



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**"ESTIMACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE ENTRADA,  
SALIDA Y TERMINACIÓN EN LA POLIMERIZACIÓN EN  
EMULSIÓN DE ESTIRENO"**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

INGENIERO QUÍMICO

**PRESENTA**

JOSÉ CARLOS ALVAREZ IGNACIO



**MÉXICO, D.F.**

**2011**



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:**

<b>Presidente</b>	Profesor:	Dr. Joaquín Palacios Alquisira.
<b>Vocal</b>	Profesor:	Dr. Rafael Herrera Nájera.
<b>Secretario</b>	Profesor:	Dr. Francisco López Serrano Ramos.
<b>Suplente 1</b>	Profesor:	MC. Guadalupe Lemus Barajas.
<b>Suplente 2</b>	Profesor:	IQ. Juvenal Flores de la Rosa.

## **SITIO EN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Facultad de Química UNAM. Conjunto E. Circuito Institución Universitaria.

Departamentos de Química e Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco 44430.

Asesor del tema:

Dr. Francisco López Serrano Ramos.

Sustentante:

José Carlos Alvarez Ignacio.

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, me gustaría expresar mi agradecimiento al Dr. Francisco López Serrano Ramos, mi asesor de tesis, por sus invaluable críticas, apoyo y asesorías que han sido fundamentales no solo para la elaboración de este trabajo de investigación sino también en mi formación como persona.

Quiero agradecer profundamente al Dr. Jorge Flores y al Dr. Eduardo Mendizábal de la Universidad de Guadalajara, por su ayuda, sugerencias y tiempo dedicado al realizar la parte experimental de esta tesis.

Gracias profesores y compañeros de generación de la Facultad de Química UNAM. Mi más sincero agradecimiento a Eduardo y Ricardo por su gran amistad incondicional y apoyo moral que siempre me han brindado.

Gracias al PAPIIT IN103109 por la beca que me otorgó, con ella fue posible mi manutención en la realización de mis estudios de Licenciatura.

Y por supuesto el agradecimiento más profundo y sentido es para toda mi familia, especialmente para mi hermosa mamita Griselda, mi fabuloso papi Carlos y mi gran hermano César, por su cariño, comprensión y gran amor brindado en todos estos momentos buenos y difíciles de mi vida.

## ÍNDICE

1. <b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
2. <b>ANTECEDENTES</b> .....	4
2.1 Descripción del sistema de polimerización en emulsión.....	4
2.1.1 Intervalos de la polimerización en emulsión.....	6
2.1.2 Evento de entrada.....	10
2.1.3 Evento de salida.....	13
2.1.4 Ecuación rapidez de polimerización.....	15
2.1.5 Sistema de polimerización "cero-uno".....	17
2.1.6 Determinación de los coeficientes $\rho$ y $k$ .....	20
2.2 Espectroscopía Raman.....	23
2.2.1 Ventajas y aplicación de la espectroscopía Raman.....	24
2.2.2 Ruidos generados en espectroscopía Raman.....	27
2.2.3 Interpretación de los espectros Raman.....	29
3. <b>OBJETIVO</b> .....	33
4. <b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	34
4.1 Preparación semillas de látex.....	34
4.1.1 Reactivos.....	34
4.1.2 Síntesis.....	34
4.1.3 Conversión y porcentaje de sólidos.....	35
4.1.4 Tamaño de partícula de las semillas de látex.....	36
4.2 Polimerización en emulsión sembrada de estireno.....	37
4.2.1 Reactivos.....	37

4.2.2	Desinhibición del monómero de estireno.....	38
4.2.3	Preemulsión.....	40
4.2.4	Polimerización en emulsión sembrada de estireno.....	42
5.	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>46</b>
5.1	Caracterización semillas de látex.....	46
5.2	Curvas de conversión.....	48
5.3	Coefficientes de entrada y salida.....	58
6.	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>71</b>
7.	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>73</b>
	Apéndice 1. Función de suavizado y sus derivadas.....	I
	Apéndice 2. Validez del modelo con datos limpios de conversión.....	II
	Apéndice 3. Método pendiente y ordenada al origen.....	V
	Apéndice 4. Glosario de símbolos y abreviaturas.....	X

## RESUMEN

Se realizó la polimerización en emulsión sembrada de estireno (St), a tres diferentes concentraciones de iniciador persulfato de potasio (KPS) para la estimación de los coeficientes de entrada, salida y terminación durante el Intervalo II de la polimerización en emulsión y bajo condiciones de polimerización "cero-uno". Fue posible sintetizar látex con tamaños de partícula de 56 nm, tal que la terminación intrapartícula es instantánea y no determinante en la rapidez de terminación. Además, se obtuvieron las curvas de conversión contra tiempo durante los primeros minutos de polimerización mediante la metodología experimental de espectroscopia Raman de baja resolución (LRRS).

Se aplicó cada uno de los pasos del *Método Integrodiferencial* (ID) para el par de ecuaciones diferenciales: (i) ecuación de rapidez de polimerización propuesta por Smith y Ewart y (ii) la ecuación cinética de entrada y salida de radicales de primer orden para la polimerización en emulsión "Limite 1". Se ajustó una función de suavizado a los datos de conversión y se obtuvieron las expresiones matemáticas de sus derivadas para estimar la evolución de los coeficientes de entrada ( $\rho$ ) y salida ( $k$ ).

## 1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de producir polímeros surgió durante el siglo XX como resultado de la demanda en la sociedad por generar nuevos materiales. Actualmente, se tienen distintas técnicas de polimerización para la obtención de polímeros sintéticos entre las que sobresalen: la polimerización en masa, en solución, en suspensión y en emulsión [O dian, 2004].

La polimerización en emulsión es uno de los procesos más importantes para la producción comercial de polímeros con características y propiedades particulares, ya sea en su morfología, composición, peso molecular, grado de cristalinidad, distribución del tamaño de partículas etc. [Arshady, 1992; Baun ,2005]. Esta producción incluye polímeros que son comercialmente importantes tales como el poli estireno-co-butadieno (hule SBR), el poli cloruro de vinilo (PVC), el poli acetato de vinilo (PVAc), el poli metacrilato de metilo (PMMA), el poli acrilonitrilo (PAN) y copolímeros de casi cualquier combinación de éstos [Mark y col., 1989].

Este tipo de productos tienen una amplia variedad de aplicaciones en adhesivos, pinturas, recubrimientos, selladores, aislantes, productos de caucho, reforzamiento de cemento, etc. Hoy en día los látex brindan nuevas y numerosas aplicaciones en los campos biomédicos y biotecnológicos, tales como pruebas de diagnóstico para el sida, inmuno ensayos etc. [Daniels, 1992]. La polimerización en emulsión presenta varias ventajas sobre los otros procesos [O dian, 2004]. El estado físico de sistema de emulsión hace fácil el control del proceso, se tiene un mejor manejo de la temperatura y la viscosidad en el reactor,

obtención simultánea de altas velocidades de reacción y altos pesos moleculares, además de que el látex producido puede ser utilizado directamente. Sin embargo esto no deslinda al proceso de tener ciertas desventajas ya que el polímero obtenido presenta algunas impurezas como el emulsificante y los aditivos que pueden desmeritar la calidad del producto final y en muchas ocasiones es necesaria la coagulación del látex o la aplicación de operaciones extra de separación para la obtención del polímero.

Las aplicaciones antes mencionadas y el futuro desarrollo en el campo de los látex, depende en gran medida del avance que se tenga en la comprensión de los mecanismos y la cinética de la polimerización en emulsión, por ello es importante llevar a cabo estudios y observaciones experimentales en esta dirección.

Para tener un mejor entendimiento de los múltiples eventos de transferencia y cinética química entre las interfases, la polimerización en emulsión ha sido dividida en tres etapas o intervalos: el primero de ellos conocido como Intervalo I, durante el cual se forman las partículas de polímero (etapa de nucleación); en el Intervalo II ya no existe formación de partículas por lo que su número permanece constante al igual que la rapidez de polimerización. Finalmente en el Intervalo III la rapidez de polimerización disminuye debido al agotamiento de la concentración de monómero en la partícula.

El presente trabajo se realizó durante el Intervalo II de la polimerización en emulsión de estireno, en un sistema sembrado (polimerización en partículas preexistentes) utilizando persulfato de potasio (KPS) como iniciador. Las condiciones experimentales de polimerización se establecieron para limitar el sistema de polimerización en emulsión 0-1

(cero radicales o un radical dentro de la partícula de polímero) fijando tamaños de partícula suficientemente pequeño (<70 nm de diámetro) tal que la terminación al interior de la partícula fuera instantánea y no determinante en la rapidez de terminación [Gilbert., 1995]. Se hace uso del método Integrodiferencial (ID), el cual permite estimar parámetros con unicidad [López Serrano y col., 2004], para determinar la evolución de los coeficientes de entrada ( $\rho$ ) y salida ( $k$ ) de radicales modelando datos experimentales de conversión contra tiempo obtenidos mediante la técnica de espectroscopía Raman de baja resolución (LRRS).

La tesis está estructurada de la siguiente manera: En el primer capítulo se hace una descripción de la teoría que describe un sistema de polimerización en emulsión y de los fenómenos observables que caracterizan a este proceso, se plantean las expresiones para la determinación de los coeficientes de entrada y salida mediante el método ID y posteriormente se brinda un panorama general de la técnica de espectroscopia Raman. En el siguiente apartado se plantean los objetivos alcanzados en este trabajo. A continuación se describe detalladamente la metodología experimental utilizada para la obtención de los datos de conversión. El análisis de resultados es expuesto en el siguiente capítulo así como la discusión de los mismos. Por último se reportan las conclusiones obtenidas.

## 2. ANTECEDENTES

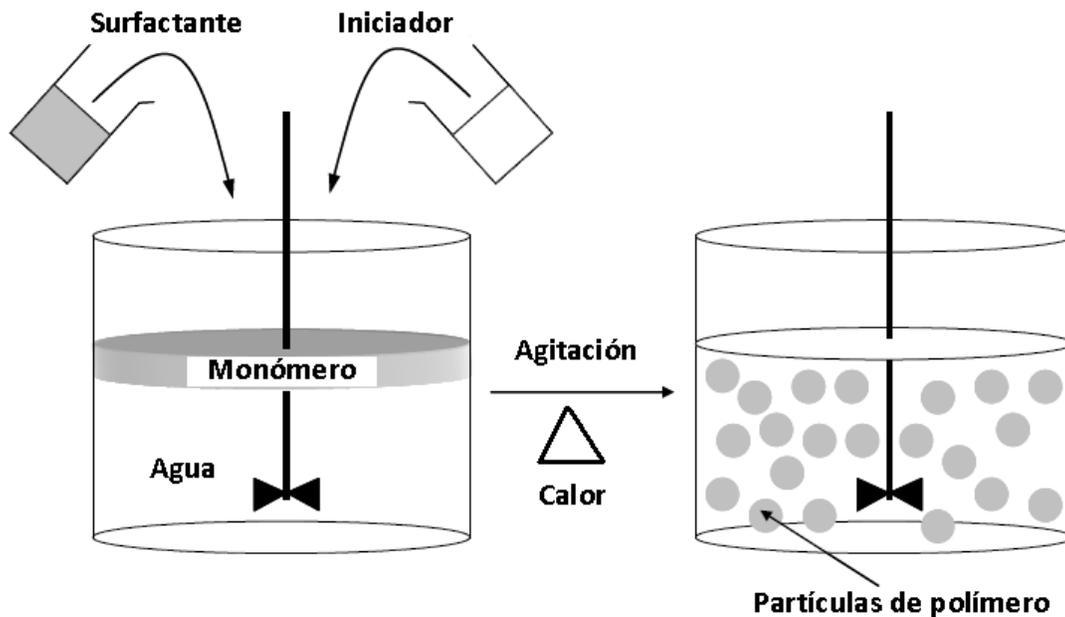
En este capítulo se describe el mecanismo general de la polimerización en emulsión y las etapas o intervalos del mismo. Se explican los eventos de entrada y salida de radicales dentro y fuera de las partículas de látex. Se plantean las consideraciones de un sistema de polimerización en emulsión "cero-uno" y las ecuaciones que describen la cinética de éste. A continuación se muestran las expresiones para la determinación de los coeficientes de entrada ( $p$ ) y salida ( $k$ ) mediante el Método ID. Por último se describe brevemente la técnica de espectroscopia Raman, misma que fue utilizada para determinar la conversión en la polimerización en emulsión sembrada de estireno.

### 2.1 Descripción del sistema de polimerización en emulsión

La polimerización en emulsión es la forma más común en la producción de látex de polímeros. Los principales componentes en un sistema de polimerización en emulsión son:

- agua* como fase continua y medio dispersante, actúa manteniendo baja la viscosidad del sistema y como un buen agente de transferencia de calor;
- emulsificante* (también referido como surfactante) tienen la función de generar micelas y proveer de estabilidad coloidal a las partículas en crecimiento;
- monómero* de baja solubilidad en agua (por ej. la solubilidad del estireno es de  $4.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) es la unidad reaccionante para la producción del polímero;
- iniciador* soluble en agua, su descomposición genera radicales activos que dan inicio a la polimerización en emulsión. Junto con estos ingredientes también se pueden agregar agentes de transferencia de cadena, controladores de pH (buffer) etc.

La Figura 1 es una representación de un proceso típico de polimerización en emulsión. Una vez adicionado el surfactante por encima de la concentración micelar crítica CMC (una definición del significado de estas abreviaturas se puede encontrar utilizando el Apéndice 4 "Glosario de símbolos y abreviaturas"), el sistema es agitado para formar estructuras esféricas llamadas micelas con centro orgánico y superficie hidrofílica. Debido a que el monómero es relativamente insoluble en agua éste se incorpora en la emulsión dentro de las micelas estabilizadas por moléculas surfactantes o formando gotas de monómero dispersas en el medio acuoso. Al calentar el sistema se generan radicales libres en la fase acuosa, por la descomposición térmica del iniciador, éstos entran a las micelas hinchadas de monómero y comienzan la polimerización. El resultado final de la reacción es un látex compuesto por partículas de polímero con radio típico entre 50-300 nm, cada una formada en su interior por muchas cadenas de polímero [Gilbert., 1995].



**Fig 1.** Representación esquemática del proceso de polimerización en emulsión.

### 2.1.1 Intervalos de la polimerización en emulsión

Para su estudio Smith y Ewart [1948] han descrito y dividido el proceso de la polimerización en emulsión en tres etapas o intervalos, los cuales pueden ser resumidos brevemente en la tabla 1.

**Tabla 1.** Descripción de los 3 intervalos en la polimerización en emulsión [Gilbert, 1995].

Intervalo	Intervalo de conversión %	Micelas	Gotas de monómero	Número de partículas	Tamaño de partícula	Comentarios
I	0-10	presentes	presentes	aumenta	aumenta	Periodo de nucleación
II	10-40	ausentes	presentes	constante	aumenta	$C_M$ constante
III	40-100	ausentes	ausentes	constante	prácticamente constante	$C_M$ disminuye

$C_M$ = Concentración de monómero dentro de las partículas de polímero.

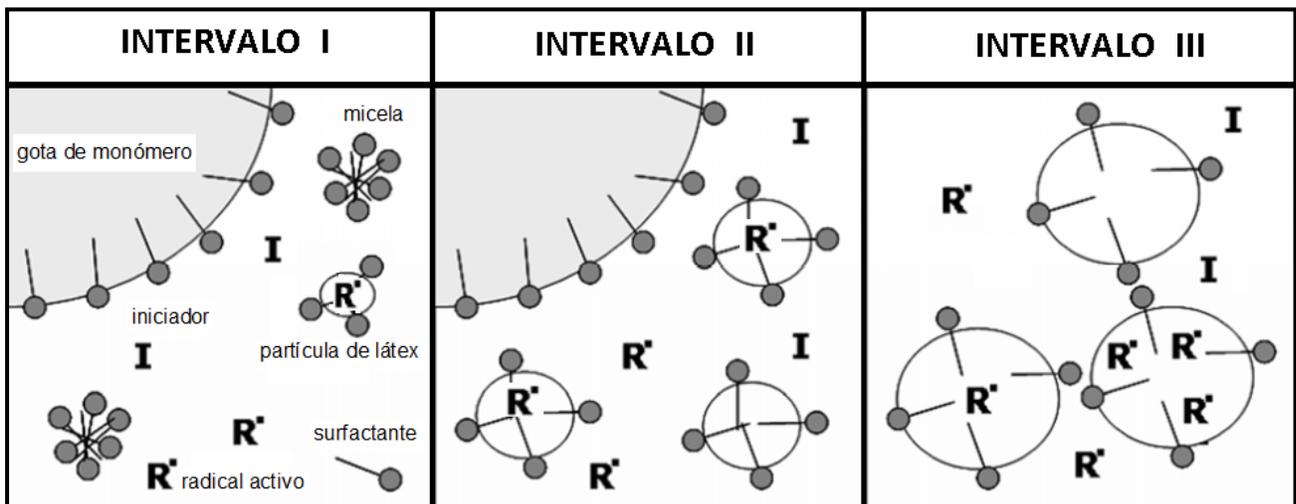
**INTERVALO I:** Esta etapa se conoce como periodo de nucleación, los radicales libres entran a las micelas hinchadas de monómero y es precisamente en este instante cuando las partículas de látex se forman y crecen en presencia de gotas de monómero y emulsificante. En este periodo la rapidez de polimerización ( $R_p$ ) y el número de partículas ( $N_p$ ) aumenta.

**INTERVALO II:** Este intervalo se presenta cuando el proceso de nucleación ha terminado y las nuevas partículas formadas han logrado estabilizarse, las micelas han desaparecido del sistema debido a que la concentración del emulsificante en la fase acuosa ha

disminuido a concentraciones por debajo de la CMC. La concentración de monómero ( $C_M$ ) dentro de las partículas de polímero y el número de partículas no cambia. Esta etapa se caracteriza por una  $R_p$  constante debido a que las gotas de monómero alimentan continuamente a las partículas en crecimiento.

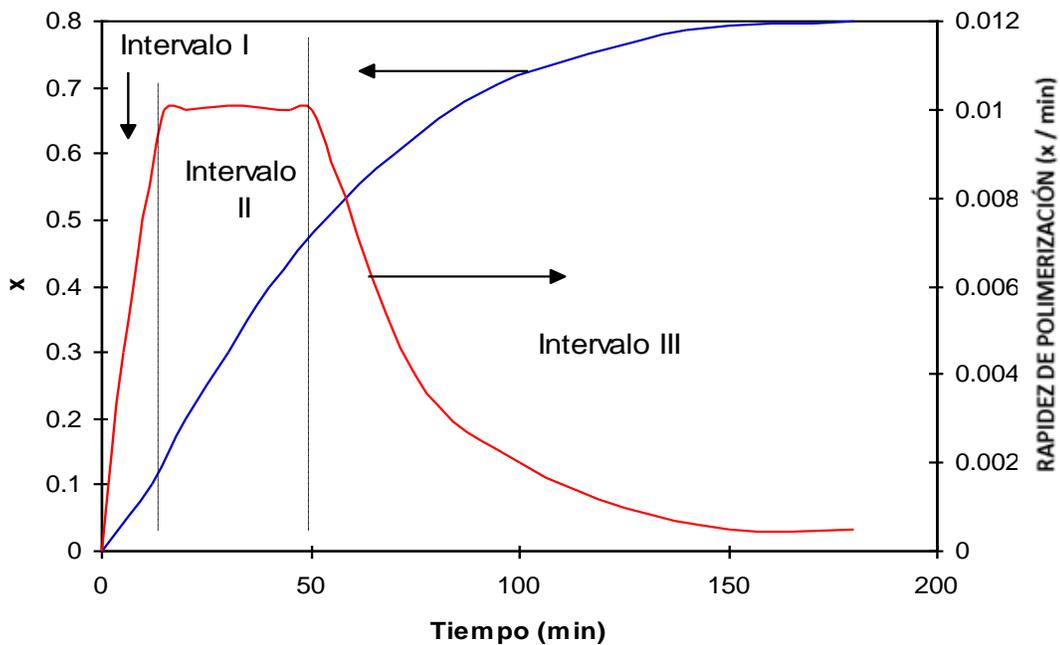
**INTERVALO III:** Da inicio una vez que las gotas de monómero se han agotado y la polimerización continúa únicamente con el monómero contenido dentro las partículas de polímero. Este intervalo es descrito por una  $R_p$  decreciente debido a la disminución de la concentración de monómero en la partícula.

La Figura 2 representa las distintas fases presentes en cada una de las tres etapas de la polimerización en emulsión. En la Figura 3 se puede observar un gráfico de la evolución de la rapidez de polimerización y de la conversión como función del tiempo.



**Fig 2.** Intervalos y componentes de una típica reacción de polimerización en emulsión.

[Thickett y Gilbert, 2007].

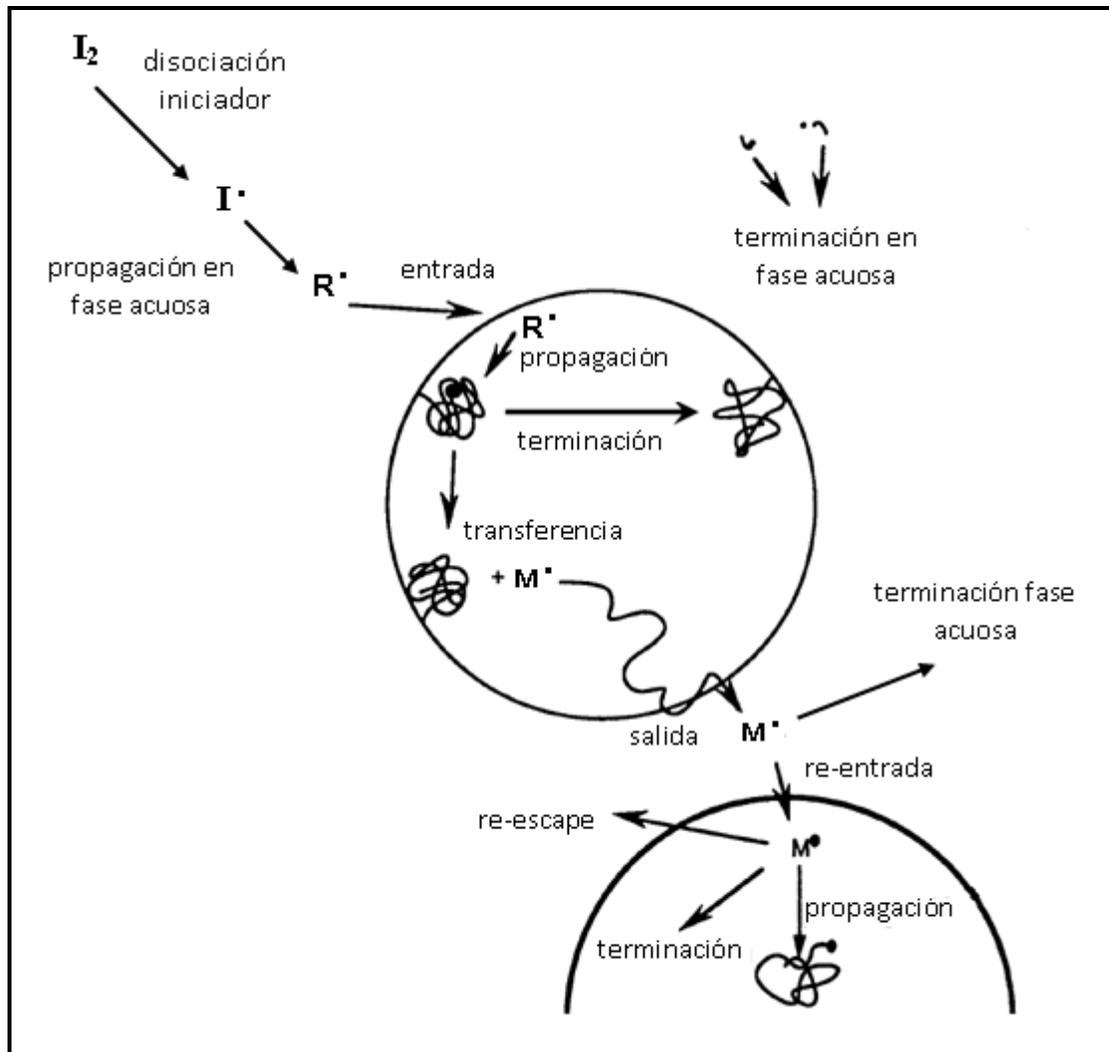


**Fig 3.** Grafico de la conversión (—) y rapidez de polimerización (—) durante los tres intervalos de la polimerización en emulsión. [Gilbert, 1995].

