

00521
5

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

**Estudio de la evolución de la distribución de pesos
moleculares en la polimerización en emulsión de
estireno.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

Antonio Alvarado Reyes



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

MÉXICO, D.F

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente
Vocal
Secretario
1er. Suplente
2d. Suplente

Marco Antonio Uresti Maldonado
Enrique Saldívar Guerra
José Antonio Arcos Casarrubias
Maria Cristina Torres Lomeli
Eduardo Vivaldo Lima

Sitio donde se desarrolló el tema:
Laboratorio de Polímeros, UAM-Iztapalapa

SUSTENTANTE



ANTONIO ALVARADO REYES

ASESOR DEL TEMA



JOSÉ ANTONIO ARCOS CASARRUBIAS

B

CONTENIDO

Agradecimientos	
Introducción	1
CAPITULO 1. Generalidades	4
• 1.1 Antecedentes	5
• 1.2 Descripción cualitativa	7
• 1.3 Descripción cuantitativa	14
• 1.4 Funciones de distribución de pesos moleculares	16
CAPITULO 2. Descripción del método experimental	21
• 2.1 Obtención del látex polimérico	22
• 2.2 Técnica experimental aplicada en el seguimiento de la conversión de monómero a polímero	23
• 2.3 Medición de la distribución de pesos moleculares	25
• 2.4 Medición del tamaño promedio de partícula	28
CAPITULO 3. Resultados y Discusión	31
CAPITULO 4. Conclusión	43
APENDICE	45
• A.1 Evaluación de la constante de terminación	
REFERENCIAS	49

Gracias...

Dios mío por darme la vida y dejarme ir descubriendo los fenómenos de la naturaleza, por que gracias a ello puedo ir descifrando las maravillas del universo.

A todos mis profesores de los cuales recibí sus enseñanzas y experiencias durante la carrera, pero más aún a mi asesor de tesis por su paciencia y dedicación hacia conmigo para ayudarme a concluir esta etapa profesional.

A mis padres por su paciencia y dedicación que han tenido para conmigo, admirando desde siempre la fortaleza y la audacia de mi padre, el cariño y las atenciones de mi madre; por que han sido el motor que me ha impulsado a llegar a mi primera etapa de mi formación profesional. Por lo que me siento muy afortunado de compartir con ustedes uno de mis sueños que ahora se hace realidad.

A mis hermanos por su apoyo moral y económico que he recibido de cada uno de ustedes, pero más aún por todos aquellos momentos que hemos compartido juntos queriendo descubrir los enigmas de la vida, por los momentos en que nos enojamos sin sentir después rencor alguno o bien por los momentos que hemos disfrutado juntos nuestros éxitos y fracasos.

A mis amigos, que han compartido conmigo una parte tan importante en mi vida, de los que han tenido tiempo para escucharme y me han transmitido sus ideales, de tal forma que me han ayudado a ver la vida con un espíritu de triunfo. Pero más aún a los que me enseñaron a diferenciar entre un sueño y la realidad.

Sé perseverante, paciente y sobre todo, no claudiques, en las obras grandes no bastan el arte y el saber, también se necesita la paciencia.

D

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Dentro de los procesos de producción industrial de polímeros, el de emulsión ha llegado a ser preponderante. El campo de los polímeros en emulsión y la tecnología de los látex a llegado a ser un campo consolidado, asegurando la máxima producción de polímeros de calidad consistente en condiciones seguras y respetuosas con el medio ambiente. Sin embargo, todavía queda la caracterización fisicoquímica de muchos sistemas y la comprensión de algunos fenómenos, como la nucleación o la terminación bimolecular. El secreto de los látex poliméricos está en sus componentes básicos: los monómeros y los componentes auxiliares que permiten fabricarlos bajo el sistema de polimerización en emulsión, es decir, partículas esféricas dispersadas en agua. De esta forma tienen una increíble multiplicidad de propiedades, lo que los hacen ser muy versátiles en sus aplicaciones.

Es difícil imaginar que las dispersiones poliméricas - partículas de tamaño microscópico -, están presentes en nuestra vida diaria. Pero así es. Tanto en los hogares como en las pequeñas fábricas, en la industria del automóvil o de la construcción, en la eléctrica o en la de papel, cartón y embalaje, en la fabricación de calzado, libros, etiquetas, cintas adhesivas, ¡en fin! En todas partes se encuentran siempre materias primas a base de dispersiones coloidales. Gracias a la combinación de los monómeros, se obtienen los polímeros con las propiedades que satisfacen los más variados requisitos. Existen dispersiones poliméricas blandas y pegajosas para adhesivos; duras y resistentes para aplicarlas como ligantes en sistemas de lacas; elásticas, en la fabricación de colchones; y tenaces, para el recubrimiento textil.

Todas las aplicaciones y los desarrollos futuros en el campo del látex están sustentadas sobre la comprensión del mecanismo y las cinéticas de polimerización en emulsión. Igualmente importantes son las relaciones entre los parámetros de los procesos cinéticos y las propiedades coloidales, de superficie y morfológicas de las partículas del látex, dado que son precisamente los parámetros cinéticos los que determinan, en gran medida las propiedades de estos sistemas dispersos; por supuesto que también determinan las propiedades de bulto de los productos finales y su aplicabilidad.

Existe entonces la necesidad de realizar investigación básica que permita mejorar la comprensión de los aspectos fundamentales de la polimerización en emulsión, así como explotar la información que proporciona el modelar la tasa de polimerización en emulsión junto con la distribución de pesos moleculares y la distribución de tamaños de partículas; de manera que en las nuevas aplicaciones industriales de los polímeros, se puedan controlar de forma mas eficiente.

El objetivo que se plantea en esta tesis es la evaluación del coeficiente de terminación en un sistema de polimerización en emulsión de estireno. De aquí que el presente trabajo sea uno más de los esfuerzos para comprender los aspectos fundamentales del mecanismo de terminación de la reacción en la polimerización de estireno.

Recientemente han aparecido nuevas metodologías y técnicas para la evaluación de los coeficientes cinéticos de los diversos procesos que ocurren durante la polimerización. En este sentido, el análisis de la distribución de longitudes de cadena puede dar información acerca de los procesos cinéticos involucrados durante la formación de polímero.

En la tesis se estudia la polimerización en emulsión de estireno, en condiciones "ab initio" e isotérmica (50°); se da una atención particular a la evolución de las distribuciones de longitudes de cadena del polímero obtenido, para lo cual se emplea la cromatografía de permeación en gel.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

CAPÍTULO 1

Generalidades

1.1 Antecedentes

El campo de los polímeros en emulsión (látex poliméricos) continúa desarrollándose a un paso acelerado, siendo las fuerzas motoras de este desarrollo, razones tanto económicas como ambientales, ya que los látex son polímeros base agua (por ejemplo, pinturas vinílicas) en forma de partículas coloidales dispersas en un medio acuoso, que resultan ser más baratos y ecológicamente más descables que los polímeros base solvente orgánico.

La elaboración de materiales poliméricos por medio de esta técnica tiene gran importancia industrial. Anualmente se producen miles de toneladas de estos materiales, destinados a usos diversos, como son el reemplazo de metales en algunos productos de uso industrial, en la manufacturas de gomas sintéticas (hules), pinturas base agua, adhesivos, espumas, compuestos termoplásticos de alto impacto, etc.

La preponderancia que ha adquirido este método de polimerización sobre los otros se debe a las ventajas siguientes:

- El estado físico del sistema como coloide permite mayor control sobre el proceso de polimerización. Es decir que las condiciones de reacción, a nivel macroscópico, pueden ser mantenidas homogéneas y la temperatura constante.
- El calor generado por la reacción exotérmica de polimerización puede ser fácilmente absorbido y disipado por la fase acuosa debido a que la conductividad térmica y el calor específico del agua son más altos que los de los disolventes orgánicos. De ahí que se pueda mantener la temperatura constante y un mejor control de la misma, y por ende las precauciones requeridas para prevenir el sobrecalentamiento de los reactores son menos estrictas.
- La reacción de polimerización altamente exotérmica se lleva a cabo en el interior de las partículas; pero la gran área superficial de las mismas, ayuda a disipar el calor generado hacia la fase acuosa.

- El polímero producido, llamado látex, resulta ser en muchas ocasiones la forma deseada para un uso directo, por lo que no se requieren de procesos de separación y, la manipulación de las operaciones subsecuentes es más factible.
- La cinética de polimerización es muy diferente: mientras que para los otros procesos la relación entre la tasa de polimerización y el peso molecular del polímero es inversamente proporcional, la polimerización en emulsión permite aumentar el peso molecular del polímero sin tener que disminuir la tasa de producción. Con frecuencia, el polímero producido tiene un peso molecular considerablemente mayor al obtenido por los otros procesos. Sin embargo, la producción de polímeros con peso molecular relativamente bajo es factible, mediante la adición de grandes cantidades de iniciador o de un agente de transferencia de cadena; a consecuencia de lo anterior se tiene control sobre las distribuciones de tamaños de partículas y de pesos moleculares del polímero obtenido.
- Se minimizan los problemas sobre seguridad y el medio ambiente, sobre todo respecto a los procesos en solución, puesto que en los sistemas de polimerización en emulsión el medio de dispersión es agua.

Sin embargo, para aprovechar las ventajas que ofrecen los látex poliméricos se enfrentan todavía algunas dificultades en los procesos de polimerización por emulsión aún no resueltas. Estas dificultades son:

Aunque la eliminación del monómero residual puede conseguirse sin coagular el látex, el nivel de impurezas generalmente es alto debido a que, los residuos de tensoactivos, restos de iniciador y de otros aditivos adicionados son difíciles de eliminar. Por otra parte, si se desea un polímero en masa, la recuperación puede involucrar la adición de coagulantes que a menudo también dificultan su purificación. El proceso de aglomeración tiende a dar partículas porosas que atrapan parte de la fase acuosa con sus sales y tensoactivos disueltos.

