Batch, al reactor Semibatch o Semicontinuo, al reactor Continuo (CSTR) y al reactor Tubular (52), (50). A continuación explicaré cada uno de estos reactores mencionados anteriormente enfocados en el proceso de polimerización en emulsión específicamente.

1.6.1 Reactores Batch.

Un reactor batch es aquel que es cargado inicialmente con una formulación establecida de ingredientes que reaccionarán posteriormente hasta un grado de conversión deseado. Los reactores batch son usados frecuentemente para homopolimerizaciones, pero en general, no son ideales para polimerizaciones que involucran más de un monómero porque la composición de la cadena puede variar en bloques cuando las reactividades de los monómeros difiere, pero operando el reactor en forma semibatch con respecto a la alimentación del monómero, la composición en bloque puede ser eliminada teóricamente, por consiguiente, las propiedades y características del polímero producido pueden ser muy diferentes para cada sistema de alimentación del monómero. Otro problema potencial con las polimerizaciones en batch, es que uno tiene poco o no tiene control sobre la PSD (Distribución del tamaño de partícula) del polímero. Además, la inexactitud en el peso de la carga de la formulación o la presencia de impurezas puede influenciar adversamente la PSD final.

Penlidis *et al.* (50) presentó un modelo general basado en un análisis de distribución de las etapas de la partícula, aplicado a la polimerización en emulsión del Acetato de Vinilo utilizando la técnica en batch. Se demostró la facultad del modelo para proporcionar simulaciones exactas del reactor por el excelente grado de predicción con los datos experimentales de la literatura (datos de curvas de tiempo-conversión) y mediciones en sus laboratorios (datos de tamaños de partículas y pesos moleculares, así como de curvas de

tiempo-conversión). El modelo tiene unos cuantos parámetros ajustables y es suficientemente flexible para aplicarse a configuraciones de reactores más complejos.

1.6.2 Reactores Semicontínuos.

Generalmente, la polimerización en semibatch (o semicontínuo) involucra la adición del monómero (u otro ingrediente) al medio reaccionante mediante el transcurso de la reacción con una velocidad de alimentación constante o variante con el tiempo. La adición del monómero pre-enfriado durante la polimerización tiene un efecto benéfico para proporcionar un extra enfriamiento de la mezcla de reacción, para permitir un mejor control de la temperatura y una mayor productividad. La concentración del monómero en las partículas del polímero puede ser controlada a niveles en donde opera el efecto gel, esto produce altas velocidades de polimerización y también un fácil control de la temperatura de reacción (la alimentación del monómero puede utilizarse para controlar la temperatura). Adicionalmente, la polimerización en semibatch ofrece el potencial de un mejor control de la distribución del tamaño de partícula. Como se mencionó en la sección anterior, la composición en bloque del polímero puede ser minimizada operando un reactor batch en modo semibatch alimentando los monómeros más reactivos continuamente o intermitentemente. O también, puede surtir el mismo efecto corriendo la reacción a muy altas conversiones y alimentando los monómeros en la relación exacta que uno desea en el polímero. Claro está, que el peso molecular, la frecuencia de ramificación y el entrecruzamiento del polímero final producido a bajas concentraciones de monómero, puede ser sustancialmente grande. Por ejemplo, en la copolimerización en emulsión del estireno y butadieno, la frecuencia de la ramificación de cadena larga y la cantidad de formación de geles es fuertemente dependiente de la política de adición usada. El tiempo, el calor liberado y el potencial de reacción, también difieren sustancialmente por las diferentes políticas de adición. La composición controlada del polímero puede ofrecer también ventajas en la producción de látices con morfologías core-shell.

Existen muchas políticas de adición en semibatch que pueden utilizarse para mantener constante la composición del copolímero durante la polimerización. Por ejemplo : todos los

monómeros lentos y algunos de los monómeros rápidos son adicionados al reactor en el tiempo cero para satisfacer las relaciones de monómero deseado y por consiguiente la composición del polímero esperado. Los monómeros rápidos, son alimentados a tiempos posteriores a velocidades de alimentación tales que mantengan la relación molar de los monómeros constante. En general, para composiciones de polímero constante, estas velocidades de alimentación diferirán y variarán con el tiempo. Para consideraciones prácticas, es de interés conocer que los polímeros con composición de bloque pequeño pueden sintetizarse cuando dos monómeros son pre-mezclados y alimentados al reactor (esto puede eliminar la necesidad de utilizar dos bombas). Otra política de adición es mantener en la mezcla de reacción, las concentraciones de monómero constante durante la polimerización. En la política anterior, las concentraciones de monómero están decreciendo constantemente con el tiempo, y en ésta última política, cuando las concentraciones de monómero son mantenidas a un nivel bajo en el reactor, la composición del polímero producido es la misma que el de la composición del monómero alimentado. Con esta política de adición, los monómeros pueden ser pre-mezclados y alimentados a cualquier velocidad conveniente incluyendo una velocidad de alimentación constante. La selección de la velocidad de alimentación puede basarse en la capacidad de remover el calor del reactor para maximizar la productividad. También, la selección de los niveles de concentración del monómero puede imponerse por los requerimientos de la ramificación de cadena larga y de entrecruzamiento.

La ramificación afecta frecuentemente la procesabilidad del polímero, por lo tanto, es de interés idear políticas de adición que puedan minimizar la frecuencia sin pérdidas significantes en la productividad. Para minimizar la ramificación de cadena larga uno puede usar normalmente un reactor semibatch con la política de comenzar la reacción con todos los monómeros de reactividad lenta en el reactor y después alimentar en él los monómeros con reactividad rápida en un tiempo posterior para mantener las relaciones molares de los monómeros constante. Esta política puede producir polímeros con niveles bajos en ramificaciones de cadena larga y entrecruzamiento, en general, produce polímeros con una distribución de peso molecular parecido al obtenido en un reactor batch

Otra política de adición puede ser, alimentar al reactor todos los monómeros durante el transcurso de la reacción a velocidades de alimentación que mantengan constante las concentraciones del monómero en la mezcla reaccionante. Los niveles de ramificación de cadena larga y entrecruzamiento en esta política probablemente sean muy altos y dependerán de los niveles de concentración de los monómeros que se mantienen constantes durante la adición. Una práctica comercial común es mantener las concentraciones del monómero bajo, para que la composición del polímero producido sea el mismo al de la composición del monómero en la alimentación. Además, una ventaja de esta política de adición es que la pre-mezcla puede ser alimentada a una velocidad constante.

El problema de la falta de control sobre la distribución del tamaño de partícula en los reactores batch puede superarse con el uso de semillas o por el control de la nucleación de la partícula manipulando las velocidades de alimentación del emulsificante y/o iniciador. Algunas de estas políticas han sido investigadas, por ejemplo, Min y Gostin usaron una semilla inicial en el reactor seguida de una velocidad de alimentación controlada de emulsificante para producir una generación de partícula secundaria. Gordon y Weidner retomaron las ideas de Min y Gostin para controlar la distribución del tamaño de partícula en la polimerización en emulsión del cloruro de vinilo manipulando la velocidad de adición del emulsificante como una función de la conversión. Las políticas de las velocidades de adición del emulsificante que producen generaciones de partículas múltiples o prolongan el periodo de nucleación de la partícula han sido estudiadas por Penlidis para la polimerización del Acetato de Vinilo en emulsión.

1.6.3 Reactores continuos.

La característica principal de este tipo de reactores es que existe un flujo continuo de entrada al reactor y otro flujo de salida, también se caracterizan por la existencia de un tiempo de residencia en donde él o los monómeros reaccionan para polimerizarse. Estos reactores ofrecen muchas ventajas para la producción de volúmenes grandes de polímeros por los bajos costos de operación y de capital. Además, tienen la capacidad de remover el calor, producir

polímeros con un nivel bajo de ramificación de cadena larga y de entrecruzamiento en trenes de CSTR, provocando la producción de polímeros de calidad consistente.

Dependiendo del sistema particular del procesamiento del polímero, ya sea en bulto, suspensión, solución o emulsión, un CSTR o una serie de CSTRs puede ofrecer muchas ventajas sobre los reactores batch y tubulares con respecto a la velocidad de producción y calidad del polímero. De esta forma, en un CSTR perfectamente agitado es posible obtener una distribución del peso molecular considerablemente cerrado, comparado con el obtenido en un reactor batch y tubular con el mismo tiempo de reacción ; esto es verdad con cualquier reacción de polimerización en donde los pesos moleculares son controlados por la terminación. Si se realizan reacciones con CSTRs en serie o en paralelo, es posible producir polímeros hechos a la medida con distribuciones de pesos moleculares amplios, simplemente operando cada CSTR a diferente temperatura o con diferentes tiempos de residencia. También se puede llevar a cabo esta flexibilidad similar en un reactor batch usando solamente un sistema de programación de temperatura complejo, pero aún así, es dudosa la posibilidad de obtener una buena reproducibilidad de la calidad del polímero

Otro punto particular de los reactores CSTR, es que la distribución de la composición del copolímero obtenido en una polimerización, es notablemente cerrada, en comparación a los reactores batch y tubulares, donde la distribución de la composición del copolímero es generalmente más amplia debido a la composición de los monómeros, aunque en una polimerización en semibatch es difícil de obtener la misma homogeneidad del copolímero como en un CSTR. Es deseable que el polímero tenga un alto grado de homogeneidad debido a su efecto benéfico en las macropropiedades del material. Es decir, los polímeros que tienen una distribución cerrada en la composición del copolímero generalmente son menos quebradizos, permitiendo así, una facilidad de procesamiento y mezclado. Además, tienen mejores propiedades ópticas que los copolímeros de la misma composición pero con una distribución más amplia.

Debido a la naturaleza acelerante de las reacciones de polimerización, es posible llevar a cabo una polimerización en un CSTR con una velocidad de producción considerablemente más alta comparada con la de un reactor tubular o batch. Por esto, se pueden llevar a cabo

polimerizaciones en un CSTR a velocidades altas de reacción y hacer comercialmente factible algunas reacciones de polimerización como ciertas copolimerizaciones que son demasiado lentas para su uso práctico.

Debido a los efectos benéficos de la alimentación del monómero en frío, remover el calor en los reactores CSTR no es un problema serio, por lo tanto, las velocidades de polimerización específicamente altas pueden ser toleradas. Además, el calentamiento instantáneo a la temperatura de reacción del monómero frío que se va a alimentar, elimina virtualmente la producción de polímeros con un peso molecular alto durante el periodo de calentamiento. Esto puede ser un problema serio con los reactores batch donde el periodo de calentamiento es relativamente largo.

El uso de los reactores CSTR en muchos tipos de polimerizaciones en emulsión, ofrecen ventajas específicas en la producción de látices con distribuciones de tamaño de partícula uniforme, que además, variando algunos parámetros del reactor, tales como la distribución del tiempo de residencia y la temperatura, se pueden obtener una gran variedad de distribuciones del tamaño de partícula. Las variaciones de calidad en los productos provenientes de un reactor batch, son causadas frecuentemente por leves variaciones en el procedimiento de arrancado del reactor. Además, la velocidad de reacción puede cambiar considerablemente durante el transcurso de la reacción y en cada lote diferente, debido a las variaciones de la temperatura que son difíciles de reproducir, y por consiguiente la calidad de batch a batch puede variar. Estos problemas son virtualmente eliminados mediante el uso de reactores CSTR.

El limpiado y purgado de los reactores batch consume tiempo prolongado y resulta en pérdida de tiempo de polimerización, por tal motivo, la eficiencia global del reactor batch es más bajo comparado con el reactor CSTR, aún cuando la velocidad de polimerización en el reactor batch es mayor que en la de un CSTR.

Se han usado reactores CSTR para la producción comercial de polímeros durante muchos años. Ejemplos típicos incluyen la producción de SBR y policloropreno que se producen en trenes de CSTRs, además de la producción de poliestireno y sus copolímeros y polietileno de alta densidad. Los reactores CSTR se convierten económicamente atractivos cuando la escala de producción es grande, y considerando el mercado creciente para la mayoría

de los polímeros, es creíble que en un futuro cercano, otros polímeros como el poliacetato de vinilo y sus copolímeros puedan producirse a gran escala en reactores CSTR.

1.6.4 Reactores Tubulares.

En las reacciones químicas donde los productos consisten en pequeñas moléculas y son producidos a gran escala, los reactores tubulares son atractivos en comparación con los reactores batch debido a su diseño simple, a su bajo costo de operación, y porque su línea de producto es más uniforme. Es cierto solamente para las reacciones que se llevan a cabo a alta presión. En la producción comercial de polímeros, como quiera que sea, el uso de reactores tubulares tiene serias limitaciones. Por ejemplo, en una polimerización en solución y en bulto, la viscosidad de la mezcla de reacción alcanza niveles extremadamente altas en conversiones intermedias de reacción, produciendo una alta distorsión en los perfiles de velocidad, temperatura y concentración, que generalmente aumentan las dificultades operacionales asociadas con el control de la temperatura. Además, debido a las diferentes velocidades de polimerización, amplía la distribución del peso molecular del producto final.

Otro problema serio de la polimerización en los reactores tubulares, es que el polímero tiende a formar una capa en la pared del tubo, reduciendo de esta manera, la capacidad del reactor y el coeficiente global de transferencia de calor. Debido principalmente a estos problemas, las reacciones de polimerización en los reactores tubulares están limitadas relativamente a conversiones bajas, donde la viscosidad de la mezcla de reacción no se incrementa fuertemente durante el transcurso de la reacción.

Las polimerizaciones en heterofase, tales como las polimerizaciones en suspensión y en emulsión donde la viscosidad es relativamente independiente de la conversión del monómero, los factores mecánicos del fluido asociados con la transferencia de calor y bombeo pueden superarse fácilmente permitiendo alcanzar una conversión alta. De cualquier modo, otros problemas relacionados con la coalescencia de las partículas resultan del mezclado incorrecto, limitando el uso de los reactores tubulares para estos procesos debido a las dificultades para obtener una agitación correcta en un tubo para mantener una dispersión estable. Es cierto

específicamente para las polimerizaciones en suspensión, pero no pueden ser críticas para las polimerizaciones en emulsión, si la mezcla de reacción es pre-emulsificada correctamente antes de ser alimentada al reactor o si se usa una semilla de látex como alimentación al reactor. Las polimerizaciones en emulsión continuas pueden llevarse a cabo en un reactor CSTR seguido de un reactor tubular. Por ejemplo, una semilla de látex de baja conversión puede ser producida en un CSTR y alimentarse a un reactor tubular donde la reacción puede llevarse a una conversión alta.

***CAPITULO
II***

***POLIMERIZACION
EN
EMULSION***

II POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.

Una polimerización en emulsión convencional, es esencialmente un proceso en el cual una dispersión de monómero o mezcla de monómeros en agua es convertida mediante una polimerización por radicales libres en una dispersión estable de partículas de polímero de diámetros menores a 1μ (5). El producto de una polimerización en emulsión se denomina un látex sintético.

Una polimerización en emulsión se compone de cuatro ingredientes esenciales: el medio de dispersión, el monómero, el iniciador y el emulsificante. En general, el medio de dispersión es agua, aunque en algunas polimerizaciones a temperaturas bajas se utilizan mezclas de agua y metanol. El monómero debe ser ligeramente soluble en el medio de dispersión y el iniciador, en cambio, debe disolverse en el medio de dispersión y no en el monómero.

El sistema de iniciador utilizado en una polimerización en emulsión depende de la temperatura a la cual se va a llevar a cabo la polimerización. Los iniciadores disociativos tales como el persulfato de sodio y de potasio son usados frecuentemente cuando la polimerización ocurre a temperaturas moderadamente altas, es decir arriba de los 50°C . En las polimerizaciones que se llevan a cabo a temperaturas menores de $40\text{-}50^{\circ}\text{C}$, y específicamente en el intervalo de -5 a $+20^{\circ}\text{C}$, se utilizan generalmente iniciadores redox. Los iniciadores típicos redox incluyen metabisulfito de sodio, mezclas de peróxido de hidrógeno con sulfato ferroso y también mezclas de poliaminas con peróxido de hidrógeno. Los iniciadores redox tienen una aplicación extensa en la producción comercial del hule estireno-butadieno (SBR).

El emulsificante consiste en aquellas moléculas que contienen una parte hidrofóbica y otra hidrofílica. Los emulsificantes utilizados típicamente en las formulaciones industriales incluyen sales de sodio y de potasio de los ácidos de cadena larga tales como el ácido láurico, el ácido palmítico y el ácido esteárico. La cadena hidrocarbonada es desde luego la parte hidrofóbica y el grupo carboxilo final es la parte hidrofílica. Los n-alquil sulfatos de sodio como

el lauril sulfato de sodio y los n-alcilbencen sulfonatos de sodio como el dodecilbencen sulfonato de sodio son también utilizados frecuentemente como emulsificantes.

El emulsificante juega muchas funciones cruciales durante la polimerización: primeramente, éste sirve para estabilizar las gotas de monómero en el medio de dispersión. Las moléculas de emulsificante son adsorbidas sobre la superficie de las gotas de monómero con sus partes hidrofílicas directamente orientadas en la fase dispersante, por lo tanto, la tensión interfacial entre las dos fases es reducida sustancialmente, es decir, la energía requerida para mantener dispersas las gotas de monómero individuales disminuye ayudando a la estabilización de las gotas. Como segundo caso, de acuerdo a la teoría clásica del mecanismo de la polimerización en emulsión, la presencia del emulsificante es esencial para la formación de partículas de polímero. Y como caso tercero, el emulsificante sirve para estabilizar las partículas de polímero que se han formado durante la polimerización. Sin la presencia de algún tipo y cantidad de emulsificante adecuado, las partículas de polímero pueden coalescer y no se podrá obtener una dispersión estable.

Debido a las fuerzas de atracción existentes entre las partes hidrofílicas, las moléculas de emulsificante forman agregados llamados micelas cuando su concentración excede un cierto valor crítico que se denomina concentración micelar crítica (C.M.C.). Una micela puede visualizarse como un agrupamiento de 50 a 100 moléculas de emulsificante con sus puntas hidrofílicas directamente orientadas hacia la fase acuosa y sus partes hidrofóbicas orientadas hacia el centro de la micela. Así, el interior de las micelas es fuertemente hidrofóbico haciendo factible la solubilización de cierta cantidad de monómero; tal fenómeno es referido frecuentemente como solubilización. De este modo, antes de que comience la polimerización, el monómero se encuentra en tres sitios diferentes. La mayor parte, típicamente más del 95% está presente como gotas grandes de monómero, otra pequeña cantidad considerable está solubilizada en las micelas que tienen 0.005 a 0.01 μ de diámetro y finalmente otra parte se encuentra solubilizada en cierto grado en el medio acuoso. Como se puede deducir, las micelas son mucho más pequeñas que las gotas de monómero, pero su número es generalmente mucho mayor y su área superficial total es de una magnitud mayor (de 1 a 3 órdenes de magnitud) que las gotas de monómero.

La distribución del monómero en estos tres lugares depende claramente de la naturaleza del monómero, la temperatura, la concentración y el tipo de emulsificante. El surfactante se encuentra similarmente en estos tres lugares al comienzo de la reacción. Parte de éste se halla disuelto molecularmente en el medio de dispersión, otra parte, generalmente la mayor, está presente en las micelas y finalmente, una parte del emulsificante es adsorbido en la superficie de las gotas de monómero.

Dentro del sistema de la emulsión, algunos otros componentes pueden estar presentes, como pueden ser los agentes de transferencia de cadena (por ejemplo los mercaptanos), usados para controlar el peso molecular del polímero y los electrolitos, utilizados para regular el pH de la emulsión.

2.2 LA TEORIA DE HARKINS.

No obstante que muchos años han transcurrido desde el descubrimiento de que las reacciones de polimerización podían llevarse a cabo vía emulsión, aún en nuestros días, a medio siglo de las primeras polimerizaciones en emulsión, no todos los aspectos del mecanismo involucrado están entendidos por completo.

La teoría cualitativa más importante de la polimerización en emulsión que ha aparecido en la literatura es indudablemente la de Harkins (21), (22), (23), (24). Una explicación precisa de esta teoría está contenida en dos notas cortas, que aparecieron en 1945 y 1946 respectivamente. Los puntos esenciales de ésta teoría se anuncian a continuación :

- (1) La función principal de las gotas de monómero es actuar como un almacén de monómero, en donde las moléculas de monómero pueden difundirse a través de la fase acuosa y de ésta, a las micelas de jabón o a las partículas de látex, que contienen monómero y polímero.
- (2) Los sitios principales para la polimerización son dos. El sitio principal para la iniciación de la nucleación o formación de la partícula se considera en las pequeñas cantidades de

monómero solubilizado que está contenido en las micelas formadas por las sustancias superficialmente activas en el sistema. Por otra parte, el sitio principal para la formación del polímero son las mismas partículas de polímero. Un núcleo de partícula de polímero se forma por la polimerización del monómero contenido dentro de la micela que posteriormente tiende a adsorber más monómero de los alrededores de la fase acuosa, debido a que el monómero ha sido consumido dentro del medio de reacción por el proceso de polimerización que continúa conforme el monómero es adsorbido. Durante este tiempo, la partícula monómero-polímero crece en tamaño y excede rápidamente las dimensiones del núcleo micelar del cual se derivó .

- (3) Una pequeña cantidad de la iniciación de la partícula puede ocurrir dentro de la fase acuosa. Este medio se considera ser el responsable de la formación de casi todos los núcleos de partículas de polímero cuando no hay presencia de jabón, pero es progresivamente menos significativo conforme se incrementa la cantidad de jabón micelar dentro del sistema. La cantidad de la polimerización que ocurre en las gotas de monómero se considera en menor proporción.
- (4) El crecimiento de una partícula de monómero-polímero involucra un incremento en su área superficial, debido a esto, la partícula tiende a adsorber jabón monomolecular de la fase acuosa, permitiendo la disociación de micelas que contienen monómero en donde la polimerización aún no se ha llevado a cabo. Por lo tanto, el jabón micelar tiende a ser cambiado continuamente por jabón adsorbido en la interfase entre una partícula monómero-polímero y la fase acuosa, conforme la polimerización procede.
- (5) La adsorción continua de jabón micelar sobre las partículas de monómero-polímero en crecimiento provoca eventualmente la desaparición del jabón micelar como tal. Esta etapa se alcanza relativamente en periodos tempranos de reacción (es decir entre el 10% y el 20% de conversión).
- (6) El embebido continuo del monómero, dentro de las partículas en crecimiento de monómero-polímero, conduce a la desaparición de las gotas de monómero como una fase separada. Esto sucede después de que el jabón micelar ha desaparecido y en consecuencia

el sistema en esta etapa contiene solamente partículas de polímero hinchadas con monómero.

- (7) Aunque no lo plantea explícitamente, Harkins asume que la iniciación primaria de los centros activos ocurre en la fase acuosa. El punto de vista más razonable es que los centros son generados en la fase acuosa y pasan a través de las micelas y partículas de monómero-polímero por un proceso tal como la difusión al azar.

Los principales puntos de la teoría de Harkins pueden ilustrarse esquemáticamente en la Figura (2.1). Las partes de esta figura describen las diferentes etapas del sistema de reacción antes de la iniciación hasta la conversión completa. En el punto (a) se muestra el sistema antes de que ocurra la iniciación. La sustancia generadora de micelas está presente principalmente en forma de micelas, una pequeña cantidad es adsorbida en las gotas de monómero y una cantidad mucho más pequeña está disuelta molecularmente. Algunas micelas contienen monómero solubilizado, en cambio otras cuantas pueden estar libres de monómero. Las gotas de monómero son mucho más grandes comparadas con las micelas. La energía libre superficial de la interfase aire-fase acuosa es baja debido a la adsorción de las moléculas superficialmente activas. Las gotas de monómero tienden a coalescer si el sistema no se mantiene bajo agitación. El punto (b) muestra al sistema en las etapas iniciales de reacción. Los radicales libres son generados en la fase acuosa y se difunden hacia las micelas, además, algo de polímero está presente en algunas de las micelas durante esta etapa. En este punto, el sistema se conserva aparentemente como en (a). En la etapa (c), todas las micelas hinchadas con monómero han desaparecido y la cantidad de jabón adsorbido en las gotas de monómero ha disminuido así como también la concentración del jabón disuelto molecularmente. Las partículas de látex latente se encuentran creciendo a expensas de las gotas de monómero que han disminuido en número y en tamaño. La energía libre superficial en la interfase aire se ha incrementado; el número de sitios de reacción es constante como lo es también la velocidad de polimerización. Además, el monómero se está difundiendo continuamente a través de la fase acuosa de las gotas hacia el sitio de reacción. En la etapa (d), las gotas de monómero han desaparecido y el sistema se compone de una dispersión de partículas de polímero que contienen algo de

Etapas de un sistema de reacción de polimerización según la teoría de Harkins.

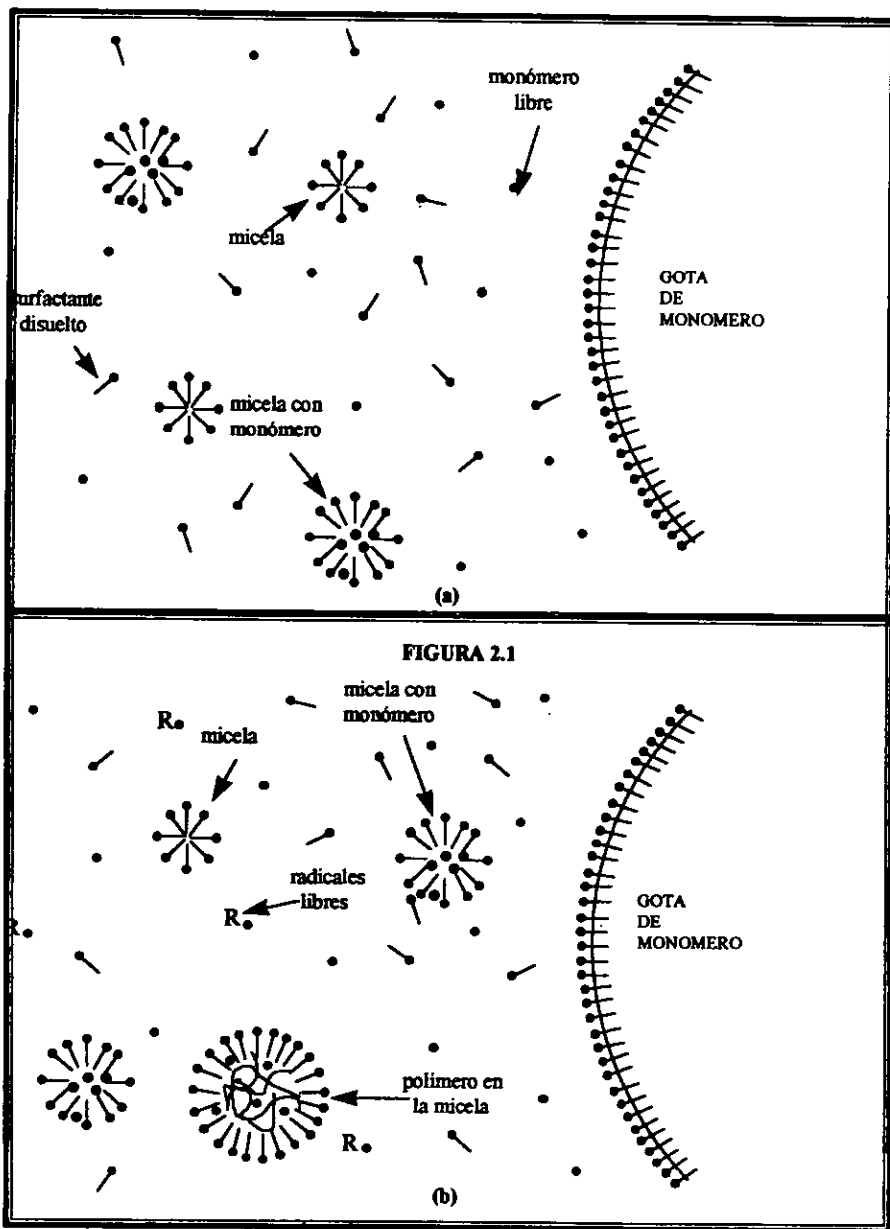


FIGURA 2.1

FIGURA 2.1

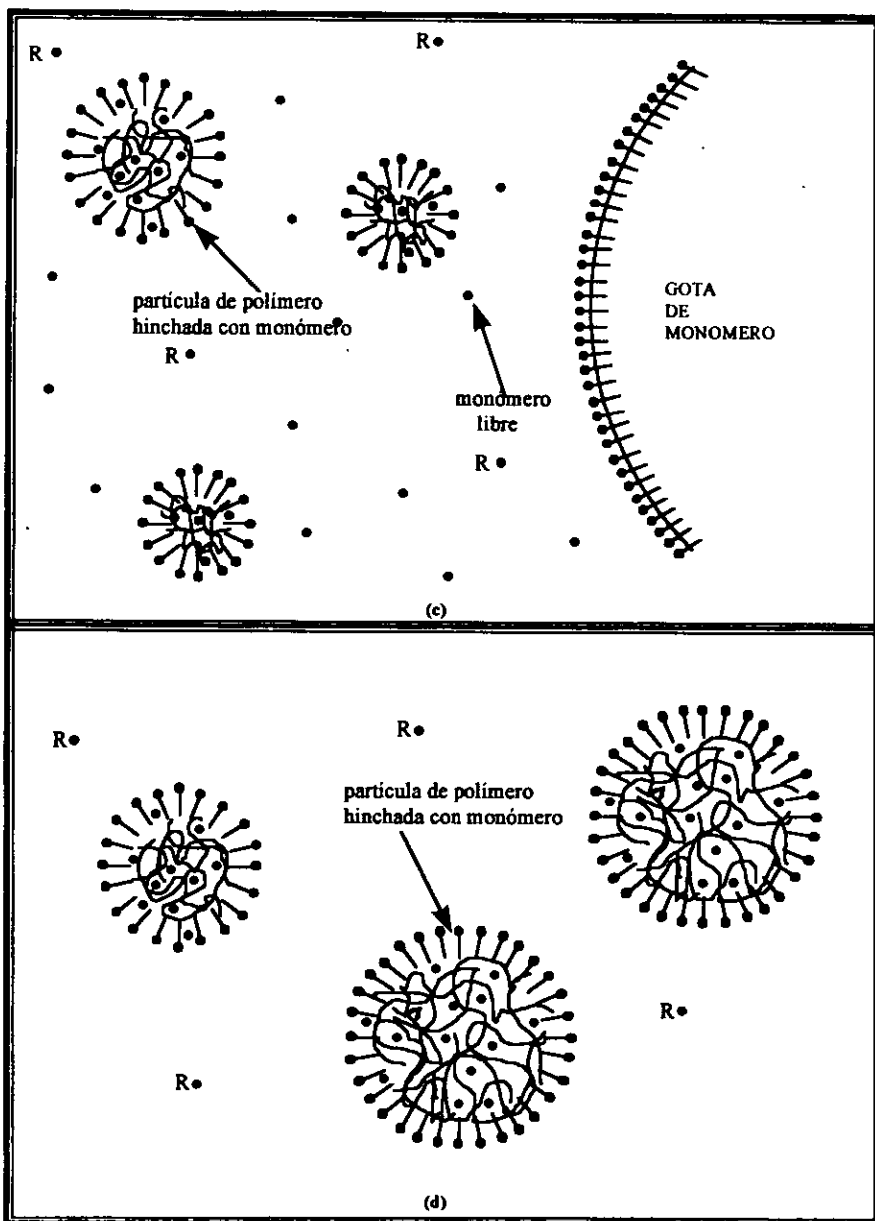
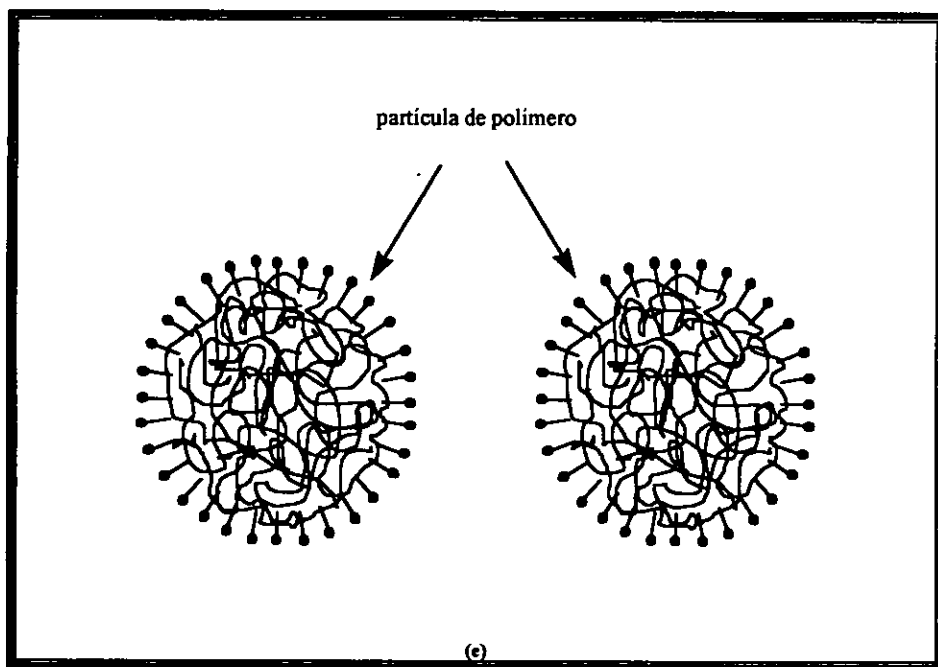


FIGURA 2.1



monómero sin reaccionar. La velocidad de polimerización cae gradualmente debido al agotamiento del monómero en los sitios de reacción. La etapa (e) representa la situación de la conclusión de la reacción, en donde la polimerización ha finalizado ; en este punto, el sistema se compone de una dispersión de pequeñas partículas estabilizadas por las moléculas originales de la sustancia generadora de micelas.

2.3 TEORIA DE SMITH-EWART.

A fines de los años 40's, Smith y Ewart (53) trataron la descripción física de Harkins en una forma cuantitativa y desarrollaron una teoría que hasta la fecha es considerada como la teoría cuantitativa canónica de la polimerización en emulsión aunque ha sido sujeta a discusión

continua y refinamiento. Las bases de la teoría se basan en el mecanismo propuesto por Harkins de la polimerización en emulsión para intentar predecir la velocidad de reacción y su dependencia en las concentraciones de ciertos componentes del sistema de reacción.

Así, Smith y Ewart en E.U. y Haward en Inglaterra propusieron un esquema cinético para cuantificar la información de datos conocidos de la polimerización en emulsión del estireno. Ellos propusieron tres casos diferentes para la polimerización que ocurre en la partícula que contiene monómero y polímero :

Caso 1. El número de radicales libres por partícula es pequeño comparada con la unidad. Es decir, la velocidad de entrada de los radicales dentro de las partículas es lenta, pero la velocidad de salida es alta. Este caso es altamente improbable porque un radical polimérico no se difundirá hacia afuera de la partícula más rápido que en lo que una pequeña entra.

Caso 2. El número de radicales libres por partícula de polímero es aproximadamente de 0.5. Es decir, la velocidad de terminación es mucho más rápida que la velocidad de entrada o de salida. Esto significa que en cualquier tiempo la partícula podría tener un radical en crecimiento o ninguno.

Caso 3. El número de radicales libres por partícula de polímero es grande comparada con la unidad, es decir, la velocidad de salida o de terminación de los radicales es mucho más lenta que la velocidad de entrada. En este caso la velocidad de polimerización puede describirse por la expresión usada en la polimerización en masa :

$$R_p = k_p[M](k_d I_f / k_t)^{1/2} \quad (2.1)$$

Consideremos el caso simple de Smith-Ewart, el susodicho caso 2, que ha recibido mayor atención en la literatura debido a que el modelo del cual se basa es el que se acerca más a la situación actual de muchos sistemas y porque sus predicciones son razonables para una verificación experimental. En este caso, la velocidad de polimerización se puede describir por el paso de propagación en cualquier polimerización :

$$d[M]/dt = R_p = k_p[M][R] \quad (2.2)$$

Si tenemos un radical por partícula a la mitad del tiempo, la ecuación (2.2) se convierte en :

$$R_p = k_p[M](N/2) \quad (2.3)$$

donde N es el número de partículas o sitios de reacción por unidad de volumen de emulsión, $[M]$ es claramente la concentración molal del monómero en el sitio de reacción y k_p es el coeficiente de velocidad para el paso de propagación en $l/mol \text{ seg}$. Tomando en cuenta la velocidad de descomposición del iniciador tenemos :

$$\rho = kd[I] \quad (2.4)$$

donde $[I]$ es la concentración del iniciador y kd es la constante de velocidad de descomposición. El proceso general de estabilización de N toma lugar en la primera parte de la polimerización cuando el surfactante está presente en forma de micelas. Cada radical efectivo generado del iniciador convierte una micela en una partícula hinchada por el polímero, que posteriormente crece a una velocidad constante ($\mu = dv/dt$). La captura de radicales por las partículas en competencia con las micelas es ignorada por el momento. Todas las partículas formadas crecen en área y en volumen. Cada incremento de área requiere de un recubrimiento de surfactante, que se obtiene de las micelas sin reaccionar. Estas micelas desaparecen por dos razones : algunas son convertidas a partículas de polímero y otras suplen surfactante a las partículas en crecimiento.

En algún tiempo t todo el surfactante en el sistema ha cubierto la superficie de las partículas sin dejar algo en forma de micelas. En este punto, N no tiene grandes cambios y la velocidad de polimerización está dada por la ecuación (2.3) y si los radicales efectivos son generados constantemente a una velocidad ρ y cada uno inicia una partícula, entonces :

$$N = \rho t \quad (2.5)$$

Ahora supongamos que una partícula se forma al tiempo τ y crece hasta el tiempo t . El volumen de esta partícula en este tiempo será :

$$v(\tau, t) = v_0 + \mu(t - \tau) \quad (2.6)$$

donde v_0 es el volumen inicial de la micela y se asume ser despreciable, por lo tanto :

$$v(\tau, t) = \mu(t - \tau) \quad (2.7)$$

Lo que se requiere es el área superficial $a(\tau, t)$ y es muy simple relacionarlo a v , sabiendo que el área superficial de una esfera es $a = 4\pi r^2$ y su volumen es $v = 4\pi r^3/3$, donde r es el radio de

la partícula que se asume ser esférica. Eliminando r entre estas dos ecuaciones nos da $a = \sqrt[3]{36\pi v^2}$. Así :

$$a(\tau, t) = \sqrt[3]{36\pi\mu^2(t - \tau)^2} \quad (2.8)$$

Esta ecuación puede ser escrita como :

$$a(\tau, t) = \theta(t - \tau)^{2/3} \quad (2.9)$$

donde $\theta = \sqrt[3]{36\pi\mu^2}$ y es constante siempre y cuando μ sea constante.

Si el número de partículas generadas en el intervalo de tiempo dt es ρdt y el área interfacial del agregado debe ser la suma de todas las contribuciones que existen en el intervalo de $\tau = 0$ a $\tau = t$. Así, si $A_p(t)$ denota el área interfacial del agregado de las partículas contenidas dentro de una unidad de volumen de fase acuosa al tiempo t tendremos que :

$$A_p(t) = \int_0^t \rho a(\tau, t) d\tau = \int_0^t \rho \theta (t - \tau)^{2/3} d\tau \quad (2.10)$$

evaluando la integral nos da :

$$A_p(t) = (3/5)\rho\theta t^{5/3} \quad (2.11)$$

Si suponemos que al tiempo t el jabón micelar desaparece, entonces $A_p(t) = A = \omega S$, donde ω es el área superficial ocupada por un mol de surfactante y S es la concentración del surfactante en mol/l. Entonces :

$$(3/5)\rho\theta t^{5/3} = (5\omega S/3\rho\theta)^{3/5} \quad \text{y} \quad (2.12)$$

$$N = \rho t = \rho^{2/5}(5\omega S/3\theta)^{3/5} \quad (2.13)$$

Sustituyendo el valor de θ tenemos :

$$N = (5/3)^{3/5}(36\pi)^{-1/5}\mu^{-2/5}\omega^{3/5}\rho^{2/5}S^{3/5} \quad \text{ó} \quad (2.14a)$$

$$N = 0.53\mu^{-2/5}\omega^{3/5}\rho^{2/5}S^{3/5} \quad (2.14b)$$

Si se toman en cuenta los radicales que entran a la partícula en competencia con las micelas la constante 0.53 puede variar hasta un valor de 0.37. Por lo tanto, la ecuación se puede escribir como :

$$N = \chi\mu^{-2/5}\omega^{3/5}\rho^{2/5}S^{3/5} \quad (2.15)$$

Smith y Ewart dan su respuesta final en la forma de la ecuación (2.15) con la situación en donde χ es una constante que varía entre 0.37 y 0.53.

La teoría de Smith-Ewart menciona las siguientes conclusiones :

- (1) La velocidad de polimerización debe ser del orden de $2/5$ con respecto a la concentración inicial del iniciador. La velocidad de polimerización debe ser del orden de $3/5$ con respecto a la concentración de la sustancia generadora de micelas.
- (2) La velocidad de polimerización por unidad de masa de jabón debe ser inversamente proporcional a la $2/5$ potencia de la concentración de la sustancia generadora de micelas, así, para una masa dada de jabón debe ser mas eficiente promover la polimerización en una solución diluida que en una solución concentrada.

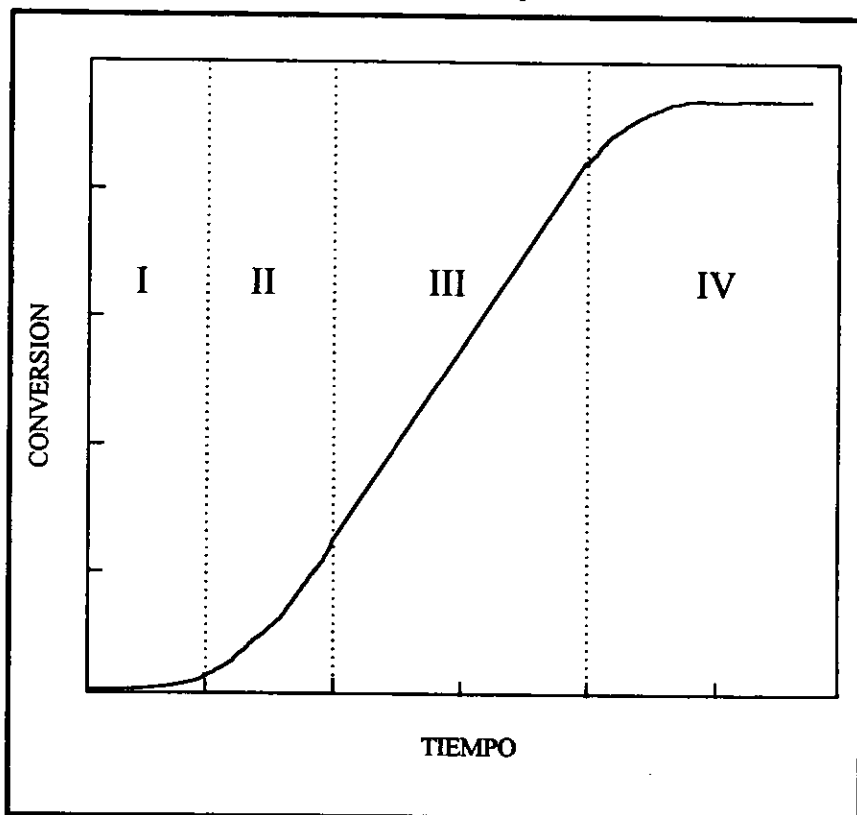
2.4 CURVA DE CONVERSION IDEAL EN UNA POLIMERIZACION EN EMULSION.

Hohenstein *et. al.* (28), Napper y Gardon por otro lado describieron experimentos de la polimerización del estireno con soluciones acuosas de emulsificante y trataron de interpretar los resultados en términos de un mecanismo y una localización de los varios pasos elementales de la reacción global. Una curva de conversión típica de esta reacción se muestra en la figura (2.2). En donde la cantidad de polímero formado como un porcentaje del monómero inicialmente presente es graficado como una función del tiempo de reacción.

En esta figura se pueden observar diferentes regiones, por ejemplo en la etapa I, se puede visualizar que la formación del polímero es muy lenta, debido a que no es posible eliminar completamente el periodo inicial de inhibición y retardación, aunque puede reducirse considerablemente purificando cuidadosamente el monómero, eliminando el oxígeno y realizando la reacción bajo nitrógeno puro o al vacío. La velocidad de conversión se incrementa gradualmente en la etapa II, en donde se atribuye la desaparición de las sustancias inhibitoras del sistema, además, el polímero formado durante esta etapa tiene un grado de polimerización más bajo que el producido en las etapas posteriores, debido a la terminación prematura de la cadena o por la terminación por transferencia de cadena provocada por el inhibidor residual o posiblemente por los productos de reacción del inhibidor. A estas dos etapas I y II se les

FIGURA 2.2

Curva de conversión típica para una reacción de polimerización en emulsión.



conoce generalmente como el *periodo de nucleación*. Durante este periodo, el número y el tamaño de las partículas en el medio aumenta y se encuentra frecuentemente un valor bajo de tensión superficial correspondiente al de la C.M.C del surfactante ; esta etapa es muy corta en duración y ocurre en un rango del 2 - 10% de conversión. En cambio en la etapa III se establece el estado estacionario, caracterizándose por una conversión lineal en donde los centros activos son formados, propagados y posteriormente terminados por interacción mutua. Esta etapa comienza cuando todo el emulsificante ha sido adsorbido por las partículas de polímero y el monómero migra de las gotas hacia las partículas de látex para mantener la

concentración del monómero constante. La velocidad de conversión se mantiene constante o se incrementa levemente. Cuando las gotas de monómero comienzan a desaparecer, todo el monómero remanente es ahora confinado a las partículas de látex decreciendo gradualmente hasta que es consumido.