En la Figura 3 se observa como la  $R_p$  aumenta en el Intervalo I, se mantiene constante en el Intervalo II y finalmente decrece durante el Intervalo III. Podemos ver que el Intervalo I finaliza cuando se tiene casi un 10% de conversión, durante el Intervalo II la conversión es prácticamente lineal con el tiempo alcanzando un 40% y finalmente durante el Intervalo III la conversión aumenta más lentamente hasta llegar a un máximo.

La cinética y mecanismos estudiados en las reacciones de polimerización son determinados por una serie de eventos subsecuentes a la generación de radicales libres en la fase acuosa. En la Figura 4 se observa un esquema de los eventos que pueden ocurrir durante la polimerización en emulsión: propagación, transferencia, terminación y

los procesos de *entrada* de radicales a las partículas de látex y su *salida* (desorción) de la partícula al medio acuoso [Gilbert, 1995].



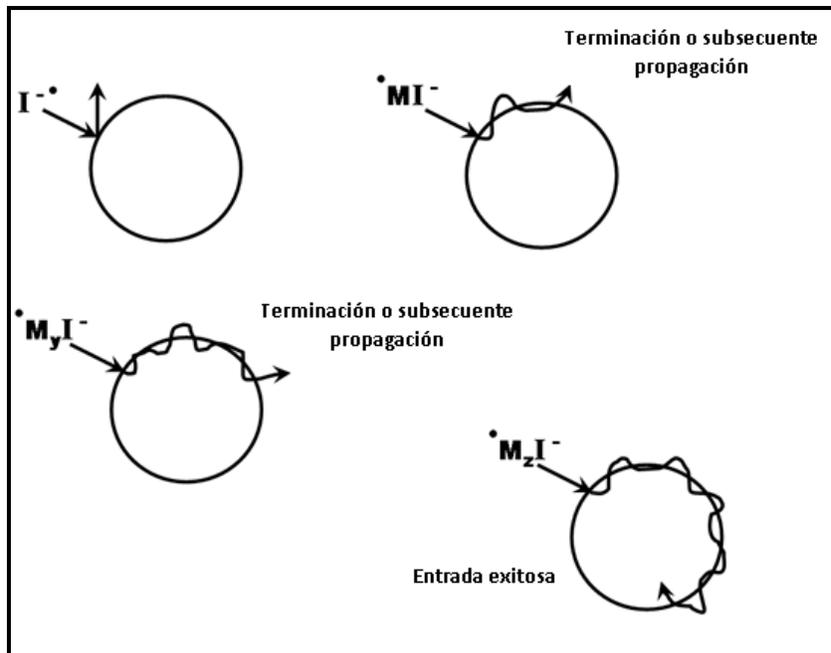
**Fig 4.** Representación de los diversos eventos subsecuentes a la disociación del iniciador en una polimerización en emulsión. [Gilbert, 1995].

El Intervalo II de la polimerización en emulsión será el marco fenomenológico en el cual se desarrollará esta tesis, omitiendo el proceso de nucleación o formación de partículas de polímero. Siendo los coeficientes de entrada y salida de radicales hacia y desde la partícula los procesos a estudiar.

### 2.1.2 Evento de entrada

La rapidez de entrada es cuantificada por el coeficiente de rapidez de primer orden ( $\rho$ ) y representa el número promedio de radicales libres que entran en una partícula de látex por unidad de tiempo (unidades de  $s^{-1}$ ). Esta cantidad depende del tipo de iniciador, su concentración  $[I]$ , la densidad del número de partículas y de las propiedades asociadas a las partículas de látex como son tamaño (que afectará a la velocidad de difusión de una especie a la superficie de una partícula), la densidad de carga en la superficie (que puede influir en la rapidez de adsorción y absorción), del tipo de surfactante, etc. [Gilbert, 1995].

Es bien sabido que el primer evento microscópico que debe suceder para que la entrada de un radical libre a una de las partículas ocurra, es la descomposición del iniciador en la fase acuosa para generar radicales libres. Desde hace tiempo se tiene conocimiento que, por razones termodinámicas, los radicales libres primarios generados por la descomposición del iniciador (ej., los radicales libres del anión sulfato,  $SO_4^-$ ) tienen poca probabilidad de transferirse espontáneamente de la fase acuosa a la fase orgánica situada al interior de la partícula de látex [Priest, 1952]. Priest fue quizás el primero en sugerir que la adición de moléculas de monómero a los radicales libres primarios sería necesaria para efectuar la transferencia de un radical oligomérico al interior de la partícula de latex [Maxwell y col., 1991]. El esquema de la Figura 5 muestra una serie de eventos que un radical libre es capaz de experimentar para que se dé el fenómeno de entrada.



**Fig 5.** Evento de entrada de un radical oligomérico ( $z$  unidades)  $M_zI^\bullet$  tipo aniónico una partícula de látex. [Gilbert, 1995].

Se han propuesto diversas teorías y modelos basados en una amplia variedad de supuestos tanto físicos como químicos para la predicción del coeficiente de entrada y el paso que controla esta velocidad. El modelo "control difusional" [Vanderhoff 1969; Fitch 1971; Hansen F.K. 1982] supone que la difusión de los radicales de la fase acuosa a la superficie de la partícula es el mecanismo que controla la velocidad de entrada. La entrada de radicales a partículas de polímero es mayor que la entrada de radicales a las micelas debido a que se presenta una menor barrera energética en la superficie de la partícula. Otra teoría supone que el desplazamiento de surfactante de la superficie de la partícula es el paso que determina el proceso de entrada [Yeliseeva, 1982]. Este mecanismo implica que  $p$  debe depender de la cobertura de la superficie de la partícula de látex por el surfactante. Sin embargo un experimento en la polimerización en emulsión de estireno en

donde la cobertura de superficie se varió de 25 a 100 %, no mostraron cambios significativos en el valor de  $\rho$ . También se ha sugerido que la entrada puede ser considerada como una interacción coloidal entre una partícula de látex y un radical oligomérico en la fase acuosa [Ottewill, 1982].

Otro modelo propuesto es el "colisional" [Gardon, 1968], que establece que la entrada de radicales libres a las partículas de látex dependerá de los choques entre éstos, suponiendo que la eficiencia en la captura de radicales depende del área superficial de las partículas. Esta teoría sostiene que no se necesitan radicales con superficie activa para entrar a una partícula de polímero.

Sin embargo el modelo de entrada más aceptado es el modelo de Maxwell "control por crecimiento en la fase acuosa" [Maxwell y col., 1991]. Esta teoría postula que los radicales oligoméricos generados en la fase acuosa se propagan hasta llegar a un grado de polimerización mínimo ( $z$  unidades), punto en el que su superficie llega a ser una superficie activa y su único destino es la entrada irreversible a una de las partículas de látex. Se plantea una eficiencia de menos del 100% si existe terminación de los radicales propagados en la fase acuosa.

El modelo de entrada de Maxwell y col. fue deducido y apoyado por datos sobre la influencia de las características de la superficie de la partícula (carga y tamaño) en los coeficientes de rapidez de entrada [Adams y col. 1988; Coen y col. 1996] y fue aplicado con éxito a los datos experimentales disponibles: para la polimerización en emulsión

sembrada de estireno mediante KPS como iniciador [Hawkett y col.1980; Whang y col. 1982; Leslie y col. 1992].

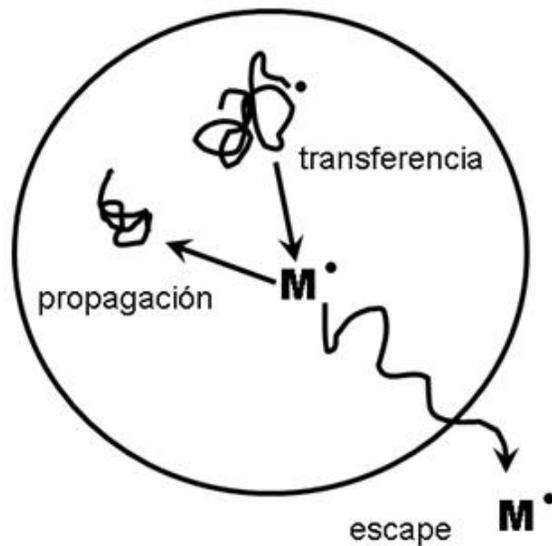
En la década transcurrida desde que Maxwell y col. publicaron su teoría, múltiples estudios experimentales se han llevado a cabo en este ámbito. La interpretación de estos estudios ha sido menos ambigua si los procesos de formación de partículas y el crecimiento de estas pueden ser claramente separados. Es decir, si se realiza estudios en sistemas de polimerización con partículas preexistentes y en ausencia de la formación de nuevas partículas.

### **2.1.3 Evento de salida**

Ahora bien, los radicales que entran a las partículas también pueden salir de éstas. El mecanismo de salida se refiere a la transferencia de radicales de la partícula hacia la solución acuosa [Harada y col., 1972]. Los únicos candidatos para que se efectúe la salida son radicales libres pequeños, que resultan de la transferencia de un radical de una cadena a un monómero o a un agente de transferencia de cadena, ya que una cadena larga de polímero es demasiado insoluble en la fase acuosa y por lo tanto le resulta muy poco probable escapar de la partícula de polímero. La Figura 6 muestra los eventos posibles previos a la desorción de un radical.

El proceso de salida es descrito por un coeficiente de rapidez de primer orden  $k$  y representa la rapidez de salida de radicales por unidad de tiempo (unidades de  $s^{-1}$ ). Se han propuesto modelos que consideran que la salida de radicales es una función de

primer orden (completa terminación o re-escape) con respecto a la concentración de radicales libres y donde es posible ignorar la re-entrada en el caso hipotético de que no exista segunda nucleación [Lansdowne, 1980]. Sin embargo, también se han propuesto modelos en los cuales se considera la re-entrada de radicales obteniendo una dependencia de segundo orden (completa re-entrada y un mínimo re-escape) del coeficiente de salida respecto al número de radicales promedio por partícula [Gilbert, 1995; Kim y col., 1995].



**Fig 6.** Eventos previos a la salida de un radical de una partícula de látex. [Gilbert, 1995].

Se han realizado estudios de la cinética de polimerización en emulsión de estireno para sistemas sembrados iniciados químicamente [Whang, y col., 1982] o mediante el uso de radiación- $\gamma$  [Adams y col., 1988], con el propósito de entender el destino de los radicales que salen de las partículas de látex (completa re-entrada a la partícula, su terminación con radicales activos provenientes de la descomposición del iniciador o bien, la posible

terminación con otros radicales que han salido de las partículas). Estos resultados sugieren una completa terminación de los radicales que salen de las partículas con aquellos radicales originados por la descomposición del iniciador. Esta rapidez varía en función del tamaño de partícula, el número de partículas de polímero y la concentración de iniciador. En el experimento ideal para la comprensión de los distintos mecanismos, cada una de estas variables se puede cambiar de forma independiente mientras que el resto de las cantidades se mantienen constantes.

#### 2.1.4 Ecuación rapidez de polimerización

Harkins [1947] presentó por primera vez la teoría general del proceso de polimerización en emulsión y subsecuentemente la descripción matemática fue desarrollada por Smith y Ewart [1948]. La ecuación para la rapidez de polimerización está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p N_p C_M}{n_M^0 N_A} \bar{n} \equiv A\bar{n} \quad (1)$$

donde  $A = \frac{k_p N_p C_M}{n_M^0 N_A}$  es un parámetro agrupado,  $x$  es la conversión,  $t$  el tiempo,  $k_p$  es la constante de propagación,  $N_p$  el número de partículas de polímero,  $C_M$  la concentración de monómero en las partículas de polímero,  $n_M^0$  el número de moles iniciales de monómero,  $N_A$  el número de Avogadro y  $\bar{n}$  el número de radicales promedio por

partícula de polímero. La ecuación (1) muestra que  $\bar{n}$ , incluyendo su dependencia con el tiempo, puede ser obtenida experimentalmente a través de un seguimiento preciso de la rapidez de polimerización.

Smith y Ewart clasificaron los sistemas de polimerización en emulsión en tres casos de acuerdo al número de radicales promedio por partícula de polímero  $\bar{n}$ :

➤ **Caso 1** ( $\bar{n} < 0.5$ )

El número de radicales promedio por partícula disminuye si existen eventos de salida. Es decir, si los radicales libres tienen una alta probabilidad de transferirse al exterior de las partículas de polímero, entonces en cualquier instante solo un pequeño número de las partículas tendrá radicales en su interior. Debido a lo anterior un radical que se encuentra en una partícula se transferirá al exterior antes de que otro radical sea absorbido por la misma partícula, por lo que en el sistema solo se tienen partículas con 0 y 1 radicales.

➤ **Caso 2** ( $\bar{n} = 0.5$ )

Para este caso la partícula de polímero está activa la mitad del tiempo e inactiva la otra mitad. Supóngase que no existe mecanismo por el cual la actividad de un radical libre en una partícula de polímero pueda ser transferida hacia la fase acuosa (se ignoran los efectos de salida), entonces una vez que un radical ha entrado a una partícula, permanecerá ahí hasta que otro radical sea absorbido en la misma partícula y se aniquilen mutuamente (terminación instantánea). Por lo tanto,

aproximadamente la mitad de las partículas contendrá un radical y la otra mitad no contendrá ninguno.

➤ **Caso 3** ( $\bar{n} > 0.5$ )

Para este caso el número de radicales promedio por partícula aumenta debido a que la terminación de dos radicales dentro de una partícula de polímero no es instantánea y por consiguiente existen partículas que en su interior albergan más de un radical activo. Se considera que aproximadamente todas las partículas de polímero contienen el mismo número de  $n$  de radicales.

### **2.1.5 Sistema de polimerización "cero-uno"**

Para un mejor estudio experimental de la polimerización en emulsión ha resultado ventajoso estudiar por separado cada uno de los tres intervalos. Específicamente, por el fenómeno de nucleación que aun no ha sido claramente entendido debido a su complejidad y a la poca información experimental disponible. No obstante es posible omitir el periodo de nucleación del Intervalo I y centrarse dentro del Intervalo II y III de una polimerización en emulsión. Esto se realiza llevando a cabo experimentos con partículas de polímero ya formadas, a este tipo de sistemas se les conoce como sistemas "sembrados" [Gilbert., 1995]. Esta síntesis de semillas de látex se utiliza para evitar las complicaciones del mecanismo de formación de partículas y su cinética. Tales experimentos son adecuados para la determinación de parámetros teóricos y estudios cinéticos de la reacción haciendo uso de la ecuación (1).

Una típica receta para preparar semillas de látex estabilizadas electrostáticamente se presenta en la tabla 2 [Thickett., 2007]. Esta receta produce partículas monodispersas de látex de poliestireno de radio ~ 30 nm después de una hora de reacción.

**TABLA 2.** Receta típica de laboratorio para la síntesis de semillas de látex estabilizadas electrostáticamente [Thickett y Gilbert, 2007].

<b>INGREDIENTES</b>	<b>CANTIDAD [g]</b>
Monómero (estireno)	300
Agua	625
Persulfato de potasio (KPS)	1
Bicarbonato de sodio (NaHCO <sub>3</sub> )	1
Aerosol MA	10.5

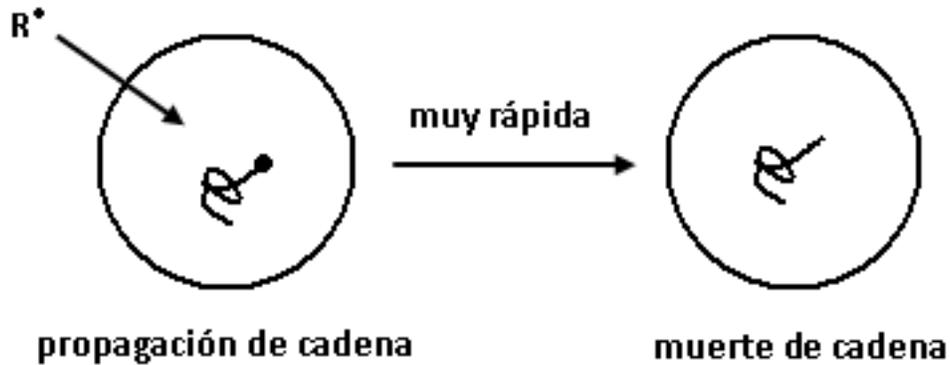
Para la preparación de estas semillas los reactivos empleados deberán ser purificados, por ejemplo el monómero de estireno es destilado al vacío para eliminar el inhibidor y las impurezas. El látex resultante debe ser dializado durante aproximadamente una semana con cambios regulares de agua destilada para eliminar el tensoactivo residual, monómero y oligómeros en la fase acuosa. La caracterización de las semillas de látex como el tamaño de partícula se suele confirmar a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de correlaciones de fotones (PCS), fraccionamiento hidrodinámico capilar (CHDF) o técnicas como la cromatografía hidrodinámica que separan las partículas en función del tamaño.

El valor de  $\bar{n}$  es determinado por aquellos procesos que introducen y eliminan radicales activos hacia y desde las partículas de látex. Esto incluye la *entrada* ( $\rho$ ) de radicales desde la fase acuosa, la *salida* ( $k$ ) de los radicales de una partícula y la *terminación* bimolecular ( $c$ ) dentro de una partícula, todos con dimensiones de  $s^{-1}$ . Si el tamaño de la partícula de látex es lo suficientemente pequeño  $< 70$  nm, la rapidez de terminación de dos radicales dentro de una misma partícula es tan rápida (ver Figura 7) que este paso no es determinante en la rapidez y por consiguiente el valor del coeficiente de terminación ( $c$ ) es nulo [Gilbert., 1995]. Estas condiciones son conocidas como "*cero-uno*" ya que se considera que una partícula puede albergar solamente a un radical o a ningún radical libre. Ahora bien, si se considera que  $k_p$  y  $C_M$  son constantes durante el Intervalo II y  $N_p$  durante este periodo es constante y conocido, si no existe segunda nucleación o posible coagulación, el único parámetro determinante en la ecuación de rapidez de polimerización es  $\bar{n}$  (ec. 1).

El valor de  $N_p$  puede ser calculado a partir del tamaño de partícula del látex con la siguiente ecuación:

$$N_p = \frac{m_p^0}{\frac{4}{3}\pi r_u^3 d_p} \quad (2)$$

Donde  $m_p^0$  es la masa inicial de polímero por unidad de volumen de la fase acuosa,  $r_u$  el radio sin hinchar de la partícula de látex y  $d_p$  la densidad del polímero.



**Fig 7.** Representación Sistema "cero-uno": terminación instantánea [Gilbert, 1995].

Uno de los casos planteados para la cinética que describe un sistema de polimerización en emulsión es el "Limite 1: completa terminación en la fase acuosa". Para este límite el valor de  $\bar{n}$  está determinado únicamente por los coeficientes de rapidez de la entrada ( $\rho$ ) y la salida ( $k$ ) de radicales en donde ambos coeficientes son de primer orden:

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \rho - (2\rho + k)\bar{n} \quad (3)$$

### 2.1.6 Determinación de los coeficientes $\rho$ y $k$

Las ecuaciones (1) y (3) conforman un sistema de 2 ecuaciones diferenciales, con las cuales es posible obtener las expresiones para la determinación de los coeficientes de entrada y salida a partir de datos de conversión contra tiempo mediante la aplicación del Método Integro-diferencial ID [López Serrano y col., 2004; Mora Anaya, 2007].

A partir de la expresión de rapidez de polimerización dada en términos de la conversión  $x$ :

$$\dot{x} = A\bar{n} \quad (1)$$

donde  $\dot{x}$  es la derivada de la conversión con respecto al tiempo. Si derivamos esta expresión obtenemos la segunda derivada de  $x$  con respecto al tiempo:

$$\ddot{x} = A \frac{d\bar{n}}{dt} = A\dot{\bar{n}} \quad (4)$$

Al sustituir la derivada de  $\bar{n}$  por la ecuación (3) del Limite 1 tenemos:

$$\ddot{x} = A[\rho - (2\rho + k)\bar{n}] \quad (5)$$

Esta ecuación se puede derivar nuevamente para obtener una tercera derivada de  $x$  con respecto al tiempo:

$$\dddot{x} = A\dot{\bar{n}} = A[-(2\rho + k)\dot{\bar{n}}] \quad (6)$$

La obtención de las expresiones para los parámetros  $\rho$  y  $k$  resultan de despejar  $\bar{n}$  de (1):

$$\bar{n} = \frac{\dot{x}}{A} \quad (7)$$

Sustituyendo (7) en (5):

$$\frac{\ddot{x}}{A} = \rho - (2\rho + k) \frac{\dot{x}}{A} \quad (8)$$

Derivando (8):

$$\frac{\ddot{x}}{A} = -(2\rho + k) \frac{\dot{x}}{A} \quad \Rightarrow \quad -(2\rho + k) = \frac{\ddot{x}}{\dot{x}} \quad (9)$$

Despejando (9):

$$k = -\left(\frac{\ddot{x}}{\dot{x}} + 2\rho\right) \quad (10)$$

Sustituyendo (9) en (8) y despejando:

$$\frac{\dot{x}}{A} = \rho + \frac{\dot{x}}{A} \frac{\ddot{x}}{\dot{x}} \quad \Rightarrow \quad \rho = \frac{(\dot{x})^2 - \dot{x} \ddot{x}}{A \dot{x}} \quad (11)$$

Finalmente las ecuaciones que describen la evolución de los coeficientes de entrada y salida respecto al tiempo son:

$$k = -\left(\frac{\ddot{x}}{\dot{x}} + 2\rho\right) \quad (10) \qquad \rho = \frac{(\dot{x})^2 - \dot{x} \ddot{x}}{A \dot{x}} \quad (11)$$

En el Apéndice 2 " *Validez del modelo con datos limpios de conversión* " se validan las expresiones (10) y (11) para la obtención de  $\rho$  y  $k$  a partir de datos limpios de conversión.