Puesto que la polimerización en emulsión es un tipo de polimerización por radicales libres, es preciso tener una buena apreciación del mecanismo y la cinética de reacción, existe entonces la necesidad de realizar investigación básica que permita mejorar la comprensión

de los aspectos fundamentales de la polimerización en emulsión, así como explotar la información que proporciona el modelar la tasa de polimerización en emulsión junto con la distribución de pesos moleculares y la distribución de tamaños de partículas. Consecuentemente, la validez de los modelos puede certificarse a través de la medición de dichas magnitudes, lográndose la estimación de los parámetros cinéticos que controlan la polimerización.

1.2 Descripción cualitativa

La descripción física de un sistema de polimerización en emulsión está sustentada en la descripción cualitativa propuesta por Harkins (7). Se requieren cuatro componentes básicos para la formación del sistema en cuestión, éstos son el (los) monómero (s), el medio de dispersión, un emulsificante o jabón y el iniciador soluble en agua. También pudieran estar presentes cantidades pequeñas de otros componentes como podrían ser agentes de transferencia de cadena u otros aditivos. Es un sistema de reacción heterogéneo (dos fases), donde los componentes se distribuyen de la manera siguiente: el medio de dispersión o fase continua es un líquido, normalmente agua, en donde los componentes restantes están dispersos debido a la acción del emulsificante - cuando éste sobrepasa su concentración micelar crítica (CMC) - originando la formación de agregados moleculares llamados micelas. La figura 1.1 es un esquema del sistema.

Durante los primeros momentos de la reacción pueden distinguirse tres tipos de partículas, Odian (11):

- 1) Gotas de monómero dispersas cuyos tamaños están en el intervalo de 1-10 micras con una concentración de 10^{12} partículas por mililitro.
- 2) Micelas que contienen monómero cuyos tamaños están cercanos a los 10^{-2} micras con una concentración de 10^{18} partículas por mililitro.
- 3) Partículas de polímero en crecimiento, estabilizadas por el emulsificante e hinchadas con monómero, cuyos tamaños fluctúan entre 5×10^{-2} y 10^{-1} micras con una concentración final de 10^{16} partículas por mililitro.

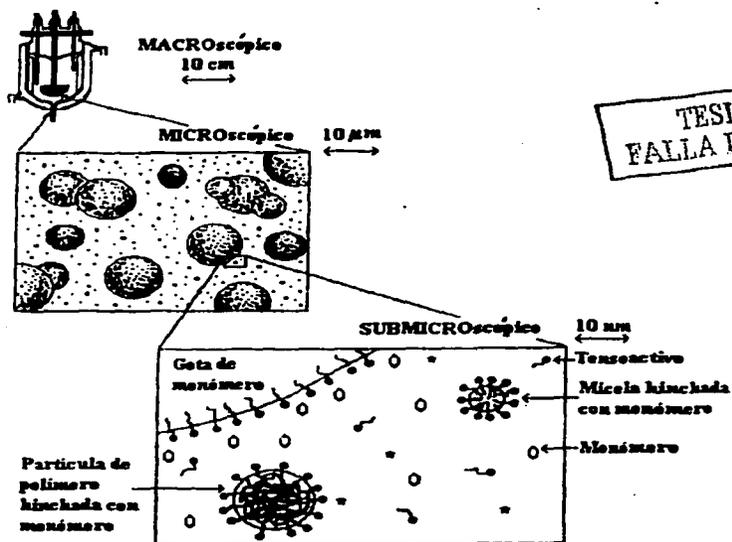


Figura 1.1 Descripciónes usadas en los sistemas de polimerización en emulsión. (Sudol D.E., S.D. Daniels y M.S. El - Aasser, en "Polymer Latexes", Sudol D.E., S.D. Daniels y M.S. El - Aasser editores. ACS. Symposium Series 492, 1992).

Conforme la reacción ocurre, mas tensoactivo es requerido para estabilizar las partículas de polímero en crecimiento, tensoactivo que proviene de las micelas, hasta que finalmente, éstas desaparecen. Las partículas de polímero continúan su crecimiento, las gotas de monómero sirven como reserva hasta que el monómero contenido en ellas llega a ser agotado y las gotas desaparecen; en los últimos momentos de la reacción, sólo las partículas de polímero estabilizadas por el tensoactivo e hinchadas con monómero son las que permanecen.

El número de micelas depende de la cantidad de emulsificante: cantidades grandes de emulsificante producen grandes cantidades de partículas de tamaño reducido. Cuando un monómero insoluble o ligeramente soluble en agua es agregado a la mezcla, una porción muy pequeña se disuelve en la fase acuosa continua. Una cantidad adicional pero todavía pequeña en proporción, se absorbe en las micelas y, la porción mayor de monómero, superior al 95%, está dispersa como gotas de monómero, cuyos tamaños dependen de la tasa de agitación. En un sistema de polimerización típico, los diámetros de las gotas de monómero son 10^2 veces mayores que los de las micelas. Por otra parte, la concentración de las micelas es mayor que la de las gotas en 6 órdenes de magnitud; como consecuencia, el área superficial total de las micelas es mayor que la correspondiente a las gotas por más de dos órdenes de magnitud.

En cuanto al iniciador químico, su función es iniciar la reacción química. Este se encuentra disuelto en la fase acuosa en forma de iones, los cuales generan a los radicales libres y su tasa de producción es del orden de 10^{13} radicales por mililitro por segundo. Es importante resaltar que es una especie no soluble en la fase orgánica y, como resultado, no se encontrará disuelto en las gotas de monómero. Por otra parte, la concentración de monómero en el agua es muy baja, por lo que la polimerización en la fase continua no es significativa. Se ha mencionado anteriormente que el área superficial total de las micelas es mucho mayor que la correspondiente a las gotas; por eso éstas últimas no compiten significativamente con las micelas por la captura de radicales libres. Como consecuencia de los argumentos expresados, la polimerización se lleva a cabo, casi exclusivamente, en el interior de las micelas.

En lo referente a la formación de partículas de polímero o nucleación de partículas se han postulado diversos mecanismos. Uno de ellos es el mecanismo de nucleación micelar que consiste en que un radical libre - primario u oligomérico - ingrese a la micela desde la fase acuosa, dando origen a la partícula activa. Otro mecanismo es la nucleación homogénea, que consiste en que la cadena de un radical oligomérico, que se encuentra polimerizando en la fase acuosa, crezca lo suficiente como para que llegue a ser insoluble en la fase acuosa y precipite; la especie precipitada llega a ser estabilizada mediante la adsorción de

tensoactivo y, posteriormente sucede la absorción de monómero por parte de la partícula recién formada; en este punto, las partículas formadas por nucleación homogénea son equivalentes a las partículas formadas por nucleación micelar (heterogénea). Es claro que existen condiciones físicas que favorecen la nucleación micelar o la nucleación homogénea; así la solubilidad del monómero en el agua y la concentración de tensoactivo son factores importantes. Una elevada solubilidad del monómero favorecería la nucleación homogénea, mientras que una alta concentración de tensoactivo (por arriba de CMC) propiciaría la nucleación micelar. La nucleación micelar es, muy probablemente, el mecanismo predominante para un monómero muy insoluble en agua, como el estireno.

El progreso de la reacción exhibe una variedad de comportamientos; para diferentes experimentos, la gráfica de la tasa de polimerización contra la conversión (o tiempo), figura 1.2, muestra los distintos comportamientos, los cuales dependen de las tasas relativas de iniciación, propagación y terminación de la reacción. Sin embargo, en la descripción clásica de Smith y Ewart (13) con frecuencia tres zonas o intervalos (I, II y III) pueden ser distinguidos para los sistemas de polimerización en emulsión. Los fenómenos que ocurren, y que son distintivos de cada intervalo, son:

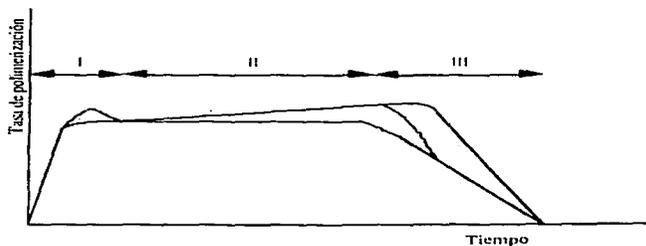


Figura 1.2 Diferentes comportamientos observados de las tasas de polimerización (Odian 1992).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Intervalo I. Es la etapa en que se lleva a cabo la nucleación. La tasa de polimerización aumenta porque se forman nuevos núcleos conforme transcurre el tiempo. El monómero se difunde hacia el interior de las partículas de polímero para reponer el monómero que ha reaccionado. Esta etapa se extiende hasta que la nucleación ha cesado y el número de

partículas formadas, (N'), alcanza un valor constante, típicamente el 0.1% de la concentración de micelas inicialmente presentes; N' está en el intervalo de 10^{13} a 10^{15} partículas por mililitro. El tamaño de las partículas de polímero empieza a crecer; estas partículas contienen polímero y están hinchadas con monómero, también requieren adsorber cada vez mayor cantidad de tensoactivo para mantenerse estables en el sistema. El tensoactivo es obtenido del que está en micelas y su concentración disminuye por debajo de CMC, lo que podría ocasionar que las micelas inactivas sean inestables y desaparezcan, disolviéndose el tensoactivo en la fase acuosa. Al final del intervalo I o en los principios del intervalo II, casi todo el tensoactivo presente está adsorbido en las partículas de polímero, lo que provocaría que las gotas de monómero coalezcan si se quita la agitación. La conversión porcentual de monómero a polímero se encuentra en el rango del 2 al 15% y está determinada por la naturaleza del polímero, la cantidad de iniciador y los mecanismos de nucleación de partículas presentes.