En el intervalo IV, se puede observar como decrece la velocidad de conversión o cuando desaparecen las gotas de monómero debido a la disminución de la cantidad de iniciador remanente en el sistema. Estas interpretaciones se pueden resumir en la tabla (2.1).

Sin embargo, es claro que la teoría de Smith-Ewart no se aplica convenientemente a otros numerosos casos, en particular a aquellos que interesan más a la industria como : cloruro de vinilo, acetato de vinilo, acrilonitrilo. En los dos primeros casos (así como en el caso del etileno), la aplicación de la teoría conduce a encontrar dentro de cada partícula, un número de radicales muy pequeño (de 0.002 a 0.05 en lugar de 0.5). La explicación consiste en admitir que después de una etapa de transferencia al monómero los pequeños radicales formados pueden regresar a la fase acuosa y sufrir en ella una reacción de terminación, éste podría ser el caso del cloruro de vinilo, pero ciertamente no lo es para el acrilonitrilo, donde la constante de transferencia es mucho más débil. En el caso del acetato de vinilo, el emulsificante provoca una solubilización parcial del polímero en el agua que puede conducir a la desorción de los radicales.

Parece que se puede admitir que la desorción de radicales puede producirse bastante bien por transferencia sobre el emulsificante, puesto que éste se encuentra en la superficie y en equilibrio dinámico con el emulsificante disuelto en fase acuosa. Debido a que hay una transferencia sobre el monómero, es difícil aceptar que el radical libre formado reinicie la polimerización preferencialmente en fase acuosa, donde la concentración de monómero es mucho más débil que dentro de las partículas. Sin embargo, es claro que numerosos autores están de acuerdo en pensar que la desorción de radicales es un fenómeno importante en la polimerización del acetato de vinilo, monómero que verdaderamente es muy soluble en el agua.

La teoría clásica no da tampoco cuenta del efecto de la fuerza iónica, cuya variación permite cambiar el número de partículas, cuando los emulsificantes tienen un valor muy débil de C.M.C.. En la ausencia de emulsificantes, la fuerza iónica del medio así como también la

TABLA 2.1

ETAPA CARACTERÍSTICA	VELOCIDAD DURANTE ESTA ETAPA	CAUSAS DE LA VELOCIDAD OBSERVADA	MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN	ESTADO DE POLIMERIZACIÓN	ESTADO DE LA EMULSIÓN	COMPORTAMIENTO DE LAS PARTICULAS
Inhibición I	Cero	Los centros activos son destruidos por el inhibidor antes de que comiencen a crecer dentro de la cadena.	Cero	No hay oportunidad de que se llave a cabo la reacción de propagación para producir cadenas.	Mantienen su tamaño.	No toma lugar la copolimerización.
Aceleración II	Se incrementa rápidamente	El inhibidor desaparece y da la oportunidad al centro activo de crecer en las cadenas.	Abajo del medio	Los productos de reacción del inhibidor y el monómero activado actúan como rompedores de cadenas.	Comienza a disminuir lentamente en tamaño.	La polimerización de las pequeñas partículas y dentro de las micelas de jabón cambia la relación de jabón a monómero a favor del jabón y cambia la curva de distribución a las partículas pequeñas.
Reacción en estado estacionario III	Apreciable y casi constante	Se alcanza el estado estacionario; todo el inhibidor es consumido.	Alrededor y arriba del medio	No existen rompedores de cadenas y existe suficiente monómero para una propagación rápida.	Disminuye a un tamaño estacionario.	La velocidad de polimerización es constante.
Desaceleración IV	Disminuye rápidamente	La concentración del monómero decrece y los productos de descomposición del catalizador actúan como inhibidores.	Abajo del medio	La carencia de monómero y la presencia de rompedores de cadenas (productos de descomposición del catalizador) evitan la formación de cadenas largas.	Alcanza un valor límite generalizado de 0.4µm de diámetro.	La reacción se detiene y no hay grandes cantidades de partículas de monómero que se puedan dividir para hacerse más pequeñas.

naturaleza de los cationes, permiten controlar el tamaño de las partículas, y es en estas condiciones que se obtienen las partículas más monodispersas.

Numerosas desviaciones de la teoría cuantitativa de Smith-Ewart se presentan en lo que concierne a la ley que relaciona el número de partículas a la concentración del emulsificante : Gersberg (19) observa que el exponente de la concentración del emulsificante decrece de 0.6 (valor teórico) a 0.2 cuando la solubilidad del monómero en agua aumenta. Piirma y Wang, (20) utilizando una mezcla de emulsificante iónico y no iónico, hacen variar el tamaño de las micelas y muestran que el exponente pasa por un máximo. Tomando diversos valores de la literatura, Fitch (15) ha mostrado que el abanico de valores encontrados va de 0.2 a 3.8. Fitch muestra que el exponente depende del sistema iniciador, 1.8 si es un sistema a base de persulfato y 3.87 si se trata de H_2O_2 . En los dos casos el número de partículas permanece constante si la concentración de emulsificante (dodecil sulfato de sodio) rebasa cierto valor. En el caso del acetato de vinilo, Nomura (15) observa un exponente igual a 2 para concentraciones bajas de lauril sulfato de sodio y 0.92 para concentraciones elevadas.

La teoría clásica prevé que el número de partículas aumenta durante el periodo de nucleación para estabilizarse en un valor que permanece fijo durante el resto de la polimerización. Esto se observa efectivamente en el caso del estireno, pero con los monómeros polares se notan comportamientos completamente diferentes.

No es posible en el momento actual, explicar todas estas anomalías, pero la teoría de Fitch, que se expondrá a continuación, permite ya progresos importantes.

2.5 TEORIA DE FITCH (TEORIA DE LA NUCLEACION HOMOGENEA).

La nueva teoría de Fitch (15) implica esencialmente un mecanismo de nucleación homogénea. La polimerización se inicia en fase acuosa y se forma un oligómero que precipitará cuando alcanza un tamaño crítico, estimado en 65 unidades en el caso de metacrilato de metilo, 50 en el caso del acetato de vinilo, y 5 a 10 para el estireno. Las partículas elementales se forman por este procedimiento, después la polimerización continúa en el interior de estas

partículas estabilizadas por las moléculas de emulsificante. Sin embargo, las partículas existentes pueden captar los oligómeros antes de que se precipiten y limitar el número de partículas mediante este fenómeno de captura. En ausencia de floculación el número de partículas aumenta hasta llegar a un estado estacionario, donde la velocidad de captura R_c es igual a la velocidad de iniciación en un medio homogéneo R_i :

$$N = \int_0^{\infty} (R_i - R_c) dt \quad (2.16)$$

donde :

t_s = tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario.

Fitch propone dos tipos de teorías para explicar el fenómeno de captura :

- 1) Teoría de las colisiones.
- 2) Teoría de la difusión.

Según la primera, la velocidad de captura es proporcional por una parte a la longitud L de recorrido del oligómero entre su nacimiento y su precipitación ; y por otra a la superficie total de las partículas :

$$R_c = R_i (N\pi r_p^2) L \quad (2.17)$$

donde :

r_p = radio de la partícula.

La teoría de la difusión explica que los oligómeros que se encuentran dentro del límite de una esfera de radio r_n alrededor de una partícula de radio r_p , son capturados a una velocidad que se expresa por :

$$R_c = 4\pi D_{op} C_0 N (r_p r_n) / (r_n - r_p) \quad (2.18)$$

donde :

D_{op} = coeficiente de difusión relativo oligómero-partícula

C_0 = concentración estacionaria de oligómero al exterior d una esfera de radio r_n

Si se admite que r_n es bastante más grande que r_p , la expresión se simplifica :

$$R_c = 4\pi D_{op} C_0 N r_p \quad (2.19)$$

Experiencias efectuadas midiendo el aumento del número de partículas en presencia de partículas ya existentes de diversos radios, permiten estimar R_c/R_i de acuerdo con la teoría de la

colisión. Multiplicando el valor encontrado por $300/r_p$, se obtiene una cifra constante, esto tiende a probar que el mecanismo de captura está controlado por la difusión pero se lleva a cabo por colisión.

Uggelstadt (57) en cambio, discute los factores de los que puede depender la captura : repulsión electrostática de la capa del emulsificante, protegiendo la partícula de la penetración de un oligómero cargado (si el iniciador es a base de persulfato), factor de reversibilidad que implica la posibilidad de desorción de los oligómeros captados o formados después de una etapa de transferencia sobre el monómero. El ha efectuado la primera aplicación cuantitativa de la teoría de Fitch para el caso de la polimerización del estireno, efectuada en ausencia de emulsificante. En efecto, la teoría de Fitch tiene la ventaja de poder aplicarse a este caso, en que se considera que los grupos polares que provienen del persulfato, desempeñan el papel de la cabeza del emulsificante (aniónico). Esto implica que el emulsificante sirve esencialmente para estabilizar las partículas formadas por nucleación homogénea, que crecen bien por captura de oligómeros (o de otras partículas) o por polimerización en el interior de la partícula (como lo establece la teoría clásica).

Gilbert y Napper (20) proponen un mecanismo que es una extensión de la teoría de la nucleación homogénea :

- 1) Al momento de su precipitación, el oligoradical forma una partícula muy poco activa puesto que la frontera entre la fase orgánica y la fase acuosa no está todavía bien definida y la partícula contiene poco monómero, por tal motivo, no puede crecer rápidamente.

El acontecimiento más probable para tales partículas primarias es su coagulación con otras partículas primarias. Si este proceso se repite, las partículas resultantes pueden adsorber bastante monómero para que se desarrolle una polimerización rápida. La velocidad de formación de partículas activas depende entonces de la frecuencia de colisión entre partículas primarias, y será proporcional al cuadrado de la concentración de estas partículas primarias en número. Entonces, esta velocidad de nucleación aumenta.

- 2) Las partículas primarias pueden también coagularse, es decir, pueden ser captadas por partículas activas de látex. Sin embargo, la velocidad de coagulación es mucho más grande para las partículas pequeñas que para las grandes.
- 3) Mientras sobre emulsificante, las partículas primarias preferencialmente lo captan, y su fuerte carga electrostática las protege contra la coagulación con las partículas grandes. Cuando no existe emulsificante, después de la desaparición de todas las micelas, la captura de las partículas primarias por las partículas de látex insuficientemente cubiertas, se convierte en el evento más probable y la velocidad de nucleación decrece rápidamente. La caída rápida de la velocidad de nucleación es responsable de la forma disimétrica de la curva de distribución del tamaño de partícula.

2.6 MONOMEROS POLARES.

Aún cuando la mayor parte de los estudios fundamentales se han consagrado a la polimerización del estireno, hay en la industria numerosos polímeros y copolímeros a base de monómeros polares como el acetato de vinilo o la familia de los acrilatos de alquilo que demandan estudio.

Dos características esenciales distinguen estos monómeros de los monómeros hidrocarbonados :

- 1) La solubilidad en el agua, es frecuentemente mucho más grande y llega a ser alrededor de 30 g/l para el acetato de vinilo y aún 75 g/l para el acrilonitrilo.

- 2) Las propiedades interfaciales con el agua, como la tensión interfacial, es en general mucho más débil. Por otro lado, pueden existir fuertes interacciones entre estos monómeros y los tensoactivos, lo mismo que con los polímeros resultantes. Así, se ha reconocido que el lauril sulfato de sodio produce una cierta solubilización de estos polímeros en el agua y se ha señalado que la aplicación de la teoría de Smith-Ewart, conduce a valores muy bajos para el número medio de radicales por partícula y se ha podido proponer una

explicación a esto gracias a la teoría de la desorción de radicales poliméricos provocada por el fenómeno de solubilización.

El comportamiento de los monómeros polares se separa claramente de la teoría clásica. Por ejemplo, el exponente que une el número de partículas a la concentración del emulsificante es inferior a 0.6. Su valor parece ligado a la solubilidad de los monómeros en el agua y es mucho más pequeño a medida que la solubilidad es más grande.

También sucede un cambio en la evolución del número de partículas con la conversión. En muchos casos, particularmente con el acetato de vinilo y el acrilato de etilo, se observa que este número pasa por un máximo muy acusado. Aún cuando este valor máximo sea muy elevado, después de un cierto tiempo, se alcanza un valor constante que corresponde a un valor más normal. En el caso del acilonitrilo, por el contrario, el número de partículas aumenta continuamente y la velocidad de polimerización ya no es proporcional al número de partículas.

Una tercera particularidad observada en los monómeros polares es que (excepto en los casos en donde los monómeros sean muy poco solubles en el agua, como el acrilato de etilhexilo), la C.M.C. no sufre ninguna irregularidad en la curva que relaciona el número de partículas en función de la concentración del emulsificante. Abajo de la C.M.C., la estabilización de las partículas se debe a su carácter hidrofílico ; mientras que el emulsificante influye más cuanto más aumenta su concentración.

Parece bastante claro que en todo caso, se debe abandonar la teoría de la nucleación micelar y escoger de preferencia un mecanismo de nucleación homogénea, complementado por un mecanismo de floculación, cuya contribución es ciertamente más importante que para los monómeros hidrocarbonados. Una de las razones de esta tendencia a la floculación es la débil tensión interfacial que provoca un gran hinchamiento de las partículas por el monómero (de ahí la gran facilidad que presentan las partículas para coalescer después de una colisión). Otra razón importante es la débil adsorción del emulsificante en la superficie de las partículas.

Debido a la necesidad de verificar la teoría clásica, resultó interesante medir la adsorción de los emulsificantes (20). La escuela Rusa muestra que la cantidad de emulsificante adsorbido a saturación en el curso de la polimerización de acrilato de alquilo, depende de la naturaleza de la cadena alquilica y llega a ser más importante a medida que la cadena es más

larga. Los autores han podido además, establecer una correlación entre la superficie cubierta por el lauril sulfato de sodio y la tensión interfacial monómero-agua. Ellos han medido por “estalagnometría” la energía de adsorción E del emulsificante :

$$E/RT = -\ln [(-\partial\gamma_{1,2}/\partial c)/RT\Delta] \tag{2.21}$$

donde :

Δ = espesor de la capa superficial (12 a 40 amstrongs cuadrados)

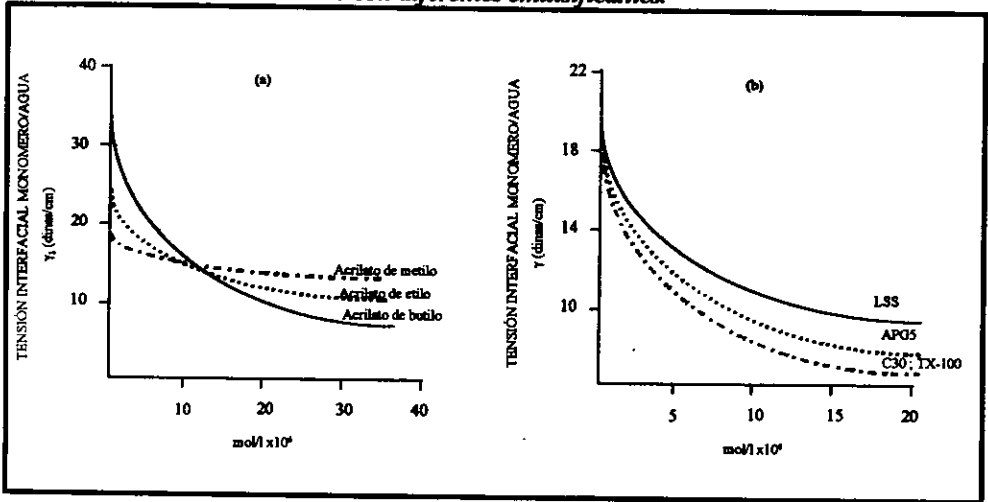
$\gamma_{1,2}$ = tensión interfacial agua/monómero

c = concentración del emulsificante en moles/litro

Las isothermas $\gamma = f(c)$ son diferentes, aún para monómeros como el acrilato de metilo, el acrilato de etilo y el acrilato de butilo como se pueden apreciar en la figura (2.3a).

FIGURA 2.3

Isotermas de adsorción de diferentes monómeros de acrilato e Isotermas de adsorción para el monómero de acrilato de etilo con diferentes emulsificantes.



Los valores de la energía de adsorción E obtenidos por extrapolación a $c \rightarrow 0$ se pueden ilustrar en la tabla (2.2) :

TABLA 2.2

Energía de adsorción para diferentes monómeros de acrilato

MONÓMERO	E
Acrilato de metilo	5.1 kcal/mol
Acrilato de etilo	5.6 kcal/mol
Acrilato de butilo	6.5 kcal/mol

Para un mismo acrilato, como por ejemplo el acrilato de etilo, las isothermas de adsorción de diferentes jabones tienen el mismo aspecto pero son diferentes. En la figura (2.3b) se pueden apreciar estas isothermas para el acrilato de etilo con diferentes tipos de emulsificantes. Los valores de la energía de adsorción también son diferentes como se pueden observar en la tabla (2.3)

TABLA 2.3

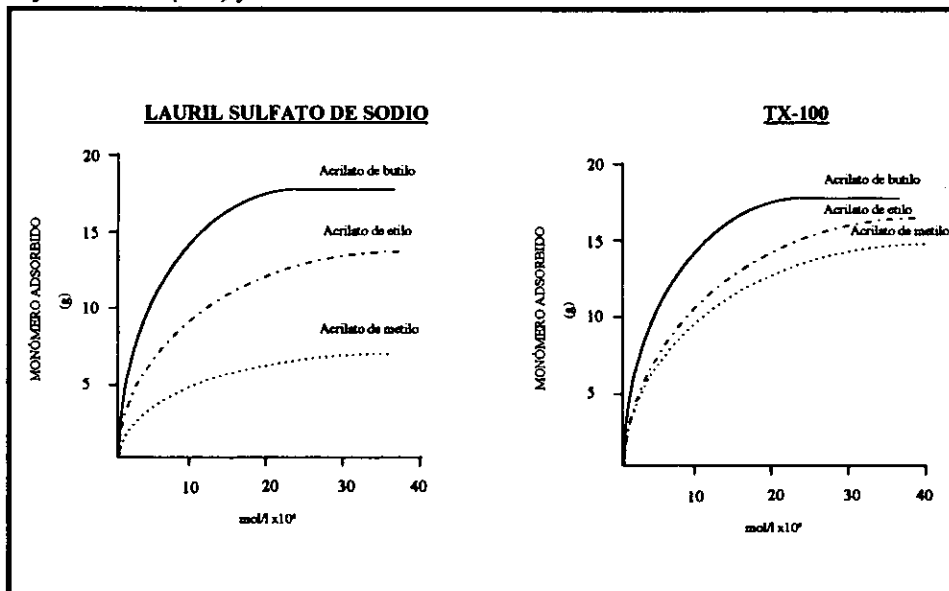
Energía de adsorción en diferentes emulsificantes para el monómero de acrilato de etilo.

EMULSIFICANTE	E
Lauril sulfato de sodio LSS	5.6 kcal/mol
Sulfato de di-iso-octil-fenil poliglicol TX-100	6.5 kcal/mol
Sulfato de alquil poliglicol APG5	5.9 kcal/mol
Poliglicol éter del alcohol cetílico C30	6.4 kcal/mol

La velocidad de adsorción y el valor de la energía de adsorción en el equilibrio crecen cuando la longitud del grupo alquilo aumenta, es decir, cuando la solubilidad del monómero disminuye como se puede observar en la figura (2.4).

FIGURA 2.4

Velocidad de adsorción de diferentes monómeros de acrilato con los emulsificantes Lauril sulfato de sodio(LSS) y TX-100.



El efecto es más claro con el lauril sulfato de sodio LSS que es menos polar que el TX-100. La adsorción en el equilibrio en moléculas/cm² decrece regularmente cuando aumenta la solubilidad del monómero en el agua. El área de una molécula de jabón en la capa adsorbida aumenta también conforme la solubilidad de los monómeros aumenta. Esta área A_s es una función de la tensión superficial y en la interfase monómero-agua, que también es una medida de la polaridad de la interfase.

***CAPITULO
III***

ANTECEDENTES

III ANTECEDENTES

3.1 POLIMERIZACION EN EMULSIÓN DEL ACETATO DE VINILO EN PRESENCIA DE EMULSIFICANTES IÓNICOS Y NO-IÓNICOS.

La polimerización en emulsión del acetato de vinilo ha sido estudiada arduamente, sobre todo porque éste monómero es muy importante dentro de los círculos industriales. La mayoría de los investigadores han establecido que la polimerización del acetato de vinilo no sigue la cinética o el comportamiento propuesto por Smith- Ewart y que es completamente válida para los monómeros tales como el estireno y el butadieno. La diferencia esencial entre la cinética de polimerización del estireno y del acetato de vinilo parece deberse principalmente a la diferencia de solubilidades de estos monómeros (33) en el agua como se puede observar en la tabla (3.1). Pero este efecto también puede atribuirse a las diferentes reactividades de los radicales de estireno y del acetato de vinilo. Por ejemplo, la actividad de la transferencia de cadena observada es mucho más alta en el acetato de vinilo comparada con el estireno, y por si fuera poco, los radicales del poliacetato de vinilo son mucho más reactivos que los radicales del poliestireno.

Además, Gershberg (19) revisó la cinética de la polimerización en emulsión de los monómeros relativamente solubles en agua y encontró que el orden de reacción con respecto a la concentración del emulsificante cae significativamente conforme la solubilidad del monómero en el agua se incrementa. La figura (3.1) muestra una correlación existente entre el orden de la reacción y la solubilidad del monómero en el agua (5). En términos generales, al incrementar la solubilidad del monómero en agua se esperan al menos dos efectos: en primer lugar, se favorecerá la polimerización en solución en la fase acuosa comparado con la polimerización en las partículas y en segundo lugar, se incrementará la tendencia de la desorción de los radicales propagantes dentro de las partículas.

Si recordamos la teoría clásica de Smith-Ewart, ellos proponen que la velocidad de polimerización depende de la concentración del iniciador a la $2/5$ de potencia (es decir a la 0.4 de potencia) y de la concentración del surfactante a la $3/5$ de potencia (es decir a la 0.6 de

potencia), pero para el caso de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo, existen diferencias significativas entre estos valores, y aún así, entre los resultados propuestos por los mismos investigadores como se observará mas adelante.

TABLA 3.1

Solubilidades de diferentes monómeros en agua.

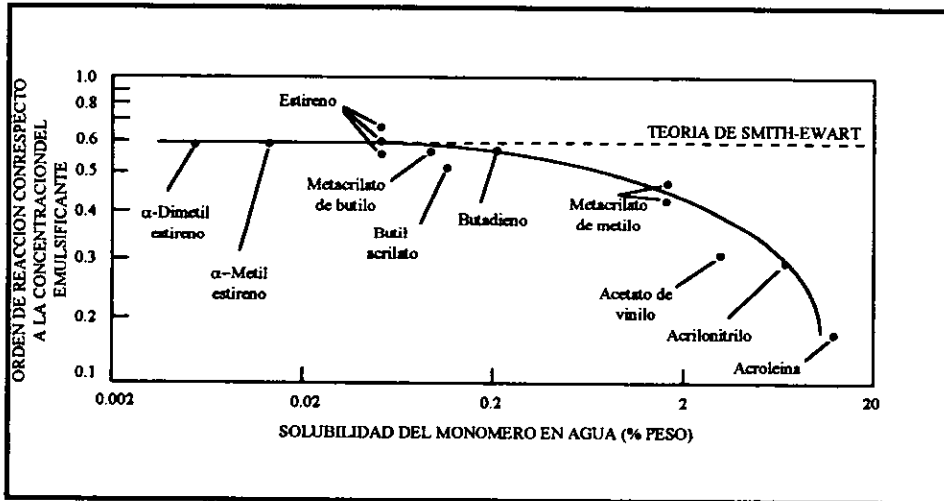
MONOMERO	TEMPERATURA °C	SOLUBILIDAD EN AGUA		RELACION EN PESO DE MONOMERO A POLIMERO EN LA PARTICULA DE LATEX
		% PESO	MOLECULAS POR MILILITRO	
Vinil xileno	45	0.6×10^{-2}	2.7×10^{17}	0.9-1.7
Vinil tolueno	45	1.2×10^{-2}	6.1×10^{17}	0.6-0.9
Estireno	45	3.6×10^{-2}	2.1×10^{18}	1.1-1.7
butadieno	25	8.2×10^{-2}	9.1×10^{18}	0.8
Cloropreno	25	1.1×10^{-1}	7.5×10^{18}	1.7
Cloruro de vinilo	50	1.06	1.0×10^{20}	0.84
Metacrilato de metilo	45	1.50	9.0×10^{19}	2.5
Acetato de vinilo	28	2.50	1.75×10^{20}	6.4
Acrilato de metilo	45	5.60	3.9×10^{20}	6-7.5
acrilonitrilo	50	8.50	9.6×10^{20}	-----

Varios autores se han dedicado a la investigación de la polimerización del acetato de vinilo en emulsión, entre ellos tenemos a Priest (51), quien observó que las partículas se formaron a una velocidad uniforme al principio de la reacción cuando la concentración del monómero se mantiene saturada. Además, realizando estudios sistemáticos a la manera de Smith, este investigador encontró que la velocidad de polimerización en una curva de tiempo-conversión era lineal arriba del 80% de conversión. Priest también propuso que las moléculas poliméricas crecen por medio de una polimerización en solución en el medio acuoso y en consecuencia llegan a un cierto tamaño en donde tienden a precipitar y a aglomerarse. Los datos cinéticos fueron representados posteriormente por Patsiga (49) como: $dM/dt = kN^{0.15}[I]^{1.0}$, donde se encontró que no existe dependencia en la velocidad de polimerización sobre la concentración del emulsificante, y esto significa que la polimerización toma lugar

exclusivamente en la fase acuosa donde se disuelve el acetato de vinilo. El propuso que la molécula de polímero así formada precipita y crea partículas que adsorben emulsificante de las micelas o de la solución.

FIGURA 3.1

Efecto de la solubilidad de los monómeros sobre el orden de reacción.



Más adelante, French (16) estudió la polimerización en emulsión del acetato de vinilo usando copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno como emulsificantes y encontró que el número de partículas se mantiene constante del 20 al 100% de conversión y las gotas de monómero desaparecen al 13.5% de conversión. El número de partículas se encontró estar relacionada con la concentración del emulsificante como sigue: $N = [E]^{3.0}$. Por otro lado, Patsiga, Litt y Stannett (49) utilizando un surfactante aniónico encontraron que la velocidad de polimerización es independiente de la concentración del emulsificante, así $R_p \approx [E]^{0.0}$. Presumiblemente esto significa que la velocidad es independiente del número de partículas, pero además observaron que existía una tendencia en la velocidad de polimerización sobre la concentración del iniciador de la siguiente forma: $R_p \approx [I]^{1.0}$. Dentro del estudio de sus resultados experimentales, se encontró que la velocidad de polimerización es constante hasta el

80% de conversión después de la fase de iniciación, y se observó que la fase de monómero desaparecía al 35% de conversión. Y por si fuera poco, observaron que la velocidad de polimerización también dependía del número de partículas como sigue: $R_p \approx N^{0.2}$. Las conclusiones propuestas por Patsiga *et. al.* (49), explican que la polimerización llevada hasta el 80% de conversión tomó lugar en la fase acuosa, donde el monómero fue suministrado principalmente por las gotas de monómero y después por las gotas que contienen monómero y polímero.

Dentro del mismo documento, Patsiga, Litt y Stannett (49) propusieron el siguiente mecanismo para la polimerización en emulsión del acetato de vinilo. :

“Durante la fase inicial de polimerización, las moléculas de polímero solubles son estabilizadas de cierta forma por el jabón, y estas funcionan posiblemente como núcleos para llevar a cabo la polimerización convirtiéndose en partículas de polímero hinchadas con monómero. Cuando el área superficial de la partícula excede la potencia de cobertura del jabón, las moléculas de polímero remanente y las micro-partículas son desestabilizadas parcialmente y pueden ser recogidas por las partículas grandes.

Durante la etapa principal de la reacción, después de que la fase separada de monómero ha desaparecido, entre el 20 y el 80% de conversión, el número y tamaño de las partículas se vuelve constante y el curso de la polimerización se realiza como sigue: La iniciación y la mayoría de la polimerización se lleva a cabo en la fase acuosa. El polímero en crecimiento dentro de la fase acuosa se estabiliza parcialmente por las moléculas de jabón provocando que disminuya la probabilidad de adsorción del polímero por una partícula grande. Es posible que existan reacciones de transferencia de cadena al monómero y al polímero en la fase acuosa; de este modo, la molécula de polímero es adsorbida eventualmente por una partícula donde la polimerización procede hasta que ocurra la transferencia de cadena al monómero. El monómero en forma de radical libre, se difunde hacia afuera de la partícula y la polimerización continua en la fase acuosa hasta que la nueva molécula de polímero sea recogida otra vez por alguna partícula.”

En una segunda publicación, Litt, Patsiga y Stannett (34) por un lado y Klein, Kuist y Stannett (30) por otro, consideraron el efecto de la fuerza iónica del sistema acuoso sobre la

polimerización en emulsión. De acuerdo a este trabajo, la velocidad de polimerización del acetato de vinilo en un medio con fuerza iónica baja se puede representar como $R_p \approx [I]^{0.8}[N]^{0.2}[V]^{0.33}$; en todos los casos, se reportó que la velocidad de polimerización es independiente de la concentración del monómero en las partículas hasta el 85-90% de conversión. En cambio, cuando se incrementaba la fuerza iónica, notaron que también se incrementaba la solubilidad del monómero debido a que existe una disminución de la tensión interfacial por la adsorción de las especies iónicas provocando la estabilización de las partículas. En este caso, la dependencia de la velocidad de polimerización sobre la concentración del iniciador fue de 0.5. Además, Klein, Kuist y Stannett, propusieron dos esquemas representativos donde se puede apreciar la estabilidad y el volumen de las partículas dependiendo del valor de la fuerza iónica como se muestra en la figura (3.2). En esta figura se puede observar que a valores de fuerza iónica arriba de 4×10^{-2} , las partículas de látex son estables y el volumen de la partícula no cambia significativamente con una pequeña variación en la fuerza iónica.

Okamura y Motoyama (46) compararon el comportamiento de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo, el estireno y el caproato de vinilo para determinar si las diferencias mecánicas del estireno y el acetato de vinilo se deben principalmente a la desigualdad de solubilidades en el agua o a la gran reactividad de los radicales del acetato de vinilo. Para esto, se escogió al caproato de vinilo como monómero debido a que se asemeja a la naturaleza química del acetato de vinilo, pero también se asemeja al estireno por la solubilidad en el agua. Ellos encontraron que la polimerización del estireno en agua procede muy lentamente y se incrementa marcadamente conforme la concentración del emulsificante excede la concentración micelar crítica; en este caso, encontraron que $R_p \approx [E]^{0.6}$ como lo establece la teoría de Smith-Ewart. Por otro lado, el acetato de vinilo polimeriza aún cuando no se adicionan sustancias de actividad superficial y la velocidad de polimerización es insensible a la concentración del emulsificante, por lo tanto, no se observa un incremento marcado en la velocidad de polimerización conforme se excede la concentración micelar crítica. Estas variaciones se pueden distinguir fácilmente en la figura (3.3).

FIGURA 3.2

Efecto de la fuerza iónica sobre la estabilidad y el volumen de las partículas de látex del PVAc.

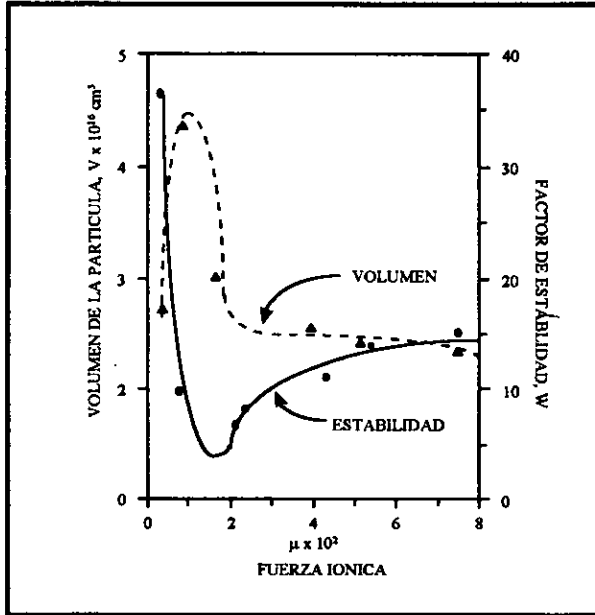
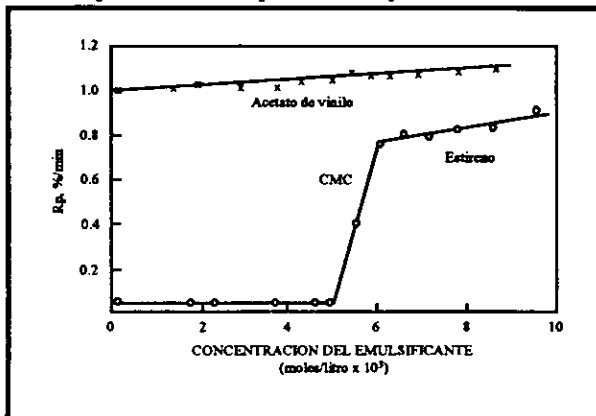


FIGURA 3.3

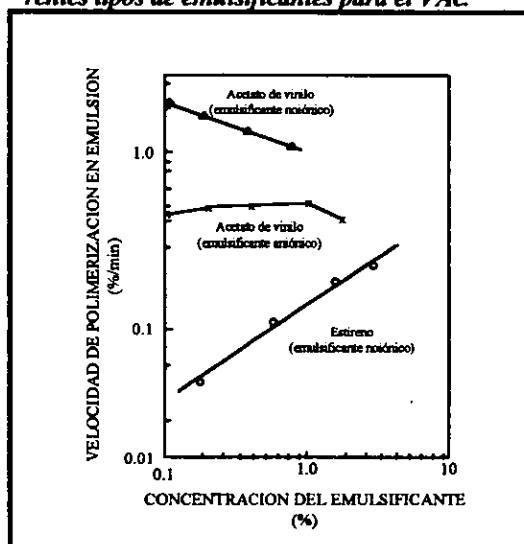
Efecto de la concentración del emulsificante sobre la velocidad de polimerización para el VAc y el Estireno.



Dentro de este trabajo de investigación, Okamura y Motoyama, estudiaron la influencia del tipo de emulsificante sobre la velocidad de polimerización y encontraron que para la polimerización en emulsión del acetato de vinilo con un emulsificante aniónico $R_p \approx [E]^{0.0}$ y para un emulsificante no-iónico $R_p \approx [E]^{0.3}$ como se puede observar en la figura (3.4) y en contraste, el caproato de vinilo se pareció más al comportamiento del estireno que al acetato de vinilo (ver figura (3.5)) obedeciendo esencialmente la predicción de Smith-Ewart de la dependencia de la velocidad sobre la concentración del emulsificante $R_p \approx [E]^{0.6}$ provocando una evidencia convincente de que el comportamiento “anómalo” del acetato de vinilo es debido principalmente a su alta solubilidad en el agua y no por su naturaleza química.

FIGURA 3.4

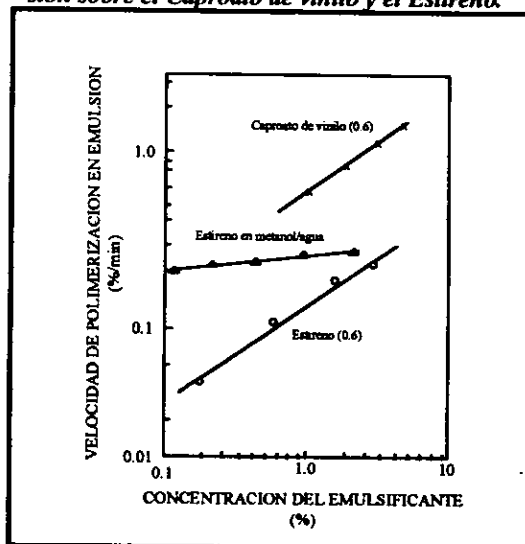
Efecto de la velocidad de polimerización en diferentes tipos de emulsificantes para el VAc.



Napper y Parts (40) asumieron que la velocidad de polimerización en emulsión del acetato de vinilo se incrementa constantemente debido al aumento de la concentración de radicales en las partículas de látex. En sus experimentos, el número de partículas fue de 1.2×10^{12} partículas por mililitro a una conversión baja y de 1.7×10^{12} a altas conversiones y

FIGURA 3.5

Efecto de la velocidad de polimerización en emulsión sobre el Caproato de vinilo y el Estireno.



además el radio medio cambió de 0.78×10^{-5} cm. a 1.33×10^{-5} cm. Las gráficas de tiempo-conversión tuvieron una porción lineal que abarca del 5 al 60% de conversión. Ellos representaron el comportamiento de la velocidad de polimerización como $R_p \approx [I]^{0.15}$, pero también encontraron en su sistema que la polimerización consistió en tres etapas distintas: durante la primera etapa el acetato de vinilo polimeriza en solución y el polímero formado precipita, se agrega, y después forma una partícula de látex; estas partículas adsorben monómero y después se convierten en el sitio de polimerización. El número de partículas se mantiene constante durante la segunda etapa, pero la velocidad de polimerización se incrementa con el tiempo debido a que la partícula crece, así como también la concentración de los radicales. Durante la tercera etapa, la velocidad disminuye debido al decremento de la concentración del monómero en las partículas. La conclusión final de este estudio fue que la cinética de la polimerización del acetato de vinilo sugiere una polimerización que ocurre principalmente en las partículas de polímero. Se encontró que el porcentaje de conversión es lineal respecto al cuadrado del tiempo en un rango considerable. Además, la autoaceleración

observada se puede adscribir a un incremento en el número promedio de radicales libres por partícula durante la polimerización.

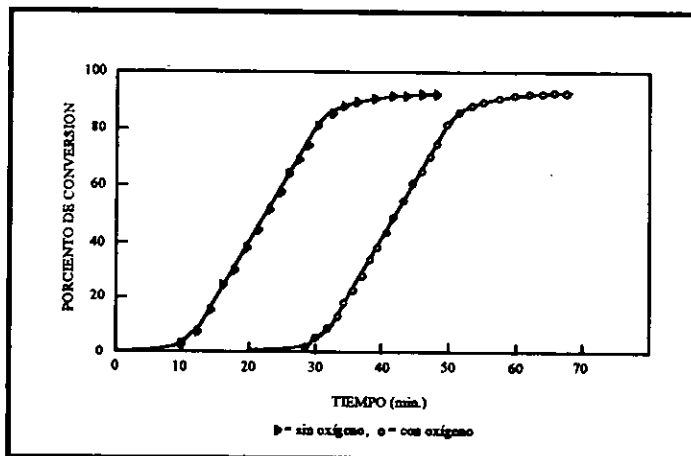
En otro artículo, Napper y Alexander (39) encontraron que los emulsificantes no-iónicos no afectan la velocidad de polimerización, los emulsificantes aniónicos aumentan la velocidad intensificando su efecto con la longitud de la parte hidrofóbica de la molécula de emulsificante y los emulsificantes catiónicos la decrecen y no depende de la longitud de la cadena de la parte hidrofóbica de la molécula. También encontraron que el tamaño de partícula producido por un emulsificante aniónico fue mucho menor que los obtenidos sin emulsificante, para los no-iónicos fue el mismo y para los catiónicos fue mayor.

Dunn y Taylor (11) investigaron la polimerización en emulsión del acetato de vinilo en experimentos similares a los de Napper y Parts. Ellos encontraron que $R_p \approx [I]^{0.64}$, $R_p \approx [M]^{0.3}$, $N \approx [I]^{0.22}$ y $N \approx [M]^{1.0}$. Según Dunn, el oxígeno disuelto en el medio no afecta la velocidad de polimerización sino solamente el periodo de inducción como se puede apreciar en la figura (3.6). En sus experimentos encontraron que del 20% al 45% de conversión la velocidad de polimerización es constante y el número de partículas decrece conforme la conversión procede; solamente durante el periodo de aceleración el número de partículas aumenta. Además, la adición de lauril sulfato de sodio incrementa la velocidad de polimerización e incrementa el número de partículas y arriba de la C.M.C. del emulsificante, el número de partículas se mantiene constante. Dunn y Taylor afirman que la mayoría de la polimerización toma lugar en la fase polímero-monomero más que en el medio acuoso.

Elgood, Gulbekian y Kinsler (14) estudiaron algunos puntos de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo en donde el monómero, el emulsificante y el iniciador se alimentaron continuamente durante el transcurso de la reacción. Ellos encontraron que el área superficial de las partículas fue un parámetro importante para el control de la velocidad de la polimerización en sistemas que contienen emulsificantes no-iónicos o aniónicos. También confirmaron que la relación entre la velocidad de polimerización y el tamaño de partícula cambió alrededor de 3×10^{14} partículas por mililitro. Además, se encontró que la superficie de la partícula era proporcional a la velocidad de polimerización.

FIGURA 3.6

Efecto del oxígeno sobre la polimerización en emulsión del VAc.



Friis y Nyhagen (18) realizaron un estudio cinético de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo en presencia de lauril sulfato de sodio como emulsificante y persulfato de sodio como iniciador. Sus resultados indican que la velocidad de polimerización se comporta de la siguiente manera: $R_p \approx [I]^{0.5}$ y $R_p \approx [N]^{0.5}$, además, el número de partículas depende de la concentración del surfactante como $N \approx [E]^{0.5}$, pero es independiente del nivel de concentración del persulfato de potasio. En otro artículo, Friis y Hamielec (17) señalan algunas observaciones como las siguientes:

El orden de reacción con respecto al número de partículas es pequeño y se encuentra entre 0.05 y 0.2. También, el número promedio de radicales libres en cada partícula generalmente es pequeño y se encuentra en el intervalo de 0.001 y 0.01. El peso molecular del polímero producido es independiente del número de partículas, del tamaño de partícula y de la concentración del iniciador. Con el aumento de la conversión, la distribución del peso molecular se amplía y el peso molecular promedio se incrementa; las reacciones de ramificación contribuyen a la ampliación de la distribución del peso molecular.

Nomura, Harada, Eguchi y Nagata (41) realizaron experimentos de polimerización en emulsión del acetato de vinilo sin la presencia de semilla, utilizando lauril sulfato de sodio como emulsificante y persulfato de sodio como iniciador. Ellos hicieron hincapié en las siguientes observaciones :

1. Cuando la concentración del emulsificante es bajo, el número de partículas es constante sin tomar en cuenta la concentración del iniciador, y conforme la cantidad de emulsificante se incrementa, el porcentaje de conversión del monómero y el número de partículas aumenta.
2. La velocidad de polimerización es esencialmente lineal en un intervalo del 15 al 80% de conversión y se incrementa con la concentración del emulsificante, además, hay un cambio abrupto en la pendiente cerca de la concentración micelar crítica (C.M.C.).
3. La concentración inicial del monómero no tiene efecto sobre el número de partículas. El orden de la reacción con respecto a la concentración del monómero está alrededor de 0.36.
4. El número de partículas de polímero es independiente de la concentración del iniciador. El orden de la reacción con respecto a la concentración del iniciador es aproximadamente de 0.5.

En pocas palabras, ellos concluyen que las partículas de polímero son generadas de las micelas del emulsificante.

Min y Ray (36) hicieron una discusión extensa de modelamiento matemático para polimerizaciones en emulsión y para el caso particular de la polimerización del acetato de vinilo, ellos propusieron cinco desviaciones de la teoría de Smith-Ewart para este monómero :

1. La velocidad de polimerización no se relaciona linealmente al número de partículas. Esta muestra una dependencia a la potencia de 0.14 - 0.12.
2. La velocidad de polimerización es independiente a la concentración de emulsificante, mientras que el número de partículas se incrementa con la concentración del emulsificante.
3. La velocidad de polimerización es directamente proporcional a la concentración del monómero disuelto en la fase acuosa.

4. El número de partículas se incrementa a un máximo alrededor del 10% de conversión y después decrece continuamente durante el periodo de velocidad de reacción constante. Cabe notar que se forma una gran cantidad de partículas aún en ausencia de micelas.

5. La curva de conversión vs. tiempo tiene forma sigmoideal.

Chang, Litt y Nomura (7) realizaron una profunda investigación sobre la polimerización en emulsión del acetato de vinilo. Ellos determinaron las variaciones de la velocidad de polimerización por medio de los cambios de concentración de partículas, tipo de emulsificante, concentración de emulsificante, concentración del iniciador, fuerza iónica y volumen de monómero. Así, en la tabla (3.2) se puede observar el orden de la dependencia sobre la velocidad de polimerización de las variables experimentales.

TABLA 3.2

Orden de dependencia de diferentes variables experimentales sobre la velocidad de polimerización del VAc según Chang, Litt y Nomura.