## 2.2 Espectroscopía Raman

La estimación de parámetros requiere de datos precisos de conversión en función del tiempo. Dentro de los métodos experimentales disponibles para determinar y monitorear el valor de la conversión en sistemas de polimerización se conocen la gravimetría, dilatometría, calorimetría y algunos métodos espectroscópicos [Gilbert., 1995; Elizalde, 2005]. Los avances de investigación recientes han mostrado que la técnica de espectroscopía Raman (método espectroscópico) puede ser utilizado para medir la concentración de monómeros y por tanto la conversión. El monitoreo en línea hace de esta técnica un buen prospecto para futuras aplicaciones dentro de la investigación. Por ello la técnica empleada en esta tesis para la determinación de la conversión es por espectroscopía Raman de baja resolución (LRRS por sus siglas en ingles).

Entre los años 1920 y 1930 el físico Chandrasekhara Venkata Raman publico una serie de investigaciones respecto a la difracción molecular de la luz [Raman y Krishnan., 1928]. En 1928 reporto el efecto que lleva su nombre y en 1930 recibió el premio nobel por su trabajo. La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de compuestos orgánicos e inorgánicos. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en examinar la luz que dispersa un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático, una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente [Henricus, 2004]. Se trata de una técnica de análisis que se

realiza directamente sobre la muestra sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración sobre el analito.

### **2.2.1 Ventajas y aplicación de la espectroscopía Raman**

La espectroscopia Raman es una técnica que presenta diversas ventajas, entre las cuales podemos citarlas las siguientes [Timothy y col., 2001]:

- a. Se puede utilizar para analizar soluciones acuosas debido a la débil respuesta del agua.
- b. Tiene las ventajas sobre otras técnicas de caracterización de compuestos, en que no se requiere ningún tipo de preparación especial.
- c. Se realiza directamente sobre el material, además de poder analizar materiales en cualquiera de los tres estados de la materia.
- d. La técnica es no destructiva y el análisis se realiza en tiempos cortos de hasta 1s.
- e. El análisis puede llevarse a través de recipientes de vidrio y contenedores de plástico.

Otras técnicas de análisis son más restrictivas, por ejemplo la difracción de rayos-x solo permite determinar la composición a nivel atómico de cristales y aleaciones inorgánicas

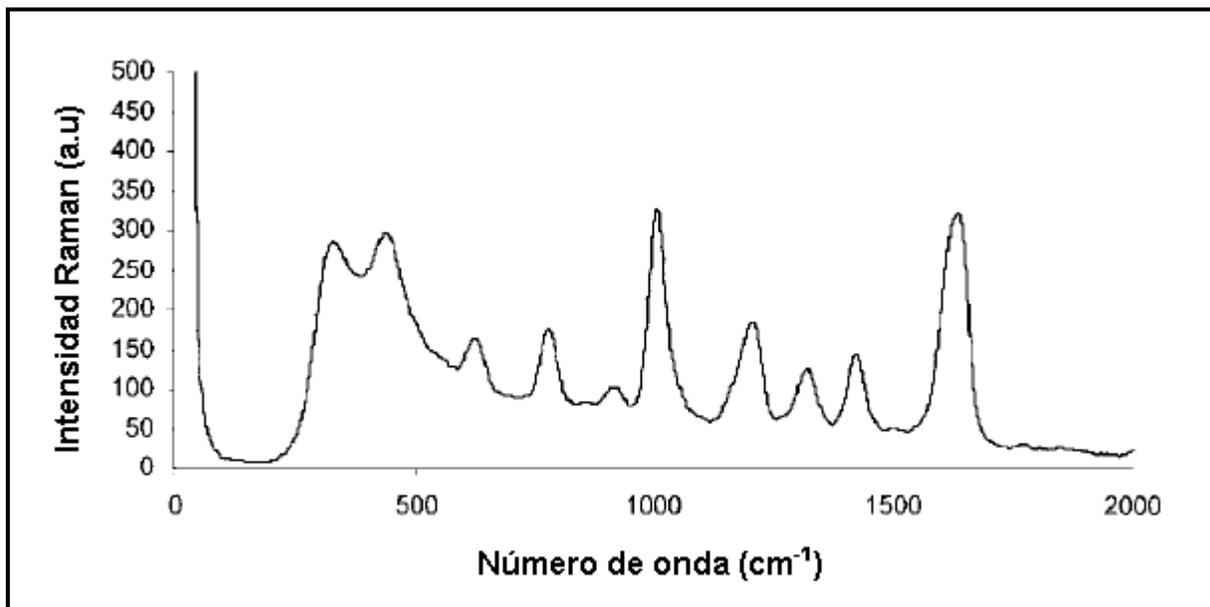
muy bien ordenadas, la espectroscopia de fotoelectrones permite la identificación de las partículas de compuestos sólidos y necesita de ultravacío, la espectroscopía de infrarrojo permite analizar la composición química de sólidos orgánicos e inorgánicos pero requiere la preparación de muestras muy delgadas o diluidas para que sean transparentes al IR, la fluorescencia de rayos-x permite sólo un análisis por elemento de sólidos, y requiere de vació y protección para el operario etc. Adjuntado a todo esto, es conveniente señalar que son técnicas que requieren equipos de valor similar o superior al necesario para llevar a cabo un análisis Raman.

Algunos de los campos de aplicación de la espectroscopía Raman son [Moad y col., 1995; Gilbert ,1995; Hansen y col., 2000]:

- *Industria Petroquímica*: La espectroscopía Raman fue introducida en esta industria para resolver problemas de control de calidad en polímeros y emulsiones. También ha sido empleada para el análisis de sistemas de multicomponentes.
- *Aplicaciones Biomédicas*: Se destaca en el estudio de proteínas y estructuras polipépticas en su estado fisiológico natural. Variaciones de esta técnica han sido usadas en la determinación de colesterol, lípidos, inmunoglobulina, oligosacáridos y otras moléculas biológicamente activas.
- *Industria Alimentaría*: Esta técnica se ha usado para determinar la presencia de macro-componentes tales como proteínas, lípidos, carbohidratos y agua.

- *Medio Ambiente:* La espectroscopía Raman ha sido usada para analizar compuestos orgánicos e inorgánicos tanto en suelos como en aguas y determinar su contaminación por complejos metálicos, fenoles, ácidos poliorgánicos e hidrocarburos.
- *Análisis de polímeros:* Estudio, caracterización y monitoreo de procesos batch y procesos semicontinuos, pero es particularmente empleado en el seguimiento de homopolimerizaciones en emulsión [Wang y col., 1992; Oezpozen y col., 1997] y más recientemente el monitoreo de sistemas de copolimerización [Van den Brink y col., 2000].

La Figura 8 muestra el espectro del poliestireno, tomado con espectroscopía Raman de baja resolución [Timothy y col., 2001].



**Fig 8.** Espectro Raman habitual del estireno [Timothy y col., 2002].

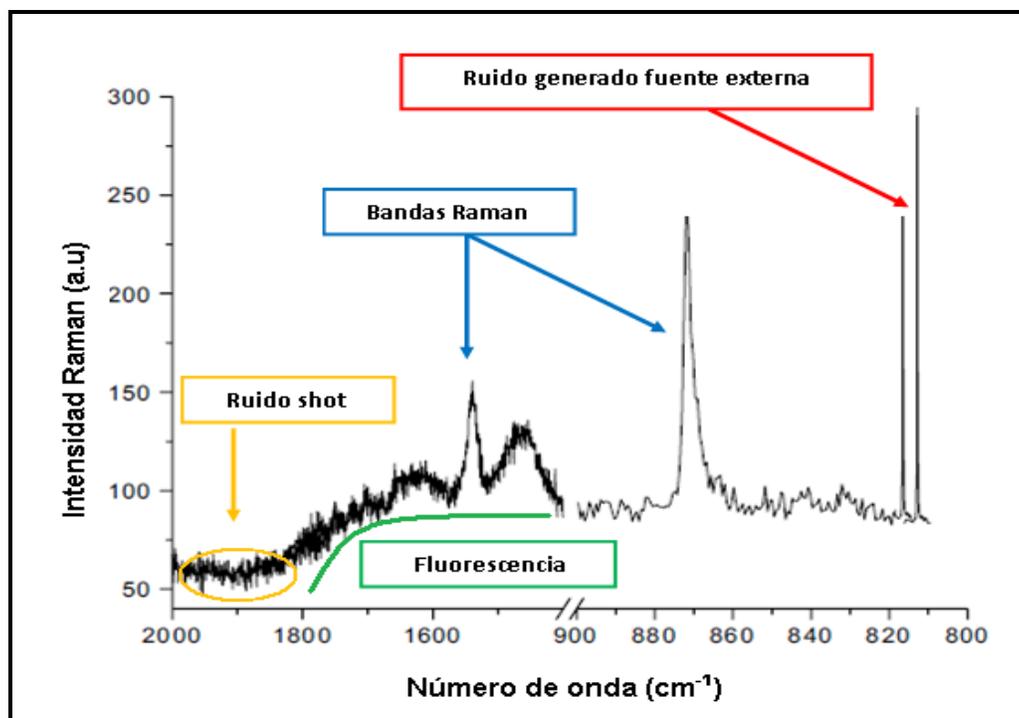
## 2.2.2 Ruidos generados en espectroscopía Raman

Uno de los problemas inherentes a la adquisición de cualquier señal espectroscópica es el ruido presente en las mediciones. En el caso de la obtención de los espectros Raman los ruidos más habituales pueden ser clasificados en los siguientes cinco grupos [Kato y col., 1995]:

- Ruido aleatorio: También conocido como *shot*, es un tipo de ruido inevitable en la medida de espectros Raman generado como resultado de la naturaleza aleatoria de la luz.
- Ruido generado por la muestra: Este tipo de problema incluye emisiones ópticas no deseadas y generadas por la propia muestra como es el caso de la *fluorescencia*, que suele presentarse en los espectros Raman como una suave curvatura en la línea base y que puede alcanzar una intensidad que llegue a enmascarar por completo la intensidad de las bandas Raman. El ruido generado por la muestra incluye también los cambios de intensidad Raman debidos a cambios en la muestra no relacionados con la concentración, por ejemplo, tanto la intensidad de las bandas como la posición pueden variar en función de la temperatura de la muestra, aunque estos cambios tienden a ser pequeños. Otro de estos ruidos es debido a la *heterogeneidad de la muestra*, ya que el análisis realizado en un punto de la muestra no tiene por que ser representativo de la muestra completa.

- Ruido generado por la instrumentación: Este tipo de ruido depende del diseño específico de la instrumentación empleada en el análisis. Incluye los ruidos introducidos por el detector: ruido térmico, de lectura o la dependencia de la eficiencia cuántica del detector con la longitud de onda.
- Ruido computacional: Referido al introducido en el proceso de digitalización de la señal de salida del detector.
- Ruido generado por fuentes externas: Generalmente es causado por una fuente de luz externa (lámparas fluorescentes, luz solar etc.) que contamina la señal en algún punto del equipo de medición. Otra fuente de ruido externo de origen no-óptico es la generada por partículas de alta energía como los rayos cósmicos que llega al detector del equipo de medida y dan como resultado un pico muy estrecho y de gran intensidad en el espectro de dispersión Raman. Estos picos ocurren infrecuentemente en tiempos y posiciones aleatorias del espectro Raman.

Los problemas más habituales que nos podemos encontrar en un espectro Ramana son el ruido shot, la fluorescencia y el ruido generado por fuentes externas (ver la Figura 9). En este caso, sería necesaria la eliminación de éstos para poder aplicar otras técnicas de procesado sobre el espectro.



**Fig 9.** Ruidos más importantes en espectroscopía Raman.

### 2.2.3 Interpretación de los espectros Raman

No se necesita interpretar por completo un espectro Raman para obtener información sobre su estructura. La mayor parte de las moléculas orgánicas son tan grandes que tienen docenas de movimientos de alargamiento y flexión de enlaces, sin embargo, todos los grupos funcionales tienen bandas características de la absorción Raman que no cambian de un compuesto al otro. En la tabla 3 se enlistan las bandas características de absorción Raman de algunos grupos funcionales.

**TABLA 3.** Absorciones en el espectro Raman de los diversos grupos orgánicos y posición de la banda del grupo vinilo para varios monómeros [Van den Brink., 2000].

Grupo funcional	Posición (cm <sup>-1</sup> )	Monómero	C=C <sub>estiramiento</sub> (cm <sup>-1</sup> )
O-H señal de alargamiento	3650-3600	cloruro de vinilo	1607
N-H señal de alargamiento	3500-3300	acrilonitrilo	1610
=C-H señal de alargamiento	3100-3000	estireno	1631
C-H señal de alargamiento	3000-2800	acrilato de metilo	1635
C-H señal de flexión	1350-1400	butadieno	1639
=C-H señal de flexión	1375-1425	metacrilato de metilo	1641
C=O señal de alargamiento	1800-1650	acetato de vinilo	1648
C=C señal de alargamiento	1600-1700		
C-C <sub>saturado</sub> señal de alargamiento	1300-600		
C-C <sub>aromatico</sub> señal de alargamiento	1600,1580,1000		

En la actualidad el uso de la espectroscopía Raman para seguir polimerizaciones en emulsión ha adquirido un gran interés en la investigación. El avance de los instrumentos, incluyendo láseres de longitud de onda más larga y detectores más sensibles, ofrece la posibilidad de monitorear la conversión de monómeros. Una breve descripción del algoritmo usado para el análisis de los datos obtenidos mediante espectroscopía Raman y su traducción a datos de conversión se ve representada en el diagrama de la Figura 10.

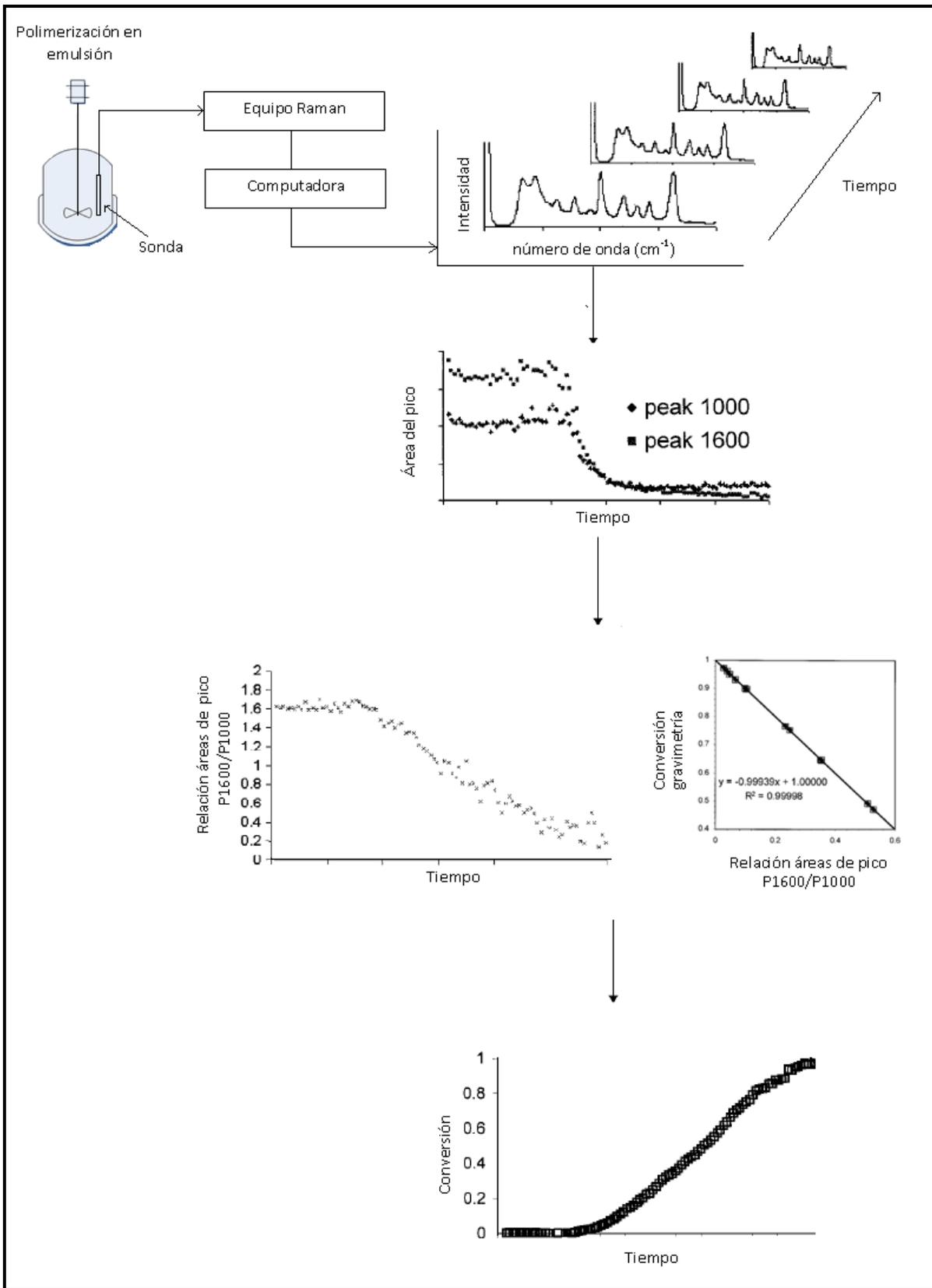


Fig 10. Sistema Raman.

En este esquema la sonda Raman está conectada a un ordenador mediante una tarjeta de adquisición de datos. La computadora registra el espectro de forma automática y los espectros pueden ser reunidos continuamente en intervalos de tiempo y duración determinada. El intervalo de tiempo representa el tiempo transcurrido en que los espectros son registrados, y la duración indica el tiempo durante el cual se recogieron los espectros. Después de que la reacción se ha completado y que todos los espectros han sido registrados, los resultados son tratados con un programa empleado para integrar los picos definidos en el espectro. A continuación se emplea una técnica con un estándar interno (pico que no cambia durante la reacción) para eliminar las fluctuaciones de la intensidad resultante de la variación de intensidad máxima, que se produce a medida que avanza la polimerización, con la intensidad del laser. Se calcula la relación entre picos, cuya intensidad depende en gran medida de la concentración de monómero, el que cambia y el pico con intensidad relativamente constante. La relación entre áreas de pico y la conversión es investigada preparando muestras de concentración de polímero conocido. Esta relación es lineal y ha sido reportada por otros autores [Van den Brink., 2000]. Finalmente la curva de conversión se puede construir a partir de esta relación y de los datos obtenidos experimentalmente por espectroscopía Raman.

### 3. OBJETIVO

- Estimar los coeficientes de entrada ( $\rho$ ) y salida ( $k$ ) empleando el método Integrodiferencial y con mediciones de espectroscopía Raman.

Para esto se requiere lograr las siguientes metas:

- ✓ Sintetizar semillas de látex con tamaños de partícula menores a 70 nm.
- ✓ Realizar polimerizaciones en emulsión de estireno en sistemas con partículas de polímero preexistentes dentro del Intervalo II y con condiciones del tipo "cero-uno".

Obtención de conversiones mediante la técnica de espectroscopía Raman.

## **4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

En este apartado se hace una descripción de las características de los reactivos, materiales y equipos empleados en el estudio de la polimerización en emulsión sembrada de estireno. Se describen en detalle los procedimientos experimentales llevados a cabo para la síntesis, caracterización y la polimerización en emulsión del estireno.

### **4.1 Preparación semillas de látex**

#### **4.1.1 Reactivos**

Las semillas de látex fueron preparadas empleando los siguientes reactivos: como monómero se utilizó estireno (St, con una pureza del 99%, de Sigma-Aldrich), el agente tensoactivo empleado fue dodecil sulfato de sodio (SDS, con una pureza  $\geq 98.5\%$ , de Sigma-Aldrich), como iniciador se utilizó el persulfato de potasio (KPS, pureza del 99%, de Alfa Aesar), el bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ , Fermont uso de laboratorio) y agua desionizada (ADI).

#### **4.1.2 Síntesis**

La preparación de las semillas de látex se llevo a cabo empleando las mismas condiciones de polimerización reportadas en el trabajo de Lamb y col. [2005], estas condiciones fueron usadas experimentalmente para sintetizar semillas de látex con un diámetro de partícula de 55.0, 58.0 y 60.3 nm. La finalidad es trabajar con un sistema de polimerización "cero-

uno" situado en el Intervalo II, el cual se caracteriza por una rapidez de polimerización y número de partículas constantes [Smith y col., 1948].

La cantidad total de semilla preparada fue de 250 gr; para ello se pesaron en una balanza analítica 62.4 gr de St, 1.2485 gr de SDS y 0.1249 gr de  $\text{NaHCO}_3$  mismos que fueron añadidos a 185.6 gr de ADI. Esta preemulsión fue adicionada a un reactor de vidrio (matraz de bola) de 500 mL de capacidad. La temperatura de reacción fue de  $85^\circ\text{C}$  con una velocidad de agitación de 300 rpm. Una vez que las condiciones anteriores de reacción son alcanzadas, se agregaron 0.624 gr del iniciador KPS (disuelto en 2 gr de ADI) con una pipeta Pasteur para iniciar la polimerización en emulsión. El tiempo de polimerización, para producir este látex, fue de tres horas. Se tomaron muestras al final de la reacción para poder determinar el porcentaje de sólidos y la conversión final, mediante la técnica de gravimetría.

#### **4.1.3 Conversión y porciento de sólidos**

Se tomaron tres muestras del látex de aproximadamente 3 mL al final de la polimerización, en viales de vidrio previamente pesados, las cuales unas vez tomadas y colocadas en los viales fueron inhibidas con hidroquinona 0.05 M y pesadas nuevamente (muestra húmeda). A continuación los viales fueron puestos dentro de una estufa y dejados secar una semana a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , con la finalidad de evaporar completamente el agua y el monómero remanentes (muestra seca). Estos viales fueron pesados día con día hasta observar un peso constante.

#### 4.1.4 Tamaño de partícula de la semilla de látex

El equipo empleado para determinar el diámetro de partícula, de las semillas de látex fue el dispersor de luz Zetasizer Nano-s90 de MALVERN (*QLS* por sus siglas en ingles, *Quasielastic Ligth Scattering*) localizado en el Laboratorio de Reología del Centro Universitario de Ciencia Exactas e Ingenierías CUCEI Guadalajara (ver la Figura 11).