Intervalo II. El número de partículas de polímero N' permanece constante, la fase dispersa de las gotas todavía está presente. La polimerización ocurre en las partículas de polímero y la concentración de monómero en dichas partículas es la correspondiente a la del equilibrio (saturación), que es mantenida así por difusión del monómero desde la fase acuosa y, cuya concentración (en la fase acuosa) también permanece en el equilibrio porque el monómero almacenado por las gotas se solubiliza en dicha fase acuosa. La tasa de polimerización es constante o aumenta ligeramente con el tiempo. Las partículas de polímero aumentan su tamaño y las gotas de monómero lo disminuyen. El final de la etapa II sucede cuando desaparecen las gotas de monómero. La conversión a que se llega al final de la etapa varía para diferentes monómeros, depende de la solubilidad del monómero en el agua y del valor de la fracción volumen del monómero en la partícula f_m ; por ejemplo, se llega al 20% para acetato de vinilo, 40% para estireno y 70% para cloruro de vinilo. Por otra parte, el número promedio de radicales libres por partícula n no es constante, sino que depende del tiempo y de la dinámica interna del sistema; sin embargo, puede llegar a tener un valor constante durante el régimen permanente $\left(\frac{dn}{dt} = 0 \right)$.

Intervalo III. La fase dispersa de las gotas de monómero ya no está presente, el número de partículas de polímero N' es el mismo del intervalo II; la concentración de monómero en las partículas disminuye con el tiempo y el número promedio de radicales libres por partícula aumenta, debido a que tanto la salida de los radicales de las mismas como su terminación bimolecular es obstruida por la disminución de su movilidad en el interior de las partículas, ocasionada a su vez, por el aumento en la viscosidad. En ocasiones, este fenómeno puede ser de tal magnitud que pudiera disparar momentáneamente la rapidez de reacción, provocado por el efecto gel. La tasa de polimerización puede mantenerse constante por un tiempo, debido al efecto compensatorio entre el aumento del número promedio de radicales libres por partícula y la disminución de la concentración de monómero en las partículas de polímero; posteriormente, la tasa de reacción disminuye en función de la merma en la concentración de monómero. Normalmente, se consiguen conversiones hasta del 100%. Las partículas de polímero normalmente esféricas, tienen diámetros entre 50 y 200 nanómetros.

Sin embargo, existen reportes en la literatura en los que se ha cuestionado el comportamiento clásico de la tasa de polimerización, de manera particular en lo que se refiere a los intervalos II y III. De acuerdo con Gardon (4), cuando se tienen pocos puntos experimentales, no se aprecia el comportamiento no lineal de la curva de conversión en función del tiempo durante el intervalo II, por lo que no debería obtenerse un periodo de tasa de polimerización constante para este intervalo.

Esta aseveración se ve reforzada por el trabajo de Varela de la Rosa et. al., quienes llevaron a cabo mediciones calorimétricas de la energía térmica liberada por la polimerización, con lo cual se puede estimar la rapidez de reacción. Esta técnica tiene la ventaja de dar seguimiento en línea a la reacción, produciendo gran cantidad de datos experimentales, muy cercanos entre sí; y gran precisión en la medición del flujo de calor disipado. En sus gráficas de tasa de polimerización contra tiempo se observa que no se presenta ningún período en donde la rapidez de la reacción permanezca constante. Este comportamiento está en confrontación con la descripción clásica de Smith y Ewart (13).

Los estudios cinéticos de polimerización en emulsión son llevados a cabo comúnmente usando ya sea dilatometría, gravimetría o cromatografía de gases. Con estas técnicas se obtienen puntos discretos en una gráfica conversión vs. tiempo, cuya derivada nos da la tasa de polimerización. Con esta forma de estimar la tasa de polimerización variaciones, muy sutiles pero importantes, no se pueden apreciar.

Independientemente de la concentración inicial de tensoactivo y de iniciador, la tasa de polimerización presenta un máximo dentro de un intervalo de conversión comprendido entre el 36 – 42%, que corresponde al momento en el cual desaparecen las gotas de monómero (inicia el intervalo III). Este máximo coincide aproximadamente, con el momento en el cual el número de partículas comienza a ser constante, por lo que Varela de la Rosa et al. (14) cuestionan la existencia del intervalo II; esto es, los autores argumentan que en su estudio solo se observan los intervalos I y III, donde el fin del primero y comienzo del último corresponde al momento en el cual se tiene el máximo en la tasa de polimerización.

En lo que respecta al intervalo III, los datos calorimétricos de Varela de la Rosa et al. (14) muestran que la tasa de polimerización disminuye al inicio de este intervalo hasta llegar a un mínimo. Posteriormente se incrementa hasta llegar a un máximo y después disminuir hasta cero. Este máximo en la tasa de polimerización que ocurre en el intervalo III se atribuye al efecto de autoaceleración o también llamado “efecto gel”. Este comportamiento fue también observado por Gerrens (5) mediante dilatometría, tanto en la polimerización en emulsión de estireno como de metacrilato de metilo, pero con mucho menor grado de detalle. Estos resultados contrastan con la descripción clásica del intervalo III en la que la tasa de polimerización simplemente disminuye monótonamente.

Adicionalmente, el resultado del modelamiento de estos sistemas, reportados por Herrera-Ordóñez et al. (8), muestra que la tasa de polimerización en función del tiempo, puede exhibir diferentes formas de comportamiento, y que la existencia de la rapidez de polimerización constante (es decir, la existencia de la etapa II) es solo un comportamiento particular.

1.3 Descripción cuantitativa.

La obtención de una expresión para la tasa de polimerización considera, primero, la rapidez de reacción en una sola partícula de polímero en la cual se está llevando a cabo el fenómeno en cuestión; posteriormente debe tomarse en cuenta al número total de las partículas presentes en el sistema. Dentro de una micela o dentro de una partícula, un radical libre propaga la reacción a la tasa r_p , que depende de la constante de propagación k_p y la concentración de monómero en la partícula C_M , o sea que

$$r_p = k_p C_M \quad (1.1)$$

En un sistema de polimerización en emulsión típico, la concentración de radicales libres en las partículas de polímero es del orden de 10^{-6} mol/lit o mayor; ésta es una concentración de radicales libres muy alta para un sistema de polimerización homogénea, dado que la vida media de los radicales en sistemas homogéneos es de sólo algunas milésimas de segundo. En los sistemas en emulsión, cuya característica propia es que los radicales libres están aislados en el interior de las partículas, el proceso de terminación bimolecular queda supeditado a que ocurra el proceso de captura de otro radical libre, lo cual determina que los periodos o tiempos característicos para la propagación de la reacción sean mayores. De este modo, si una partícula ya contiene un radical libre, el ingreso de otro radical a la partícula generalmente ocasionará una terminación bimolecular inmediata, lo que se traduce en que la partícula de polímero se vuelva inactiva. Así, solamente se reactivará cuando ingrese un tercer radical libre que nuevamente propagará la reacción. La partícula permanecerá en este estado hasta la captura de un nuevo radical. Este ciclo alterno de reacción e inactividad de las partículas de polímero se verificará hasta que la conversión de monómero sea completa.

La tasa global de polimerización R_p , en cualquier instante, está dada por el producto de la concentración de partículas activas $[P\bullet]$ y la tasa de propagación de una partícula.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p C_M [P\bullet] \quad (1.2)$$

donde $[M]$ es la concentración global de monómero; a $[P\bullet]$ es conveniente expresarla como,

$$[P\bullet] = \frac{N'n}{N_A} \quad (1.3)$$

donde N' es la concentración de micelas y partículas de polímero por litro de emulsión, n es el número promedio de radicales por micela y partícula, y N_A es el número de Avogadro. El factor $\frac{1}{N_A}$ permite expresar a $[P\bullet]$ en mol/l y a R_p en $mol/l \cdot s$. La sustitución de la ecuación (1.3) en la (1.2) resulta:

$$R_p = \frac{N'nk_p C_M}{N_A} \quad (1.4)$$

$N'n$ es cero al inicio de la etapa I ($n = 0$). Al inicio del intervalo II, N' ha alcanzado su valor del régimen permanente, N ; n puede ser una función del tiempo o tener un valor constante. En el intervalo III, N' permanecerá con el mismo valor del intervalo II (N) y n será constante o aumentará su valor hasta que la tasa de producción de radicales libres se desplome, debido a que se ha agotado el iniciador, lo que ocasionará la disminución en el valor de n . Entonces, la expresión de la tasa de polimerización para el intervalo II y III de la polimerización en emulsión es:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{Nnk_p C_M}{N_A} \quad (1.5)$$

en donde se requiere conocer la funcionalidad del número promedio de radicales libres por partícula n con el tiempo.

Por otra parte, la relación entre la tasa de polimerización y la conversión se obtiene a partir de la definición de conversión fraccional, χ , para un sistema de densidad constante;

$$\chi(t) = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \quad (1.6)$$

donde $[M]_0$ es la concentración global inicial de monómero. Derivando con respecto a tiempo

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = -\frac{1}{[M]_0} \frac{d[M]}{dt} \quad (1.7)$$

Mediante la sustitución de la ecuación (1.5) en la expresión (1.7) se tiene que

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{k_p N C_M}{[M]_0 N_A} n(t) \quad (1.8)$$

1.4 Funciones de distribución de pesos moleculares.

En secciones anteriores se ha dicho que la polimerización en emulsión produce polímero en forma de látex, el cual está caracterizado por dos parámetros muy importantes en función de su aplicación comercial: las distribuciones de tamaños de partículas (DTP) y de pesos moleculares (DPM). La distribución de pesos moleculares, (DPM), debe ser una consecuencia de los eventos cinéticos que ocurren en el transcurso de la polimerización; de modo que la medición y modelación de la DPM puede dar información de los mecanismos cinéticos presentes en los sistemas en cuestión.