VARIABLE	ORDEN DE REACCIÓN EN R_p
CONC. INICIADOR [I]	0.60
CONC. PARTICULAS [P]	0.12
FASE ORGANICA V_{org}/V_{aq}	0.39
FUERZA IÓNICA [μ]	0.00
CONC. EMULSIFICANTE [E]	0.00
TIPO DE EMULSIFICANTE	0.00

Además, ellos propusieron el siguiente mecanismo para la polimerización en emulsión del acetato de vinilo :

a. El radical del ión persulfato entra a la partícula, en donde inicia o termina la polimerización dependiendo si la partícula contiene o no un radical. Como solamente el 1 al 2% de las partículas contienen radicales, generalmente inician la polimerización.

b. El radical dentro de una partícula puede transferir la cadena a una molécula de monómero para generar un radical de monómero (se cree que la reacción de transferencia de cadena cinéticamente importante es sobre el hidrógeno vinílico). Este radical reinicia la polimerización lentamente, dando oportunidad a que el radical pueda escapar de la partícula para convertirse en un radical acuoso.

c. El radical de monómero dentro del medio acuoso puede hacer dos cosas: (i) dirigirse hacia una partícula muerta, (ii) puede reaccionar con el iniciador para generar un ión sulfato que posteriormente entrará a la partícula e iniciará o terminará la polimerización según sea el caso, (iii) puede dirigirse hacia una partícula que contiene un radical. Debido a que el tiempo del radical de monómero dentro de la partícula es relativamente corto, el radical puede difundirse hacia afuera de la partícula sin que ocurra la terminación.

d. El escape de los radicales de monómero provenientes de las partículas y la difusión hacia ellas, continúa hasta que se reinicia o termina la reacción.

El-Aasser, Vanderhoff, Makgawinata, Misra, Pichot y Llauro (12) realizaron experimentos de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo a través de los procesos batch y semicontinuo a una temperatura de 75°C. Utilizaron una mezcla de emulsificantes Aerosol OT y Aerosol MA y persulfato de amonio como iniciador. En el caso del proceso en semicontinuo, utilizaron como carga inicial el emulsificante, agua e iniciador. Ellos encontraron que el diámetro de partícula promedio para los látices sintetizados en semicontinuo fueron mayores que los obtenidos en un proceso batch, además, la distribución del tamaño de partícula fue más cerrada. Este fenómeno lo explicaron por medio de las ideas propuestas por Dunn respecto a la coalescencia de las partículas pequeñas con las partículas grandes durante la polimerización.

Bataille, Dalpé, Dubuc y Lamoureux (1) investigaron el efecto de la agitación sobre la conversión en la polimerización en emulsión del acetato de vinilo mediante una técnica en Batch a 70°C, utilizando lauril sulfato de sodio como emulsificante y persulfato de potasio como iniciador. Dentro de su investigación encontraron que a mayor agitación, el peso molecular promedio se incrementaba debido a la alta difusión del monómero, pero también observaron que se incrementaba levemente la conversión máxima, así como la velocidad de

polimerización. Además, estudiaron cualitativamente el efecto de la concentración del surfactante, notando que solamente tiene muy poca influencia sobre la velocidad de polimerización y sobre la conversión máxima, pero el peso molecular es afectado fuertemente por el nivel de surfactante utilizado.

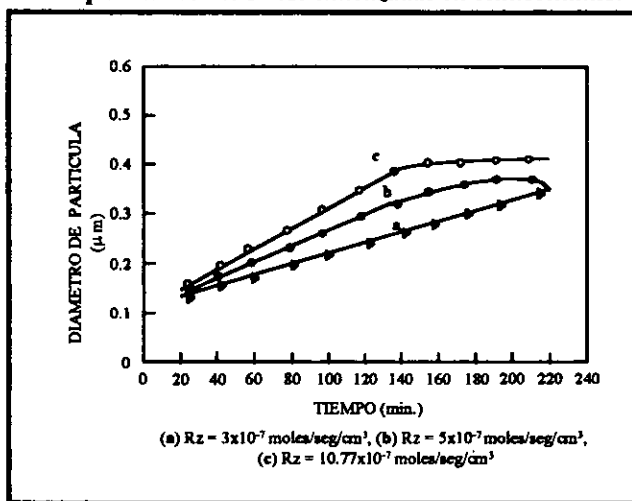
En otro artículo, Bataille, Van y Pham (2) realizaron un estudio de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo por medio de una técnica en semicontinuo. Utilizaron una carga inicial de agua deionizada, una solución (1) con el monómero de acetato de vinilo, hidroperóxido de terbutilo y una mezcla de surfactantes no iónicos (plurónicos) que se alimentaron a una velocidad constante durante cuatro horas, además otra solución (2) conteniendo agua y bisulfito de sodio que se alimentaron también a una velocidad constante durante cuatro horas; ellos realizaron diferentes reacciones de polimerización a diferentes velocidades de alimentación de las soluciones (1) y (2). Para todas las corridas, observaron que las curvas de tiempo conversión fueron lineales y dependientes de las velocidades de alimentación. Además, existió una relación lineal entre la velocidad de polimerización experimental y el área superficial total y el número de partículas de látex por cm^3 . Un punto interesante en éste artículo, es que se muestra la desviación del sistema de polimerización del acetato de vinilo comparado con el mecanismo propuesto por Gerrens, donde $R_p = R_z$, es decir, que la velocidad de polimerización es igual a la velocidad de alimentación, punto que es válido para las polimerizaciones del acrilato de metilo y para el estireno, pero completamente diferente para la polimerización del acetato de vinilo, ya que las velocidades de polimerización para éste monómero tienen valores diferentes a los valores de la velocidad de alimentación del monómero.

Este artículo contiene adicionalmente un estudio del tamaño de partícula de látex cuando se varía la velocidad de alimentación. Se puede verificar que en todas las corridas de reacción, el diámetro de la partícula alcanza un equilibrio en el estado estacionario como se puede observar en la figura (3.7). Además, notaron que la distribución del tamaño de partícula es demasiado uniforme y hay evidencia de una nucleación temprana. Estos autores propusieron que la polimerización se lleva a cabo en la fase acuosa y dentro de las micelas, y una vez formadas las partículas, continúan creciendo en la fase acuosa consumiendo el monómero proveniente de las

micelas y de las gotas de monómero. Los oligómeros así formados, llegan a cierto tamaño y son precipitados de la fase acuosa ; por este proceso de precipitación, las partículas oligoméricas ponen en libertad al surfactante que las mantiene en equilibrio en la fase acuosa. El surfactante liberado, formará micelas para generar nuevas partículas y además será utilizado para mantener las nuevas partículas en equilibrio dentro de la fase acuosa. Esta teoría da razón a la disminución en el número de partículas durante el curso de la reacción, punto que se observa en esta investigación. Además, da indicios de la existencia de una nucleación temprana de las partículas aún en altas conversiones.

FIGURA 3.7

Diámetros de partícula a diferentes velocidades de alimentación para látices de PVAc sintetizadas en semicontinua.



Badran, Yehia, Shendy y Moustafa (3) realizaron estudios del mecanismo y cinética de la polimerización en emulsión utilizando un sistema de iniciación redox con persulfato de potasio y una urea de tetraoxialil férrico en presencia de lauril sulfato de sodio como emulsificante y por otro lado alcohol polivinílico como coloide protector, mediante una técnica en batch. Se encontró que el par redox utilizado incrementa la conversión máxima en el sistema y forma una emulsión estable a bajas temperaturas. Respecto a la discusión de sus resultados,

ellos encontraron que la velocidad de polimerización dependía de las siguiente variables como se puede apreciar en la tabla (3.3) :

TABLA 3.3

Orden de dependencia de diferentes variables sobre la velocidad de polimerización en emulsión del VAc según Bradan, Yehia, Shendy y Moustafa.

VARIABLE	ORDEN DE DEPENDENCIA EN R_p
INICIADOR	0.40
MONOMERO	0.55
LAURIL SULFATO DE SODIO (EMULSIFICANTE)	-1.00
ALCOHOL POLIVINILICO (COLOIDE PROTECTOR)	0.13

De acuerdo a estos resultados, podemos notar que la dependencia de la concentración del iniciador sugiere el mecanismo propuesto por Smit-Ewart. De una forma general, Bradan *et. al.* presentan una ecuación de velocidad del presente estudio como :

$$R_p \sim [I]^{0.40} [E]^{0.13} [M]^{0.55}$$

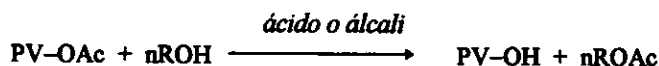
Ellos mencionan dentro de su trabajo de investigación que las diferencias entre los valores de dependencia de la mayoría de los autores se debe principalmente a que las condiciones experimentales no fueron las mismas. Tal vez estas sean las causas de estas grandes discrepancias. Hoy en día no se ha logrado desarrollar una teoría general capaz de explicar el comportamiento de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo, así como lo hace la teoría de Smith-Ewart para el estireno y el butadieno. Lamentablemente, los trabajos realizados por los investigadores han hecho comprender la complejidad de este monómero para su estudio, pero con las bases de sus investigaciones y estudios futuros esperemos que se logre desarrollar una teoría general capaz de explicar las discrepancias entre los resultados de los diferentes autores, que en la mayoría se mencionan en este capítulo.

3.2 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DEL ACETATO DE VINILO (VAc) EN PRESENCIA DE ALCOHOL POLIVINÍLICO (PVOH) COMO COLOIDE PROTECTOR.

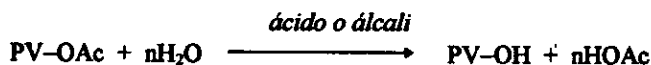
En épocas pasadas se utilizaban los carbohidratos y las proteínas como coloides protectores, pero la mayor parte de ellos necesitaban la presencia de un surfactante para mantener su estabilidad coloidal. El PVOH (alcohol polivinílico) en cambio, tiene la particularidad de funcionar como emulsificante y estabilizador a la vez y fue el primer coloide protector en sintetizarse por dos científicos alemanes W. O. Herman y W. Haehnel en 1924 (35) utilizando un éster polivinílico como materia prima.

Hoy en día, el PVOH se obtiene por medio de la hidrólisis del poliacetato de vinilo (PVAc) y se encuentra disponible con propiedades diferentes, variando en su grado de polimerización y de hidrólisis. Además, existen muchos métodos para obtener el PVOH y están clasificados de acuerdo al tipo de catalizador utilizado (29). A continuación se presentan las diferentes reacciones químicas existentes para la producción del PVOH :

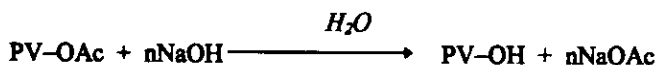
Alcohólisis :



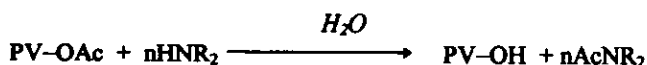
Hidrólisis :

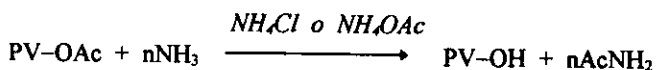


Hidrólisis directa :



Aminólisis :



Amoniólisis :

El método industrial preferido para la hidrólisis del poliacetato de vinilo (PVAc) en la obtención de alcohol polivinílico (PVOH) es la alcoholólisis. Mediante este método, el acetato de vinilo es polimerizado en solución con metanol o directamente en la reacción de alcoholólisis utilizando hidróxido de sodio o metóxido de sodio como catalizador. EL PVOH preparado durante la reacción de alcoholólisis es insoluble en metanol y en el acetato de metilo que se obtiene como producto secundario ; debido a esto precipita y es necesario realizar posteriormente un filtrado, secado y empacado.

La estructura final de la molécula de PVOH sintetizada dependerá del método de síntesis utilizado y de su preparación, pero además influenciará en sus propiedades físicas. Por ejemplo, la solubilidad en agua depende del grado de polimerización y del grado de hidrólisis. Las propiedades concernientes a su actividad como coloide protector se incrementarán cuando decrezca el grado de hidrólisis y cuando la estructura molecular de la cadena contenga más bloques. Entre mayor sea la distribución de los bloques de los grupos acetilo residuales del PVOH, el tamaño de la partícula del látex será menor, pero la viscosidad, la compatibilidad con los pigmentos y la resistencia al agua de las películas de látex será mayor.

Shiraishi (54) observó que a mayor contenido de grupos acetilos en la molécula de PVA y mayor distribución de bloques, es más fuerte la interacción entre la fase acuosa del PVA y el monómero VAc, además, la viscosidad específica de la emulsión del poliacetato de vinilo obtenido es relativamente cercana a la viscosidad específica de la solución acuosa del PVA y del VAc utilizado en la preparación de la emulsión.

Según las investigaciones de Hayashi S., Iwase K. y Nojo N. (27) proponen que aún cuando el tipo de PVOH utilizado en la polimerización del VAc es el factor principal en el proceso, el tipo de iniciador juega también un papel importante en la estabilización. Los grupos finales de las cadenas de los polimeros están generalmente localizados en la superficie de las partículas, y de esta manera, si un iniciador cargado como el persulfato de potasio se utiliza durante la polimerización, los grupos terminales sulfato estabilizan a la partícula por su

naturaleza eléctrica e hidrofílica, mientras que en el caso de los grupos terminales hidroxilos, la estabilización es solamente por su afinidad hidrofílica. En el último caso, la concentración y el tipo de PVOH es muy importante en la estabilidad del látex resultante. Dentro de esta investigación se encontró que el orden de reacción con respecto a la concentración de PVOH fue de cero cuando se utiliza persulfato de potasio como iniciador. Una dependencia similar en la concentración del emulsificante fue reportada por Okamura y Motoyama (45) como se explicó en la sección anterior, donde se utilizó lauril sulfato de sodio como emulsificante.

O'Donnell *et. al.* (43) prepararon soluciones de PVOH parcialmente hidrolizado con un grado de polimerización de 350 en concentraciones del 1-10 %. Ellos encontraron una "concentración micelar crítica aparente" a una concentración del 0.25% donde no fue posible observar agregados en este rango de concentraciones a través de estudios de dispersión de luz, que indican que el PVOH parcialmente hidrolizado no forma micelas. Pero en una publicación de Lindemann (33) se propone la evidencia de que el PVOH parcialmente hidrolizado sí forma agregados y estos aumentan al disminuir el grado de hidrólisis e incrementando la temperatura. La discrepancia de estos resultados se puede persuadir al bajo peso molecular del PVOH que O'Donnell utilizó en sus determinaciones.

Mortiz *et. al.* (37) encontró que al incrementar la concentración del PVOH, el número de partículas también se incrementaba pero por un orden del 0.4 ± 0.05 . El propuso que estas partículas se formaban por una nucleación homogénea siempre y cuando no existieran micelas.

Hartley (25) demostró la existencia de un proceso de injerto en la copolimerización utilizando técnicas de fraccionación. En este trabajo observó la presencia de dos especies principales, una soluble en agua con un alto contenido de PVOH y otro insoluble en agua con alto contenido de PVOH injertado. Dentro de su trabajo de investigación, Hartley propuso un mecanismo donde el radical iniciador (persulfato de amonio) ataca a la molécula de PVOH en solución por medio de una abstracción de hidrógeno formando radicales poliméricos donde el monómero VAc reacciona para producir un copolímero injertado.

Dimonie *et. al.* (9) reportó la presencia de injertos conteniendo un alto y bajo grado de polimerización sobre el PVOH a través de extracciones en agua y benceno. Durante el transcurso de las polimerizaciones, la cantidad de las fracciones insolubles en agua se

incrementaban y después de un cierto punto comenzaban a disminuir cuando todo el polímero injertado emigraba de las partículas. El tiempo en el cual el PVOH injertado precipita depende de la relación de VAc/PVOH utilizado. Según Gavatt *et. al.* (35), debido al proceso de injerto del VAc sobre la cadena de PVOH, el porcentaje de hidrólisis del PVOH original decrece produciendo una molécula con mejores propiedades emulsificantes y estabilizantes.

La eficiencia de las reacciones de injerto mejoran cuando la concentración del iniciador se incrementa, pero solamente se ha observado este fenómeno cuando se utilizan iniciadores de persulfato de amonio y de potasio. Cuando se utilizan peróxido de hidrógeno o AIBN se obtienen bajos grados de injerto. Okamura y Motoyama (45) encontraron que solamente el 14% de los radicales de AIBN reaccionan con el PVOH, mientras que el 97% de los radicales de persulfato lo hacen.

Okamura y Yamashita (47) reportaron la alta eficiencia de la abstracción del hidrógeno metino del PVOH y además hicieron hincapié en que la eficiencia de las reacciones de injerto permitieron la determinación de la constante de transferencia de cadena al PVOH y al PVAc como se muestra a continuación :

Constante de transferencia del VAc al PVAc : 1.5×10^{-4}

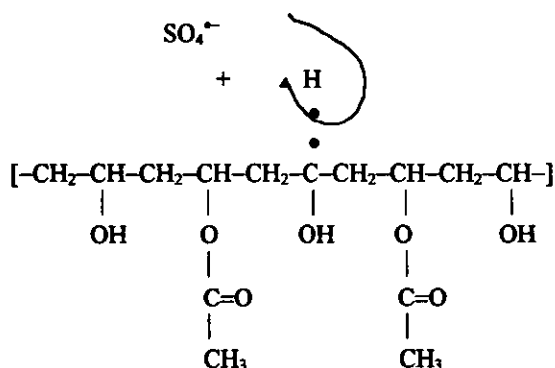
Constante de transferencia del VAc al PVOH : 35.0×10^{-4}

Por otro lado, Burnett y Loan (6) notaron que la velocidad de polimerización es reducida cuando se incrementa la concentración del PVOH en la formulación, y para explicar este fenómeno, Shiriyán *et. al.* (55) sugirieron que las capas superficiales protegidas por el PVOH con largas secuencias de PVOH, forman una "barrera cinética" que obstruye la penetración de los radicales u oligómeros solubles en agua.

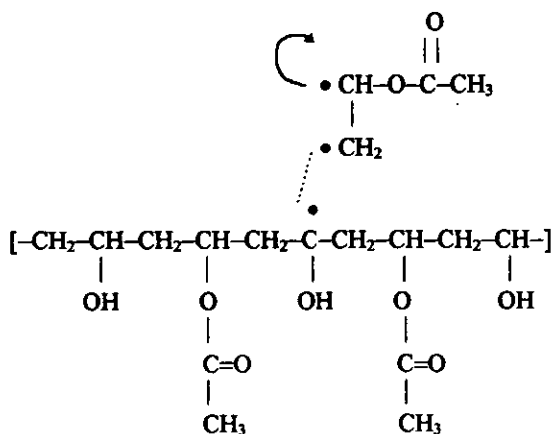
Según Donescu y Diaconescu (10), propusieron que la transferencia de cadena del VAc a otras macromoléculas como la hidroxietil celulosa (HEC), en donde el persulfato de potasio interactúa con la HEC, forma radicales libres que actúan como centros de crecimiento produciendo copolímeros injertados cuando se adiciona el VAc. Por otro lado, Heublein y Meissner (35) propusieron que el sitio de injerto del VAc a la cadena de PVOH es a través del átomo de hidrógeno metino del PVOH ; los grupos aceto del PVOH parcialmente hidrolizado no se involucran aparentemente en la reacción de injerto. Usando un equipo de RMN para las

reacciones de PVOH y persulfato de potasio como iniciador, Kroener *et. al.*(31) concluyeron que la abstracción del protón toma lugar en el carbón metino y metileno del PVOH, en donde el carbón metino es el preferido. De acuerdo a los resultados de Kroener, el mecanismo de reacción de injerto entre el VAc y el PVOH usando persulfato de potasio como iniciador es el siguiente :

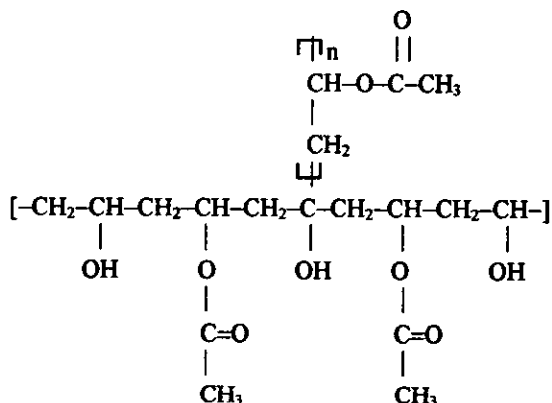
1) Abstracción del átomo de hidrógeno metino del PVOH por el radical sulfato :



2) Reacción del radical libre del carbón metino con el monómero de acetato de vinilo :



3) Formación de la molécula PVAc-injerto-PVOH :



O'Donell *et. al.* (43) reportó que la reacción de injerto entre el PVOH y el VAc en la fase acuosa es el sitio principal para llevar a cabo la polimerización, y conforme el copolímero injertado se haga insoluble en agua, tenderá a precipitar de la fase acuosa para que la nucleación de la partícula pueda ocurrir de acuerdo a la teoría de la nucleación homogénea. O'Donell sugiere también que las partículas de látex producidas por este esquema que involucra la nucleación homogénea, siguen el caso III de la teoría de Smith-Ewart, donde el número promedio de radicales por partícula es menor a 0.5 al comienzo de la polimerización; en ese momento, la desorción del radical domina la velocidad de reacción como en un sistema iónico, pero durante el transcurso adicional de la polimerización, el número promedio de radicales por partícula se incrementa a un valor mayor a 0.5.

Okamura *et. al.* (45) demostró que la reacción de injerto del VAc al PVOH totalmente hidrolizado en una solución homogénea fue más extensa que en un PVOH parcialmente hidrolizado, debido a que los grupos acetilos que son hidrofóbicos fueron adsorbidos preferencialmente por la gotas de monómero, logrando que estuvieran más cerca del sitio de polimerización. Este punto es una razón por el cual el PVOH parcialmente hidrolizado sirve como un mejor emulsificante que el PVOH completamente hidrolizado.

Cuando se utiliza PVOH como emulsificante en la polimerización en emulsión del acetato de vinilo, la velocidad global es afectada por las características del PVOH usado en la reacción. Así, Dunn y Taylor (11) por un lado y Dimonie *et. al.* (9) por otro, han encontrado que la velocidad de polimerización en emulsión del acetato de vinilo se incrementa con la concentración del PVOH. Dentro de esta investigación, se observó que el grado de hidrólisis también afecta la velocidad de polimerización y se encontró que al aumentar el contenido de grupos acetilos del PVOH, la velocidad de polimerización decrece. Contrariamente a estas observaciones, Kroener *et. al.* (31) encontraron que a menor grado de hidrólisis del PVOH se incrementaba la velocidad de polimerización debido a la formación rápida de las partículas, pero además, el diámetro de las partículas se incrementaba al aumentar el grado de hidrólisis del PVOH, ya que el número y la longitud de las cadenas del PVAc injertado sobre el PVOH tiene una influencia significativa en la formación y en la estabilización de las partículas.

Como punto final, es importante conocer que las propiedades del Alcohol polivinílico y de los látices preparados con PVOH varían drásticamente entre grados similares sintetizados por diferentes fabricantes, y pueden variar aún entre diferentes Batches. Los grados comerciales de PVOH se caracterizan en términos del contenido de grupos acetilo residuales y viscosidades en soluciones acuosas al 4% en peso/volumen, pero estos datos por si solos no pueden describir completamente las diferencias entre las muestras de PVOH.

Como se ha mencionado anteriormente, el poliacetato de vinilo (PVAc) puede ser protegido con sistemas coloidales, con sistemas surfactantes o en algunos casos por combinación de ambos. Pero el tipo y la cantidad de estas sustancias utilizadas durante la reacción de polimerización tiene una gran influencia sobre las propiedades físicas de la resina y sobre la facilidad de dispersión.

En la tabla (3.4) se pueden visualizar las comparaciones entre las propiedades de una emulsión y de una película ambas controladas por los diferentes sistemas de protección (26). Como se puede observar, si se utiliza un alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado en una emulsión y se compara con otra emulsión utilizando un surfactante iónico, el coloide será mayor en tamaño para aquellas emulsiones que contienen alcohol polivinílico. Estas partículas grandes producen una emulsión estable que no cambia su viscosidad aunque se encuentren

sometidas a un alto esfuerzo. Por otro lado, una emulsión que se protege únicamente con un surfactante iónico (generalmente se utilizan surfactantes aniónicos para el poliacetato de vinilo) tiene una partícula más fina y una distribución de tamaño de partícula más cerrada. El alcohol polivinílico (PVOH) por lo tanto, es una molécula soluble en agua que contribuye a un alto grado de pegajosidad a una emulsión que no es posible obtener con la protección de un surfactante iónico. Estas propiedades no se presentan generalmente en emulsiones protegidas únicamente con surfactantes iónicos. Las emulsiones protegidas con surfactantes son mucho más tixotrópicas que las emulsiones protegidas con alcohol polivinílico y disminuye su viscosidad en condiciones de alto esfuerzo. Además, Las emulsiones que combinan una protección con surfactantes y coloides exhibirán propiedades intermedias que se encuentran entre los sistemas de coloides y de surfactantes.

TABLA 3.4

Cómo el sistema de protección afecta las propiedades de una emulsión y una película de PVAc.

PROPIEDADES DE UNA EMULSION PROTEGIDA CON COLOIDE	PROPIEDADES DE UNA EMULSION PROTEGIDA CON SURFACTANTE
Tamaño de partícula grande	Tamaño de partícula pequeña
Distribución de tamaño de partícula abierta	Distribución de tamaño de partícula cerrada
Pegajosidad fuerte	Pegajosidad pobre
Buen flujo	Flujo pobre
Buena maquinación	Maquinación relativamente pobre
Deposición rápida	Deposición relativamente lenta
Reología parecida a un flujo Newtoniano	Reología tixotrópica
PROPIEDADES DE UNA PELÍCULA PROTEGIDA CON COLOIDE	PROPIEDADES DE UNA PELÍCULA PROTEGIDA CON SURFACTANTE
Película nebulosa	Película clara
Película lisa	Película rugosa
Sensible al agua	Resistente al agua

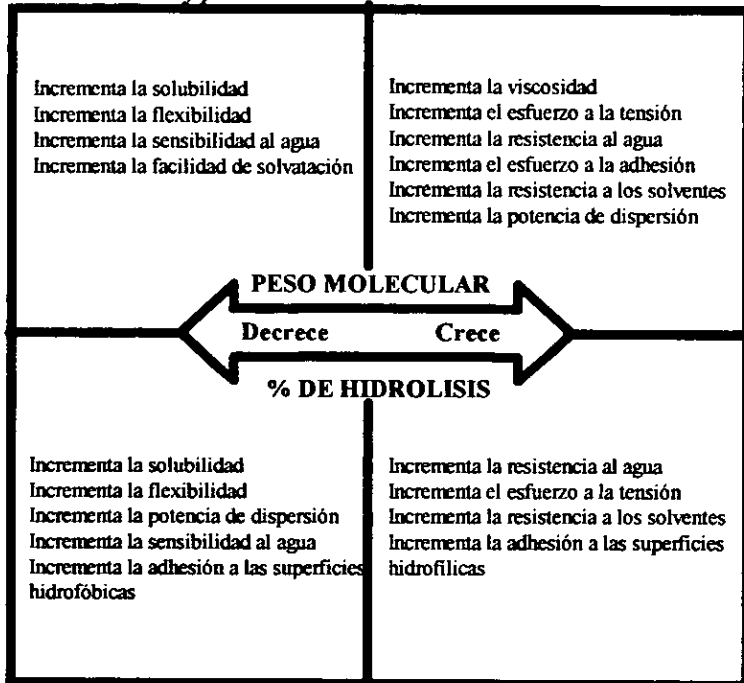
El alcohol polivinílico combina una alta resistencia a la tensión junto con una facilidad de formación de película. Este se une bien a las superficies celulósicas y ha sido usado como un adhesivo para papel por más de 40 años. Los adhesivos fabricados con resinas de alcohol polivinílico son resistentes generalmente a las grasas, hidrocarburos y a aceites animales y vegetales. Estas resinas tienen las siguientes ventajas sobre muchos adhesivos naturales tales como las dextrinas, almidón, gomas, pegamento animal y la caseína :

- ◆ Una gran uniformidad de las propiedades físicas, resultado de un control cuidadoso y de las condiciones de producción reproducibles.
- ◆ Mayor resistencia al agua, esfuerzo y durabilidad en uniones de papel-papel.
- ◆ Un rango amplio de compatibilidad para las condiciones de uso final.
- ◆ Gran flexibilidad en la formulación de adhesivos.
- ◆ No existe “cristalización”, es decir que se convierta en quebradizo y además no se decolora con el tiempo.
- ◆ Gran resistencia al ataque biológico.
- ◆ Producción a bajo costo e incremento en la eficiencia de procesamiento.

Como una reseña con respecto a las propiedades físicas del alcohol polivinílico (PVOH), en la tabla (3.5) se muestran los efectos causados por los cambios en el peso molecular y en el porcentaje de hidrólisis. Es importante mencionar que las propiedades físicas del alcohol polivinílico (PVOH) son controladas por el peso molecular y por el grado de hidrólisis. La porción superior de la tabla (3.5) muestra las variaciones en las propiedades con el peso molecular a un grado de hidrólisis constante. Los efectos del porcentaje de hidrólisis a un peso molecular constante están dados en la porción inferior de la figura. Cabe destacar que el porcentaje de hidrólisis y el peso molecular pueden ser controlados independientemente durante el proceso de manufactura.

TABLA 3.5

Cambios en las propiedades físicas del PVOH en función de las variaciones de hidrólisis y peso molecular.



3.3 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA POR MEDIO DE DISPERSIÓN DE LUZ.

Para la determinación de los diámetros de partícula se utilizó un equipo analizador de partículas marca COULTER, modelo N4. Con este aparato se determinan diámetros de partículas dentro de un rango de 3 y 3,000 nanómetros y se pueden analizar partículas en suspensión, emulsiones y moléculas en solución.

La descripción general de los principios por los cuales el COULTER modelo N4 determina el tamaño de partícula de la muestra y ejecuta el análisis estadístico de las

mediciones, son los fundamentos de operación del movimiento Browniano y de la correlación de espectroscopía fotón.

Movimiento Browniano.

El movimiento causado por la agitación térmica y el choque al azar de las partículas en solución provocado por las moléculas de disolvente de la misma solución, es llamado movimiento Browniano. Este choque molecular resulta en un movimiento vibratorio que causa que las partículas suspendidas se difundan por todas partes del medio de la solución.

Para una solución con viscosidad (η) a una temperatura constante (T), la velocidad de difusión o el coeficiente de difusión (D) está inversamente relacionado con el tamaño de la partícula, de acuerdo a la ecuación de Stokes-Einstein como sigue :

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta D_p}$$

Donde :

k = Constante de Boltzaman (1.38×10^{16} erg/°K).

D_p = Diámetro de la partícula.

Respecto a la ecuación anterior, es claro que se puede obtener Información concerniente al tamaño de las partículas en solución por medio de la medición del coeficiente de difusión (D) de la partícula en la solución. Sin lugar a dudas, mediante la técnica de la espectroscopía de dispersión de luz, es factible determinar experimentalmente tal coeficiente de difusión como se mencionará en el siguiente tópico.

Espectroscopía de dispersión de luz.

Por medio de la técnica de espectroscopía de dispersión de luz se puede medir la variación (el ángulo) de la dispersión de la luz láser que se hace incidir a las partículas en suspensión de una muestra en función del tiempo.

El ángulo de dispersión para este equipo en particular es de 90°. El aparato contiene un fotomultiplicador estacionario que detecta la fluctuación en la intensidad de la muestra. Este

cambio de intensidad, ocurre en el orden de milisegundos, o menos, dependiendo del tamaño de la partícula.

La espectroscopia de fotón correlación provee las medidas para analizar esa fluctuación en intensidad, las cuales son características para partículas en solución.

El análisis de esta fluctuación de intensidad utiliza la función de autocorrelación de las medidas de intensidad $G(t)$ donde :

$$G(t) = I(t) \times I(t+\tau)$$

$G(t)$ es un tiempo promedio de la dispersión de la intensidad al tiempo (t) , $I(t)$ mide la intensidad al tiempo (t) e $I(t+\tau)$ indica la intensidad a un tiempo después, donde τ es el orden de milisegundos o microsegundos donde ocurre un cambio de intensidad. La función de autocorrelación determina cierto número de valores de τ simultáneamente y los datos son graficados posteriormente como $G(t)$ versus τ . Si la molécula o partícula en solución es del mismo tamaño (monodispersa), la curva de la función de autocorrelación de la intensidad de luz dispersa tiene un decaimiento exponencial particular que se puede expresar mediante la siguiente ecuación :

$$G(t) = \text{EXP}(-\Gamma\tau)$$

Donde :

$$\Gamma = DK^2 \quad \text{y}$$

$$K = \frac{4\pi I_r}{\lambda} \text{sen}(\theta/2)$$

I_r = Índice de refracción.

λ = Longitud de onda del láser en el aire.

θ = Angulo en el cual la dispersión de la intensidad tiene un valor medio.

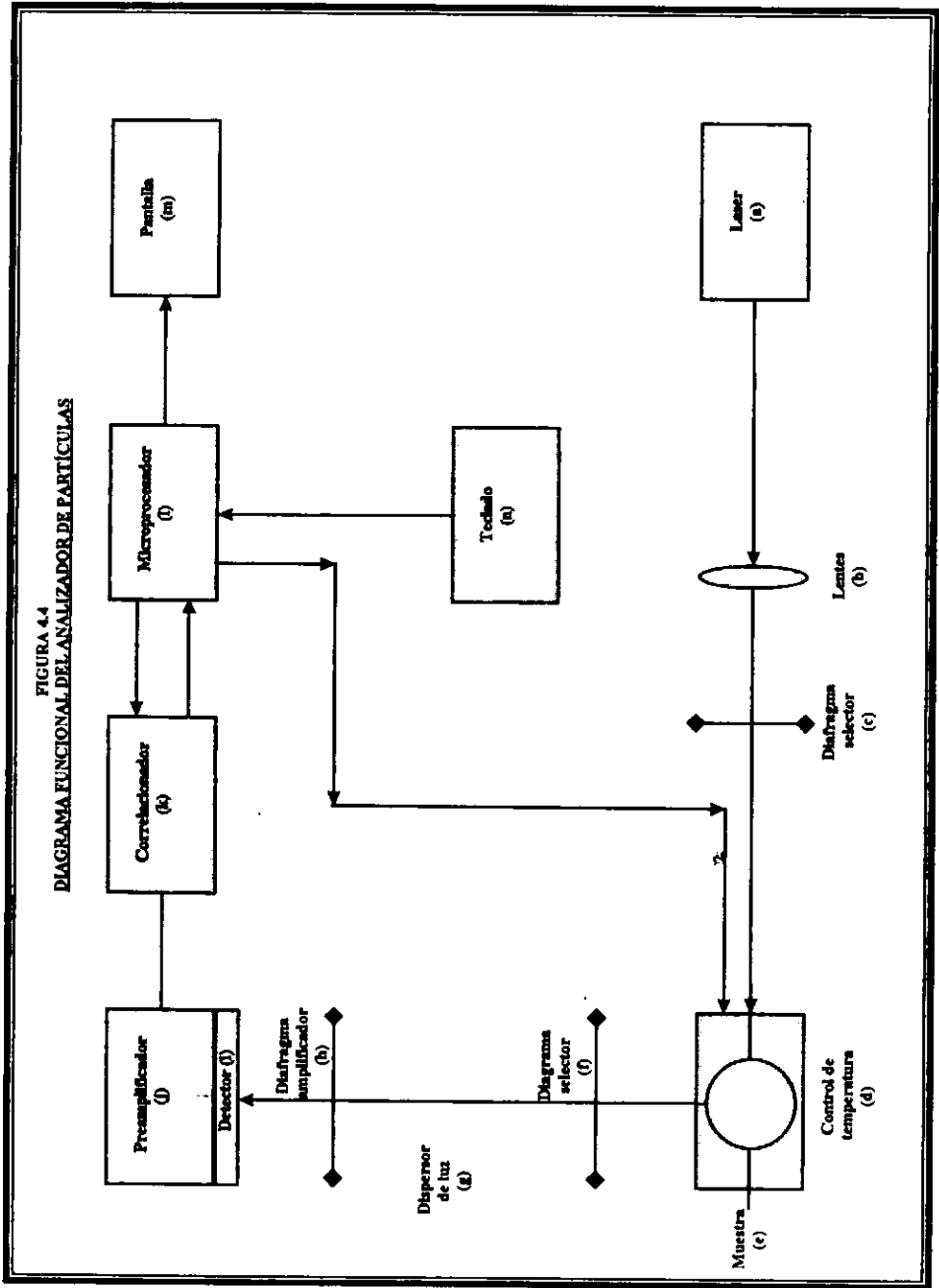
Una vez determinado el coeficiente de difusión por medio de la muestra, el diámetro equivalente esférico se puede calcular usando la ecuación de Stokes-Einstein.

Analizador de partículas Coulter N4.

Los componentes principales del analizador de partículas marca Coulter modelo, N4 son :

- a) Fuente de luz láser.
- b) Lentes.
- c) Diagrama selector.
- d) Control de temperatura.
- e) Compartimiento de muestra.
- f) Diafragma selector.
- g) Dispensor de luz.
- h) Diafragma amplificador.
- i) Detector.
- j) Preamplificador.
- k) Correlacionador.
- l) Microprocesador.
- m) Pantalla.
- n) Teclado.

El esquema del diagrama funcional del analizador de partículas se muestra en la figura (3.8).



***CAPITULO
IV***

***DISEÑO
DE
EXPERIMENTOS***

IV DISEÑO DE EXPERIMENTOS

4.1 SUSTANCIAS UTILIZADAS.

Para la realización de los experimentos, se utilizaron las siguientes sustancias señaladas en la tabla (4.1) junto con la función que desempeña cada una en la reacción de polimerización.

TABLA 4.1

Función de las sustancias utilizadas en las reacciones de polimerización.

SUSTANCIA	FUNCION
Agua (H ₂ O)	Medio de dispersión
Acetato de vinilo (VAc)	Monómero
Persulfato de potasio (K ₂ S ₂ O ₈)	Iniciador por descomposición térmica
Sulfato de potasio (K ₂ SO ₄)	Electrolito para mantener una fuerza iónica constante
Lauril sulfato de sodio (LSS)	Emulsificante
Alcohol polivinílico 852 (PVOH)*	Coloide protector

* En el caso de las reacciones que utilizan únicamente coloide protector.

4.2 PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS.

Agua H₂O

Peso Molecular 18.02

Líquido

Punto de fusión 0° C

Punto de ebullición 100° C

ρ_4^{25} 0.997

Acetato de vinilo (VAc) [108-05-04] $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}$

Peso Molecular 86.09

Líquido

Punto de fusión -100°C

Punto de ebullición 72.7°C

ρ_4^{20} 0.932

Flash point (punto de inflamación) 18°F (-8°C)

Solubilidad en agua (20°C) 1g/50 ml.

Miscible en alcohol y éter

LD_{50} oralmente en ratas 2.92 g/kg.

Lauril Sulfato de Sodio (LSS) [151-21-3] $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$

Peso Molecular 288.38

Emulsificante aniónico

Cristales blancos

Solubilidad en agua (20°C) 1g/10ml.

LD_{50} oralmente en ratas 1288 mg/kg

CMC (concentración micelar crítica) = 2.6g LSS/l (l)

Persulfato de Potasio [7727-21-1] $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Peso Molecular 270.32

Cristales blancos

Agente oxidante poderoso

Se descompone completamente a los 100°C

Solubilidad en agua (20°C) 1g/50ml.

Sulfato de Potasio [7778-80-5] K_2SO_4

Peso Molecular 174.26

Cristales blancos, estable al aire

Punto de fusión 1067° C

Solubilidad (20° C) 1g/8.3 ml.

Alcohol polivinílico (PVOH) [25213-24-5] $(-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$

$$\begin{array}{c} | \qquad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$$

Airvol 852-DEV

Gránulos de color blanco

Densidad 40 lbs/ft³

Estabilidad térmica: decoloración gradual a 100° C, oscurecimiento rápido a 150° C y descomposición rápida arriba de los 200° C.

Punto de fusión 180-190° C.

Temperatura de transición vítrea (Película seca) 75-85° C.

Estabilidad a la luz solar excelente.

Viscosidad (solución acuosa al 4%, 20°C) 45-55 cps

Hidrólisis 86-88 %

pH (solución acuosa al 4%, 20°C) 4.0-6.0

Grado de polimerización ~1,900 (cerrada).

Peso molecular promedio numeral ~155,000 (cerrado)

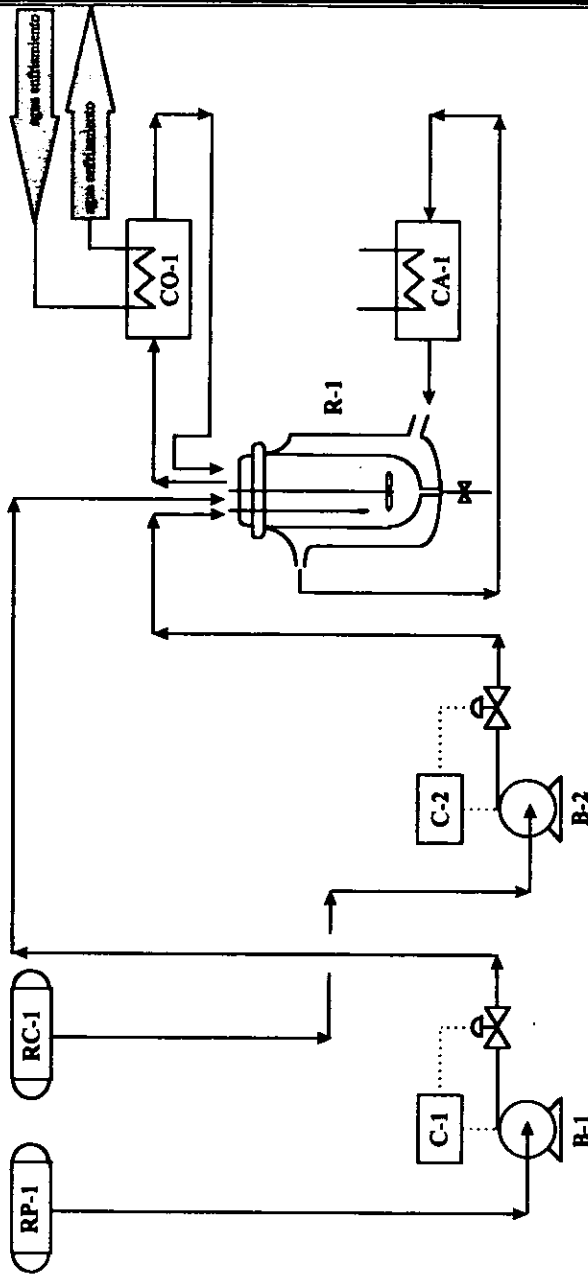
LD₅₀ oralmente en ratas 23.854 mg/kg.

4.3 PROCESO DE POLIMERIZACION.

4.3.1 Sistema de reacción de polimerización del Acetato de vinilo (VAc).

Las reacciones de polimerización para el acetato de vinilo (VAc) que se llevaron a cabo en este trabajo de tesis y que utilizan lauril sulfato de sodio como emulsificante (LSS) o alcohol polivinílico (PVOH) como coloide protector, en la figura (4.1) se muestra el diagrama de flujo de proceso del sistema de reacción de la polimerización en emulsión en forma general. Como se

FIGURA 4.1
DIAGRAMA DE FLUJO DEL SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN DEL VAC.



DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE REACCIÓN

R-1	REACTOR DE POLIMERIZACIÓN DEL VAC	C-1	CONTROLADOR DE FLUJO DE PRE-EMULSION
RP-1	RECIPIENTE DE PRE-EMULSION	C-2	CONTROLADOR DE FLUJO DE INICIADOR
RC-1	RECIPIENTE DE SOLUCIÓN DE INICIADOR	CO-1	CONDENSADOR DE VIDRIO
B-1	BOMBA DOSIFICADORA DE PRE-EMULSION	CA-1	BANDEJA DE TEMPERATURA
B-2	BOMBA DOSIFICADORA DE INICIADOR		

puede apreciar en este diagrama, el sistema de reacción contiene un reactor de polimerización de vidrio R-1 en donde se llevará a cabo la reacción mediante la alimentación de la pre-emulsión que se encuentra en el recipiente RP-1 y es impulsada por una bomba peristáltica (B-1) que cuenta con su controlador de flujo (C-1). De la misma manera, la solución del iniciador que se alimenta al reactor (R-1) se encuentra en un recipiente (RC-1) y es transportada por medio de una bomba peristáltica (B-2) que cuenta también con un controlador de flujo (C-2). Para estas bombas, se utilizaron mangueras especiales de Tygon (material base PVC con plastificante) de la marca Masterflex.

Para conocer la masa de la pre-emulsión que ha entrado al reactor R-1 a determinado tiempo, se utilizó una balanza electrónica para monitorear el flujo con la ayuda de un cronómetro digital. El recipiente RP-1 se colocaba sobre una balanza y por medio de diferencias de pesadas se determinaba la cantidad de la pre-emulsión que entraba en cierto intervalo de tiempo. En cambio, para conocer el flujo de alimentación de la solución del iniciador se utilizó un recipiente RC-1 graduado volumétricamente junto con un cronómetro digital para conocer también el flujo de alimentación en cierto intervalo de tiempo.

Como se mencionó anteriormente, la reacción de síntesis del PVAc se llevó a cabo en el reactor R-1 operando con agitación constante por medio de una propela. Además se utilizó un baño de temperatura CA-1 que trabaja con agua para transferir energía calorífica al reactor de polimerización, la cual fue medida con la ayuda de un termómetro de vidrio.