**Fig 11.** Equipo dispersor de Luz *ZETASIZER NANO-ZS90*.

La metodología para el manejo del dispersor fue la siguiente:

**PASO 1.** Encender el equipo y esperar de 10 - 15 minutos antes de su uso y poner en marcha el software. Un sistema automático de auto-chequeo garantiza que los componentes del equipo están listos para su funcionamiento.

**PASO 2.** Lavar la celda con agua destilada y secarla con papel cuidando de no tocar con los dedos las paredes de la celda por donde incidirá el rayo de luz.

**PASO 3.** Una vez limpia la celda agregar una gota del látex, con ayuda de una pipeta Pasteur, diluir la muestra llenando parte de la cubeta con agua destilada. Tener cuidado de no derramar la muestra.

**PASO 4.** Colocar la celda dentro de un compartimiento de muestras al interior del dispersor.

**PASO 5.** Cerrar la tapa del compartimiento y ejecutar la medición. En el menú del software se deberá seleccionar el procedimiento operativo estándar (SOP) para ejecutar la medida (Generic latex measurement.sop).

**PASO 6.** Oprimir el botón "iniciar " para comenzar la medida.

**PASO 7.** Obtener el reporte de resultados.

## **4.2 Polimerización en emulsión sembrada de estireno**

### **4.2.1 Reactivos**

El monómero empleado para la polimerización en emulsión, de las semillas de látex, fue el estireno el cual fue pasado a través de una columna de Scientific Polymer Products Inc.

para eliminar el inhibidor. El agente tensoactivo usado fue dodecil sulfato de sodio (SDS). Como iniciador se empleó persulfato de potasio (KPS) y agua desionizada (ADI).

#### **4.2.2 Desinhibición del monómero de estireno**

Para esta parte del desarrollo experimental, el monómero de estireno fue desinhibido, antes de dar inicio a las polimerizaciones en emulsión, para ello se preparó una columna de vidrio de Scientific Polymer Products Inc. (ver Figura 12) con base en la siguiente metodología:

- i. Lavar la columna de vidrio con agua destilada y dejarla secar en una estufa especial para material de vidrio antes de su uso.
- ii. Es recomendable pre-lavar nuevamente la columna de vidrio con una pequeña cantidad de monómero.
- iii. Colocar un poco de algodón en el extremo inferior de de la columna para evitar desbordamientos y salidas del removedor (t-butyl catechol remover). Con ayuda de un embudo agregar este polvo y tapar el extremo superior con un pedazo de algodón.
- iv. Montada la columna en un soporte universal, adicionar el monómero de St con ayuda de un embudo.

- v. Monitorear el ritmo de adición y añadir más monómero a la columna si esta se vacía.
- vi. Recolectar el monómero en un vaso de precipitados previamente lavado y secado.
- vii. Para evitar que el monómero desinhibido se evapore o polimerice se deberá colocar hielo debajo del vaso de precipitados recolector.
- viii. Pasar el monómero desinhibido dos veces más por la columna (paso iv-vii).
- ix. Como medida de seguridad se trabajó en una campana de extracción, además del uso adecuado del equipo de protección (guantes, lentes y bata)



**Fig 12.** Columna Scientific Polymer Products Inc.

### 4.2.3 Preemulsión

Antes de llevar a cabo el seguimiento en línea LRRS de la cinética de polimerización en emulsión de estireno, las semillas de látex se dejaron hinchar con el monómero durante un día. El procedimiento consistió en pesar en una balanza analítica las cantidades proporcionales a las condiciones de polimerización reportadas en el trabajo de Hawkett y col [1980]. Para una carga en el reactor de 150 gr las cantidades pesadas en el laboratorio se muestran en la tabla 4. Una vez pesados los reactivos fueron mezclados en un matraz, adicionando primero el agua y después las semillas de látex, el estireno fue dosificado poco a poco mientras se agitaba la mezcla. Ya preparadas las disoluciones se tapaban con aluminio, papel parafilm y se metían al refrigerador un día. La Figura 13 muestra el resultado de la emulsión.



**Fig 13.** Preemulsión de Semillas de látex, St y ADI.

**Tabla 4.** Receta de la polimerización en emulsión asemillada de estireno

<b>REACTIVOS</b>	<b>Art. Hawkett y col [1980] (g)</b>	<b>LABORATORIO (g)</b>
<b>St</b>	6	9.89
<b>Semilla</b>	2	3.30
<b>ADI</b>	83	136.81
<b>Total</b>	91	150

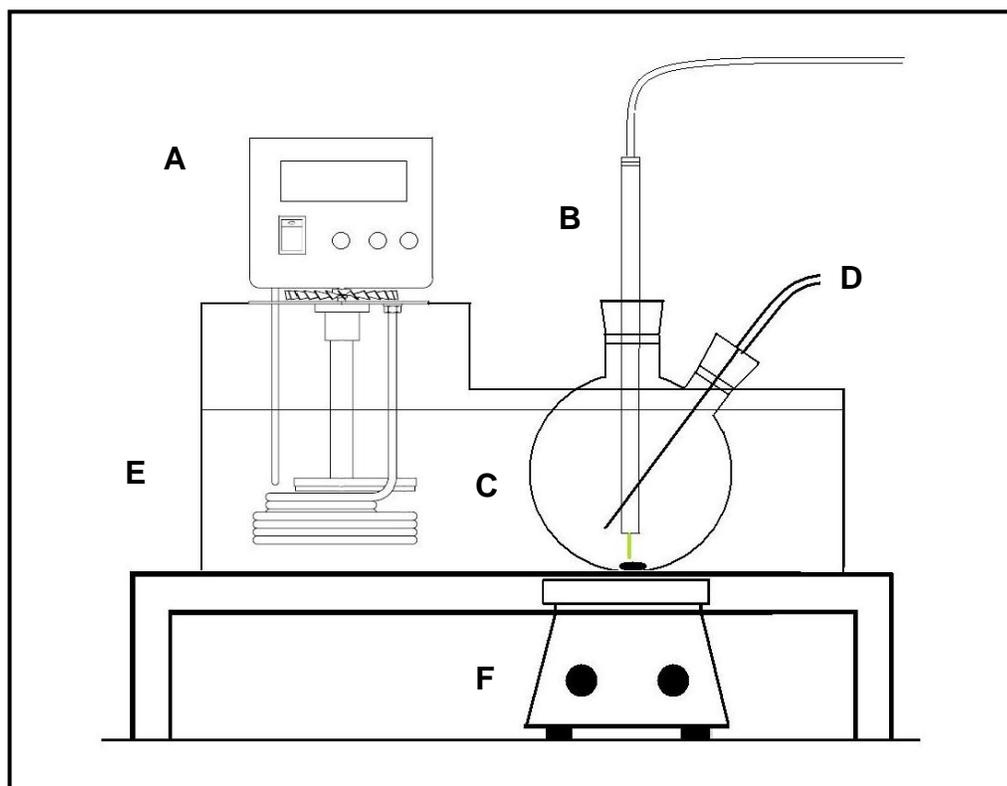
Al día siguiente de que las semillas de látex se dejaron hinchar, se sacaban del refrigerador y se les medía su tamaño de partícula, bajo la misma metodología empleada en la sección 4.1.4 del desarrollo experimental. Antes de dar inicio a la polimerización, la preemulsión era homogeneizada mediante mezclado ultrasónico (Figura 14) durante 10 min, con la finalidad de poder observar una mejor resolución en los espectros mostrados por el Raman, ya que una de las problemáticas presentes durante el monitoreo de la reacción fue la fluorescencia debida al monómero de St. Es por ello que mediante el uso de este equipo el fenómeno de fluorescencia en los espectros lograba ser abatido drásticamente.



**Fig 14.** Mezclado ultrasónico BRANSON modelo 3510.

#### 4.2.4 Polimerización en emulsión sembrada de estireno

La polimerización en emulsión se realizó a una temperatura de 50°C en un reactor de vidrio de 2 bocas (matraz de bola) de 500 mL. En la Figura 15 se muestra una representación esquemática del equipo montado.



**Fig 15.** Reactor y equipo utilizado en la polimerización en emulsión sembrada de estireno:

**A)** Termostato de inmersión, **B)** Laser Raman, **C)** Reactor de polimerización, **D)** Línea de N<sub>2</sub>,  
**E)** Pecera con agua y **F)** Agitador magnético.

**Nota:** Se realizaron pruebas de colocación para la sonda del Raman, con el objetivo de ubicar una posición fija para todos los experimentos y una buena resolución de las bandas Raman.

El método empleado para seguir la cinética de polimerización en emulsión en línea fue por espectroscopia Raman con el equipo Raman Systems de baja resolución modelo R-2001 mostrado en la Figura 16.



**Fig 16.** Equipo de espectroscopia Raman systems R-2001.

La metodología seguida para las reacciones fue la siguiente:

- I. Agregar al reactor la premulsión sacada del baño ultrasónico.
- II. Burbujear nitrógeno antes de dar inicio a la reacción para eliminar el oxígeno presente.
- III. Activar la agitación y esperar a que la temperatura de reacción fuera alcanzada.

- IV. En este lapso de tiempo encender el sistema de espectroscopia Raman Systems y esperar 5 minutos antes de su uso, así mismo se deberá poner en marcha el software.
- V. Se realizaron tres experimentos manteniendo la misma formulación y procedimiento, pero variando la concentración del iniciador. Las concentraciones de iniciador de cada experimento se muestran en la tabla 5. Estas concentraciones son muy pequeñas con la finalidad de prolongar el inicio de la polimerización durante el Intervalo II de la polimerización en emulsión y observar una rapidez de polimerización constante a lo largo del tiempo en las tres curvas de conversión  $x(t)$ . Estas concentraciones de iniciador se tomaron como referencias del artículo de Hawket y col., [1980] para poder comparar los resultados.

**Tabla 5.** Concentración de iniciador KPS empleadas en cada corrida experimental.

<b>EXPERIMENTO</b>	<b>CONCENTRACIÓN DE INICIADOR KPS (mol/L)</b>
<b>Exp-A</b>	$1.3 \times 10^{-3}$
<b>Exp-B</b>	$2.4 \times 10^{-4}$
<b>Exp-C</b>	$1.6 \times 10^{-5}$

- VI. Antes de agregar el iniciador programar el equipo Raman para tomar espectros cada 15 segundos.
- VII. Una vez que las condiciones de reacción son alcanzadas se deberá apagar la luz del cuarto para no generar ruido en los espectros.
- VIII. Agregar el iniciador para comenzar con la polimerización en emulsión.
- IX. El tiempo de polimerización fue de una hora tomando muestras en los minutos 5, 6, 7, 10,11 y 12 para determinar la conversión mediante gravimetría y poder ajustar más adelante las curvas de conversión.
- X. Al final de la polimerización medir el tamaño de partícula del látex para verificar que no existe coagulación ni nucleación. Se empleó el dispersor de luz Zetasizer Nano-s90 bajo la misma metodología descrita en el apartado 4.1.4.
- XI. Cada una de las corridas se realizó por triplicado hasta mostrar repetitividad en los datos producidos.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se reportan los resultados del tamaño de partícula, contenido de sólidos y conversión final del látex sintetizado. Así mismo se muestran las curvas de conversión obtenidas por espectroscopia Raman y la estimación de los coeficientes de entrada y salida en la polimerización en emulsión sembrada de St, empleando el *Método Integrodiferencial*. Los resultados fueron obtenidos a partir del modelo general de polimerización propuesto por Smith y Ewart y la expresión para el "límite 1" de la polimerización en emulsión. Se hace una comparación de los resultados reportados en la literatura por Hawket y col. [1980] y los obtenidos en esta tesis.

### 5.1 Caracterización semillas de látex

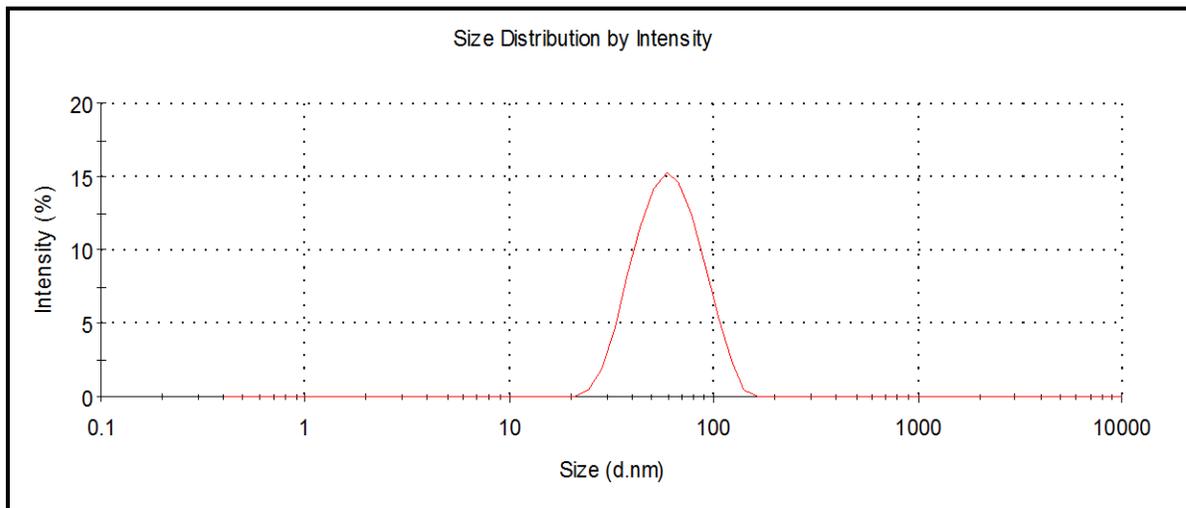
La tabla 6 muestra los resultados obtenidos de conversión final y porcentaje en sólidos de las semillas de látex sintetizadas a una temperatura de 85 °C. Estas semillas fueron preparadas para utilizarse en los subsecuentes experimentos de polimerización en emulsión sembrada de St a tres diferentes concentraciones de iniciador KPS. Podemos observar que el valor de conversión promedio de las tres muestras tomadas al final de la polimerización fue del 97.76%, así mismo este látex presenta un porcentaje de sólidos del 25 % cercano al valor que se esperaría teóricamente 26 % sólidos.

**Tabla 6.** Conversión final y % de sólidos en la polimerización en emulsión de estireno para la síntesis de semillas de látex.

Vial #	Tiempo (min)	Vial (g)	Mst. Húmeda (g)	Mst. Seca (g)	% Sólidos	% Conversión
1	180	7.91	3.13	0.78	24.89	97.53
2	180	7.91	3.30	0.83	24.98	97.88
3	180	7.99	3.36	0.84	24.98	97.86
<b>Promedio</b>					24.95	97.76

Mst.: muestra

La Figura 17 reporta el tamaño de partícula promedio obtenido mediante QLS para el látex. Este látex tiene un diámetro promedio de partícula de 56 nm y una polidispersidad de 1.101.



**Fig 17.** Distribución del tamaño de partículas para las semillas de látex de estireno con diámetro de partícula promedio de 56 nm.

Los resultados arrojados por el equipo de dispersión de luz muestran que el tamaño de las semillas es lo suficientemente pequeño como para considerar en el estudio de esta tesis condiciones de polimerización en emulsión del tipo "cero-uno". Se ha confirmado experimentalmente y teóricamente que para sistemas de polimerización en emulsión sembrados de estireno, las condiciones "cero-uno" son aplicables para tamaños de partícula menores a 70 nm de diámetro [Hawket y col., 1980; Gilbert, 1995].

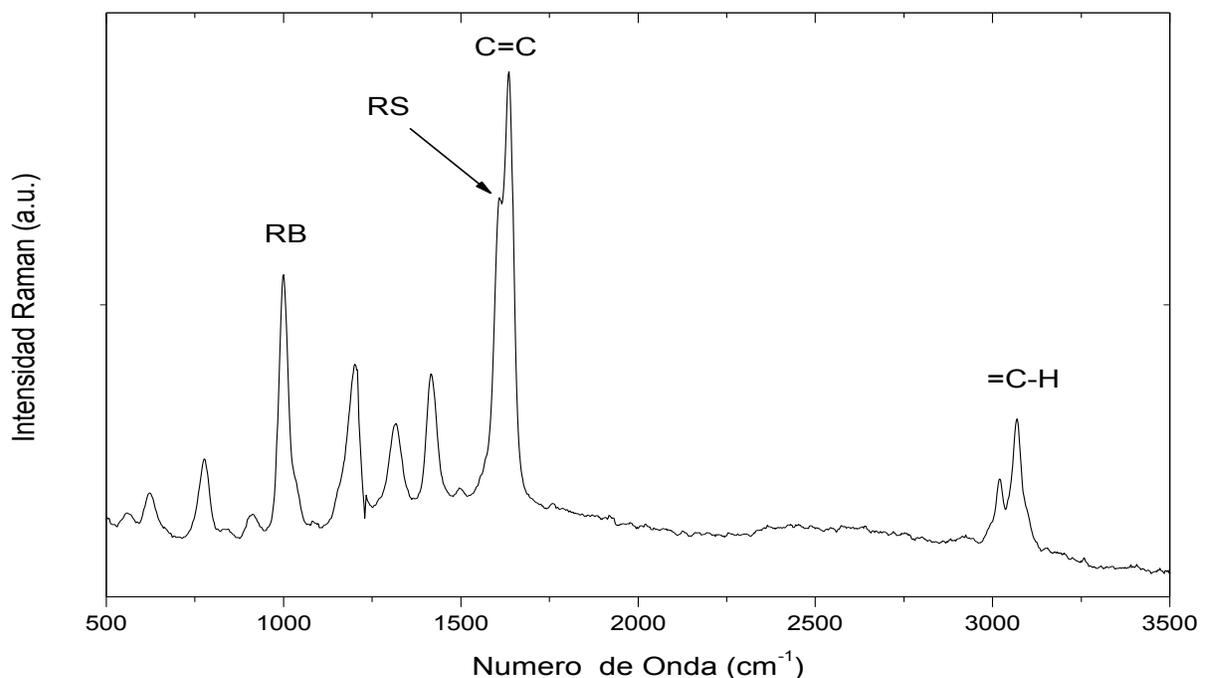
## 5.2 Curvas de conversión

Se realizaron diferentes experimentos para obtener las curvas de conversión a tres diferentes concentraciones de iniciador KPS:  $1.3 \times 10^{-3}$  (Exp-A),  $2.4 \times 10^{-4}$  (Exp-B),  $1.6 \times 10^{-5}$  (Exp-C) mol/L. Se utilizó el equipo de espectroscopia Raman (LRRS) para el monitoréo de estas reacciones.

La primera fase de esta metodología consiste en obtener una buena resolución de los espectros Raman de la polimerización, disminuyendo los efectos de ruido asociados a la fluorescencia del St que muchas de las veces enmascaran las señales dentro del espectro Raman. Se han publicado diversas metodologías de cómo deben ser tratados los resultados por espectroscopia Raman para el estudio de la cinética de las polimerizaciones. Feng y Simon [1990] reportaron que la homopolimerización en microemulsión del St puede ser seguida por espectroscopia Raman empleando el área de la señal del doble enlace carbono-carbono (C=C). McCaffery y Durant [2001] han reportado otro procedimiento empleando espectroscopia Raman de baja resolución (LRRS) para la polimerización en miniemulsión de St. Su metodología consiste en dividir

(normalizar) el área del pico C=C, localizado alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , con una señal de un pico que no se modifique durante la reacción, ellos utilizaron la integración del área de la señal de flexión del anillo fenilo del estireno (RB) localizado a  $1000\text{ cm}^{-1}$  como una referencia interna para normalizar el pico del C=C, finalmente obtuvieron las curvas de conversión en función del tiempo relacionando el valor de la conversión final por gravimetría y la relación de los picos normalizados. Otros estudios han empleado la referencia interna del anillo aromático [Van den Brink y col., 2000; Corona-Rivera y col., 2009] y del agua [Wang y col., 1993] como un estándar para la normalización de picos.

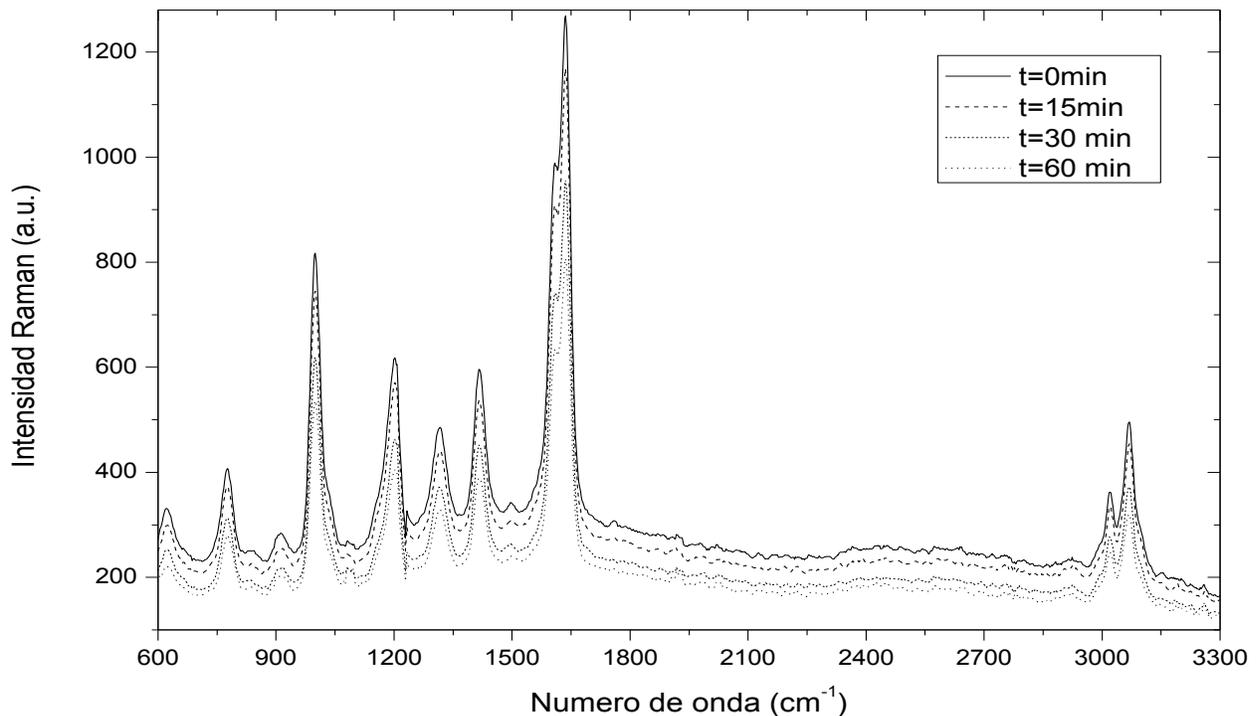
La Figura 18 muestra el espectro Raman para el Exp-A ubicando las señales características del doble enlace (C=C), vibración de flexión del anillo aromático (RB), estiramiento del anillo aromático (RS) y el enlace de la absorción vinílica =C-H.