En este sentido la DPM en número, $n(M)$, es un parámetro sensible al mecanismo. La razón para ello es que las ecuaciones de rapidez que describen los balances de población son función de las concentraciones, es decir de la distribución en número de las especies reactivas y éstos son proporcionales al número de cadenas de polímero formado. Por otra parte, la medición de la DPM a través de cromatografía de permeación en gel (CPG), es posible; sin embargo, la obtención de $n(M)$ no es directa. Por lo tanto, conviene dar la definición de las diferentes DPM y sus relaciones, Shortt (12).

La fracción acumulada en número $N(M)$ está definida como el número de moléculas de la muestra que tienen peso molecular menor a M , dividido entre el total de las moléculas de la muestra. La fracción acumulada en peso $W(M)$ es la masa de la muestra que tiene peso molecular menor a M , dividido entre el total de la masa de la muestra. Evidentemente que $N(M)$ y $W(M)$ son fracciones y por lo tanto adimensionales. Sus distribuciones diferenciales están definidas por las relaciones

$$n(M) = \frac{dN(M)}{dM} \quad (1.9)$$

$$w(M) = \frac{dW(M)}{dM} \quad (1.10)$$

las distribuciones $n(M)$ y $w(M)$ poseen las siguientes propiedades: la cantidad $n(M)dM$ es la fracción número de moléculas en la muestra que tienen peso molecular entre M y $M + dM$; en tanto que la cantidad $w(M)dM$ es la fracción masa de moléculas que tienen peso molecular comprendido entre M y $M + dM$. Las definiciones de las ecuaciones (1.9) y (1.10) conducen a las siguientes condiciones de normalización para $n(M)$ y $w(M)$.

$$\int_0^{\infty} n(M)dM = 1 \quad (1.11)$$

$$\int_0^{\infty} w(M)dM = 1 \quad (1.12)$$

Nótese que tanto $n(M)$ y $w(M)$ tienen unidades de inverso de peso molecular. Para convertir una a otra distribución se cumple la siguiente relación: para cualquier peso molecular M , el producto $Mn(M)$ es proporcional a la masa de la muestra con peso molecular entre M y $M + dM$, y por supuesto a $w(M)$. Con la normalización se tiene:

$$w(M) = \frac{Mn(M)}{\int Mn(M)dM} \quad (1.13)$$

y la relación inversa es

$$n(M) = \frac{\frac{w(M)}{M}}{\int \left[\frac{w(M)}{M} \right] dM} \quad (1.14)$$

La DPM que con mayor frecuencia ha sido usada y hoy es muy común, es la distribución de pesos moleculares logarítmica diferencial $x(M)$; ello es así porque muchas muestras tienen fracciones de peso molecular muy diferente, lo cual hace que la escala logarítmica para M sea muy conveniente. Su relación con $w(M)$ es

$$x(M) = \frac{dW(M)}{d(\log_{10} M)} = \frac{M}{\log 10^e} \frac{dW(M)}{dM} = \frac{M * w(M)}{\log_{10} e} \quad (1.15)$$

En resumen, $x(M)$ es la DPM medida por GPC; no obstante, para el análisis cinético es muy conveniente $n(M)$. Por lo tanto relacionemos estas dos cantidades; de (1.15) se tiene

$$\frac{w(M)}{M} = \frac{x(M)}{M^2} * \log_{10} e \quad (1.16)$$

y mediante su sustitución en (1.14), finalmente se llega a la distribución de pesos moleculares numeral, $n(M)$.

$$n(M) = \frac{x(M)}{\int_{M^2}^{M^2} x(M) dM} \quad (1.17)$$

Las distribuciones de peso molecular de los polímeros formados por la técnica de emulsión son diferentes a las distribuciones obtenidas mediante otras técnicas de polimerización. Esta diferencia tiene su fundamento en un fenómeno particular a la polimerización en emulsión: la probabilidad de que ocurra la terminación bimolecular es relativamente pequeña debido a que los radicales libres, que propagan la reacción, se encuentran aislados dentro de las partículas de látex y con poca movilidad; es decir que existe una barrera física que dificulta que los radicales libres se encuentren; consecuencia de lo anterior es un periodo mayor para la propagación de la reacción, que a su vez se ve reflejado en un peso molecular promedio mayor con referencia al obtenido por otras técnicas.

Arcos (1) y Clay y Gilbert (3) mostraron que el coeficiente de terminación se puede evaluar a través de la distribución de pesos moleculares numeral instantánea (frecuencia de las moléculas de polímero con grado de polimerización n), cuando se presenta la gráfica de $\ln n(M)$ contra el peso molecular. observándose que a altos pesos moleculares es lineal; de esta manera la pendiente de la porción recta que se presenta a pesos moleculares relativamente altos está dada por la relación siguiente:

$$\text{pendiente} = - \frac{k_t}{k_p} - k_t \left[\frac{n}{k_p C_M N_A V_s} \right]$$

donde:

k_t = Constante promedio de terminación

V_s = Volumen de partícula hinchada

k_{tr} = Constante de transferencia

A través de la rapidez de polimerización y del tamaño de partícula medidos en el experimento, se puede conocer n ; en tanto que mediante experimentos independientes se conoce a k_p y k_{tr} .

CAPÍTULO 2
DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO
EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 2

Descripción del método experimental

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1 Obtención del látex polimérico

Las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo la polimerización en emulsión fueron seleccionadas de forma tal, que se pudiera seguir el avance de la reacción en un instante dado y con ello la evolución del peso molecular. Para dicho seguimiento fue necesario determinar la conversión de monómero a polímero, utilizando la técnica experimental de gravimetría.

La reacción de polimerización se efectuó en un reactor de vidrio tipo batch operando a temperatura constante. El reactor con capacidad de 1300 ml es de tanque agitado con chaqueta de calentamiento, el eje de su agitador está fabricado en vidrio esmerilado; al cuál se le adaptó un controlador de velocidad de giro marca G.K. Heller Corporation para el control de la agitación. Con el fin de lograr una eficiente agitación durante la reacción se fijó una velocidad de 250 rpm, esto, posibilita mantener condiciones homogéneas en el interior del reactor e impide la existencia de zonas estancadas (sin agitación); lo cual significa que no existan gradientes en las concentraciones de reactivos y productos, y en la temperatura. La temperatura de operación se controló mediante un baño Neslab RTE-110. El diseño del reactor está concebido para poder efectuar la reacción en una atmósfera libre de oxígeno, es decir que se impida la entrada de aire al sistema durante la reacción. La figura 2.1 muestra el esquema del reactor.

Para llevar a cabo la reacción de polimerización se utilizó estireno (PEMEX) recién destilado bajo presión reducida, cuyo punto de ebullición fue de 42°C. Se colocaron en el reactor 55g de estireno, 6.875g de agente tensoactivo SDS (ALDRICH, RA), y 1100g de agua desionizada; la mezcla con burbujeo de nitrógeno se agitó a 250 rpm durante 15 min. A continuación se calentó hasta 50°C; una vez alcanzada esta temperatura, se inició la reacción mediante la inyección de persulfato de potasio (1.375g), disuelto en 15 ml de

agua, inmediatamente se puso en marcha el cronómetro. La reacción se efectuó bajo atmósfera de nitrógeno.

2.2 Técnica experimental aplicada en el seguimiento de la conversión de monómero a polímero.

Gravimetría. En la toma de muestras durante la reacción de polimerización se procedió de la forma siguiente: A determinado tiempo de reacción se colectó en un frasco vial la muestra de volumen de reacción correspondiente, luego se inhibió la reacción mediante la adición de 3 gotas de solución de hidroquinona (50 ppm) y enfriamiento.

Cantidades pesadas de estas muestras (9.93g) fueron precipitadas con metanol y 5 ml de solución de NaCl 3 M, los precipitados se filtraron en un equipo de filtración Millipore (XX 15 047 00) con membranas Durapore (GVWP 047 00). A continuación se lavaron con metanol y agua destilada, secándose en estufa a 70°C y vacío de 56 cm Hg manométrico.

En dicha técnica se puso un interés especial en la limpieza del material de vidrio, ya que se usó agua desionizada para un mejor enjuague, y secado en estufa.