Para evitar la pérdida de agua y de monómero se utilizó un condensador de vidrio CO-1 en la parte superior del reactor, con el objetivo de recuperar estas sustancias durante la reacción.

Es importante destacar que las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en ausencia de una atmósfera inerte como podría ser el nitrógeno (N_2) para desplazar el oxígeno presente en el sistema, y además no se le hizo un lavado previo al monómero VAc para eliminar el inhibidor presente.

4.3.2 Descripción del equipo de reacción.

Reactor de polimerización (R-1).

La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 2 litros de capacidad con cuatro boquillas en la parte superior y una llave de muestreo en la parte inferior como se puede apreciar en la figura (4.2). La boquilla central se utilizó para fijar el eje de la propela del agitador, una boquilla lateral se utilizó para colocar el termómetro de vidrio de -10 a 200°C para poder monitorear la temperatura existente en el seno de la reacción. Otra boquilla se utilizó para equipar al sistema de reacción con un condensador de vidrio de doble efecto para minimizar la pérdida de los ligeros y la última boquilla se ocupó para colocar las mangueras de alimentación del iniciador y de la pre-emulsión por medio de una extensión con una “Y” de vidrio para poder colocar ambas mangueras en la misma boquilla.

El reactor de polimerización está equipado con un sistema de enchaquetamiento de vidrio para proporcionar un baño de temperatura por medio de un líquido, que en el caso de esta investigación fue agua.

Agitador.

Se utilizó un agitador de acero inoxidable de 50 cm. de longitud con tres series de aspas de las cuales dos son iguales. Cada serie contiene un par de aletas especiales de 1cm. de ancho y 4cm. de longitud, mientras que la otra aspa es de tipo espiral como se puede apreciar en la figura (4.2).

Motor de agitador.

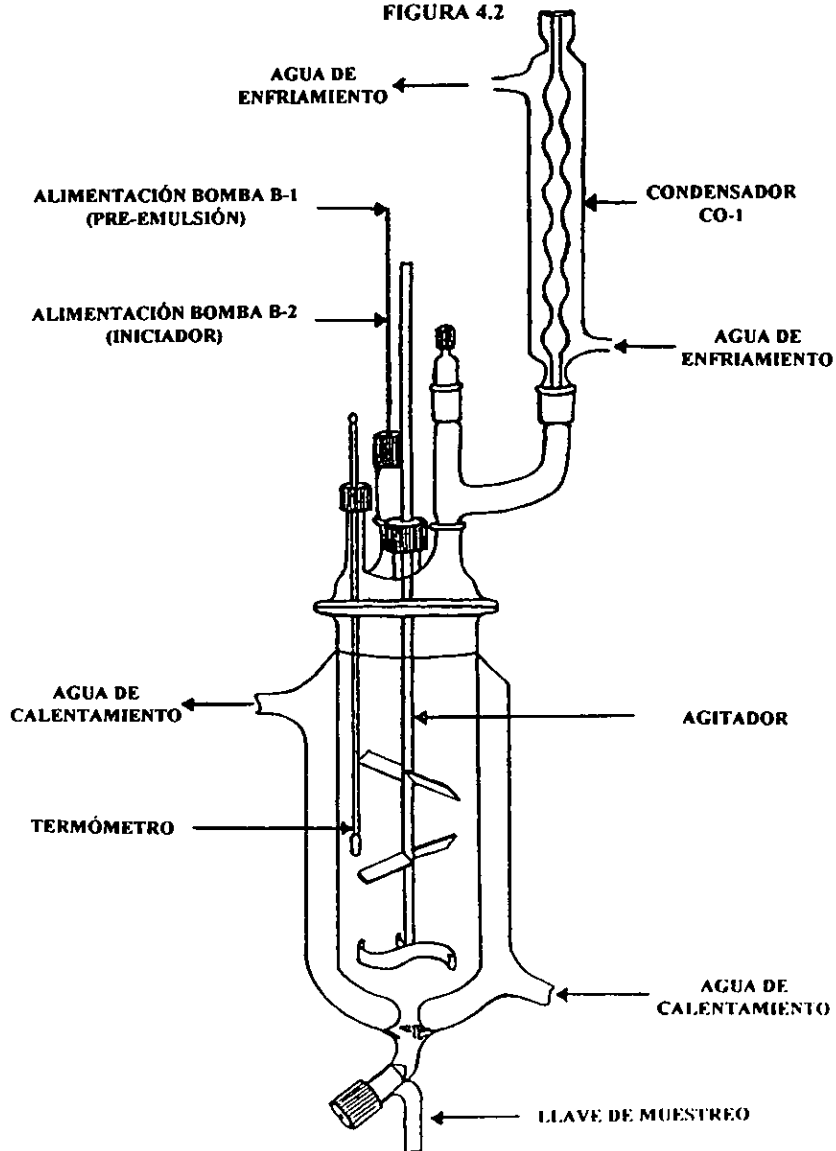
La velocidad de agitación fue aproximadamente de 250 RPM y fue suministrado por medio de un motor-agitador digital marca Lightnin Lab Master™ modelo TS1515U con un rango de velocidad de agitación de 0-1500 RPM.

Baño de temperatura (CA-1).

La energía calorífica para llevar a cabo la reacción se originó a través de un equipo de baño de temperatura marca Techne Tempette® Junior modelo TE-8J que cuenta con un controlador de temperatura que alcanza hasta 85°C, además cuenta también con una bomba

REACTOR DE POLIMERIZACIÓN (R-1)

FIGURA 4.2



para recircular el agua de calentamiento. Este baño cuenta con una escala de graduación de temperatura de 1° C.

Condensador de vidrio (CO-1).

Se utilizó un condensador de vidrio para recuperar al máximo posible los volátiles contenidos en el reactor durante la reacción de polimerización, en donde se hace pasar un flujo de agua a temperatura ambiente de aproximadamente 300 ml/min por la parte exterior del refrigerante para condensar los vapores. El condensador contiene siete burbujas de 3.5 cm. de diámetro arregladas a lo largo y que están unidas unas a otras mediante boquillas de 1.2 cm. de diámetro. En este lugar del condensador, se llevará a cabo la transferencia de energía para condensar los compuestos ligeros. La longitud del condensador es de 40 cm. y su diámetro externo es de 3.8 cm. para permitir que fluya el agua por la parte externa y lograr una transferencia eficiente de calor de los vapores al agua.

Bombas y Controladores (B-1), (B-2) y (C-1), (C-2).

Se utilizaron dos bombas peristálticas (B-1) y (B-2) que cuentan con sus respectivos controladores de flujo (C-1) y (C-2). Para la alimentación de los reactivos, se utilizó un sistema de bombeo tipo Masterflex[®] que consta de una cabeza de bombeo, un motor, un controlador de flujo y tubería que en este caso son mangueras flexibles. Algunas de las ventajas que tienen este tipo de bombas peristálticas sobre otras se mencionan a continuación :

- ◆ El fluido no contamina la bomba, por lo tanto la cabeza nunca se moja.
- ◆ Las bombas no contaminan al fluido.
- ◆ Son fáciles de limpiar :
 - El fluido solamente está en contacto con la manguera.
 - La manguera se cambia fácilmente, ahorra tiempo y se pueden cambiar a otro proceso sin ningún problema.
 - Algunos tipos de mangueras se pueden esterilizar.
- ◆ Son simples de operar y son económicas.
- ◆ Los modelos son de peso ligero y de diseños compactos.

- ◆ Es versátil porque bombea líquidos, gases o mezclas de fases.
- ◆ El material de la bomba en general es resistente al ataque químico de muchas sustancias.
- ◆ Estas bombas son capaces de transportar fluidos de muy alta viscosidad.

El conjunto del sistema de Masterflex® se arma y funciona de la siguiente manera : La cabeza de la bomba se encuentra embonada al motor por medio de un engranaje, en donde las revoluciones por minuto serán especificadas a través del controlador de flujo que se encuentra conectado al motor. La manguera que transportará los fluidos, se monta dentro de la cabeza de la bomba y por medio de una serie de rodillos que se encuentran en movimiento, succionarán al fluido y posteriormente lo expulsarán para transportarlo.

En la figura (4.3) se muestra un esquema del funcionamiento de la cabeza de la bomba junto con la manguera. En el punto (a), se observa que la cabeza de la bomba consiste de solamente dos partes : del rotor y de la coraza ; la manguera toma lugar entre el rotor y la coraza donde es ocluida o apretada. En el punto (b), los cilindros del rotor se mueven a través de la manguera empujando al fluido. La manguera existente detrás de los cilindros recupera la forma y crea un vacío que succiona al fluido que va entrando a la cabeza de la bomba. En el punto (c), se crea una “almohada” entre los cilindros que depende específicamente del diámetro interno de la manguera y de la geometría del rotor de donde posteriormente expulsará al fluido.

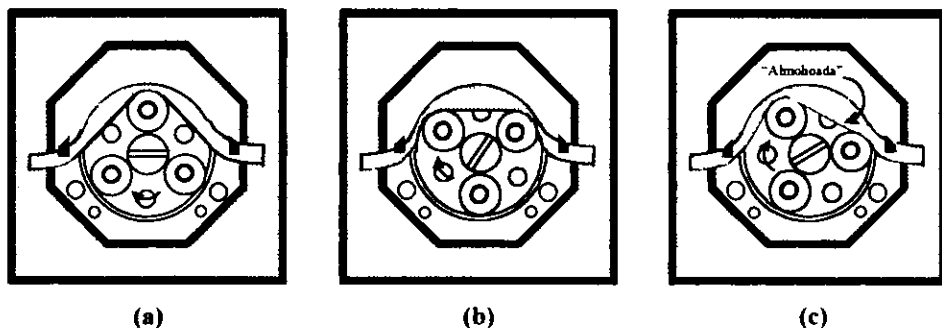
Para transportar la pre-emulsión se utilizó una cabeza de bomba modelo 7016-10, en cambio para la solución del iniciador, se utilizó el modelo 7013-10, ambas del tipo estándar. Cada cabeza está diseñada para utilizar una manguera de cierto tamaño con el objetivo de maximizar el desempeño de la bomba. Además, la oclusión se fija a escasos niveles diferentes para cada combinación de cabeza de bomba/tamaño de manguera para maximizar de la misma forma su desempeño. El material de fabricación de estas cabezas es de policarbonato claro, con los ensambles del rotor de acero inoxidable

Para transportar los fluidos se utilizaron mangueras flexibles de la serie Masterflex® con el modelo 96400-16 para la bomba B-1 que transporta la pre-emulsión y tiene un diámetro interno de 3.1 mm., en cambio para la bomba B-2 que transporta la solución del iniciador se

utilizó el modelo 6409-13 que tiene un diámetro interno de 0.8 mm. Ambas mangueras están fabricadas con Polidimetilsilixano con sílica y aceite de silicona (Hule termoestable) para desempeñar una alta resistencia física y química.

FIGURA 4.3

Funcionamiento de la cabeza de una bomba peristáltica.



4.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

4.4.1 Procedimiento para preparar una solución de Alcohol polivinílico (PVOH).

Como primer paso para el cocimiento del alcohol polivinílico (proceso de rompimiento de los enlaces de puente de hidrógeno del PVOH mediante calor en una solución acuosa), se coloca la cantidad adecuada de agua deionizada en un recipiente metálico y se calienta a 60°C en una parrilla eléctrica con agitación constante a 500 RPM. Al alcanzar la temperatura esperada, se agrega poco a poco el alcohol polivinílico previamente pesado hasta terminarlo de adicionar, para evitar la formación de algunos grumos grandes. El proceso de adición del PVOH sólido se lleva a cabo en treinta minutos aproximadamente.

La agitación y el calor proporcionado por la parrilla se suspenden cuando la solución esté libre de grumos y se encuentre completamente homogénea. Este punto se alcanza generalmente una hora después de la adición del PVOH. Al terminar de preparar la solución, se enfría a temperatura ambiente y se le determina el porcentaje de sólidos (ver porcentaje de sólidos en la sección 4.6.1) para conocer la concentración real de la solución. En la fase experimental, se prepararon soluciones de alcohol polivinílico alrededor del 10% de sólidos.

4.4.2 Procedimiento para preparar la Pre-emulsión.

Para el caso de las reacciones que utilizan al PVOH como coloide protector, se vierte la solución de alcohol polivinílico necesaria en un recipiente de plástico, junto con el sulfato de potasio disuelto previamente en agua. Esta solución se somete a una agitación a alto esfuerzo (aproximadamente a 1200 RPM) para lograr mezclar los ingredientes de la pre-emulsión debido a que la viscosidad de la solución del PVOH es alta y es difícil incorporar tales sustancias a la mezcla. Posteriormente, se agregan aproximadamente 30 ml. del monómero de acetato de vinilo (VAc) y la cantidad de agua restante en la formulación de la pre-emulsión, manteniendo la agitación hasta que todo el VAc quede completamente incorporado a la emulsión. Después se continúa adicionando sucesivamente el remanente del VAc en intervalos volumétricos de 30 ml. con una agitación constante, hasta que la solución quede completamente homogénea.

Para el caso de las reacciones que utilizan lauril sulfato de sodio (LSS) como emulsificante, la única diferencia en la preparación de la pre-emulsión, en comparación a la anterior, es que en lugar de agregar la solución de PVOH, se adiciona la cantidad de LSS necesaria y disuelto previamente en agua para introducirlo en una sola dosis. Si se requiere, se puede disminuir la velocidad de agitación para incorporar los demás ingredientes de la formulación.

4.4.3 Descripción del procedimiento utilizado para realizar las reacciones.

4.4.3.a Reacciones que utilizan Lauril sulfato de sodio (LSS) como emulsificante.

1. Se vierte la cantidad inicial de solución que contiene sulfato de potasio y lauril sulfato de sodio disueltos en agua, dentro del reactor (R-1) y se enciende el baño de temperatura (T-1) a la temperatura deseada de 60°C o a 70°C, según sea el caso.
2. Se hace funcionar el refrigerante o condensador de vidrio (CO-1) utilizando el agua de enfriamiento y se enciende el motor del agitador a 250 RPM.
3. Se coloca la solución del iniciador de persulfato de potasio completamente solubilizado dentro del recipiente graduado (RC-1), y se ajusta el medidor del controlador de flujo (C-2) de la bomba (B-2) al nivel requerido, para que el tiempo de alimentación al reactor sea de tres horas. Se deberá llenar toda la manguera con la solución del iniciador para dejarla lista a la hora del arranque de la reacción.
4. Se calibra el flujo de la pre-emulsión con la ayuda de una probeta graduada. Para lograr esto, se mide el flujo de la pre-emulsión en una determinada posición del controlador de flujo (C-1) de la bomba (B-1) utilizando un cronómetro, y se varía hasta encontrar la posición correcta que será aquella en donde toda la alimentación de la pre-emulsión al reactor ocurra en un lapso de tres horas. Además, se llena toda la manguera con la pre-emulsión para dejarla lista a la hora del arranque de la reacción.
5. Cuando se alcance la temperatura deseada en el seno de la solución inicial que se encuentra dentro del reactor (R-1) y se establezcan las condiciones de estado estacionario, en ese punto se arrancará la reacción de polimerización. Es decir, se pondrán a funcionar al mismo tiempo las bombas (B-1) y (B-2) junto con el cronómetro, para cuantificar el tiempo de la reacción.
6. Cada 20 minutos de reacción, se toman alicuotas de látex de 5 ml. aproximadamente del seno del reactor (R-1), por medio de la llave de muestreo que se encuentra en la parte inferior y se colocan en un frasco que contiene dos gotas de una solución de hidroquinona al

1% para detener la reacción. Estos frascos se introducen posteriormente en el refrigerador para ayudar a detener la reacción y evitar que el monómero (VAc) se evapore.

7. Junto con las tomas de las alicuotas, cada 20 minutos se registran las lecturas de las alimentaciones de la pre-emulsión y de la solución del iniciador al reactor, utilizando en primera instancia una balanza para determinar por medio de una diferencia de pesadas la masa de la pre-emulsión que ha entrado al reactor, y en cambio, se utiliza un recipiente graduado para determinar por medio de diferencias de volúmenes, la cantidad de solución de iniciador que ha entrado al reactor en ese lapso de tiempo. Cabe destacar en este punto y como se verá mas adelante, que se trabajará con flujos máscicos para realizar los cálculos de balances de materia. De este modo, para el caso de los registros de las lecturas de la solución de iniciador que están expresadas en unidades de volumen, es necesario hacer conversiones a masa por medio de la densidad de la solución que es de aproximadamente 1g/ml.
8. Al término de la alimentación de la solución del iniciador (RC-1) y de la pre-emulsión (RP-1) que ocurre en un lapso de tres horas, se apagan las bombas (B-1) y (B-2) y se mantiene la reacción durante una hora extra a la misma temperatura para agotar el monómero que no ha reaccionado. Esa hora de reacción se llevará acabo mediante una técnica en batch y durante este intervalo, se seguirán tomando las alicuotas del reactor cada 20 minutos.
9. Al término de las cuatro horas totales de reacción, se apaga el baño de temperatura (CA-1) y se enfría el producto del reactor (R-1), bombeando agua fría por medio de la bomba del baño de temperatura (CA-1). Cuando el producto se encuentre a temperatura ambiente, se cierra el paso del agua del condensador de vidrio (CO-1) y se descarga el producto a través de la llave del reactor (R-1).

4.4.3.b Reacciones que utilizan Alcohol polivinílico (PVOH) como coloide protector.

1. Se agrega la solución inicial que contiene sulfato de potasio previamente disuelto en agua dentro del reactor (R-1) y se enciende el baño de temperatura (T-1) a 65°C.

2. Se siguen los pasos del 2 al 9 mencionados anteriormente para el caso de las reacciones que utilizan el sistema emulsificante de lauril sulfato de sodio (LSS).

4.5 FORMULACIONES Y CONDICIONES EXPERIMENTALES.

4.5.1 Formulaciones para la polimerización del VAc utilizando LSS como emulsificante.

Las polimerizaciones en emulsión del acetato de vinilo (VAc) que utilizan lauril sulfato de sodio (LSS) como emulsificante, se llevaron a cabo por medio de un sistema de reacción en semicontinuo, alimentando por una parte la pre-emulsión que contiene monómero (VAc), agua deionizada, sulfato de potasio (K_2SO_4) y lauril sulfato de sodio (LSS) a través de la bomba (B-1). Por otra parte, se alimentó la solución del iniciador de persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) a través de la bomba (B-2).

En la tabla (4.2) se muestra el diseño experimental de todas las reacciones que involucran al LSS con las tres variables a estudiar : Temperatura, Fase orgánica y CMC, en la tabla (4.3) en cambio se presenta la formulación estándar. Como se puede apreciar, en esta formulación se variarán las cantidades del monómero (VAc) y del emulsificante (LSS) para estudiar los efectos sucedidos con estos ingredientes. Por otra parte, en la tabla (4.4) se encuentran las condiciones experimentales donde se pueden observar las diferentes temperaturas de reacción y en la tabla (4.5) se establecen las formulaciones específicas de cada experimento.

4.5.2 Formulaciones para la polimerización del VAc utilizando PVOH como coloide protector.

Las polimerizaciones en emulsión que utilizan alcohol polivinílico (PVOH) como coloide protector se llevaron a cabo por medio de una reacción en semicontinuo, alimentando por una parte la pre-emulsión que contiene monómero (VAc), sulfato de potasio (K_2SO_4), agua

deionizada y alcohol polivinílico a través de la bomba (B-1). Por otra parte, se alimentó la solución de persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) a través de la bomba (B-2).

Es importante mencionar que la cantidad del iniciador de persulfato de potasio variará de acuerdo a la relación existente del monómero como $(K_2S_2O_8)/VAc=0.003$, y también la relación de alcohol polivinílico (PVOH)-Acetato de vinilo (VAc) cambiará en diferentes magnitudes para cada experimentación. Algunas reacciones se realizarán al 25 y otras al 10% de sólidos. En la tabla (4.6) se puede apreciar la formulación estándar para la polimerización del acetato de vinilo al 25% de sólidos, mientras que en la tabla (4.7) se aprecia la formulación estándar para una reacción al 10% de sólidos. Es claro que en estas reacciones que utilizan alcohol polivinílico como coloide protector, la solución inicial está ausente de alcohol polivinílico (PVOH). En la tabla (4.8) en cambio, se encuentran las condiciones experimentales donde se aprecia claramente la misma temperatura para todas las reacciones y en la tabla (4.9) se pueden observar las formulaciones específicas de cada experimento.

4.6 CÁLCULOS.

4.6.1 Gravimetría para determinar el porcentaje de sólidos.

Para el caso de las reacciones de polimerización que utilizan monómeros volátiles, es muy sencillo determinar la cantidad de monómero que ha reaccionado, simplemente conociendo el porcentaje de sólidos de la muestra de reacción.

Esta técnica de gravimetría se basa principalmente en conocer la cantidad de una cierta sustancia contenida en una mezcla, a través de una separación física o química seguida de una diferencia de pesadas. En nuestro experimento, esta diferencia de pesadas englobaría la de la muestra de látex, la del peso del recipiente que en este caso será la de una charola de aluminio, y la del contenido final del látex después de una separación de los componentes volátiles, que se evaluarán en cierta proporción de la muestra para obtener el porcentaje de sólidos.

TABLA 4.2

Diseño experimental de las reacciones de polimerización con LSS.

REACCION	TEMPERATURA (°C)	VAc/H ₂ O	#CMC
T-2	70 (+)	0.333 (-)	2.50 (+)
T-3	60 (-)	0.333 (-)	2.50 (+)
T-5	70 (+)	0.5 (+)	2.50 (+)
T-6	70 (+)	0.333 (-)	1.75 (-)
T-7	60 (-)	0.5 (+)	2.50 (+)
T-9	60 (-)	0.333 (-)	1.75 (-)
T-10	70 (+)	0.5 (+)	1.75 (-)
T-11	60 (-)	0.5 (+)	1.75 (-)

TABLA 4.3

Formulación estándar para las reacciones que utilizan LSS (Lauril sulfato de sodio) como emulsificante.

INGREDIENTES	PESO (g)
Solución inicial :	
Lauril sulfato de sodio (LSS)	1.235 ó 0.8645
Sulfato de potasio (K_2SO_4)	0.348
Agua deionizada	150.00
Solución de iniciador :	
Persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$)	1.5187
Agua deionizada	40.00
Pre-emulsión :	
Acetato de vinilo (VAc)	375.00 ó 562.5
Lauril sulfato de sodio (LSS)	6.0775 ó 4.2542
Sulfato de potasio (K_2SO_4)	2.1692
Agua deionizada	935.00

TABLA 4.4

Condiciones experimentales para las reacciones que utilizan Lauril sulfato de sodio (LSS) como emulsificante.

REACCION	TEMPERATURA (°C)	VELOCIDAD DE AGITACION (RPM)	TIEMPO DE ALIMENTACION PRE-EMULSION (min)	TIEMPO DE ALIMENTACION CATALIZADOR (min)	TIEMPO DE REACCION TOTAL (min)
T-2	70	250	180	180	240
T-3	60	250	180	180	240
T-5	70	250	180	180	240
T-6	70	250	180	180	240
T-7	60	250	180	180	240
T-9	60	250	180	180	240
T-10	70	250	180	180	240
T-11	60	250	180	180	240

TABLA 4.5
FORMULACIONES PARA LAS REACCIONES SINTETIZADAS CON LSS.

REACCION	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	K ₂ SO ₄ (g)	VAC (g)	LSS (g)	H ₂ O (g)	CARGA TOTAL (g)	# CMC	VELOCIDAD ALIMENTACION VAC (g/min)	TEMPERATURA (°C)	% SOLIDOS TEORICOS	VAC/H ₂ O
T-2	1.5187	2.5172	375.0	7.3125	1125	1511.34	2.50	2.0833	70	25.5631	0.3333
T-3	1.5187	2.5172	375.0	7.3125	1125	1511.34	2.50	2.0833	60	25.5631	0.3333
T-5	1.5187	2.5172	562.05	7.3125	1125	1698.84	2.50	3.1250	70	33.7787	0.5000
T-6	1.5187	2.5172	375.0	5.1187	1125	1509.15	1.75	2.0833	70	25.4551	0.3333
T-7	1.5187	2.5172	562.5	7.3125	1125	1698.84	2.50	3.1250	60	33.7787	0.5000
T-9	1.5187	2.5172	375.0	5.1187	1125	1509.15	1.75	2.0883	60	25.4551	0.3333
T-10	1.5187	2.5172	562.5	5.1187	1125	1696.65	1.75	3.1250	70	33.6932	0.5000
T-11	1.5187	2.5172	562.5	5.1187	1125	1696.65	1.75	3.1250	60	33.6932	0.5000

TABLA 4.6

Formulación estándar para las reacciones que utilizan PVOH (alcohol polivinílico) como coloide protector a un 25% de sólidos.

INGREDIENTES	PESO (g)
<u>Solución inicial :</u>	
Sulfato de potasio (K_2SO_4)	0.348
Agua deionizada	150.00
<u>Solución de iniciador :</u>	
Persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$)	$K_2S_2O_8/VAc=0.3\%$
Agua deionizada	40.00
<u>Pre-emulsión :</u>	
Acetato de vinilo (VAc)	285.8 - 362
Alcohol polivinílico 852 (PVOH)	19.06 - 95.26
VAc + PVOH	381.06
Sulfato de potasio (K_2SO_4)	2.1692
Agua deionizada	935.00

TABLA 4.7

Formulación estándar para las reacciones que utilizan PVOH (alcohol polivinílico) como coloide protector a un 10% de sólidos.

INGREDIENTES	PESO (g)
<u>Solución inicial :</u>	
Sulfato de potasio (K_2SO_4)	0.348
Agua deionizada	150.00
<u>Solución de iniciador :</u>	
Persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$)	$K_2S_2O_8/VAc=0.3\%$
Agua deionizada	40.00
<u>Pre-emulsión :</u>	
Acetato de vinilo (VAc)	74.128 - 140.843
Alcohol polivinílico 852 (PVOH)	7.413 - 74.128
VAc + PVOH	148.26
Sulfato de potasio (K_2SO_4)	2.1692
Agua deionizada	1169.00

TABLA 4.8

Condiciones experimentales para las reacciones que utilizan Alcohol polivinílico (PVOH) como coloide protector.

REACCION	TEMPERATURA (°C)	VELOCIDAD DE AGITACION (RPM)	TIEMPO DE ALIMENTACION PRE-EMULSION (min)	TIEMPO DE ALIMENTACION CATALIZADOR (min)	TIEMPO DE REACCION TOTAL (min)
R-4	65	250	180	180	240
R-8	65	250	180	180	240
R-16	65	250	180	180	240
R-14	65	250	180	180	240
R-15	65	250	180	180	240
R-17	65	250	180	180	240
R-18	65	250	180	180	240
R-11	65	250	180	180	240

TABLA 4.9
FORMULACIONES PARA LAS REACCIONES SINTETIZADAS CON PVOH.

REACCION	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	K ₂ SO ₄ (g)	VAc (g)	PVOH (g)	H ₂ O (g)	CARGA TOTAL (g)	% SOLIDOS TEORICOS	% COMPOSICION		TEMPERATURA (°C)	VAc/H ₂ O
								VAc	PVOH		
R-4	0.8700	2.5172	285.8	95.260	1125	1509.44	25.4695	75	25	65	0.2540
R-8	0.9512	2.5172	323.9	57.160	1125	1509.52	25.4730	85	15	65	0.2879
R-16	1.1020	2.5172	362.0	19.060	1125	1509.68	25.4809	95	5	65	0.3218
R-15	0.1129	2.5172	37.064	111.192	1359	1509.88	9.9932	25	75	65	0.0273
R-14	0.2259	2.5172	74.128	74.128	1359	1510.00	10.0000	50	50	65	0.0545
R-18	0.3781	2.5172	126.017	22.238	1359	1510.15	10.0089	85	15	65	0.0927
R-17	0.4225	2.5172	140.843	7.413	1359	1510.19	10.0115	95	5	65	0.1036

Como se puede constatar, la técnica de gravimetría es muy importante para determinar el grado de conversión debido a que se puede conocer la cantidad de monómero que no ha reaccionado o la que ha reaccionado como se mencionará más adelante.

Los sólidos de nuestro sistema de reacción englobaría las siguientes sustancias: persulfato de potasio, sulfato de potasio, lauril sulfato de sodio, hidroquinona, alcohol polivinílico y el poliacetato de vinilo producido.

El procedimiento para conocer el porcentaje de sólidos de una muestra de látex por medio de la técnica de gravimetría es la siguiente:

Se colocan algunas charolas de aluminio en una estufa a 135°C durante un intervalo de tiempo mayor a 40 minutos para eliminar la humedad existente en ellas. Se toma una de estas charolas y se pesa en una balanza analítica para anotar este peso como W_0 . Posteriormente, se agrega (aproximadamente) 1g. de la muestra de látex de la reacción y en seguida se vuelve a pesar esta charola para anotar el peso como W_1 . Este procedimiento se debe realizar rápidamente para evitar que las sustancias volátiles se evaporen y existan errores considerables en los resultados. Finalizando el paso anterior, se coloca cuidadosamente la charola en una estufa a 135°C para evaporar todos los líquidos contenidos en la muestra de látex y queden finalmente los sólidos. Para esto, el peso resultante de la charola conteniendo los sólidos (W_2) deberá ser constante para asegurarnos de que todos los volátiles ya han sido evaporados. El tiempo ideal que debe permanecer la charola conteniendo la muestra del látex dentro de la estufa es de 1 hora como mínimo. Ya obtenido un peso constante de la charola (W_2), se calcula el porcentaje de sólidos utilizando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de sólidos} = \frac{[W_0 - W_2]}{[W_0 - W_1]} \times 100$$

en donde:

W_0 = Peso de la charola (g).

W_1 = Peso de la charola conteniendo la muestra de látex (g).

W_2 = Peso de la charola constante conteniendo la muestra de látex después de permanecer en la estufa (g).

Para evitar la existencia de errores experimentales de alta magnitud en la determinación del porcentaje de sólidos, es necesario hacer tres corridas por cada muestra a examinar.

4.6.2 Grado de conversión.

El grado de conversión o el porcentaje de conversión es muy importante para una reacción de polimerización debido a que si se realiza una gráfica del % de conversión vs. tiempo, se logrará obtener la historia de la reacción o la curva cinética de donde es factible recabar mucha información, además de obtener algunos datos cinéticos como podría ser la velocidad de polimerización, el grado de máxima conversión, así como algunos periodos de las fases de polimerización. Dentro de este trabajo de tesis se obtendrá la curva cinética de cada reacción de polimerización mediante el cálculo del grado de conversión.

Como se mencionó anteriormente, el dato del porcentaje de sólidos en este caso es imprescindible para calcular la conversión, ya que por medio de este dato podremos conocer la cantidad de monómero que ha reaccionado en una cierta cantidad de látex, y a través de un balance de materia, lograremos conocer prácticamente la cantidad de monómero que ha reaccionado y por consiguiente, el grado de conversión.

Es importante puntualizar que existen dos tipos de conversión: la conversión total o global y la conversión instantánea. La conversión total nos indica la cantidad de monómero que ha reaccionado en comparación con el monómero total a adicionar, en cambio la conversión instantánea, nos indica la cantidad de monómero que ha reaccionado en comparación al monómero adicionado en ese instante.

Para el % de conversión global e instantáneo en un sistema de reacción en semicontinuo tenemos las siguientes expresiones:

$$\% \text{ DE CONVERSION INSTANTANEA} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{m_{\text{polimero}(t)}}{m_{\text{monomero}(t)}} \times 100 \quad (4-1a) \\ \text{ó} \\ \frac{\% \text{polimero}(t)}{\% \text{monomero}(t)} \times 100 \quad (4-1b) \\ \text{ó} \\ \frac{\chi_{\text{polimero}(t)}}{\chi_{\text{monomero}(t)}} \times 100 \quad (4-1c) \end{array} \right.$$

$$\% \text{ DE CONVERSION GLOBAL} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{m_{\text{polimero}(t)}}{m_{\text{monomero total}}} \times 100 \quad (4-2a) \\ \text{ó} \\ \frac{\% \text{polimero}(t)}{\% \text{monomero total}} \times 100 \quad (4-2b) \\ \text{ó} \\ \frac{\chi_{\text{polimero}(t)}}{\chi_{\text{monomero total}}} \times 100 \quad (4-2c) \end{array} \right.$$

en donde :

$m_{\text{polimero}(t)}$ = Masa del polimero producido al tiempo (t).

$m_{\text{monomero}(t)}$ = Masa del monómero que se alimenta al tiempo (t).

$m_{\text{monomero total}}$ = Masa del monómero total a alimentar.

$\% \text{polimero}(t)$ = Porcentaje de polimero producido al tiempo (t).

$\% \text{monomero}(t)$ = Porcentaje de monómero que se alimenta al tiempo (t).

$\% \text{monomero total}$ = Porcentaje de monómero total a alimentar.

$X_{\text{polimero}(t)}$ = Fracción en peso del polímero producido al tiempo (t).

$X_{\text{monomero}(t)}$ = Fracción en peso del monómero que se alimenta al tiempo (t).

$X_{\text{monomero total}}$ = Fracción en peso del monómero total a alimentar.

$X_s(t)$ = Fracción de sólidos contenidos en el reactor al tiempo (t)

Si acordamos que la fracción de sólidos contenidos en el reactor a un tiempo (t) es $X_s(t)$ podemos conocer la fracción de polímero producido al tiempo (t) por medio de un balance de materia :

$$X_{\text{polimero}}(t) = X_s(t) - f(Y) \quad (4-3)$$

En donde $f(Y)$ es una función que relaciona la suma de todas las fracciones no volátiles y no poliméricas contenidas en el reactor en cierto instante. Siendo más explícitos, esta función se representaría de la siguiente forma :

$$f(Y) = Y(t) + Y_0 \quad (4-4)$$

donde :

$Y(t)$ = Fracción de materia no volátil y no polimérica adicionada al tiempo (t).

Y_0 = Fracción de materia no volátil y no polimérica presente al tiempo (0), es decir la existente en batch al principio de la reacción.

De acuerdo a esta definición :

$$Y(t) = \frac{m_{\text{materia no volátil y no polimérica}(t)}}{m_{\text{total}}} = \sum_{i=1}^{i=n} F_i(t) \quad (4-5)$$

En donde F es la fracción en peso de cada componente i no volátil y no plimérico que se adiciona al tiempo t . Además :

$$Y_0 = \frac{m_{\text{materia no volátil y no polimérica al tiempo } t_0}}{m_{\text{total}}} = \sum_{i=1}^{i=n} F_i(t_0) \quad (4-6)$$

En donde F es la fracción en peso del componente i no volátil y no polimérico que se alimenta al tiempo t_0 .

También será necesario definir otras variable que serán útiles para simplificar algunas ecuaciones mas adelante :

$$y(t) = m_{\text{materia no volátil y no polimérica}}(t) = \sum_{i=1}^{i=n} m_i(t) \quad (4-7)$$

En donde m es la masa del componente i no volátil y no polimérico que se alimenta al tiempo t .

$$y(t_0) = m_{\text{materia no volátil y no polimérica}} \text{ al tiempo } t_0 = \sum_{i=1}^{i=n} m_i(t_0) \quad (4-8)$$

En donde m es la masa del componente i no volátil y no polimérico que se alimenta al tiempo t_0 .

4.6.2.a Grado de conversión para las reacciones que utilizan Lauril sulfato de sodio (LSS) como emulsificante.

De acuerdo a las ecuaciones antes mencionadas y a las sustancias presentes en el sistema de reacción podemos representar las siguientes variables así :

$$y(t) = m_{K_2SO_4}(t) + m_{LSS}(t) + m_{K_2S_2O_8}(t) \quad (4-9a)$$

$$Y(t) = F_{K_2SO_4}(t) + F_{LSS}(t) + F_{K_2S_2O_8}(t) \quad (4-9b)$$

$$y_0 = m_{K_2SO_4}(t_0) + m_{LSS}(t_0) \quad (4-9c)$$

$$Y_0 = F_{K_2SO_4}(t_0) + F_{LSS}(t_0) \quad (4-9d)$$

Sabemos que la masa contenida en el reactor es :

$$m_{\text{Total}} = m_{H_2O}(t_0) + m_{K_2SO_4}(t_0) + m_{LSS}(t_0) + m_{H_2O}(t) + m_{K_2SO_4}(t) \\ + m_{LSS}(t) + m_{K_2S_2O_8}(t) + m_{VAc}(t) \quad (4-10)$$

De acuerdo a la ecuación (4.1), (4.3) y (4.4), el % de conversión instantánea (% C. I.) queda expresada así :

$$\% \text{ C. I.} = \frac{x_s - [Y(t) + Y_0]}{m_{VAc}(t) / m_{\text{total}}} \times 100 \quad (4-11)$$

multiplicando por m_{total} tenemos :

$$\% \text{ C. I.} = \frac{x_s m_{\text{total}} - [y(t) + y_0]}{m_{VAc}(t)} \times 100 \quad (4-12)$$

Mediante esta fórmula podemos calcular de una manera sencilla el grado de conversión. Para nuestro sistema, es posible conocer la masa de cada una de las sustancias alimentadas en cierto tiempo utilizando solamente el flujo másico de cada bomba y la fracción en peso de determinada sustancia contenida en la mezcla. De esta manera :

$$m_{K_2SO_4}(t) = X_{K_2SO_4} Q_{B-1} t \quad (4-13a)$$

$$m_{K_2S_2O_8}(t) = X_{K_2S_2O_8} Q_{B-2} t \quad (4-13b)$$

$$m_{LSS}(t) = X_{LSS} Q_{B-1} t \quad (4-13c)$$

$$m_{VAc}(t) = X_{VAc} Q_{B-1} t \quad (4-13d)$$

$$m_{H_2O}(t) = [X_{H_2O(1)} Q_{B-1} + X_{H_2O(2)} Q_{B-2}] t \quad (4-13e)$$

donde :

$X_{K_2SO_4}$ = Fracción en peso del K_2SO_4 en la pre-emulsión.

$X_{K_2S_2O_8}$ = Fracción en peso del $K_2S_2O_8$ en la solución de iniciador.

X_{LSS} = Fracción en peso del LSS en la pre-emulsión

X_{VAc} = Fracción en peso del VAc en la pre-emulsión.

$X_{H_2O(1)}$ = Fracción en peso del H_2O contenida en la solución del iniciador.

$X_{H_2O(2)}$ = Fracción en peso del H_2O contenida en la pre-emulsión.

Q_{B-1} = Flujo másico de la bomba peristáltica B-1 (g/min).

Q_{B-2} = Flujo másico de la bomba peristáltica B-2 (g/min).

t = Tiempo de reacción (min).

Para visualizar mejor la ecuación (4.12) podemos representarla de la siguiente manera :

$$\% \text{ CONVERSION INSTANTANEA.} = \frac{X \cdot A - B}{C} \times 100 \quad (4-14)$$

en donde :

$$A = m_{total}$$

$$B = y(t) + y_0$$

$$C = m_{VAc}(t)$$

De esta manera podemos obtener expresiones para A , B y C mediante el uso de las ecuaciones (4.13) que nos lleven al cálculo del % C. I :

$$A = m_{H_2O}(t_0) + m_{K_2SO_4}(t_0) + m_{LSS}(t_0) + [(X_{H_2O(1)} + X_{K_2S_2O_8}) Q_{B-1} + (X_{H_2O(2)} + X_{K_2SO_4} + X_{LSS} + X_{VAc}) Q_{B-2}]t \quad (4-15)$$

$$B = m_{K_2SO_4}(t_0) + m_{LSS}(t_0) + [X_{K_2S_2O_8} Q_{B-1} + (X_{K_2SO_4} + X_{LSS}) Q_{B-2}]t \quad (4-16)$$

$$C = X_{VAc} Q_{B-2}t \quad (4-17)$$

Para el caso de la conversión global, se cambia solamente el término de la variable C de acuerdo a la ecuación (4.2) para darnos :

$$\% \text{ CONVERSION GLOBAL} = \frac{X A - B}{C'} \times 100 \quad (4-18)$$

donde :

$$C' = m_{VAc \text{ total}} \quad (4-19)$$

4.6.2.b Grado de conversión para las reacciones que utilizan Alcohol polivinílico (PVOH) como coloide protector.

Análogamente al desarrollo de las ecuaciones para los sistemas que contienen LSS como emulsificante, para las reacciones que contienen PVOH como coloide protector tenemos que :

$$y(t) = m_{K_2SO_4}(t) + m_{PVOH}(t) + m_{K_2S_2O_8}(t) \quad (4-20a)$$

$$Y(t) = F_{K_2SO_4}(t) + F_{PVOH}(t) + F_{K_2S_2O_8}(t) \quad (4-20b)$$

$$y_0 = m_{K_2SO_4}(t_0) \quad (4-20c)$$

$$Y_0 = F_{K_2SO_4}(t_0) \quad (4-20d)$$

La masa contenida en el reactor de polimerización queda de la siguiente manera :

$$m_{Total} = m_{H_2O}(t_0) + m_{H_2O}(t) + m_{VAc}(t) + y(t) + y_0 \quad \text{ó}$$

$$m_{Total} = m_{H_2O}(t_0) + m_{K_2SO_4}(t_0) + m_{H_2O}(t) + m_{K_2SO_4}(t) + m_{PVOH}(t) \quad (4-21)$$

$$+ m_{K_2S_2O_8}(t) + m_{VAc}(t)$$

De acuerdo a las ecuaciones (4.1), (4.3) y (4.4) tenemos :

$$\% \text{ C. I.} = \frac{x_s - [Y(t) + Y_0]}{m_{VAc}(t) / m_{total}} \times 100 \quad \text{ó} \quad (4-22)$$

$$\% \text{ C. I.} = \frac{x_s m_{total} - [y(t) + y_0]}{m_{VAc}(t)} \times 100 \quad (4-23)$$

Por medio de esta fórmula es posible calcular de una manera sencilla el grado de conversión para nuestro sistema. Para establecer la masa de cada una de las sustancias alimentadas en cierto tiempo, es necesario conocer únicamente el flujo másico de cada bomba y la fracción en peso de cada sustancia contenida en la mezcla. De esta manera :

$$m_{K_2SO_4}(t) = x_{K_2SO_4} Q_{B-1} t \quad (4-24a)$$

$$m_{K_2S_2O_8}(t) = x_{K_2S_2O_8} Q_{B-2} t \quad (4-24b)$$

$$m_{PVOH}(t) = x_{PVOH} Q_{B-1} t \quad (4-24c)$$

$$m_{VAc}(t) = x_{VAc} Q_{B-1} t \quad (4-24d)$$

$$m_{H_2O}(t) = [x_{H_2O(1)} Q_{B-1} + x_{H_2O(2)} Q_{B-2}] t \quad (4-24e)$$

donde :

$x_{K_2SO_4}$ = Fracción en peso del K_2SO_4 en la pre-emulsión.

$x_{K_2S_2O_8}$ = Fracción en peso del $K_2S_2O_8$ en la solución de iniciador.

x_{PVOH} = Fracción en peso del PVOH en la pre-emulsión.

x_{VAc} = Fracción en peso del VAc en la pre-emulsión.

$x_{H_2O(1)}$ = Fracción en peso del H_2O contenida en la solución del iniciador.

$x_{H_2O(2)}$ = Fracción en peso del H_2O contenida en la pre-emulsión.

Q_{B-1} = Flujo másico de la bomba peristáltica B-1 (g/min).

Q_{B-2} = Flujo másico de la bomba peristáltica B-2 (g/min).

t = Tiempo de reacción (min).