**Fig 18.** Espectro Raman para la polimerización en emulsión sembrada de estireno Exp-A.

En esta misma figura las bandas situadas para cada una de las señales son RB (866-1072  $\text{cm}^{-1}$ ), =C-H (3000-3137  $\text{cm}^{-1}$ ) y el traslapamiento de la señal C=C y RS en la región (1550-1703  $\text{cm}^{-1}$ ). Estas señales fueron seguidas cada 15 s durante una hora de reacción.

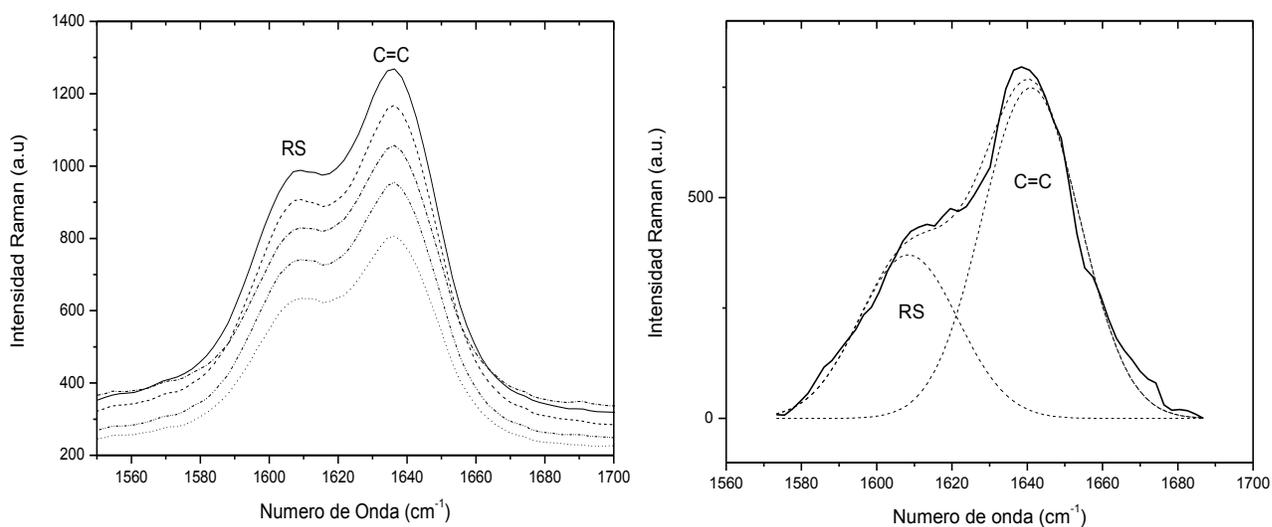
En la Figura 19 se muestra solamente algunos espectros Raman tomados a diferentes tiempos para la polimerización en emulsión sembrada de St correspondientes al Exp-A, en esta figura se observa que la intensidad de la señal del doble enlace C=C disminuye al transcurrir la reacción.



**Fig 19.** Espectro Raman para la polimerización en emulsión asemillada de estireno Exp-A a diferentes tiempos de reacción 0, 15, 30 y 60 min.

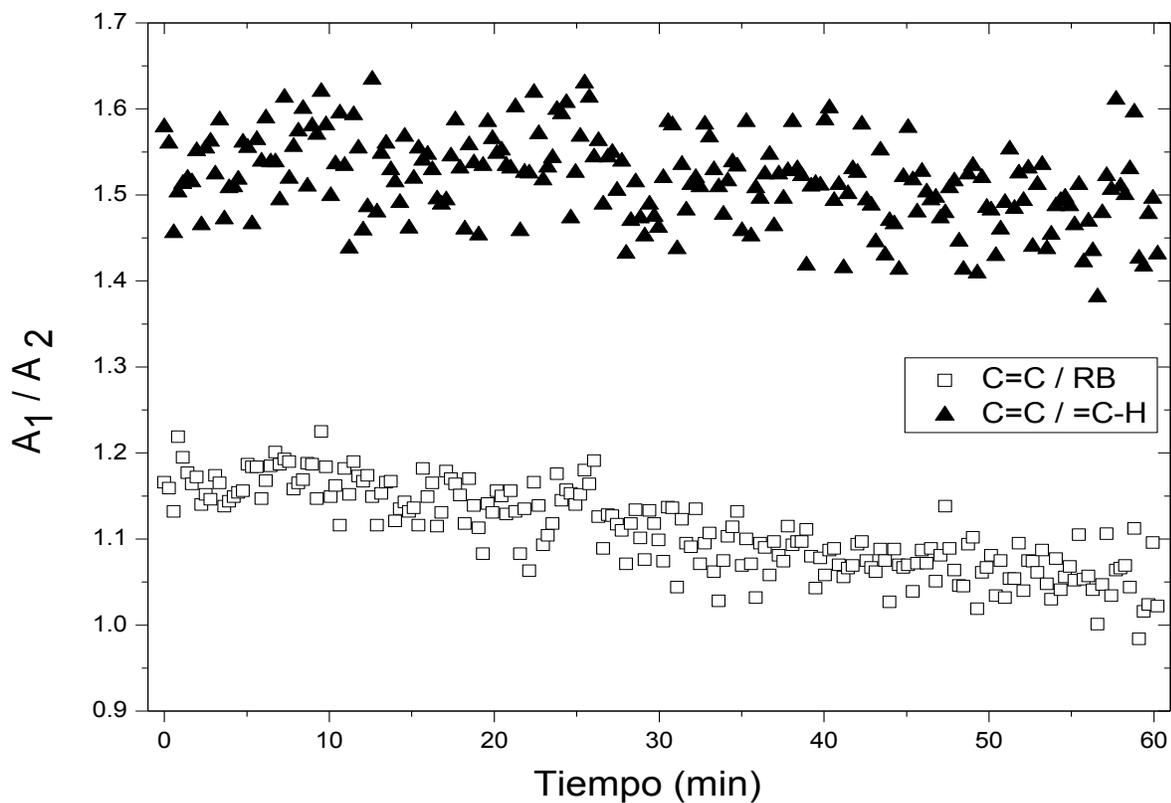
Al examinar los espectros Raman con el software "IR Spectrum versión 5.0.1 (2003, PerkinElmer Inc.)", se observó que la intensidad del pico RB, localizado entre 866-1072  $\text{cm}^{-1}$  no cambia, razón por la cual este pico fue seleccionado como referencia interna para normalizar el pico del C=C. Así mismo, se realizaron normalizaciones tomando como referencia interna la señal de la absorción vinílica =C-H debido a que tampoco muestra un cambio en su intensidad.

En la Figura 20 se hace una ampliación de la zona 1550-1703  $\text{cm}^{-1}$ . En ella se puede observar cómo la señal del doble enlace del vinilo (C=C) y la correspondiente al estiramiento del anillo aromático (RS) aparecen superpuestas, este traslapamiento no ocurre al utilizar espectroscopia Raman de alta resolución [Henricus, 2004]. Por ello para obtener el área de ambos picos por separado fue necesario realizar la deconvolución en cada uno de los espectros [Corona-Rivera y col., 2009].



**Fig 20.** Izquierda: Amplificación de la región del pico C=C del estireno a diferentes tiempos de reacción; Derecha: Áreas deconvolucionadas para la región 1560-1700  $\text{cm}^{-1}$ .

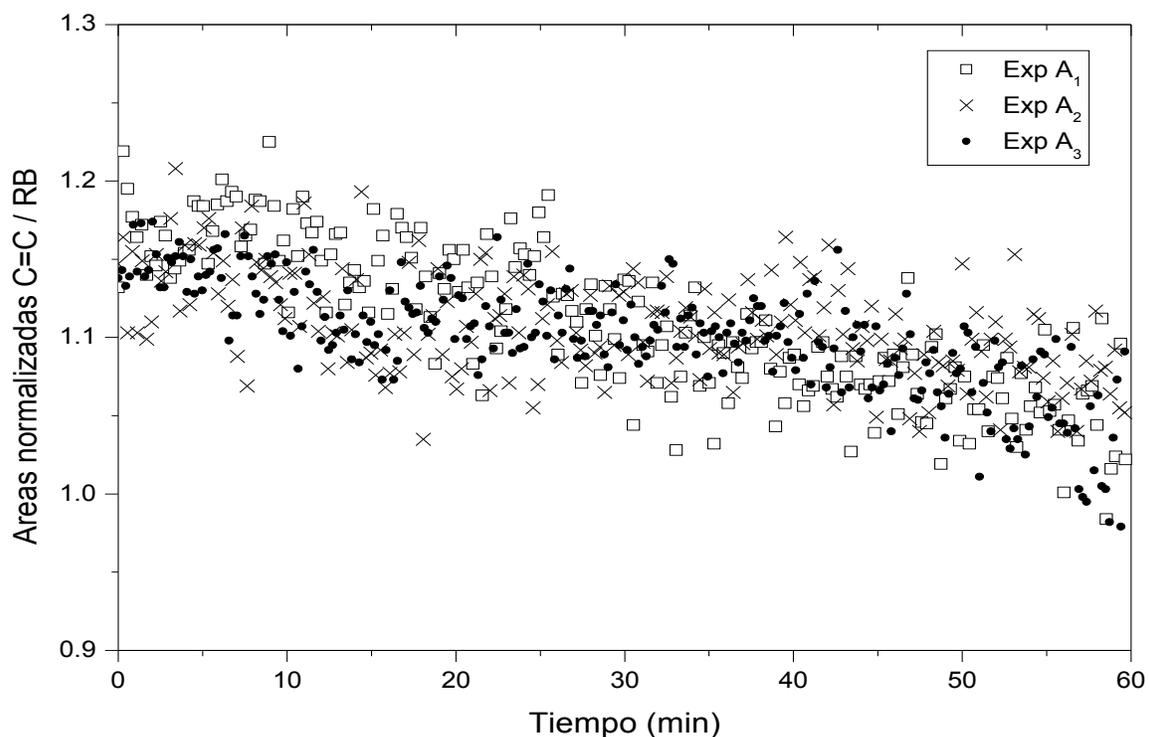
En la Figura 21 se muestra la evolución de las áreas del pico deconvolucionado C=C con los picos de los enlaces que no cambian durante la reacción y que son considerados referencias internas para la normalización (RB y el enlace =C-H). Tanto la deconvolución de áreas como la integración de cada uno de los picos se llevó a cabo con un programa realizado en "Mathcad versión 14.0 (2007 Parametric Technology Corporation)". En esta figura se observa que de las dos áreas normalizadas, la que muestra una tendencia más clara de disminución conforme transcurre la reacción es la normalización de los picos C=C/RB(□).



**Fig 21.** Evolución de las intensidades Raman en función del tiempo Exp-A. Donde  $A_1/A_2$  es la normalización de Áreas: C=C/RB (□); C=C/ =C-H (▲).

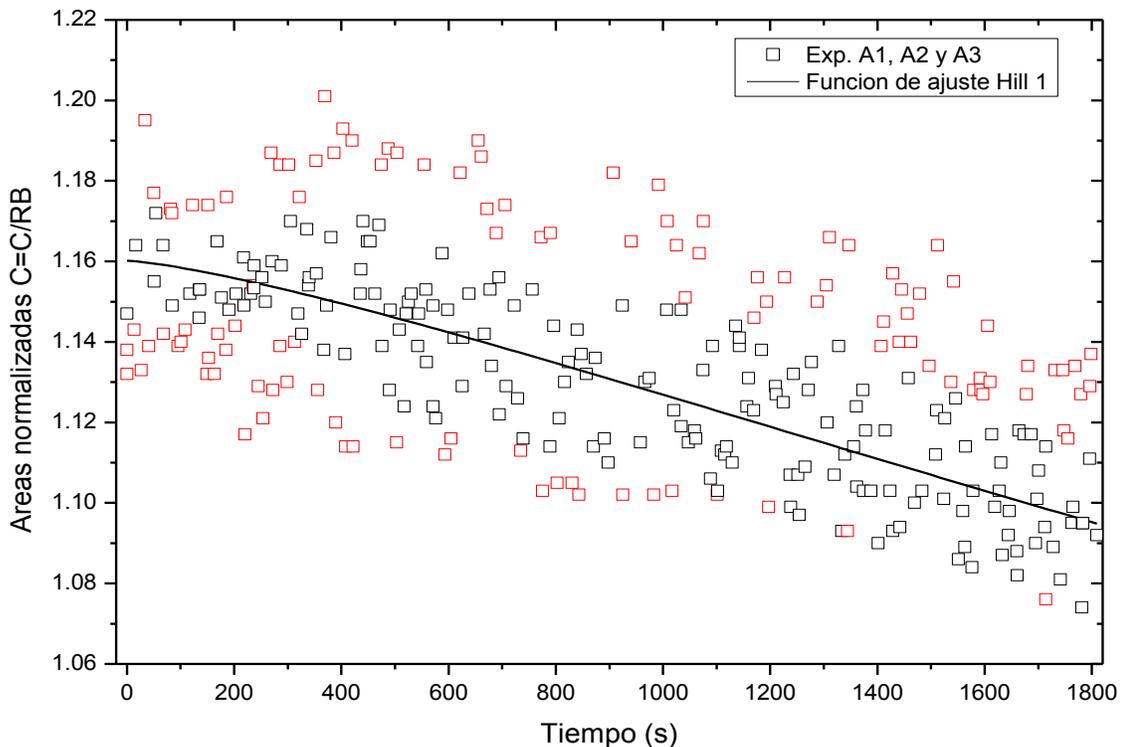
Esto significa que la señal del enlace vinilo es cada vez menos intensa conforme aumenta la conversión, lo cual es lógico debido a que el doble enlace desaparece al ir formando las cadenas del poliestireno. Por ello, las señales seguidas para el estudio cinético de la polimerización en emulsión sembrada de St fue la señal deconvolucionada del enlace vinilo C=C normalizada con la señal del pico RB.

Los experimentos se realizaron por triplicado con el objetivo de mostrar reproducibilidad en los datos obtenidos por espectroscopia Raman. En la Figura 22 se sobreponen los tres experimentos realizados para una concentración de iniciador KPS de  $1.3 \times 10^{-3}$  mol/L.



**Fig 22.** Experimentos para la polimerización en emulsión sembrada de estireno seguida por espectroscopia Raman a una temperatura de 50°C y  $[I]$  de  $1.3 \times 10^{-3}$  mol/L.

Los experimentos B y C también fueron realizados por triplicado, mostrando una descripción similar a la Figura 22. El siguiente paso fue ajustar una función matemática que describiera la tendencia de estos puntos, para ello se empleó el software OriginPro 8 (2007 by OriginLab Corporation). Se realizó una limpieza de aquellos puntos que salían de la tendencia observada y se buscó dentro de la paquetería del programa una función que ajustara mejor los datos de relación de áreas como función del tiempo durante 30 min de reacción (ver la Figura 23).



**Fig 23.** Limpieza de datos (  $\square$  ) y regresión de puntos con la función Hill1 para los experimentos con concentración para  $[I]=1.3 \times 10^{-3}$  mol/L.

Categoría: Growth/Sigmoidal

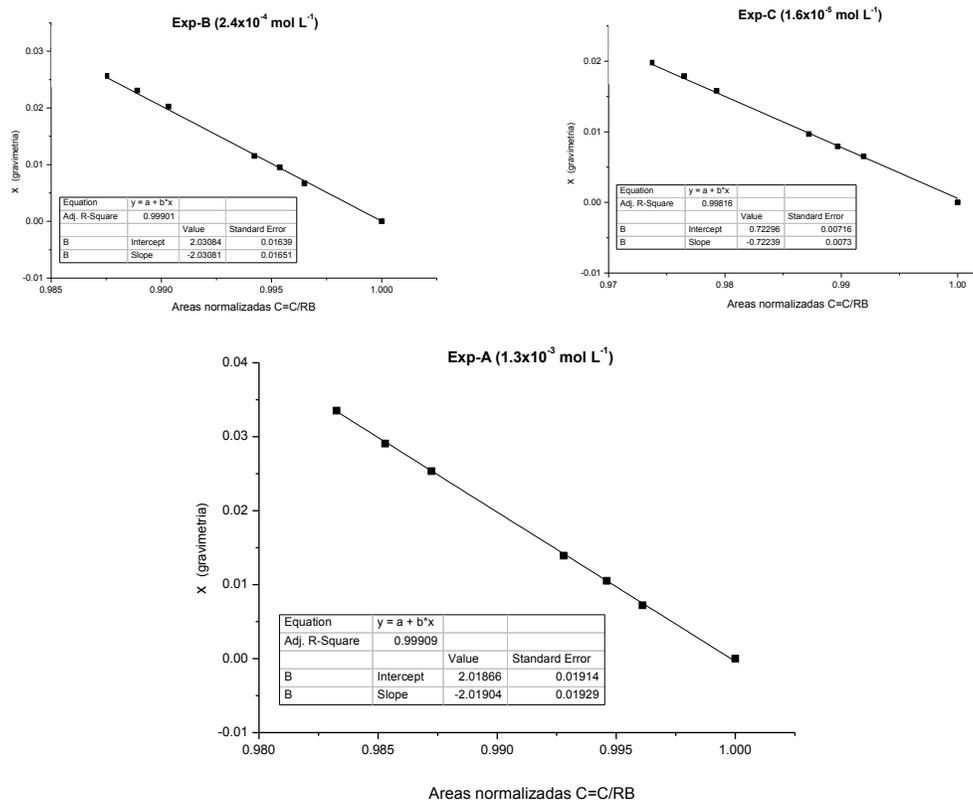
Función: Hill1

Ecuación:

$$A_{C=C/RB} = r + (u - r) \frac{t^q}{v^q + t^q}$$

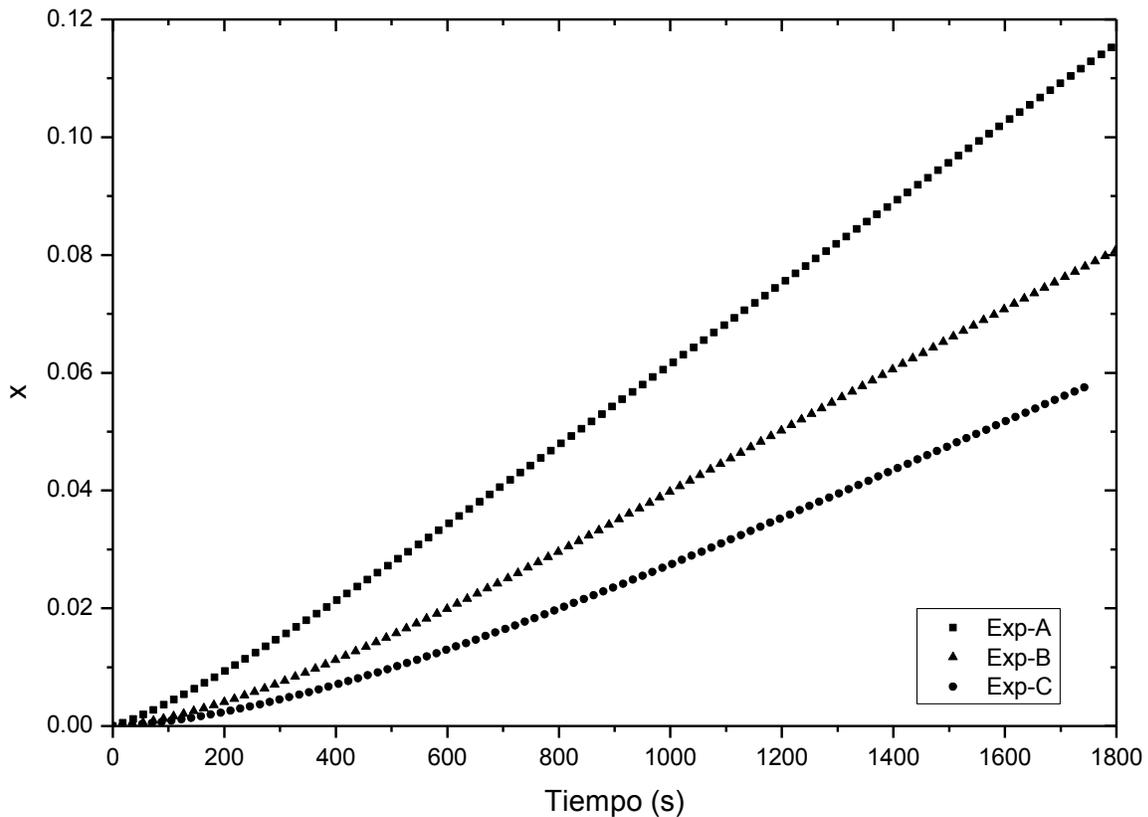
Donde  $A_{C=C/RB}$  es la relación de áreas normalizadas,  $t$  el tiempo y  $r$ ,  $u$ ,  $v$  y  $q$  los parámetros de ajuste en la ecuación Hill1.

El paso final para la obtención de las curvas de conversión es relacionar las áreas normalizadas con la conversión. Para ello se tomaron algunas muestras experimentales de conversión obtenidas por gravimetría y se graficaron contra la relación de áreas normalizadas (ver la Figura 24). Una regresión lineal hecha para cada uno de los experimentos permitió relacionar el valor de las áreas normalizadas obtenidas por espectroscopía Raman con la conversión experimental.



**Fig 24.** Conversión como función de la relación de las áreas normalizadas.

La gráfica de la Figura 25 muestra las curvas de conversión ( $x$ ) en función del tiempo para los tres experimentos de polimerización en emulsión sembrada de estireno obtenidos mediante LRRS.