La conversión se evaluó a través de la relación siguiente:

$$x = \frac{m_M^o - m_M^t}{m_M^o} = \frac{m_p^t}{m_M^o} \quad (2.1)$$

donde:

m_M^o = Masa del monómero inicial

m_M^t = Masa del monómero a tiempo t

m_p^t = Masa del polímero a tiempo t

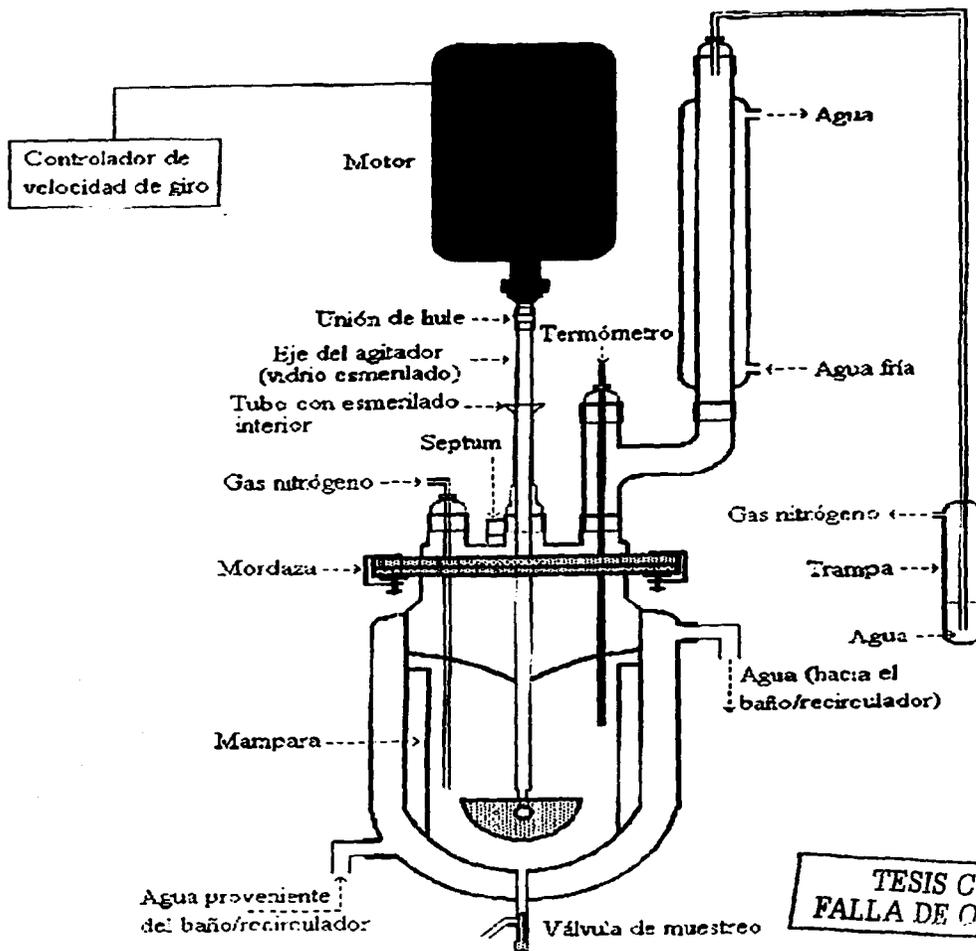


Figura 2.1 Esquema del equipo empleado para la polimerización en emulsión

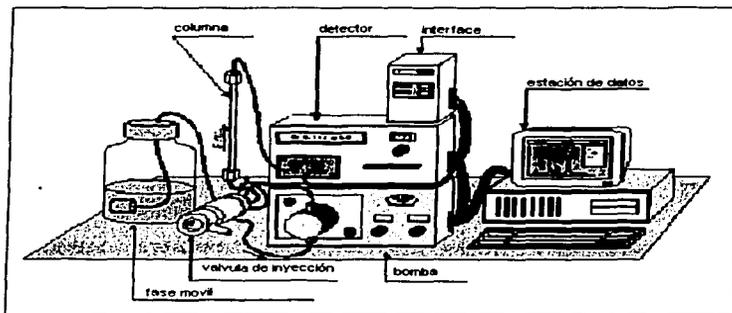
2.3 Medición de la distribución de pesos moleculares

Las distribuciones de tamaños de partículas (DTP) y de pesos moleculares (DPM) son responsables de muchas de las propiedades que hacen valiosos a los polímeros en forma de látex como una clase de materiales para uso industrial. Ambas distribuciones son el registro de la evolución en el tiempo del proceso de polimerización; es decir que éstas se ven determinadas por los distintos procesos cinéticos que ocurren durante la reacción. Cada uno de estos materiales es una mezcla de moléculas de tamaños diferentes y puede caracterizarse por el peso molecular promedio, la polidispersidad, o la distribución de pesos moleculares la cual puede definirse de varias formas y medirse a través de diferentes técnicas.

Cada una de las muestras de polímero obtenidas por gravimetría fue analizada por cromatografía de permeación en gel en un equipo Waters Associates. El sistema está constituido por una columna cromatográfica PLG lineal marca Polymer. Un sistema típico se muestra en la figura 2.2. A grandes rasgos, el funcionamiento del sistema es el siguiente: Una disolución del polímero se hace fluir por uno de sus extremos hacia el interior de la columna; la columna está empacada con un material en forma de perlas, las cuales poseen una distribución de poros. Los diámetros de poro de 10 a 250 nm son útiles para polímeros con un rango de peso molecular entre 10^3 y 10^7 . La disolución fluye continuamente por bombeo a volumen constante, a través de la columna y después a una celda de flujo continuo para medir alguna propiedad que pueda correlacionarse con la concentración, tal como el índice de refracción. Es importante la constancia en el flujo, dado que sus fluctuaciones también son registradas por el detector del índice de refracción, obteniéndose una señal errónea.

Inicialmente hay un gradiente de concentración que origina la difusión del polímero dentro de las perlas. Sin embargo, las moléculas grandes no pueden penetrar en las perlas. El flujo continuo de solvente barre las grandes moléculas e invierte el gradiente de concentración para las pequeñas de manera que ahora se difunden hacia afuera de las perlas. Este proceso se repite una y otra vez a medida que la muestra se arrastra por la columna. Con el tiempo,

cuando la muestra se elutria de un extremo al otro, emergerán moléculas grandes en primer lugar, y las pequeñas, que se retardan por la difusión hacia adentro y hacia afuera del empaque, emergerán después. El intervalo de tiempo que una fracción particular permanece en las columnas es llamado el tiempo de retención.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.2 Sistema de cromatografía de permeación en gel

El solvente usado como fase móvil para introducir las muestras de polímero a la columna fue tolueno de Fisher Scientific grado HPLC, el cuál se mantuvo un flujo constante de 1ml/min a través del sistema. La incorporación de las muestras a la fase móvil se realizó a través de un inyector de capacidad volumétrica de 0.1ml.

El sistema cromatográfico debe operar en condiciones de temperatura y rapidez de flujo constante, de este modo tiene sentido definir el volumen de retención V_r , conocido también como volumen de elusión; el cuál está definido como el volumen en el que eluye una fracción de polímero.

Este volumen es función del peso molecular del polímero M , por lo que se puede elaborar una gráfica del logaritmo del M vs V_r , para cada especie de polímero, a través de inyectar al sistema cromatográfico una serie de disoluciones estándares de polímero con diferente

peso molecular conocido; entonces sólo queda determinar el volumen de elusión de cada uno, obteniendo así la llamada curva de calibración que tiene una porción recta.

La figura 2.3, muestra la curva de calibración, basada en estándares de peso molecular de poliestireno, utilizada en la estimación del tamaño molecular de cada una de las muestras.

La distribución de longitudes de cadena, $n(M)$, a través de cromatografía de permeación en gel (CPG) se puede estimar por la concentración relativa del polímero en cada volumen del efluente, al que ahora corresponde a un peso molecular conocido en base a la curva de calibración; sin embargo, la obtención de $n(M)$ no es directa. Por lo que a continuación se explica la transformación analítica de las concentraciones relativas del polímero en $n(M)$.

A partir de la concentración del polímero, $c(V_i)$, en cada volumen del efluente, V_i , se evalúa la fracción masa, w_i , definida como:

$$w_i = \frac{c(V_i)}{\sum c(V_i)} \quad (2.2)$$

donde el subíndice i identifica al i ésimo elemento de volumen. Por otra parte, el peso molecular, M_i , está en función del volumen del efluente a través de la relación siguiente: (obtenida por la curva de calibración).

$$M_i = 6.107 \times 10^{11} * \exp(-2.233 \cdot V_i) \quad (2.3)$$

Ahora bien, conocida la relación entre el peso molecular, M_i , y la fracción masa, w_i , se puede determinar la distribución de pesos moleculares logarítmica diferencial $x(M_i)$ con la ecuación 1.15, escrita en su forma discreta

$$x(M_i) = \frac{w_i * M_i}{\log_{10} c} = \frac{w_i * M_i}{0.43429} \quad (2.4)$$

Para que finalmente, con la distribución de pesos moleculares logarítmica diferencial $x(M_i)$ se obtenga la distribución de longitudes de cadena, $n(M_i)$, por medio de la ecuación 1.17, escrita en su forma discreta

$$n(M_i) = \frac{x(M_i)}{\sum_{i=1}^s \frac{M_i^2}{M_i^2} x(M_i)} \quad (2.5)$$

2.4 Medición del tamaño promedio de partícula

A cada una de las muestras de látex obtenidas del reactor durante el seguimiento de la polimerización, se le midió el tamaño de partícula mediante dispersión de luz dinámica en un equipo Brookhaven Laser Light Scattering System B1-9000AT de Brookhaven Instruments Corporation, con el detector a 90° respecto a la dirección de incidencia del haz de luz monocromática. El procedimiento fue el siguiente: con una micro-jeringa se tomaron 2 μL del seno de las muestras de látex y se diluyeron en agua contenida en una celda para dispersión de luz. El agua usada fue desionizada y filtrada en un equipo Millipore con membranas de tamaño de poro de 0.22 micras. Para lograr la dispersión de las partículas del látex en el agua, las celdas se pusieron en ultrasonido durante 5 min; la medición de la luz dispersada por las partículas se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: 23°C , viscosidad del agua 1 cp, índice de refracción del agua 1.332 y longitud de onda del laser 488 nm.

La figura 2.4 muestra un esquema de este dispositivo experimental. Este equipo mide la intensidad de la luz dispersada como consecuencia del movimiento browniano que las partículas experimentan, obteniéndose la función de correlación $G(t)$ entre las intensidades promedio de la luz dispersada correspondientes a un tiempo dado y otro anterior (que generalmente es a tiempo cero), durante un periodo predeterminado. El fototubo es el sensor que registra continuamente las intensidades de luz dispersada, mientras que el correlador es un dispositivo que genera a la función de correlación.