Utilizando la ecuación (4.14) que se desarrollo para el sistema con LSS y junto con los datos anteriores obtenemos las variables A , B y C para obtener el grado de conversión instantánea como :

$$\% \text{ CONVERSION INSTANTANEA.} = \frac{\alpha \cdot A - B}{C} \times 100 \quad (4-25)$$

en donde :

$$A = m_{total}$$

$$B = y(t) + y_0$$

$$C = m_{VAc(t)} \quad y$$

$$A = m_{H_2O}(t_0) + m_{K_2SO_4}(t_0) + [(X_{K_2S_2O_8} + X_{H_2O(1)}) Q_{B-1} + (X_{K_2SO_4} + X_{PVOH} + X_{VAc} + X_{H_2O(2)}) Q_{B-2}]t \quad (4-26)$$

$$B = m_{K_2SO_4}(t_0) + [X_{K_2S_2O_8} Q_{B-1} + (X_{K_2SO_4} + X_{PVOH}) Q_{B-2}]t \quad (4-27)$$

$$C = X_{VAc} Q_{B-2} \quad (4-28)$$

Para el caso de la conversión global, cambia solamente el término de la variable C de acuerdo a la ecuación (4.2) :

$$\% \text{ CONVERSION GLOBAL} = \frac{\alpha \cdot A - B}{C'} \times 100 \quad (4-29)$$

donde :

$$C^* = m_{VAc \text{ total}} \tag{4-30}$$

4.6.3 Cálculo de la cantidad de VAc que no ha reaccionado.

Si realizamos un balance de materia en el reactor de polimerización, de alguna manera podríamos obtener una expresión que nos relacionara el VAc que ha reaccionado y por consiguiente el VAc que no ha reaccionado. La siguiente expresión nos da una relación del VAc que ha reaccionado :

$$\text{Masa de VAc que ha reaccionado al tiempo (t)} = \text{Masa de PVAc producido al tiempo (t)}$$

ó

$$m_{VAc \text{ reaccionado (t)}} = m_{PVAc \text{ producido(t)}} \tag{4-31}$$

De esta misma manera podemos obtener una expresión para el VAc que no ha reaccionado :

$$\text{Masa de VAc sin reaccionar al tiempo (t)} = \text{Masa de VAc alimentado al tiempo (t)} - \text{Masa de VAc reaccionado al tiempo (t)}$$

ó

$$m_{VAc \text{ sin reaccionar (t)}} = m_{VAc(t)} - m_{VAc \text{ reaccionado (t)}} \tag{4-32}$$

Ahora, si nosotros sabemos que el PVAc producido viene expresado de acuerdo a la ecuación (4.3) y (4.4), entonces :

$$m_{VAc \text{ sin reaccionar (t)}} = m_{VAc(t)} - \alpha_s m_{total} - [y(t) + y_0] \tag{4-33}$$

y si la masa del VAc se expresa mediante la ecuación (4.13d) :

$$m_{VAc(t)} = \alpha_{VAc} Q_{B-1} t$$

Entonces la masa de VAc que no ha reaccionado se puede expresar así :

$$m_{VAc \text{ sin reaccionar (t)}} = \alpha_{VAc} Q_{B-1} t - \alpha_s m_{total} - [y(t) + y_0] \tag{4-34}$$

donde $y(t)$ y y_0 dependen del sistema protector utilizado como se explicó en la sección 4.6.2

4.7 CARACTERIZACIÓN DEL LÁTEX.

4.7.1 Medición del pH.

A cada alícuota extraída a los 20 minutos del transcurso de la reacción de polimerización, se le medirá el pH por medio de un potenciómetro digital de la marca Cole-Parmer® modelo 05669-20. Este equipo contiene un microprocesador para determinar con exactitud el pH y eliminar virtualmente el error humano. Además este equipo tiene la capacidad de almacenar en la memoria los valores estándares de los buffers. El potenciómetro contiene un electrodo de referencia de calomel (Ag/AgCl) fabricado con una resina epóxica y un compensador de temperatura construido también con el mismo material. El procedimiento para determinar el pH de la muestra es el siguiente:

1. Limpiar perfectamente el electrodo de Ag/AgCl y el compensador de temperatura con agua deionizada.
2. Retirar el exceso de agua cuidadosamente con un paño seco.
3. Calibrar el potenciómetro con las soluciones buffer de Ftalato ácido de potasio como se indica a continuación:
 - Introducir el electrodo de Ag/AgCl en la solución de Fosfato de sodio y de potasio regulada a $\text{pH } 7.00 \pm 0.01$ y oprimir el botón STAND. Esperar a que el potenciómetro realice la lectura.
 - Retirar el electrodo de la solución buffer y limpiarlo con abundante agua deionizada; retirar el exceso de agua con un paño seco y limpio.
 - Introducir el electrodo de Ag/AgCl en la solución buffer de ftalato ácido de potasio regulada a $\text{pH } 4.01 \pm 0.01$ y oprimir el botón SLOPE. Esperar a que el potenciómetro realice la lectura. Repetir el paso b.

4. Introducir el electrodo Ag/AgCl y el medidor de temperatura dentro de la muestra a analizar (aproximadamente 5ml.), procurando que el bulbo del electrodo y del medidor de temperatura queden sumergidos en el fluido. Oprimir el botón MEASURE y esperar a que el potenciómetro realice el proceso de cálculo.
5. Anotar el valor del pH y de la temperatura proporcionado por el potenciómetro. Retirar electrodo y el medidor de temperatura de la sustancia analizada y limpiarlo con abundante agua hasta que no queden vestigios de látex. Eliminar el exceso de agua con un paño limpio y seco.
6. Si se desea repetir el análisis o analizar otra muestra, repetir el paso 4. En caso de apagar el potenciómetro y aún existe la necesidad de realizar otros análisis de pH se tendrá que comenzar desde el paso 1.

4.7.2 Procedimiento de análisis para la detrmínación del Tamaño de partícula por medio de dispersión de luz.

Como se mencionó en el capítulo de antecedentes, la determinación de los tamaños de partícula se realizó a través de un equipo COULTER modelo N4 y el procedimiento para determinar el diámetro de la partícula de látex es el siguiente :

1. Seleccionar el programa de determinación de diámetro promedio de partícula.
2. Dejar que el equipo se estabilice por un intervalo de 5 minutos.
3. Checar que el analizador de partículas funcione correctamente utilizando estándares de poliestireno cuyos diámetros son de 40 y 170 nanómetros (monodispersa).
4. La muestra a analizar debe estar a temperatura ambiente y completamente homogénea.
5. Agregar a la celda una o dos gotas de látex y diluir con agua deionizada. Tener cuidado de que la celda se encuentre seca antes de introducir las sustancias.
6. Eliminar las burbujas de aire del interior de la celda.
7. Colocar la celda en el interior del analizador, cerrar el compartimiento y esperar a que se estabilice la temperatura de la muestra por un espacio de 5 minutos.

8. Medir la concentración de partículas en la celda, la cual debe estar entre 5×10^4 y 1×10^6 .
9. Por medio del teclado, iniciar la determinación del diámetro promedio de partículas.
10. Tomar los datos necesarios que aparecen en la pantalla del analizador de partículas.

CAPITULO
V

RESULTADOS
Y
ANALISIS

V RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 RESULTADOS DE LAS REACCIONES SINTETIZADAS CON LAURIL SULFATO DE SODIO (LSS) COMO EMULSIFICANTE.

De acuerdo a las Tablas de condiciones experimentales 4.2, 4.3 y 4.4, presentadas en el capítulo anterior, se obtuvieron los siguientes resultados para cada experimento como se muestran en las tablas 5.1 hasta la 5.8 indicando cada una las variables calculadas y medidas durante el transcurso de la reacción.

Los resultados y análisis se clasificarán como sigue :

- Efectos ocasionados por la Temperatura.
- Efectos ocasionados por la Concentración del emulsificante.
- Efectos ocasionados por la Fase orgánica.

TABLA 5.1

REACCIÓN T-2						
TIEMPO (MIN)	% SÓLIDOS	% CONVERSIÓN GLOBAL	% CONVERSIÓN INSTANTÁNEA	FRACC. VAc ALIM. SIN REACCIONAR	pH	DIÁM. PART. SIN CORREGIR (NM)
0	—	00.0000	00.0000	0.0000	7.38	10
20	00.1498	00.5252	05.3320	0.0936	2.50	12
40	00.9382	09.8514	48.1580	0.1067	2.56	45
60	14.6861	22.7922	66.8511	0.1153	2.66	62
80	18.1096	36.4758	77.6510	0.1105	2.61	78
100	19.7631	46.2542	82.5000	0.1049	2.55	92
120	21.1782	57.0166	86.5000	0.0970	2.56	100
140	22.0434	69.3397	89.0000	0.1032	2.46	116
160	22.9669	83.8713	90.0000	0.1012	2.50	130
180	23.4047	91.2102	91.2102	0.0962	2.42	140
200	23.8670	93.0699	93.0700	0.0781	2.30	142
220	23.9763	93.5096	93.5097	0.0755	2.35	142
240	24.2755	94.7136	94.7136	0.0620	2.18	143
T = 70°C		# [CMC] = 2.50		25% SÓLIDOS		
250 RPM		VAc/H ₂ O = 0.333		Q _{VAc} = 2.0833 g/min.		

TABLA 5.2

REACCIÓN T-3						
TIEMPO (MIN)	% SÓLIDOS	% CONVERSIÓN GLOBAL	% CONVERSIÓN INSTANTÁNEA	FRACC. VAc ALIM. SIN REACCIONAR	pH	DIAM. PART. SIN CORREGIR (NM)
0	—	00.0000	00.0000	0.0000	7.12	8
20	00.9267	00.1064	00.9365	0.1129	2.84	15
40	01.3209	00.6375	02.9925	0.2139	2.67	52
60	05.3777	07.5108	22.2272	0.2138	2.64	63
80	08.9166	15.8408	37.3353	0.2672	2.62	74
100	11.6966	25.4682	48.0210	0.2779	2.53	86
120	14.0119	36.3794	56.3569	0.2856	2.48	98
140	16.5407	49.6510	65.6642	0.2650	2.46	117
160	19.3658	65.9983	76.1444	0.2124	2.78	141
180	22.4688	87.4407	87.4403	0.1306	2.54	142
200	23.0067	89.6044	89.6041	0.1126	2.54	142
220	23.4436	91.3624	91.3624	0.0897	2.64	143
240	23.3351	92.2531	92.2527	0.0881	2.73	144
T = 60°C 250 RPM		# [CMC] = 2.50 VAc/H ₂ O = 0.333		25% SÓLIDOS Q _{VAc} = 2.0833 g/min.		

TABLA 5.3

REACCIÓN T-5						
TIEMPO (MIN)	% SÓLIDOS	% CONVERSIÓN GLOBAL	% CONVERSIÓN INSTANTÁNEA	FRACC. VAc ALIM. SIN REACCIONAR	pH	DIAM. PART. SIN CORREGIR (NM)
0	—	00.0000	00.0000	0.0000	7.24	10
20	02.0247	00.7218	06.7092	0.1004	2.76	22
40	05.7097	04.3297	20.0000	0.1631	2.69	72
60	10.2436	11.1385	34.2309	0.2147	2.65	82
80	14.6175	20.4839	47.0203	0.2322	2.67	100
100	18.5762	31.4912	58.2575	0.2291	2.69	124
120	21.2371	42.5000	65.1725	0.2582	2.57	143
140	24.5023	57.0036	74.0000	0.2411	2.70	175
160	27.4659	72.5227	81.9893	0.1658	2.75	208
180	31.2968	92.6255	92.6255	0.0839	2.75	234
200	31.3602	92.8172	92.8172	0.0838	2.69	236
220	32.1194	95.1119	95.1119	0.0597	2.65	237
240	32.2609	95.5398	95.5398	0.0481	2.56	239
T = 70°C 250 RPM		# [CMC] = 2.50 VAc/H ₂ O = 0.50		33% SÓLIDOS Q _{VAc} = 3.1250 g/min.		

TABLA 5.4

REACCIÓN T-6						
TIEMPO (MIN)	% SÓLIDOS	% CONVERSIÓN GLOBAL	% CONVERSIÓN INSTANTÁNEA	FRACC. V _{Ac} ALIM. SIN REACCIONAR	pH	DIAM. PART. SIN CORREGIR (NM)
0	—	00.0000	00.0000	0.0000	7.51	11
20	00.8247	00.3435	02.9004	0.1153	2.89	28
40	01.8480	01.6759	07.4587	0.2086	2.62	34
60	02.8651	03.7980	11.4234	0.2955	2.79	42
80	03.0325	05.0198	11.4016	0.3915	2.92	51
100	04.3233	09.2533	16.4287	0.4726	2.94	58
120	08.7168	23.3905	34.3906	0.4488	2.79	84
140	14.6475	46.3515	58.0439	0.3393	2.73	113
160	20.3810	73.0128	80.4223	0.1851	2.82	152
180	24.1760	94.8792	94.8792	0.0660	2.86	169
200	24.4422	95.9485	94.9485	0.0564	2.88	176
220	24.5324	96.3705	96.3705	0.0497	2.75	177
240	24.6019	96.5897	96.5897	0.0494	2.54	177
T = 70°C		# [CMC] = 1.75		25% SÓLIDOS		
250 RPM		V _{Ac} /H ₂ O = 0.333		Q _{VAc} = 2.0833 g/min.		

TABLA 5.5

REACCIÓN T-7						
TIEMPO (MIN)	% SÓLIDOS	% CONVERSIÓN GLOBAL	% CONVERSIÓN INSTANTÁNEA	FRACC. V _{Ac} ALIM. SIN REACCIONAR	pH	DIAM. PART. SIN CORREGIR (NM)
0	—	00.0000	00.0000	0.0000	7.05	8
20	00.8940	00.0843	00.7651	0.1097	2.80	25
40	00.9567	00.2204	0.9936	0.2197	2.55	31
60	02.2401	01.8481	05.5318	0.3151	2.74	40
80	03.6251	04.3641	09.9272	0.3969	2.61	68
100	09.1105	15.0874	27.3731	0.4024	2.61	88
120	16.5682	33.4248	50.2329	0.3373	2.62	134
140	23.0605	53.9573	69.4466	0.2479	2.57	188
160	28.2732	74.9042	84.4281	0.1469	2.65	236
180	32.1388	95.1462	95.1462	0.0531	2.63	257
200	32.1378	95.1673	95.1673	0.0499	2.64	257
220	32.3722	95.8758	95.8758	0.0419	2.63	258
240	32.9610	97.6555	97.6555	0.0240	2.61	260
T = 60°C		# [CMC] = 2.50		33% SÓLIDOS		
250 RPM		V _{Ac} /H ₂ O = 0.50		Q _{VAc} = 3.1250 g/min.		

TABLA 5.6

REACCIÓN T-9						
TIEMPO (MIN)	% SÓLIDOS	% CONVERSIÓN GLOBAL	% CONVERSIÓN INSTANTÁNEA	FRACC. V _{ac} ALIM. SIN REACCIONAR	pH	DIAM. PART. SIN CORREGIR (NM)
0	—	00.0000	00.0000	0.0000	7.01	12
20	00.7000	00.0568	00.5052	0.1119	2.94	18
40	00.7562	00.1883	00.8669	0.2155	2.79	20
60	00.7984	00.3109	00.9218	0.3343	2.83	23
80	00.8950	00.5834	01.3196	0.4365	2.70	25
100	02.8081	05.3468	09.5890	0.5043	2.69	58
120	04.1441	09.9916	14.9803	0.5674	2.72	67
140	10.3658	31.3978	40.4415	0.4633	2.56	103
160	17.4829	61.5120	68.7373	0.2834	2.53	149
180	22.5278	88.2296	88.2545	0.1264	2.64	183
200	22.8573	89.7914	89.8167	0.1171	2.62	186
220	22.8378	89.9485	89.9738	0.1104	2.52	188
240	22.8030	90.0434	90.0687	0.1077	2.58	188
T = 60°C		# [CMC] = 1.75			25% SÓLIDOS	
250 RPM		V _{ac} /H ₂ O = 0.333			Q _{Vac} = 2.0833 g/min.	

TABLA 5.7

REACCIÓN T-10						
TIEMPO (MIN)	% SÓLIDOS	% CONVERSIÓN GLOBAL	% CONVERSIÓN INSTANTÁNEA	FRACC. V _{ac} ALIM. SIN REACCIONAR	pH	DIAM. PART. SIN CORREGIR (NM)
0	—	00.0000	00.0000	0.0000	7.17	13
20	00.7218	00.0589	00.5212	0.1125	2.83	28
40	01.3392	00.6459	02.9075	0.2158	2.84	54
60	02.7191	02.5106	07.5487	0.3076	2.99	71
80	04.8609	06.3767	14.3082	0.3822	2.79	82
100	10.5111	17.7614	32.0936	0.3762	2.90	108
120	15.7948	31.9491	47.9354	0.3486	2.82	144
140	22.1369	51.8184	66.6970	0.2631	2.80	198
160	27.8257	73.9641	83.1057	0.1588	2.60	259
180	31.5576	93.4472	93.4472	0.0751	2.51	284
200	32.6900	97.1229	97.1229	0.0450	2.50	286
220	35.6035	97.0989	97.0989	0.0415	2.34	288
240	32.6330	97.4262	97.4262	0.0370	2.30	288
T = 70°C		# [CMC] = 1.75			33% SÓLIDOS	
250 RPM		V _{ac} /H ₂ O = 0.50			Q _{Vac} = 3.1250 g/min.	

TABLA 5.8

REACCIÓN T-11						
TIEMPO (MIN)	% SÓLIDOS	% CONVERSIÓN GLOBAL	% CONVERSIÓN INSTANTÁNEA	FRACC. VAc ALIM. SIN REACCIONAR	pH	DIÁM. PART. SIN CORREGIR (NM)
0	-----	00.0000	00.0000	0.0000	7.36	12
20	00.6000	00.0061	00.0551	0.1117	2.87	18
40	00.6842	00.1070	00.4789	0.2226	2.83	31
60	00.8051	00.2979	00.9030	0.3273	2.94	35
80	01.0705	00.7854	01.7677	0.4369	2.79	52
100	02.6788	03.8469	06.9179	0.5182	2.90	81
120	12.2204	24.5905	36.8213	0.4227	2.66	164
140	20.0000	46.8816	60.2396	0.3122	2.65	230
160	27.7386	73.8723	83.0025	0.1578	2.68	282
180	32.8922	97.6573	97.6573	0.0329	2.90	289
200	33.5204	99.5529	99.5529	0.0217	2.80	293
220	33.4963	99.4803	99.4803	0.0190	2.68	294
240	33.5022	99.4981	99.4981	0.0160	2.74	296
T = 60°C		# [CMC] = 1.75		33% SÓLIDOS		
250 RPM		VAc/H ₂ O = 0.50		Q _{VAc} = 3.1250 g/min.		

5.1.1 Efecto de la temperatura.

Las cinética de polimerización en semibatch es afectada por la temperatura del medio principalmente para el caso de las reacciones que contienen 2.5 CMC (CMC del LSS es 2.6g/l (1)), como se puede observar en las figuras 5.1.a y 5.1.b donde el proceso es controlado por la velocidad de polimerización, por tal motivo las curvas sintetizadas a 70°C se encuentran arriba de las de 60°C por una diferencia de aproximadamente en un 35% de conversión instantánea para el caso de las reacciones T-2 y T-3 y del 31% de conversión aproximadamente para las reacciones T-5 y T-7. Respecto a las reacciones que contienen 1.75 CMC y que se muestran en las gráficas 5.1.c y 5.1.d el efecto de la temperatura en las curvas cinéticas no es tan pronunciado en comparación a las de 2.5 CMC, debido a que la velocidad que controla el proceso en este caso es la velocidad de adición del monómero, observándose de esta manera una diferencia del 17% de conversión instantánea para las reacciones T-6 y T-9, y una diferencia del 6% para las reacciones T-10 y T-11, ambas a 120 minutos de reacción.

En el caso de las reacciones sintetizadas con 2.5 CMC que son afectadas por la temperatura como se mencionó anteriormente, la explicación se deriva a través de la ecuación de velocidad de polimerización en un sistema en emulsión que se expresa de la siguiente manera :

$$R_p = \frac{k_p C_p N_p \bar{n}}{M_o N_a}$$

en donde :

k_p = constante de velocidad de polimerización

C_p = concentración de monómero en las partículas

N_p = número de partículas

\bar{n} = número de radicales dentro de la partícula

M_o = cantidad de monómero

N_a = número de Avogadro

Retomando la ecuación anterior y basándonos en los principios básicos de cinética química la constante de velocidad es afectada por la temperatura como lo menciona la ecuación de Arrhenius ($k_p = A e^{-E/RT}$) de esta manera si se incrementa la temperatura, el valor de k_p será mayor provocándose un incremento en la velocidad de polimerización. El número de partículas también afecta la velocidad de polimerización si es que se consideran las otras variables constantes; si se incrementa el diámetro de la partícula de látex generalmente disminuye el número de partículas, reflejándose en una disminución de la velocidad de polimerización, pero inversamente si el diámetro de las partícula disminuye, se incrementa el número de partículas observándose un incremento en la velocidad de polimerización, además de que existe una mayor área de transferencia de radicales tanto de desorción como de adsorción en la partícula. Si observamos las gráficas 5.3.a hasta la 5.3.d se distingue que el diámetro de partícula es mayor para las reacciones sintetizadas a 60°C aunque la diferencia no es muy grande (20-30 nm aproximadamente), de esta manera las reacciones a 70°C tienen mayor número de partículas y por lo tanto existe un incremento en la velocidad de polimerización, pero éste fenómeno es

válido solamente para aquellas reacciones que son controladas por la velocidad de polimerización.

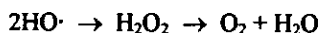
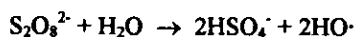
De esta manera en las reacciones sintetizadas con 2.5 CMC, la velocidad de polimerización (R_p) es menor a la velocidad de adición (R_a) del monómero al reactor, es decir $R_p < R_a$, por lo tanto R_p controla el proceso de reacción. En cambio para las reacciones sintetizadas con 1.75 CMC, la velocidad de adición (R_a) del monómero es menor que la velocidad de polimerización (R_p) es decir $R_a < R_p$, por lo tanto R_a controla el proceso de reacción y los efectos de temperatura son mínimos, aunque un incremento en el número de partículas aumentaría la velocidad de reacción de la forma en que se incrementaría el número de sitios activos.

También se observa un retraso en el periodo de nucleación cuando se disminuye la cantidad de emulsificante en el medio probablemente por el efecto del área de transferencia existente en las partículas, es decir a medida que se aumenta la cantidad del surfactante se observa una disminución en el tamaño de la partícula (ver figuras 5.3.a y 5.3.c por un lado y 5.3.b y 5.3.d por otro) provocando un incremento en el número y en el área de transferencia de éstas partículas que se englobaría a un aumento en la velocidad de reacción.

Ahora si observamos las gráficas de la fracción de VAc sin reaccionar en las figuras 5.2.a a 5.2.d, encontraremos que en las reacciones que se llevaron a cabo a 60°C existe mayor cantidad de VAc sin reaccionar en el medio en comparación a las sintetizadas a 70°C, además estas curvas muestran un máximo que para el caso de las reacciones que contienen 1.75 CMC éste punto es mayor debido a que reacciona menos monómero como se explicó anteriormente, por tal motivo se induce que el periodo de nucleación es mas largo demostrándose que la reacción toma más tiempo para poder terminar este periodo de nucleación reflejándose en una acumulación de VAc en el medio de reacción.

En las gráficas de pH que están representadas en las figuras 5.4.a a 5.4.d no se observan variaciones considerables entre las reacciones conforme se varía la temperatura, solamente cae inmediatamente después de que se comienzan a adicionar los ingredientes de la pre-emulsión y después se mantiene constante durante el transcurso de la reacción. Es importante observar que la producción de los radicales libres es constante durante la reacción debido a que no hay

fluctuaciones en el pH ya que la descomposición del iniciador persulfato de potasio es función tanto del pH como de la temperatura. La disminución del pH es un fenómeno que se presenta por la descomposición del persulfato de potasio en medio acuoso de acuerdo a la siguiente ecuación (5) :



5.1.2 Efecto del Lauril sulfato de sodio (LSS).

Respecto a los efectos ocasionados por la concentración del LSS en las formulaciones, se puede determinar que la acumulación de VAc en el medio de reacción es un fenómeno provocado fuertemente por la concentración de LSS presente en el medio en comparación al efecto térmico mencionado en la sección pasada.

En las gráficas 5.5.a a 5.5.d se pueden observar las curvas que representan los grados de conversión con respecto al tiempo a diferentes concentraciones del LSS. Las reacciones que contienen 2.5 CMC se encuentran por arriba de las curvas de conversión de 1.75 CMC, en este caso el periodo de nucleación es más corto para las reacciones que contienen 2.5 CMC indicando una formación de partículas más rápidamente porque hay más cantidad de emulsificante, además la velocidad de reacción es más rápida debido a que se tiene mayor número de partículas porque el diámetro de la partícula de látex es menor conforme se incrementa la CMC como se puede apreciar en las gráficas 5.7.a a 5.7.d, por lo tanto existe mayor número de partículas en donde se puede llevar a cabo la reacción de polimerización, además de que hay un incremento en el área de transferencia de los radicales. En cambio para el caso de las reacciones sintetizadas con 1.75 CMC, el caso difiere porque el diámetro de la partícula es mayor y existen menos partículas en el medio provocando un proceso de reacción más lento sobre todo en el periodo de nucleación en donde se puede percatar un fenómeno de acumulación de monómero para el caso de una reacción vía semibatch como se puede observar en las gráficas 5.6.a a la 5.6.d. Se puede notar claramente en las gráficas 5.5.a a 5.5.d que en el

caso de las reacciones que contienen 1.75 CMC, al terminar el periodo de nucleación la velocidad de polimerización supera a la velocidad de polimerización de aquellas reacciones que contienen 2.5 CMC. Este fenómeno se presenta debido a que en las reacciones que contienen 1.75 CMC existe mayor cantidad de VAc acumulado durante el periodo de nucleación, entonces al formarse las partículas, es creible que se incremente la velocidad de polimerización porque existe mayor número de partículas en el medio (intervalo II), pero en este caso como tenemos una gran acumulación de monómero, la velocidad de polimerización se incrementa mucho más porque reacciona monómero que se ha acumulado en comparación a las reacciones sintetizadas con 2.5 CMC que contienen una cantidad mucho más baja de VAc acumulado.

Es importante observar que en las gráficas 5.6.c y 5.6.d que contienen una relación de VAc/H_2O de 0.5 el efecto de acumulación de VAc durante la reacción provocado por el periodo de nucleación no es tan pronunciado en comparación a las que contienen una relación de VAc/H_2O de 0.333 a diferentes valores de CMC (gráficas 5.6.a y 5.6.b) debido según a que las gráficas 5.5.c y 5.5.d no muestran discrepancias grandes en las curvas cinéticas con respecto al intervalo II y el periodo de nucleación en comparación a las gráficas 5.5.a y 5.5.b. Tal comportamiento se puede presentar probablemente porque al existir una cantidad mayor de la relación monómero/surfactante para las reacciones que contienen una relación de VAc/H_2O de 0.5, la polimerización toma lugar principalmente en el medio acuoso y por eso mismo una variación en la concentración del emulsificante no afecta la curva de conversión y el surfactante sirve únicamente como estabilizador de la cadena polimérica, entonces se puede decir que a concentraciones bajas de surfactante (1.75 CMC), predomina el efecto de nucleación homogénea, en cambio para concentraciones de 2.5 CMC, predomina el fenómeno de nucleación micelar.

En pocas palabras para las gráficas que representan la Fracción de VAc sin reaccionar en las figuras 5.6.a a 5.6.d como se mencionó anteriormente, se muestra claramente que existe más monómero sin reaccionar en las reacciones que contienen menor cantidad de LSS (1.75 CMC), pero este efecto es menos pronunciado para aquellas reacciones que contienen una relación de VAc/H_2O de 0.5 como se muestran en las figuras 5.6.c y 5.6.d, esto quiere decir que a medida que se aumenta la Fase orgánica del sistema, el emulsificante juega un papel

menos importante en la reacción y la relación monómero/emulsificante es un punto importante en la reacción de polimerización del VAc.

Respecto al diámetro de partícula, las gráficas 5.7.a a 5.7.d muestran la historia de crecimiento de las partículas donde en todos los casos se observa que al aumentar la conversión del monómero la partícula crece, pero cabe destacar que los diámetros de las partículas de las reacciones de polimerización que contienen 1.75 CMC son mayores que las que contienen 2.5 CMC. Este comportamiento es claro porque una reacción conteniendo mayor cantidad de emulsificante, su número de partículas es más grande provocando que la repartición del monómero a reaccionar en cada partícula sea menor. Por otro lado se puede observar en las gráficas que la pendiente de crecimiento de las partículas que contienen 1.75 CMC es mayor en comparación a las que contienen 2.5 CMC, en otras palabras, la velocidad de crecimiento de las partículas de látex es mayor mientras exista menos cantidad de emulsificante dentro del intervalo de 1.75 CMC a 2.5 CMC.

El pH de las reacciones no tiene un efecto considerable en los cambios de la concentración del emulsificante en el sistema (gráficas 5.8.a a 5.8.d), pero se observa un decaimiento inicial en el pH desde las etapas iniciales de la reacción, igualmente provocado por la descomposición del persulfato de potasio.

5.1.3 Efecto de la fase orgánica.

Dentro de la sección concerniente a los efectos ocasionados por la fase orgánica, si observamos las gráficas del porcentaje de conversión para el caso de las reacciones sintetizadas con 2.5 CMC (figuras 5.9.a y 5.9.b), las curvas cinéticas que contienen una relación de VAc/H₂O de 0.333 se encuentran por arriba de las curvas cinéticas que tienen una relación de VAc/H₂O de 0.5. Este fenómeno se presenta debido a que las reacciones sintetizadas con una relación de VAc/H₂O de 0.333 tienen una porción mayor de K₂S₂O₈/VAc (iniciador/monómero) en comparación a las reacciones sintetizadas con una relación de VAc/H₂O de 0.5 que tienen una porción menor de K₂S₂O₈/VAc (iniciador/monómero); esto provoca la presencia de una mayor cantidad de radicales libres de iniciador por cada molécula de monómero existente en el medio para reaccionar, por lo tanto las reacciones que contienen

una menor cantidad de Fase orgánica (monómero), una concentración de emulsificante de 2.5 CMC y una concentración de iniciador semejante reaccionan más rápidamente. A partir de éstas gráficas se puede observar claramente que los periodos de nucleación para estos experimentos terminan alrededor del 5% de conversión.

Para el caso de los sistemas con 1.75 CMC, los periodos de nucleación son más largos y se encuentran alrededor del 10% de conversión final. Estos periodos se alcanzan entre 80 - 100 minutos a 70° C y entre 100 - 120 minutos a 60° C, en cambio los sistemas con 2.5 CMC se encuentran con un periodo de nucleación final alrededor del 5% de conversión como se mencionó anteriormente y se alcanzan en tiempos más cortos, por ejemplo entre 20 - 40 minutos a 70° C y entre 40 - 80 minutos a 60° C.

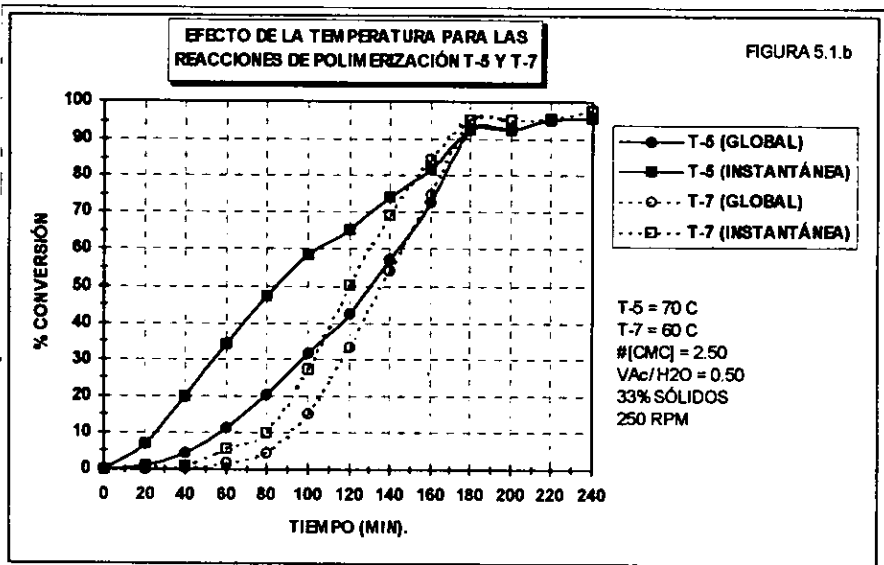
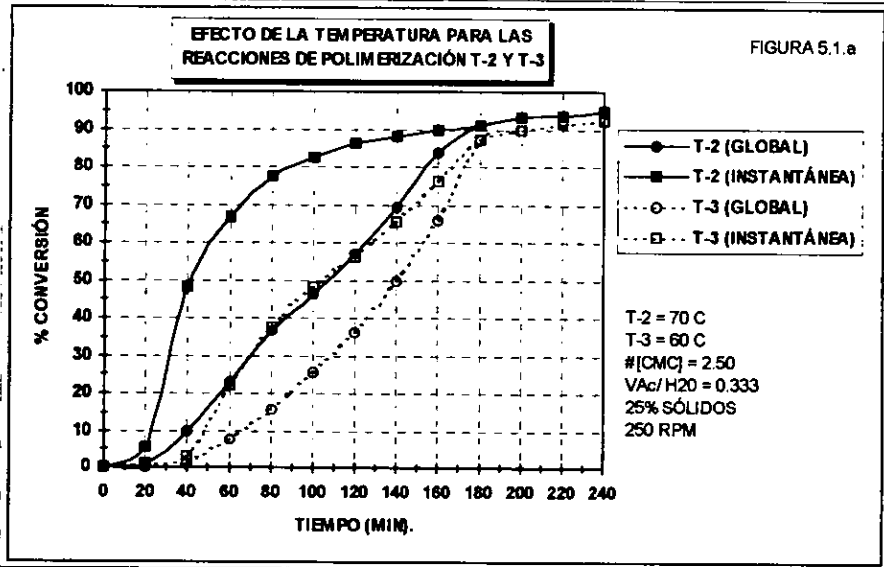
Es importante distinguir la presencia de un comportamiento inverso para el caso de las reacciones que contienen 1.75 CMC, que se muestran en las figuras 5.9.c y 5.9.d. Las reacciones sintetizadas con una relación de VAc/H₂O de 0.5 se encuentran levemente por arriba de las curvas cinéticas sintetizadas con una relación de VAc/H₂O de 0.333, aunque la diferencia no es relativamente muy pronunciada. En este punto es claro notar que el efecto del periodo de nucleación es crucial para tal fenómeno como se explicó en la sección anterior debido a la acumulación del VAc en el medio de reacción, pero en este caso, al terminar el periodo de nucleación se observa que la velocidad de adición del VAc (*R_a*) controla el proceso, por lo tanto no se logra observar una gran diferencia relativa entre las curvas cinéticas que contienen una relación de VAc/H₂O de 0.333 y de 0.5 con una concentración de surfactante de 1.75 CMC.

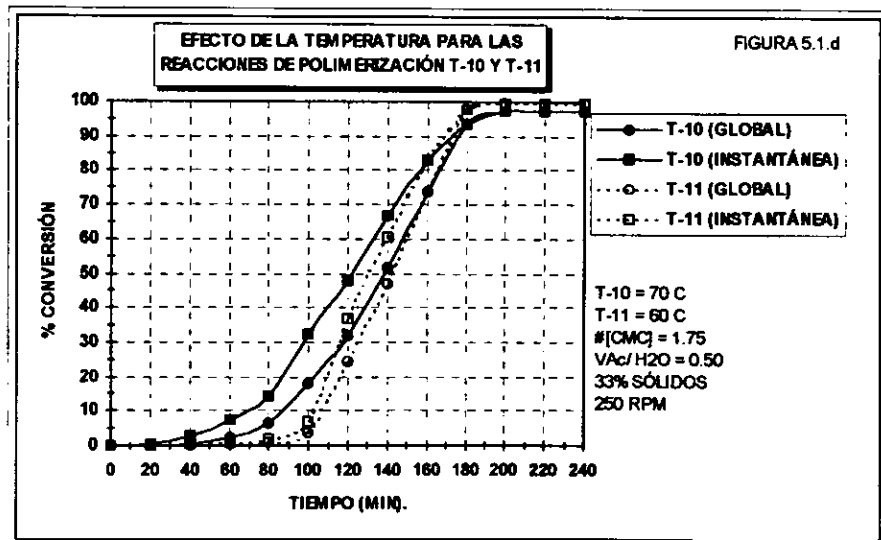
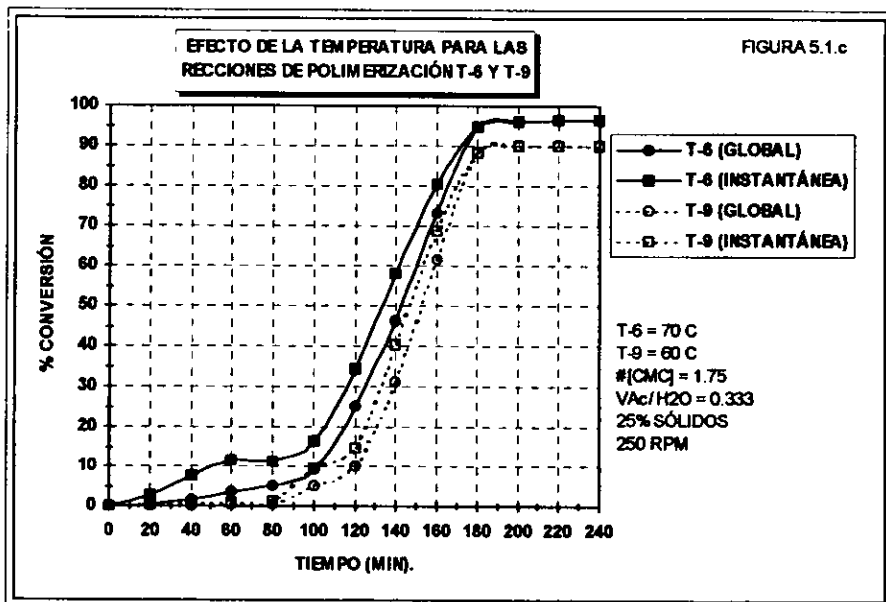
De acuerdo a las curvas de las gráficas de Fracción de VAc sin reaccionar presentadas en las figuras 5.10.a a 5.10.d, se puede observar claramente que en las reacciones que contienen 2.5 CMC, existe mayor cantidad de monómero VAc sin reaccionar para aquellas formulaciones que incluyen una relación de VAc/H₂O de 0.5 como se mencionó anteriormente. Para el caso de las reacciones que contemplan 1.75 CMC se observa lo contrario: existe más VAc sin reaccionar para las reacciones formuladas con una relación de VAc/H₂O de 0.333, donde la diferencia no es muy marcada pero si se logra observar la tendencia.

Ahora, si observamos las gráficas que representan los tamaños de partículas en las figuras 5.11.a a 5.11.d, es fácil deducir que las reacciones que contienen mayor cantidad de monómero (fase orgánica), que contienen menor cantidad de emulsificante y menor temperatura, tienen un diámetro de partícula mayor, debido a que se reparte más cantidad de monómero-polímero en la partícula existente en el medio, ya a que el tamaño de partícula es afectado por la cantidad de emulsificante y la temperatura como se explicó en las secciones anteriores. De esta manera, la reacción que contiene un crecimiento del diámetro de partícula menor sería la reacción T-2, con una relación de VAc/H₂O de 0.333, 2.5 CMC y 70° C, en cambio, la reacción que tiene un crecimiento del tamaño de partícula mayor es la reacción T-11 con una relación de VAc/H₂O de 0.5, 1.75 CMC y 60° C.

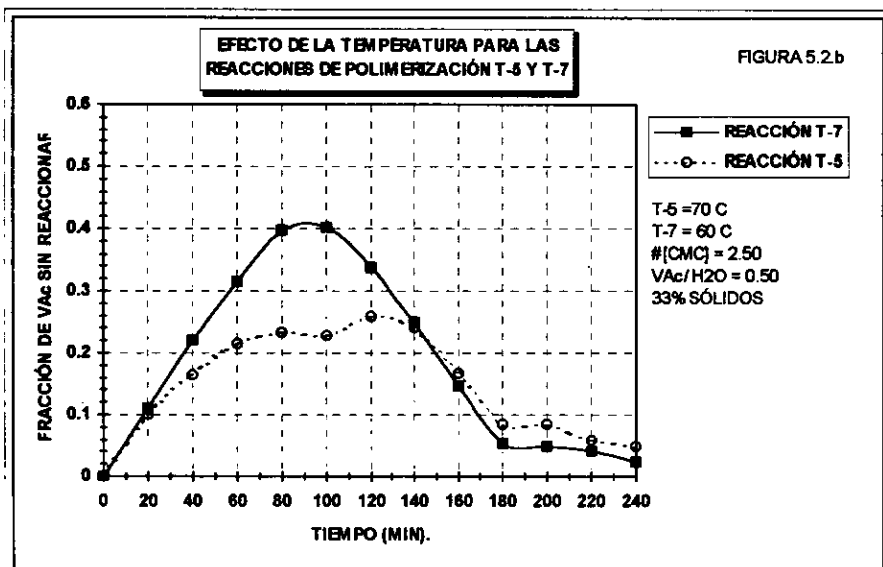
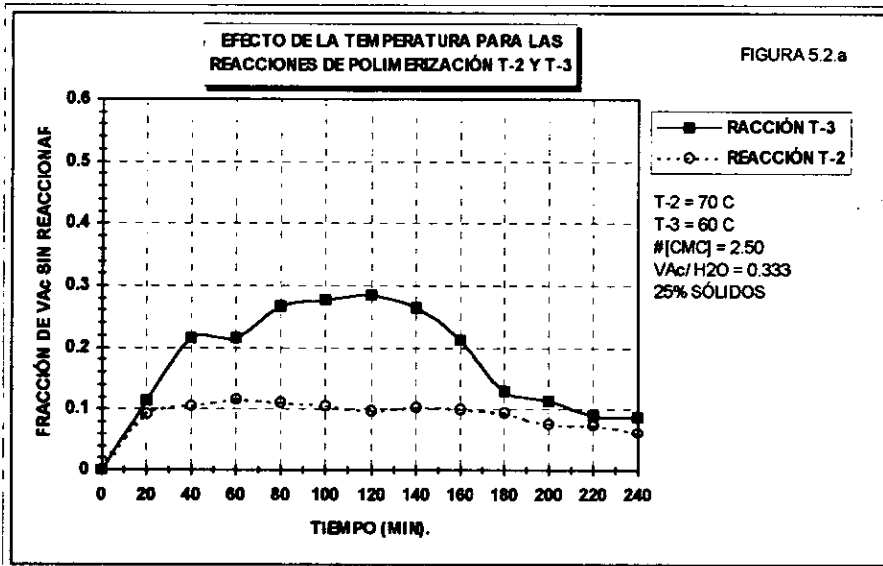
Por otro lado, las curvas de pH (gráficas 5.12.a a 5.12.d) no se ven afectadas por los cambios en la formulación de la fase orgánica del sistema, simplemente se observa una disminución del pH en una etapa temprana de la reacción de polimerización como en los otros casos mencionados anteriormente.

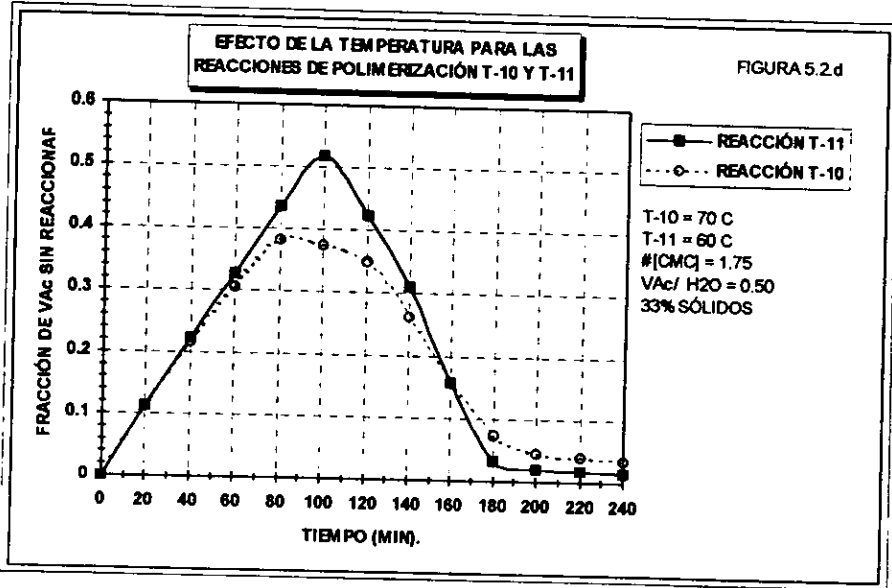
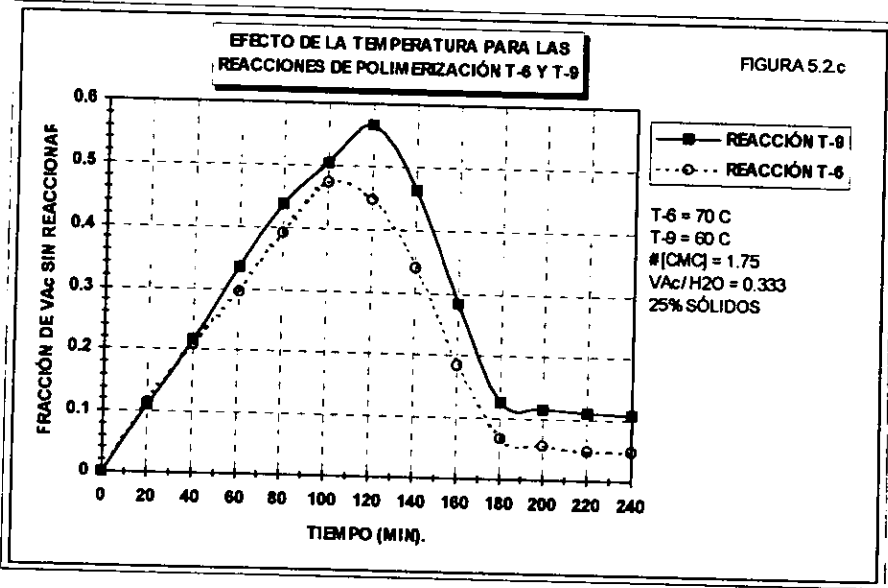
Efecto de la Temperatura sobre el grado de conversión.