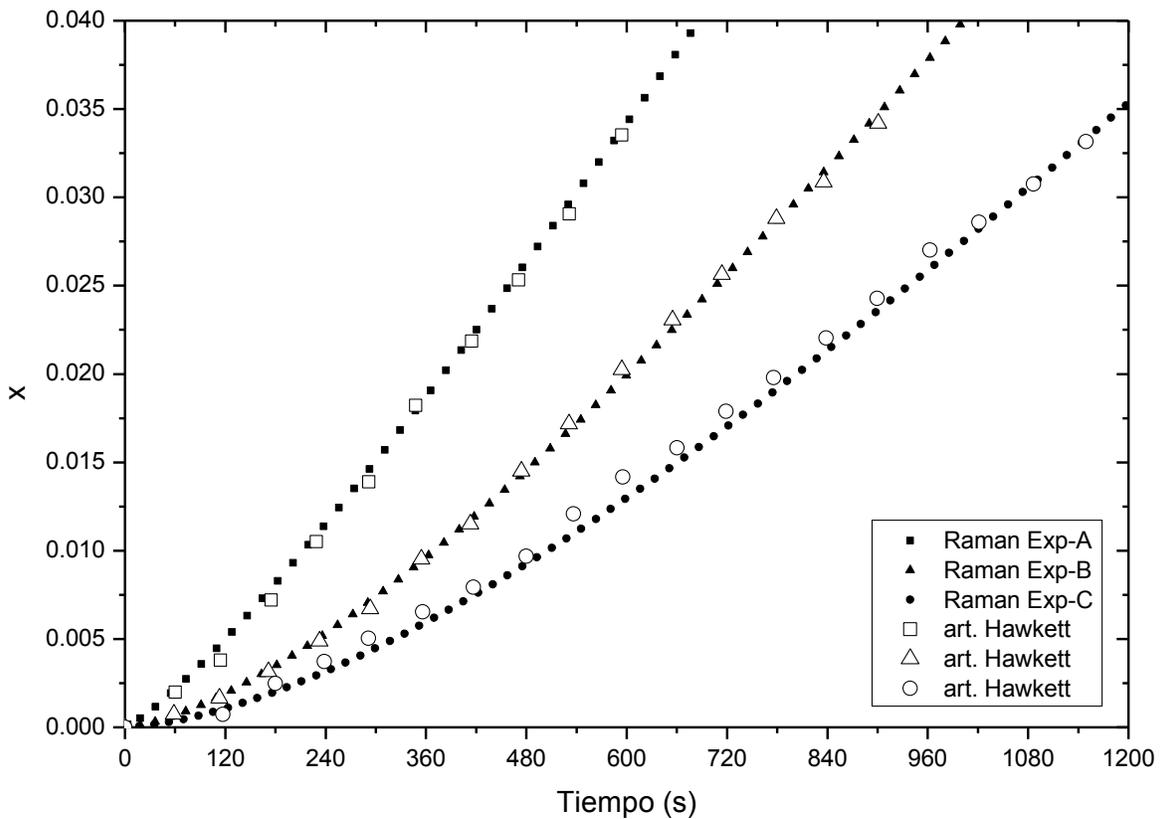


**Fig 25.** Curvas de Conversión ( $x$ ) en función del tiempo para la polimerización en emulsión sembrada de St.  $[I]=1.3 \times 10^{-3}$  (Exp-A),  $2.4 \times 10^{-4}$  (Exp-B) y  $1.6 \times 10^{-5}$  (Exp-C) mol/L.

En este gráfico  $x(t)$  podemos ver que después de un cierto tiempo (periodo transitorio) las curvas muestran una región en línea recta. Este comportamiento lineal es característico del Intervalo II de la polimerización en emulsión. Así mismo, podemos decir que las tres curvas muestran un aumento instantáneo en la rapidez de polimerización seguido de un aparente estado estacionario. La aproximación de esta rapidez al estado estacionario fue

claramente dependiente de la concentración de iniciador. Este aumento en la rapidez de polimerización antes de alcanzar la región de rapidez constante, no debe confundirse con el aumento en la rapidez de polimerización observada en el Intervalo I de una polimerización en emulsión con formación de partículas (periodo de nucleación), dado que la experimentación se realizó en el Intervalo II.

La Figura 26 muestra la comparación de los datos experimentales de conversión obtenidos por dilatometría en el artículo de Hawket y col., [1980] y los obtenidos en esta tesis por espectroscopía Raman durante los primeros 20 min de la reacción de polimerización.



**Fig 26.** Comparación de los datos obtenidos en esta tesis por espectroscopía Raman y los reportados en el art. Hawket y col., [1980] para las mismas concentraciones de iniciador.

En la Figura 26 observamos que las conversiones obtenidas por LRRS presentan un comportamiento muy similar a las reportadas en la literatura. Las curvas de conversión  $x(t)$  obtenidas en el artículo de Hawket y col., [1980] permitieron la evaluación directa de los parámetros cinéticos  $\rho$  y  $k$  empleando el *Método Pendiente y Ordenada al Origen*. Uno de los inconvenientes que tiene el método de la pendiente y ordenada al origen es que está sujeta a incertidumbres asociada a la naturaleza gráfica del método, además solo es capaz de estimar los coeficientes de entrada y salida utilizando únicamente 2 parámetros (pendiente y ordenada al origen) omitiendo datos de conversión en los primeros tiempos de la polimerización y suponiendo que  $\rho$  y  $k$  no varían con el tiempo ni con  $\bar{n}$ . Por ello, una mayor cantidad de datos de conversión obtenidos por espectroscopía Raman al inicio de la reacción cobro particular importancia en el caso del *Método Integrodiferencial*, debido a que este método nos permite observar la trayectoria y el comportamiento de los parámetros  $\rho$  y  $k$  durante el intervalo de tiempo del periodo transitorio del experimento [López Serrano y col., 2004].

### **5.3 Coeficientes de entrada y salida**

Una vez obtenidas las curvas de conversión el siguiente paso en el tratamiento de los datos para la estimación de los coeficientes de entrada ( $\rho$ ) y salida ( $k$ ) es el suavizado de los datos de conversión. La función para suavizar los datos es una expresión matemática (algebraica o diferencial) que describe los datos experimentales. Esta función es continua y por lo tanto puede derivarse para la obtención de parámetros en función de las derivadas de conversión (ver ecs. 10 y 11 pp.22) que no fueron medidos directamente durante la

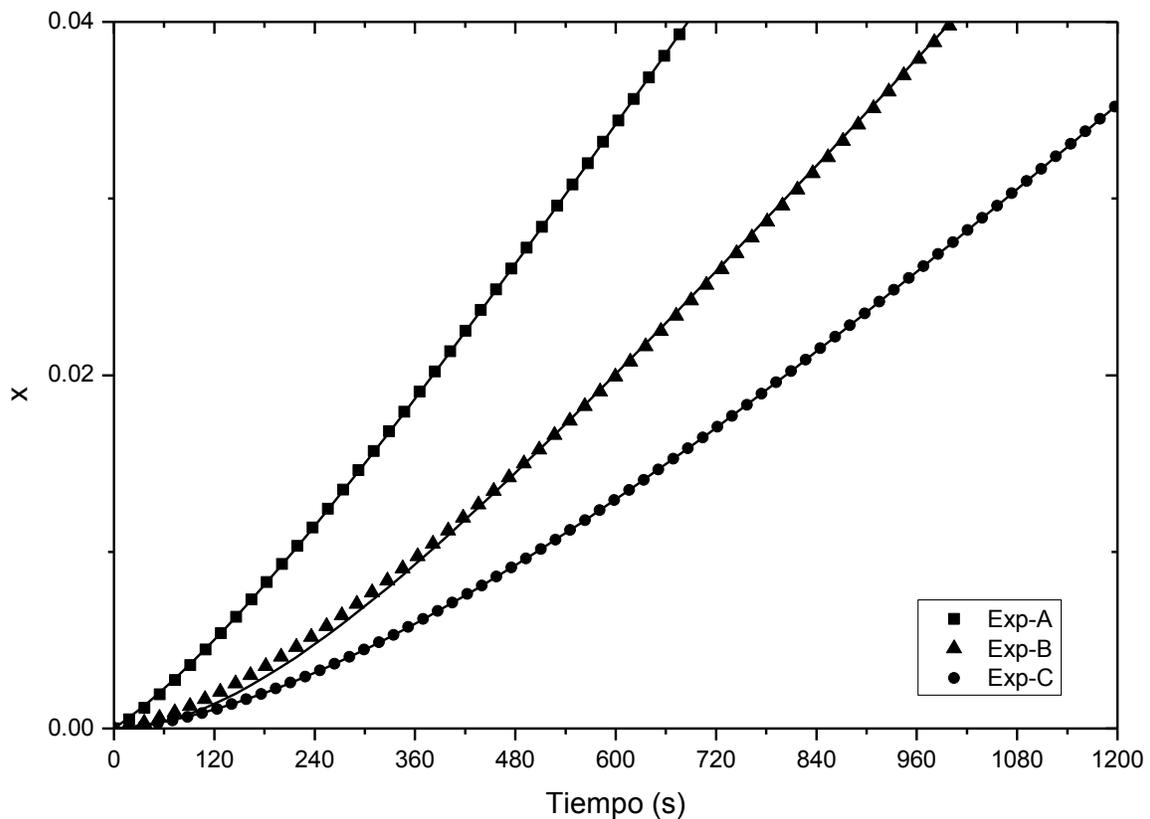
experimentación. Las funciones para el suavizado de los datos de conversión son reportadas en el *Apéndice 1 "Función de suavizado y sus derivadas"*.

Se utilizó el programa "Micromath Scientist for Windows (Scientist Software Inc.)" para la estimación de los parámetros ka, kb, kc, kd, ke, kf, kg, kh y ki de la función de suavizado. Los resultados del ajuste de los parámetros se muestran en la tabla 7 para las tres curvas de conversión experimental.

**Tabla 7.** Parámetros de ajuste obtenidos en la función de suavizado.

Parámetros	CURVAS		
	Exp-A	Exp-B	Exp-C
<b>ka</b>	4228.04789	-18013.622	6559.96293
<b>kb</b>	43.7230912	10.9439812	34.8545384
<b>kc</b>	-236.254393	-45165.5519	-5414.78335
<b>kd</b>	-1.5962E-08	-1.1196E-05	1.1757E-05
<b>ke</b>	-1.6249E-17	-1.6428E-13	-1.729E-12
<b>kf</b>	5.1334E-05	-0.00424426	7.3859E-05
<b>kg</b>	-412961.286	-5455757.88	-178189.033
<b>kh</b>	-3.584375	215.452348	156.997182
<b>ki</b>	-0.19763362	21.2585363	-0.68417688

La Figura 27 muestra el resultado del suavizado de los datos y su comparación con los datos de conversión. En esta gráfica podemos observar que el ajuste hecho a los datos de conversión es adecuado para los tres experimentos. Los valores de  $R^2$  obtenidos para los Exp-A, Exp-B y Exp-C son 0.999999694, 0.999968793, 0.999999895 respectivamente.



**Fig 27.** Datos experimentales (símbolos) y curvas (continuas) obtenidas a partir de la función de suavizado.

Para la obtención de los coeficientes de entrada y salida a partir de los datos de conversión es necesario calcular la primera ( $\dot{x}$ ), segunda ( $\ddot{x}$ ) y tercera ( $\dddot{x}$ ) derivada respecto al tiempo. La función de suavizado permite el cálculo de estas tres derivadas. Las derivadas obtenidas se reportan en el *Apéndice 1*. Estas expresiones fueron programadas en Micromath Scientist y se realizaron los cálculos necesarios para la obtención de los coeficientes mediante las ecuaciones (10) y (11).

Para los tres experimentos el parámetro agrupado  $A = \frac{k_p N_p C_M}{n_M^0 N_A}$ , se calculó a partir de las condiciones experimentales. Para el sistema de polimerización en emulsión de estireno a 50 °C los valores tomados para dicho cálculo fueron:

$$k_p = 260 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Buback y col., 1995]}$$

$$C_M = 5.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ [Hawkett y col., 1980; Gilbert, 1995]}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

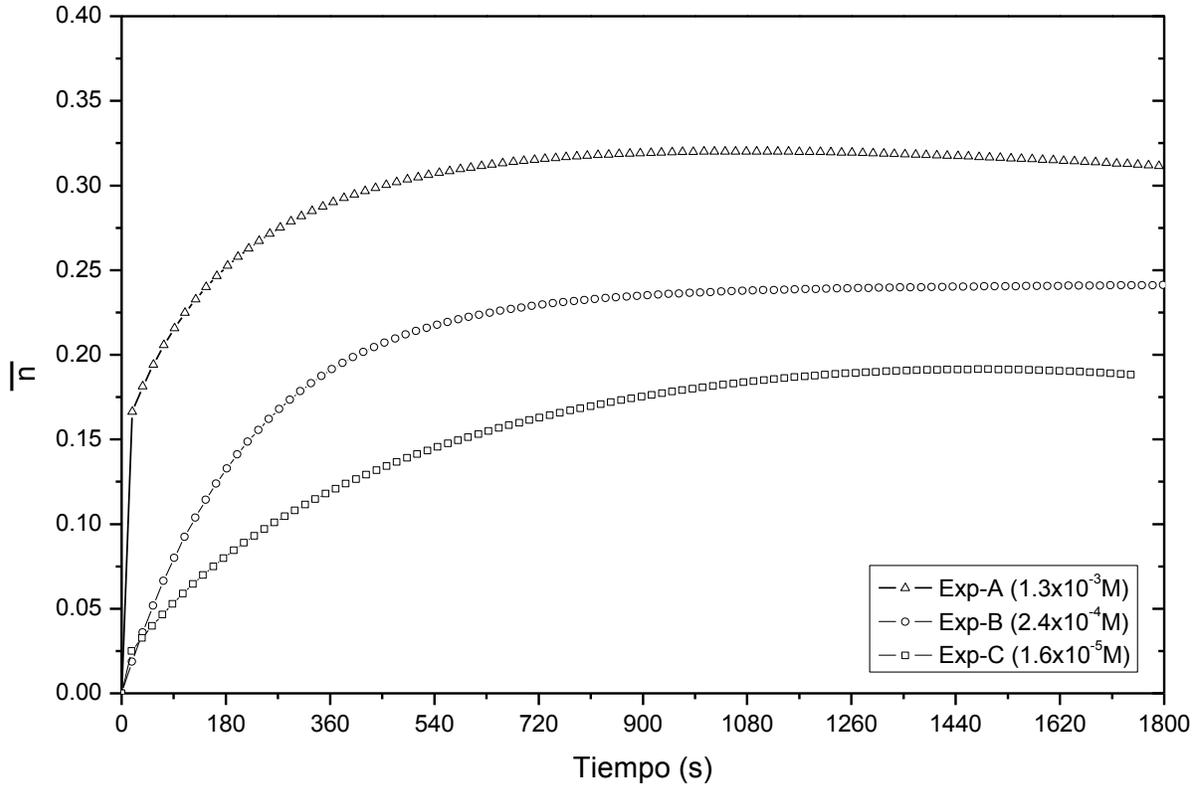
$$n_M^0 = 0.6941 \text{ mol L}^{-1}$$

$$N_p = 6.275 \times 10^{16} \text{ L}^{-1} \text{ calculado mediante la ecuación (2).}$$

$$A = \text{parámetro agrupado} = \frac{k_p N_p C_M}{n_M^0 N_A} = 2.15 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

En la gráfica de la Figura 28 se muestra la evolución del número de radicales promedio por partícula  $\bar{n}$  para los tres experimentos llevados a cabo. El valor de número de radicales promedio por partícula de polímero en el estado estacionario ( $\bar{n}_{ss}$ ) se puede

determinar fácilmente a partir de la pendiente en régimen lineal de la curva experimental de conversión  $x(t)$  usando  $\bar{n}=(dx/dt)A$  (ec.1)



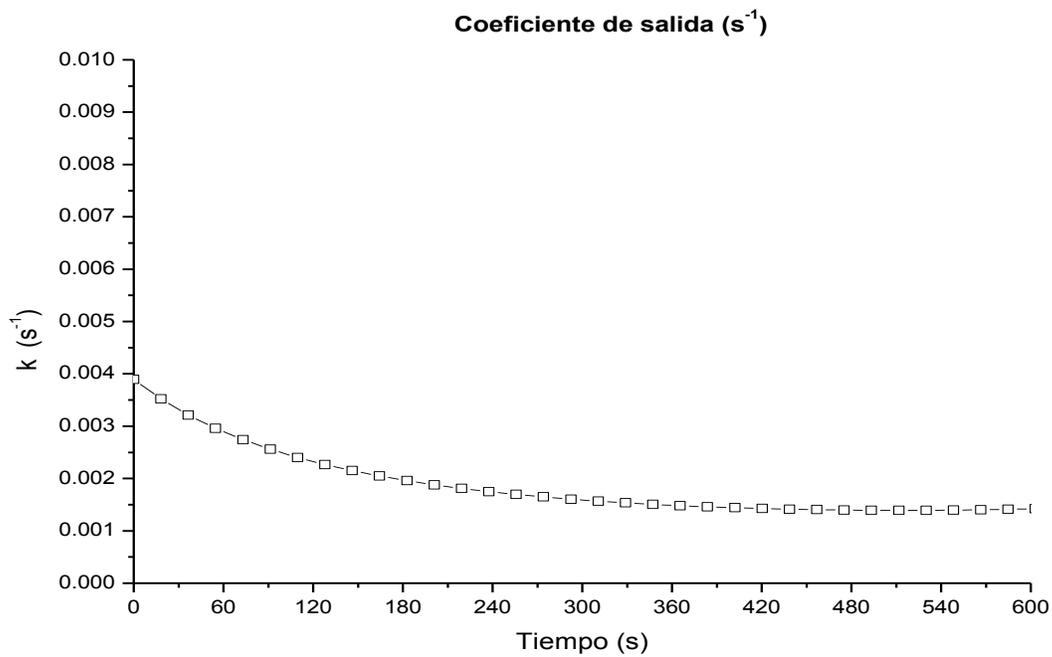
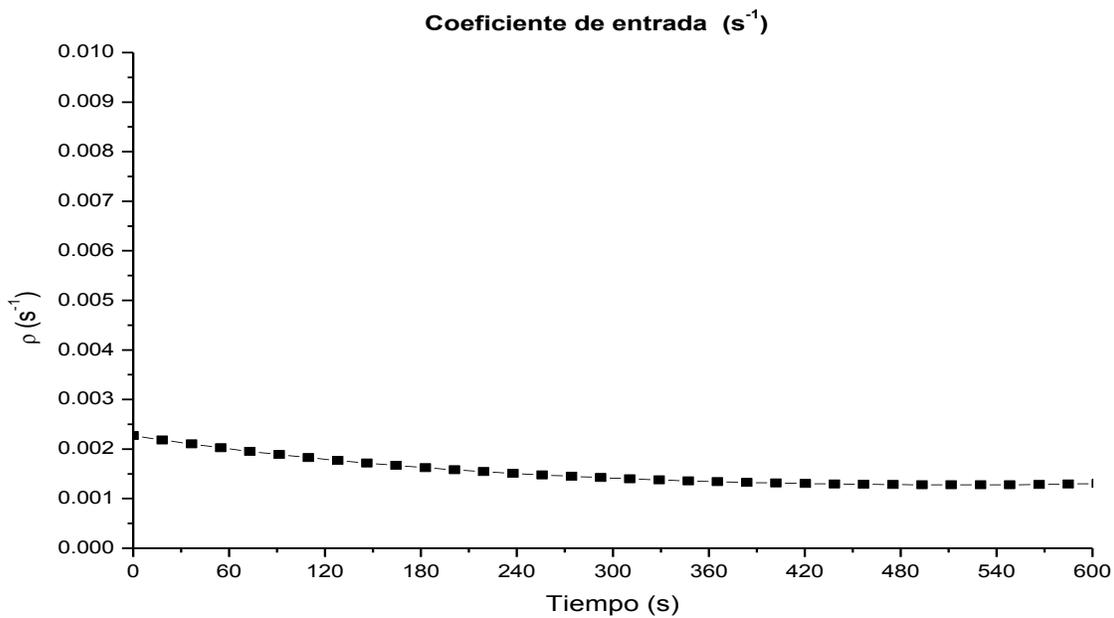
**Fig 28.** Número promedio de radicales por partícula de polímero  $\bar{n}$  en función del tiempo.

Para estas reacciones de polimerización llevadas a cabo durante el Intervalo II el valor observado que toma  $\bar{n}$  es menor a 0.5, caso 1 de la teoría de Smith-Ewart. Se ha citado en la literatura que una condición necesaria pero no suficiente para que un sistema de polimerización en emulsión sea considerado "cero-uno" es que  $\bar{n}$  sea  $\leq 0.5$  [Gilbert, 1995]. Con base en estos términos podemos justificar que las reacciones realizadas en este trabajo cumplen con las condiciones de un sistema de polimerización "cero-uno",

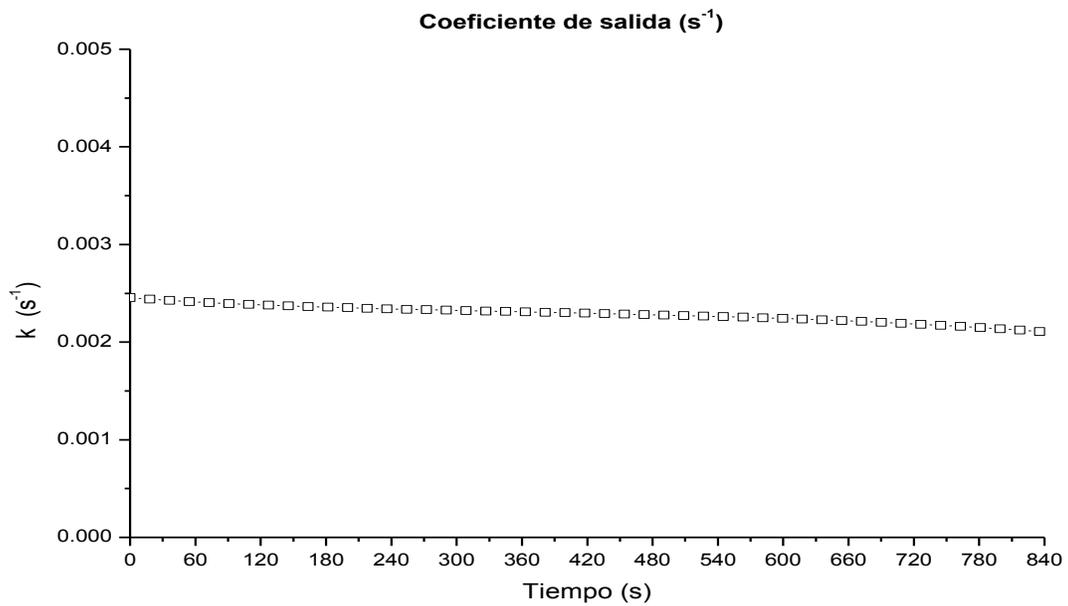
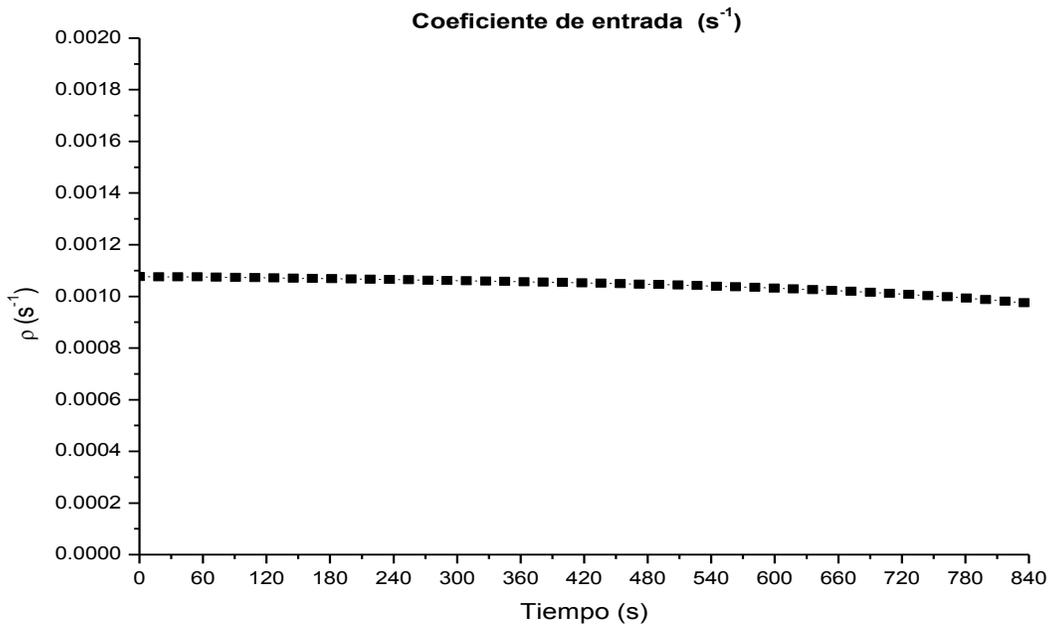
cubriendo así con uno de los objetivos de esta tesis para la estimación de los coeficientes de entrada ( $\rho$ ) y salida ( $k$ ).