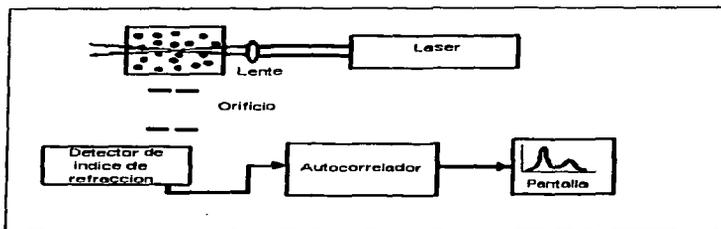


Figura 2.4 Diagrama de flujo del equipo para la medición del tamaño promedio de partícula por medio de dispersión de luz dinámica

Por otra parte, la función de correlación se suele ajustar a varios modelos matemáticos, con lo cual se estima el coeficiente de difusión; luego, a través de la ecuación de Stok-Einstein se calcula el radio de la partícula.

$$D_{iB}^{\infty} \approx \frac{kT}{6\pi\eta_B r_i} \quad (2.6)$$

donde:

η_B = Viscosidad del disolvente B

r_i = Radio de la molécula del soluto

D_{iB}^{∞} = Coeficiente de difusión

T = Temperatura

$k = 1.380662 \times 10^{-23} JK^{-1}$ (Constante de Boltzmann)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esta técnica es confiable para la medición del tamaño promedio de partícula; sin embargo, la función de distribución de tamaños de partícula, por lo general, no tiene confiabilidad. Para este equipo en particular, el software que posee permite ajustar a la función de correlación hasta cuatro diferentes modelos independientes: los cuales originan sus

correspondientes funciones de distribuciones; en consecuencia, se pueden obtener hasta cuatro ajustes. Así, el valor obtenido del tamaño promedio de partícula es muy confiable cuando los valores promedios de las diferentes distribuciones son muy cercanos entre sí.

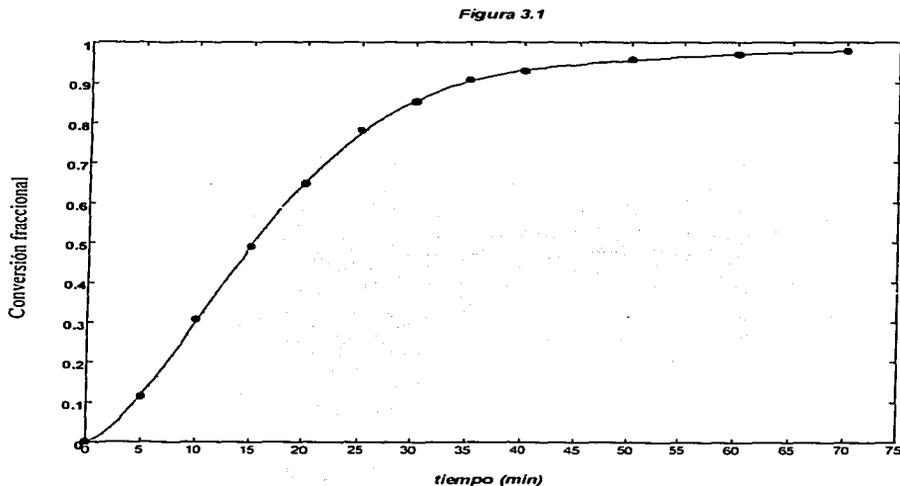
CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 3

Resultados y discusión

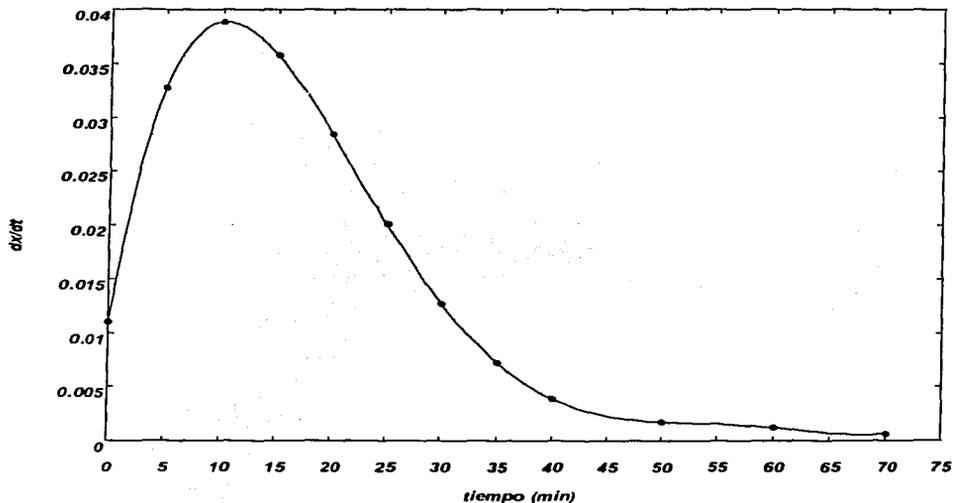
La figura 3.1 contiene la curva de conversión fraccional contra tiempo de la polimerización “ab initio” de estireno, a 50°C , obtenida mediante gravimetría; en ella se puede notar que el período de inducción es relativamente muy corto y que su comportamiento cualitativo está de acuerdo con el reportado previamente por Gilbert (6). La línea continua es el ajuste de los datos a un modelo empírico (un polinomio de sexto grado); la diferencia entre el valor de los puntos experimentales y el calculado por el modelo está en la tercera cifra decimal, de modo que el ajuste es muy bueno. Este modelo da una funcionalidad entre el tiempo y la conversión de monómero a polímero; mediante la derivada de la conversión con respecto al tiempo se conoce la rapidez de reacción.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la figura 3.2 se muestra la rapidez de reacción en función del tiempo, en donde los puntos corresponden a la evaluación de la derivada en los valores experimentales. La trayectoria de la tasa de reacción es la siguiente: se puede notar que existe un periodo relativamente pequeño de aumento de la rapidez de reacción hasta a alrededor de 0.30 de conversión, que correspondería al intervalo I de la polimerización; este aumento es debido a que el número de núcleos también está aumentando; presenta un máximo y disminuye a un ritmo alto hasta un valor de conversión de alrededor de 0.97; finalmente disminuye muy lentamente hasta conversión total. Para el intervalo de conversión comprendido entre 0.25 y 0.50 (que corresponde a tiempo de reacción de 8 y 15 minutos) la diferencia de la tasa de reacción entre los dos valores de conversión es pequeña, lo cual está dentro del error experimental; por lo tanto, no se está en posición de descartar a la etapa II de la polimerización.

Figura 3.2

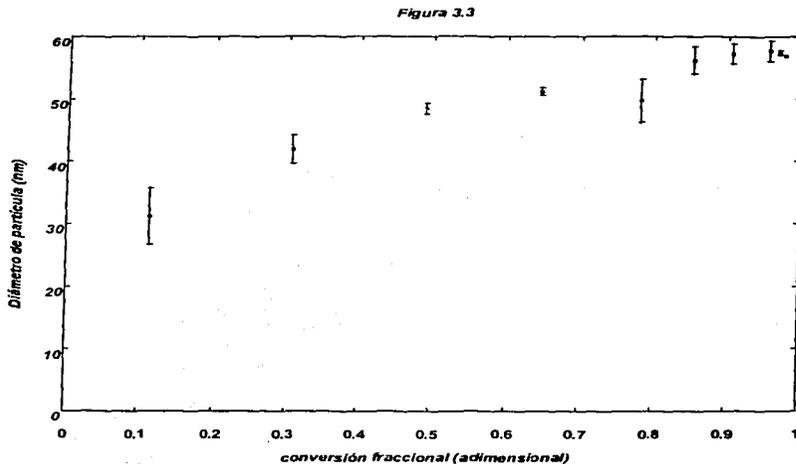


TESIS CON
FALLA DE CALIFICACION

Mediciones precisas de la tasa de reacción del estireno a través de calorimetría reportadas por Varela de la Rosa y colaboradores (14), muestran que el intervalo II en el enfoque clásico de Smith y Ewart (13) no se presenta, sino que pasa directamente del intervalo I al intervalo III sin mostrar una etapa de rapidez de reacción constante, lo cual sugiere que el período de nucleación se extiende hasta conversiones donde generalmente se ha considerado que la nucleación ha cesado. Adicionalmente, Herrera-Ordóñez y Olayo (9,10) han mostrado, mediante modelamiento de la cinética de polimerización en emulsión, que la tasa de reacción puede presentar diversos comportamientos, y que la exhibición de una tasa constante es sólo un comportamiento particular del estireno. En nuestro caso, se requerirían más puntos experimentales en el intervalo en cuestión para poder decidir si se presenta o no la etapa II.

El tiempo durante el cual se estuvo registrando la intensidad de luz dispersada fue de 8 min. Para este tiempo, la función de correlación ya había decaído y su comportamiento era asintótico, sin fluctuaciones. Los diferentes ajustes realizados con los modelos dieron valores del tamaño promedio de partícula muy cercanos entre sí, y sus distribuciones relativamente angostas, lo cual permite inferir que no se formaron partículas con tamaños muy diferentes, por lo que se generó una distribución bimodal de los tamaños de partículas. En consecuencia, se optó por reportar el promedio y la desviación estándar estimados por el modelo de cumalantes. Estos datos se muestran en la figura 3.3.