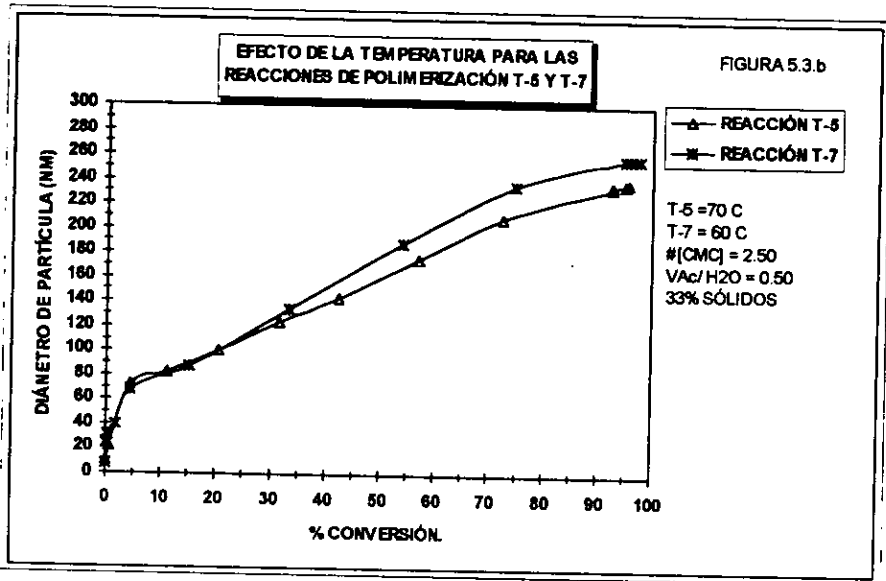
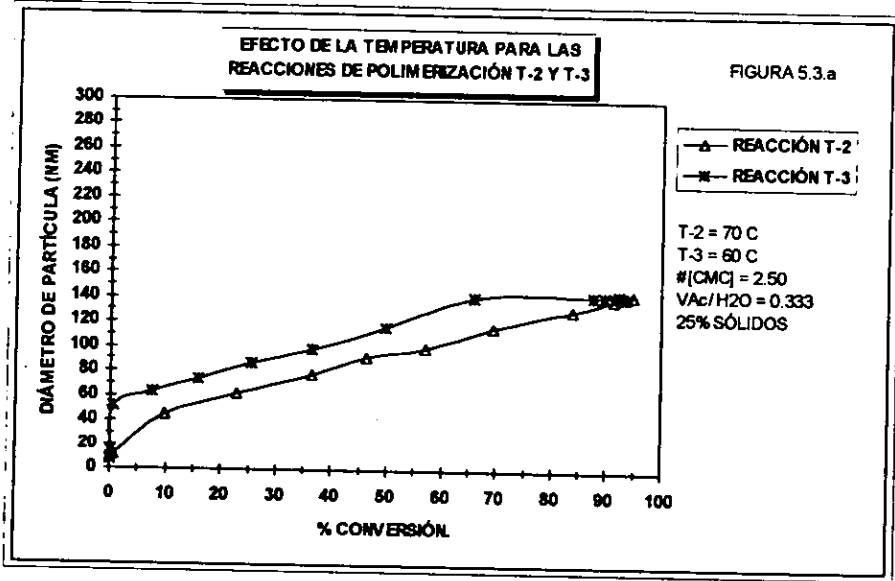


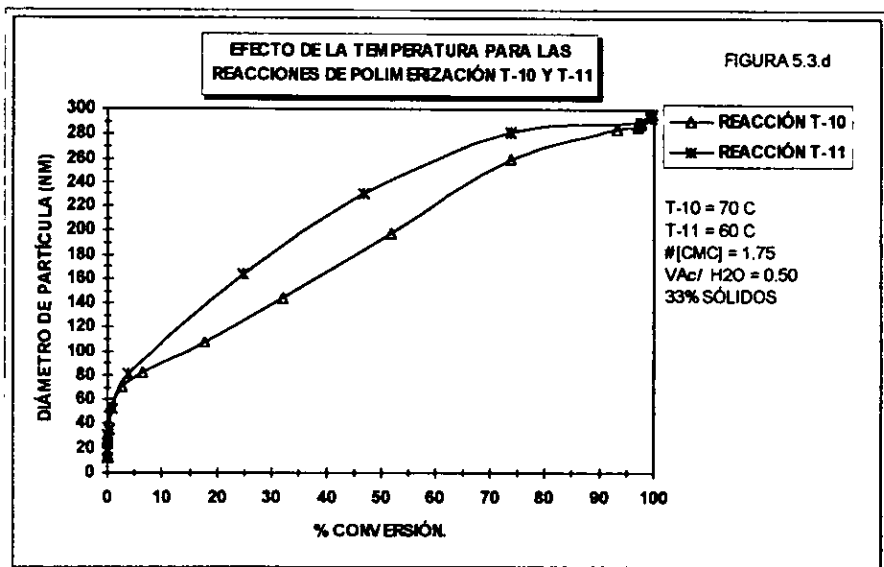
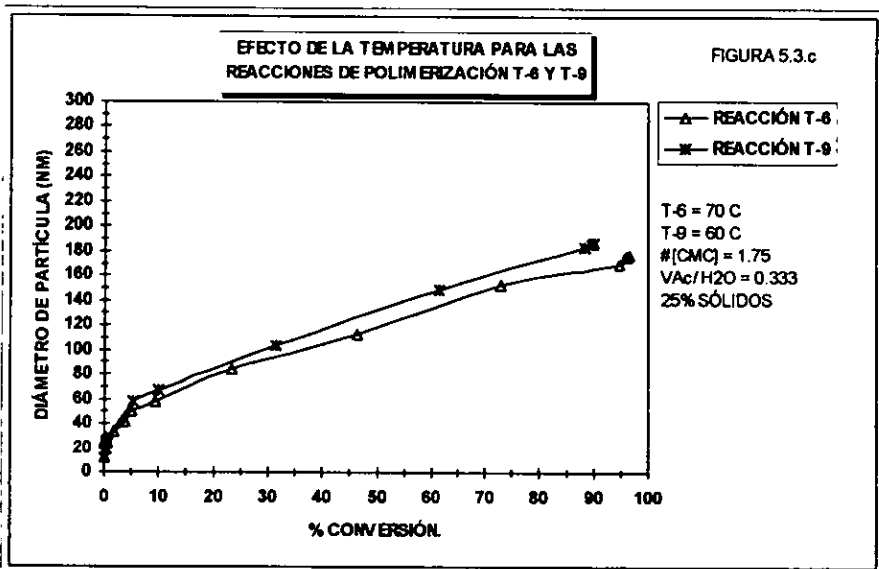
Efecto de la temperatura sobre la fracción de VAc sin reaccionar.



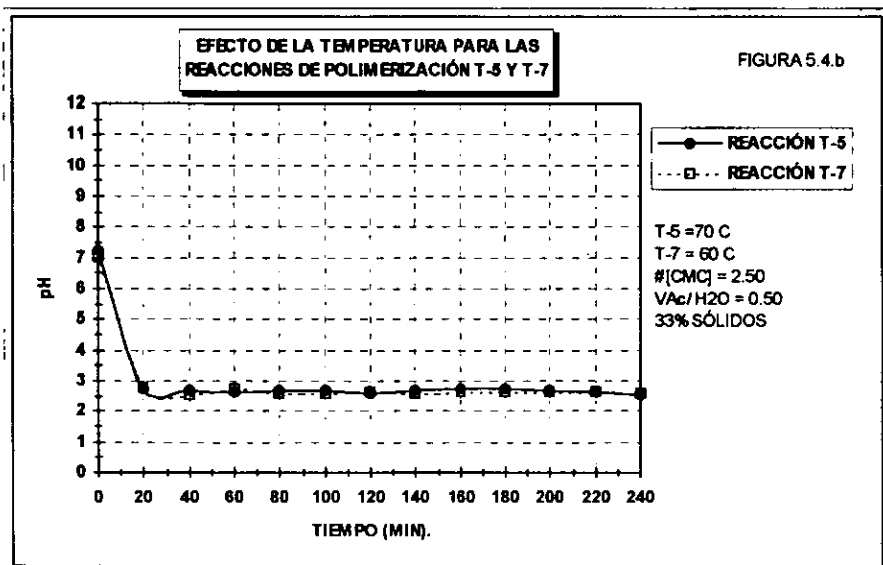
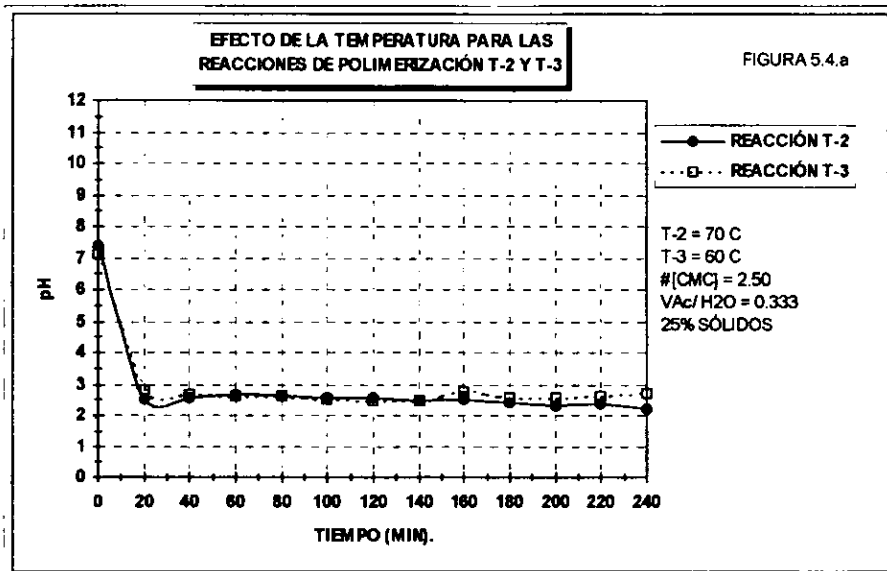


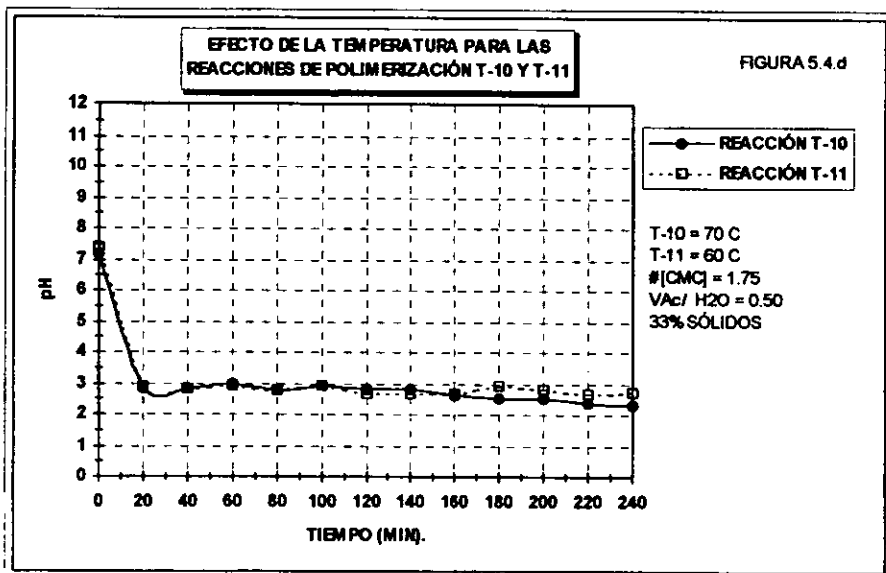
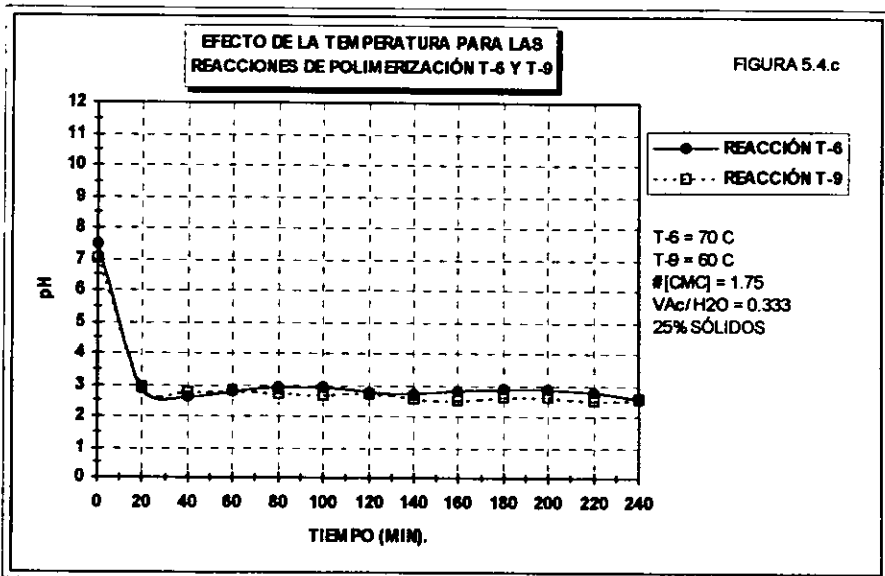
Efecto de la Temperatura en el Tamaño de la partícula de látex.



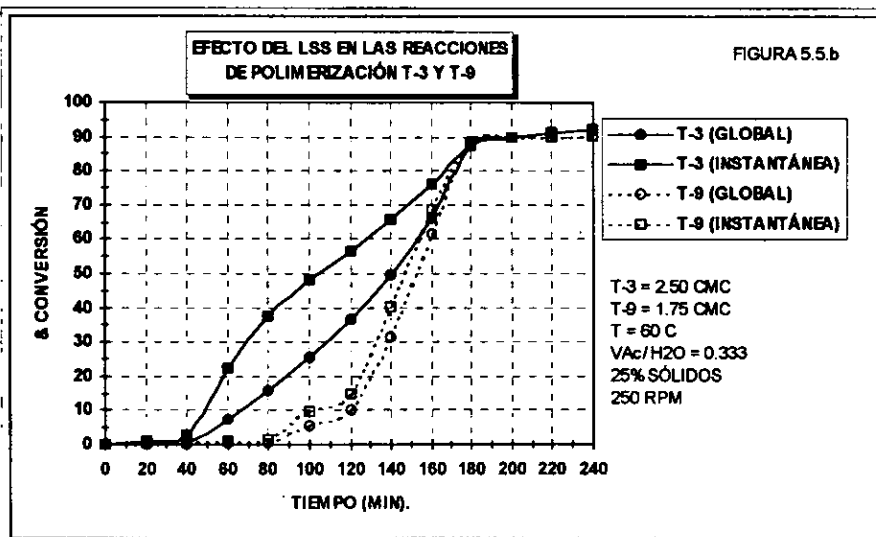
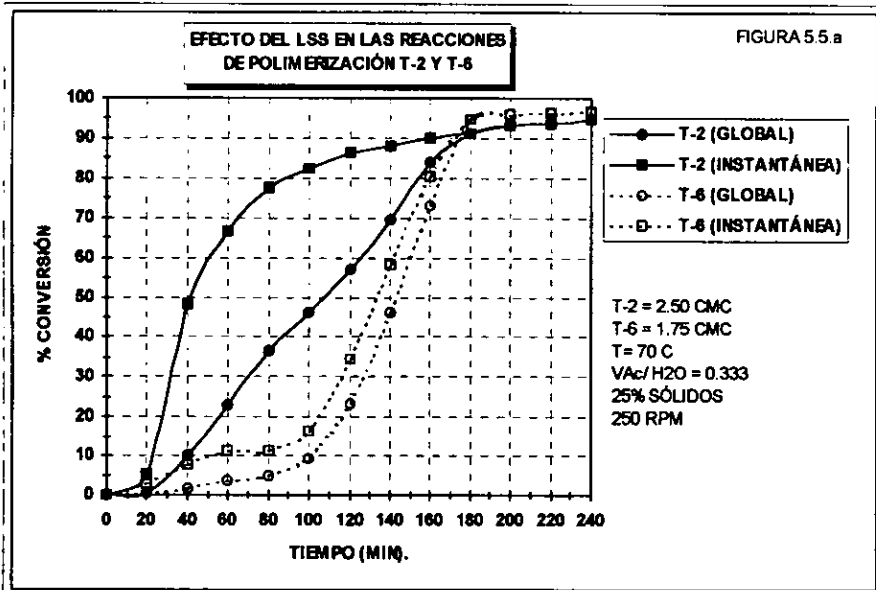


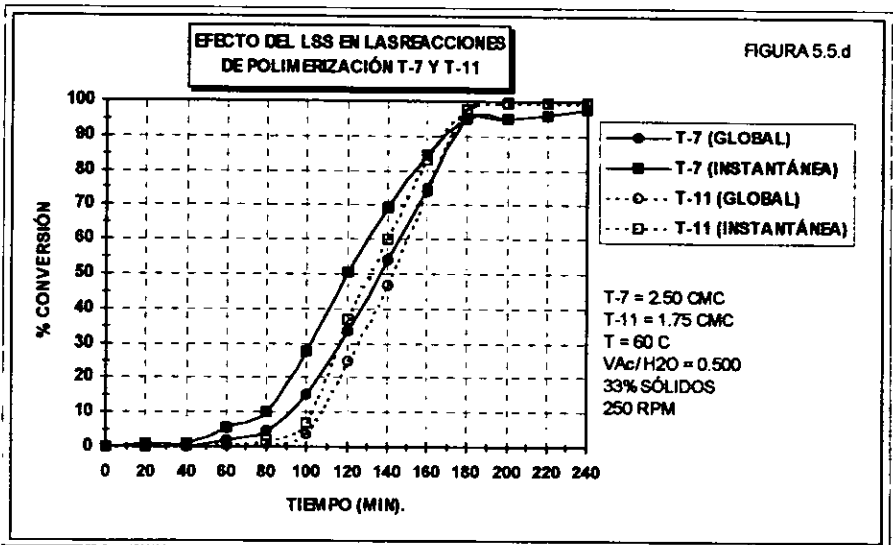
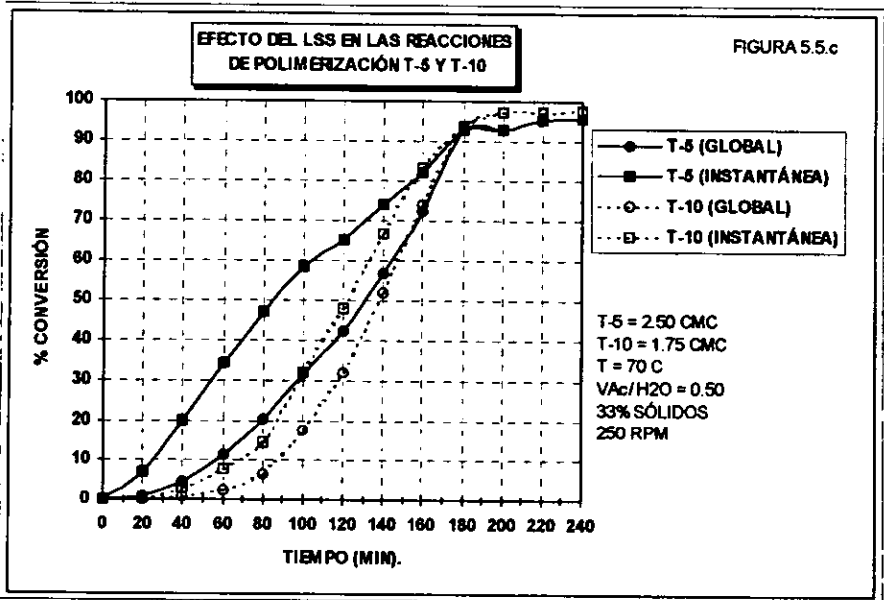
Efecto de la Temperatura en el pH de los látices.



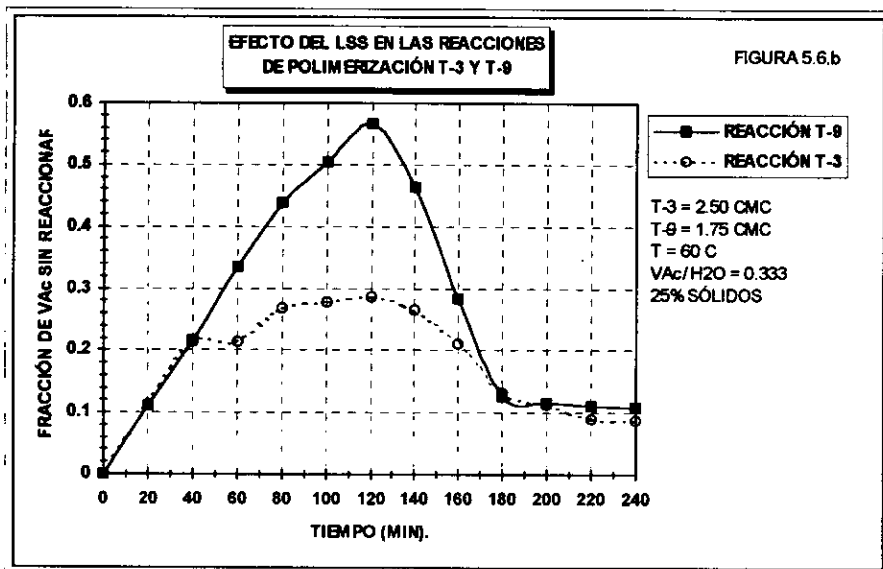
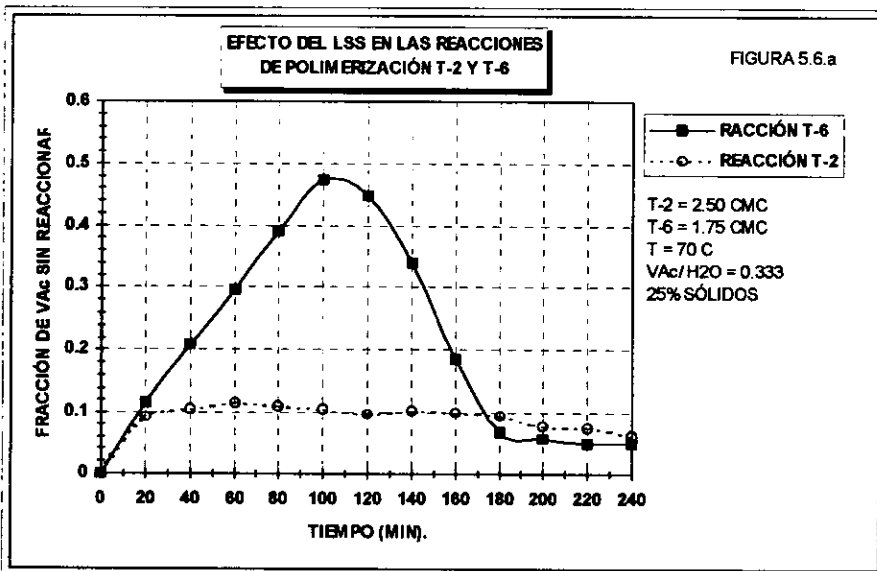


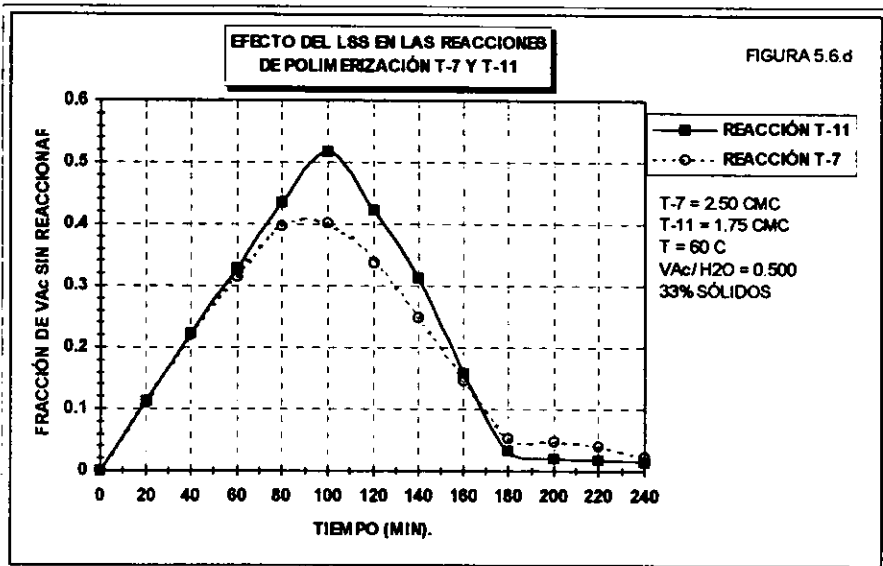
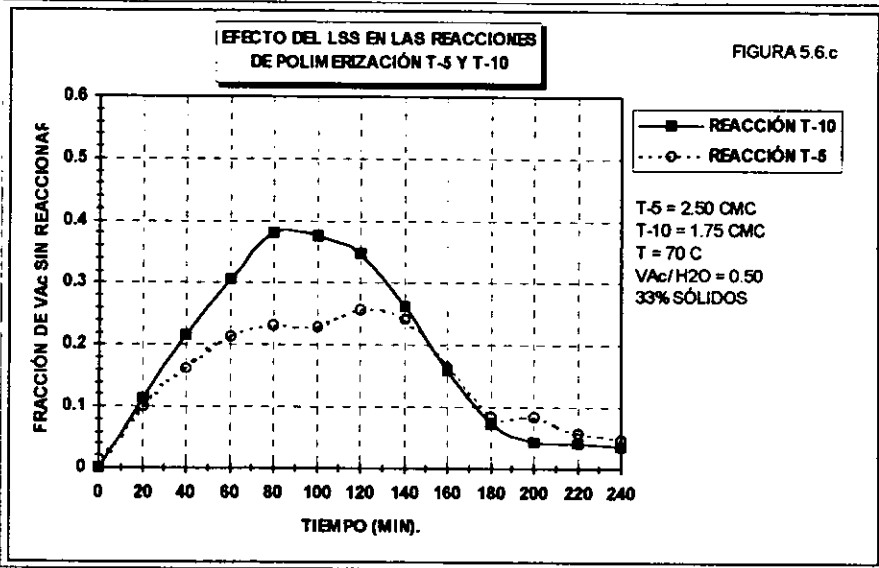
Efecto de la concentración del LSS sobre el Porcentaje de conversión.



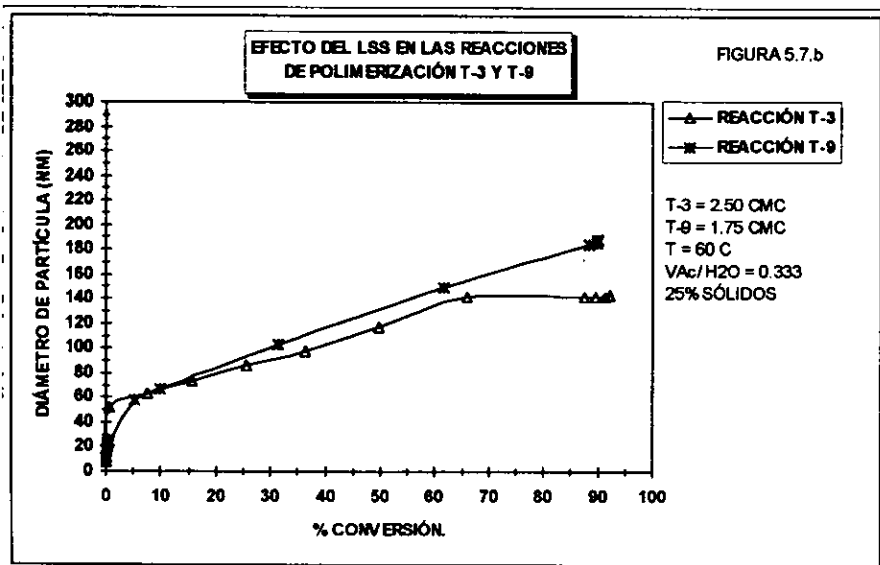
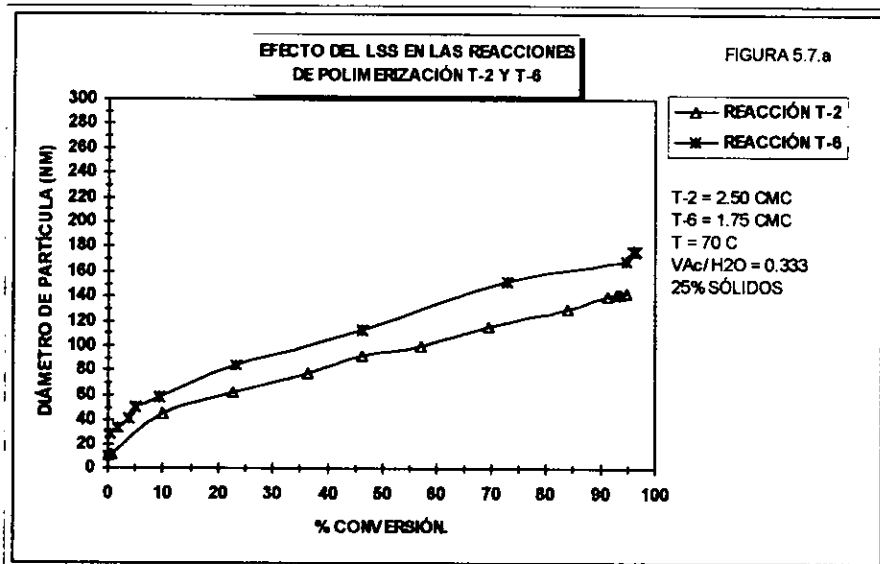


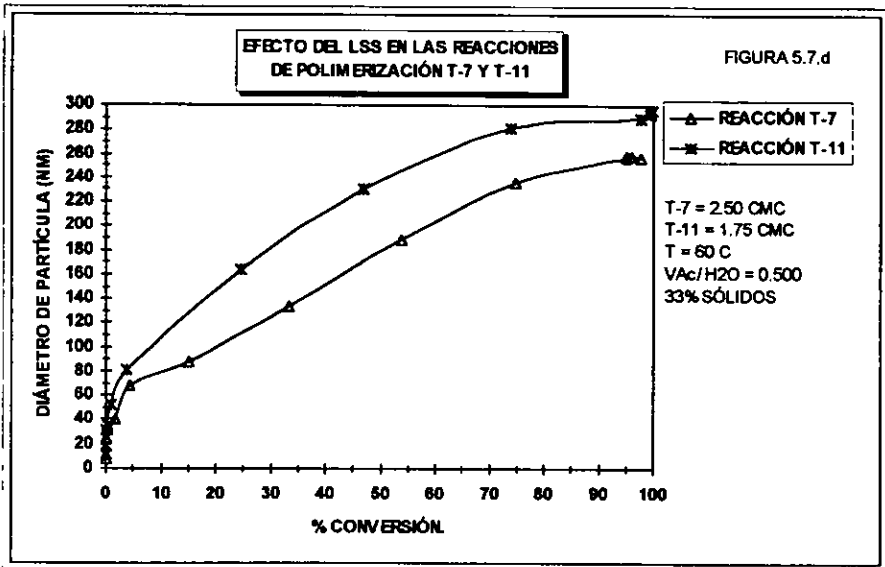
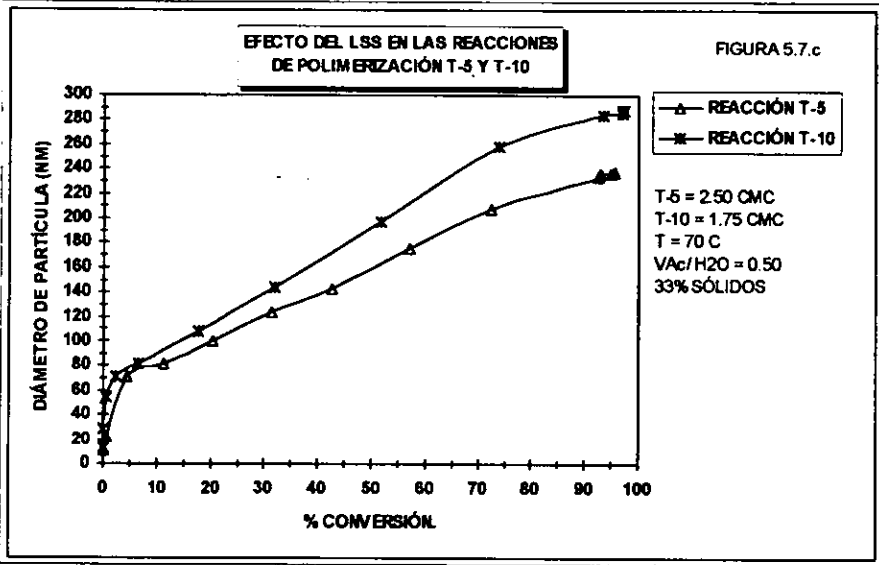
Efecto de la concentración del LSS sobre la fracción de VAc sin reaccionar.



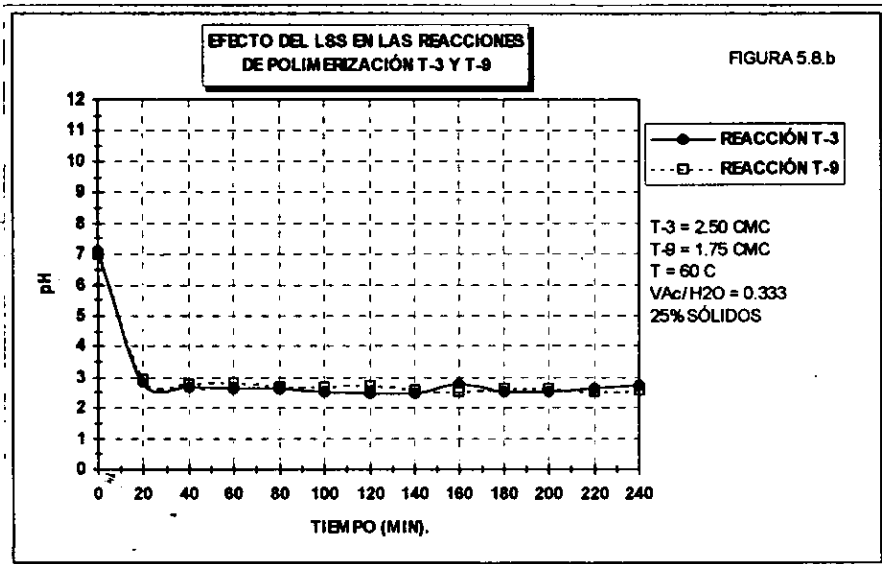
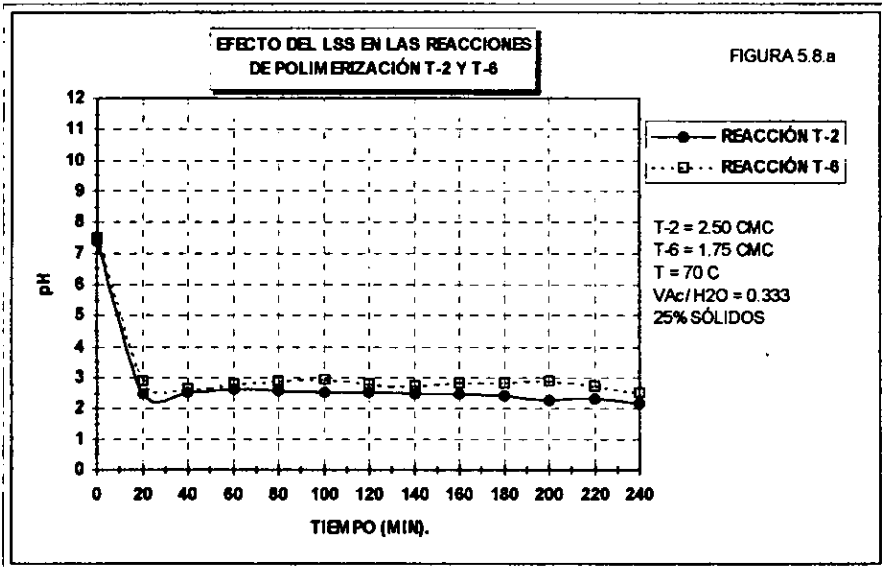


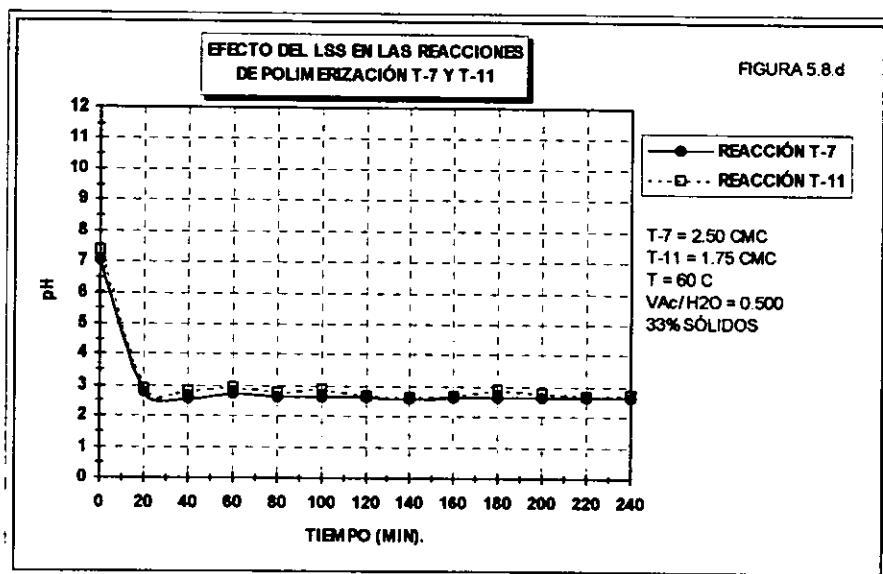
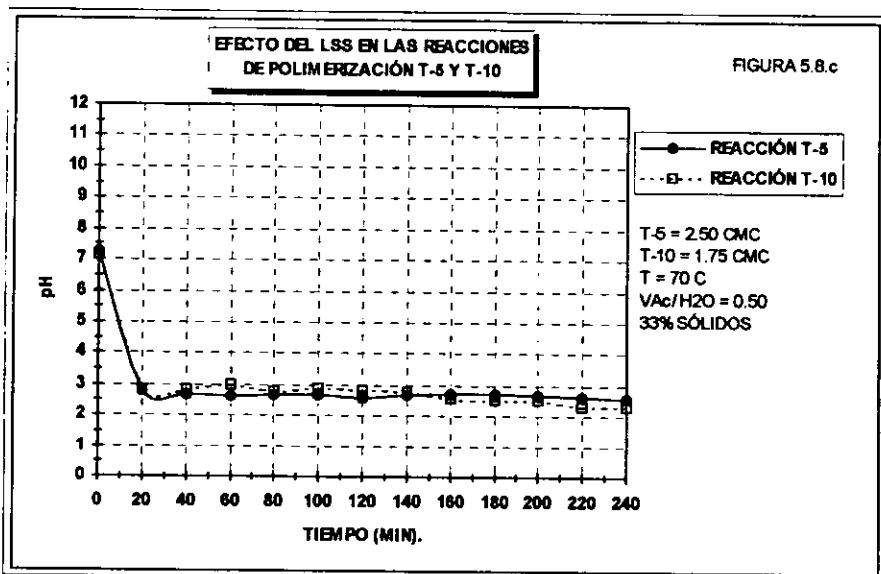
Efecto de la concentración del LSS en el Tamaño de la partícula de látex.



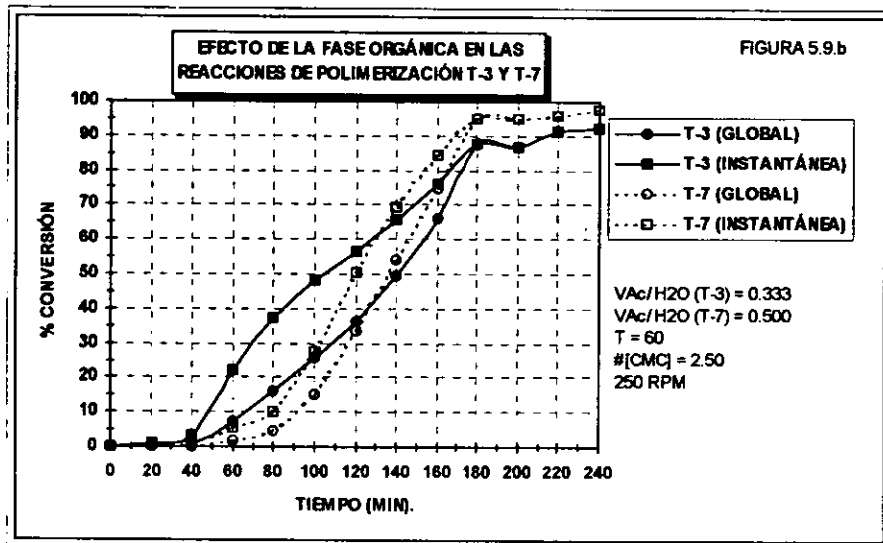
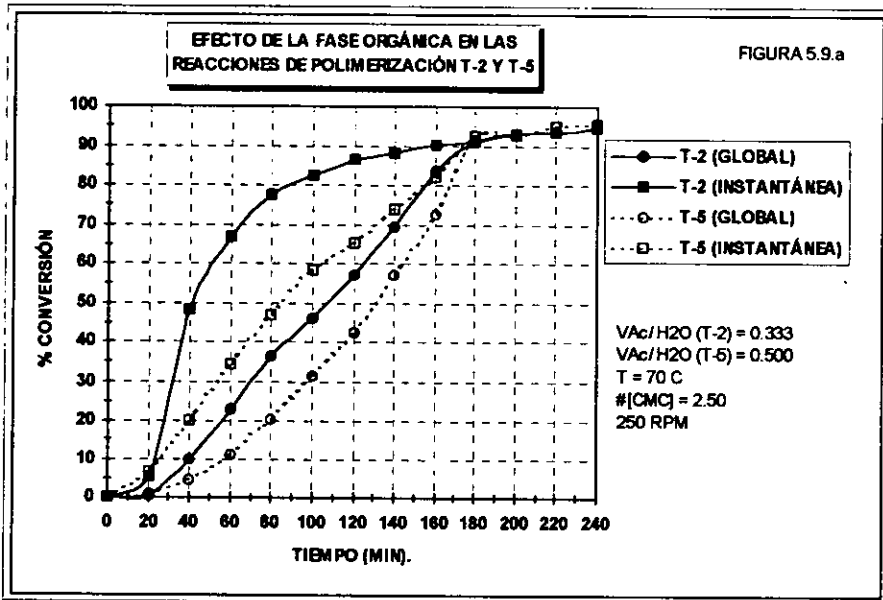


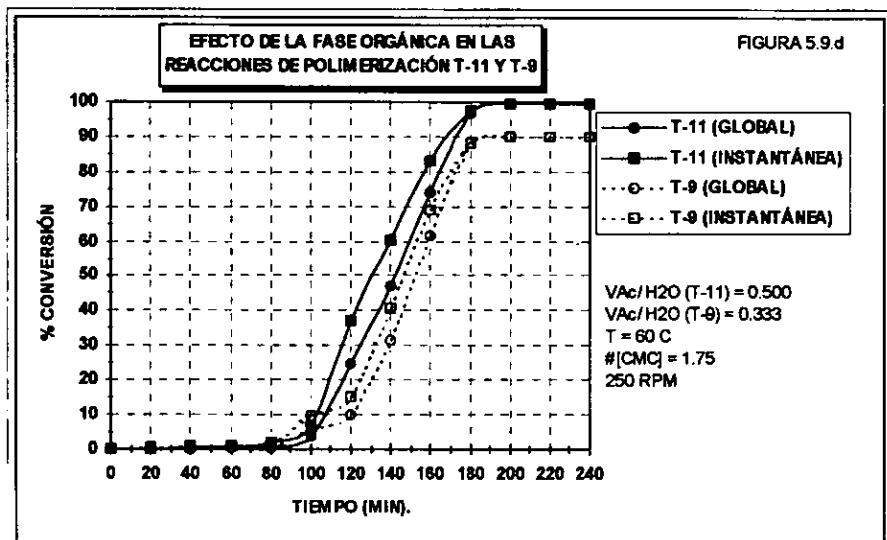
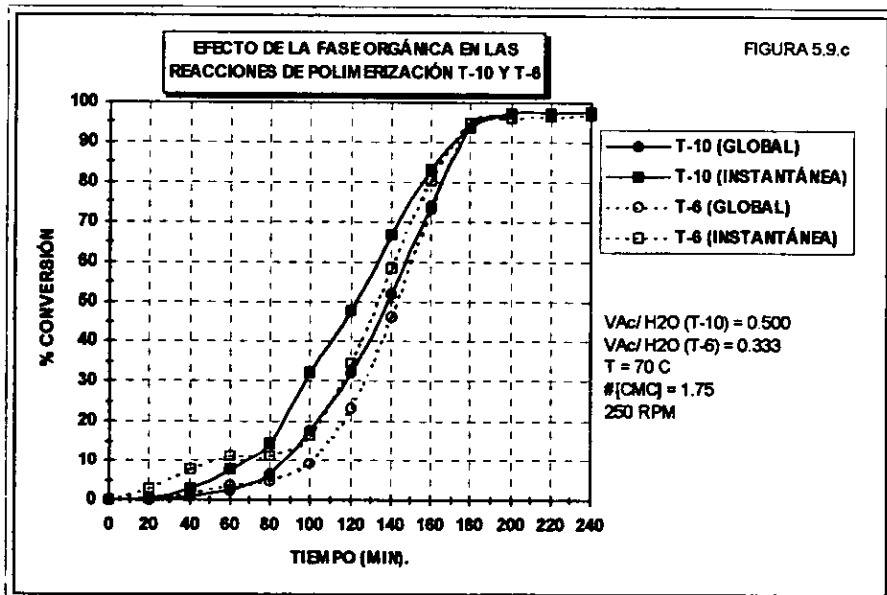
Efecto de la concentración del LSS en el pH de los látices.