Continuando con el análisis de la Figura 28, se observa que el número de radicales promedio por partícula aumenta desde 0 hasta alcanzar valores en el estado estacionario  $\bar{n}_{ss}$  de 0.32, 0.24 y 0.19 para las concentraciones de iniciador de  $1.3 \times 10^{-3}$ ,  $2.4 \times 10^{-4}$  y  $1.6 \times 10^{-5}$  mol/L respectivamente. Este comportamiento se debe a las bajas concentraciones de iniciador trabajadas y al tamaño pequeño de las partículas, lo cual generó que el intervalo de tiempo entre capturas sucesivas sea muy grande, de tal forma que existe una alta posibilidad de que ocurra transferencia de cadena al monómero en el interior de la partículas y de que el radical generado por esta reacción se desorba hacia la fase acuosa, formando así partículas inactivas que no contienen radicales y por lo tanto un valor de  $\bar{n}$  menor a 0.5. Es decir, un radical que se encuentra en una partícula se transferirá al exterior antes que otro radical sea absorbido por la misma partícula suponiendo entonces que el sistema solo tiene partículas con 0 y 1 radicales.

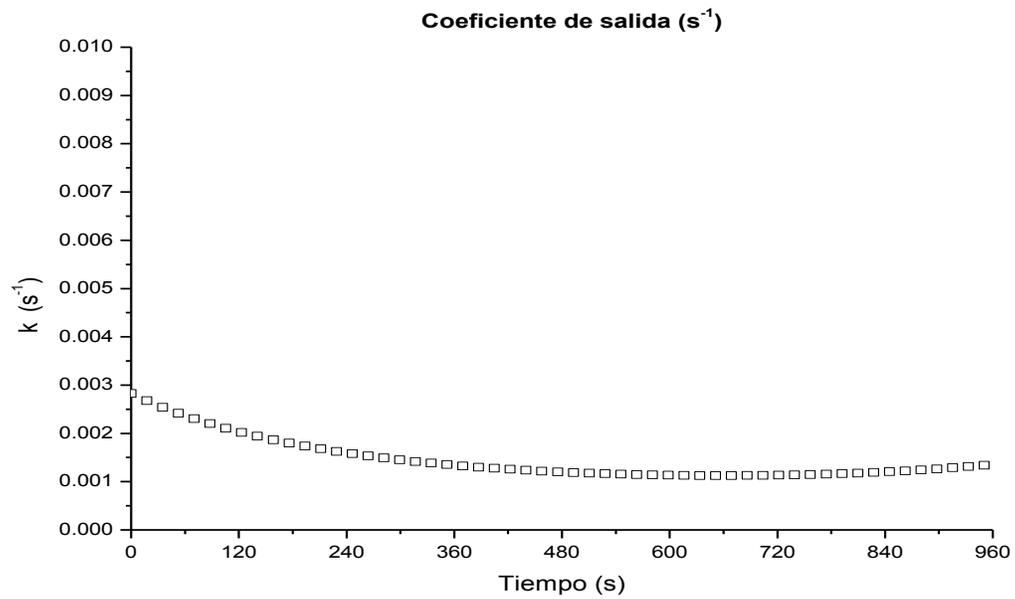
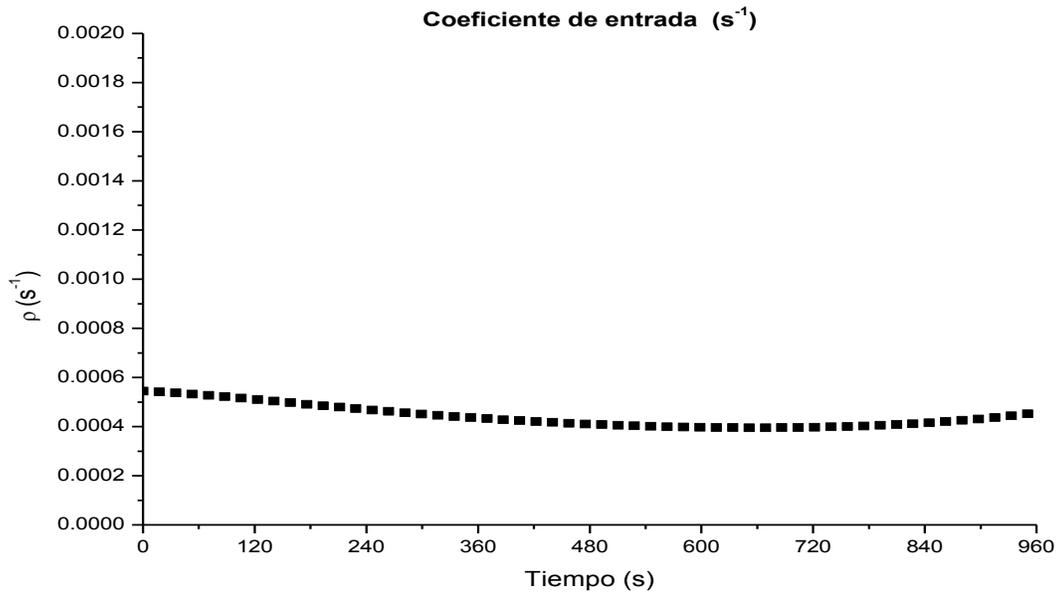
Debido a que las condiciones de polimerización en emulsión citadas hasta el momento son del tipo "cero-uno" y que el tamaño de partícula del látex es lo suficientemente pequeño, se supone que la rapidez de terminación de dos radicales dentro de una misma partícula es instantánea y por consiguiente el valor del coeficiente de terminación bimolecular ( $c$ ) es nulo [Gilbert., 1995]. La Figura 29, 30 y 31 muestra la evolución de los coeficientes de entrada ( $\rho$ ) y salida ( $k$ ) para las tres curvas experimentales.



**Fig 29.** Coeficientes de entrada y salida. Exp-A  $[I]= 1.3 \times 10^{-3}$  mol/L



**Fig 30.** Coeficientes de entrada y salida. Curva Exp-B [I]= 2.4x10<sup>-4</sup> mol/L



**Fig 31.** Coeficientes de entrada y salida. Curva Exp-C  $[I]= 1.6 \times 10^{-5}$  mol/L

En estas graficas se aprecia que la zona observable para la determinación de los coeficientes de entrada y salida mediante el método ID es durante los primeros minutos de la polimerización en emulsión. Esto puede notarse a primera vista en las expresiones planteadas en la tesis para la estimación de  $\rho$  y  $k$ , ya que los resultados quedan indeterminados cuando la segunda derivada de la conversión respecto al tiempo es  $\ddot{x} = 0$ , es decir, cuando la variación de la conversión respecto al tiempo es constante ( $\dot{x} = \text{cte}$ ). Esta situación se presenta cuando el sistema alcanza un estado estacionario observado en la pendiente (región lineal) de las curvas de conversión.

Las figuras 29, 30 y 31 muestran la evolución de los coeficientes  $\rho$  y  $k$  en los primeros minutos de la reacción. En general podemos citar que los coeficientes varían con el tiempo durante los primeros instantes de la polimerización, cosa que el método Pendiente-ordenada no considera, ya que supone que tanto  $\rho$  y  $k$  no varían a lo largo del tiempo. Así mismo, en estas gráficas podemos observar que cuando el sistema de polimerización tiende al estado estacionario ambos coeficientes muestran valores aproximadamente constantes.

En la gráfica de la Figura 29 (arriba) se observa que el coeficiente  $\rho$  presenta un comportamiento aproximadamente constante, con una pequeñísima disminución en su valor durante los 2 minutos iniciales de la reacción. El valor del coeficiente que toma la entrada de radicales a las partículas al alcanzar un aparente estado estacionario es de  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . En esta misma Figura 29 (abajo) el coeficiente de salida ( $k$ ) disminuye con el tiempo durante los primeros segundos de la reacción hasta alcanzar un comportamiento

constante. Disminuye de un valor inicial de  $3.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  a un valor observable  $k$  de  $1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

La Figura 30 muestra un comportamiento más constante en la trayectoria que siguen los coeficientes  $\rho$  y  $k$ , sin embargo se alcanza a apreciar una ligera disminución en la evolución del coeficiente  $k$ . Los valores de los coeficientes de rapidez al alcanzar un aparente estado estacionario son de  $1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para la entrada de radicales y de  $2.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para la salida.

Finalmente en la Figura 31 podemos notar que durante la etapa inicial de la polimerización el valor del coeficiente  $k$  disminuye desde  $2.83 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  hasta aproximadamente  $1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Un comportamiento menos brusco es observado en la trayectoria del coeficiente  $\rho$  pero con una tendencia similar a los casos anteriores. Los valores observados próximos al estado estacionario de los coeficientes de rapidez  $\rho$  y  $k$  son:  $5.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  para la entrada y  $1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para la salida de radicales.

Este mismo comportamiento observado en los coeficientes de entrada y salida para las tres curvas experimentales durante los primeros minutos de la reacción se atribuye a: 1) la baja rapidez de captura (entrada) de radicales en las partículas, lo cual favorece la reacción de transferencia de cadena al monómero intrapartícula y la desorción (salida) de los radicales producidos por esta reacción, y 2) con el progreso de la reacción de polimerización las partículas de polímero incrementan su tamaño y por lo tanto disminuye la desorción de radicales. Esto se ve reflejado en la disminución que presenta la curva del coeficiente de rapidez de salida de radicales.

La tabla 8 muestra los coeficientes obtenidos para los tres experimentos llevados a cabo en esta tesis empleando el *Método Integrodiferencial* y espectroscopía Raman para el monitoreo de las reacciones. Así mismo, en esta tabla se comparan los valores  $\rho$  y  $k$  con los reportados en el artículo de Hawket y col., [1980] y los obtenidos con el método de Pendiente y Ordenada al origen (ver *Apéndice 3*) para las mismas concentraciones de iniciador KPS

**Tabla 8.** Coeficientes de entrada y salida en la aproximación al estado estacionario.

	Método: Integrodiferencial LRRS (en el intervalo constante)	Art. Hawket Método: Pendiente- Ordenada al origen Dilatometría	Apéndice 3 Método: Pendiente y Ordenada al origen LRRS
[I]= $1.3 \times 10^{-3}$ mol/L			
$\bar{n}_{ss}$	0.32	0.42	-----
$\rho / (10^{-3} \text{ s}^{-1})$	2	3.2	3.24
$k / (10^{-3} \text{ s}^{-1})$	1.4	1.47	3.74
[I]= $2.4 \times 10^{-4}$ mol/L			
$\bar{n}_{ss}$	0.24	0.37	-----
$\rho / (10^{-3} \text{ s}^{-1})$	1.1	1.6	1.09
$k / (10^{-3} \text{ s}^{-1})$	2.4	1.34	2.39
[I]= $1.6 \times 10^{-5}$ mol/L			
$\bar{n}_{ss}$	0.19	0.25	-----
$\rho / (10^{-3} \text{ s}^{-1})$	0.55	0.6	0.57
$k / (10^{-3} \text{ s}^{-1})$	1.2	1.59	1.91

Como podemos ver en esta tabla los valores reportados de los coeficientes de entrada y salida, son similares en términos de orden de magnitud a los reportados en literatura para la polimerización en emulsión de estireno en sistemas sembrados [Hawkett y col., 1980; Gilbert, 1995].

## 6. CONCLUSIONES

Se sintetizaron semillas de latex con tamaño de partícula de 56 nm y se aplicó el *Método Integrodiferencial* para la determinación de los coeficientes de entrada y salida en la polimerización en emulsión sembrada de estireno durante el Intervalo II y bajo condiciones de polimerización "cero-uno".

Los estudios reportados en esta tesis muestran que los ordenes de magnitud de los coeficientes de entrada y salida obtenidos con Raman y el Método ID son similares a los reportados en literatura. Para la polimerización en emulsión sembrada de estireno el número promedio de radicales por partícula fue  $< 0.5$  (caso cinético 1 de la teoría de Smith-Ewart).

Con respecto a la estimación de los coeficientes de entrada y salida se observó que los coeficientes varían con el tiempo durante los primeros instantes de la polimerización. En particular, se observó que los coeficientes disminuyen ligeramente con respecto al tiempo, fenómeno especialmente notable en el caso del coeficiente de salida ( $k$ ). La explicación puede ser motivo de un trabajo futuro.

Para las tres concentraciones de iniciador  $[I]$  estudiadas  $1.3 \times 10^{-3}$ ,  $2.4 \times 10^{-4}$  y  $1.6 \times 10^{-5}$  mol/L, los valores de  $\rho$  estimados muestran una distribución creciente conforme aumenta  $[I]$ . Sin embargo los valores de  $k$  no muestran una variación sistemática con la concentración de iniciador.

La técnica Raman probó ser una herramienta muy útil para la obtención de datos experimentales de conversión en los primeros tiempos de la polimerización en emulsión para la determinación de los parámetros buscados.

## 7. REFERENCIAS

- ADAMS, M. E., Trau, M., Gilbert, R. G., Napper, D. H., Sangster, D. F., *Aust. J. Chem.* (1988), **41**, 1799-1813.
- ARSHADY, R., *Colloid & Polymer Science.* (1992) Vol. **270**, No. 8, pp. 717-732.
- BAUN, Dietrich. Polymer Synthesis: Theory and Practice, 4ta ed. Springer, Alemania, 2005.
- BUBACK, M., Gilbert, R. G., Hutchinson, R. A., Klumperman, B., Kuchta, F.-D., Manders, B. G., O'Driscoll, K. F., Russell, G. T., Schweer, J. *Macromol. Chem. Phys.* (1995), **196**, 3267.
- COEN, E., Lyons, R. A., Gilbert, R. G. *Macromolecules*, (1996), **29**, 5128.
- CORONA-RIVERA, M.A., Flores, J., Puig, J.E., Mendizábal, E., *Polymer Engineering and Science*,(2009),2125-2131.
- DANIELS, E. S., Sudol, E. D. y El-Aasser, M. S., *ACS Sym. Ser.*, (1992) **492**, 1- 11.
- ELIZALDE O., Azpeitia M., Reis M.M., Asua J.M., Leiza J.R. *Ind Eng Chem Res* (2005), **44**, 7200.
- FENG L., Simon K.Y., *Macromolecules*, (1990), **23**, 1048-1053.
- FITCH, R. M., Tsai, C. H., In *Polymer Colloids.* , Ed. Plenum, New York, 1971, p 73.
- GARDON, J., *J. Polym. Sci. Part A-1*, (1968) **6**, 623.
- GILBERT, R. G. Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach, Academic Press, Londres, 1995.
- HANSEN, F. K., Ugelstad, J., In Emulsion Polymerization, Piirma, I., Ed.; Academic: New York, 1982.
- HANSEN, S.B., Berg, R.W., Stenby, E. H., *The Application of Raman Spectroscopy for Analysis of Multi-Component Systems*, *Appl. Spectrosc.* (2000).
- HARADA, M., Nombra, M., Kojima, H., Eguchi, W., y Nagata, S. *J Appl Polym Sci* (1972) **16**,811.
- HARKINS, W. D., *J. Am. Chem. SOC.*6, (1947), **9**, 1428.

- HAWKETT, B., Napper, D., y Gilbert, R., *J.Chem.Soc.Faraday Trans.I*,(1980),**76**,1323-1343.
- HENRICUS, M.L., *On-line monitoring and control of copolymerization*, Doctorate thesis, Technische Universiteit Eindhoven, (2004).
- KATO, M., Kamigaito, M., Sawamoto M., Higashimura, T., *Macromolecules*. (1995), **28**, 1721.
- KIM, J.U., Hong, H.L., *Polymer* .,(1996), **37**, 1941-1947.
- LANSLOWNE, S., Gilbert, R., y Napper, D. *J.C.S. Faraday I*, (1980), **76**, 1344-1355.
- LESLIE, G.L., Napper, D., y Gilbert, R.G., *Aust J Chem*. (1992) **45**, 2057.
- LOPEZ-SERRANO, F., Puig, J.E., y Alvarez, J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2004) **43**, 23, 7361 – 7372.
- LOPEZ-SERRANO, F., Puig, J. E., y Alvarez, J. *Aiche Journal*, (2004) Vol. **50**, No. 9, 2246-2257.
- MARK H.F., Bikales N. M., Charles G., Overberger, y Georg Menges. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley, New York, 1989.
- MAXWELL, I. A., Morrison, B. R., Napper, D. H., y Gilbert, R.G., *Macromolecules*, (1991) **24**, 1629-1640.
- MOAD, G., Solomon, D.H., *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Elsevier, Oxford, 1995, p. 192.
- MORA-ANAYA, L.V., *Valoración de Modelos de Polimerización en Emulsión Mediante la Estimación de los Coeficientes de Entrada y Salida Interpartículas. Sistema 0-1.Intervalo II*. Tesis Licenciatura, UNAM, (2007).
- ODIAN, George G. Principles Of Polymerization. 4ta ed. Wiley, New York, 2004.
- OEZPOZEN, T., Schrader, B., Keller, S. *Spectrochim Acta A* (1997), 53A, 1.
- OTTEWILL, R. O., In Emulsion Polymerization, Piirma,I., Ed. Academic: New York,1982,p1.
- PRIEST, W. J. J. *Phys. Chem.*, (1952), **56**, 1077.
- RAMAN C. V., Krishnan, K. S., *A new type of secondary radiation.*, Nature **121**, 501 (1928).

- SMITH, W. V., y Ewart, R. H. *J. Chem. Phys.*, (1948), **16**, 592, 592-599.
- TIMOTHY R.M., Durant Y.G., *Journal Appl. Polym. Sci.*, (2001), **86**, 1507-1515.
- THICKETT, S.C., Gilbert, R.G., *Polymer*, (2007), **48**, 6965-6991.
- VANDERHOFF, J. W. In Vinyl Polymerization, Ed. Marcel Dekker, New York, Vol. 7, Part 2. 1969.
- VAN DEN BRINK, M., Pepers, M., Van Herk, A. M., German, A. L. *Macromol Symp.* (2000), **150**, 121.
- WHANG, B.C.Y., Napper, D.H., Ballard, M.J, y Gilbert, R.G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* (1982), **78**, 1117.
- WANG, C., Vickers, T. J., Schlenoff, J. B., Mann, C. K., *Appl Spectrosc* (1992), **46**, 1729.
- WANG, C., Vickers, T. J., Mann, C. K. *Appl Spectrosc* (1993), **47**, 928.
- YELISEEVA, V. I., In Emulsion Polymerization, Piirma, I., Ed.; Academic: New York, 1982.