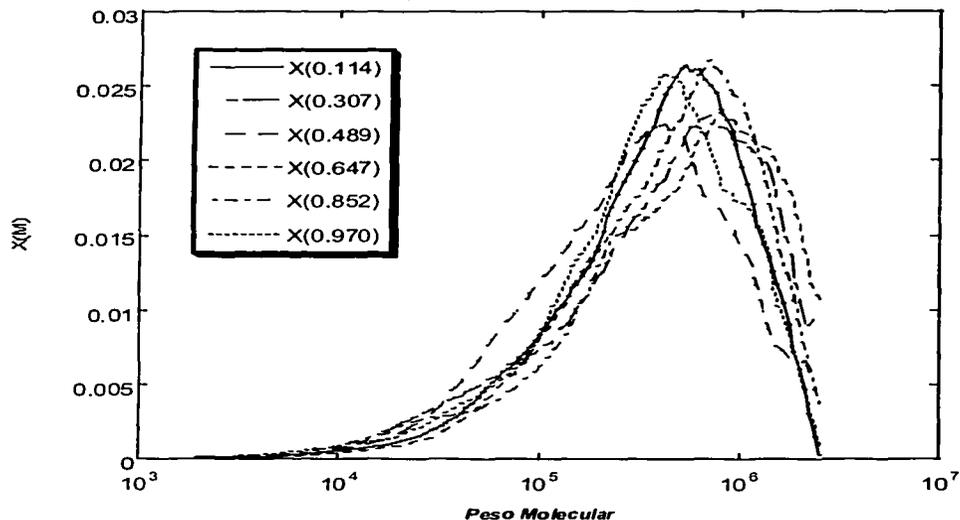
La figura 3.3 presenta la evolución del tamaño de partícula, donde se puede percibir que el diámetro de partícula crece muy rápidamente desde el correspondiente a micelas (unos 5 nm, conversión cero) hasta alrededor de 40 nm, que corresponde a conversión cercana a 0.40; para después continuar aumentando, ahora a una tasa mucho menor. Para conversión mayor a 0.8 el tamaño de partícula se mantiene constante (57 nm).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

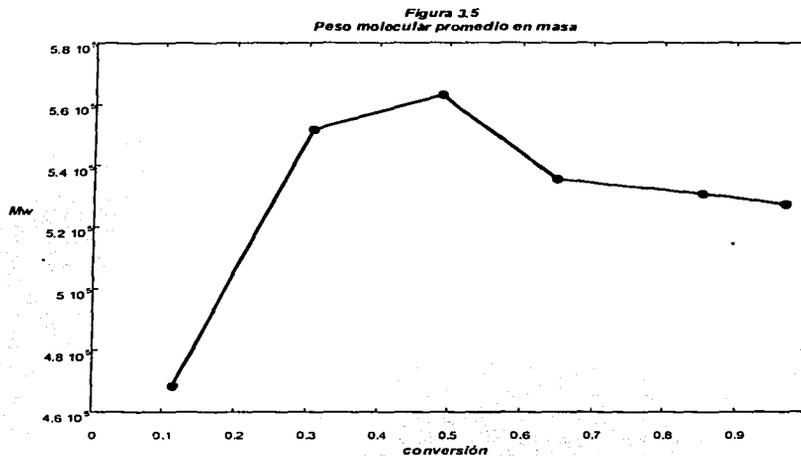
En la figura 3.4 se muestra la evolución de la distribución de pesos moleculares logarítmica diferencial $x(M_i)$, medidas por cromatografía de permeación en gel. Todos los puntos mostrados en las figuras son experimentales y fueron obtenidos mediante la ecuación (2.4). Esta distribución no es sensible a los procesos cinéticos; en cambio, la distribución de longitudes de cadena $n(M_i)$ sí lo es, la razón de ello es que las ecuaciones de rapidez son funciones de las concentraciones.

Figura 3.4
Distribución de pesos moleculares logarítmica diferencial



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

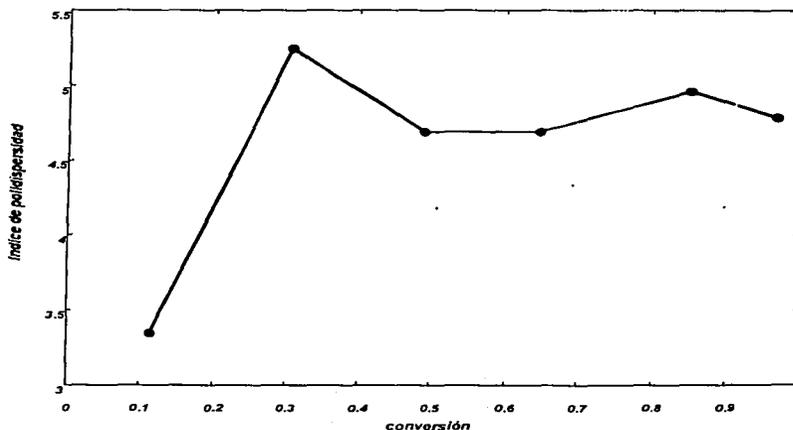
En la figura 3.5 se muestra el peso molecular promedio en masa, $\langle M_w \rangle$ en función de la conversión; se observa que el peso molecular promedio aumenta rápidamente durante el período de incremento de rapidez de reacción, que coincide con el período de nucleación; una vez que el número de partículas llega a ser constante, el $\langle M_w \rangle$ también llega a ser aproximadamente constante.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El índice de polidispersidad mostrado por la figura 3.6 siempre es mayor a 3 y tiende a estabilizarse en un valor cercano a 5. El aumento de M_w implica que al menos un parámetro que cesa el crecimiento de la cadena está cambiando con la conversión, y que la polidispersidad debería ser mayor a 2, el valor predicho por la distribución más probable de Flory-Schulz. El aumento en el peso molecular puede deberse a la disminución en el valor del coeficiente de captura de radicales, ρ : si la concentración de radicales en la fase continua es aproximadamente constante y el número de partículas aumenta, entonces el valor de ρ debe disminuir. De este modo, el proceso de terminación bimolecular queda supeditado a que ocurra el proceso de captura de otro radical libre, lo cual determina que los periodos o tiempos característicos para la propagación de la reacción sean mayores teniendo como efecto el aumento del peso molecular.

Figura 3.6
Índice de polidispersidad



La distribución de longitudes de cadena se ha obtenido a través de la ecuación (2.5).

El peso molecular del polímero y su grado de polimerización, N , son proporcionales, siendo la masa molar del monómero la constante de proporcionalidad, o sea

$$M_i = M_0 N_i \quad (3.1)$$

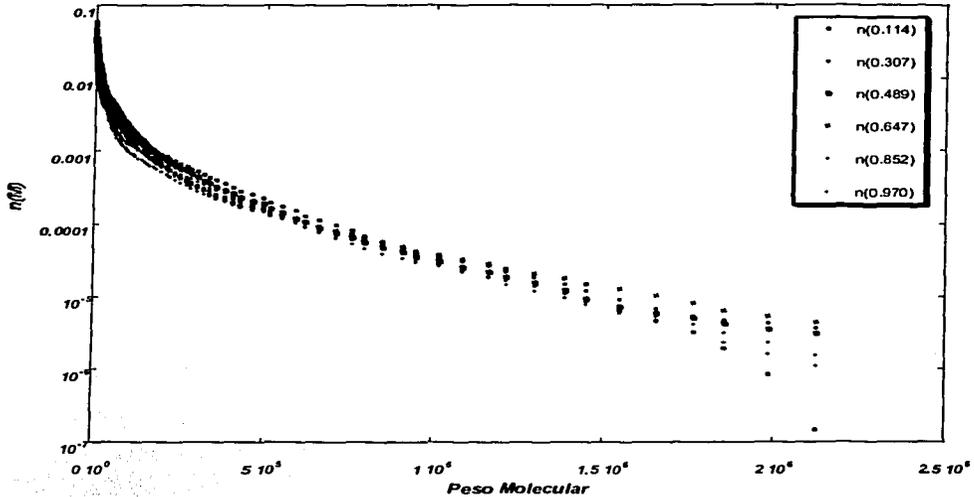
$$n(M_i) = \frac{x(M_i)}{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{x(M_i)}{M_i^2}}$$

Consecuentemente en la figura 3.7 se presenta la distribución de longitudes de cadena normalizada obtenida en el experimento. La gráfica semilogarítmica de fracción mol contra grado de polimerización presenta concavidad hacia arriba en la zona de peso molecular relativamente bajo; en cambio, hacia la zona de peso molecular relativamente alto se observa una porción recta con pendiente negativa.

Con el propósito de evaluar el coeficiente de terminación, se ha realizado el ajuste exponencial a los puntos experimentales con grado de polimerización mayor a 10^4 . Así, la pendiente de la porción recta que se presenta a pesos moleculares grandes está dada por la relación siguiente: [Arcos (1), Clay y Gilbert (3)].

$$\text{pendiente} = -\frac{k_{tr}}{k_p} - k_t \left[\frac{n}{k_p C_M N_A V_S} \right] \quad (3.2)$$

Figura 3.7
Distribución de longitudes de cadena



Partiendo de la ecuación anterior se puso a k_t en función de variables que fueron medidas experimentalmente en experimentos independientes, y sus valores reportados en la literatura científica internacional; también utilizando la ecuación de la rapidez de polimerización se ha llegado a la ecuación siguiente: (en el apéndice se presenta su deducción).

$$k_t = - \left[\text{pendiente} + \frac{k_{tr}}{k_p} \right] \frac{(k_p C_M)^2 N_p M_o V_s}{m_M^o (dx/dt)} \quad (3.3)$$

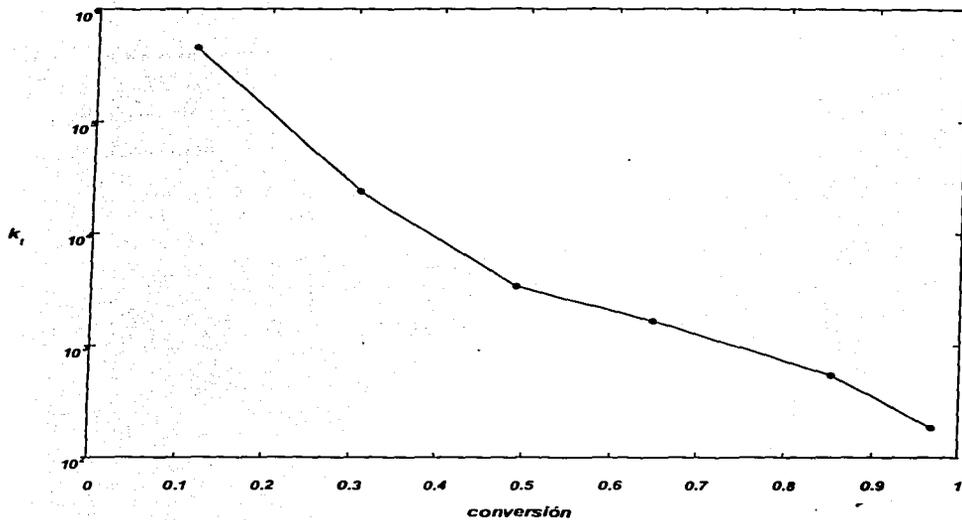
En la tabla 1 se presenta el concentrado de los valores usados para la estimación de $\langle k_t \rangle$.