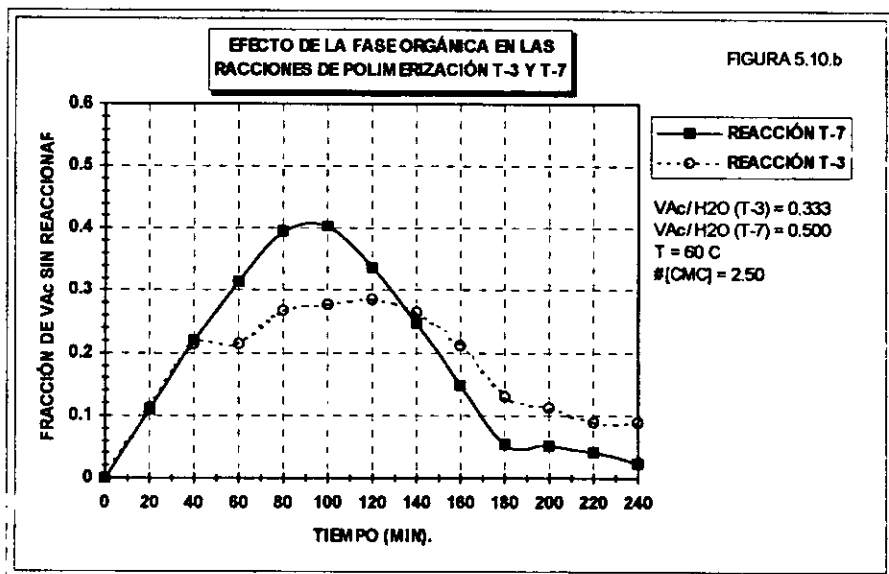
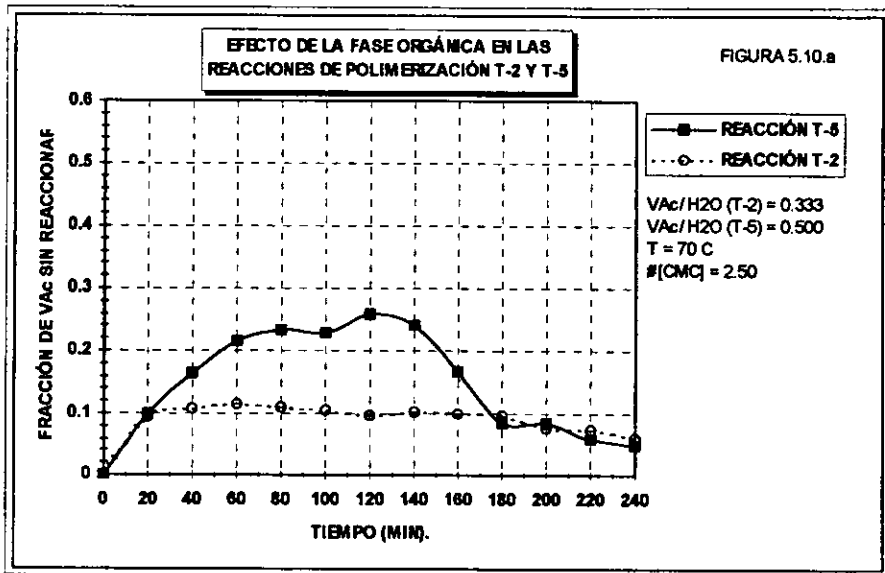


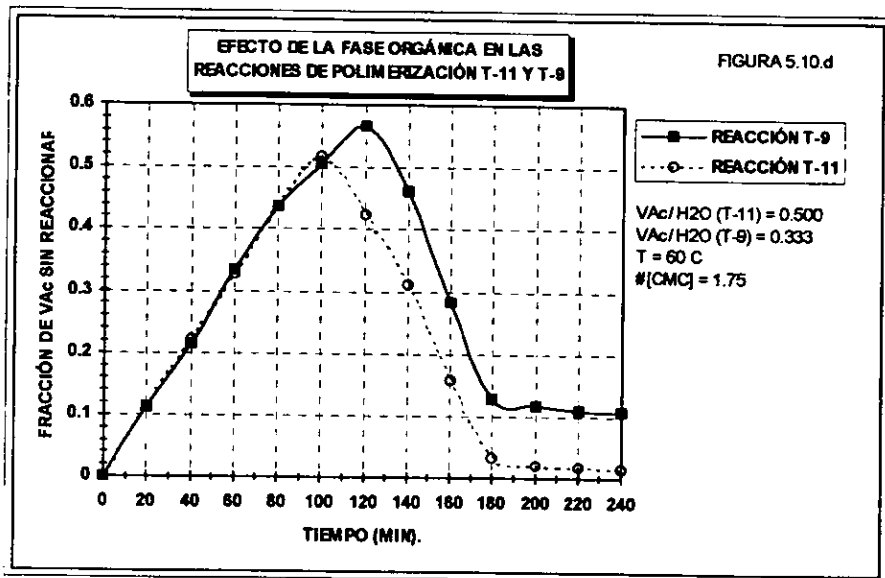
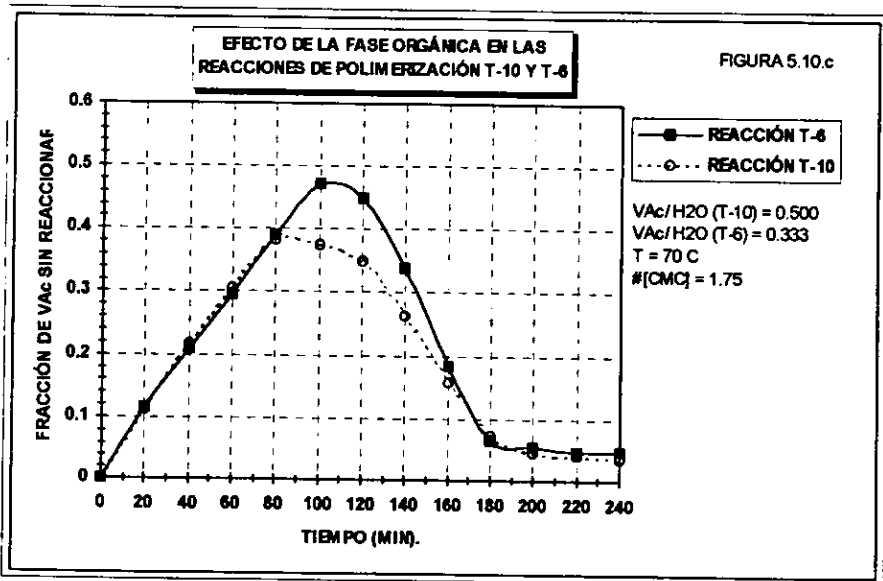
Efecto de la Fase orgánica sobre el Grado de conversión.



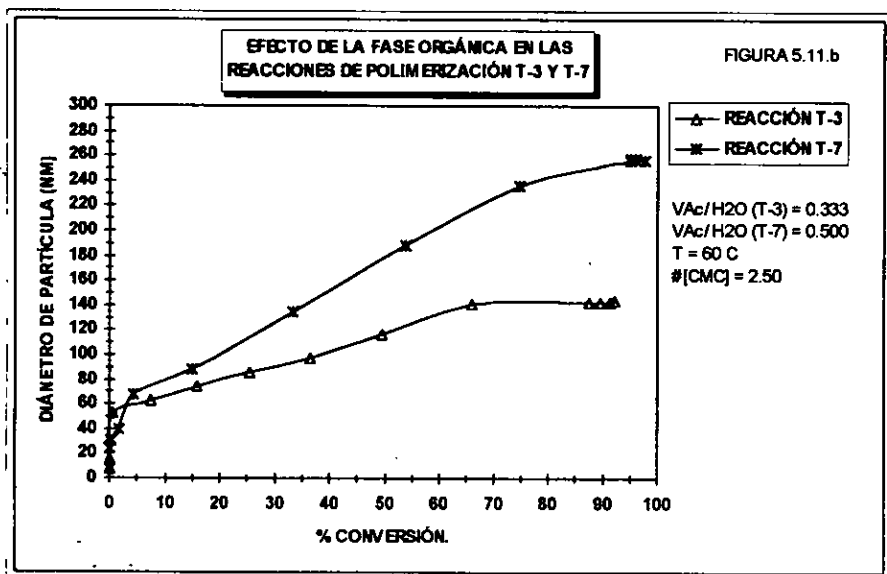
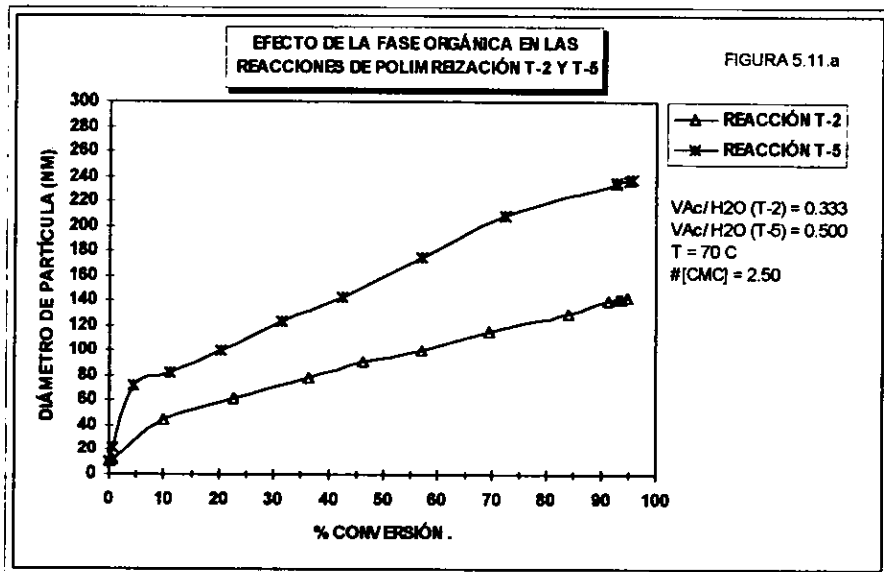


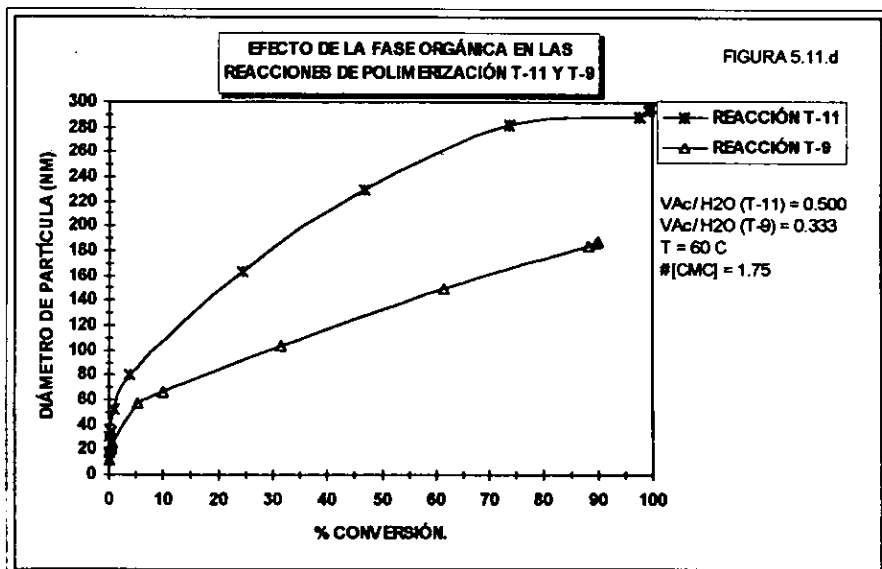
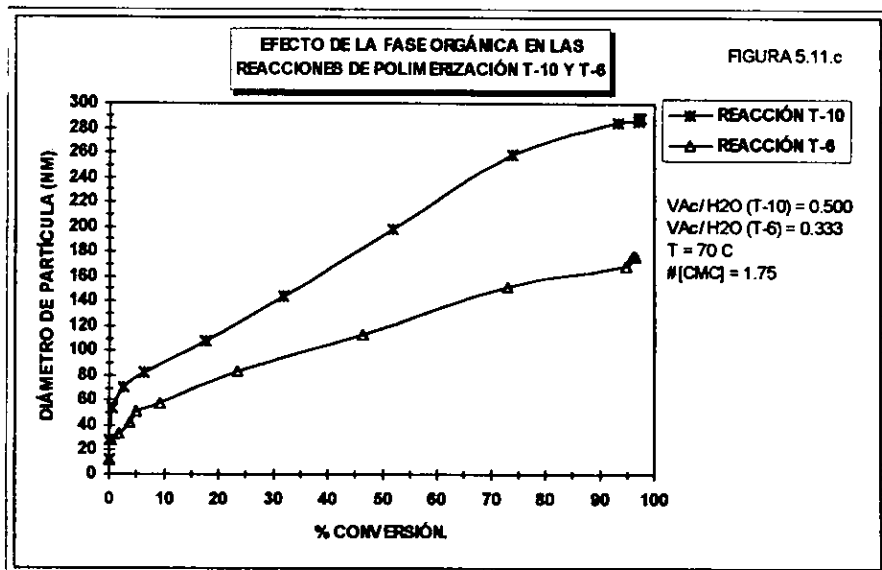
Efecto de la Fase orgánica sobre la fracción de VAc sin reaccionar.



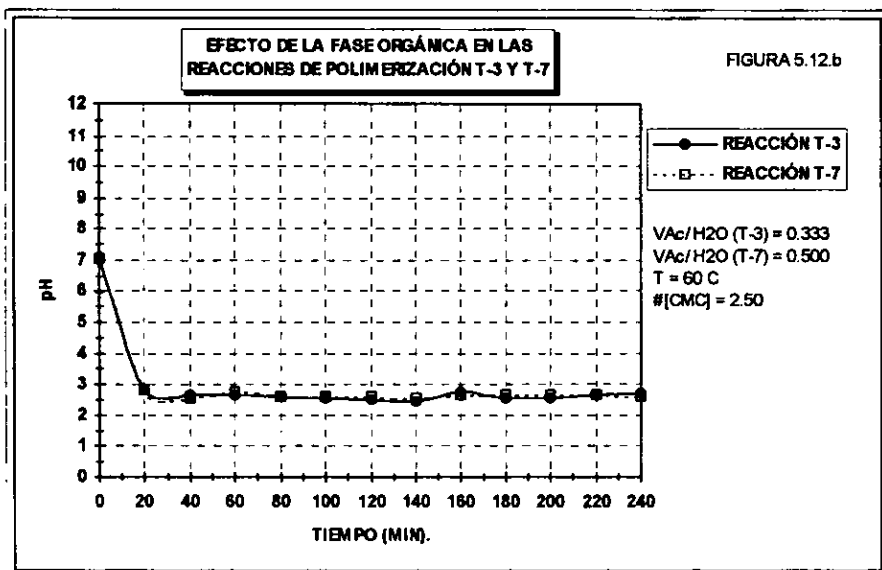
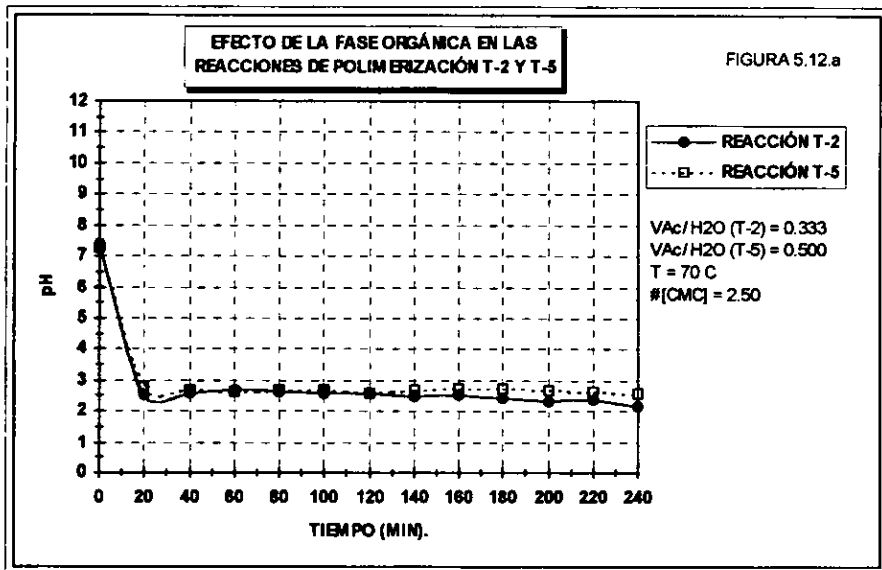


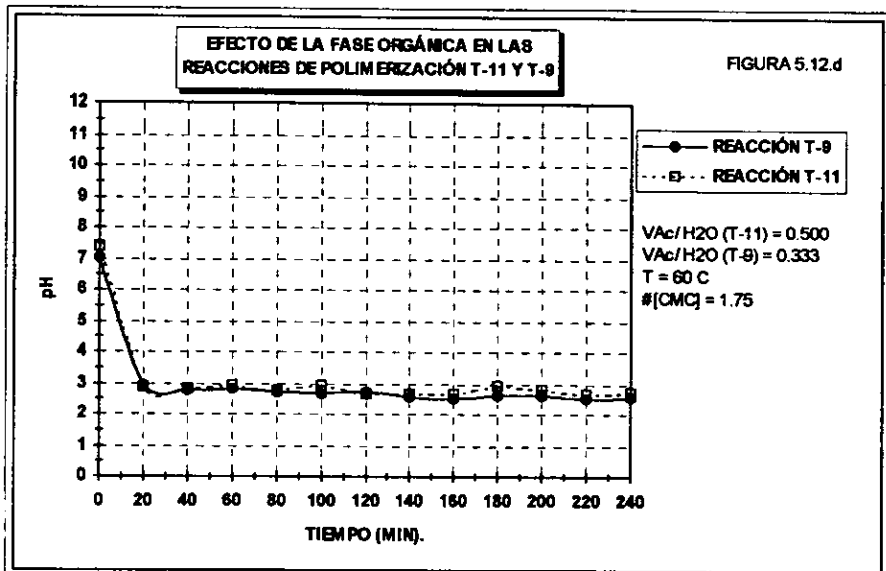
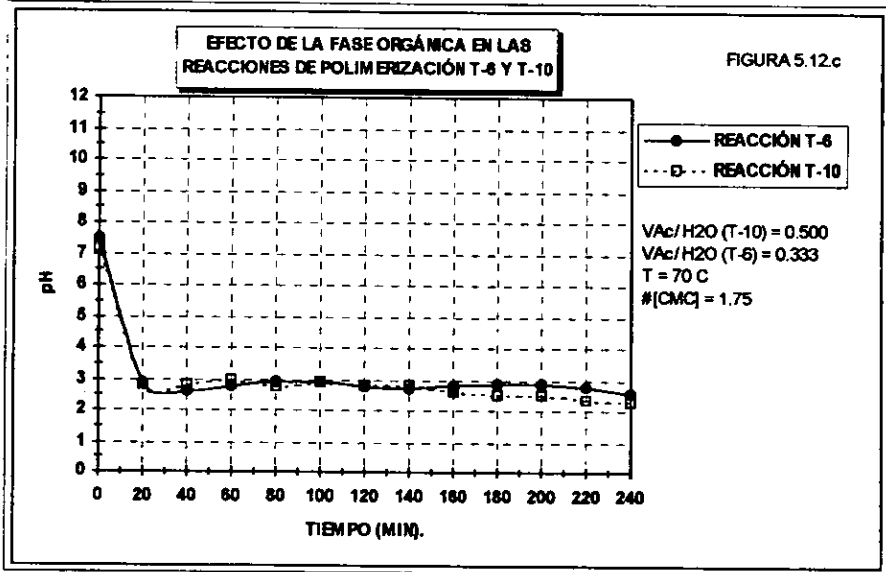
Efecto de la Fase orgánica en el Tamaño de la partícula de látex.





Efecto de la Fase orgánica en el pH de los látices.





5.2 RESULTADOS DE LAS REACCIONES SINTETIZADAS CON ALCOHOL POLIVINÍLICO (PVOH) COMO COLOIDE PROTECTOR

De acuerdo a las Tablas de condiciones experimentales 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8, presentadas en el capítulo anterior, se obtuvieron los siguientes resultados para cada experimento como se muestran en las tablas 5.9 a la 5.11 para las reacciones que se sintetizaron al 25% de sólidos y en las tablas 5.12 a la 5.15 para las reacciones que se sintetizaron al 10% de sólidos, ambas indicando cada una de las variables calculadas y medidas durante el transcurso de la reacción.

Los resultados y análisis se clasificarán como sigue :

- Efectos ocasionados por la relación de Alcohol polivinílico-Acetato de vinilo (PVOH-VAc).
- Efectos ocasionados por la diferencia en el contenido de sólidos (% de sólidos).

TABLA 5.9

REACCIÓN R-4						
TIEMPO (MIN)	% SÓLIDOS	% CONVERSIÓN GLOBAL	% CONVERSIÓN INSTANTÁNEA	FRACCIÓN VAc SIN REACCIONAR	pH	DIÁMETRO DE PARTÍCULA (NM)
0	-----	00.0000	00.0000	0.0000	7.20	108
20	04.0416	00.1931	01.6077	0.1204	3.72	111
40	11.7835	10.9945	49.4671	0.1168	4.27	188
60	15.8167	21.6764	66.8246	0.1170	4.24	238
80	18.2157	32.4058	74.9261	0.1213	4.34	282
100	20.5140	45.5178	83.7289	0.1038	4.33	288
120	21.4202	55.9619	85.4691	0.1130	4.38	301
140	22.0045	66.2238	86.1285	0.1269	4.20	319
160	22.6212	76.7475	87.6594	0.1320	4.20	324
180	22.7978	87.0183	87.0183	0.1568	4.37	327
200	22.7377	86.6979	86.6979	0.1623	4.25	329
220	22.5589	85.7444	85.7444	0.1728	4.70	331
240	22.9132	87.6336	87.6336	0.1557	4.31	332
T = 65°C		%VAc/%H ₂ O = 75/25			25% SÓLIDOS	
250 RPM		K ₂ S ₂ O ₈ = 0.8700 g			Q _{VAc} = 1.5878 g/min.	

TABLA 5.10

REACCIÓN R-8						
TIEMPO (MIN)	% SÓLIDOS	% CONVERSIÓN GLOBAL	% CONVERSIÓN INSTANTÁNEA	FRACCIÓN VAc SIN REACCIONAR	pH	DIÁMETRO DE PARTÍCULA (NM)
0	—	00.0000	00.0000	0.0000	7.10	104
20	07.1911	04.5134	40.81124	0.0655	3.58	184
40	15.9611	17.8755	81.9400	0.0408	3.86	238
60	19.8804	29.4537	90.0091	0.0363	4.05	297
80	21.0949	40.0445	92.4224	0.0364	3.96	325
100	21.8274	49.6967	92.6313	0.0482	3.95	347
120	22.4996	59.9385	91.7970	0.0563	3.93	373
140	22.8405	69.5882	91.1391	0.0711	3.93	391
160	23.3158	80.1107	91.6463	0.0757	3.88	401
180	23.5319	91.0670	91.0670	0.0924	3.88	411
200	23.8294	92.4549	92.4549	0.0786	2.76	414
220	24.0017	93.2585	93.2585	0.0698	3.77	416
240	24.1033	93.7327	93.7327	0.0652	3.72	417
T = 65°C		%VAc/%H ₂ O = 85/15		25% SÓLIDOS		
250 RPM		K ₂ S ₂ O ₈ = 0.9512 g		Q _{VAc} = 1.7994 g/min.		

TABLA 5.11

REACCIÓN R-16						
TIEMPO (MIN)	% SÓLIDOS	% CONVERSIÓN GLOBAL	% CONVERSIÓN INSTANTÁNEA	FRACCIÓN VAc SIN REACCIONAR	pH	DIÁMETRO DE PARTÍCULA (NM)
0	—	00.0000	00.0000	0.0000	7.08	101
20	03.7242	02.3444	20.8729	0.0888	3.22	105
40	13.7971	15.7096	71.3818	0.0636	3.22	130
60	18.4992	28.7622	86.1371	0.0514	3.10	216
80	19.9986	38.8134	87.5767	0.0672	3.02	235
100	20.8833	48.9919	87.7134	0.0823	2.97	251
120	21.1717	57.7465	86.4694	0.1027	2.94	262
140	21.7249	67.6205	87.0157	0.1194	2.94	273
160	22.3939	78.6123	88.3858	0.1191	2.89	281
180	23.4349	91.5824	91.5824	0.1002	2.77	287
200	24.0141	93.9970	93.9970	0.0820	2.67	288
220	22.9420	93.6966	93.6966	0.0818	2.67	290
240	23.9796	93.8533	93.8533	0.0818	2.66	291
T = 65°C		%VAc/%H ₂ O = 95/5		25% SÓLIDOS		
250 RPM		K ₂ S ₂ O ₈ = 1.1020 g		Q _{VAc} = 2.0111 g/min.		

TABLA 5.12

REACCIÓN R-15						
TIEMPO (MIN)	% SÓLIDOS	% CONVERSIÓN GLOBAL	% CONVERSIÓN INSTANTÁNEA	FRACCIÓN V _{Ac} SIN REACCIONAR	pH	DIÁMETRO DE PARTICULA (NM)
0	—	00.0000	00.0000	0.0000	6.98	103
20	04.3198	00.0081	00.7233	0.1119	4.78	103
40	05.8211	02.1771	09.8370	0.2144	4.65	105
60	06.5929	05.2332	15.6921	0.3234	4.57	108
80	07.3907	13.4165	30.1044	0.3728	4.51	110
100	07.7248	17.8125	32.1936	0.4670	4.47	114
120	07.9622	22.0085	33.0723	0.5709	4.47	116
140	08.2128	28.5912	36.7665	0.6537	4.45	128
160	08.4942	38.3685	43.1196	0.7002	4.45	153
180	08.8460	53.3290	53.3290	0.6930	4.43	172
200	09.2056	68.0032	68.0035	0.5873	4.43	185
220	09.4113	76.3956	76.3956	0.5456	4.42	189
240	09.5800	83.2806	83.2806	0.5208	4.40	191
T = 65°C		%V _{Ac} %H ₂ O = 25/75		10% SÓLIDOS		
250 RPM		K ₂ S ₂ O ₈ = 0.1129 g		Q _{VAc} = 0.2059 g/min.		

TABLA 5.13

REACCIÓN R-14						
TIEMPO (MIN)	% SÓLIDOS	% CONVERSIÓN GLOBAL	% CONVERSIÓN INSTANTÁNEA	FRACCIÓN V _{Ac} SIN REACCIONAR	pH	DIÁMETRO DE PARTICULA (NM)
0	—	00.0000	00.0000	0.0000	7.12	95
20	02.9783	00.0407	00.3634	0.1115	4.12	99
40	04.0792	01.3212	05.9352	0.2131	4.08	103
60	05.9941	13.7200	41.1822	0.2071	4.19	131
80	07.7127	31.8537	72.0370	0.1503	4.28	162
100	08.1429	47.0911	84.9644	0.1182	4.30	174
120	08.9830	58.5168	87.6236	0.1281	4.35	185
140	09.1285	67.9992	86.6868	0.1597	4.35	196
160	09.4411	81.2506	91.5604	0.1346	4.35	201
180	09.6178	91.7499	91.7499	0.1537	4.35	215
200	09.8274	96.0312	96.0312	0.1243	4.35	221
220	09.9561	98.6596	98.6596	0.1070	4.34	223
240	10.0067	99.6936	99.6936	0.1048	4.35	223
T = 65°C		%V _{Ac} %H ₂ O = 50/50		10% SÓLIDOS		
250 RPM		K ₂ S ₂ O ₈ = 0.2259 g		Q _{VAc} = 0.4118 g/min.		

TABLA 5.14

REACCIÓN R-18						
TIEMPO (MIN)	% SÓLIDOS	% CONVERSIÓN GLOBAL	% CONVERSIÓN INSTANTÁNEA	FRACCIÓN V _{Ac} SIN REACCIONAR	pH	DIÁMETRO DE PARTÍCULA (NM)
0	—	00.0000	00.0000	0.0000	7.02	109
20	01.0485	00.0646	00.5917	0.1085	3.58	111
40	01.4671	00.6224	02.7927	0.2181	3.61	112
60	03.0103	07.5947	22.7699	0.2607	3.61	114
80	04.0744	15.3492	34.6716	0.2948	3.72	142
100	04.4583	20.8325	37.5431	0.3561	3.68	198
120	04.6065	26.2671	37.8768	0.4274	3.74	213
140	04.7345	29.8656	38.3248	0.4941	3.65	221
160	05.0505	36.7062	41.3155	0.5373	3.66	234
180	05.4388	45.2450	45.2450	0.5730	3.61	239
200	08.9910	87.8128	87.8128	0.1511	3.63	282
220	09.1350	89.5375	89.5375	0.1496	3.613	287
240	09.1142	89.2892	89.2892	0.1487	3.62	289
T = 65°C		%V _{Ac} /%H ₂ O = 85/15			10% SÓLIDOS	
250 RPM		K ₂ S ₂ O ₈ = 0.3781 g			Q _{VAc} = 0.7000 g/min.	

TABLA 5.15

REACCIÓN R-17						
TIEMPO (MIN)	% SÓLIDOS	% CONVERSIÓN GLOBAL	% CONVERSIÓN INSTANTÁNEA	FRACCIÓN V _{Ac} SIN REACCIONAR	pH	DIÁMETRO DE PARTÍCULA (NM)
0	—	00.0000	00.0000	0.0000	6.85	102
20	00.5008	00.0357	00.3168	0.1118	3.35	105
40	00.7026	00.4385	01.9431	0.2206	3.34	108
60	00.8228	00.9242	02.7550	0.3255	3.25	109
80	01.6853	05.6807	12.6722	0.3941	3.29	132
100	02.1428	09.6467	17.2860	0.4619	3.25	158
120	02.3914	13.0597	19.4661	0.5411	3.28	181
140	02.6536	17.1034	21.8657	0.6137	3.27	227
160	03.0862	23.4314	26.1347	0.6662	3.23	235
180	07.6631	75.2764	75.2764	0.2608	3.19	263
200	08.7891	87.4198	87.4198	0.1514	3.16	292
220	08.8550	88.1305	88.1305	0.1441	3.16	305
240	08.9700	89.3714	89.3714	0.1317	3.16	309
T = 65°C		%V _{Ac} /%H ₂ O = 95/5			10% SÓLIDOS	
250 RPM		K ₂ S ₂ O ₈ = 0.4225 g			Q _{VAc} = 0.7825 g/min.	

5.2.1 Efecto de la relación de Acetato de vinilo/Alcohol polivinílico (VAc/PVOH).

La relación de Acetato de vinilo/ Alcohol polivinílico (VAc/PVOH) no afectó considerablemente la velocidad de polimerización para aquellas reacciones sintetizadas al 25% de sólidos como se puede observar en las gráficas 5.13.a a 5.13.c, además de mostrarse la información resumida en la tabla 5.16. Existe un incremento rápido en la velocidad de polimerización en los primeros minutos de reacción, esto quiere decir que el periodo de nucleación o la formación de las partículas es un proceso inmediato. Se puede distinguir en las gráficas mencionadas que a medida que se incrementa la cantidad de monómero VAc en el sistema, se acorta el tiempo para alcanzar la cima de la curva de conversión máxima instantánea (ver tabla (5.16)), de este modo, la reacción R-16 llega más rápido a la conversión máxima; siguiendo la R-8 y la R-14. Probablemente éste fenómeno es afectado por el incremento en la cantidad del iniciador según la formulación, lográndose alcanzar la cima de la curva cinética en menos tiempo, o debido a los efectos difusivos de los radicales persulfato u oligoradicales por la alta viscosidad del medio a medida que se incrementa la concentración del PVOH que permite alcanzar la cima de la curva cinética tardíamente. De alguna manera, la velocidad de polimerización se puede representar como el producto de las concentraciones del VAc y del PVOH como sigue $R_p = [VAc]^{\alpha} [PVOH]^{\beta}$ en donde α y β son constantes que están establecidas de tal manera que se cumpla el fenómeno observado, esto quiere decir que al tener una cantidad de iniciador del 0.3% con respecto al VAc, la velocidad de polimerización permanece constante aún al variar la relación VAc/PVOH.

TABLA 5.16

Reacciones de polimerización al 25% de sólidos, utilizando PVOH.

REACCIÓN	%VAc/%PVOH	$K_2S_2O_8$ (g)	VELOCIDAD DE POLIMERIZACIÓN (%/MIN)	TIEMPO PARA ALCANZAR LA CIMA (MIN)
R-16	95/5	1.1020	2.52	60
R-8	85/15	0.9512	2.06	80
R-4	75/25	0.8700	2.39	100

Respecto a la cantidad de VAc sin reaccionar, en la figura 5.14 se observa que a medida que se aumenta la cantidad del PVOH, existe mayor monómero VAc aunque aparentemente la diferencia entre ellas es insignificante porque se encuentra alrededor del 5% del monómero total para todas las reacciones involucradas, pero se logra observar que a cantidades grandes de PVOH (25% en nuestro caso) reacciona más monómero por el mismo problema difusivo de radicales y monómeros por la alta viscosidad de la solución sobre todo a tiempos grandes.

Por otro lado, el tamaño de la partícula se incrementa conforme transcurre la reacción y se aumenta la cantidad de VAc en la relación VAc/PVOH según la figura 5.15. A través de esta gráfica se puede deducir que si existe mayor cantidad de VAc en la reacción para una cantidad baja de PVOH según la relación monómero/coloide protector, entonces hay más cadenas homopoliméricas de PVAc formadas en la fase acuosa que se injertan a la molécula de PVOH provocando un aumento en el tamaño de la partícula, en cambio, cuando existe mayor cantidad de PVOH, el reparto de los homoradicales de PVAc dentro de la molécula injertada de PVOH es menor y provoca inversamente una disminución del tamaño de la partícula. Adicionalmente, como existe mayor cantidad de iniciador persulfato a medida que se aumenta la cantidad de VAc según la formulación, es más probable que exista un proceso de injerto más eficiente para las reacciones que contienen una cantidad relativamente baja de PVOH, además la viscosidad del medio es mucho menor permitiendo una mejor difusión de los oligoradicales hacia el PVOH dando por resultado un mejor proceso de injerto.

Ahora si abordamos el tema del pH refiriéndonos a la figura 5.16, se ve afectado por la relación de VAc/PVOH y por la cantidad del iniciador presente en la reacción. Si se incrementa la cantidad de VAc según la formulación, se incrementa también la concentración del persulfato en el medio provocando una disminución del pH por la alta concentración de las especies ácidas producidas durante la descomposición del iniciador; dicha reacción se muestra en la sección 5.1.1. Sin embargo, en las reacciones que contienen LSS no se aprecian diferencias de pH debido a que la concentración del persulfato de potasio fue constante durante la síntesis.

Para el caso de las reacciones sintetizadas al 10% de sólidos sucede algo diferente a las que se sintetizaron al 25%, las gráficas de porcentaje de conversión se muestran en las figuras 5.17.a hasta la 5.17.d donde se pueden apreciar cinco periodos o etapas. En la tabla 5.17 se

representan cada una de las etapas mencionadas incluyendo el intervalo en conversión que abarca cada uno de ellos.

TABLA 5.17

Reacciones de polimerización al 10% de sólidos, utilizando PVOH.

REACCIÓN	%VAc/%PVOH	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	ETAPA I (%)	ETAPA II (%)	ETAPA III (%)	ETAPA IV (%)	ETAPA V (%)
R-17	95/5	0.4225	0-2.5	2.5-12.5	17-22	22-87	87-90
R-18	85/15	0.3781	0-2.5	2.5-35	37-42	42-87	87-90
R-14	50/50	0.2259	0-2.5	2.5-85	85-90	90-98	98-99
R-15	25/75	0.1129	0-1	1-30	33-35	35-68	68-84

Según una investigación realizada en la Universidad de Lehigh (35) presentado como tesis de Maestría con el tema "Grafting reactions in the emulsion polymerization of vinyl acetate using poly(vinyl alcohol) as Emulsifier" por Magallanes, González M.S., presenta un estudio del proceso de injerto del sistema PVOH-VAc. En éste trabajo se aprecia la existencia de un periodo donde la velocidad de polimerización disminuye y permanece en cero durante un cierto tiempo, tal fenómeno el autor lo describe como un proceso donde no existe reacción de polimerización entre el VAc presente en el sistema sino simplemente un periodo en donde el PVAc formado se injerta a la molécula de PVOH para formar las partículas, aunque cabe destacar que el periodo de disminución de velocidad de polimerización mencionado se observa más claramente en el presente trabajo.

En la primera etapa I según la tabla 5.17 se presenta el periodo de inhibición que se caracteriza por la existencia de reacciones entre el iniciador, el oxígeno y el inhibidor presente en el sistema además de que puede reaccionar una mínima cantidad del VAc. En cambio, la etapa II sucede cuando el acetato de vinilo homopolimeriza en la fase acuosa formando macromoléculas que alcanzan un cierto grado de polimerización; este proceso se lleva a cabo por medio de una polimerización homogénea y se detecta un incremento en la velocidad de polimerización. En la etapa III existe un proceso de injerto de los macroradicales de PVAc a los macroradicales de PVOH según la información propuesta por Magallanes (5) donde los

radicales presentes en el medio en lugar de reaccionar con el VAc realizan una transferencia de cadena al PVOH abstrayendo el hidrógeno metino y dejando libre un macroradical de PVOH donde se puede injertar un macroradical de PVAc formado en la etapa II, este proceso se lleva a cabo en la mayor parte de la macromolécula de PVOH provocando la formación de agregados o partículas en el medio de reacción; es por esta razón que se observa una disminución en la velocidad de polimerización porque casi no reacciona monómero de acetato de vinilo como tal, sino simplemente existe un proceso de formación de agregados. En la etapa IV en cambio, se observa un incremento en la velocidad de polimerización debido a que como ya existen agregados en el medio de reacción, los radicales de acetato de vinilo pueden reaccionar por transferencia de cadena en la macromolécula PVOH-PVAc ya que esta macromolécula se encuentra en la forma de un agregado y cumple la función de una partícula coloidal; por tal motivo esta última etapa se lleva a cabo mediante una polimerización en mayor parte heterogénea y en una menor parte homogénea. La etapa V que se menciona en la tabla 5.17 representa el periodo de terminación o etapa final donde reacciona la mayor parte del monómero remanente después de concluirse la adición de la pre-emulsión al reactor .

De esta manera, analizando las gráficas de las figuras 5.17.a a 5.17.d y mediante la tabla 5.17 se pueden apreciar los intervalos de cada una de las etapas de polimerización de cada reacción (I, II, III, IV y V) como se discutió anteriormente. Es importante observar que a medida que se aumenta la cantidad del iniciador persulfato de potasio y por consiguiente la cantidad del VAc como se muestra en la tabla 5.17, la etapa II que involucra una homopolimerización de VAc que ocurre en el medio acuoso (reacción homogénea) alcanza un porcentaje de conversión más bajo. El motivo de este fenómeno se debe que al existir una cantidad mayor de VAc en el medio de reacción se necesita una conversión menor para formar los macroradicales de acetato de vinilo capaces de injertarse con el PVOH y de esta manera formar los agregados. Solamente para el caso de la reacción R-15 representada en la figura 5.17.d que utiliza una cantidad menor de iniciador, monómero VAc (25%) y más cantidad de PVOH (75%), se observa una disminución en el porcentaje de conversión terminal de la etapa II (30% aproximadamente) debido a que probablemente la viscosidad de esta formulación es muy alta por el contenido del PVOH, afectando la difusión de los radicales iniciadores que están en

menor proporción, por tal motivo los oligómeros de acetato de vinilo que se logran formar al encontrarse en un medio altamente lleno de macromoléculas de PVOH, se injertan con ésta para estabilizarse provocando que el porcentaje de conversión final de la etapa II para la reacción R-15 disminuya en lugar de aumentar como sucede con los otros experimentos.

Para el caso de la etapa III, ahora presentada en la tabla 5.18 y como se explicó anteriormente, a medida que aumenta la cantidad de VAc en la formulación o disminuye la cantidad de PVOH la formación de las partículas ocurre en un porcentaje de conversión más bajo, abarcando periodos de conversión muy cortos. En la tabla 5.18 se pueden observar los tiempos de formación de las partículas durante la etapa III, de esta manera, no varían conforme se cambia la relación de %VAc/%PVOH dentro del intervalo 95/5 a 50/50 obteniendo un intervalo de 80 minutos estándar, ya que para la reacción R-15 el lapso de la etapa III es de 40 minutos. La explicación de este fenómeno se involucra en los efectos ocasionados por la etapa II como se mencionó anteriormente.

Para el caso de la etapa IV, existe un incremento en la velocidad de polimerización conforme se aumenta la cantidad de persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) como se indica en la tabla 5.19, pero claramente no afecta así a la reacción R-15 tiene diferentes comportamientos por los efectos difusionales provocados por la alta viscosidad del medio como se ha mencionado.

En la figura 5.18 se muestra la fracción de VAc que no ha reaccionado en el transcurso de la polimerización, a diferentes relaciones de (%VAc / %PVOH). Para cada reacción existe un máximo en la gráfica que indica el tiempo cuando se han formado las partículas; después de este punto disminuye la cantidad de VAc sin reaccionar. En el caso de la reacción R-14 que contiene una relación de %VAc/%PVOH de 50/50 no se observa este máximo indicando que aún cuando no se han formado las partículas, el acetato de vinilo reacciona rápidamente en la fase acuosa.

En la figura 5.19 en cambio, se representan los tamaños de las partículas de las reacciones que contienen 10% de sólidos. En esta gráfica se observa que a medida que aumenta la cantidad de VAc y por consiguiente la cantidad de persulfato de potasio en la formulación la partícula crece más, probablemente porque existen más cadenas de PVAc injertadas en la molécula de PVOH, además al existir gran cantidad de radicales persulfato, existirán más

TABLA 5.18

Reacciones de polimerización al 10% de sólidos, utilizando PVOH.

REACCIÓN	%VAc/%PVOH	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	ETAPA III (%)	TIEMPO DE FORMACION DE PARTÍCULAS (MIN)
R-17	95/5	0.4225	17-22	80
R-18	85/15	0.3781	37-42	85
R-14	50/50	0.2259	85-90	80
R-15	25/75	0.1129	33-35	40

TABLA 5.19

Reacciones de polimerización al 10% de sólidos, utilizando PVOH.

REACCIÓN	%VAc/%PVOH	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	ETAPA IV (%)	VELOCIDAD DE POLIMERIZACIÓN (%/MIN)
R-17	95/5	0.4225	22-87	2.5922
R-18	85/15	0.3781	42-87	2.1284
R-14	50/50	0.2259	90-98	0.2140
R-15	25/75	0.1129	35-68	0.7409

radicales libres que puedan extraer el átomo de hidrógeno del PVOH favoreciendo el proceso de injerto si es que se lleva a cabo; por tal motivo, los diámetros de partícula quedan de la siguiente manera: R-17 > R-18 > R-14 > R-15. Es importante mencionar que en el porcentaje de conversión del intervalo II se observa un incremento en el tamaño de la partícula debido a que en esta etapa se lleva a cabo el proceso de formación de los agregados PVAc-PVOH. Adicionalmente en la figura 5.21 se representa cada una de las etapas mencionadas en este trabajo de investigación para una reacción sintetizada al 10% de sólidos, en donde se observa el efecto de los diámetros de partícula en cada una de estas etapas supuestas.

En la figura 5.20 se representan las gráficas concernientes al pH de las reacciones al 10% de sólidos, el comportamiento de las curvas indica que conforme aumenta la cantidad de VAc y persulfato de potasio, el pH tiende a disminuir en el sistema de reacción, fenómeno que

también sucede para las reacciones de PVOH sintetizadas al 25% de sólidos, debido al efecto de la descomposición del persulfato en el medio acuoso mediante la reacción propuesta en la sección 5.1.1.

5.2.2 Efectos ocasionados por la diferencia en el contenido de sólidos.

En este tema se mencionarán los efectos involucrados en las reacciones de polimerización del VAc utilizando PVOH como coloide protector cuando se varía la relación $(VAc+PVOH)/H_2O$ o simplemente el porcentaje de sólidos del 10 al 25%. Algunos de los tópicos genéricos ya se abordaron anteriormente, pero ahora se compararán cualitativamente aquellos resultados obtenidos para las reacciones sintetizadas al 10% de sólidos con las de 25% de sólidos.

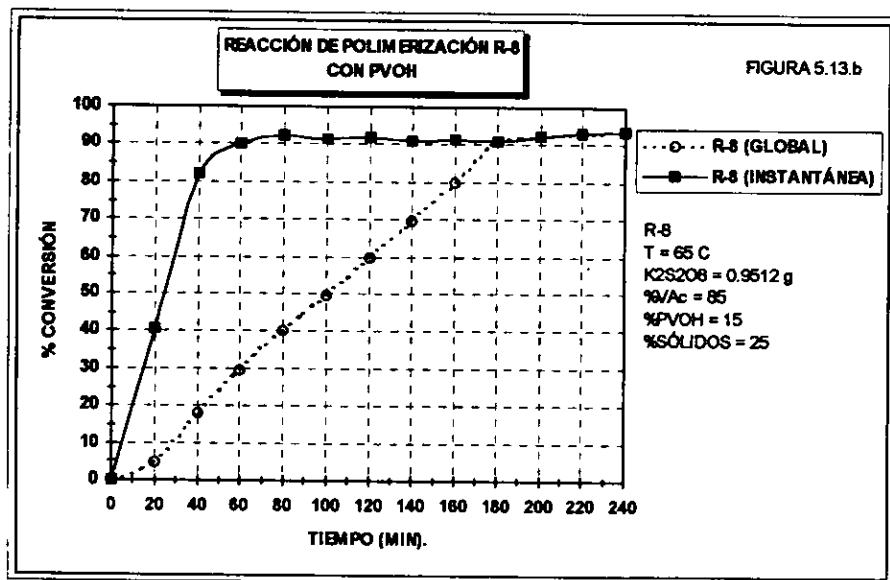
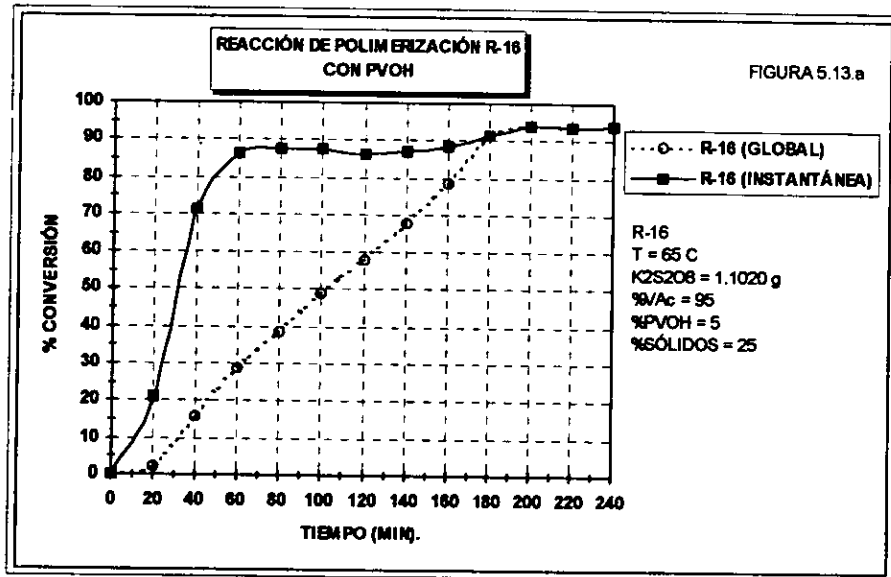
Como primer punto que ya fue mencionado en la sección anterior involucra las reacciones de polimerización sintetizadas al 25% de sólidos, donde la etapa de homopolimerización en fase acuosa (etapa II) y la etapa de nucleación o etapa III es tan corta que no se puede observar en las gráficas de las figuras 5.13.a a 5.13.c, en cambio, en las reacciones sintetizadas al 10% de sólidos estas etapas se pueden distinguir claramente (ver figuras 5.17.a a 5.17.d). Este efecto está ligado a la concentración de las partículas en el medio de reacción, al 25% de sólidos existe mayor cantidad de VAc, mayor cantidad de persulfato de potasio y mayor cantidad de PVOH, de tal manera que con solamente al reaccionar una cantidad muy pequeña de VAc (% conversión bajo) en medio acuoso, se logran obtener homoradicales capaces de injertarse en la molécula de PVOH, efecto que no sucede para una reacción al 10% porque como existe menor cantidad de VAc y PVOH, es necesario que se obtenga un porcentaje de conversión mayor para obtener homoradicales capaces de injertarse en la molécula de PVOH. Resumiendo estos resultados se diría que las reacciones sintetizadas al 25% no contienen aparentemente las etapas II y III debido a que son eventos muy rápidos en comparación de las reacciones que contienen 10% sólidos.

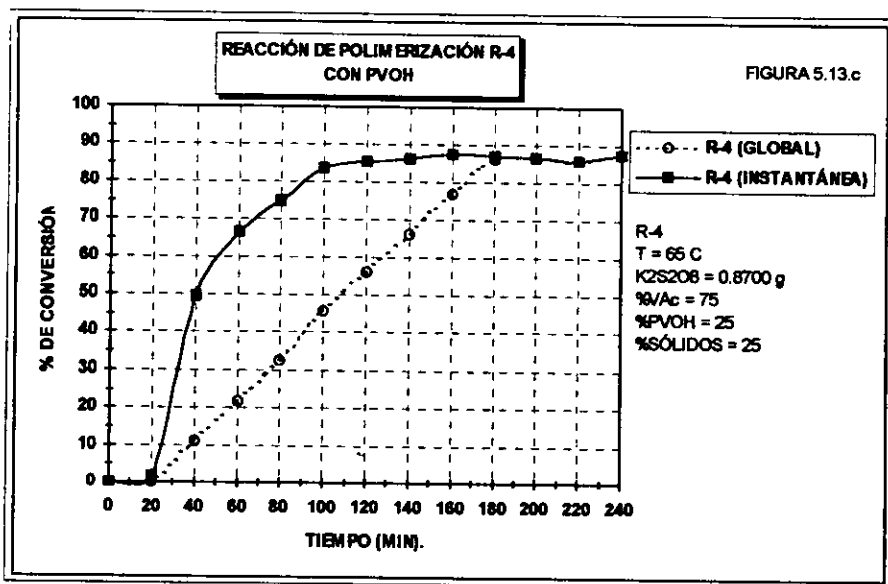
Respecto al crecimiento del tamaño de las partículas en función de la conversión, si se observa la figura 5.15 para las reacciones que contienen 25% de sólidos y la figura 5.19 para las reacciones que contienen 10% de sólidos, se aprecia claramente que las reacciones al 25%

contienen un tamaño de partícula mucho mayor que las de 10% aún con las mismas relaciones de VAc/PVOH, esto se debe y como ya se explicó anteriormente a que existe mayor cantidad de VAc en las reacciones al 25% que pueda injertarse en la molécula de PVOH provocando un aumento en el tamaño de la partícula además del efecto del iniciador que permite un gran proceso de injerto.

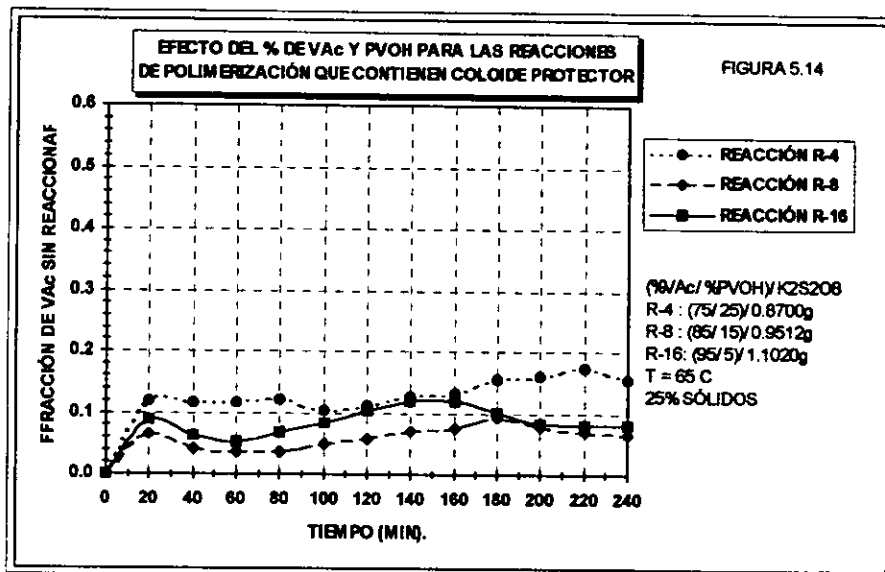
Respecto a los comportamientos del pH parece que mantienen la misma tendencia según las figuras 5.16 y 5.20. A medida que aumenta la cantidad de VAc y del persulfato de potasio en la formulación, el pH disminuye manteniendo un valor constante.

Efecto de la relación VAc/PVOH sobre el grado de conversión al 25% de sólidos.

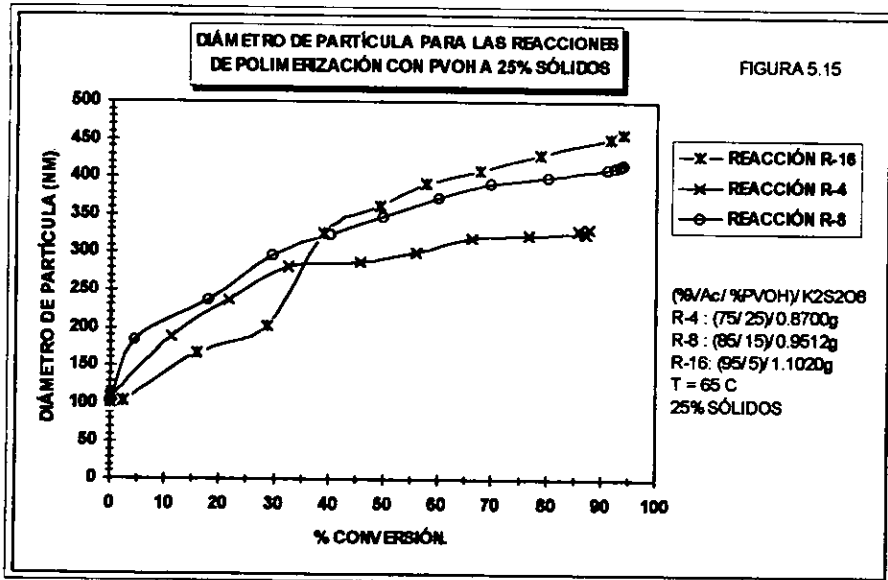




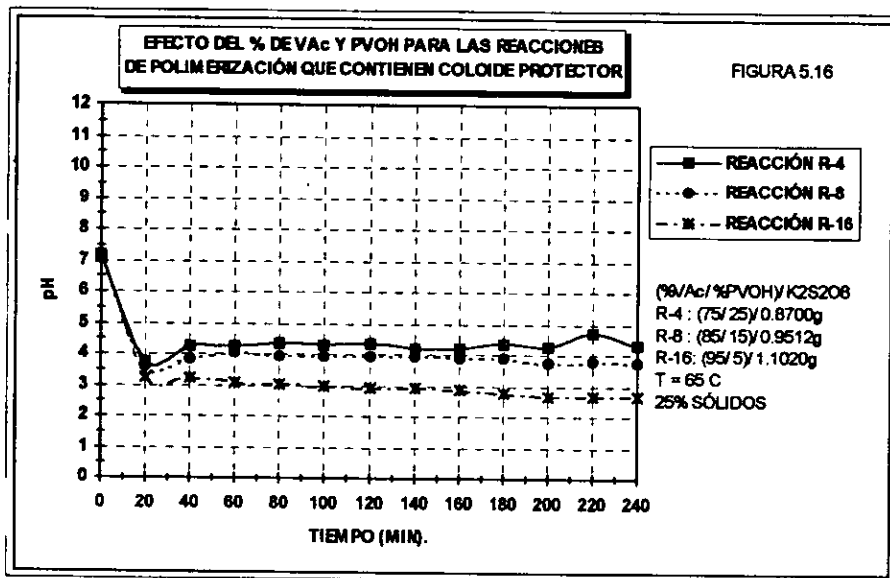
Efecto de la relación VAc/PVOH sobre la fracción de VAc sin reaccionar al 25% de sólidos.



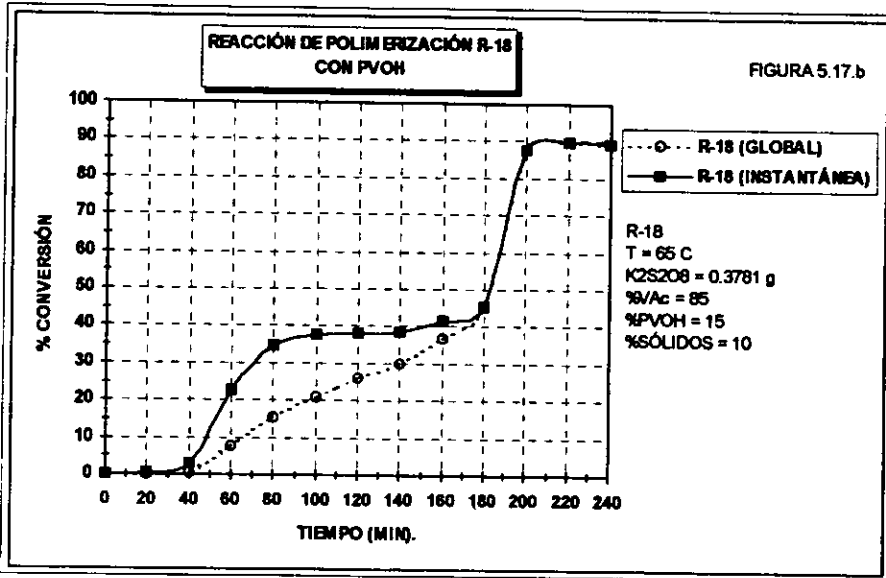
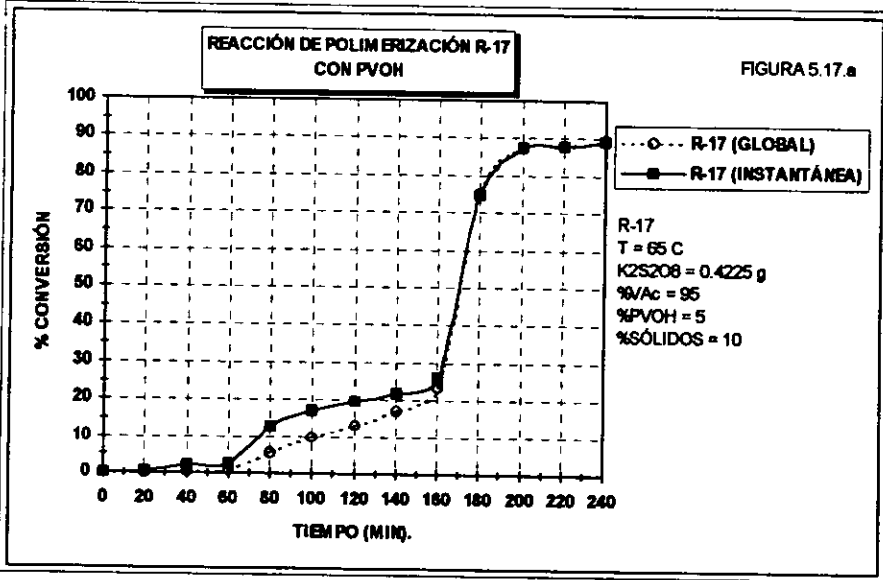
Efecto de la relación de VAc/PVOH sobre el Tamaño de partícula al 25% de sólidos.

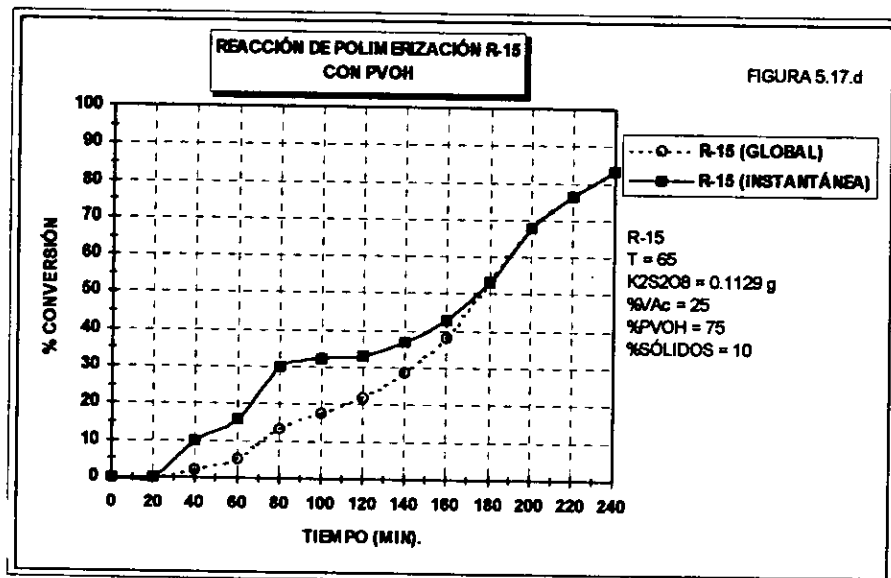
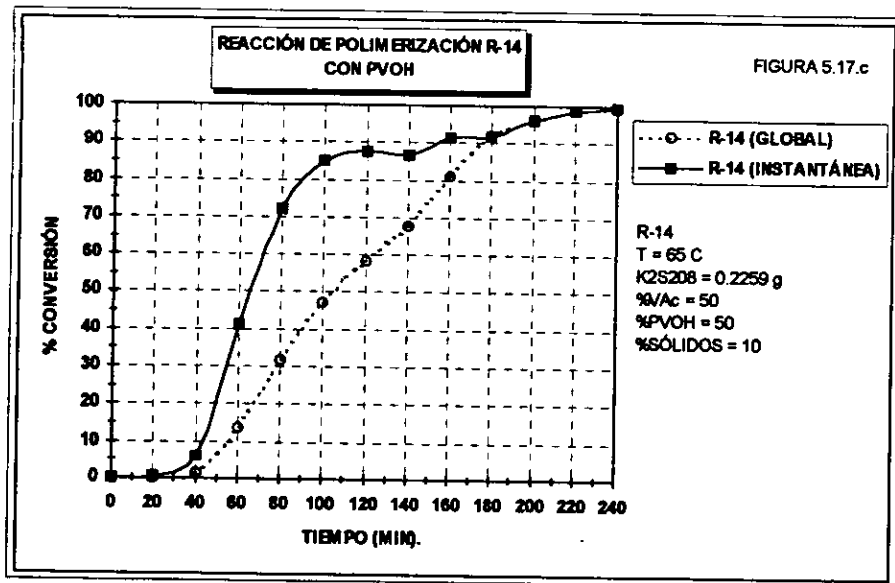


Efecto de la relación de VAc/PVOH sobre el pH al 25% de sólidos.

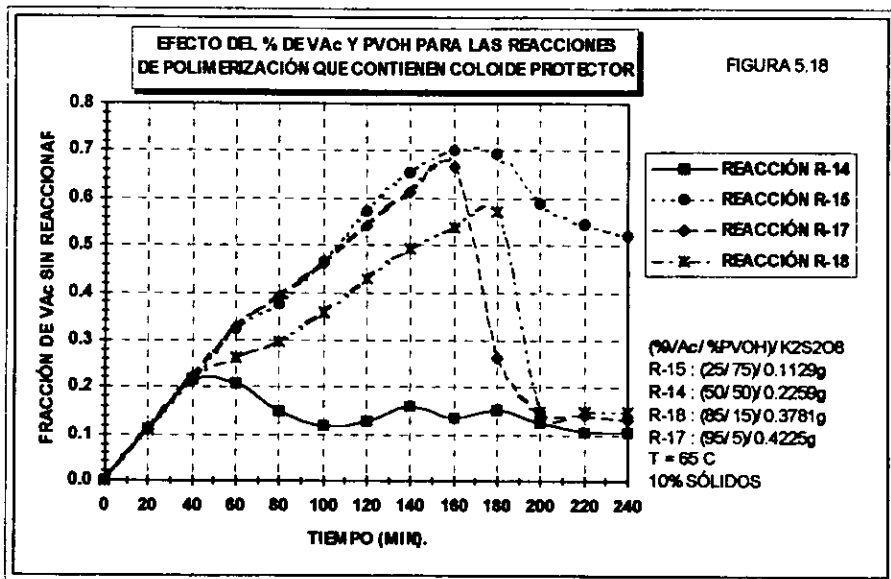


Efecto de la relación de VAc/PVOH sobre el porcentaje de conversión a 10% de sólidos.

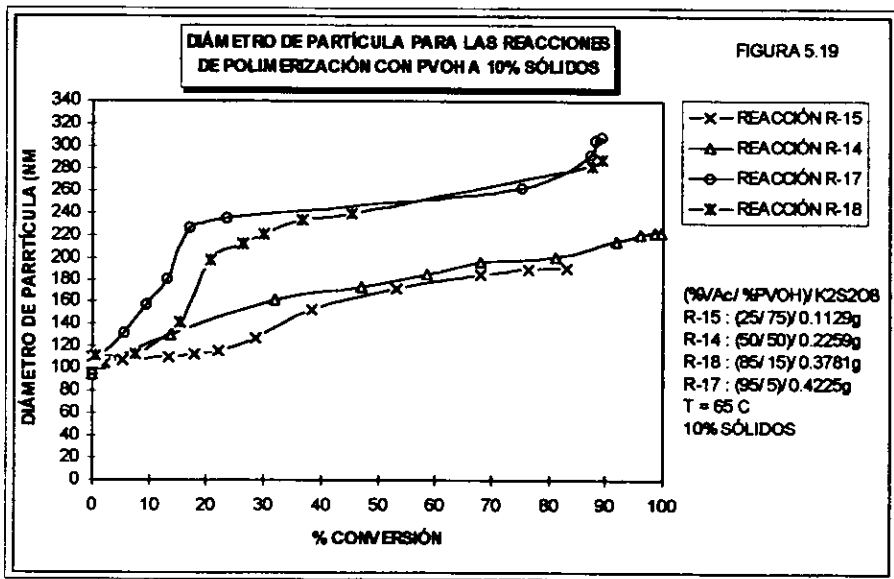




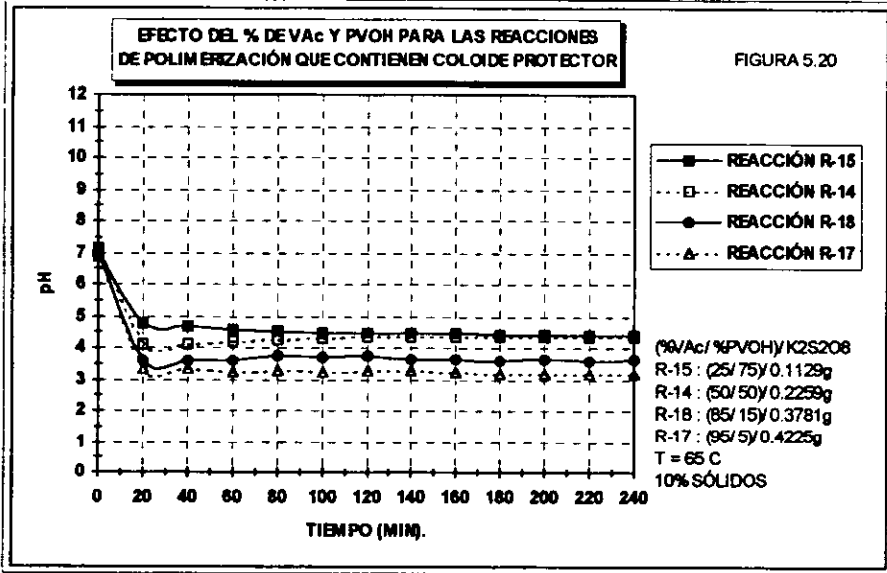
Efecto de la relación VAc/PVOH sobre la Fracción de VAc sin reaccionar al 10% de sólidos.



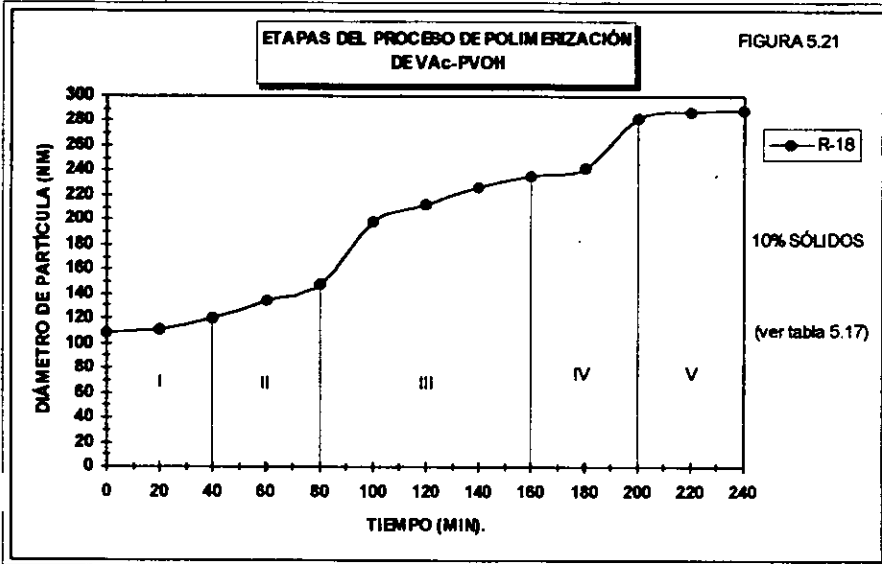
Efecto de la relación de VAc/PVOH en el Tamaño de la partícula al 10% de sólidos.



Efecto de la relación de VAc/PVOH sobre el pH al 10% de sólidos.



Etapas de polimerización de VAc utilizando PVOH como coloide protector.



***CAPITULO
VI***

***CONCLUSIONES
Y
RECOMENDACIONES***

VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las siguientes secciones representan las conclusiones de la investigación experimental de las reacciones de polimerización del acetato de vinilo en presencia de lauril sulfato de sodio (LSS) como emulsificante y alcohol polivinílico (PVOH) como coloide protector.

6.1 REACCIONES SINTETIZADAS CON LAURIL SULFATO DE SODIO (LSS) COMO EMULSIFICANTE.

En el caso de las reacciones de polimerización sintetizadas con lauril sulfato de sodio (LSS) como emulsificante durante ésta investigación, se observó que las variables de diseño como son la temperatura, la concentración del emulsificante y la cantidad de la fase orgánica en el medio de reacción, afectan considerablemente la velocidad de polimerización, la cantidad de VAc sin reaccionar y el diámetro de partícula, pero no afectan relativamente el pH del sistema de reacción. En una reacción semibatch puede existir el control de velocidad por polimerización (R_p) y el control de velocidad por adición de monómero (R_a); en éste trabajo, el efecto de la temperatura provocó que a concentraciones de 2.5 CMC el sistema se controlara por medio de la velocidad de polimerización en donde $R_p=f(k_p)$ y $k_p=f(T)$ existiendo una fuerte dependencia de la temperatura, en cambio para una concentración de 1.75 CMC, el sistema se controla a través de la velocidad de adición de monómero (R_a) en el cual los efectos de la temperatura son mínimos. Cuando existe el efecto del control por la velocidad de adición de monómero (R_a), no se presentan grandes diferencias entre las curvas de conversión cuando se varía alguna de las variables del diseño, principalmente la temperatura y la relación de VAc/H₂O a una concentración de 1.75 CMC. Entre menor sea la temperatura de reacción hay más monómero sin reaccionar según lo muestran las gráficas de fracción de VAc sin reaccionar vs. tiempo observándose un máximo donde al terminar el periodo de nucleación comienza a disminuir éste valor paulatinamente. Por otra parte, el tamaño de la partícula se incrementa ligeramente conforme se disminuye la temperatura del medio de reacción, esto explica que a mayor

temperatura (70°C) tenemos una cantidad más grande de partículas que en una reacción sintetizada a 60°C.

Refiriéndonos al caso del efecto de la concentración del emulsificante LSS, se puede concluir que ésta variable altera el periodo de nucleación de la siguiente manera: si incrementamos la concentración del emulsificante a 2.5 CMC, el periodo de nucleación disminuye en tiempo y conversión en comparación a las que contienen 1.75 CMC, porque hay un crecimiento en la velocidad de polimerización durante éste periodo por la existencia de un mayor número de partículas conforme se aumenta la cantidad del surfactante y por consiguiente hay mas sitios o partículas para que puedan propagarse los radicales, englobándose en un incremento en el grado de conversión. Al terminar el periodo de nucleación o al inicio del intervalo II, la velocidad de polimerización se incrementa más para una reacción con 1.75 CMC en comparación a las de 2.5 CMC debido al efecto de acumulación del monómero en el sistema durante el periodo de nucleación que sufren las reacciones que contienen 1.75 CMC. De alguna manera, se observa claramente una diferencia entre la fracción de VAc sin reaccionar para una reacción con 2.5 CMC que en una de 1.75 CMC, siendo mayor ésta cantidad para una reacción conteniendo 1.75 CMC porque su acumulación de VAc es mayor aunque la diferencia es mínima para aquellas reacciones sintetizadas con una relación de VAc/H₂O de 0.5 debido a que la relación monómero/surfactante que es grande en este caso, juega un papel importante ya que la polimerización toma lugar principalmente en el medio acuoso y una leve variación en la concentración del emulsificante no afecta considerablemente la conversión. El tamaño de partícula por otro lado, se incrementa a medida que se disminuye la cantidad del emulsificante en el sistema de reacción, por eso existe un mayor número de partículas para las reacciones sintetizadas con 2.5 CMC presentándose un periodo de nucleación más rápido como se ha mencionado anteriormente.

Respecto al efecto de la variación de la fase orgánica se concluye que la relación K₂S₂O₈/VAc es importante en el medio de reacción. La velocidad de polimerización es más rápida para aquellas reacciones sintetizadas con una relación de VAc/H₂O pequeña de 0.333 cuando contienen una concentración de 2.5 CMC porque existe mayor cantidad de radicales activos por monómero; en éste caso se presenta un periodo de nucleación más corto, pero para

las reacciones sintetizadas con una concentración de 1.75 CMC no se observa una gran diferencia entre las curvas cinéticas de VAc/H₂O de 0.333 y de 0.5, como ya se mencionó anteriormente, existe el fenómeno de acumulación del monómero en el sistema desde el periodo de nucleación por la baja cantidad de emulsificante presente, observándose un periodo de nucleación más largo que el de las reacciones sintetizadas con una concentración de 2.5 CMC. Las gráficas de la fracción de VAc sin reaccionar muestran que para el caso de las reacciones con 2.5 CMC, existe una diferencia marcada entre las curvas de VAc/H₂O de 0.333 y las de 0.5 provocado realmente por el efecto de la relación K₂S₂O₈/VAc, en cambio para las curvas que contienen una concentración de emulsificante de 1.75 CMC, no se observa una gran discrepancia entre las relaciones de VAc/H₂O de 0.333 y de 0.5 debido a la acumulación del monómero y a la baja cantidad del emulsificante.

Por otra parte, el comportamiento del diámetro de partícula con respecto a la variación de la fase orgánica varía marcadamente. Conforme se incrementa la concentración del VAc y disminuye la concentración del emulsificante, el diámetro de partícula se incrementa al máximo. Las reacciones con relaciones de VAc/H₂O de 0.5 y con una concentración de 1.75 CMC presentarán los diámetros de partículas más grandes, en cambio las reacciones de polimerización sintetizadas con relaciones de VAc/H₂O de 0.333 y con una concentración de 2.5 CMC van a tener los diámetros de partícula más pequeños. Este fenómeno está involucrado en la repartición del monómero en las partículas de látex, de tal manera que si se tiene una concentración alta de emulsificante (2.5 CMC) existirá mayor número de partículas que aunado a una baja repartición de monómero en las partículas, se obtendrán diámetros de partícula pequeños. Inversamente, al tener una concentración baja de emulsificante (1.75 CMC) existirá menor número de partículas que asociado a una alta repartición de monómero en el látex se obtendrán diámetros de partícula más grandes.

Finalmente, el pH de los látex sintetizados fue ácido provocado por la descomposición del persulfato en medio acuoso y se mantuvo constante durante el tiempo de la reacción debido a que la cantidad del iniciador o el flujo de alimentación del persulfato al reactor fue constante en todas las reacciones.

6.2 REACCIONES SINTETIZADAS CON ALCOHOL POLIVINÍLICO (PVOH) COMO COLOIDE PROTECTOR.

Para el caso de las reacciones sintetizadas con alcohol polivinílico (PVOH) como coloide protector, se puede concluir que la velocidad de polimerización no es afectada considerablemente cuando se varía la relación de VAc/PVOH para una reacción sintetizada al 25% de sólidos. No se observa el periodo de nucleación gráficamente debido a que esta etapa es inmediata, además la fracción de monómero sin reaccionar no varía conforme se incrementa la cantidad de VAc, solamente en las etapas finales donde existen problemas de difusión por la alta viscosidad.

Se observa un comportamiento distinto al mencionado cuando las reacciones se sintetizan al 10% de sólidos, ya que estas reacciones presentan en sus curvas de conversión cinco etapas, en donde la etapa I se caracteriza por un periodo de inhibición donde el grado de conversión es muy bajo. La etapa II se caracteriza por una reacción homogénea de homopolimerización del VAc en medio acuoso y se observa un incremento en la velocidad de polimerización, en la etapa III existe un proceso probable de injerto de los homoradicales de VAc a la cadena de PVOH, generalmente en esta etapa no existe reacción hacia el VAc, por lo tanto la conversión permanece constante. En la etapa IV en cambio, existe un mecanismo de polimerización heterogénea en donde al estar ya formados los agregados, el VAc presente en el sistema puede reaccionar con el macrorradical PVOH-PVAc principalmente, observándose un incremento en la velocidad de polimerización; estas etapas son afectadas por la cantidad de iniciador y PVOH presente en el sistema. Si se disminuye la cantidad del iniciador o se aumenta la cantidad de PVOH, las etapas en cuestión se incrementan en conversión, aunque parece que hay un punto crítico en las etapas II, III y IV donde la conversión disminuye cuando se incrementa la cantidad de PVOH en el sistema debido probablemente a un aumento en la viscosidad del sistema que es un impedimento para la difusión de los radicales.

En estas reacciones que contienen 10% de sólidos existe gran cantidad de monómero remanente conforme prosigue la reacción en comparación a las reacciones llevadas a cabo al 25% de sólidos. Este fenómeno prevalece porque existe menos cantidad de iniciador para las

reacciones sintetizadas al 10% de sólidos y de alguna manera se puede persuadir que al aumentar el porcentaje general de sólidos, las velocidades de polimerización se incrementan como se mencionó anteriormente por el efecto del iniciador, pero a medida que el porcentaje de sólidos disminuye, también cobra efecto en la cinética el PVOH presente en el sistema.

Los tamaños de las partículas se incrementan conforme aumenta el VAc en la formulación por las reacciones de injerto que sufren los macroradicales de VAc hacia el PVOH. También éstos tamaños de partículas se ven afectados por el contenido de sólidos presentes en el sistema: si se incrementa el porcentaje de sólidos, el tamaño de las partículas será mayor y viceversa. Dentro de este punto se puede mencionar que los tamaños de las partículas son mayores en general para las reacciones de polimerización sintetizadas con PVOH comparadas con las de LSS, de este modo una partícula hinchada con monómero será más pequeña que una partícula formada mediante un agregado por la copolimerización de PVAc-PVOH.

Otra variable medida durante esta investigación fue el pH del medio de reacción. Se concluye que el pH disminuye al aumentar la cantidad de VAc (o al disminuir la cantidad de PVOH) en la formulación y al incrementarse la cantidad de persulfato de potasio ya sea en las reacciones sintetizadas al 10 o al 25% de sólidos, de alguna manera ambas siguen la misma tendencia, es decir, a tiempos cortos el pH del medio disminuye hasta un cierto valor donde posteriormente se mantiene constante. Este efecto de pH se puede caracterizar por la descomposición del persulfato en el medio acuoso, por eso al incrementar la cantidad de persulfato en las formulaciones, disminuye el pH del medio. Además se puede decir que la descomposición del persulfato no tuvo fluctuaciones en la concentración de los radicales producidos en una misma reacción debido a que el pH del medio de reacción se mantuvo constante, de esta manera no existieron problemas de ruido en las gráficas por efectos inherentes al iniciador provocados por el pH.

Es importante puntualizar que existen respuestas diferentes en los comportamientos de los experimentos que utilizan LSS en comparación a los que utilizan PVOH en cuanto a fenómenos de procesos cinéticos, tamaños de partículas y pH del sistema como se pudo apreciar durante esta investigación, es decir que el proceso de polimerización micelar es completamente diferente a un proceso de polimerización vía coloide protector.

6.3 RECOMENDACIONES.

El trabajo realizado en esta tesis ha utilizado monómero sin lavar y libre de una atmósfera inerte, sería recomendable efectuar las reacciones con monómero previamente lavado para eliminar el inhibidor presente, además de utilizar una atmósfera inerte como nitrógeno para examinar el efecto a las variables determinadas en esta investigación, sobretodo en el periodo de nucleación donde se observa una etapa de inhibición tanto en las reacciones sintetizadas con LSS como en las que contienen PVOH. Para tener mayor conocimiento de los efectos cinéticos involucrados en la investigación, se necesitarían llevar a cabo reacciones a diferentes velocidades de adición de monómero VAc con el motivo de solidificar las ideas de "condiciones hambrientas y no hambrientas" en un reactor semibatch.

En el caso de las reacciones que contienen PVOH en su formulación, es conveniente realizar estudios cinéticos y de tamaño de partícula con PVOH'S que presenten diferentes propiedades como son los pesos moleculares, la viscosidad, el grado de hidrólisis, la adhesión, la solubilidad, etc. para establecer de cierta manera una explicación enfocada a un comportamiento general, debido a que cada tipo de PVOH tiene comportamientos muy diferentes. También se podría estudiar el grado de injerto como tal de los macroradicales PVAc al PVOH variando las concentraciones del iniciador a relaciones de VAc/PVOH constantes para delimitar únicamente el efecto del iniciador que probablemente es un componente que influye en el tamaño de la partícula provocado por el proceso de injerto.

Como un trabajo futuro se podría diseñar algún experimento más profundo para determinar particularmente el efecto de la viscosidad sobre algunos puntos cinéticos y sobre el tamaño de las partículas, que en realidad es un efecto que atañe a las polimerizaciones que utilizan PVOH como coloide protector.

Análogamente, se podrían variar las velocidades de alimentación de la pre-emulsión e iniciador sin cambiar la formulación existente para ambos casos de reacción sintetizadas con LSS y PVOH, de esta forma se podrán tener más bases para verificar los resultados obtenidos durante la experimentación. Es necesario asimismo determinar la distribución del tamaño de las partículas de látex tanto de las reacciones sintetizadas con LSS y PVOH para verificar puntos

cinéticos como es el caso de la nucleación secundaria a través de los resultados de las distribuciones de los tamaños de las partículas que pudieran ser unimodales o bimodales.



BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFÍA

1. Bataille, P., Dalpé, J. F., Debuc, F. y Lamoreux, L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, **39**, 1815.
2. Bataille, P., Van, B. T. y Pham, Q. B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, **22**, 3145.
3. Badran, A. S., Yehia, A. A., Shendy, S. M. M. y Moustafa, A. B., *Acta Polim.*, 1991, **42**, 394.
4. Billmeyer, Fred W., *Textbook of Polymer Science*, 2a. ed., Ed. Wiley Interscience, New York, 1971.
5. Blackley, D. C., *Emulsion Polymerization*, Ed. Applied Science, London, 1975.
6. Burnett, M. y Loan, L. D., *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 214.
7. Chang, K. H. S., Litt, M. H. y Nomura, M., The Reinvestigation of vinyl Acetate Emulsion polymerization (I)-The rate of Polymerization, *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, El-Aasser, Mohamed S., y Vanderhoff, John W., p. 89, Ed. Applied Science, London, 1981.
8. Daniels, W., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H., Bikales, W. M., Overbeg, C. G. (Editors), John Wiley and Sons, 1985.
9. Dimonie, V., Donescu, D., Monleano, M., Hagiopol, C. y Gavati, I., *Rev. Roum. Chim.*, 1974, **19**, 903.
10. Donescu, D., Gosa, I., Diaconescu, M., Mazare, M. y Carps, N., Particularities of Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate in Presence of Hydroxyethylcellulose, *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, El-Aasser, Mohamed S., y Vanderhoff, John W., p. 171, Ed. Applied Sciences, London, 1981.
11. Dunn, A. S., y Taylor, P. A., *Makromol. Chem.*, 1965, **83**, 207.
12. El-Aasser, M. S. y Vanderhoff, J. W., *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, Ed. Applied Science, London, 1981, 283p.
13. El-Aasser, M. S., Vanderhoff, J. W., Makgawinata, T., Misra, S., Pichot, C. y Llauro, M. F., Preparation, Characterization and Proprieties of Vinyl Acetate-Butil Acrylate Copolymer Latexes, *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, El-Aasser, Mohamed S., y Vanderhoff, John W., p. 215, Ed. Applied Sciences, London, 1981.
14. Elgood, B. G., Gulbekian, E. V., y Kinsler, D., *Polymer Letters*, 1964, **2**, 257.

15. Fitch, R. M. y Tsai, C. H., *Polymer Colloids*, Plenum Press, 1971, New York, 73.
16. French, D. M., *J. Polym. Sci.*, 1958, **32**, 395.
17. Friis, N. y Hamielec, A. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1975, **19**, 97.
18. Friis, N. y Nyhagen, L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, **17**, 2311.
19. Gershberg, D., *A.I.Ch.E.- I. Chem. E. Symposium Series No. 3*, 1965 (London : Instn. Chem. Engrs.).
20. Guyot, Alain, *Polimerización Heterogénea : Recientes Avances*, Cruz E. Amelia., Ruíz F. Luz M. y Ríos G. Leonardo (eds.), México, 1986, 112 p.
21. Harkins, W. D., *J. Chem. Phys.*, 1945, **13**, 381.
22. Harkins, W. D., *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 47.
23. Harkins, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1428.
24. Harkins, W. D., *J. Polym. Sci.*, 1950, **5**, 217.
25. Hartley, F. D., *J. Polym. Sci.*, 1962, **61**, 113.
26. Hausman, M. L., Horwart, D. W., Lorenz, R. J., Roseblum, F., *Working With Vinyl Acetate - Based Polymers. An Adhesives Manual*, Air Products and Chemicals, Inc., 3a. Ed., USA, 1996
27. Hayasi, S., Iwaswe, K. y Nojo, N., *Polymer J.*, 1963, **3(2)**, 226.
28. Hohenstein, W. P. y Mark, H., *J. Polym. Sci.*, 1946, **1**, 127.
29. Joseph, Neal E., *Philosophy Doctor Thesis*, Lehigh University, USA, 1989
30. Klein, A., Kuist, C. H. y Stannett, V. T., *J. Polim. Sci., Edn. Polimer Chemistry*, 1973, **11**, 2111.
31. Kroener, H. T., Dimonie, V. y El-Aasser, M. S., *Graduate Research Progress Report*, Emulsion Polymer Institute, Lehigh University, 1990, No. 34, p113.
32. Lenz, R. W., *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Ed. Wiley-Interscience, New York, 1968.

33. Lindemann, M. K., The Mechanism of Vinyl Acetate Polymerization, *Vinyl Polymerization*, Vol. I, Parte I, Editor G.E. Ham, Ed. Marcel Dekker, New York, 1967, p. 259-314.
34. Litt, M., Patsiga, R. y Stannett, V., *J. Polym. Chem., Ithaca*, 1960, **64**, 801.
35. Magallanes, González M. S., *Master of Science Thesis*, Lehigh University, USA, 1992.
36. Min, K.W. y Ray, W. H., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, 1974, **11(2)**, 177.
37. Mortiz, H.U., Taylor, T.W. y Heinz, K., *Polym. Mat. Sci.*, 1985, **53**, 524.
38. Motoyama, T., *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1958, **61**, 348.
39. Napper, D.H. y Alexander, A. E., *J. Polym. Sci.*, 1962, **61**, 127.
40. Napper, D.H. y Parts, A. G., *J. Polym. Sci.*, 1962, **61**, 113.
41. Nomura, M., Hrada, M., Eguchi, W. y Nagata, S., *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 1975, **16(1)**, 217.
42. Odian, G., *Principles of Polymerization*, 2a. ed., Ed. John Wiley Interscience, New York, 1981, p.198-320.
43. O'Donell, J. T., Mesrobian, R. B. y Woodward, A. E., *J. Polym. Sci.*, 1958, **28**, 171.
44. Okamura, S., *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1961, **64**, 488.
45. Okamura, S. y Motoyama, T., *Chem High Polym.*, 1963, **20**, 303.
46. Okamura, S. y Motoyama, T., *J. Polym. Sci.*, 1962, **58**, 221.
47. Okamura, S y Yamashita, T., *Kobunshi Kagaku*, 1958, **15**, 165.
48. Patsiga, R. A., *Philosophy Doctor Thesis*, State Univ. Collage of Forestry at Syracuse, Univ. Syracuse, New York, 1962.
49. Patsiga, R., Litt, M. y Stannett, V., *J. Phys. Chem., Ithaca*, 1960, **64**, 801.
50. Penlidis, A., Mc Gregor, J. F. y Hamielec, A. E., *A.I.Ch.E. Journal*, 1985, **31 (6)**, 881.
51. Priest, W. J., *J. Phys. Chem., Ithaca*, 1952, **56**, 1077.

52. Ray, W. H. y Laurence, R. L., *Polymerization Reaction Engineering*, Wiley Interscience, New York, 1975.
53. Smith, W. V. y Ewart, R. H., *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 592.
54. Shiraishi, S., *Polymer J.*, 1970, **2**, 135.
55. Shirinyan, V. T., Mnatsakanov, V. V., Gramov, T. I., Perlova, T. I. y Ivanchev, S. S., *Vysokomol. soyed.*, 1975, **A17 (1)**, 182.
56. Stannett, V. T., Klein, A. y Litt, M. H., *Br. Polym. J.*, 1975, **7**, 139.
57. Ugelstad, J., *Polym. Colloids Preprints*, Nato Adv. Study Inst., University of Trondheim, 1975.
58. Vanzo, E., *Philosophy Doctor Thesis*, State Univ. Collage of Forestry at Syracuse, Univ. Syracuse, New York, 1963.
59. Yeliseyeva, V. I. y Zuikov., A. V., *Emulsion Polymerization*, ACS Symposium Series, Vol. 24, Piirma, I. y Gordon, J. L. (eds.), 1976, p. 62.