## APÉNDICE 1. FUNCIÓN DE SUAVIZADO Y SUS DERIVADAS

Las funciones del modelo empleadas para el suavizado de los datos experimentales fueron:

$$cte1 = ka + e^{kdt}kc + kbt$$

$$\dot{x} = cte1(1 - x + ki) w$$

$$\dot{w} = e^{kft}ke + (kg + kht) w^2$$

A partir de estas ecuaciones y con ayuda del programa "Mathematica versión 5.0 (2003 by Wolfram Research)" se obtuvieron las expresiones analíticas para la segunda y tercera derivada ( $\ddot{x}$  y  $\ddot{w}$ ):

$$\ddot{x} = (kb + e^{kdt}kc kd) (1 + ki - x)w - (ka + e^{kdt}kc + kbt)^2 (1 + ki - x)w^2$$

$$+ (ka + e^{kdt}kc + kbt)(e^{kft}ke + (kg + kh t) w^2) (1 + ki - x)$$

$$\ddot{w} = e^{kdt}kc kd^2 w (1 + ki - x) - 3 (kb + e^{kdt}kc kd) (ka + e^{kdt}kc + kbt) w^2 (1 + ki - x)$$

$$+ (ka + e^{kdt}kc + kbt)^3 w^3 (1 + ki - x) + 2(kb + e^{kdt}kc kd)(e^{kft}ke + (kg + kh t)w^2)(1 + ki - x)$$

$$- 3 (ka + e^{kdt}kc + kbt)^2 w (e^{kft}ke + (kg + kh t) w^2) (1 + ki - x)$$

$$+ (ka + e^{kdt}kc + kbt)(e^{kft}ke + kh w^2 + 2(kg + kh t)w(e^{kft}ke + (kg + kh t)w^2))(1 + ki - x)$$

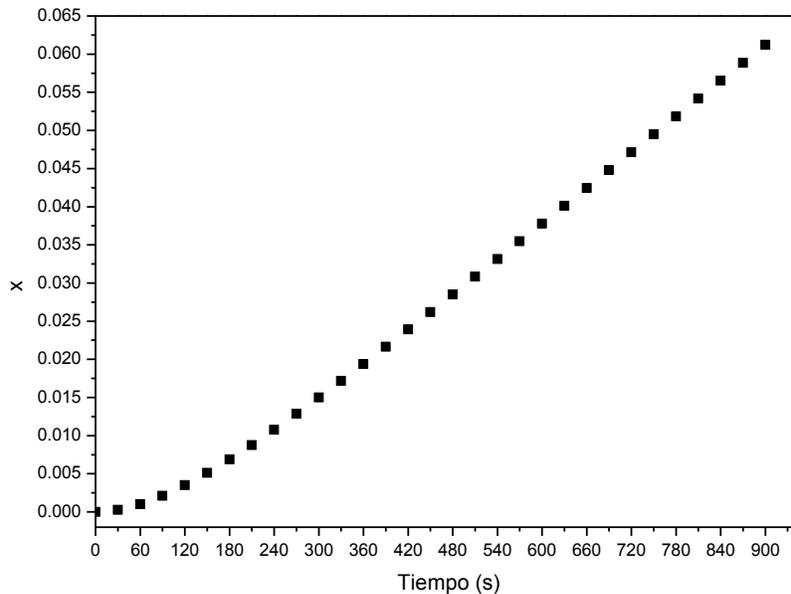
## APÉNDICE 2. VALIDEZ DEL MODELO CON DATOS LIMPIOS DE CONVERSIÓN

Las funciones para el suavizado de datos y las subsecuentes derivadas para la obtención de  $\rho$  y  $k$  mediante el método ID fue validado con datos limpios de conversión obtenidos a partir de las ecuaciones (1) y (3). Estas expresiones fueron programadas en "Micromath Scientist for Windows (by Scientist Software Inc.)" con valores supuestos de  $1.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  para el parámetro agrupado A y para los coeficientes de entrada y salida de  $\rho = 0.0035 \text{ s}^{-1}$  y  $k = 0.0015 \text{ s}^{-1}$ .

$$\frac{dx}{dt} = A\bar{n} \dots\dots (1)$$

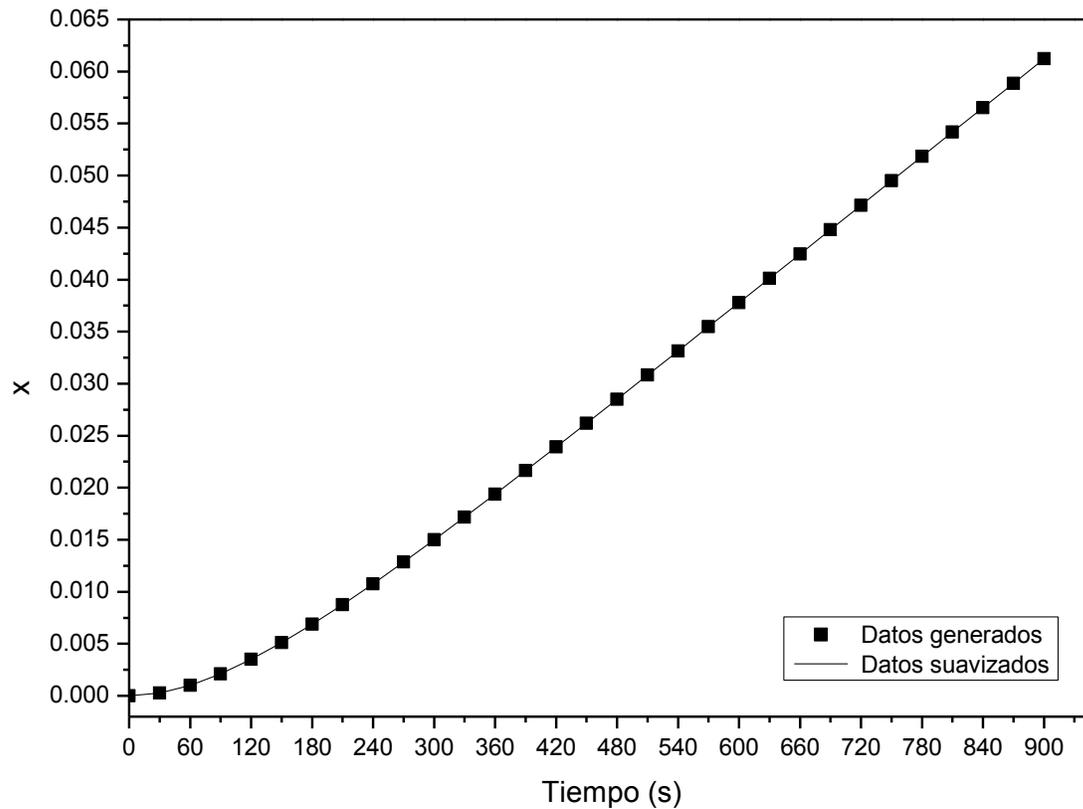
$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \rho - (2\rho + k)\bar{n} \dots\dots (3)$$

En la Figura 32 se observan los valores de conversión generados cada 30 s durante 15 minutos.



**Fig 32.** Datos limpios de conversión en función del tiempo

Utilizando las expresiones para el suavizado de datos (Apéndice I) se ajusto una curva a los datos generados de conversión. La Figura 33 muestra el ajuste hecho a estos valores con un coeficiente de correlación  $R^2$  de 1.



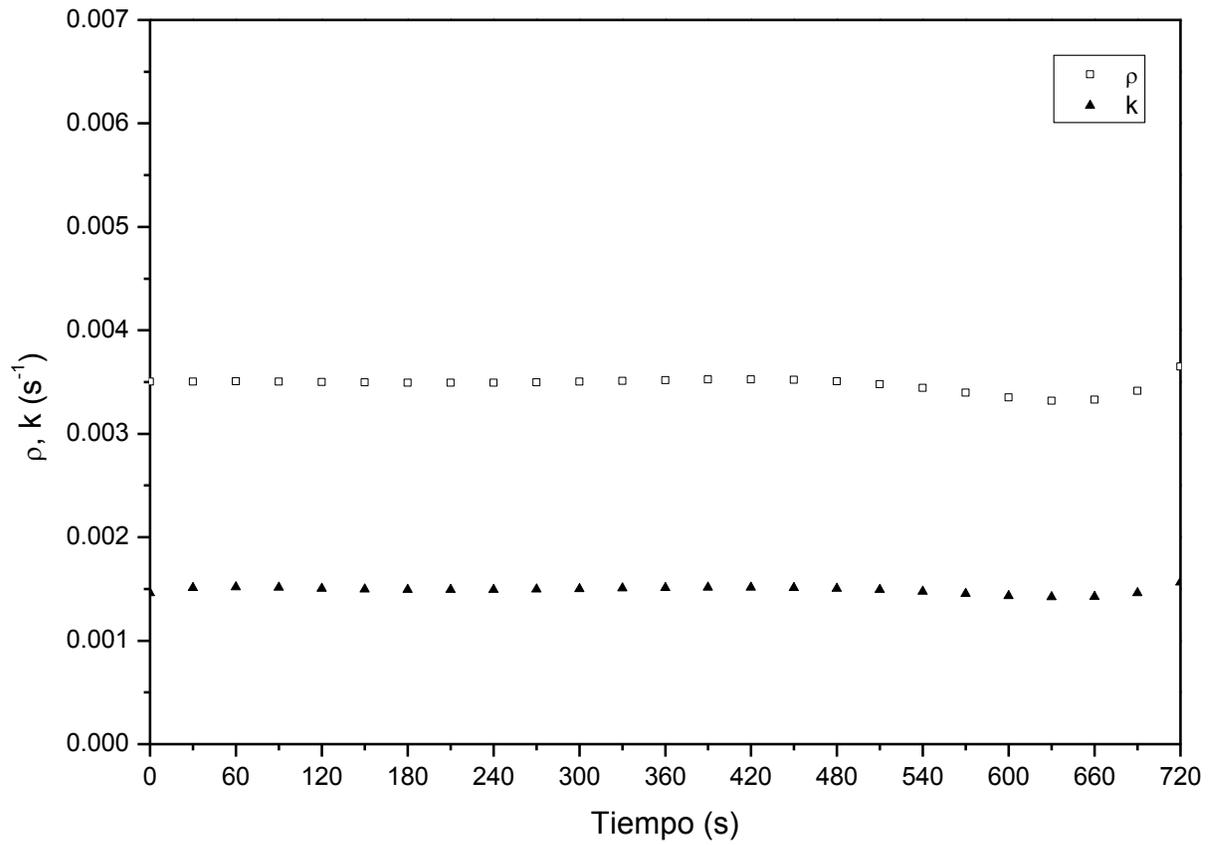
**Fig 33.** Suavizado de los datos de conversión

El objetivo es recuperar los parámetros de  $\rho$  y  $k$  supuestos al inicio de este apéndice mediante las expresiones (10) y (11) y las derivadas de la función de suavizado.

$$k = -\left(\frac{\ddot{x}}{\dot{x}} + 2\rho\right) \dots\dots(10)$$

$$\rho = \frac{(\ddot{x})^2 - \dot{x}\ddot{x}}{A\dot{x}} \dots\dots (11)$$

La siguiente Figura 34 muestra los coeficientes de entrada y salida generados a partir de los datos limpios de conversión. Los valores observados de estos coeficientes son  $\rho \approx 3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  y  $k \approx 1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .



**Fig 34.** Coeficientes de entrada y salida

### APÉNDICE 3. MÉTODO PENDIENTE Y ORDENADA AL ORIGEN

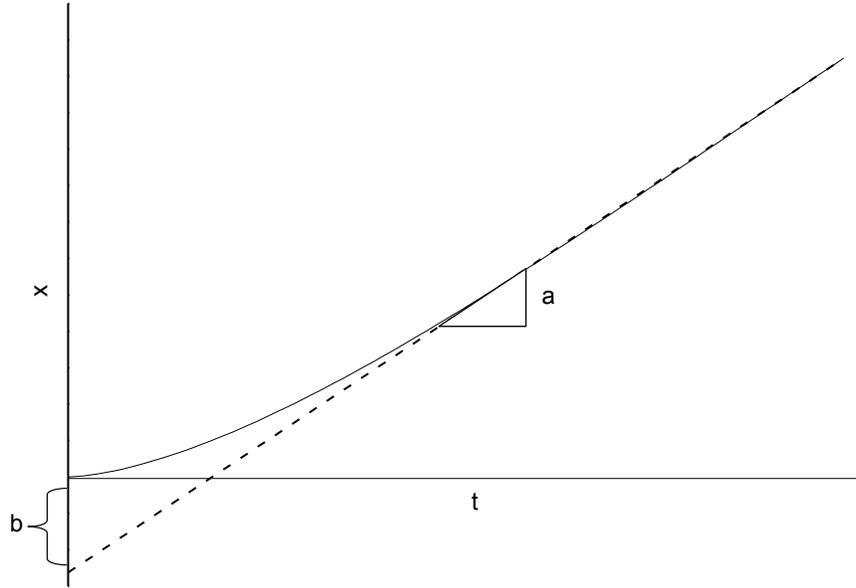
Este método permite tener un acercamiento de los coeficientes de entrada y salida basado en el supuesto de que si se analiza la evolución de la conversión en función del tiempo durante el Intervalo II de la polimerización en emulsión, la curva presentará un comportamiento lineal cuando el tiempo tiende al infinito en un sistema de polimerización cero-uno. Las expresiones que describen la variación de la conversión respecto al tiempo en función de los parámetros  $\rho$  y  $k$  cuando  $t \rightarrow \infty$  son obtenidas al resolver la pareja de ecuaciones (1) y (3) son:

$$\frac{x}{A} = \rho \left[ (k + 2\rho)t + \exp\{-(k + 2\rho)t\} - 1 \right] / (k + 2\rho)^2 \quad (12)$$

Esta ecuación muestra linealidad cuando  $t \rightarrow \infty$  [Hawket y col.1980]:

$$x = at + b; \quad \text{donde } a/b = -(k+2\rho)$$

Al graficar la variación de la conversión en función del tiempo, se puede ajustar una recta cuya pendiente y ordenada al origen nos da información acerca de  $\rho$  y  $k$ . En la Figura 35 se esquematiza dicho procedimiento.



**Fig 35.** Método pendiente y Ordenada al Origen.

A partir de la ecuación (12) y de la pendiente y la ordenada al origen se pueden expresar los coeficientes de entrada y salida de la siguiente manera:

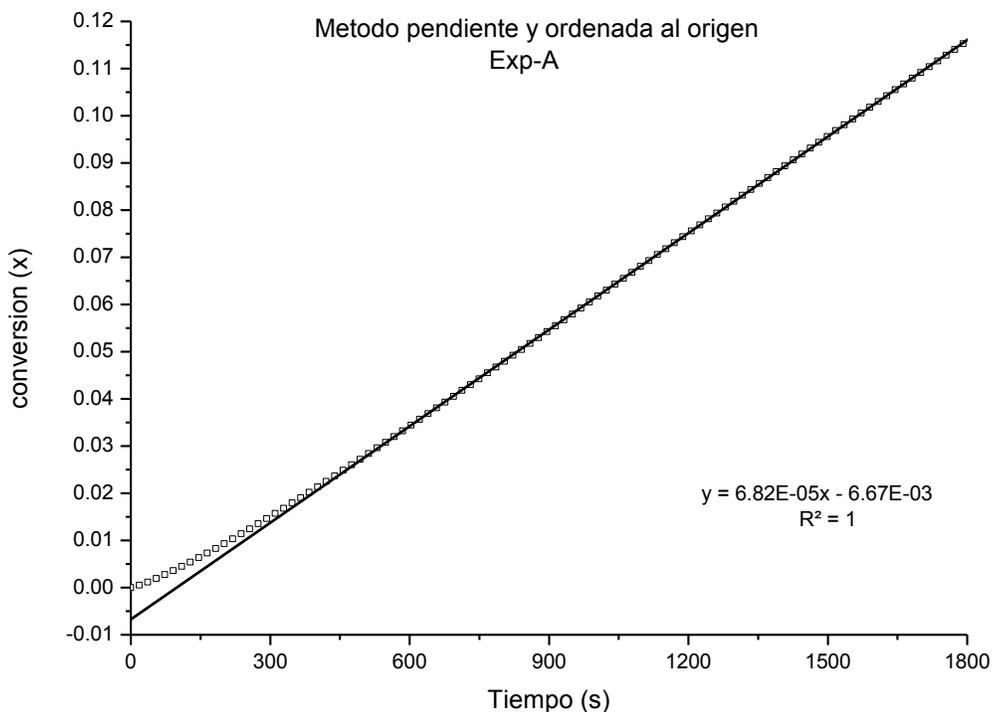
$$\rho = -\frac{a^2}{Ab}$$

(13)

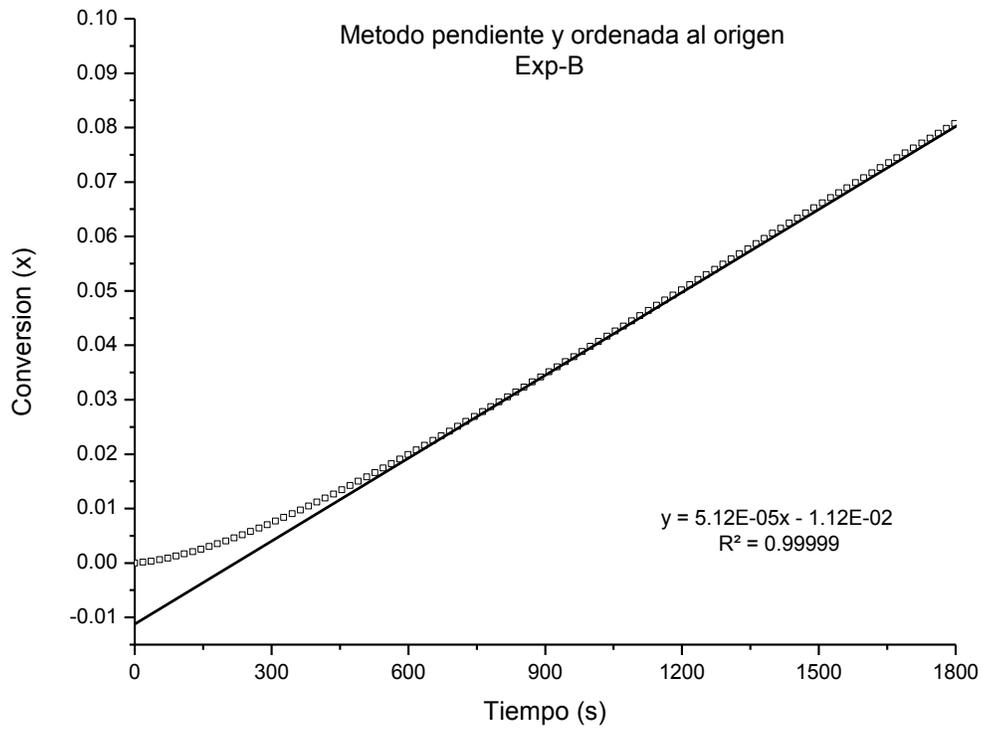
$$k = -\frac{a(A-2a)}{Ab}$$

Los datos experimentales de conversión en función del tiempo obtenidos en esta tesis mediante la técnica de LRRS fueron exportados a una hoja de "Microsoft Office Excel (2007)" y a partir de ahí se obtuvieron las ecuación de la recta que mejor describieran los datos ignorando la zona de inducción previa al intervalo de rapidez de polimerización constante. Con la pendiente (a) y la ordenada al origen (b) se calculó el coeficiente de entrada y salida para estas tres curvas experimentales.

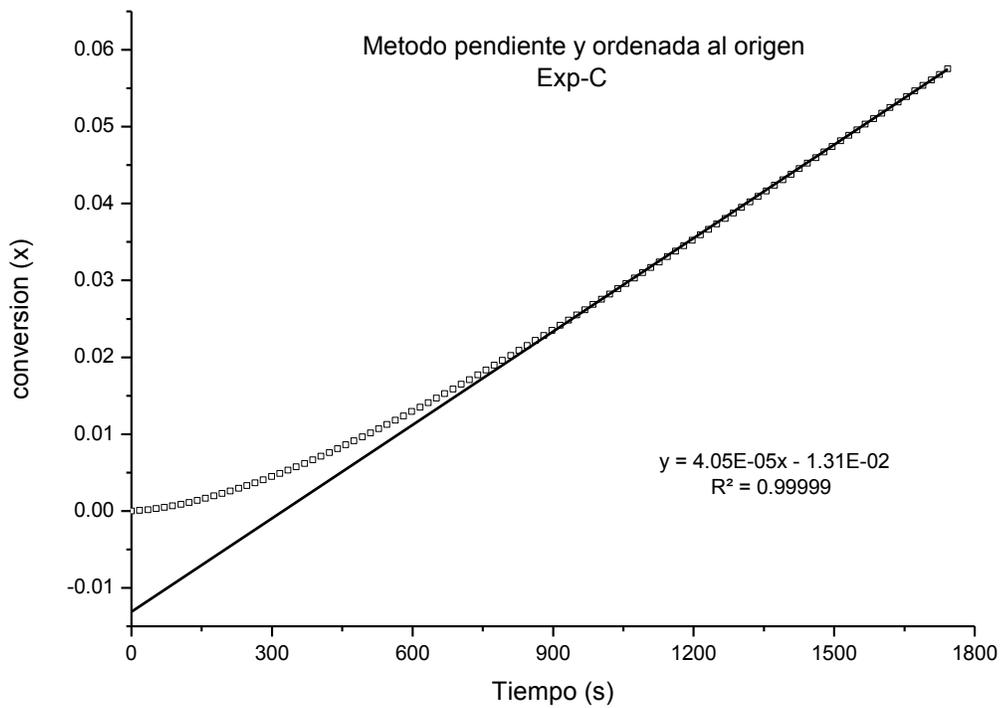
La Figura 36,37 y 38 representan los gráficos para las curvas de polimerización en emulsión sembrada de St  $[I]=1.3 \times 10^{-3}$  (Exp-A),  $2.4 \times 10^{-4}$  (Exp-B) y  $1.6 \times 10^{-5}$  (Exp-C) mol/L respectivamente.



**Fig 36.** Método pendiente y ordenada al origen Exp-A.



**Fig 37.** Método pendiente y ordenada al origen Exp-B.



**Fig 38.** Método pendiente y ordenada al origen Exp-C.

Los coeficientes obtenidos a partir de las graficas anteriores se muestran en la tabla 9.

**Tabla 9.** Determinación de los coeficientes  $\rho$  y  $k$  mediante el método pendiente y ordena al origen.

	Método Pendiente y Ordenada al origen
$[I] = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$	
$\rho / (10^{-3} \text{ s}^{-1})$	3.24
$k / (10^{-3} \text{ s}^{-1})$	3.74
$[I] = 2.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$	
$\rho / (10^{-3} \text{ s}^{-1})$	1.09
$k / (10^{-3} \text{ s}^{-1})$	2.39
$[I] = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$	
$\rho / (10^{-3} \text{ s}^{-1})$	0.57
$k / (10^{-3} \text{ s}^{-1})$	1.91

## APÉNDICE 4. GLOSARIO DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

$\rho$	Coeficiente de entrada ( $s^{-1}$ )
A	Parámetro agrupado ( $s^{-1}$ )
ADI	Agua Desionizada
a.u	Unidades arbitrarias
c	Coeficiente de terminación bimolecular ( $s^{-1}$ )
$C_M$	Concentración de monómero dentro de las partículas de polímero
CMC	Concentración Micelar Crítica
CHDF	Fraccionamiento Hidrodinámico Capilar
$d_P$	Densidad del polímero ( $g mL^{-1}$ )
I	Iniciador
ID	Integrodiferencial
[I]	Concentración de iniciador (M)
I'	Radical activo derivado de iniciador
KPS	Persulfato de Potasio
k	Coeficiente de salida ( $s^{-1}$ )
$k_a$	Parámetro de la función de suavizado
$k_b$	Parámetro de la función de suavizado
$k_c$	Parámetro de la función de suavizado
$k_d$	Parámetro de la función de suavizado
$k_e$	Parámetro de la función de suavizado
$k_f$	Parámetro de la función de suavizado
$k_g$	Parámetro de la función de suavizado
$k_h$	Parámetro de la función de suavizado
$k_i$	Parámetro de la función de suavizado
$k_p$	Constante de propagación ( $M^{-1} s^{-1}$ )
LRRS	Espectroscopia Raman de baja resolución (Low Resolution Raman Spectrometer)
$m_p^0$	Masa inicial de polímero por unidad de volumen de la fase acuosa ( $g mL^{-1}$ )
M'	Monómero activo
$N_A$	Número de Avogadro ( $mol^{-1}$ )
$N_P$	Número de partículas de polímero ( $L^{-1}$ )
$n_M^0$	Número de moles iniciales de monómero (M)
$\bar{n}$	Número de radicales promedio por partícula de polímero
$\bar{n}_{ss}$	Número de radicales promedio por partícula de polímero en el estado estacionario
PCS	Espectroscopia de Correlaciones de Fotones
QLS	Quasielastic Ligth Scattering
q	Parámetro de ajuste en la función Hill1
$r_u$	Radio sin hinchar de la partícula de látex (nm)
R <sub>p</sub>	Rapidez de polimerización
RS	Señal Estiramiento del Anillo Aromático
RB	Señal de flexión del Anillo Aromático
rpm	Revoluciones por minuto
R'	Radical activo

$R^2$	Coeficiente de correlación
$r$	Parámetro de ajuste en la función Hill1
St	Estireno
SDS	Dodecil Sulfato de Sodio
SOP	Procedimiento Operativo Estándar
TEM	Microscopia Electrónica de Transmisión
t	Tiempo (s)
u	Parámetro de ajuste en la función Hill1
v	Parámetro de ajuste en la función Hill1
w	Parámetro de la función de suavizado
$\dot{w}$	Derivada respecto al tiempo del parámetro de la función de suavizado
x	Conversión
$\dot{x}$	Primera derivada de la conversión respecto al tiempo
$\ddot{x}$	Segunda derivada de la conversión respecto al tiempo
$\dddot{x}$	Tercera derivada de la conversión respecto al tiempo
z	Grado crítico de polimerización