Parámetro	Descripción	Valor	Unidades
d_M	Densidad del monómero	0.9	g/cm^3
d_p	Densidad del polímero	1.05	g/cm^3
C_M	Concentración del monómero en la partícula	6.02	Mol/dm^3
m_M^o	Masa del monómero inicial	55	G
M_o	Peso molecular del monómero	104	g/mol
k_{tr}/k_p		3.59×10^{-5}	Adimensional

La figura 3.8 contiene la dependencia del coeficiente de terminación en función de la conversión; alrededor de 0.5 de conversión su valor ha disminuido drásticamente, para después continuar disminuyendo lentamente. Esta tendencia corresponde a un comportamiento dominado por la difusión de los radicales que se aniquilan entre si para formar el polímero, y que está de acuerdo con la idea original de Benson y North (2), de que la rapidez de la reacción de terminación siempre es controlada por un proceso difusivo. En valores de conversión mayores a 0.20, la viscosidad en el interior de las partículas de látex rápidamente se incrementa, lo cual hace que los radicales no puedan moverse libremente, sino que se encuentran obstáculos a su difusión. En este intervalo el mecanismo difusivo que controla la rapidez de terminación es la difusión traslacional de los radicales.

En valores de conversión mayores a 0.5, la terminación se puede deber a la "difusión-reacción", hipótesis postulada por Gilbert (6), la cual consiste en que los radicales libres están anclados, sin poder trasladarse, con lo cual el tamaño de las cadenas seguirá creciendo debido a la propagación, hasta que eventualmente dos de ellas se aniquilaran entre si. Consecuentemente, la frecuencia del evento de terminación disminuye, lo que ocasiona que también disminuya k_t .

Figura 3.8
constante de terminación



CAPÍTULO 4

CONCLUSIÓN

CAPÍTULO 4

Conclusión

Mediante la técnica de gravimetría se obtuvieron mediciones discretas de la conversión en función del tiempo. La derivada de la conversión con respecto al tiempo es la tasa de polimerización; este procedimiento no detectó variaciones sutiles de la tasa de polimerización, consecuentemente no se tuvo certeza acerca del establecimiento del estado estacionario. En contraste, se recomienda la técnica de calorimetría, que es muy sensible y puede proveer de mediciones continuas y precisas de la rapidez de polimerización. Por consiguiente no se pudo afirmar o descartar la existencia de la etapa II de la polimerización en emulsión del estireno, bajo las condiciones de reacción en las que se efectuó el experimento.

La gráfica semilogarítmica de la fracción mol contra el peso molecular (o grado de polimerización) resultó ser lineal para la región de peso molecular relativamente alto; su pendiente está relacionada con los parámetros cinéticos que determinaron el crecimiento de las cadenas de polímero. Este tipo de graficas suele ser muy importante porque permite la evaluación de la relación de la constante de transferencia a la constante de propagación y la relación del coeficiente de terminación promedio a la constante de propagación. La concavidad hacia arriba exhibida a bajo peso molecular sugiere que el mecanismo de terminación se debe a la combinación bimolecular, en acuerdo con lo establecido en la literatura para el estireno.

La estimación del coeficiente de terminación bimolecular, a partir de los datos experimentales de la DPM en la polimerización en emulsión de estireno, sugiere que su comportamiento corresponde con un régimen dominado por la difusión de los radicales en el interior de las partículas de látex, que se aniquilan entre si para formar el polímero y, que está de acuerdo con la idea original de Benson y North (2), de que la rapidez de terminación siempre es controlada por un proceso difusivo.

APENDICE

APENDICE

Evaluación de la constante de terminación

La rapidez de la polimerización en emulsión esta descrita por la expresión siguiente:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p C_M N_p n M_o}{m_M^o N_A} \quad (\text{A.1})$$

Ecuación de la pendiente de la porción recta que se presenta a pesos moleculares grandes está dada:

$$\text{pendiente} = -\frac{k_{tr}}{k_p} - \frac{k_t}{k_p C_M V_s} \frac{n}{N_A} \quad (\text{A.2})$$

entonces, se despeja la relación $\frac{n}{N_A}$ de la ecuación (A.1) y se sustituye en la ecuación (A.2), obteniéndose la siguiente expresión,

$$\frac{n}{N_A} = \frac{m_M^o}{k_p C_M N_p M_o} \frac{dx}{dt}$$

$$\text{pendiente} = -\frac{k_{tr}}{k_p} - \frac{m_M^o k_t}{(k_p C_M)^2 M_o N_p V_s} \frac{dx}{dt} \quad (\text{A.3})$$

de la cual se despeja el coeficiente de terminación, k_t .

$$k_t = -\left[\text{pendiente} + \frac{k_{tr}}{k_p} \right] \frac{(k_p C_M)^2 M_o N_p V_s}{m_M^o (dx/dt)} \quad (\text{A.4})$$

Donde:

V_s , el valor del volumen se determina con el radio de partícula medido experimentalmente por medio de dispersión de luz dinámica..

$k_{tr} \cdot k_p$, es una relación (adimensional) que se conoce a partir de experimentos independientes realizados por Tobolsky y Offenbach, 1995,

$$\frac{k_{tr}}{k_p} = (10^{-0.658}) \exp(-23400(J) / RT(K)) \quad \text{donde } kp = 260$$

La concentración de monómero en la partícula de látex, C_M , se calcula a partir de relacionar la fracción de polímero en la partícula con las masas de polímero y monómero presentes, así se tiene la expresión siguiente:

$$C_M = \frac{d_p(\chi^{-1} - 1)}{M_o + M_o \frac{d_p}{d_M} (\chi^{-1} - 1)}$$

donde d_M y d_p son las densidades del monómero y polímero respectivamente, M_o el peso molecular del polímero y χ la conversión.

Mediante el balance de masa se estimó el número de partículas presentes en el sistema, la masa total corresponde a polímero y monómero, m_T , está dada por la ecuación siguiente:

$$m_T = m_p + m_M$$

Donde m_p es la masa de polímero formado y m_M es la masa de monómero sin reaccionar por partícula. m_p está relacionada con la conversión a través de

$$m_p = m_M^o \chi$$

donde m_M^0 es la masa inicial de monómero. La masa de monómero a cualquier tiempo está dado por la ecuación.

$$m_M = C_M V_s N_p$$

donde C_M es la concentración de monómero en el interior de la partícula, V_s el volumen hinchado de la partícula, y N_p el número total de partículas.

$$N_p = \frac{m_T - m_M^0 \chi}{C_M V_s M_0} = \frac{m_M^0 (1 - \chi)}{C_M V_s M_0}$$

REFERENCIAS

1. Arcos Casarrubias José Antonio., Tesis de Maestría "Modelo del efecto de la cinética de reacción en la distribución de pesos moleculares, durante la etapa II de la polimerización", UAM Iztapalapa, México, D.F., julio 1997.
2. Benson, S. W.; North, A. M. J. Am. Chem. Soc. **84**, 935 (1962)
3. Clay P. A. y R. G. Gilbert, *Macromolecules*, **28**, 552 (1995).
4. Gardon, J. Polym. Sci., Part A, **6**, 623-641 (1968).
5. Gerrens H., *Fortschr Hochpolym. Forsch.*, **1**, 234-328 (1956).
6. Gilbert, R. G. *Progress in Pacific Polymer Science; Proceedings*, **3**, 203 (1994).
7. Harkins W. D., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1428 (1947).
8. Herrera Ordoñez J., Tesis de Doctorado "Estudio de la cinética de nucleación de la polimerización en emulsión", UAM Iztapalapa, México, D.F., mayo 1996.
9. Herrera Ordoñez J., Olayo Roberto. J. Polym. Sci. part A. Polym. Chem., **38**, 2201-2218 (2000).
10. Herrera Ordoñez J., Olayo Roberto. J. Polym. Sci. part A. Polym. Chem., **38**, 2219-2231 (2000).
11. Odian, George.; *Principles of polymerization*, McGraw-Hill, New York, (1991).
12. Shortt. David W., J. Liquid Chromatography, **16**(16), 3371-3391 (1993)
13. Smith, W. V.; Ewart, R. H. J. Chem. Phys. **16**, 592 (1948).
14. Varela de la Rosa, L, Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S.; Klein, A.; J. Polym. Sci. Part-A: Polym. Chem., **34**, 461-473 (1996).

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA