



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN**

**CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DEL  
POLIACETATO DE VINILO OBTENIDO  
POR POLIMERIZACIÓN VÍA EMULSIÓN**

**T E S I S**

Que para obtener el Título de:

**Ingeniero Químico**

**P r e s e n t a**

**Fernando Malpica Reyes**

Asesor: **M.C. Graciela Martínez Cruz**



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.





**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
**ASUNTO: VOTO APROBATORIO**

**DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO  
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE**



**ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ  
Jefa del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán**

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: **TESIS**

**Caracterización Reológica del Poliacetato de Vinilo obtenido por Polimerización Via Emulsión**

Que presenta la pasante: **Fernando Malpica Reyes**

Con número de cuenta: **09307913-0** para obtener el Título de: **Ingeniero Químico**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

**ATENTAMENTE**

**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 28 de Mayo de 2012.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	<b>NOMBRE</b>	<b>FIRMA</b>
<b>PRESIDENTE</b>	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
<b>VOCAL</b>	Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez	
<b>SECRETARIO</b>	M. en C. Graciela Martínez Cruz	
<b>1er SUPLENTE</b>	Dr. Ricardo Paramont Hernández García	
<b>2do SUPLENTE</b>	M. en C. Gilberto Atilano Amaya Ventura	

NOTA: los suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).  
HHA/pm



## DEDICATORIA

- A Carmen,  
 Por tu ejemplo de trabajo y esfuerzo ante la adversidad,  
 por enseñarme que la voluntad y la paciencia  
 son la llave que abre todo.  
 Gracias.

- A Karla, piedra angular de este proyecto de vida,  
 por su empuje siempre constante y sabiamente localizado,  
 atrás cuando he desfallecido, al lado cuando hemos crecido,  
 adelante cuando me he perdido.  
 Gracias totales.

- A Sebastián Y Salvador por enseñarme que la ternura y la fiereza  
 pueden confluir en un solo acto, el acto de ser Padre,  
 por ser el alfa y la omega que abren y cierran este ciclo.  
 por los berrinches y la estrategia de los "ojitos" de chava  
 por la dura ternura de las revoluciones de conciencia de sebas,  
 por venir a cumplir la profecía de mi madre: "ya lo pagarás con tus hijos..."  
 por que cuando dejan sus zapatos pegaditos a los míos no sé bien,  
 no entiendo bien si estoy..  
 construyéndoles un futuro o curándome un pasado..  
 pero sé que este cuento no acabo...no termino.  
 Los Amo.

## AGRADECIMIENTOS

A la UNAM el espíritu que por mi raza habla.

A la M.C Graciela Martínez Cruz por su apoyo incondicional a pesar del tiempo  
 Al Maestro MEMO porque seguro que les está enseñando Termodinámica a los ángeles en el cielo.

Al Dr. Eligio Pastor por el poner el Poliacetato y su interés en este trabajo.

A quienes nunca perdieron la fe en que llegaría el día que terminaría con este ciclo. (a los que la perdieron también).

A todas las personas que por causas o azares tuvieron algo que ver y aportar a este trabajo.

A TODOS

GRACIAS



INTRODUCCIÓN.....	11
OBJETIVOS.....	13

## **CAPITULO 1**

### **REOLOGIA DE LOS POLIMEROS**

1.1 GENERALIDADES.....	17
1.1.1. El sólido de Hooke .....	17
1.1.2. El líquido Newtoniano.....	18
1.1.3. Ley de la Viscosidad de Newton.....	20
1.1.4. Esfuerzo de corte ó cizalla ( $\tau$ ) .....	20
1.1.5. Velocidad de Corte ó Cizalla ( $\gamma$ ).....	20
1.1.6. Viscosidad ( $\eta$ ) .....	21
1.1.7. Viscosidad aparente ( $\eta_{ap}$ ) .....	21
1.2. FLUIDOS NEWTONIANOS Y NO NEWTONIANOS.....	23
1.2.1. Fluidos independientes del tiempo.....	24
1.2.1.1. Fluidos plásticos de Bingham.....	24
1.2.1.2. Fluidos pseudoplásticos (estado estacionario) .....	24
1.2.1.3. Fluidos dilatantes.....	25
1.2.2. Fluidos dependientes del tiempo.....	26
1.2.2.1. Fluidos tixotrópicos.....	26
1.2.2.2. Fluidos Reopéticos .....	26
1.3. REOMETRÍA .....	27
1.3.1. Determinación de la Viscosidad.....	27
1.3.2. Reómetros Capilares.....	27
1.3.3. Reómetros Rotatorios.....	30
1.3.4. Reómetro de Platos Cónicos y Paralelos .....	32

## **CAPITULO 2**

### **POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN**

2.1. GENERALIDADES.....	35
2.2. ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS.....	36
2.3. TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN.....	37
2.3.1. Polimerización en masa.....	37
2.3.2. Polimerización en solución .....	38
2.3.3. Polimerización en Suspensión.....	38
2.4. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.....	40
2.4.1. Mecanismo de reacción .....	42
2.4.1.1. Teoría de Harkins. ....	42
2.4.1.2. Teoría de Smith & Ewart.....	47
2.4.1.3. Teoría de Gardon.....	48



2.5. TÉCNICAS DE PRODUCCIÓN.....	51
2.5.1. Producción en Laboratorio .....	51
2.5.1.1. Polimerización .....	51
2.5.1.1.1. Sistemas a presión atmosférica .....	51
2.5.1.1.2. Sistema a presiones moderadas .....	54
2.5.1.1.3. Sistemas a presiones altas .....	59
2.5.1.2. Purificación y Concentración .....	61
2.5.1.3. Composición.....	63
2.5.2. Producción en Plantas Piloto .....	64
2.5.2.1. Reactores para polimerización.....	64
2.6. EL MONÓMERO .....	68
2.6.1. El Acetato de Vinilo .....	70
2.6.1.1. Propiedades Físicas y Químicas.....	70
2.6.1.2. Riesgos y Efectos toxicológicos del monómero de acetato de vinilo.....	71

### **CAPITULO 3 DISEÑO EXPERIMENTAL**

3.1. OBJETIVOS:.....	75
3.2. CLASIFICACIÓN DE FACTORES, NIVELES Y RANGOS.....	75
3.3. ELECCIÓN DE LA VARIABLE DE RESPUESTA: .....	76
3.4. PLANTEAMIENTO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.....	77
3.5. REALIZACIÓN DEL EXPERIMENTO.....	77
3.5.1. Polimerización del acetato de vinilo .....	78
3.5.2. Caracterización Reológica del Látex .....	80
3.5.2.1. Programación del Software para el uso del reómetro:.....	82

### **CAPITULO 4 RESULTADOS**

4.1 BITACORA DE EXPERIMENTACIÓN .....	91
---------------------------------------	----

### **CAPITULO 5 CONCLUSIONES**

5. CONCLUSIONES .....	115
APÉNDICE 1 MODELO CINÉTICO DE SMITH & EWART.....	121
APÉNDICE 2 MODELO MICELAR DE GARDON.....	126
APÉNDICE 3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.....	131
BIBLIOGRAFÍA.....	136
INDICE.....	138
REFERENCIAS.....	140

**FIGURAS**

Figura 1.1 Representación del sólido de Hooke.....	18
Figura 1.2 Representación grafica del liquido newtoniano.....	19
Figura 1.3 Fluido sometido a una deformación simple entre dos platos paralelos.....	20
Figura 1.4 Gráfica de líquido newtoniano y no newtoniano.....	22
Figura 1.5. Viscosidad aparente.....	22
Figura 1.6. Flujo de una partícula sometida a un esfuerzo de corte.....	23
Figura 1.7. Flujo seudo plástico.....	24
Figura 1.8. Flujo dilatante.....	25
Figura 1.9. Diagrama de esfuerzo cortante para fluidos independientes del tiempo.....	25
Figura 1.10. Comportamiento de un fluido tixotrópico.....	26
Figura 1.11. Reómetro capilar.....	28
Figura 1.12. Perfil de caídas de presión en un reómetro capilar.....	29
Figura 1.13. Gráfico de caída de presión.....	30
Figura 1.14. Reómetro rotatorio.....	30
Figura 1.15. Reómetro cónico.....	32
Figura 2.1. Estructura de los polímeros.....	35
Figura 2.2 Variación de la energía libre superficial.....	41
Figura 2.3 Modelo micelar en la teoría de Harkins.....	43
Figura 2.4 Arreglo típico de un “Resin Flask”.....	52
Figura 2.5. Botellas para polimerización y sus revestimientos de seguridad.....	56
Figura 2.6. Tipos de jeringas para polimerización en botellas.....	58
Figura 2.7 Reactores para polimerizaciones a presiones elevadas.....	60
Figura 2.8 Evaporadores rotatorios para la concentración del látex.....	62
Figura 2.9 Arreglo del equipo para la operación de Fraccionamiento.....	63
Figura 2.10 Representación de los tres tipos de reactores.....	65
Figura 2.11 Diagrama de un filtro dual en tubería.....	67
Figura 2.12 Diagrama del sello de agua de un tanque de almacenamiento de látex.....	67
Figura 3.1 Montaje del equipo para polimerización.....	80
Figura 3.2 Reómetro empleado para la caracterización reológica del Látex.....	81
Figura 4.1 Reogramas para el lote 0.0.....	94
Figura 4.2 Reogramas para el lote 01.....	96
Figura 4.3 Reogramas para el lote 02.....	98
Figura 4.4 Reogramas para el lote 03.....	100
Figura 4.5 Reogramas para el lote 04.....	102
Figura 4.6 Reogramas para el lote 05.....	104
Figura 4.7 Reogramas para el lote 06.....	106
Figura 4.8 Reogramas para el lote 07.....	108
Figura 4.9 Reogramas para el lote 08.....	110
Figura 4.10 Reogramas para el polímero de referencia producido por Huzhouhuatong Chemical & Light Co., Ltd.....	111

## TABLAS

Tabla 1 Comparación de las técnicas de polimerización.....	39
Tabla 2 Comparación de las teorías de la polimerización en emulsión.....	50
Tabla 3 Formulación básica de un lote.....	53
Tabla 4 Propiedades de los monómeros de ésteres vinílicos.....	69
Tabla 5 Propiedades Físicas y Químicas del Acetato de Vinilo.....	70
Tabla 6 Arreglo de los tratamientos a efectuarse.....	77
Tabla 7 Composición del lote base.....	79
Tabla 8 Hoja de registro para lote 00.....	93
Tabla 9 Hoja de registro para lote 01.....	94
Tabla 10 Hoja de registro para lote 02.....	96
Tabla 11 Hoja de registro para lote 03.....	99
Tabla 12 Hoja de registro para lote 04.....	101
Tabla 13 Hoja de registro para lote 05.....	103
Tabla 14 Hoja de registro para lote 06.....	105
Tabla 15 Hoja de registro para lote 07.....	107
Tabla 16 Hoja de registro para lote 08.....	108

Existen varias razones que justifican el estudio del comportamiento reológico de las sustancias. Las principales residen en la contribución al conocimiento de su estructura, la optimización de los procesos en la industria, el mejoramiento en el diseño de las máquinas que las procesan, la mejora en la presentación del producto (lo que impacta en su aceptación en el mercado), entre otras.

La reología aporta datos muy valiosos de las sustancias que estudia. Estos datos pueden ayudar a tomar decisiones importantes en cuanto a la manera de producir o comercializar ciertos productos en los que su estado físico es trascendental en su posible uso o aplicación. El conocer el grado de viscosidad de una sustancia, por ejemplo, ayuda a estimar los costos que en combustible o electricidad serán necesarios para su traslado a través del proceso en el que se le emplea. En otro caso, haciendo un adecuado manejo de la viscosidad de los productos, se pueden abatir los gastos que generen su transportación y almacenaje cuando éste sea un factor clave para su precio en el mercado, por otra parte, cuando se trabaja con líquidos, es necesario conocer la fuerza que se les debe aplicar para que fluyan, estos datos los proporciona la reología a través de un parámetro llamado esfuerzo de corte, además que ayuda a clasificar el tipo de flujo con el que se trabaja. Por otro lado, cuando el aspecto de ciertos productos es un factor clave en su consumo, el conocer su resistencia a la deformación se hace de vital importancia para el fabricante, (nadie vendería una mayonesa con la consistencia del agua).

La reología es una ciencia que también aporta mucho al desempeño profesional de los futuros egresados de las carreras que estén relacionadas con la Ingeniería y la Química, aunque esta ciencia tiene un amplio campo de aplicación en otras áreas, alimentos por ejemplo. Ésta es, sin duda, una herramienta útil que facilita en gran medida la solución de posibles problemas que se pueden encontrar en la vida profesional cuando se requiera la determinación de propiedades de ciertas sustancias, que por su importancia comercial, se les pone especial interés en su procesamiento para optimizarlo de la mejor manera posible; tal es el caso de los polímeros cuya importancia comercial hoy en día es incuestionable.

Este campo de la ciencia, desempeña un papel importante en la producción de muchas sustancias que son de uso diario, así como en la producción de materia prima para la fabricación de muchas otras. Es por esto que se decidió usar a la reología como parte fundamental de este trabajo: La caracterización reológica de un polímero, obtenido por el proceso de polimerización vía emulsión.

El énfasis del presente trabajo se centra primeramente en un repaso de los principales parámetros que emplea la reología para la clasificación de las sustancias así como de los tipos de equipos que ésta emplea.

En la segunda parte de este trabajo, se hace una revisión sustantiva de las diferentes maneras de llevar a cabo una polimerización vía emulsión. Se hace mención de las características particulares de cada método, así como del equipo y accesorios necesarios para efectuarlos.

En la tercera parte, se hace el planteamiento del diseño experimental que fijará la formulación óptima para la obtención del polímero, que permita igualar o mejorar las propiedades de viscosidad del poliacetato de vinilo producido por algún fabricante a nivel industrial, a la vez que nos proporcionará los parámetros necesarios para caracterizar el tipo de fluido obtenido.

Para finalizar se presentan los datos obtenidos durante la experimentación junto con las conclusiones y descubrimientos hechos durante las pruebas.

**OBJETIVOS****OBJETIVO GENERAL:**

- Caracterizar reológicamente a un polímero (poliacetato de vinilo) obtenido por la técnica de polimerización vía emulsión.

**OBJETIVOS PARTICULARES:**

- Obtener el poliacetato de vinilo a partir del monómero de acetato de vinilo por polimerización vía emulsión.
- Determinar las propiedades reológicas (tipo de flujo, viscosidad, esfuerzo de corte, velocidad de corte) del polímero.
- Determinar la formulación adecuada para la obtención del polímero, que permita igualar las propiedades de viscosidad del poliacetato de vinilo producido por algún fabricante a nivel industrial.



# CAPITULO I

## REOLOGÍA DE LOS POLÍMEROS

- 1.1 GENERALIDADES
- 1.2 FLUIDOS NEWTONIANOS Y NO  
NEWTONIANOS
- 1.3 REOMETRIA





## 1.1 GENERALIDADES

La reología es una rama de la física que puede definirse como la ciencia de la deformación de la materia. Bingham, que algunos han llamado el padre de la reología moderna, denominaba a la reología como la ciencia que se dedica al estudio de la deformación y el flujo de los materiales. Ésta se ocupa de la deformación de los cuerpos aparentemente continuos, aunque con frecuencia también trata la fricción entre los sólidos, el flujo de polvos, e incluso la reducción a partículas.

Existen varias razones para justificar el estudio del comportamiento reológico de los cuerpos. Las principales residen en la contribución al conocimiento de su estructura, el mejoramiento en el diseño de las máquinas que los procesan, la optimización de los procesos en la industria, la mejora en la presentación del producto (lo que impacta en su aceptación en el mercado), entre otras.

Para resolver la dificultad que supone la casi infinita diversidad de productos, la reología toma puntos de referencia constituidos por sustancias ideales. Todos los sólidos exhiben algunas características propias de los líquidos; menos uno, el *sólido ideal*, (que por definición carece de éstas propiedades), llamado *sólido de Hooke*. De igual modo, existe un líquido que, también por definición, carece de cualquiera de las propiedades típicas de los sólidos: el *líquido ideal*, llamado *líquido Newtoniano*. Este sólido y líquido ideales, constituyen auténticos límites del comportamiento reológico. Ambos carecen de estructura, son isotrópicos (es decir, que todas sus propiedades son las mismas en todas direcciones) y siguen con precisión sus respectivas leyes. Ningún producto real, por anómalo que sea, es más sólido que el *sólido de Hooke* ni más líquido que el *líquido newtoniano*. Combinando estos dos modelos reológicos, se obtienen otros intermedios, en los que pueden encontrar cabida todos los demás.

### 1.1.1. El sólido de Hooke

La componente elástica es la dominante en los sólidos, por tanto, sus propiedades pueden describirse mediante la *ley de Hooke*:

$$S = E \gamma \quad (1.1)$$

Que establece que el esfuerzo ( $S$ ) aplicado a un sólido es proporcional a la deformación resultante ( $\gamma$ ), pero es independiente de la velocidad de deformación ( $d\gamma/dt$ ). La constante de proporcionalidad ( $E$ ) se define como el módulo de Young la cual es característica del tipo de material al que se le somete al esfuerzo y no depende de la forma ni del tamaño de éste.

El esfuerzo es igual a la fuerza por unidad de área, y la deformación o alargamiento unitario es el alargamiento por unidad de longitud. Para un sólido isotrópico, su alargamiento unitario viene definido

por el módulo de Poisson,  $\nu = \gamma_l / \gamma_w$ , donde  $\gamma_l$  es el alargamiento unitario longitudinal en tanto por ciento y  $\gamma_w$  es el alargamiento unitario lateral en tanto por ciento.

Cuando no hay cambio de volumen, como cuando se estira un elastómero, el módulo de Poisson es de 0.5. Este valor disminuye a medida que aumenta la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de una sustancia, alcanzando el valor de 0.3 para el PVC rígido y la ebonita.

Para simplificar, los polímeros se consideraran sólidos visco-elásticos isotrópicos con un módulo de Poisson de 0.5.

La representación gráfica más común de esta ley es un resorte donde se relaciona la fuerza ejercida sobre el resorte con la elongación o alargamiento producido.

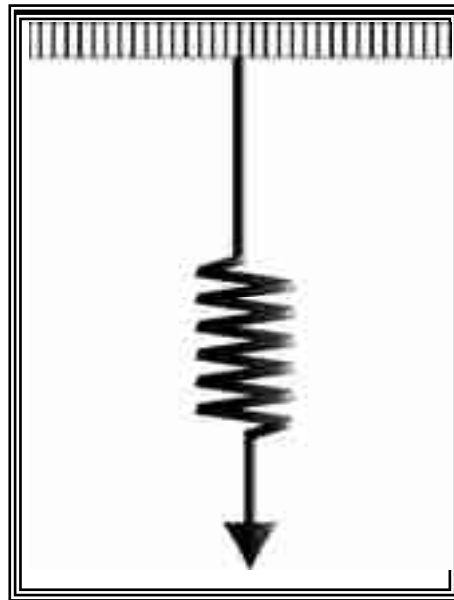


Figura 1.1 Representación del sólido de Hooke

### 1.1.2. El líquido Newtoniano

La componente viscosa es dominante en los líquidos, y por tanto sus propiedades pueden describirse mediante la ley de Newton:

$$S = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \dot{\gamma} \quad (1.2)$$

Esta establece que, el esfuerzo aplicado ( $S$ ) es proporcional a la velocidad de deformación  $d\gamma/dt$ , pero es independiente del alargamiento ( $\gamma$ ) ó del gradiente de velocidades aplicado. A veces se usa el

símbolo ( $\dot{\gamma}$ ) para representar la velocidad de deformación. La viscosidad ( $\eta$ ) es la constante de proporcionalidad.

El líquido Newtoniano comúnmente se representa gráficamente por un pistón en un cilindro lleno con un líquido de viscosidad constante al cual al aplicarle una fuerza provoca un desplazamiento independientemente de la fuerza aplicada. Figura 1.2. Ambas leyes, la de Newton y la de Hooke, son válidas cuando hay pequeñas variaciones de la deformación o la velocidad de deformación, y las dos son de utilidad en el estudio de los efectos de los esfuerzos en los materiales visco elásticos que se describirán después.



**Figura 1.2 Representación grafica del liquido newtoniano**

La reología provee las herramientas para entender los distintos comportamientos que se pueden encontrar entre estas dos fronteras. Para ello, comenzaremos por definir los parámetros reológicos más importantes.

La figura 1.3 muestra un fluido sometido a una deformación simple entre dos platos paralelos. El plato inferior es estacionario, mientras que el plato superior se mueve a una velocidad constante  $v$  ( $\Delta v_z$ ) m/s como consecuencia de una fuerza  $F$  (newtons) aplicada al mismo.

Esta fuerza se llama *retardo viscoso* y tiene su origen en las fuerzas viscosas del fluido. Las placas tienen una separación  $\Delta h$  (en metros). Todas las capas del líquido se desplazan en la dirección  $X$ . La capa inmediatamente adyacente al plato superior se desplaza a la velocidad de dicho plato.

La placa que le sigue hacia abajo se mueve a una velocidad un poco menor, y cada una de ellas tiene una velocidad un poco menor que la anterior al recorrer al fluido hacia abajo.

Este perfil de velocidades es lineal con respecto a la dirección  $Y$ . Para muchos fluidos se ha determinado en forma experimental que la fuerza ( $F$ ) en newtons es directamente proporcional a la velocidad  $\Delta v_z$  en m/s, el área ( $A$ ) en  $m^2$  del plato usado, inversamente proporcional a la distancia  $\Delta h$  en metros. Lo anterior se expresa como una ecuación llamada: Ley de la viscosidad de Newton:

### 1.1.3. Ley de la Viscosidad de Newton

$$\frac{F}{A} = -\eta \frac{\Delta v_z}{\Delta h} \quad (1.3)$$

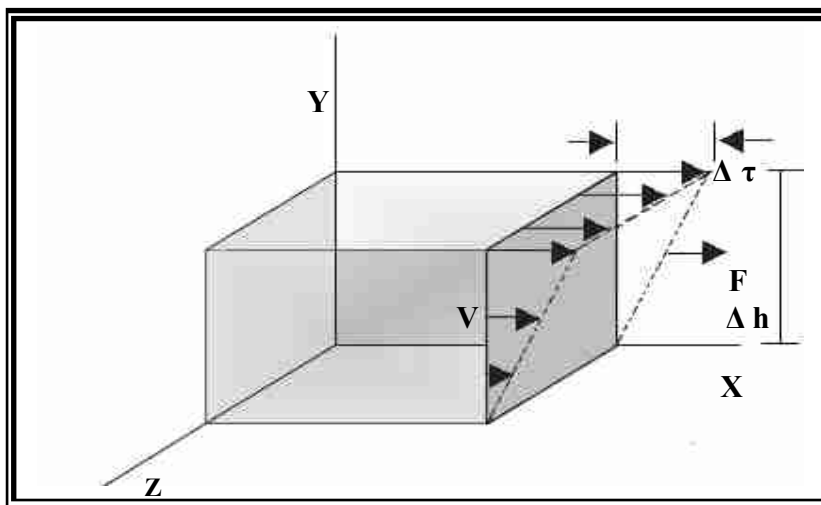


Figura 1.3 Fluido sometido a una deformación simple entre dos platos paralelos

A partir de lo anterior, se pueden definir los siguientes parámetros reológicos.

### 1.1.4. Esfuerzo de corte ó cizalla ( $\tau$ )

Se define como la fuerza por unidad de área necesaria para alcanzar una deformación dada. Las unidades de esta magnitud son Dinás /  $cm^2$  o Pas (Pascuales)

$$\tau = \frac{\text{(Fuerza)}}{\text{(Área)}} = \frac{F}{A} = \frac{\text{DINA}}{\text{cm}^2} \quad (1.4)$$

### 1.1.5. Velocidad de Corte ó Cizalla ( $\gamma$ )

Se define como el cambio de velocidad  $\Delta v$  a través de la distancia  $\Delta h$  entre los dos platos. Las unidades son  $\text{segundo}^{-1}$ . La velocidad de corte se incrementa a medida que la velocidad del plato superior aumenta y la distancia entre los dos platos se hace más pequeña.

$$\gamma = \frac{dv}{dh} = \frac{\text{cm/s}}{\text{cm}} = \text{s}^{-1} \quad (1.5)$$

### 1.1.6. Viscosidad ( $\eta$ )

El fluido entre los platos resiste el movimiento del plato superior y ésta resistencia al flujo, es determinada por la viscosidad del fluido ( $\eta$ ). La viscosidad se define como la relación entre el esfuerzo de corte aplicado y la velocidad de corte adoptada por el fluido. La viscosidad en el sistema de unidades cgs se expresa en Poise.

$$\text{(Viscosidad) } \eta = \frac{\tau \text{ (Esfuerzo de corte)}}{\gamma \text{ (Velocidad de corte)}} \quad [\text{Poise}] \quad (1.6)$$

### 1.1.7. Viscosidad aparente ( $\eta_{ap}$ )

EL flujo de un líquido no newtoniano (véase sección 1.2) viene descrito por la ecuación:

$$\tau = \eta \gamma$$

Lo que significa que la tensión tangencial o esfuerzo de corte es igual a la velocidad de deformación (intensidad de corte) multiplicada por una constante: el coeficiente de viscosidad. La representación de  $\tau$  vs  $\gamma$  es una línea recta que pasa por el origen. La pendiente de esta línea viene dada por  $\eta$ . Como  $\eta$  es una constante, basta con una determinación para caracterizar completamente el comportamiento del flujo en el líquido. (Figura 1.4a).

Existen numerosos líquidos en los que esta relación tan simple no se cumple. Suele tratarse de suspensiones de sólidos (o emulsiones de líquidos) en el seno de un líquido. A ambos tipos se les denomina dispersiones. Las partículas dispersas (la fase discontinua) pueden interactuar entre sí, al igual que con el medio (la fase continua), en cuyo seno se encuentran. Si la interacción depende de la velocidad de flujo, el coeficiente de viscosidad deja de ser una constante. La figura 1.4 (b) muestra que, en estos sistemas, no basta con la determinación de un punto, porque éste sólo no caracteriza la curva de flujo. ¿Cómo registrar este comportamiento? En lugar del coeficiente de viscosidad  $\eta$ , se usa frecuentemente un “un coeficiente de viscosidad aparente”  $\eta_{app}$  que se define como el primero, es decir, como la tensión tangencial (o esfuerzo de corte) dividida entre la velocidad de deformación (o velocidad de corte):

$$\eta_{app} = \frac{\tau}{\gamma} \quad (1.7)$$

La viscosidad aparente no es una constante; depende del esfuerzo de corte, y las representaciones gráficas muestran la relación entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte (una curva de flujo de  $\tau$  en función de  $\gamma$  o de  $\eta_{app}$  en función de  $\gamma$ ). A estos líquidos se les denomina líquidos no newtonianos, siempre que ofrezcan un fluido continuo, incluso cuando la fuerza aplicada sea mínima.

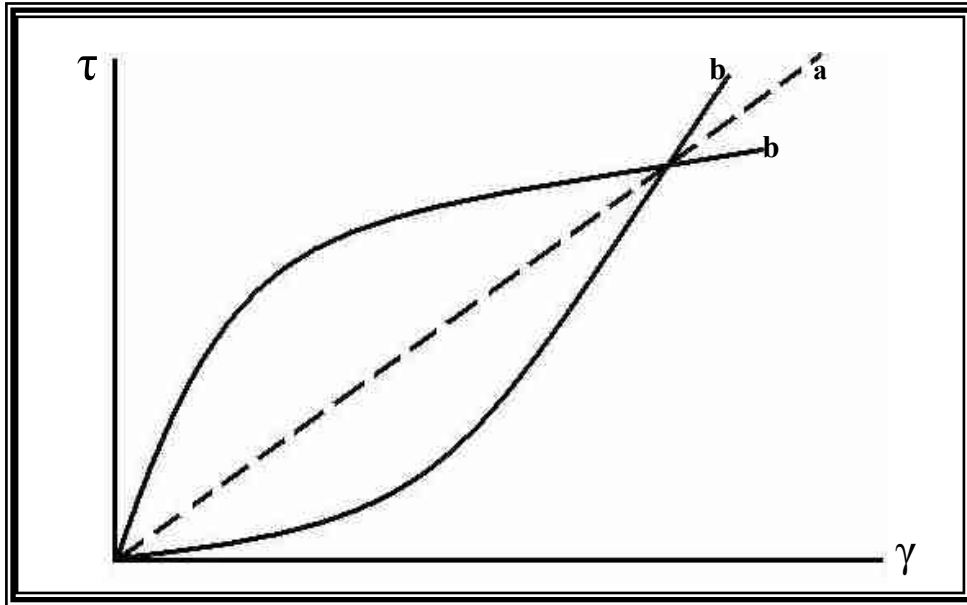


Figura 1.4 Gráfica de líquido newtoniano (a) y no newtoniano (b)

Esto se ejemplifica en la figura 1.5, donde se ve que a medida que la velocidad de corte aumenta, la pendiente de la línea de viscosidad aparente disminuye e indicando una disminución en la misma.

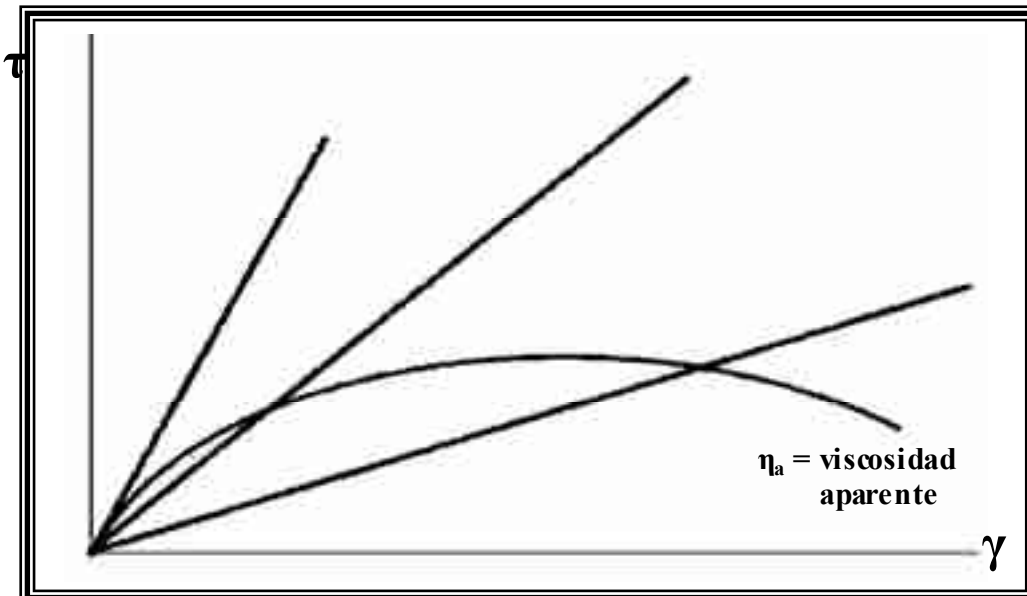


Figura 1.5. Viscosidad aparente

## 1.2. FLUIDOS NEWTONIANOS Y NO NEWTONIANOS

Existen dos tipos bien definidos de comportamiento reológico: En el primero, la viscosidad es constante, independientemente del esfuerzo de corte al cual se somete el fluido, a estos se les denomina *fluidos Newtonianos*, en el segundo comportamiento, la viscosidad depende del esfuerzo de corte aplicado, a estos se les llama *fluidos no Newtonianos*. Un gráfico de esfuerzo de corte ó viscosidad en función de la velocidad de corte se conoce como reograma. El reograma para un fluido Newtoniano es una línea recta cuya pendiente es la viscosidad.

La mayoría de los materiales con alguna significación industrial son no newtonianos, en estas condiciones, un gráfico de esfuerzo de corte en función de la velocidad de corte, no es lineal a través del origen. Los fluidos no newtonianos pueden dividirse a su vez en dos categorías principales con base en su comportamiento de esfuerzo de corte / velocidad de corte: fluidos en los que el esfuerzo cortante es independiente de la duración de la acción cortante (independientes del tiempo) y aquellos en los que el esfuerzo cortante depende de la duración de la acción cortante (dependientes del tiempo). Además de su comportamiento anormal en relación con el esfuerzo cortante, algunos fluidos no newtonianos también tienen características elásticas (como el caucho) que están en función del tiempo y como resultado de las cuales se les llama *fluidos viscoelásticos*.

En gran medida, la razón para un comportamiento no newtoniano se debe a la presencia de aglomerados rígidos o partículas en la formulación de la sustancia. La figura 1.6 muestra el flujo de un aglomerado sometido a un esfuerzo de corte. El campo de corte generado en el fluido establece un gradiente de velocidad a través del aglomerado. Sin embargo, siendo éste rígido, puede moverse a través del fluido sólo a una única velocidad. Por esta razón, el gradiente de velocidad generado en el fluido provoca la rotación del aglomerado. La energía usada para rotarlo disminuye la energía disponible para la fluencia del líquido. Por lo tanto, la presencia del aglomerado causa un incremento en la viscosidad del fluido. Lo cual significa que se necesita mayor fuerza para alcanzar la misma fluencia que se alcanzaría en el líquido sin partículas.

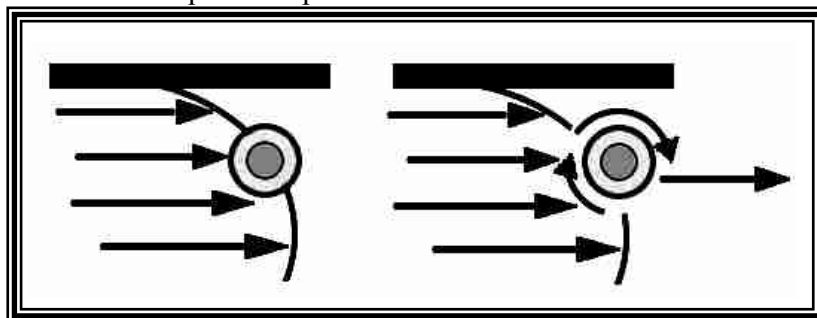


Figura 1.6. Flujo de un aglomerado sometido a un esfuerzo de corte



### 1.2.1. Fluidos independientes del tiempo

#### 1.2.1.1. Fluidos plásticos de Bingham

Éstos son los más simples debido a que sólo difieren de los newtonianos en cuanto a que la relación lineal no pasa por el origen. Para iniciar el flujo del fluido, se requiere un exceso de cierto valor del esfuerzo cortante  $\tau$  (llamado límite de fluidez) en  $\text{N/m}^2$  algunos fluidos tienen un límite (cortante) finito, pero el gráfico de  $\tau$  contra  $\gamma$  se curva hacia abajo o hacia arriba. Sin embargo, esta desviación con respecto a la plasticidad de Bingham suele ser pequeña. Entre los ejemplos de fluidos con límite de fluidez están los lodos de perforación, la margarina, las mezclas de chocolate, las grasas y los jabones.

#### 1.2.1.2. Fluidos pseudoplásticos (estado estacionario)

Los líquidos pseudoplásticos son menos espesos cuando se someten a altas velocidades de corte o deformación que cuando se cizallan lentamente. La viscosidad aparente depende en ellos de la velocidad de corte, pero no del tiempo durante el que están sometidos al esfuerzo de corte. El gráfico de  $\tau$  en función de  $\gamma$  no es una línea recta. La velocidad de deformación aumenta en proporciones más altas que la fuerza de corte, de manera que la viscosidad aparente disminuye a medida que aumenta la velocidad de corte. A cada valor de  $\tau$  le corresponde otro de  $\gamma$ , y a la inversa. De aquí que el fenómeno se describa como de “estado estacionario”. En la figura 1.7, las flechas indican el incremento o decremento de la velocidad de corte,  $\gamma$ , en un experimento continuo. El calificativo de pseudoplástico deriva de muestras en las que a tensiones bajas corresponden velocidades de corte muy pequeñas, de manera que los reogramas de estos materiales se parecen mucho a los de los plásticos de Bingham. La mayoría de los fluidos no newtonianos pertenecen a esta categoría e incluyen las soluciones o fusiones de polímeros, algunos tipos de grasas, las suspensiones de almidón, la mayonesa y ciertos fluidos biológicos.

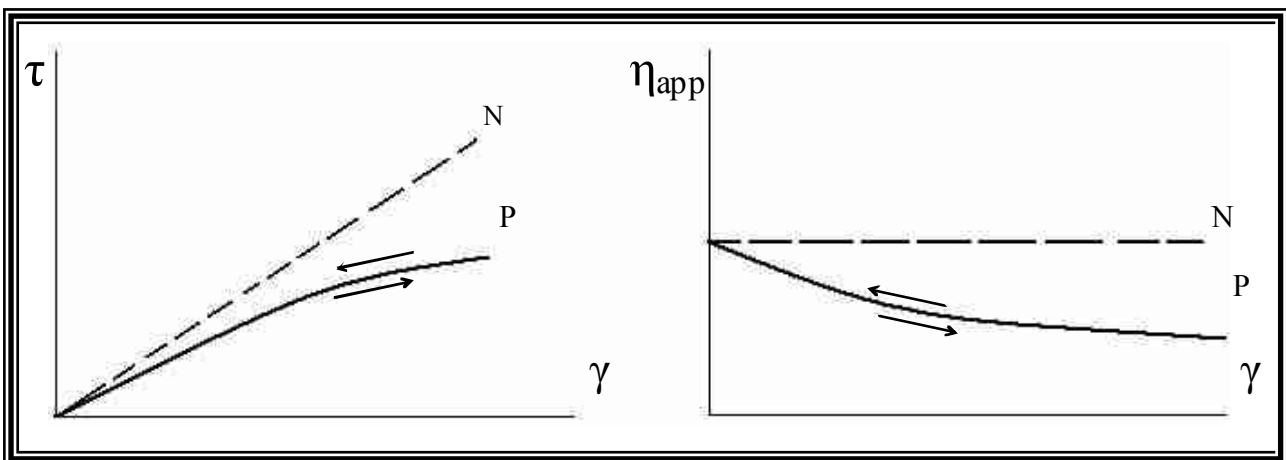
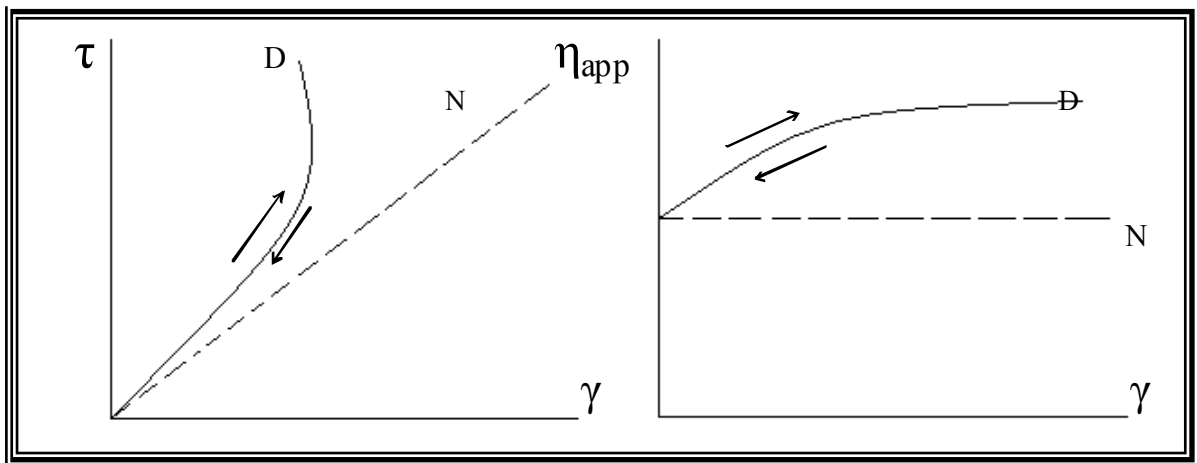


Figura 1.7. Flujo pseudoplástico

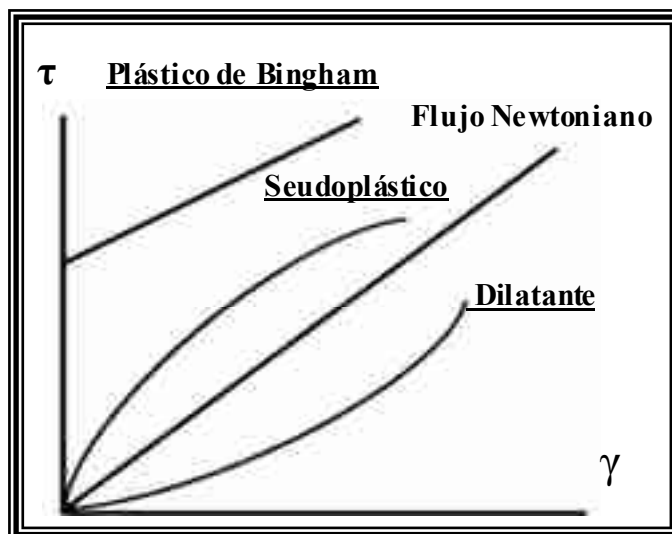
**1.2.1.3. Fluidos dilatantes**

Estos fluidos sufren un fenómeno de espesamiento independiente del tiempo, que se da a altas velocidades de deformación; se trata del fenómeno opuesto a la pseudoplasticidad. Los reogramas de estos fluidos no son lineales, pero los valores de  $\tau$  y  $\gamma$  están unívocamente relacionados (espesamiento de estado estacionario). La viscosidad aparente  $\eta_{app}$  aumenta al aumentar  $\gamma$  (lo contrario de lo que ocurre en la pseudoplasticidad). Figura 1.8.

Estos fluidos son mucho menos comunes que los pseudoplásticos y su comportamiento de flujo muestra un aumento de la viscosidad aparente al elevar la velocidad cortante. Algunas soluciones dilatantes son la harina de maíz y el azúcar en solución, arena de playa húmeda, almidón en agua, silicato de potasio en agua y varias soluciones que contengan concentraciones elevadas de polvos en agua.



**Figura 1.8. Flujo dilatante.**



**Figura 1.9. Diagrama de esfuerzo cortante para fluidos independientes del tiempo**

## 1.2.2. Fluidos dependientes del tiempo

### 1.2.2.1. Fluidos tixotrópicos

La tixotropía es un ablandamiento dependiente del tiempo. El reograma de estos fluidos es similar al que presentan los fluidos pseudoplásticos, en cuanto a que la viscosidad aparente  $\eta_{app}$  desciende a medida que aumenta la velocidad de corte. Difiere, sin embargo, de ellos en que el descenso de  $\eta_{app}$  no está relacionado exclusivamente con la velocidad de deformación, sino también con el tiempo. Manteniendo constante la velocidad de deformación, la  $\eta_{app}$  desciende con el tiempo, de manera que  $\eta_{app}$  no depende sólo de la velocidad, sino también del tiempo que dure la deformación. Los reogramas de estos fluidos se obtienen aumentando la velocidad de corte ( $\gamma$ ) a intervalos definidos, hasta un máximo, y descendiendo luego del mismo modo hasta que alcance un valor de 0. Cuando la velocidad de corte desciende, el producto se espesa lentamente, hasta reasumir su comportamiento original.

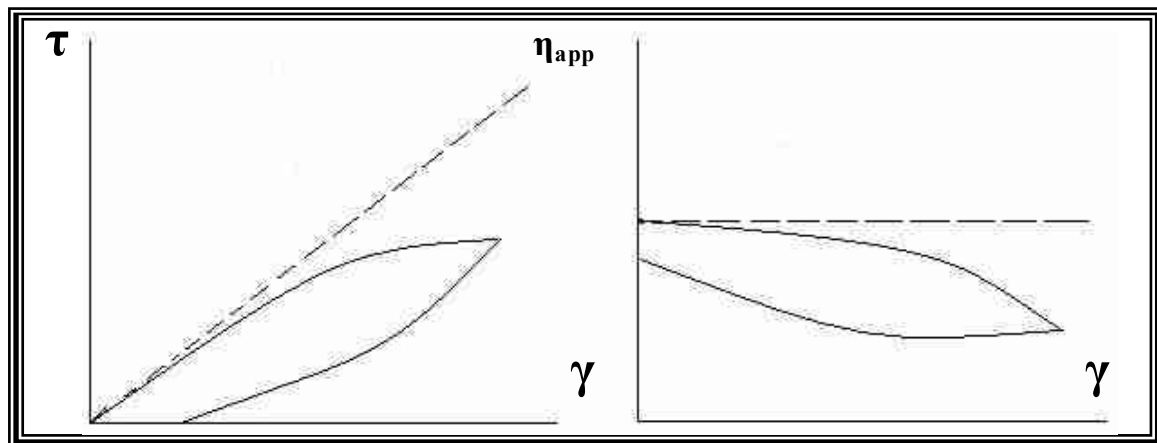


Figura 1.10. Comportamiento de un fluido tixotrópico

Entre los principales flujos de este tipo se encuentran algunas soluciones de polímeros, la manteca, algunos materiales alimenticios y las pinturas. La teoría de los fluidos dependientes del tiempo es un poco confusa. La tixotropía es un ejemplo de un comportamiento de dependencia con el tiempo donde la viscosidad de cierto material depende de su propia historia

### 1.2.2.2. Fluidos Reopécticos

Aunque formalmente a este comportamiento se le conoce como reopéctico, la sociedad de reología recomienda la expresión para este tipo de fluido como antitixotrópico. Aunque este tipo de comportamiento es muy raro, se comenzó a detectar en algunos alimentos solo después del desarrollo de reómetros de muy alta sensibilidad, ya que este tipo de fluido exhibe un aumento reversible del esfuerzo cortante con el tiempo cuando la velocidad cortante es constante. Lo que es un espesamiento dependiente del tiempo. Algunos ejemplos son las suspensiones de arcilla bentonítica, algunos soles y las suspensiones de yeso.

## 1.3. REOMETRÍA

### 1.3.1. Determinación de la Viscosidad

Las relaciones entre el esfuerzo y la velocidad de corte y por consiguiente la dependencia de la viscosidad aparente de la velocidad de corte, pueden ser determinadas por arriba de un amplio rango de temperaturas por medio de una variedad de métodos que emplean, desde la simple aplicación de una fuerza, hasta el empleo de geometrías de corte. Dichos métodos pueden englobarse en dos: El primero es variar la deformación (velocidad de corte) y medir la fuerza resultante. A este tipo de instrumentos se denomina instrumentos de deformación controlada y son los tipos más comunes de reómetros.

Estos métodos también incluyen capilaridad y reometría rotacional, las cuales están basadas en la simple fuerza de flujo a través de un capilar y una fuerza de corte a través de dos cilindros concéntricos rotatorios respectivamente.

El segundo método, consiste en aplicar una fuerza controlada a la muestra y medir la deformación resultante. Este tipo de instrumentos es de diseño más moderno y especial para mediciones a muy bajas velocidades de corte, e incluyen la reometría en platos cónicos y platos paralelos, los cuales también pueden brindar información concerniente a los esfuerzos normales a través de mediciones hechas por transductores de fuerza montados en la dirección normal al plano de corte.

Todos los métodos de determinación de la viscosidad de un líquido se basan en un solo concepto: “La fuerza motriz es igual a la constante material (viscosidad) multiplicada por algún factor que exprese la geometría instrumental (que se calcula o determina, por medio del calibrado contra una sustancia patrón) y otro que exprese el cambio, o velocidad de cambio, de la forma del material (la fuerza en la que se efectúa la medición). A continuación se presentan las bases de algunos tipos de reometría: la capilar, la de rotación y la de platos y conos.

### 1.3.2. Reómetros Capilares

Además de proporcionar un modelo para flujos de fluido no newtonianos a través de un capilar dado, el conocimiento de la fuerza de flujo a través de un tubo puede usarse para determinar la viscosidad aparente de un polímero fundido como una función de  $\dot{\gamma}$ . Este método es llamado reometría capilar y puede ser usado sobre un rango para  $\dot{\gamma}$  de 1 a  $10^5 \text{ s}^{-1}$ , el cual incluye algunas operaciones de procesamiento de polímeros. Como puede mostrarse por un simple balance de fuerzas en un elemento del fluido en el capilar, el esfuerzo de corte es dado como:

$$\tau = \frac{r\Delta p}{2L} \quad (1.8)$$

dependiendo éste, sólo de la caída de presión a través del capilar por unidad de longitud ( $\Delta p/L$ ) y la distancia radial de la línea central ( $r$ ). Esto es totalmente independiente de que el fluido sea o no newtoniano. El procedimiento experimental requiere la medición de  $Q$  (velocidad de flujo volumétrico) como una función de  $\Delta p$  a través de un capilar de dimensiones conocidas. El capilar está unido a un reservorio que contiene la muestra del polímero como se muestra en la figura 1.11.

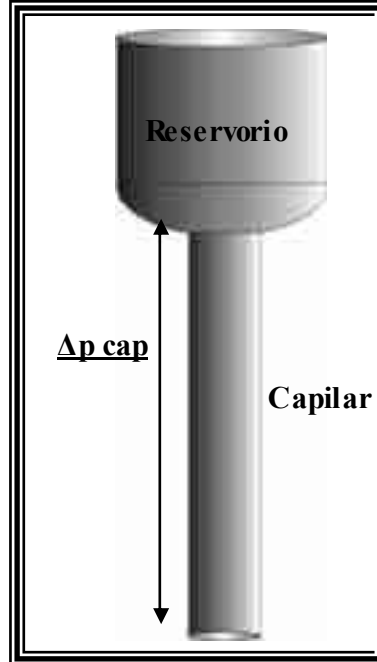
La presurización del reservorio fuerza al fluido a través del capilar. Del valor de  $\Delta p$ , el esfuerzo de corte de la pared del tubo  $\tau_w$  (el máximo esfuerzo en el flujo capilar) se calcula por:

$$\tau_w = \frac{R\Delta p}{2L} \quad (1.9)$$

Un segundo parámetro empleado en el análisis de los datos de la reometría capilar es la *velocidad de corte aparente*  $\Phi$ , el cual es calculado de las mediciones experimentales de la velocidad de flujo volumétrico  $Q$ , como

$$\phi = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (1.10)$$

en el caso para  $\tau_w$ ,  $\Phi$  es independiente de la relación constitutiva del fluido; sin embargo, la forma exacta de las relaciones entre  $\Phi$  y  $\dot{\gamma}_w$  depende del modelo de flujo. Por ejemplo,  $\dot{\gamma}_w \equiv \Phi$  para un fluido newtoniano.



**Figura 1.11. Reómetro capilar**

La viscosidad aparente de cualquier flujo no newtoniano es entonces calculada de los valores de la expresión del modelo independiente para  $\tau_w$  (ecuación 1.9). Un problema que se tiene en el uso de reómetros capilares es que las ecuaciones presentadas anteriormente, se obtuvieron asumiendo que las

condiciones normales del flujo en el capilar eran isotérmicas, incompresible, con flujo laminar, totalmente desarrolladas y constantes. La más difícil suposición a realizar (y una de las más fáciles de acomodar) es que el flujo está totalmente desarrollado en toda la longitud del capilar. Como se muestra en la figura 1.12, una significativa caída de presión puede ocurrir en la región de entrada del capilar debido a la necesidad extra de esfuerzo para soportar la componente no axial del perfil de velocidad que resulta del flujo del fluido del gran diámetro del reservorio al entrar en el estrecho capilar. Por esta razón, la caída de presión no es lineal en toda la longitud del capilar. Los efectos de entrada pueden usualmente ser ignorados si el capilar es suficientemente largo (por decir que tenga una relación de  $L/D$  mayor de 200); sin embargo, los capilares empleados en pruebas sugieren que los efectos de entrada pueden ser manejados asumiendo que la longitud *efectiva* del capilar es mayor que la longitud actual. De cualquier modo, el esfuerzo de corte de la pared puede ser corregida por

$$\tau_w^c = \frac{R\Delta p}{2(L + \epsilon R)} \quad (1.11)$$

donde  $\epsilon$  es un parámetro empírico obtenido por extrapolación de la gráfica de  $\Delta p$  contra el radio capilar,  $R/L$ , a cero caída de presión y a una  $\dot{\gamma}$  constante, para capilares de diferentes longitudes como se muestra en la figura 1.13.

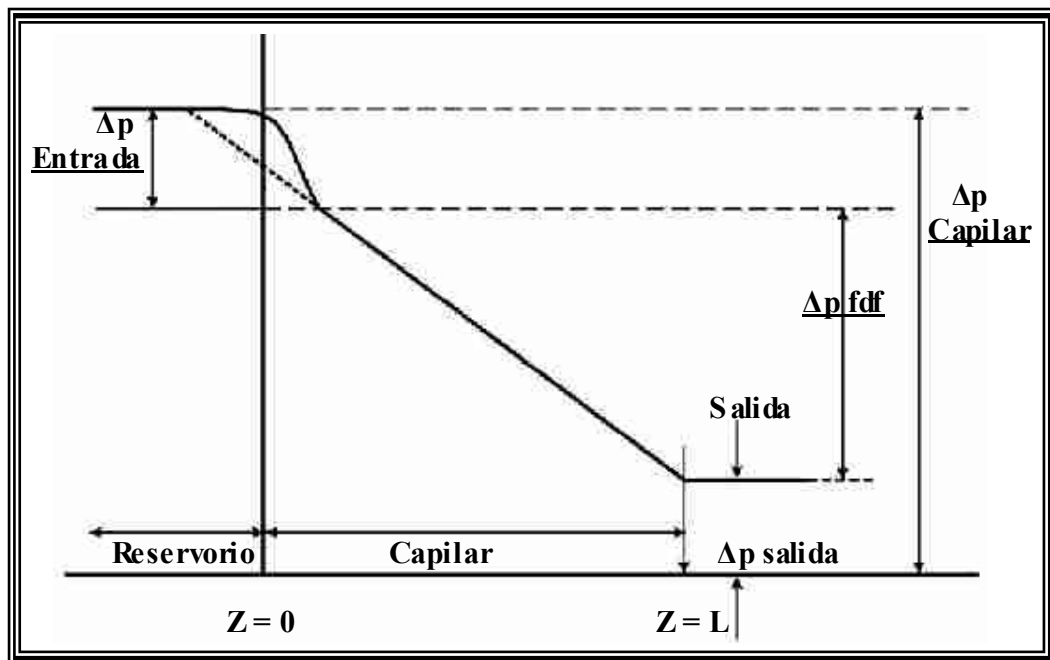


Figura 1.12. Perfil de caídas de presión en un reómetro capilar

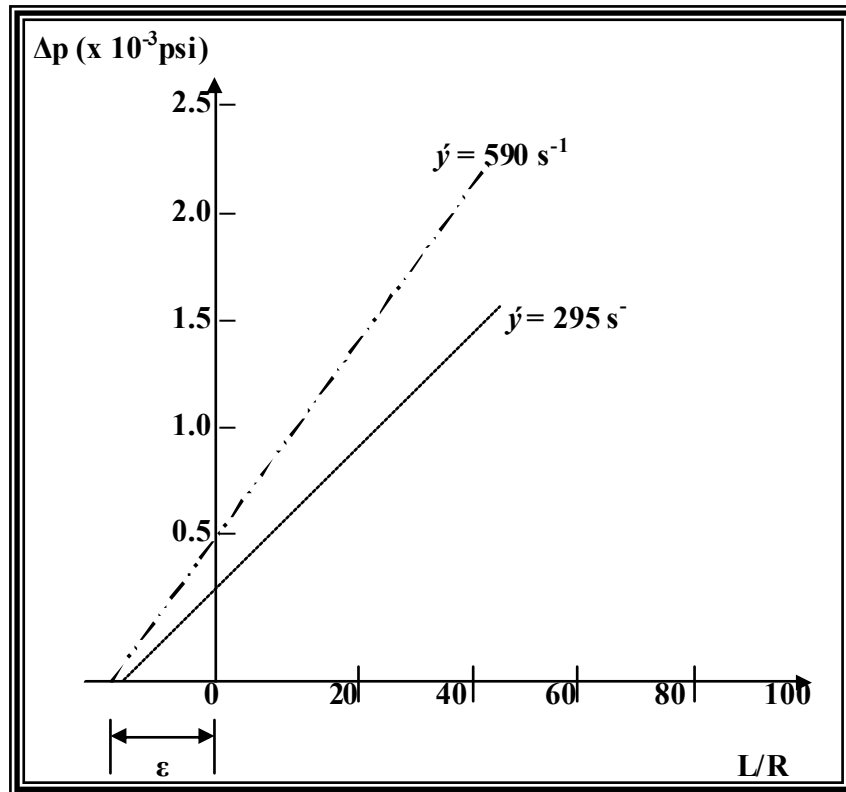


Figura 1.13. Gráfico de caída de presión a lo largo del capilar vs. Relación longitud radio ( $L/R$ )

### 1.3.3. Reómetros Rotatorios

Un ejemplo de un simple flujo cizallado es el flujo circular en el que un cilindro de radio  $R_i$  es dirigido a una velocidad angular constante  $\Omega$  (con unidades usuales de radianes  $\text{s}^{-1}$ ) dentro de un cilindro concéntrico exterior de radio  $R_o$ , como se ilustra en la figura 1.14.

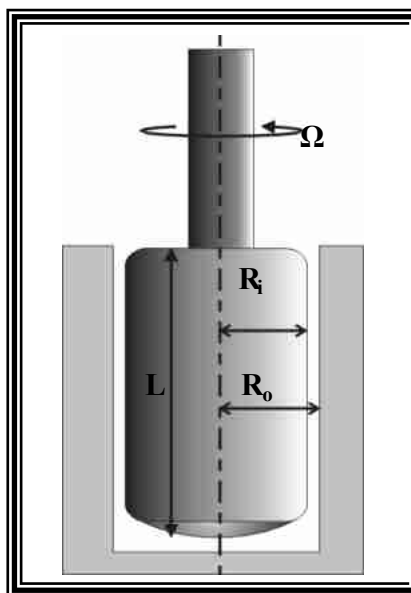


Figura 1.14. Reómetro rotatorio

La solución a este problema de flujo es simplificada empleando coordenadas cilíndricas y suponiendo que al cilindro tiene una longitud infinita para que los efectos de los bordes puedan ser ignorados.\* Empleando la suposición de no-deslizamiento del fluido en la superficie de los dos cilindros, las condiciones límite son

$$u_{\theta}(r = R_i) = R_i \Omega \quad (1.12)$$

$$y \quad u_{\theta}(r = R_o) = 0 \quad (1.13)$$

El perfil de velocidad depende de las propiedades reológicas del fluido. La solución general para la componente  $\theta$  del vector de velocidad para los fluidos pseudoplásticos es:

$$\frac{u_{\theta}}{R_i \Omega} = \left( \frac{r}{R_i} \right)^{1 - (R_o/r)^{2/n}} \frac{1 - (R_o/r)^{2/n}}{1 - K^{-2/n}} \quad (1.14)$$

donde  $K = R_i / R_o$  es el aspecto radial. De nuevo, esto es un ejemplo de flujo viscométrico, donde el componente remanente del vector de velocidad ( $u_r$  y  $u_z$ ) es cero. Para un flujo newtoniano ( $n=1$ ) tales como el agua o el aceite mineral, la ecuación 1.14 se reduce a

$$u_{\theta} = \frac{\Omega R_i^2}{R_i^2 - R_o^2} \left( r - \frac{R_o^2}{r} \right) \quad (1.15)$$

Las ecuaciones para la velocidad de corte y el esfuerzo de corte son

$$\tau = \frac{M}{2\pi r^2 L} \quad (1.16)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{2\Omega R_i^2 R_o^2}{r^2 (R_i^2 - R_o^2)} \quad (1.17)$$

donde  $M$  es la medida del torque y  $L$  es la longitud (sumergida) del cilindro interno.

---

\* Pueden hacerse correcciones para los efectos del borde tomando datos de cilindros de diferentes longitudes de una manera similar a la corrección para los datos capilares



### 1.3.4. Reómetro de Platos Cónicos y Paralelos

Otro importante método de medición de propiedades reológicas de polímeros es el reómetro de platos cónicos y paralelos. El cual se ilustra en la figura 1.15. Cualquier dato de viscosidad dinámica o cizalla constante, puede ser obtenido por este método.

El ángulo del cono  $\beta$  es típicamente muy pequeño (de 1 a 3 radianes). A estos pequeños ángulos, la velocidad de corte se obtiene por

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\beta} \quad (1.18)$$

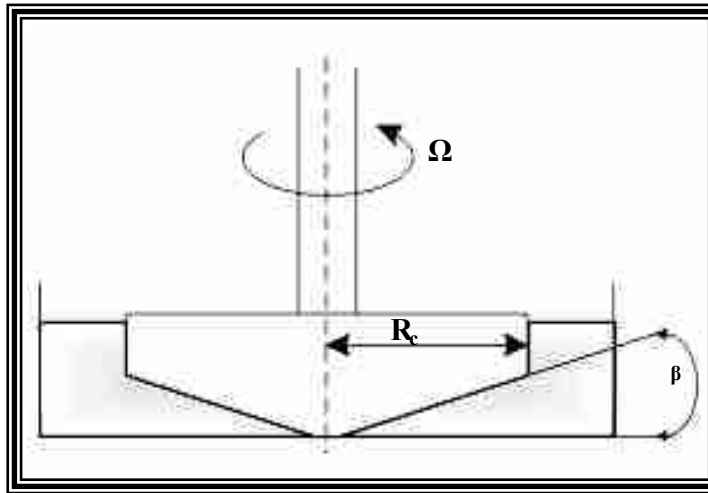


Figura 1.15. Reómetro cónico

donde  $\Omega$  es la velocidad angular del cono. La viscosidad dinámica se puede obtener aplicando un corte oscilatorio en el cono. El esfuerzo de corte se determina por

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R_c^3} \quad (1.19)$$

donde  $M$  es la medida del torque en el cono que tiene el radio  $R_c$ . la viscosidad aparente se obtiene entonces de la medición del cizallamiento constante como

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1.20)$$

# CAPITULO 2

## POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

2.1 GENERALIDADES

2.2 ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS

2.3 TECNICAS DE POLIMERIZACIÓN

2.4 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

2.5 TECNICAS DE PRODUCCIÓN

2.6 EL MONOMERO

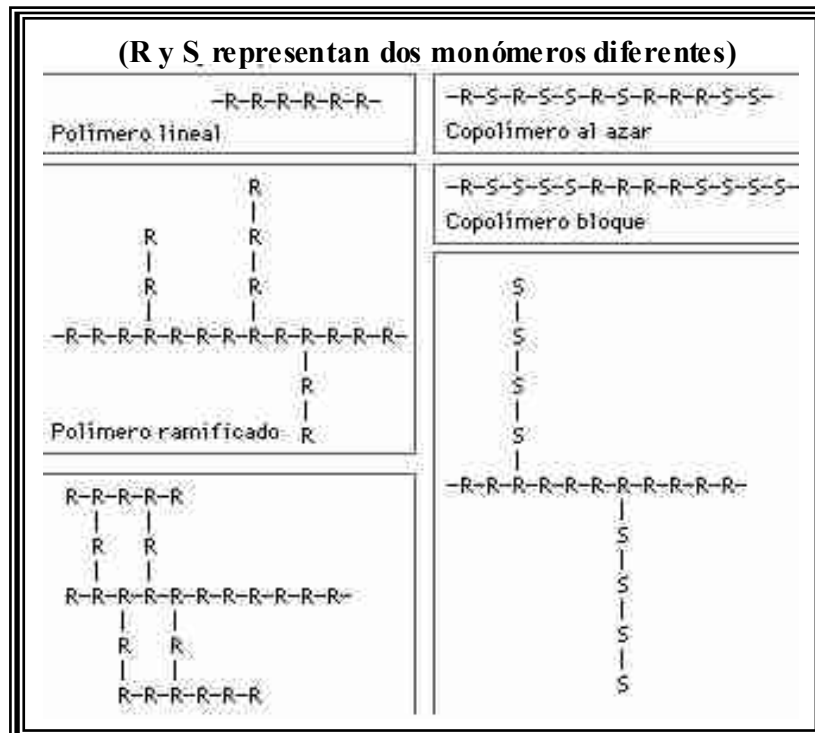


## 2. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

### 2.1. GENERALIDADES

Algunos científicos prefieren usar el término macromolécula o molécula grande, en lugar de polímero. Otros más sostienen que los polímeros naturales o biopolímeros y los polímeros sintéticos deberían estudiarse en cursos distintos. Sin embargo, los mismos principios son de aplicación a todos los polímeros. Si se descartan los usos finales, las diferencias entre los polímeros, incluyendo los plásticos, las fibras y los elastómeros o cauchos, vienen determinadas principalmente por las fuerzas intermoleculares e intramoleculares y por los grupos funcionales presentes.

Los Polímeros son sustancias que consisten de grandes moléculas formadas por muchas unidades pequeñas que se repiten, llamadas monómeros. El número de unidades que se repiten en una molécula grande se llama grado de polimerización. Los materiales con un grado elevado de polimerización se denominan altos polímeros. Los homopolímeros son polímeros con un solo tipo de unidad que se repite. En los copolímeros se repiten varias unidades distintas.



**Figura 2.1. Estructura de los polímeros**

La mayoría de las sustancias orgánicas presentes en la materia viva, como las proteínas, la madera, la quitina, el caucho y las resinas, son polímeros; también lo son muchos materiales sintéticos como los plásticos, las fibras (Nailon; Rayón), los adhesivos y la porcelana.

## 2.2. ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS

Los polímeros pueden subdividirse en tres o cuatro grupos estructurales. Las moléculas de los polímeros lineales consisten en largas cadenas de monómeros unidos por enlaces como las cuentas de un collar. Ejemplos típicos son el polietileno, el alcohol polivinílico y el policloruro de vinilo (PVC). El polietileno de alta densidad como el decano o la parafina, son moléculas de cadena lineal que están constituidas por átomos de carbono concatenados y unidos mediante enlaces covalentes. Aunque se emplea el término de cadena lineal sabemos que debido a los ángulos de enlace característicos, las cadenas en realidad tienen forma de zigzag.

Los polímeros ramificados tienen cadenas secundarias que están unidas a la cadena principal. La ramificación puede ser producida por impurezas o por la presencia de monómeros que tienen varios grupos reactivos. Los polímeros compuestos por monómeros con grupos secundarios que forman parte del monómero, como el poliestireno o el polipropileno, no se consideran polímeros ramificados.

Para fines prácticos se puede decir que la linealidad proporciona a los polímeros resistencia, mientras que la ramificación suministra tenacidad.

En los polímeros entrecruzados dos o más cadenas están unidas por cadenas secundarias. Con un grado pequeño de entrecruzamiento se obtiene una red poco compacta esencialmente bidimensional. Los grados elevados de entrecruzamiento dan lugar a una estructura compacta tridimensional. El entrecruzamiento es producido normalmente por reacciones químicas. Un ejemplo de estructura entrecruzada bidimensional es el caucho vulcanizado, en el cual los eslabones están formados por átomos de azufre. Los duroplásticos son polímeros entrecruzados con una estructura tan rígida que al calentarse se descomponen o arden en lugar de fundirse.

La densidad de enlaces cruzados puede variar desde la baja densidad de enlaces cruzados del caucho vulcanizado, hasta la alta densidad de enlaces cruzados que se observa en la ebonita.

Tanto los polímeros lineales como los ramificados son termoplásticos. Es decir que son moléculas bidimensionales que pueden ablandarse con el calor y volver a su estado inicial al enfriarse. Sin embargo, los polímeros con enlaces cruzados tridimensionales o de red son polímeros termoestables o que no pueden moldearse por calentamiento.

## 2.3. TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN

Cuando se inicia la producción de un polímero, se tiene que considerar qué sistema y qué reactor es el más apropiado para la polimerización. Esta elección está determinada por ciertos factores, los cuales son específicos para cada sistema de polimerización.

Al inicio, los materiales deben estar libres de impurezas, las cuales pueden causar inhibición desenfrenada, parar, terminar o aumentar las ramificaciones o transferencia de cadena. Es más, las altas temperaturas y los largos tiempos de residencia en el reactor deben ser evitados en orden de suprimir la degradación térmica y la formación de productos laterales insolubles respectivamente.

Un problema central es el fuerte incremento en la viscosidad del medio como consecuencia del aumento de la masa promedio molar de la sustancia en un factor que va de 100 a 10,000 durante la polimerización. Por consiguiente, la transferencia de masa es importante por la difusión de los reactantes o la remoción de los productos volátiles laterales y la transferencia de calor de reacción, ya que estos factores, son considerablemente retardantes y pueden llegar a ser decisivos cuando se hace la elección del sistema de polimerización.

Existen cuatro técnicas industriales empleadas en la polimerización de un monómero: la polimerización en masa, en solución, en suspensión y en emulsión.

La polimerización en emulsión y suspensión son sistemas heterogéneos y la polimerización en masa y solución son homogéneos. Cada una de estas técnicas tiene condiciones específicas y dan origen a polímeros con características diferentes. A continuación se explicaran brevemente las tres primeras técnicas dejando a la polimerización en emulsión para una explicación más profunda en la sección siguiente.

### 2.3.1. Polimerización en masa

La polimerización en masa es una técnica simple, homogénea, donde solo el monómero y el activador están presentes en el sistema. Ya sea que, la polimerización sea iniciada térmicamente o por radiación, solo habrá monómero en el medio de reacción. Por consiguiente, esta técnica es económica, además de producir polímeros con un alto grado de pureza.

Esta polimerización es altamente exotérmica, ocurriendo dificultades en el control de la temperatura y de la agitación del medio reaccionante, que rápidamente se vuelve viscoso desde el inicio de la polimerización. La agitación durante la polimerización debe ser vigorosa para que haya la dispersión del calor de formación del polímero, evitándose puntos sobrecalentados, que dan un color amarillento al producto. Este inconveniente puede ser evitado usándose inicialmente un pre-polímero (mezcla de polímero y monómero), que es producido a una temperatura más baja, con una baja conversión y

condiciones moderadas, tiempo antes de inyectarlo en el molde, se calienta el pre-polímero completándose la polimerización.

La polimerización en masa es muy usada en la fabricación de lentes plásticas amorfas, debido a las excelentes cualidades ópticas conseguidas en las piezas moldeadas, sin presión, como en el caso del poli metacrilato de metilo.

### **2.3.2. Polimerización en solución**

En la polimerización en solución, además del monómero y del activador, se emplea un disolvente, que debe disolver a ambos, formando un sistema homogéneo. El disolvente ideal debe ser barato, de bajo punto de ebullición y de fácil separación posterior del polímero. Al final de esta polimerización, el polímero formado puede ser soluble o no en el disolvente usado. En el caso de que el polímero sea insoluble, se obtiene un lodo, de fácil separación del medio reaccionante por filtración. Si el polímero fuese soluble, se utiliza un no-disolvente para precipitarlo en forma de fibras o polvo.

La polimerización en solución tiene como ventaja la temperatura homogénea debido a la fácil agitación del sistema, que evita el problema del sobrecalentamiento, entretanto, el costo del disolvente y el retraso de la reacción son los inconvenientes de esta técnica. La polimerización en solución se utiliza principalmente cuando se desea aplicar la propia solución polimérica, y se emplea bastante en la policondensación.

### **2.3.3. Polimerización en Suspensión**

La polimerización en suspensión, también conocida como polimerización en perlas, por la forma como los polímeros son obtenidos, es una polimerización heterogénea donde el monómero y el activador son insolubles en el medio dispersante, en general el agua. La polimerización ocurre dentro de las partículas en suspensión, las cuales tienen un tamaño promedio entre 2 a 10  $\mu\text{m}$ , y donde se encuentran el monómero y el activador. La agitación del sistema es un factor muy importante en esta técnica, pues según la velocidad de agitación empleada, varía el tamaño de las partículas. Además del monómero el activador y el solvente, también se adicionan agentes tenso activos, sustancias químicas que auxilian en la suspensión del polímero formado, evitando la adhesión entre las partículas y, como consecuencia, la precipitación del polímero sin la formación de las perlas. La precipitación del polímero también puede ser evitada por la adición al medio reaccionante de un polímero hidrosoluble, de elevado peso molecular, que aumente la viscosidad del medio. No obstante, la incorporación de estos aditivos al sistema dificulta la purificación del polímero resultante.

Además de estas técnicas de polimerización, algunos polímeros se pueden producir por la técnica de polimerización interfacial. En esta, la polimerización ocurre en la interfase entre dos solventes

inmiscibles, en que cada uno de los monómeros está en una de las fases. El polímero se forma en esta interfase, luego se remueve a fin de permitir la continuidad de la polimerización. Este método es limitado a un pequeño número de polimerizaciones en etapas, debido a las condiciones de reacción necesarias.

**Tabla 1 Comparación de las técnicas de polimerización**

TIPO	COMPONENTE	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Masa	Sólo el monómero y el activador Están presentes en el sistema.	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Alto grado de pureza, sólo está presente el monómero, no hay adiciones extras,</li> <li>– Requiere equipos sencillos</li> </ul> Altos pesos moleculares.	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Control de temperatura difícil, puntos calientes</li> <li>– Amplia distribución del peso molecular</li> <li>– Alta viscosidad, Presencia de monómero residual sin reaccionar</li> </ul>
Solución	Además del monómero y del activador, se emplea un disolvente, que debe disolverlos, formando un sistema homogéneo.	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Control de temperatura fácil</li> <li>– La disolución polimérica formada puede ser utilizada directamente</li> <li>– Control del peso molecular</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– El disolvente causa reducción en el peso molecular y en la velocidad de reacción.</li> <li>– Transferencia de cadena al solvente</li> <li>– Dificultades en la extracción del disolvente</li> </ul>
Suspensión	Además del monómero el activador y el solvente, también se adicionan agentes tensoactivos, sustancias químicas que auxilian en la suspensión del polímero formado.	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Control de temperatura fácil</li> <li>– Obtención del polímero en forma de perlas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Contaminación del polímero con agentes estabilizadores y agua</li> <li>– Requiere agitación continua</li> </ul>



## 2.4. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

La polimerización en emulsión fue por primera vez empleada durante la segunda guerra mundial para la producción de hule sintético a partir del 1,3-butadieno y estireno. Éste es en el presente, el proceso primordial para la polimerización comercial del acetato de vinilo, cloropreno, copolimerización de varios acrilatos y copolimerizaciones de butadieno con estireno y acrilonitrilo. Es también usada para metacrilatos, cloruro de vinilo, acrilamidas y algunos etilenos fluorinados.

El proceso de polimerización en emulsión presenta varias ventajas. El estado físico del sistema en emulsión (coloidal) hace el proceso de fácil control. Los problemas térmicos y de viscosidad son mucho menos significativos que la polimerización en masa. El producto de la polimerización en emulsión referido el común de las veces como látex, puede en cualquier instancia ser usado directamente sin necesidad de otros procesos.

Desde un punto de vista general, los componentes principales para el sistema de polimerización en emulsión son: monómero(s), medio dispersante, agente surfactante y un activador generador de radicales.

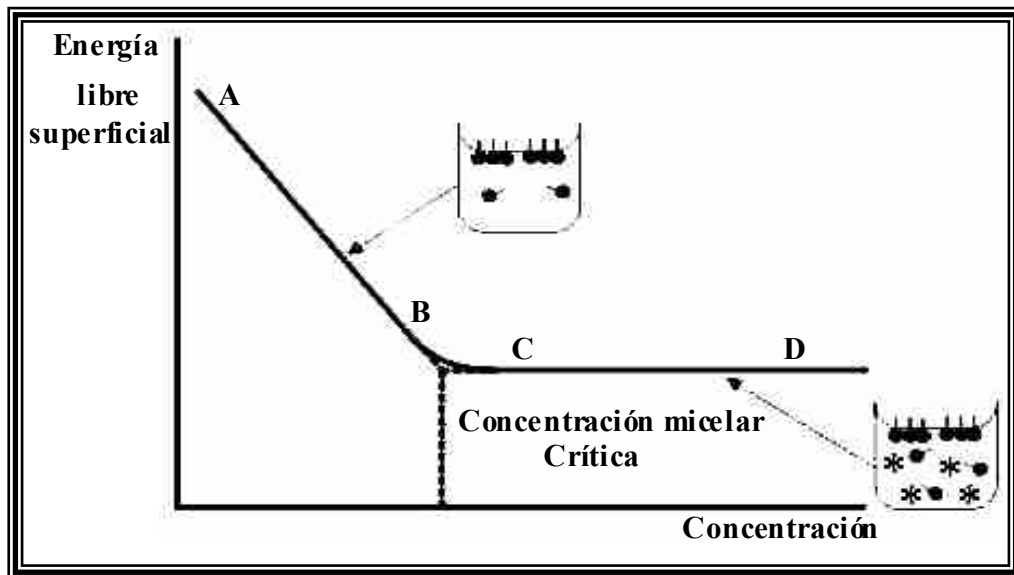
El medio dispersante casi siempre es el agua, su calidad es de gran importancia, ya que la presencia de iones extraños en concentraciones elevadas pueden interferir con el proceso de iniciación o con la acción del surfactante, por esto, generalmente se emplea agua desionizada.

El agente surfactante es un tensoactivo cuya acción principal es la formación de micelas, dentro de las cuales se efectúa la polimerización. La energía libre superficial del sistema disminuye a medida que se incrementa la concentración de surfactante como puede verse en la figura 2.2.

Para explicar la acción del surfactante, consideremos un sistema con sólo agua y surfactante, éste por ser una sustancia superficialmente activa, posee dos regiones; una región polar que tiene afinidad por el medio acuoso y otra región no polar que no comparte dicha afinidad. Los términos “*hidrofílico*” e “*hidrofóbico*” son empleados para distinguir dichas regiones respectivamente.

Muchas de las propiedades de estas moléculas provienen de la tendencia de la porción hidrofóbica a ser expulsada de la fase acuosa, mientras que al mismo tiempo la porción polar es retenida por la fase acuosa, reduciendo con esto la energía libre y favoreciendo el que las moléculas se adsorban en las interfaces agua / aire o agua / monómero.

En la figura 2.2, la porción descendente (A-B) de la curva de energía libre superficial contra la concentración de surfactante, se interpreta como la sustitución gradual de la interface aire / agua por una interface aceite / agua, siendo ésta última de menor energía libre superficial.



**Figura 2.2 Variación de la energía libre superficial en función de la concentración de surfactante**

Cuando se ha adicionado suficiente surfactante para saturar la superficie, cesa la disminución de la energía libre, porción (C-D) de la curva.

Para que el sistema se estabilice a sí mismo después de la saturación de la interface agua / aire, debe operar un nuevo mecanismo para la porción hidrofóbica de las moléculas y éstas puedan removerse de sus alrededores acuosos. En la formación de micelas muchas moléculas individuales de surfactante se arreglan de tal manera que las partes hidrofóbicas quedan en el interior de la micela y las partes hidrofílicas están en la parte exterior.

Las micelas tienen además la habilidad de impregnarse con pequeñas cantidades de sustancias no polares que se absorben en su interior. Este fenómeno se conoce como solubilización, el monómero insoluble en agua pasa al interior hidrofóbico de las micelas, este proceso es esencial en la polimerización en emulsión, ya que el monómero solubilizado en el interior de las micelas constituye el principal sitio de la polimerización.

Los activadores empleados en este proceso casi siempre son solubles en agua (como el persulfato de potasio o amonio), aunque pueden emplearse también activadores parcialmente solubles como son los azocompuestos. Por activación, se considera la totalidad de procesos que permiten que un centro propagante esté presente en el lugar de la polimerización. Estos procesos incluyen varias etapas individuales, entre las cuales se encuentran:

- ☐ Formación de radicales por descomposición del activador.
- ☐ Reacción con el agua para la formación de otros radicales.
- ☐ Reacción con moléculas de monómero disueltas en la fase acuosa.
- ☐ Transferencia de radicales o centros propagantes oligoméricos de la fase acuosa hacia el sitio de la polimerización.
- ☐ Iniciación de centros propagantes dentro del sitio de la polimerización.

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

Además de la diferencia física entre la emulsión y otro proceso de polimerización, hay una muy significativa diferencia cinética. Para los demás procesos hay una relación inversa entre la velocidad de polimerización y el peso molecular del polímero. Esto limita drásticamente la posibilidad de formar grandes cadenas, lo que repercute en el peso molecular del polímero.

Los grandes decrementos en el peso molecular del polímero, pueden hacerse sin alterar la velocidad de polimerización usando agentes de transferencia de cadena. Del mismo modo, grandes incrementos en el peso molecular del polímero pueden hacerse solamente disminuyendo la velocidad de reacción, restringiendo la concentración del activador o disminuyendo la temperatura de reacción.

La polimerización en emulsión es el único proceso que se permite el lujo de mediar por medio de la disminución de la velocidad de polimerización un incremento del peso molecular. A causa de su diferente mecanismo de reacción, la polimerización en emulsión tiene la ventaja de ser capaz de lograr simultáneamente altos pesos moleculares y altas velocidades de reacción.

## **2.4.1. Mecanismo de reacción**

### **2.4.1.1. Teoría de Harkins.**

La primera hipótesis acerca de la cinética y mecanismo de la polimerización en emulsión apareció a principios de la década de los 40 del siglo pasado. Los fundamentos principales de la teoría general de la formación y curso de la polimerización en emulsión fue presentada por Harkins.<sup>1,2,3</sup> Sus ideas fueron el punto de inicio para los modelos subsiguientes que describen este proceso tan complejo.

Harkins asumió que el proceso de polimerización comenzaba con la descomposición del activador soluble en agua en radicales primarios los cuales eran absorbidos por micelas de monómero hinchado de surfactante. El modelo micelar se muestra en la figura 2.3.

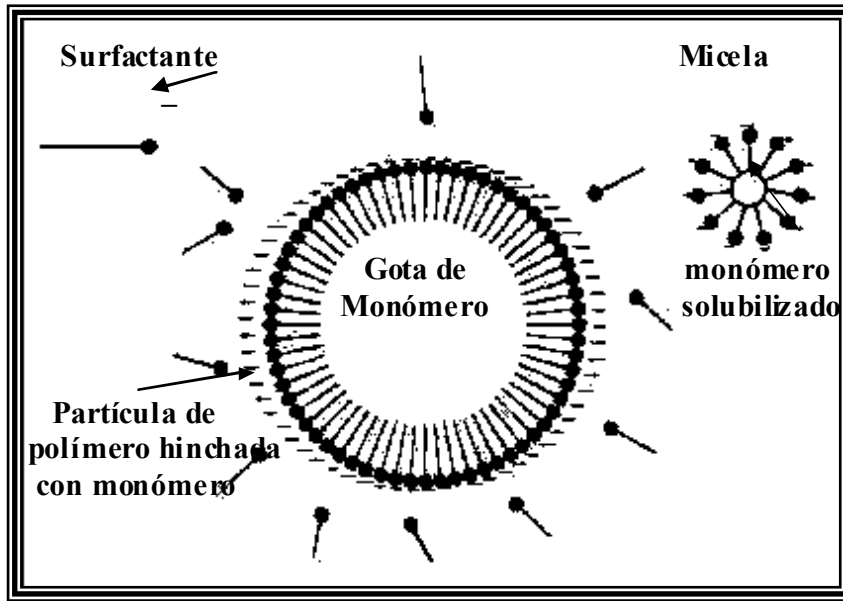
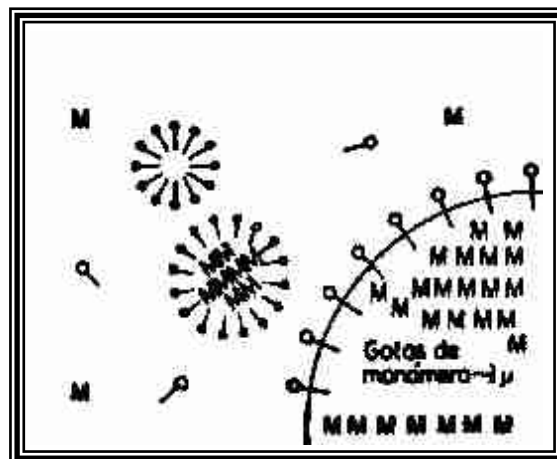


Figura 2.3 Modelo micelar en la teoría de Harkins

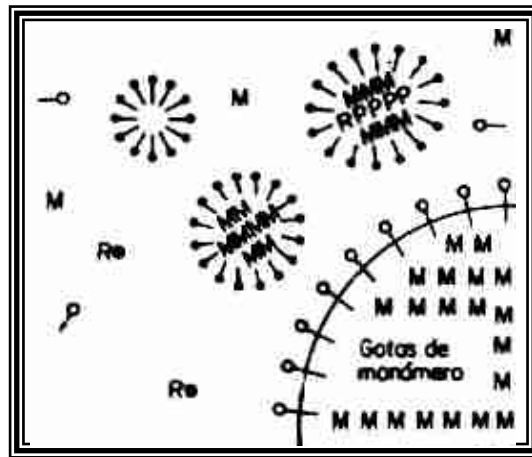
Las siguientes figuras muestra las diferentes etapas del sistema de reacción desde antes de la iniciación hasta la conversión completa.

En el cuadro (a), se observa el sistema antes de que la iniciación ocurra. El surfactante se encuentra principalmente como micelas, una pequeña cantidad está adsorbida sobre las gotas de monómero y una muy pequeña cantidad está molecularmente disuelta. Algunas micelas contienen monómero solubilizado. Las gotas de monómero son mucho más grandes en comparación con las micelas y estas pueden tender a coalescer si el sistema no es agitado.



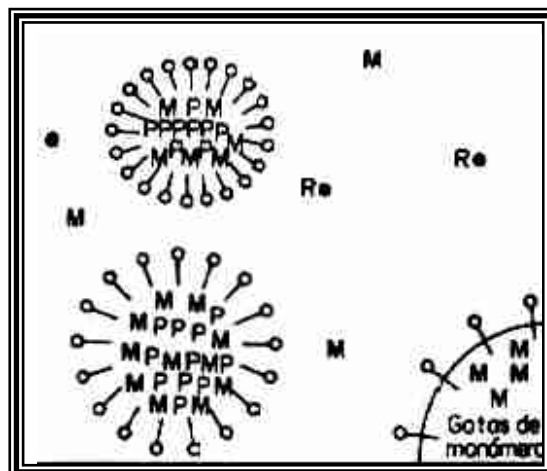
Etapa (a)

En la figura (b), se muestra el sistema en la etapa inicial de la reacción, los radicales libres son generados en la fase acuosa y difunden hacia las micelas, en consecuencia, algo de polímero está ahora presente dentro de algunas micelas. La propagación en si misma procede dentro de las micelas. Conforme la reacción procede, las micelas se convierten en partículas de polímero / monómero; su número es controlado por la concentración del surfactante en la micela y la formación de nuevas partículas terminales cuando estas son consumidas. El monómero está presente en el sistema como gotas de monómero de las cuales se difunde dentro de las partículas de polímero manteniendo un equilibrio dinámico hasta el momento en el que desaparece la gota de monómero. Las gotas sirven solo como un reservorio del monómero.



Etapa (b)

En la etapa (c), todas las micelas hinchadas con monómero han desaparecido y la cantidad de jabón adsorbido sobre las gotas de monómero ha disminuido.

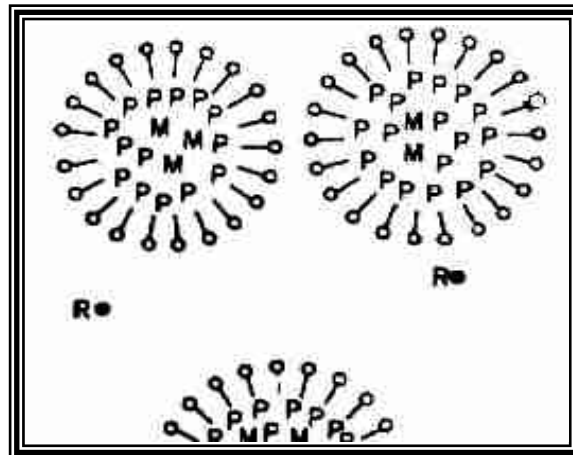


Etapa (c)

El papel del surfactante es el de estabilizar las partículas de polímero en el inicio de su formación y durante su crecimiento. Después de que este es consumido, no se forman otras partículas y su número se estabiliza a un valor constante. En paralelo, con el desarrollo de las partículas de polímero y con la difusión de las gotas del monómero dentro de las partículas, las moléculas de surfactante libre se difunden sobre la superficie de las partículas.

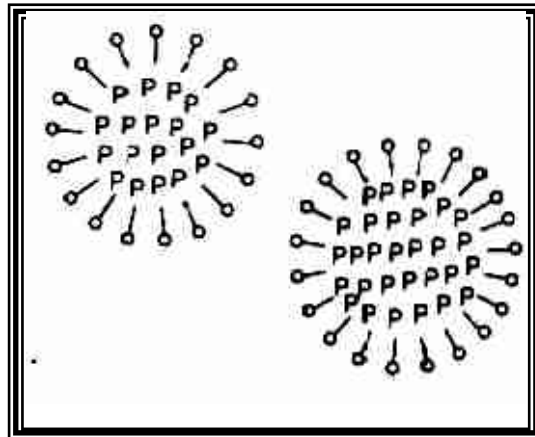
Las partículas de látex están creciendo en tamaño a expensas de las gotas de monómero, que han disminuido en tamaño y número. El número de sitios de reacción es constante y también por lo tanto, la velocidad de polimerización. El monómero está difundiéndose continuamente a través de la fase acuosa desde las gotas de monómero al sitio de polimerización.

En la etapa (d), las gotas de monómero han desaparecido y el sistema incluye una dispersión de partículas de polímero conteniendo algo de monómero sin reaccionar. La polimerización entonces procede solo en las partículas y el surfactante absorbido en su superficie se encuentra en un equilibrio dinámico con el surfactante disuelto en el agua. Con la consumición de las gotas de monómero, el equilibrio dinámico se rompe y los centros de polimerización son alimentados solo con el monómero presente en las partículas del polímero. La velocidad de polimerización gradualmente disminuye debido a la merma de monómero en el sitio de reacción.



**Etapa (d)**

El diagrama (e), representa la situación al final de la reacción, donde la polimerización se ha completado. El sistema comprende ahora una dispersión de pequeñas partículas de polímero estabilizadas con las moléculas de surfactante original. Los radicales libres se supone, han sido destruidos y el iniciador ha sido completamente agotado.



Etapa (e)

En resumen, los puntos esenciales en el modelo de Harkins son los siguientes:

- Una apreciable cantidad de surfactante se encuentra en forma de micelas.
- El centro principal de la polimerización son las micelas con monómero hinchado de surfactante y las partículas formadas de monómero hinchado de polímero.
- Las gotas de monómero actúan como un reservorio del monómero. Cantidades despreciables de polímero son formadas en las gotas de monómero emulsificado.
- El crecimiento de las partículas de polímero conduce a un incremento de su área superficial y ocurre por la terminación del monómero en la partícula. Las partículas de polímero entonces tienden a absorber monómero de la fase acuosa.
- Las moléculas del monómero se difunden de las gotas de monómero emulsificado a través de la fase acuosa dentro de las partículas del polímero.
- La adsorción continua del surfactante micelar en la superficie de las partículas de polímero creciente conduce a la desaparición de las micelas emulsificadas, usualmente a conversiones bajas.
- La continua absorción del monómero dentro de las partículas del polímero creciente conduce a la desaparición de las gotas de monómero, usualmente a conversiones medias.
- La velocidad de polimerización es proporcional a la concentración inicial del surfactante.
- El pequeño número de partículas formadas en la fase acuosa decrece incrementando la concentración del surfactante.

**2.4.1.2. Teoría de Smith & Ewart**

Las ideas de Harkins sobre el modelo micelar de la polimerización en emulsión fueron aplicadas en un modelo cinético, el cual fue experimentalmente verificado por Smith & Ewart.<sup>4,5</sup> Este modelo se basa en los siguientes postulados:

- El sistema de polimerización en emulsión consiste de cuatro fases: agua, gotas de monómero emulsificado, micelas con monómero hinchado de surfactante y partículas de monómero / polímero estabilizadas por el surfactante adsorbido.
- La descomposición del activador soluble en agua genera radicales primarios, los cuales penetran las micelas de monómero hinchado iniciando la polimerización, nucleando micelas y formando nuevas partículas de polímero. Partículas de monómero / polímero son formadas solo por la entrada de los radicales a las micelas emulsificadas.
- El área de las micelas bajo las condiciones clásicas de la polimerización en emulsión, es en promedio 3 veces más grande que el área superficial de las gotas de monómero emulsificado; la probabilidad de entrar de los radicales libres dentro de las gotas de monómero es por lo tanto muy pequeña y despreciable para consideraciones cinéticas. Solo la entrada efectiva de radicales dentro de las micelas es tomada en consideración (la contribución debida a la polimerización en las gotas de monómero es despreciable). Las gotas de aceite sirven solo como un reservorio del monómero.
- El número de partículas se incrementa mientras que los radicales libres son consumidos llegando a estabilizarse en un valor constante. Durante la polimerización, un equilibrio dinámico se mantiene entre el surfactante adsorbido en la superficie de las partículas de polímero y el surfactante libre en el monómero en agua, en las gotas de monómero y en las partículas de monómero / polímero.

La polimerización procede en tres etapas y el polímero es formado solo en las partículas de látex.

En la primera etapa, las partículas de látex son generadas de las micelas de monómero hinchado por el surfactante y por radicales que penetran las micelas de la fase acuosa. Después viene el agotamiento del surfactante micelar y la formación de nuevas partículas terminales. En esta etapa, las partículas de polímero crecen por medio de la difusión del monómero de las gotas de monómero. Después del agotamiento de las gotas de monómero, la velocidad de polimerización decrece abruptamente.

En la teoría de Smith & Ewart se sugieren tres posibilidades para el fenómeno de la propagación del radical en la partícula: el modelo cinético 1 asume que número promedio de radicales por partícula de



látex ( $n$ ) debe ser menor que 0.5; el modelo cinético 2 describe el caso de cuando el número es igual a 0.5, y el modelo 3 es válido cuando  $n > 0.5$ .\*

### 2.4.1.3. Teoría de Gardon

Gardon<sup>6,7,8,9,10,11</sup> modificó el modelo micelar y lo extendió para su aplicación a un gran número de monómeros, co-monómeros y condiciones de reacción, por medio de la introducción de nuevos parámetros y de especificaciones matemáticas de las ecuaciones ya existentes.

Gardon dividió el proceso de polimerización en emulsión en tres etapas. La etapa I cubre la descomposición del activador, el inicio de la propagación de la cadena del polímero en las micelas y la nucleación de las mismas y la terminación cuando un número constante de partículas se ha alcanzado. Estos eventos toman lugar entre el 10 y el 20 % de la conversión. En la etapa II denominada por Gardon como etapa estacionaria, cubre del 20 al 60 o 70% de la conversión. El número de partículas y la proporción de masa, monómero / polímero, en las partículas de polímero es constante en esta etapa. La etapa III no es estacionaria y cubre la conversión del 70 al 100 %.

En la etapa inicial de la polimerización (etapa I) los radicales primarios formados por la descomposición del activador soluble en agua entra a las micelas, iniciando el crecimiento de la cadena del polímero y la nucleación de las micelas. Conforme la reacción procede, el número de partículas de polímero se incrementa y la concentración del surfactante libre decrece. Al final de la etapa I el surfactante libre es consumido y el número de partículas comienza a estabilizarse. En la etapa II (si la coalescencia de las partículas no ha tomado lugar) el número de partículas es constante y solamente un incremento en el tamaño de la partícula se puede observar. En las etapas I y II el sistema de reacción consiste de tres fases: agua el cual es el medio de polimerización, surfactante, gotas de monómero y partículas de monómero / polímero.

En la etapa III la mezcla de reacción tiene sólo dos fases: la fase acuosa y las partículas de monómero / polímero. El número de partículas es constante justo como en la etapa II (si la coalescencia de las partículas no ha ocurrido).

Gardon baso sus cálculos en las siguientes suposiciones:

- ❑ La velocidad de descomposición del activador es muy baja en comparación con la velocidad de polimerización en las partículas de polímero. De aquí que la concentración del activador y la velocidad de formación de los radicales primarios no varié como en el proceso de polimerización.

---

\* Para los detalles matemáticos del modelo micelar de Smith & Ewart favor de consultar el apéndice 1.

- La absorción de los radicales por las micelas y partículas de polímero es un proceso irreversible y la velocidad de desorción de los radicales de las partículas de polímero es cero o despreciable.
- La concentración micelar crítica (CMC) emulsificada es muy pequeña en comparación con la concentración total del surfactante y de cualquier modo, no se toma en consideración en el aspecto cinético.
- Las gotas de monómero emulsificado actúan como reservorio del monómero y mantiene la fase acuosa saturada con monómero durante la polimerización.
- La proporción de masa monómero / polímero en las partículas de polímero y la concentración al equilibrio del monómero son constantes en el área del centro de la reacción y ambos no dependen de la conversión o del tamaño de las partículas (etapas I y II).
- La iniciación, la propagación y terminación proceden en las micelas y en las partículas del polímero por medio de un mecanismo vía radicales.

Gardon reporto que al inicio de la polimerización cerca de  $10^{17}$  micelas están normalmente presentes en un centímetro cúbico de agua, cuando la polimerización se completa, el mismo volumen contiene de  $10^{12}$  a  $10^{14}$  partículas de polímero en promedio. Si suponemos que solo una de cada 100 o 1000 micelas absorben un radical y se convierte en partícula de polímero, las otras micelas sirven como reserva de surfactante, y conforme procede la polimerización, su concentración decrece a cero (la nucleación micelar esta completa). El monómero se encuentra en el agua, en las micelas de diámetro entre 2 y 5 nm, en gotas de surfactante de diámetro de  $10^3$  a  $10^4$  nm ( $10^7$  a  $10^9$  gotas de monómero por  $\text{cm}^3$  de agua) y en las partículas de monómero / polímero con un diámetro de 50 a 300 nm. Las gotas de monómero emulsificado son quizás 100 veces más grandes en diámetro que las partículas de monómero / polímero y 1000 veces más grandes que el diámetro de las micelas. Se sabe que la velocidad de absorción de los radicales dentro de las partículas esféricas es proporcional a su área superficial y más radicales son por consiguiente, absorbidos por micelas y partículas de polímero.\*

---

\* Para conocer los parámetros matemáticos del modelo micelar de Gardon, favor de consultar el apéndice 2

**Tabla 2 Comparación de las teorías de la polimerización en emulsión:**

Etapa	Harkins	Smith & Ewart	Cardon
Activación	<p>En la etapa inicial de la reacción, los radicales libres son generados en la fase acuosa y difunden hacia las micelas, en consecuencia, algo de polímero está ahora presente dentro de algunas micelas.</p> <p>La propagación en si misma procede dentro de las micelas. Conforme la reacción procede, las micelas se convierten en partículas de polímero / monómero; su numero es controlado por la concentración del surfactante en la micela y la formación de nuevas partículas terminales cuando estas son consumidas.</p>	<p>El sistema de la polimerización en emulsión consiste de cuatro fases: agua, gotas de monómero emulsificado, micelas con monómero hinchado de surfactante y partículas de monómero / polímero estabilizadas por el surfactante adsorbido.</p> <p>La descomposición del activador soluble en agua genera radicales primarios, los cuales penetran las micelas de monómero hinchado iniciando la polimerización, nucleando micelas y formando nuevas partículas de polímero.</p>	<p>En la etapa inicial de la polimerización los radicales primarios formados por la descomposición del activador soluble en agua entra a las micelas, iniciando el crecimiento de la cadena del polímero y la nucleación de las micelas. Conforme la reacción procede, el número de partículas de polímero se incrementa y la concentración del surfactante libre decrece. Al final de la etapa I el surfactante libre es consumido y el número de partículas comienza a estabilizarse.</p> <p>Estos eventos toman lugar entre el 10 y el 20 % de la conversión.</p>
Reacción	<p>El crecimiento de las partículas de polímero conduce a un incremento de su área superficial, estas tienden a absorber monómero de la fase acuosa.</p> <p>La adsorción del surfactante micelar en la superficie de las partículas de polímero conduce a la desaparición de las micelas emulsificadas,</p> <p>La absorción del monómero dentro de las partículas del polímero conduce a la desaparición de las gotas de monómero</p>	<p>En esta etapa viene el agotamiento del surfactante micelar y la formación de nuevas partículas terminales. En esta etapa, las partículas de polímero crecen por medio de la difusión del monómero de las gotas de monómero. Un equilibrio dinámico se mantiene entre el surfactante adsorbido en la superficie de las partículas de polímero y el surfactante libre en el monómero en agua, en las gotas de monómero y en las partículas de monómero / polímero.</p>	<p>En la etapa II (si la coalescencia de las partículas no ha tomado lugar) el número de partículas es constante y solamente un incremento en el tamaño de la partícula se puede observar. El sistema de reacción consiste de tres fases: agua el cual es el medio de polimerización, surfactante, gotas de monómero y partículas de monómero / polímero. La etapa II cubre del 20 al 60 o 70% de la conversión.</p>
Agotamiento	<p>El sistema incluye una dispersión de partículas de polímero conteniendo algo de monómero sin reaccionar. La polimerización procede solo en las partículas de polímero, los centros de polimerización son alimentados solo con el monómero presente en las partículas del polímero. La velocidad de polimerización gradualmente disminuye debido a la merma de monómero en el sitio de reacción.</p>	<p>Después del agotamiento de las gotas de monómero, la velocidad de polimerización decrece abruptamente, llegando a la terminación de la reacción.</p>	<p>En la etapa III la mezcla de reacción tiene sólo dos fases: la fase acuosa y las partículas de monómero / polímero. El número de partículas es constante justo como en la etapa II (si la coalescencia de las partículas no ha ocurrido).</p>

## 2.5. TÉCNICAS DE PRODUCCIÓN

El proceso de polimerización en emulsión varía del laboratorio a la industria. Las técnicas de laboratorio son de particular interés, ya que pueden ser una guía en las operaciones de manufactura, pero sólo son una guía, el procedimiento de manufactura en la industria, debe ser modificado del que es usado en el laboratorio, por obvias razones.

Existen dos maneras de modificar el proceso. La primera es la formulación, se puede agregar o quitar un componente particular de la formulación o bien, pueden variarse las cantidades del mismo, estos ajustes son hechos por Químicos, los cuales eligen los tipos o cantidades de componentes. La segunda forma de ajuste está en los detalles del proceso, controlados por Ingenieros. Los Ingenieros de diseño pueden elevar o disminuir la temperatura o la velocidad de mezclado, o pueden modificar la geometría de los recipientes.

Desde el punto de vista de operación, existen tres clases de polimerización en emulsión. La base para considerarlas como diferentes radica principalmente en el estado físico del monómero, ya que la presión necesaria para completar la polimerización varía dependiendo de éste, lo que lleva a la modificación de los recipientes y equipos empleados, el funcionamiento y manejo de los materiales, así como de las condiciones de operación.

### 2.5.1. Producción en Laboratorio

#### 2.5.1.1. Polimerización

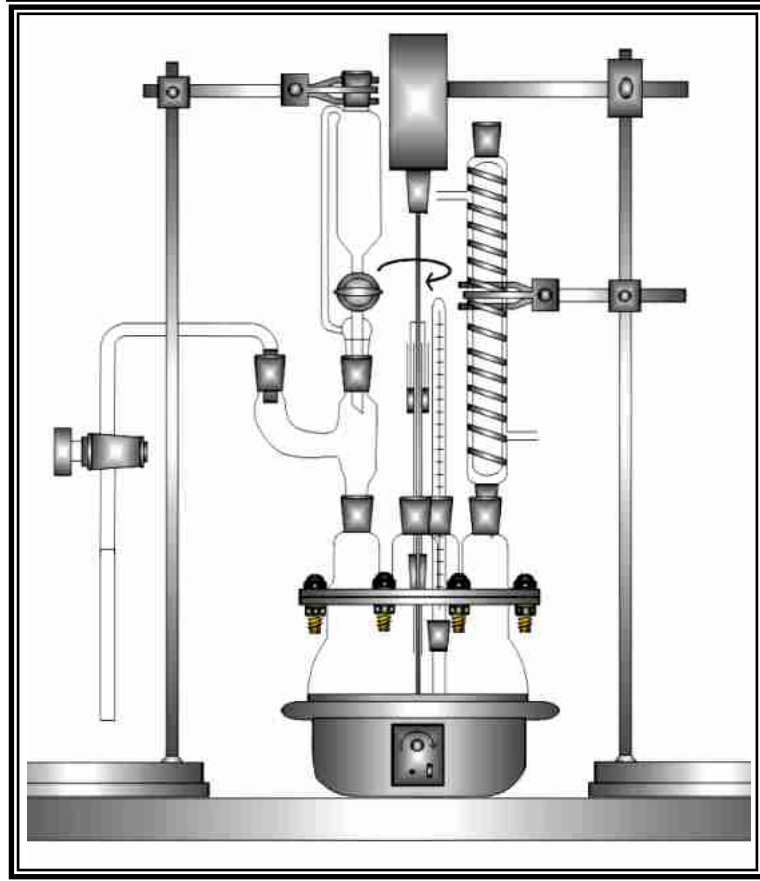
##### 2.5.1.1.1. Sistemas a presión atmosférica

Este es el sistema más común en la polimerización en emulsión. Para llevarlo a cabo se emplea un matraz de bola de tres boquillas biseladas como los empleados para síntesis en química orgánica.

Laboratorios especializados emplean los llamados “resin flask” que en esencia son matraces biselados divididos en dos partes; el matraz de bola y un aditamento superior que tiene boquillas biseladas (en las que se pone el equipo necesario para la operación), unidos por una brida. La figura 2.4 muestra el arreglo de un “resin flask”.

En la polimerización en emulsión, la agitación promueve la transferencia de calor y traslada los componentes a donde se necesitan. Pueden emplearse agitadores magnéticos (las barras ovaladas son recomendadas para los matraces de bola), los agitadores mecánicos de paletas son recomendados para viscosidades superiores de los 100 centipoises. El agitador mecánico es usualmente una hoja de teflón o barra de vidrio, (aunque pueden usarse hojas de vidrio o metal inoxidable) unidas o atadas al eje de un motor por un tubo de caucho con presillas para asegurar que no se desprenda.

Los agitadores con motores eléctricos son mejores que cualquier otro. Ya que con este tipo de motor se puede asegurar un torque adecuado para fluidos de alta viscosidad, además que se garantiza la reproducción en la velocidad de agitación en el proceso.



**Figura 2.4 Arreglo típico de un “Resin Flask”**

Otros aditamentos que se emplean en la polimerización son:

Termómetro	Condensador de reflujo.
Embudo de adición	Inyector de gas.
Sonda para muestras	Válvula reguladora de presión.

El termómetro debe ser inmerso en la superficie del líquido, algunos termómetros de vidrio tienen una línea que marca la sección hasta la que pueden ser inmersos, (se debe tener cuidado de dejar un espacio considerable entre el agitador y el termómetro para evitar choques), también pueden emplearse termopares que son más duros en caso de chocar con la paleta del agitador, pero su escala no es muy exacta.

El monómero o mezcla de monómeros, el activador y los aditivos para la estabilización coloidal son añadidos a través del embudo de adición. (No debe mezclarse el activador con el monómero en el embudo).

La sonda para muestras puede ser una aguja larga en una jeringa hipodérmica o el conducto de un recipiente conectado a una línea de vacío.

Usualmente se instala un inyector de burbujeo o barrido de gas para retirar el oxígeno del agua. Éste también puede ser retirado antes de comenzar el proceso mediante agua desionizada previamente hervida, ya que este es un método simple de deaireación. Un gas desoxigenado (nitrógeno o aire desoxigenado)\* puede ser barrido lentamente sobre la superficie de la mezcla para desplazar el oxígeno, o puede ser bombeado a través del agua para retirar el oxígeno si el agua no fue previamente hervida.

La parte inferior o dos terceras partes del matraz son comúnmente calentadas por un baño de agua, aunque un baño de aceite o una mantilla eléctrica con un buen reóstato pueden emplearse también. El agua del baño puede ser calentada por un calentador de inmersión, una línea de vapor o una parrilla, es deseable que existan controles de temperatura en estos elementos para seguridad personal y del proceso.

El monómero (usualmente acrílico, estireno o acetato de vinilo) es adicionado poniendo el agitador y condensador en funcionamiento. Cuando la mezcla alcance la temperatura deseada (algunos grados arriba que el baño de agua), el activador puede agregarse (en agua de ser posible). Se anota la hora de adición y se toma este tiempo como el comienzo nominal de la polimerización.

La temperatura del baño y del fluido de polimerización deben ser anotadas a intervalos regulares, así como la apariencia del lote, claridad, turbidez, color, intensidad de reflujo, coagulación, o cualquier cosa de interés o rara.

**Tabla 3 Formulación básica de un lote<sup>12</sup>**

Material	Para 1 lote	En masa (gr)
Agua desionizada (mL)	245	244.265
Lauril sulfato de sodio (gr)	0.2508	0.2508
Acetato de vinilo (ml)	50	46.23
Persulfato de sodio (g)	0.313	0.313
Total		291.0568

\* El aire desoxigenado puede hacerse de varias maneras, ya sea por una simple filtración en un aparato de Balston o por ignición de una mezcla de gas natural dentro de un volumen cerrado con aire, lo que genera monóxido de carbono y agua del oxígeno.

La técnica ideal para recolectar los datos es una tabla en la que se muestre el número de lote, experimento, componentes, fecha, temperatura, tomas de muestra, tiempo y comentarios. Las tomas de muestra pueden hacerse retirando el termómetro y observando el fluido pegado a él. Este procedimiento puede proporcionar unos 10 mg de material para la determinación de su viscosidad. Para cuando se requieran muestras grandes, una jeringa u otro instrumento puede emplearse. Si se observa la polimerización, el tiempo de inicio de la polimerización lo marca un aumento de temperatura que frecuentemente excede la temperatura del baño. El reflujo se volverá más vigoroso, pudiendo traer consigo el problema de la espumación y con ello, ocurrir la floculación. Esto es una indicación de que se necesitan modificaciones en el proceso, el color también puede dar una pista para saber si existen problemas; por ejemplo, la emulsión del monómero puede volverse a un tono azul justo antes de que el control de la reacción se pierda. Es decir, las grandes partículas de la emulsión de color opaco se convierten de repente en pequeñas partículas veloces emitiendo una gran cantidad de calor. Esto se relaciona con el tamaño de la partícula. Es probable que la emulsión esté espumando debido al fraccionamiento de las partículas y ni siquiera un baño de hielo puede ayudar en el control de la temperatura. En polimerizaciones de acetato de vinilo, 1mL de estireno puede añadirse para el control exotérmico. Después de que la reacción de polimerización está completa, se pueden agregar los estabilizadores o ajustar el pH. Se puede verter el látex (a través de un filtro) en una botella con la capacidad adecuada. Hay filtros para pintura disponibles (tela de queso montada en un marco) convenientes para la filtración de productos de viscosidad bajos, pero una mejor técnica emplea una malla de acero redonda (aproximadamente del número 100) formando un cono para encajar en la boquilla de la botella. Ésta puede usarse para la filtración de líquidos de viscosidad altos, y se lava fácilmente después de recuperar cualquier coágulo resultante que se desee secar o pesar<sup>1\*</sup>. Una botella de vidrio es preferible para almacenar el producto de la polimerización, la cual debe estar bien cerrada, para dar una buena estabilidad en el almacenamiento. ¡Recuerde el etiquetar bien el frasco! para guardar registro de las variaciones en la formulación. Nada es tan inútil como una muestra sin etiquetar. Esta sucesión de eventos, desde el calentamiento del baño de agua hasta la realización de la polimerización y recuperación del látex, normalmente se realizan en tres o cuatro horas.

#### **2.5.1.1.2. Sistema a presiones moderadas**

Los monómeros que son gases a temperatura ambiente, pueden ser condensados a temperaturas razonablemente bajas introduciéndolos en recipientes de contención y generando en ellos presiones moderadas.

---

\* Cualquier polímero adhiriendo pegajoso puede quemarse en un quemador de Meker en una campana de extracción.

Los monómeros más frecuentemente empleados en este método son el butadieno y el cloruro de vinilo.

Ambos condensan a la misma temperatura por arriba de los  $-17^{\circ}\text{C}$  y pueden ser líquidos bajo presión a temperatura ambiente.

Hace algunos años fue desarrollada una técnica simple de expansión para polimerizaciones que involucran estos monómeros, basada en la tecnología del embotellado del refresco de soda.

La botella de vidrio con capacidad de 250 ml, fue la más comúnmente empleada, aunque botellas para cítricos han sido usadas según lo registra la literatura. Todo lo que se requiere es un manejo cuidadoso de los monómeros gaseosos y algunos otros elementos no empleados en la sección anterior, junto con un gran baño de agua termorregulado (con capacidad de 90 L). Este baño es una cesta rotatoria con un soporte interno para asir y agitar las botellas de polimerización. Esta técnica y su equipo es también empleada para otros monómeros de bajo punto de ebullición tales como el isopreno o meta acrilato.

Las botellas deberán ser cuidadosamente lavadas y etiquetadas antes del experimento. Las botellas con cualquier imperfección por pequeña que sea deberán ser descartadas para su uso. Hay que invertir las botellas y permitir que sequen totalmente para ser llenadas.

Para monómeros líquidos (estireno, acrilatos, etc.) es más conveniente emplear una bureta con capacidad de 500 ml para su llenado en las botellas. En el caso de monómeros sólidos, éstos pueden adicionarse a través de un embudo. Una jeringa es el aparato más conveniente para adicionar pequeñas cantidades de líquidos. Después de que todos los componentes líquidos son agregados, las botellas son transferidas a la sección de embalaje, en este punto, se puede bombear nitrógeno para desairar las botellas (esto es particularmente necesario para copolímeros de acrilatos y esteres).

El embalaje no presenta mayor dificultad. Las tapas son corcholatas nuevas de botellas de refresco. A estas, se les hace un orificio de alrededor  $1/16$  de pulgada en el centro para la adición de componentes con una jeringa durante la polimerización o toma de muestras o la adición de más monómero gaseoso después del sellado. En el interior de las corcholatas, se coloca un empaque (usualmente de neopreno o goma de nitrilo, con una capa de teflón encima). Como medidas de precaución deben usarse careta protectora, lentes y delantal a la hora de embalar y llenar las botellas con el monómero gaseoso, el cual se adiciona por pesada en una campana de extracción después del sellado.

Una pequeña bomba de presión es llenada con el monómero con un exceso de 2 a 5 gr. La bomba es habilitada con una aguja para penetrar el empaque de la tapa de la botella y una válvula para el control de la transferencia del monómero.

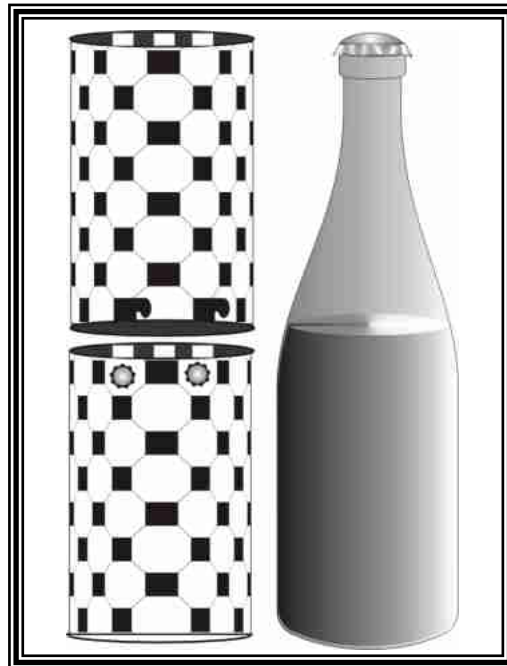
Con la técnica anterior el monómero es licuado por presión e inyectado en exceso dentro de la botella pre-pesada. La botella llena se pesa (en la campana de extracción) y el monómero en exceso es



expulsado hacia fuera por descompresión, esta maniobra barre simultáneamente cualquier aire que pueda encontrarse en la botella.

Bastará con dejar salir un gramo o dos de monómero de la botella, antes de lograr el peso deseado.

Las botellas de polimerización deben introducirse ahora en revestimientos de seguridad. Éstos son latas de acero limpias, perforadas para permitir al agua del baño mojar el vidrio de las botellas. Estas consisten de tres partes: una base que cubre del 50 al 70% de la botella con agarraderas que se extienden radialmente en el borde abierto superior; otra lata de diámetro adecuado para envolver la botella que cuente con hendeduras en "J" al borde de la apertura para sujetarse a las agarraderas de la base y cerrarse. Y por último, un muelle cónico grande que encaje en la base para aplicar una presión ascendente al introducir las agarraderas en las hendeduras en J. Los revestimientos son esenciales para prevenir lesiones en caso de explosión.



**Figura 2.5. Botellas para polimerización y sus revestimientos de seguridad.**

Las botellas revestidas son puestas en el baño y el tiempo de adición del activador es anotado. El baño se parece a una gran caja de metal con una tapa de contrapeso. Este contiene alrededor de 90 L de agua, cubriendo un rack con muelles que sujeta los revestimientos de protección de las botellas, un sensor de temperatura del baño y líneas de vapor a lo largo del fondo para calentar el agua.

Algunos baños son diseñados para enfriar en operaciones a temperaturas menores a las del medio ambiente. Estos pueden emplear una mezcla de etilenglicol-agua como flujo de transferencia de calor en lugar de agua solamente.

El rack se carga (todavía llevando el equipo de protección) usando el interruptor de movimiento para mover el rack para que los muelles vacíos puedan ser puestos al alcance e insertar los revestimientos de las botellas. Las demás botellas se montan en el rack de igual manera, distribuyéndolas uniformemente alrededor del eje de rotación, para que su peso sea equilibrado.

Una desventaja de esta técnica es la suave agitación (aunque muy eficiente) de la rotación de las botellas en el baño. Algunos baños son diseñados para rotar de extremo a extremo, considerando que otros rotan las botellas aun en giros de 180 grados.

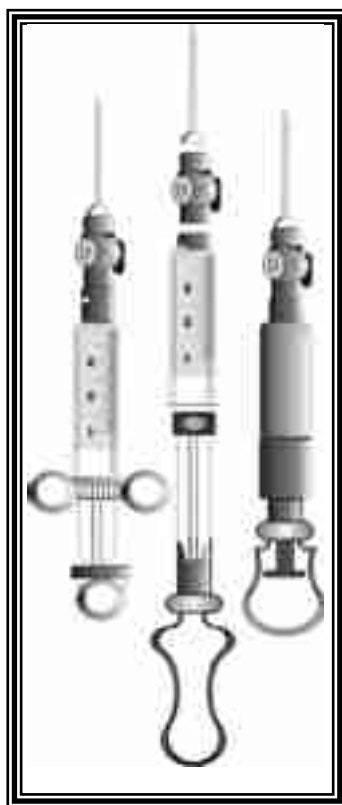
Se tiene que tener cuidado con la velocidad de agitación, ya que se ha visto que las regiones de alta agitación son probablemente la causa mecánica de la coagulación en látex marginalmente estables donde la floculación puede ocurrir. Las reacciones de la botella no pueden dar ninguna indicación de que el problema de la coagulación mecánica pueda existir, esto puede convertirse en un serio problema a una escala mayor o en operaciones de plantas piloto.

El muestreo del látex se hace taladrando el empaque de caucho de la tapa de la botella con la aguja de una jeringa. La jeringa es de vidrio normal de 2ml, adaptada con una válvula rígida para gas conectada a una aguja estándar de 1 pulgada y un muelle que rodea el embolo de la jeringa para mantener el embolo con un máximo de 1-1.5 ml de muestra.

La técnica de muestreo se ejemplifica a continuación, (los lentes de seguridad y la careta son necesarios cuando esto se hace).

- Detenga la rotación del rack en el baño y muévelo al punto donde la primera botella pueda ser sacada
- Remueva la botella y sosténgala con el brazo izquierdo poniendo la base en la parte interna del codo y la tapa entre los dedos de la mano.
- Tome la jeringa cerrada en la mano derecha, inserte la aguja a través del empaque de plástico y gire la mano para que la tapa de la botella quede hacia abajo y la aguja se cubra con el látex.
- Con la palma de la mano derecha cubra el embolo de la jeringa y abra la válvula para dejar entrar la muestra
- Cuando el embolo de la jeringa haya alcanzado su máxima extensión, cierre la válvula, remueva la aguja del empaque y limpie la jeringa
- Coloque la protección a la botella y vuelva a ponerla en el anaquel del baño y encienda la rotación de nuevo.
- Anote el peso de la jeringa llena.
- Introduzca la aguja a un plato de aluminio prepesado que contenga 1 ml de metanol al (0.5 %)

- Abra la válvula lentamente para esparcir el látex presurizado dentro de la solución coagulante de metanol
- Cierre la válvula cuando en la jeringa no haya más muestra.
- Anote el peso de la jeringa vacía.
- Seque la muestra bajo el calor de la luz de una lámpara o calentando el plato.
- Anote el peso del plato y de la muestra seca.



**Figura 2.6. Tipos de jeringas para polimerización en botellas.**

Para la inyección es preferible una jeringa del tipo empleado para el muestreo, en otras instancias una jeringa especial de sentido único con dos válvulas de bola es usada. Una válvula permite ejercer presión en la jeringa para abrir la aguja dentro de la botella, mientras que la otra permite la succión para llenar el cuerpo de la jeringa. Lo más práctico aquí es detener la rotación del baño, sacando la botella de la coraza y poniéndola en su base; inyecte lo que se requiera por la parte superior de la botella a través del empaque de la tapa tirando del embolo para llenar el volumen de la aguja y empujando hacia abajo la jeringa para transferir el volumen a la botella.

El muestreo debe hacerse a intervalos regulares durante dos o tres horas. Aunque esto depende de la velocidad esperada de la polimerización.

Los copolímeros de butadieno-estireno pueden ser muestreados cada tres o cuatro horas durante unas doce o dieciséis horas corridas, mientras que los acrílicos y el butadieno pueden necesitar muestreos cada noventa minutos., en seis u ocho horas continuas.

A altas conversiones la presión se reduce y en algunos casos se puede crear un vacío. Ocasionalmente una botella se puede contaminar con agua del baño si la tapa no esta bien cerrada y se desarrolla un vacío en la botella.

Para algunas polimerizaciones con pequeñas cantidades de monómero de butadieno o cloruro de vinilo y acrílicos la presión apropiada se alcanza con la presión del nitrógeno (70 – 100 psig).

En polimerizaciones en frío (usualmente alrededor de 5°C) el activador debe ser inyectado después de que las botellas se han ajustado al calor del baño. En polimerizaciones en las que la conversión debe ser interrumpida (alrededor del 60- 65% de conversión para copolímeros de butadieno donde no se deseaba tener contenido de gel, es decir, sin transferencia de cadena al polímero), una solución inhibidora es inyectada para atrapar todos los radicales o eliminar todo el activador.

Cuando la corrida es completada, saque todas las botellas acorazadas del baño y permítales enfriar en una campana a temperatura ambiente.

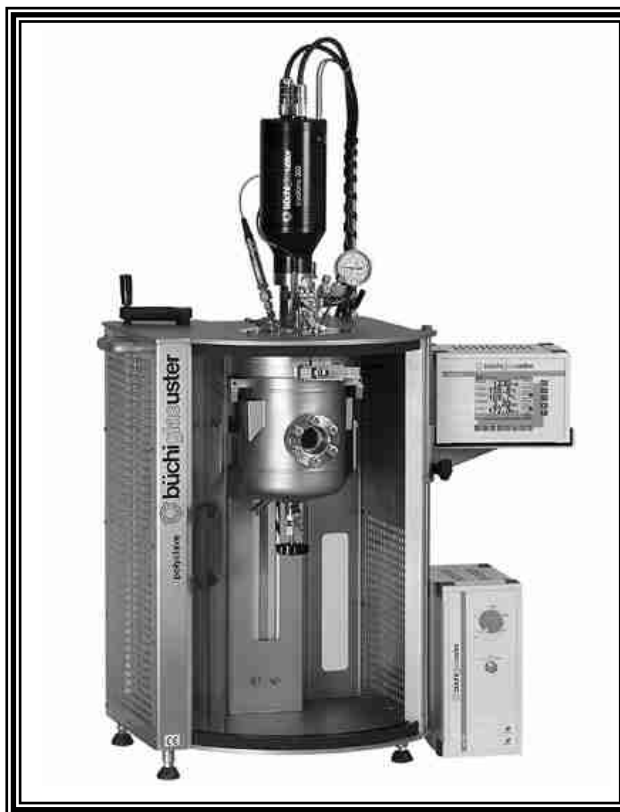
Verifique la presión insertando una aguja abierta a través del empaque de cada botella para despresurizarla y remueva la coraza de la botella. Quite la tapa de la botella no antes de que la haya despresurizado. Una gran espumación del látex y monómero puede ocurrir si la aguja no despresuriza la botella, escuche el sonido que se produce al escapar el gas. En corridas rápidas en las que se emplee butadieno, la presión de este puede ser muy alta, por lo cual, debe ser desfogado lentamente en pequeños incrementos. El enfriar las botellas en agua helada controla la presión del butadieno residual. (De nuevo el uso de careta, lentes y delantal es necesario).

Las aglomeraciones pueden removerse vertiendo el contenido a través de una malla cónica, aunque grandes flóculos pueden permanecer en la botella e inhibir el vertido. Los grandes flóculos pueden quitarse con un barra larga de bronce. Se prefiere herramientas de bronce o latón para emplearlas en el laboratorio, ya que estos metales no emiten chispas cuando llegan a chocar con otros metales. Se debe evitar el uso de elementos o herramientas que contengan hierro o acero como nueces, tornillos, pernos o tubos de cobre, ya que estos elementos pueden interferir con el proceso de polimerización en emulsión. Los metales que contengan cobre son notorios contaminantes, inhiben el inicio de la polimerización y causan decoloración en el látex.

#### **2.5.1.1.3. Sistemas a presiones altas**

Los sistemas a altas presiones son empleados para monómeros gaseoso tales como el etileno. Estos operan sobre las 200 psig, la presión máxima aplicable a las botellas de vidrio descritas en la sección

anterior. Para este proceso se emplean reactores de metal que son fabricados por compañías como Parr o Bench-Scale Reactor Suppliers. Estos son esencialmente cilindros de metal con vidrio, revestidos con épicos o fenol, o hechos completamente de acero inoxidable. La sección del fondo puede soldarse y tener una válvula de desfogue para drenar.



**Figura 2.7 Reactores para polimerizaciones a presiones elevadas**

La sección superior esta usualmente separada y bordeada con un empaque para sellar y varios pemos en el borde exterior para la bisagra que une la tapa y el cuerpo principal. La tapa puede tener orificios en la periferia para sujetar adecuadamente el termómetro, la boquilla de inyección y la boquilla de muestreo, el medidor de presión u otros dispositivos.

La tapa debe estar equipada con un dispositivo de seguridad llamado disco de ruptura, el cual pueda romperse fácilmente y desfogar grandes presiones que pudieran originarse. Algunos reactores también tienen una ventanilla que permite la observación del proceso. El centro de la tapa es adaptado con un agitador de metal para la agitación de la mezcla. El agitador puede ser una hoja parecida a una propela o puede ser una paleta ancha con forma de turbina, dependiendo de la agitación necesaria.

El reactor puede ser calentado o enfriado por medio de tuberías externas, con una chaqueta o por tuberías dentro del reactor. Algunos reactores tienen calentadores eléctricos.

El calentamiento o enfriamiento deber ser regulado por un control de temperatura con un dispositivo de registro para indicar la temperatura de la chaqueta y el fluido de la tubería también, así como el contenido interno del reactor.

El rango de volumen de estos reactores va de los pocos litros a los cientos de litros. A causa de la dificultad de limpiarlos y ponerlos en marcha, muchas compañías emplean estos reactores sólo como último recurso para trabajos experimentales. Estos reactores a presión también son el punto de arranque para llevar a gran escala reacciones de baja presión en su manera de producción.

### **2.5.1.2. Purificación y Concentración**

El látex hecho en el laboratorio puede tener frecuentemente monómero residual, el cual es necesario remover. Algunos consumidores requieren la menor concentración posible de cloruro de vinilo o acrilonitrilo en sus copolímeros como protección en contra de su posible efecto cancerígeno.

Los látex son frecuentemente hechos con cierto contenido total de sólidos, pero enviados o usados con alto contenido total de sólidos por medio de la remoción del agua, es decir, concentrando el látex sin ninguna otra razón que el reducir el peso del envío, este proceso es fácilmente realizable por una destilación o destilación al vacío.

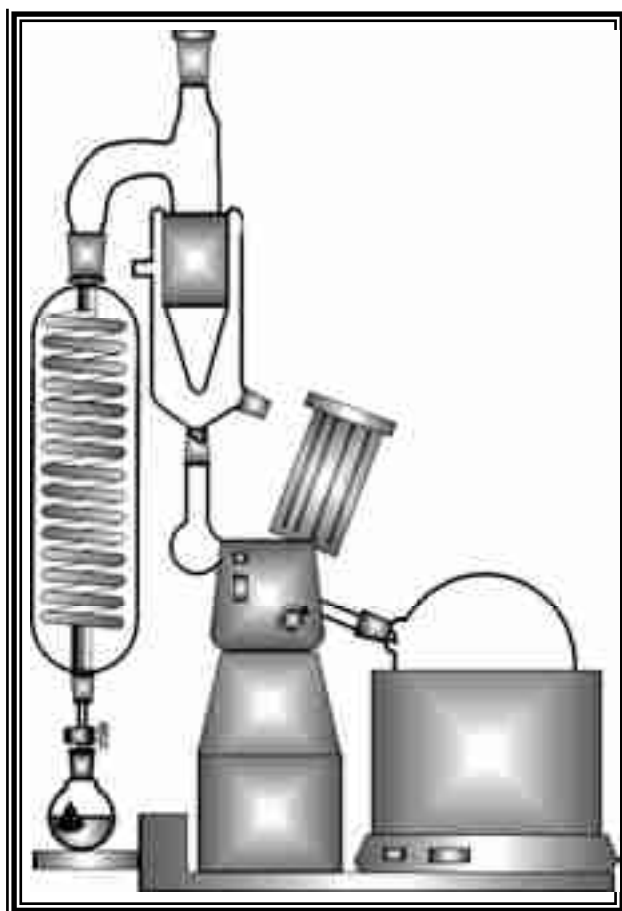
En la práctica, uno puede recolectar del 80 al 90% de la cantidad teórica de agua y controlar el contenido total de sólidos, aunque hay pérdidas de agua debido a la ineficiente condensación en el mejor de los sistemas. Existen trampas colectoras que aíslan el destilado en una columna graduada para fácilmente medirlo.

La técnica para remover el monómero residual es llamada Stripping o Fraccionamiento.

Ya que los monómeros indeseables son hidrofóbicos, la destilación por arrastre de vapor en una variedad de formas es usada para separar los líquidos orgánicos del látex. En el laboratorio, un simple baño de agua caliente puede emplearse para aumentar la temperatura, una trampa modificada de vapores es insertada para coleccionar los fluidos orgánicos a temperatura ambiente. Más sofisticados son los sistemas de vacío que coleccionan por completo el destilado en un recipiente graduado. La concentración y el fraccionamiento son combinados en una operación en la práctica común.

Las dos funciones anteriores pueden llevarse a cabo en un matraz de fondo redondo o “de bola” de laboratorio. Puede ser más fácil el usar evaporadores rotatorios de vacío para la agitación y aumentar el área de evaporación expuesta.

Si el vacío se usa, una trampa fría (hielo seco en acetona) es insertada entre la fuente de vacío y el condensador, para proteger la fuente de vacío del agua o vapores orgánicos que puedan atravesar el condensador. Matraces bordeados, de cuello delgado son empleados para este tipo de condensador, estos facilitan el manejo del látex, la limpieza y el aislamiento de flóculos.

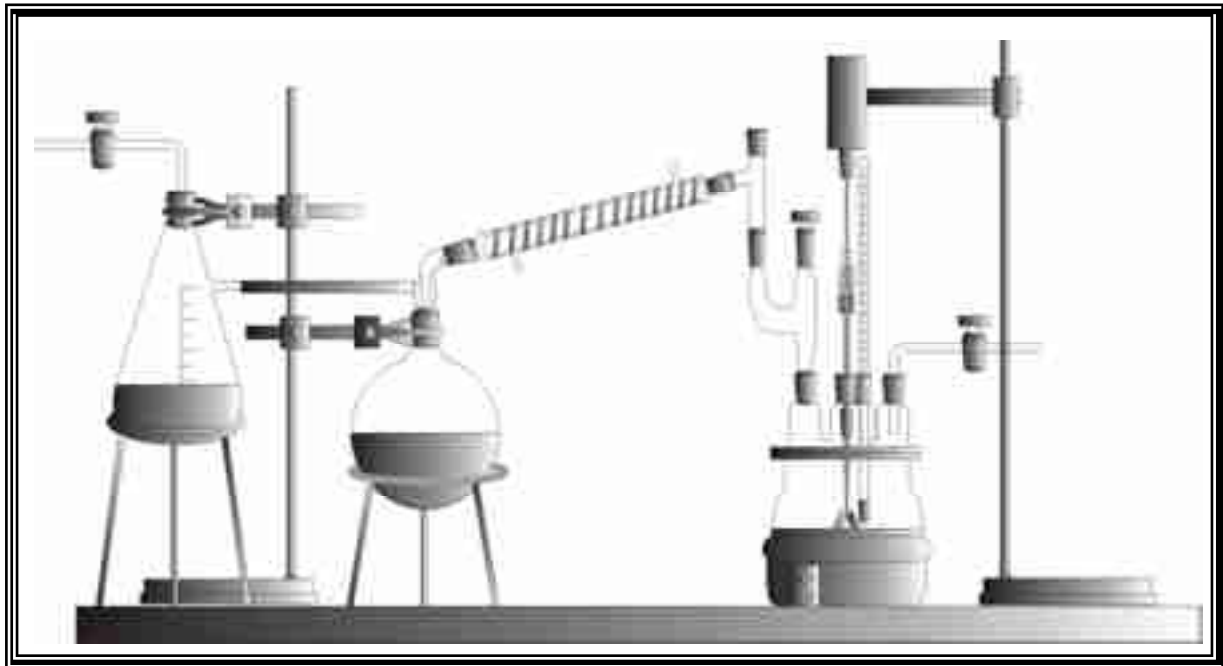


**Figura 2.8 Evaporadores rotatorios para la concentración del látex**

La operación de fraccionamiento es normalmente hecha a una especificación (por ejemplo, a menos de 0.1% de estireno), y el análisis residual de monómero puede no ser necesario a menos que el proceso este bastante bien caracterizado para asegurar el nivel bajo requerido. Ocasionalmente el fraccionamiento es necesario si el análisis requiere adicionar más agua y reprocesar la mezcla.

El Fraccionamiento puede realizarse aunque el proceso de concentración no se requiera. El adicionar agua puede ser una manera, pero muchas simplificaciones usan la inyección de vapor en el matraz de bola. Equilibrar la inyección de vapor y el sistema de vacío toma tiempo pero puede hacerse. Dado que se dan fluctuaciones en las líneas de vapor y líneas de vacío en el laboratorio, esta clase de arreglo debe vigilarse cuidadosamente. El proceso de fraccionamiento por vapor puede diluir el látex a un punto en donde una etapa de concentración es necesaria, de cualquier modo el contenido total de sólidos debe ser vigilado. La mezcla de monómero residual y otros orgánicos aislados del proceso de fraccionamiento representan problemas para el laboratorio. Algunos derivados son contaminantes de los monómeros recuperados, tales como el benceno de la descomposición del peróxido de benceno,

tetrametil-succinitrilo del AIBN, productos de adición del monómero Diels-Alder (látex basados en vinil-ciclohexano en butadieno) o otros materiales orgánicos. Algunos de estos contaminantes presentan altos riesgos de toxicidad, de aquí que estos residuos orgánicos no deban tratarse como de bajo riesgo y verterse en el desagüe municipal. Una representación del fraccionamiento en laboratorio es mostrado en la figura 2.9.



**Figura 2.9 Arreglo del equipo para la operación de Fraccionamiento**

En ocasiones, el proceso de fraccionamiento y concentración genera considerables cantidades de espuma. Espumación dentro del sistema de condensación o peor todavía, dentro del sistema de vacío. El proceso debe ser observado muy estrechamente para equilibrar el máximo rendimiento de la destilación con la menor espumación, por medio del ajuste del calor, la agitación y el vacío, el cual puede ser ajustado con una válvula de purga para admitir pequeñas cantidades de aire.

### **2.5.1.3. Composición**

La emulsión final del polímero puede tener varias adiciones a lo largo de su ruta de procesamiento, tales como la adición de agentes antiespumantes o desespumantes antes del fraccionamiento y la concentración o la adición de surfactantes para mejorar la estabilidad mecánica en los pasos subsecuentes, de cualquier manera, algunos aditivos son necesarios para el látex final. Estos materiales pueden ser adicionados a la formulación del látex en un recipiente grande o en el matraz con agitador.

La elección del agitador es muy importante, ya que el esfuerzo de corte puede resultar en coagulación. Se debe usar una propela larga o una hoja plana de agitador a baja velocidad para mover el látex alrededor sin causar el entrapamiento del aire.



De ser posible, los aditivos se deben diluir en agua para minimizar la coagulación química.

Se debe seguir el curso de las soluciones o dispersiones en la superficie para poder observar su consistencia en el vórtice en busca de señales de coagulación en el eje del agitador.

Para la adición de materiales de alta viscosidad se emplea una jeringa de plástico de 10-25ml con la punta corta, hay que agitar alrededor de 30 min después de la última adición para asegurar un mezclado total.

## **2.5.2. Producción en Plantas Piloto**

### **2.5.2.1. Reactores para polimerización**

La calidad de un proceso de polimerización no está solamente determinada por la elección de un adecuado sistema de polimerización, sino también por el tipo de reactor. Se pueden considerar tres posibles tipos de reactor como los que se muestran en la figura 2.10. Tales reactores son: el reactor continuo tubular, el reactor en batch y el reactor continuo tipo tanque con agitador.

Generalmente, en la producción de polímeros a gran escala se prefieren procesos continuos. Ya sea por razones económicas, fácil automatización y mejor control del proceso.

En el reactor continuo tubular, la alta viscosidad de un polímero fundido puede llevar a una amplia distribución en los tiempos de residencia en el reactor a causa del perfil en la velocidad de flujo. Con bajas velocidades en las paredes y un máximo de velocidad en el centro del tubo.

Esto trae como consecuencia una gran distribución de masa molar y la posible aparición de sedimentos insolubles o inmezclables, los cuales pueden obstruir el reactor y no hacer aceptable el producto final.

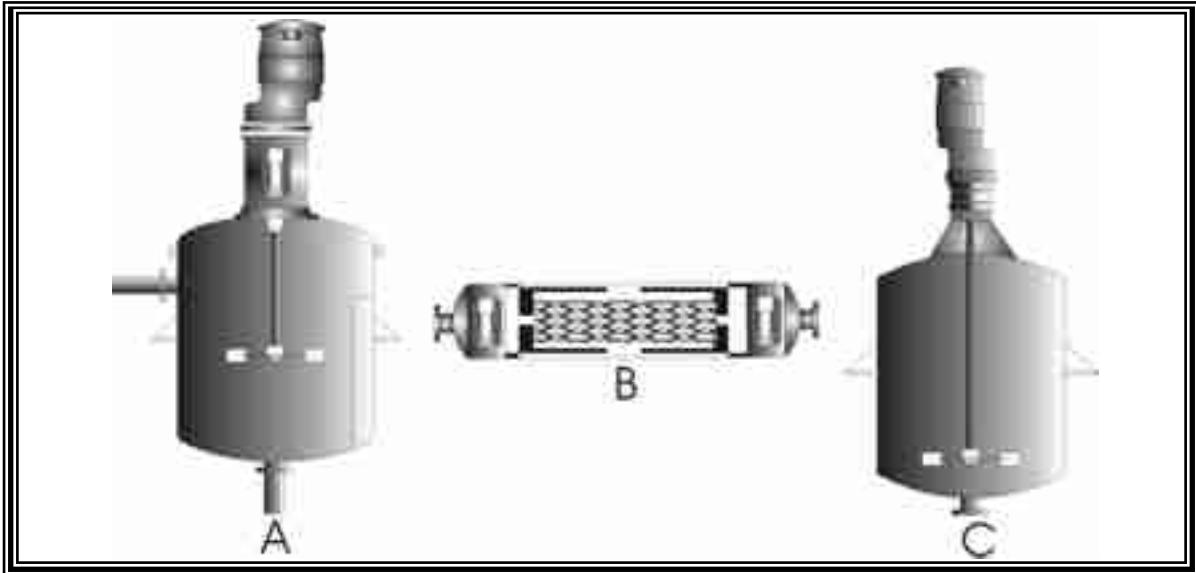
En la producción del nylon 6 de  $\epsilon$ -caprolactama la aplicación de tales reactores es factible debido sus bajas viscosidades remanentes. Para polimerizaciones en suspensión estos reactores son inadecuados a causa de que carecen de un agitador que disminuya el riesgo de aglomeraciones y taponamientos.

El reactor en batch actúa en forma discontinua y naturalmente provee tiempos de residencia uniformes a causa de que todo el contenido es agitado y descargado como una sola carga. Consecuentemente, la reacción en batch requiere de reactores grandes, con los cuales, por otro lado, se incrementan los problemas con la remoción del calor de la reacción y la creación de productos volátiles laterales.

El reactor continuo con tanque y agitador es el más frecuentemente usado debido a que cuenta con un agitador que da una muy estrecha distribución en los tiempos de residencia en comparación con el reactor continuo tubular. Este es una buena combinación de los dos tipos de reactores presentados anteriormente.

En las plantas piloto, todos los recipientes empleados son esencialmente variaciones de los recipientes usados para las operaciones a altas presiones en el laboratorio, esto es, recipientes recubiertos de metal o revestidos de acero inoxidable llamados reactores. Para polimerizaciones lentas y de grandes

volúmenes, se han empleado reactores de hierro blanco. Debido a la corrosión y la degradación del polímero en la superficie corrosible, la limpieza es necesaria sólo cuando la transferencia de calor es un problema.



**Figura 2.10** Representación de los tres tipos de reactores usados para el proceso de polimerización. A) Reactor continuo con tanque y agitador. B) Reactor continuo tubular. C) Reactor en batch

Algunas plantas usan tubería de hierro blanco, el cual puede causar problemas de formulación en el futuro, debido a la disolución de los iones de hierro. Como se dijo anteriormente, no debe haber cobre, bronce o latón involucrados en cualquier equipo del proceso. El material preferente es el acero inoxidable o vidrio.

La transferencia de calor es el problema mayor en los reactores grandes, cuando una reacción se sobrecalienta, la presión aumenta, pudiendo provocar explosiones si el desfogue a través de la abertura del disco de seguridad en el techo del recipiente no funciona adecuadamente.

El efecto de transferencia de masa requiere la reducción del nivel del activador (frecuentemente en un factor de diez) para mantener la velocidad de reacción desde un litro a 400 L. El nivel del activador no solo gobierna la velocidad de reacción, sino también el nivel de pre-floculación.

El sistema de producción frecuentemente incluye la disposición de agua de enfriamiento o calentamiento para reactores enchaquetados. Como se anotó anteriormente, la estructura básica de los reactores de producción es la misma de los recipientes para altas presiones del laboratorio. De cualquier modo, los reactores usados para polimerizaciones a presión atmosférica pueden tener depósitos más delgados, y tener otras diferencias también. Usualmente, los reactores son alojados en cobertizos para cubrirlos de la intemperie.

La mayoría de los reactores son tan grandes que no permiten abrir la tapa completamente como en los recipientes a presión del laboratorio. La tapa es usualmente sellada o soldada a la pared del reactor.

De cualquier forma, aperturas especiales en las tapas llamadas boquillas de inspección, permiten la entrada para la limpieza u otros mantenimientos. Se deben tomar precauciones especiales al entrar en los recipientes, ya que puede existir el peligro de sofocación debido al poco intercambio de aire con el exterior, aunque los gases venenosos estén ausentes. No se debe entrar a los recipientes sin supervisión del exterior y el uso de aparatos de respiración es recomendado para los trabajadores que estén dentro.

La superficie de los reactores de polimerización es equipada con mirillas, boquillas de inyección y los soportes del agitador.

Los reactores que trabajan a presión atmosférica, pueden tener una abertura para el condensador de reflujo o un condensador para destilación cuando se requiera la concentración y el fraccionamiento. Reactores a presiones moderadas, pueden ser adaptados con condensadores para destilación, pudiendo usar vacío para ayudar a estas operaciones.

La operación del fraccionamiento es un recurso para la recuperación de monómero a un económico costo durante la escasez de monómero. La recuperación del monómero requiere de destilación al vacío de una mezcla inhibida de los materiales orgánicos recogidos del proceso de fraccionamiento. En adición, todas las polimerizaciones a presión que se detengan poco antes de la total conversión, pueden hacerse más económicas dando salida al monómero sin usar (butadieno, etileno) a una unidad de recuperación criogénica. Algunas plantas incineran sus residuos de butadieno en quemadores que se conectan con los equipos por un sistema de desfogue.

El fondo de los reactores normalmente es adecuado con una conexión de desagüe de gran tamaño. Ocasionalmente, una pequeña boquilla para la toma de muestra es instalada en el fondo para remover un poco de látex cuando una revisión de la composición en el contenido de sólidos se requiere.

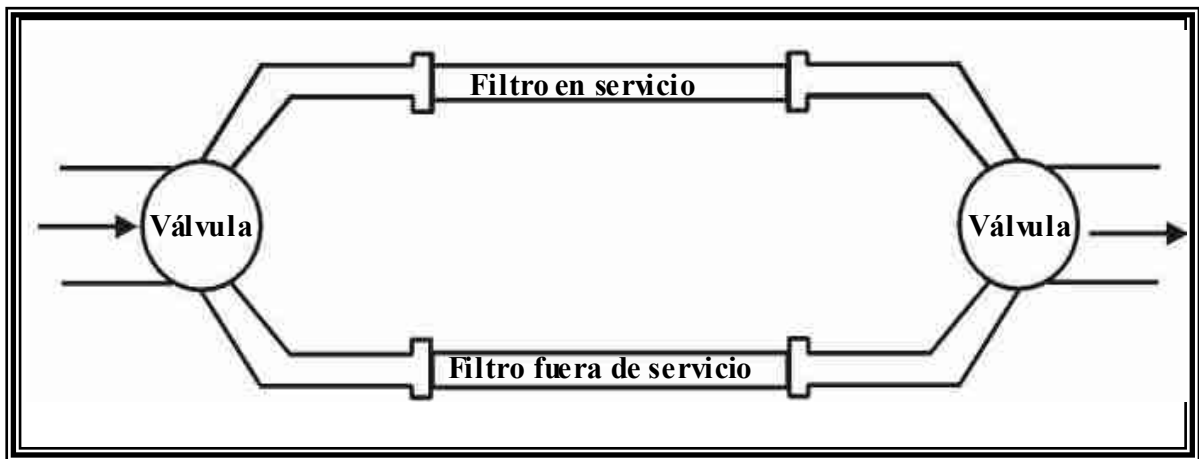
Sistemas de filtración facilitan la producción, estos pueden ir desde simples bolsas de tela para queso al final de una tubería en una transferencia de tanque a tanque, hasta algo más sofisticado. En sistemas de filtración en línea, un filtro de bolsa o cilindros de malla es instalado dentro de la tubería. Un diseño simple para filtración continua de materiales difíciles se muestra en la figura 2.11, en otro diseño, el látex cae dentro de un filtro abierto circular en movimiento que esta ligeramente fuera del plano horizontal y moviéndose lentamente en un patrón circular. Este esquema es efectivo para remover microflóculos los que pueden tapan un filtro de simple diseño.

La composición del látex se hace en grandes tanques de almacenamiento. Mezclando varios lotes diferentes se igualan las pequeñas variaciones entre lotes. Varios lotes de 3000 a 5000 galones son

almacenados juntos en tanques de 20000 galones y la combinación puede hacerse cuando toda la mezcla es adicionada al tanque.

Alternativamente, la combinación puede hacerse en el reactor tan pronto como la reacción sea completada, seguida de la transferencia del látex al tanque de almacenamiento.

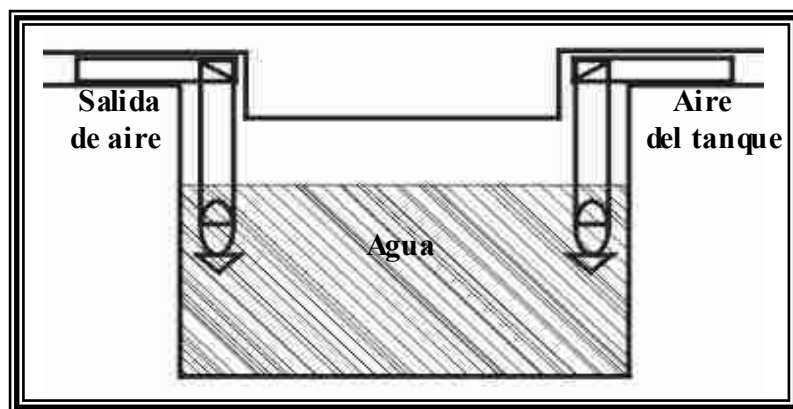
Los tanques de almacenamiento son diseñados con grandes y muy lentos agitadores, (ancla o paleta) que pueden correr solo por 10 minutos cada hora o dos. El tanque tiene un sello de agua para prevenir la formación de natas y superficies de evaporación.



**Figura 2.11 Diagrama de un filtro dual en tubería**

Un diseño típico para tales sellos de agua se muestra en la figura 2.12. El aire extraído del tanque es humidificado para mantener el sello y evitar que el látex forme natas.

Estos tanques de almacenamiento también tienen tubos a través del techo o paredes para el llenado o vaciando y boquillas de inspección como entradas para reparaciones o limpieza. Los aspectos de seguridad para entrar en estos tanques son tan importantes como en los reactores.



**Figura 2.12 Diagrama del sello de agua de un tanque de almacenamiento de látex**

## 2.6. EL MONÓMERO

Los monómeros son las partículas que como bloques construyen la dispersión polimérica llamada látex. Ya que cada monómero tiene una estructura química única, las implicaciones de esta estructura en las propiedades finales del polímero son importantes.

En la construcción del polímero, la resistencia, el color o la transparencia, la resistencia química o al agua, todas estas propiedades dependen de la estructura química del monómero usado.

Existen cuatro propiedades principales a considerar en la elección del monómero a la hora de construir los polímeros.

- Resistencia al solvente o hidrofobicidad.
- Flexibilidad y dureza
- Resistencia
- Propiedades ópticas

Cada una de las propiedades finales del polímero pueden controlarse mediante la elección del monómero (s) empleados para hacer el (co)polímero. Existen factores adicionales a controlar, tales como la técnica de manufactura, pero la contribución del monómero es el punto usual de partida.

La hidrofobicidad es una de las consideraciones más importantes, ya que en muchos de los procesos poliméricos del látex se requiere que éste sea resistente al agua en el lavado, tallado o incluso como protección a la corrosión.

Estrictamente hablando, la hidrofobicidad está relacionada con la resistencia al solvente, un fenómeno relacionado con ciertos parámetros de solubilidad, ya que el agua es un simple solvente aunque muy polar. Varios factores están involucrados en la resistencia al agua o al solvente, y hay varios niveles de interacción con el polímero. El polímero no es impermeable a un gas o a un fluido en el que el volumen libre permite la migración del agua muy polar incluso a través del polietileno no polar u otro polímero hidrocarbonado. La elección del monómero para minimizar el volumen libre para reforzar la resistencia a la permeación es limitada, pero posible.

El siguiente orden de importancia de interacción es la asociación del solvente con el polímero por medio del parámetro de la hidrofobicidad. Esta resistencia a un solvente en particular (por ejemplo, un fluido de limpieza seco o gasolina) puede ser lograda mediante la construcción del polímero para no ser compatible con el solvente en particular.

El entrecruzamiento puede también aumentar la resistencia a un solvente con un cerrado parámetro de hidrofobicidad, aunque de cualquier modo, el entrecruzamiento del monómero tiene que ser determinado en el diseño del polímero.

El siguiente orden es mecánico y se trata del nivel de permeación y penetración, con las gotas migrando a través de los poros. En este punto, el monómero debe ser seleccionado para reforzar la formación de una película sin porosidad.

La dureza y la flexibilidad son otras consideraciones relacionadas con la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), una propiedad única de cada monómero. De hecho, estas consideraciones son probablemente más para ser tratadas por lo que se refiere a  $T_g$  por aquellos que entienden la transición del elástico a plástico. Los cambios en la flexibilidad y dureza son una función de los ataques que degradan y dependen de la estructura del monómero. De cualquier modo, la  $T_g$  de un monómero hidrofílico se reduce cuando el agua se absorbe, ya que ésta actúa como un plastificante.

Una tercera consideración es la resistencia, la cual se relaciona con la habilidad de entrecruzamiento,  $T_g$  y sus fenómenos asociados también y así como el peso molecular. La estructura del monómero seleccionado en la forma del polímero puede contribuir al mecanismo de degradación que reduce o incrementa la resistencia también.

Las propiedades ópticas son otras consideraciones en las que las contribuciones del índice de refractividad del monómero en el polímero pueden producir una película opaca transparente, o una película que absorbe los rayos UV, fluorescencia, o cualquier degradación y decoloración debido al calor, luz UV o ataques hidrolíticos.

Existen esencialmente tres monómeros importantes que comúnmente se usan en la producción comercial de la polimerización por emulsión. Aunque, otros monómeros comerciales también se pueden emplear (es el caso de los éteres vinílicos) pero estos generalmente polimerizan en solución por un mecanismo catiónico para ser usados en adhesivos u otros productos. Los vinilos reconocidos para la polimerización en emulsión son:

- Acetato de vinilo.
- Cloruro de vinilo.
- Cloruro de vinildieno.

**Tabla 4 Propiedades de los monómeros de ésteres vinílicos**

Monómero	Índice de refracción	$T_g$ C°	Constantes de Alfrey-Price	
			Q	e
Acetato de vinilo	1.467	29	0.026	-0.22
Cloruro de vinilo		81	0.20	0.044
Cloruro de vinildieno.		-19	0.36	0.22

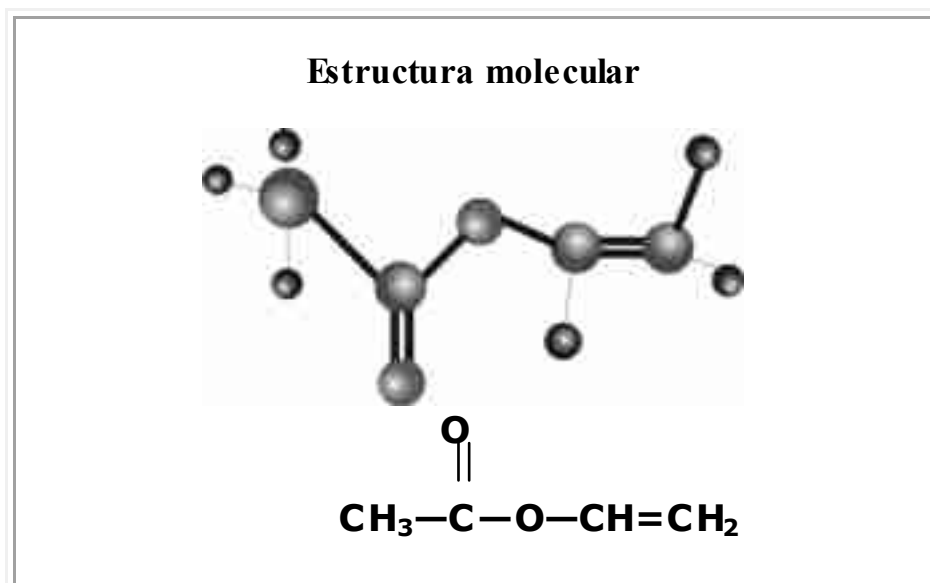
### 2.6.1. El Acetato de Vinilo

Este monómero es un isómero estructural del acrilato de metilo, tiene el mismo número de átomos de hidrógeno, carbono y oxígeno. Algunas de las propiedades de estos homopolímeros son similares (la absorción de humedad por ejemplo), otras diferentes ( $T_g$ ).

Ambos monómeros son fácilmente atacables por ácidos y álcalis por degradación hidrolítica, la catálisis ácida hidroliza al acetato de vinilo, ésta es auto catalítica a causa de la liberación del ácido acético.

El acetato de vinilo es relativamente barato y fácilmente homopolimerizable o copolimerizable. Los copolímeros con cloruro de vinilo forman la base para muchas emulsiones vinílicas usadas en la industria de las pinturas. Éstas son menos hidrofílicas que lo que un homopolímero de acetato de vinilo puede ser. Los copolímeros con acrilatos o metacrilatos son comúnmente usados en aplicaciones de recubrimientos o adhesivo

#### 2.6.1.1. Propiedades Físicas y Químicas.



**Tabla 5 Propiedades Físicas y Químicas del Acetato de Vinilo**

Sinónimo	Acetoxiethyleno
Formula Molecular	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$
Peso Molecular	86.09
Número CAS	108-05-4
Numero de registro Beilstein	1209327
Número EG/EC	2035454
número MDL	MFCD00008713

Descripción	Líquido incoloro
pF	20 °F
densidad de vapor	3 (vs air)
Presión de vapor	88 mm Hg(20°C)
expl. lim	13.4 %
n20/D	1.395 (lit.)
Pb	72-73 °C (lit.)
Pc	-93 °C (lit.)
Densidad	0.934 g/mL at 25 °C (lit.)
Solubilidad	Ligeramente soluble en agua, soluble en etano, acetona y cloroformo >10% soluble en etanol y benceno.

### 2.6.1.2. Riesgos y Efectos toxicológicos del monómero de acetato de vinilo

El acetato de vinilo es un químico industrial que se produce en grandes cantidades en USA. Este es un líquido incoloro, cristalino de olor dulce. Es muy inflamable y puede arder por calor, chispas o flama.

El acetato de vinilo penetra al ambiente por las industrias que lo producen, usan o procesan. Este monómero se esparce fácilmente en el medio. Puede tardar cerca de seis horas para que una parte de este desaparezca del aire y hasta siete días para que desaparezca del agua. Se desconoce cuanto tarda en degradarse en el suelo.

La exposición al acetato de vinilo ocurre comúnmente en los centros de trabajo que fabrican o lo usan en sus procesos. El respirar aire cerca de una fábrica que produzca o utilice el acetato, el inhalar el aire de zonas de alto riesgo que contengan acetato de vinilo. El tomar agua contaminada o el tocar productos que son hechos con acetato de vinilo, tales como pinturas o pegamentos.

Los mayores efectos experimentados por la inhalación de altos niveles de acetato de vinilo por corto tiempo son irritación de ojos, nariz y garganta. Deese y Joyner (1969)<sup>13</sup> realizaron un estudio a 21 trabajadores de la industria química con una antigüedad en el trabajo de 15.2 años y una exposición promedio de 8.6 ppm (30.3 mg/m<sup>3</sup>) de acetato de vinilo. No se notaron efectos adversos siguiendo pruebas de rayos X, electrocardiogramas, química sanguínea y análisis urinarios. El grupo control (el tamaño de la muestra no se especifica) consistió de trabajadores en unidades no expuestas al acetato de vinilo. Deese y Joyner <sup>13</sup> también demostraron que existe intolerancia e irritación en ojos en cada tres de tres sujetos expuestos por un prolongado periodo de tiempo (el cual no es especificado) a una concentración de 21.6 ppm (76 mg/m<sup>3</sup>) de acetato de vinilo. Irritaciones en el tracto respiratorio fueron



experimentadas por la mayoría en cinco experimentos. El olor fue detectado desde una concentración de 0.4 ppm (1.4 mg/m<sup>3</sup>) en tres de cada tres sujetos.

La agencia internacional para la investigación del cáncer ha determinado que el acetato de vinilo no es clasificable como cancerígeno en humanos. Sin embargo en las etiquetas del producto se advierte que es un reactivo mutagénico y sospechoso de causar cáncer.

Aunque no existen estudios en humanos que revelen que el acetato de vinilo sea cancerígeno, estudios en animales han mostrado resultados contradictorios.<sup>14</sup> Un estudio muestra un aumento de tumores en narices de ratas que inhalaron el acetato de vinilo, mientras que otro estudio no muestra incremento alguno de tumores en ratas que bebieron agua que contenía el químico.

Otro estudio de inhalación en ratas y ratones (90 ratones por sexo por grupo) fue realizado usando concentraciones de 0, 50, 200, y 600 ppm (0, 176, 704, 2113 mg/m<sup>3</sup>) de acetato de vinilo (Owen, 1988).<sup>15</sup> El estudio más tarde publicado por Bogdanffy. (1994)<sup>16</sup> relataba que las exposiciones fueron por 6 horas al día, 5 días a la semana por un periodo de 104 semanas, realizando estudios de histología en todos los órganos mayores. No hubo resultados mortales debido a las exposiciones y un examen cerrado de los efectos del acetato de vinilo en pulmones y conductos nasales mostraron lesiones significativas en la cavidad nasal, bronquios y pulmones de ratas expuestas a 600 ppm de acetato de vinilo. Las lesiones incluían metaplasia olfativa o atrofia del epitelio, algo de pérdida de epitelio en la cavidad nasal y exfoliación del epitelio bronquial. El peso de las ratas expuestas a 600 ppm de acetato de vinilo disminuyó significativamente. Las ratas expuestas a 200 ppm mostraron alguna evidencia de atrofia epitelar y metaplasia en la cavidad nasal. No se encontraron efectos en las ratas expuestas a 50 ppm de acetato de vinilo.

La agencia de protección al medio ambiente (EPA) por sus siglas en inglés, establece que las descargas o derrames accidentales en el medio ambiente de 5,000 libras (2237.98 kg) o más sean reportadas a la EPA. Además que esta sustancia ocupa el lugar número 48 en la lista de las 1,416 sustancias de prioridad nacional identificadas por esta agencia.

La administración de drogas y alimentos (FDA) ha determinado que el acetato de vinilo puede ser usado sin riesgo alguno como envoltura o parte de envolturas que son usadas en películas de plásticos para el empaque de alimentos y como un modificador de alimentos de fécula.

La conferencia gubernamental americana para la higiene en la industria (ACGIH) ha establecido un límite de exposición de 10 ppm de acetato de vinilo en el aire del lugar de trabajo por 8 horas de trabajo al día por 40 horas de trabajo a la semana. El instituto nacional para la seguridad y salud en el trabajo (NIOSH) recomienda que la exposición al acetato de vinilo en los lugares de trabajo no exceda las 4 ppm en periodos de 15 minutos.

# CAPITULO 3

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 OBJETIVOS

3.2 CLASIFICACIÓN DE NIVELES Y RANGOS

3.3 ELECCIÓN DE LA VARIABLE DE RESPUESTA

3.4 PLANTEAMIENTO DEL DISEÑO

EXPERIMENTAL

3.5 REALIZACIÓN DEL EXPERIMENTO



### 3. DISEÑO EXPERIMENTAL

#### 3.1. OBJETIVOS:

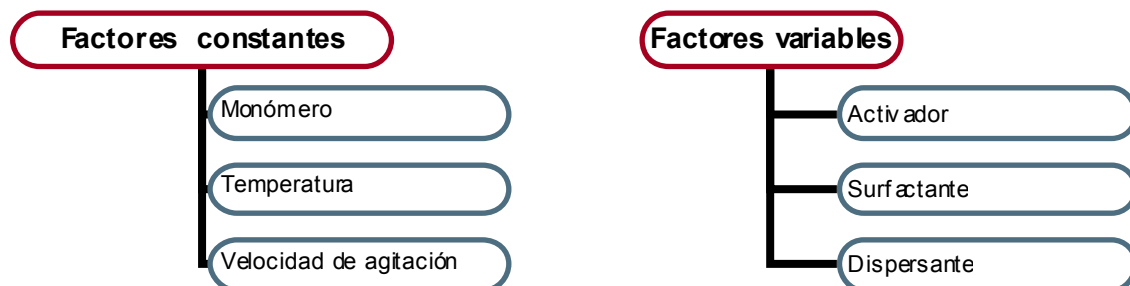
- Obtener el poli acetato de vinilo a partir del monómero de acetato de vinilo por polimerización vía emulsión.
- Determinar las propiedades reológicas (viscosidad, esfuerzo de corte, velocidad de corte) del polímero.
- Determinar la formulación adecuada del polímero que iguale las propiedades de viscosidad del poli acetato de vinilo elaborado por algún fabricante a nivel industrial.

#### 3.2. CLASIFICACIÓN DE FACTORES, NIVELES Y RANGOS

Los factores que influyen en la realización del experimento son:



Los cuales a su vez se dividen en:



La decisión de considerar a estos factores como constantes o variables se basa en las siguientes razones:

Factores constantes:

- Monómero: Este se mantendrá constante en base a que, (Friis y Hamielec)<sup>17</sup>, en un artículo sobre el poliacetato de vinilo reportaron que la velocidad de polimerización es directamente proporcional a la concentración de monómero disuelto en la fase acuosa. Por lo que para evitar variaciones en la velocidad de reacción, éste factor se mantendrá constante. En otro artículo (M.Nomura, M. Harada, W. Eguchi, and S. Nagata)<sup>18</sup> se reporta que la concentración inicial de monómero no tiene efecto en el número de partículas. El orden de reacción con respecto a la concentración del monómero es aproximadamente de 0.36. Por lo que la viscosidad intrínseca del polímero final es independiente de la concentración del monómero.
- Temperatura: Toda reacción presenta una dependencia con la temperatura. Y dado que en este trabajo no es tema de estudio se mantendrá constante para evitar que sea un factor perturbador.
- Velocidad de agitación: (Friis y Hamielec)<sup>17</sup> también reportaron que la reacción parece depender de la velocidad de agitación, entre más vigorosa sea, más lenta se vuelve la velocidad de reacción.

Factores variables o de diseño:

- Ya que uno de los objetivos del trabajo es el encontrar la formulación óptima del látex, en cada sesión se trabajara por lotes, cada uno con diferentes cantidades de activador, surfactante y medio dispersante, con el objetivo de establecer cómo afecta la interacción de estos factores en la viscosidad final del polímero. Como ya se ha explicado anteriormente, el producto final de la polimerización vía emulsión, se da en forma de látex, que se emplea en bases para pinturas, recubrimientos de superficies, adhesivos, tratamientos textiles y cubiertas para pisos. La finalidad será conseguir un látex con las propiedades de viscosidad adecuadas que se acerquen a los valores del látex comercializado por algún productor industrial. Los niveles de variación de los factores de diseño será el incremento en la concentración de éstos en el doble y el triple de la fórmula original.

### 3.3. ELECCIÓN DE LA VARIABLE DE RESPUESTA:

La variable de respuesta será el valor de la viscosidad del látex producto de la reacción, el cual será medido con un reómetro de plato y placa.

### 3.4. PLANTEAMIENTO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.

En este trabajo se empleará un diseño factorial, que estudia las interacciones entre varios factores y su efecto en la(s) variable(s) de respuesta. Se trata de una estrategia experimental en la que los factores de diseño se hacen variar en conjunto en lugar de uno a la vez, ya que se ha comprobado que dichos experimentos basados en un factor a la vez son menos eficientes que otros métodos puesto que no se puede tomar en consideración cualquier posible interacción entre los factores. Puesto que, existe una interacción cuando uno de los factores no produce el mismo efecto en la variable de respuesta cuando se varían los niveles de otro factor.

En este experimento cada factor de diseño tendrá dos niveles de comparación: el doble y triple de la cantidad establecida por la fórmula original.

Por lo que para determinar el número de tratamientos a estudiar se aplicara la fórmula establecida para este tipo de diseños:

$$\text{N}^\circ \text{ de tratamientos} = (N)^f$$

Donde N es el número de niveles y f el numero de factores de diseño.

Por tanto:

$$\text{N}^\circ \text{ de tratamientos} = (2)^3$$

$$\text{N}^\circ \text{ de tratamientos} = 8$$

Quedando los tratamientos o lotes acomodados de la siguiente forma:

**Tabla 6 Arreglo de los tratamientos a efectuarse.**

D= Incremento en el doble de la formula original      T=Incremento en el triple de la formula original.

Tratamientos o lotes	01	02	03	04	05	06	07	08
<b>Surfactante</b>	D	T	D	T	D	T	D	T
<b>Activa dor</b>	D	D	T	T	D	D	T	T
<b>Dispersante</b>	<b>D</b>	<b>D</b>	<b>D</b>	<b>D</b>	<b>T</b>	<b>T</b>	<b>T</b>	<b>T</b>

### 3.5. REALIZACIÓN DEL EXPERIMENTO.

La estrategia general del experimento será primeramente, establecer las condiciones optimas para realizar la polimerización (temperatura, velocidad de agitación, tiempo de reacción, etc). Se realizaran algunas corridas de prueba con la formulación e indicaciones que reporta el artículo de WolfKaro<sup>12</sup>, y de ser necesario, se harán las correcciones necesarias para que se de la polimerización. Una vez que queden establecidas dichas condiciones, se comenzará con el estudio reológico de este lote que será clasificado como lote N° 0 ya que corresponde al de la formulación original o de partida.

Se crearán los reogramas que nos permitan establecer el tipo de fluido, la viscosidad, esfuerzo y la velocidad de corte del polímero, a la vez que nos indicará como es la evolución reológica de la reacción.

Después se llevaran a cabo las reacciones para los lotes con las variaciones de concentración como se indica en la tabla anterior. Realizando a cada lote el mismo estudio reológico que al lote N° 0 esto nos permitirá conocer cuál formulación presenta mejores valores de viscosidad que se acerquen a los valores del polímero comercial, para esto se tomará como base el poli acetato de vinilo (N°.CAS: 9003-27-7) comercializado por Huzhouhuatong Chemical & Light Co. Ltd, al cual se le hará un estudio reológico para establecer un referente.

La reacción de cada lote se replicara tres veces para contar con datos más consistentes que nos permitan llevar a cabo un análisis estadístico de datos para poder sacar conclusiones válidas y objetivas.

Dicho estudio consta de una serie de métodos estadísticos que nos permite entre otras cosas, estimar los efectos entre los factores, realizar análisis de varianza que nos permitan verificar la validez de las hipótesis planteadas; hacer análisis de residuos y verificación de supuestos que evalúen varios aspectos de la calidad del modelo experimental empleado entre otras cosas. Para de este modo poder tener sustento en las conclusiones a las que se llegue.

### **3.5.1. Polimerización del acetato de vinilo.**

Para este procedimiento se requiere de un matraz de tres bocas de 50ml equipado con un embudo de adición, condensador de reflujo, válvula reguladora de presión, termómetro, parrilla con termostato y agitador magnético, barra magnética ovalada, baño de agua, y un inyector de gas. Con este equipo se monta un sistema como el que se muestra en la figura 3.1.

Para la preparación del látex se requiere de agua desionizada previamente hervida, que servirá como medio dispersante. Monómero de acetato de vinilo (en este caso se empleó acetato de vinilo procesado por Aldrich con una pureza del 99%). Lauril Sulfato de Sodio como surfactante (grado industrial 60%). Persulfato de potasio como activador (LAB Merk pureza 98%). Gas nitrógeno (industrias AGA pureza 98%) que se burbujea para remover el oxígeno que pudiera estar atrapado en el agua.

En cuanto a la composición inicial del lote se tomará como punto de partida una formulación reportada en la literatura por Wolf Karo en su artículo sobre la polimerización vía radicales libres<sup>12</sup>.

El procedimiento para llevar a cabo la polimerización es el siguiente:

En un vaso de precipitado se disuelven 0.2508gr de surfactante en 200 ml de agua desionizada y se agregan al matraz que deberá estar sumergido en un baño de agua a una temperatura de 43 a 45 °C. En

el embudo de adición se colocan 50 ml de monómero, el cual se adiciona al matraz al tiempo que se activa el agitador magnético a una velocidad de 300 revoluciones por minuto, esto en función de lograr una perfecta homogenización. El nitrógeno se burbujea dentro de la solución con una velocidad lenta. Estas condiciones se mantienen durante todo el tiempo que tarde en adicionarse el monómero. Se debe tener cuidado de regular constantemente la presión que genera el nitrógeno dentro del matraz para evitar que ésta sea excesiva y provoque una explosión. Para este efecto se emplea la válvula reguladora de presión que se coloca a la salida del condensador de reflujo, o simplemente removiendo constantemente el tapón del embudo de adición.

**Tabla 7 Composición del lote base**

Material	Para 1 lote	En masa (gr)
Agua desionizada (mL)	245	244.265
Lauril sulfato de sodio (gr)	0.2508	0.2508
Acetato de vinilo (ml)	50	46.23
Persulfato de sodio (g)	0.313	0.313
Total		291.0568

Una vez que el monómero se haya adicionado totalmente, se detiene la inyección de nitrógeno y se agregan al matraz 0.313 gr de activador disuelto en 50 ml de agua desionizada. En este paso se regula el termostato de la parrilla para que el baño de agua alcance la temperatura de 50 a 52°C.<sup>19</sup> y se continúa con la agitación.

Se debe tener cuidado de que el termómetro no choque con la barra magnética.

La polimerización bajo estas condiciones tarda un promedio de 90 min para llegar al total de la conversión. Tiempo que se emplea para efectuar las mediciones en el reómetro. El muestreo se hace cada 15 minutos o en lapsos de tiempo que sean convenientes, tomando como tiempo de inicio de la polimerización el momento en que se adiciona el activador. Para la obtención de muestras se puede emplear una jeringa de un largo adecuado con una capacidad de 10 ml, o una pipeta que cuente con una perilla de succión. Para recoger la muestra se puede remover el tapón horadado que porta el termómetro y después volver a colocarlo en la boquilla.

Todo este procedimiento se debe hacer empleando equipo de seguridad como bata, guantes de látex, lentes de protección y realizarlo en un lugar que cuente con una ventilación adecuada, ya que el monómero despidе vapores que pueden ser tóxicos.



### 3.5.2. Caracterización Reológica del Látex

Para la caracterización reológica del látex se emplea un reómetro de la marca Paar Physica modelo LS-100 en el cual se pueden efectuar mediciones reológicas a sustancias, tanto sólidas como líquidas, así como en estado coloidal, que sirvan para caracterizar materiales por pruebas rotatorias de curvas de flujo, para la determinación de su punto de gelificación o para pruebas oscilatorias en la medición del módulo elástico de pérdida para sustancias de viscosidad compleja.

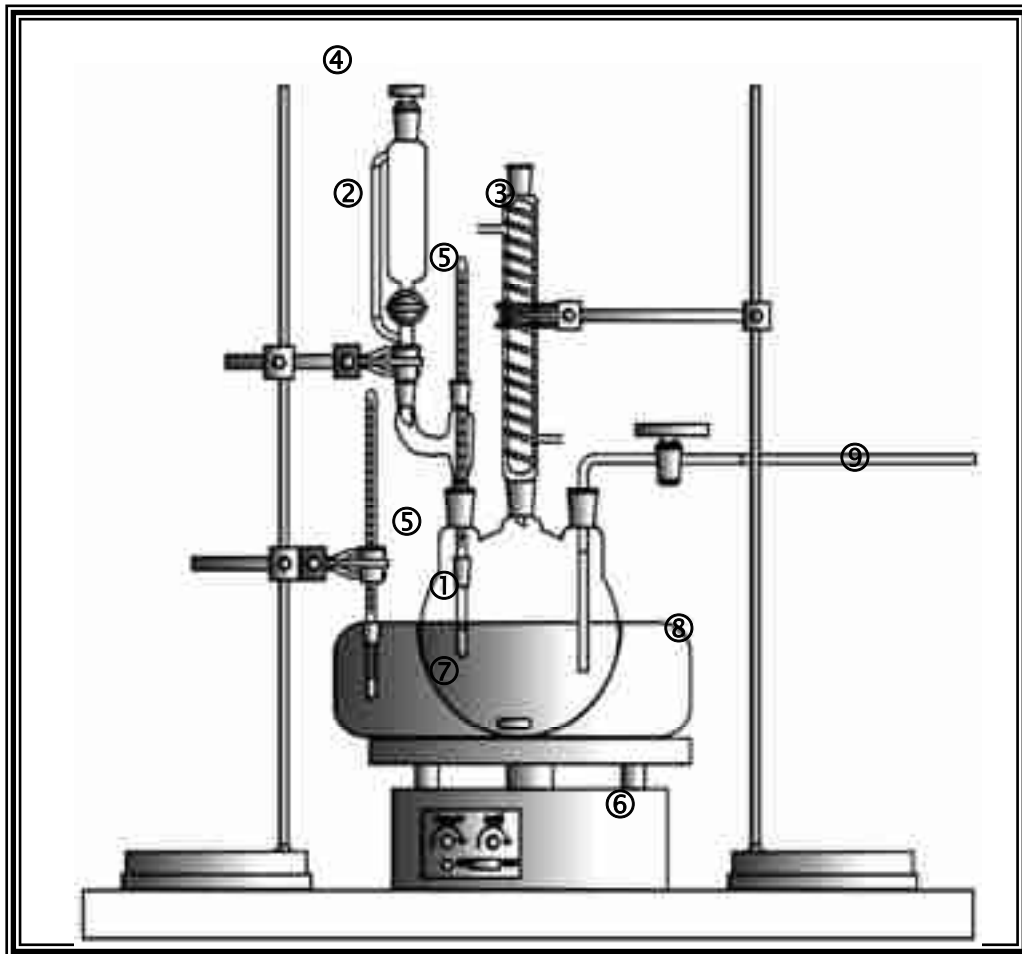


Figura 3.1 Montaje del equipo para polimerización. ① Matraz de tres bocas, ② Embudo de adición, ③ Condensador de reflujo, ④ Válvula de presión, ⑤ Termómetro, ⑥ Parrilla con termostato y agitador magnético, ⑦ Barra magnética ovalada, ⑧ Baño de agua, ⑨ Inyector de gas.

El reómetro consta de cuatro partes figura 3.2:

1. Sistema de presión de aire: el reómetro necesita de una presión constante al momento de hacer las mediciones, por lo que cuenta con un sistema de compresión de aire que lo provee de una presión de  $3.5 \text{ kg/cm}^2$  constantemente.
2. Interfase de comunicación: Esta parte se compone de un transductor conectado al reómetro y a su vez a una computadora, el trabajo del transductor es hacer la conversión de las señales

físicas del reómetro en gráficas y datos numéricos que se proyectan en la pantalla de la computadora. A su vez, la computadora sirve para programar el equipo y el tipo de prueba que se efectuara en el reómetro.

3. Sistema de Termostatación: Cuando se requiere hacer pruebas a valores mayores o menores de la temperatura del medio ambiente, este sistema provee la temperatura requerida por medio de un fluido refrigerante, (etilen-glicol).
4. Reómetro: Es el corazón del sistema. En él se hacen las mediciones reológicas a las sustancias de interés para conocer sus valores de viscosidad, esfuerzo de corte, etc.

Ya que este reómetro es del tipo de platos paralelos requiere del uso de una geometría, (plato) que contiene un área cónica de tamaño conocido. Este plato se identifica por las siglas GP 50-1 el cual debe protegerse de cualquier raspadura o abolladura.

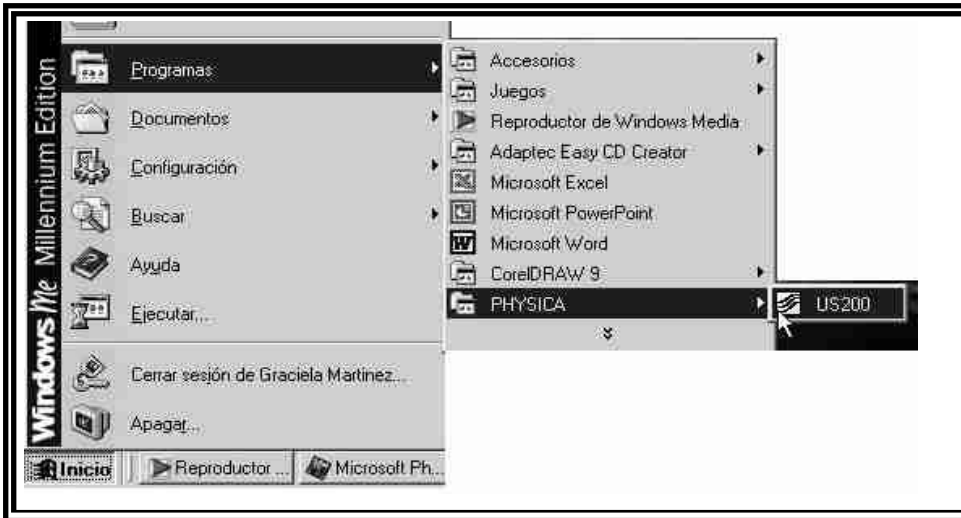
Para el uso del reómetro es necesario primero poner en funcionamiento el sistema de compresión de aire, el sistema termostatación y la interfase de comunicación. A continuación, en el panel del reómetro apretar la tecla de apertura / cierre para que el sistema neumático eleve el rotor y poder colocar la geometría. Una vez que esta colocada, se procede a programar software del equipo para el tipo de medición deseada, tal y como se explica a continuación.



**Figura 3.2 Reómetro empleado para la caracterización reológica del Látex.** ① Sistema de presión de aire. ② Interfase de comunicación. ③ Sistema de Termostatación. ④ Reómetro.

### 3.5.2.1. Programación del Software para el uso del reómetro:

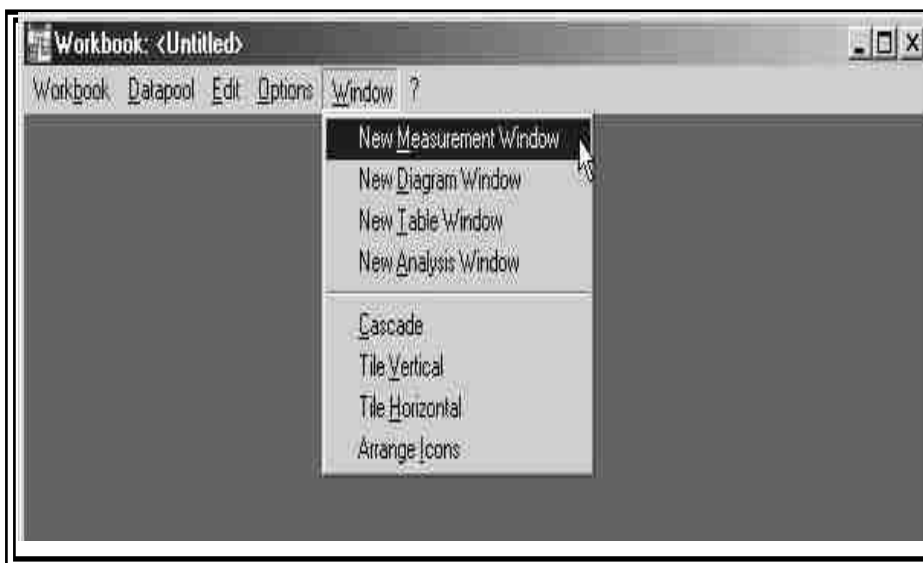
1. En el menú de inicio, elegir el programa de Physica 2000



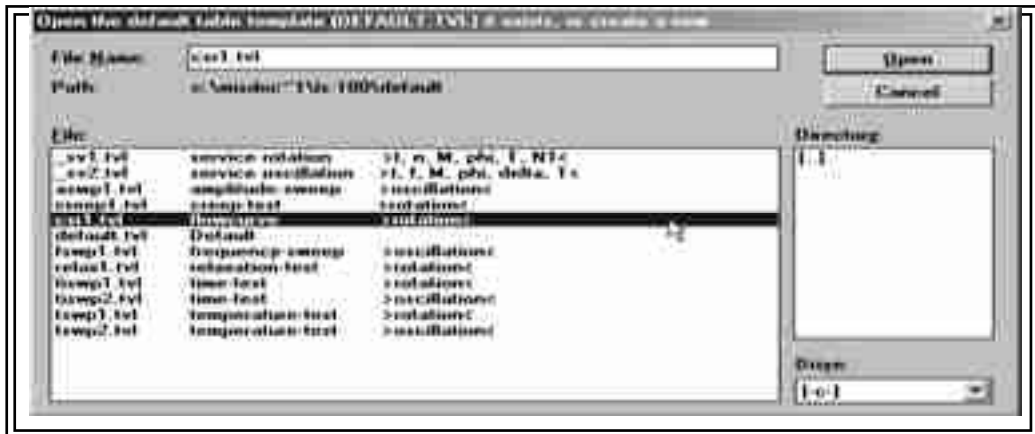
2. En la ventana de la aplicación seleccionar Workbook / New.



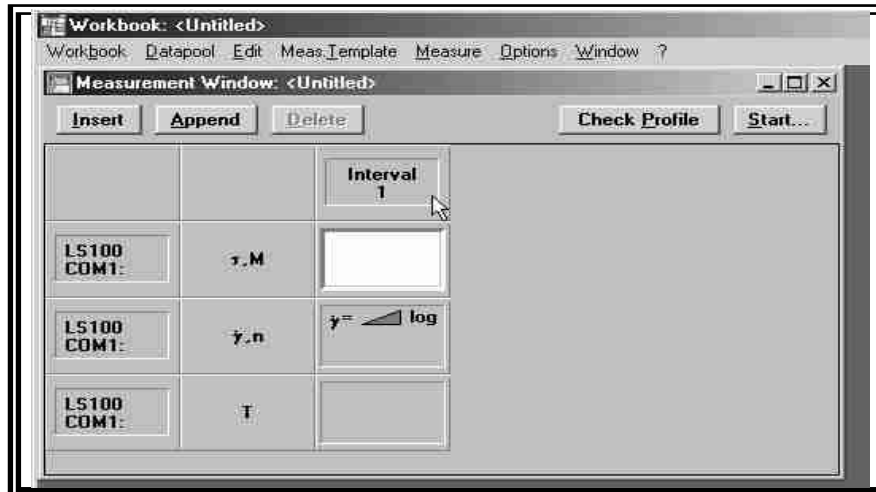
3. En la nueva ventana que aparece, seleccionar Window / New measurement Window.



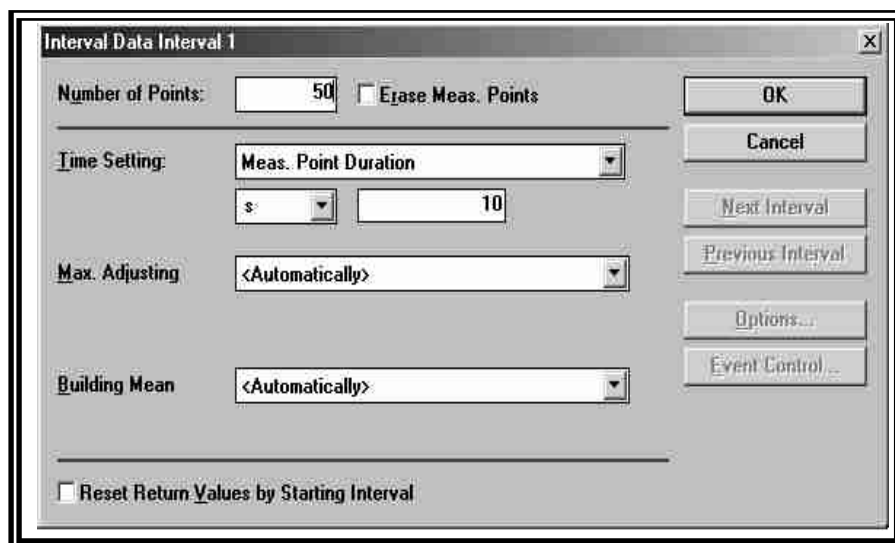
4. En la siguiente ventana elegir el archivo csr1.tvl flowcurve.



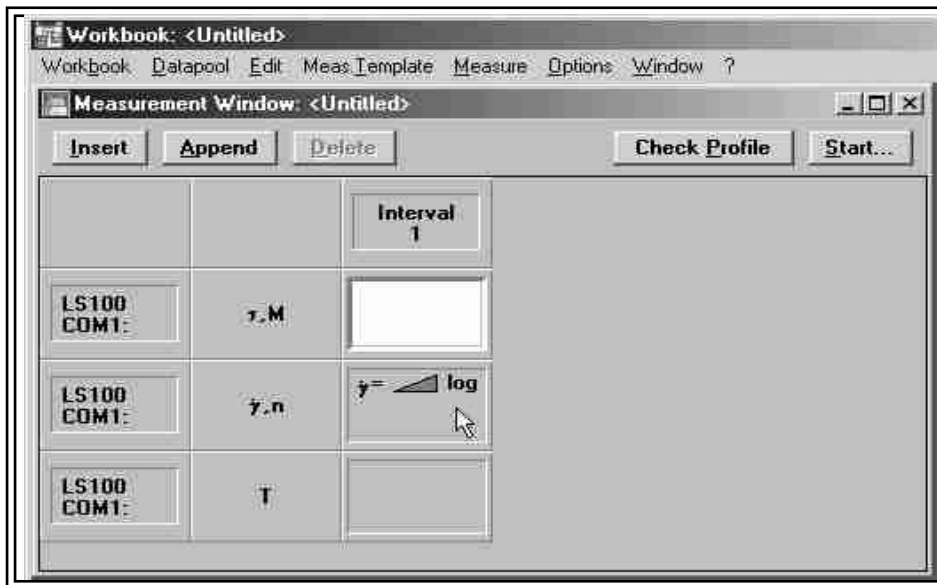
5. Al aparecer la ventana, seleccionar la sección de interval.



6. Al aparecer la ventana de esta sección se especifican los siguientes parámetros de medición:  
 Number of Points : 50 (es el número de puntos que se efectuaran en la medición).  
 Time Setting: Meas.Point Duration : 10 (es el tiempo de medición por punto)  
 Nota: no es necesario llenar las demás casillas, automáticamente el software lo hace.



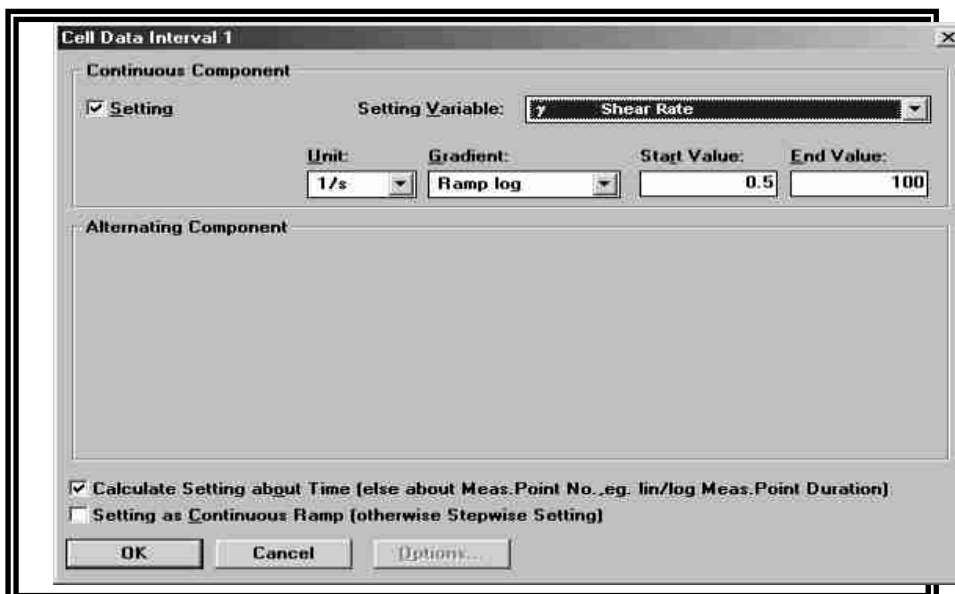
7. Ahora se selecciona la sección de velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ).



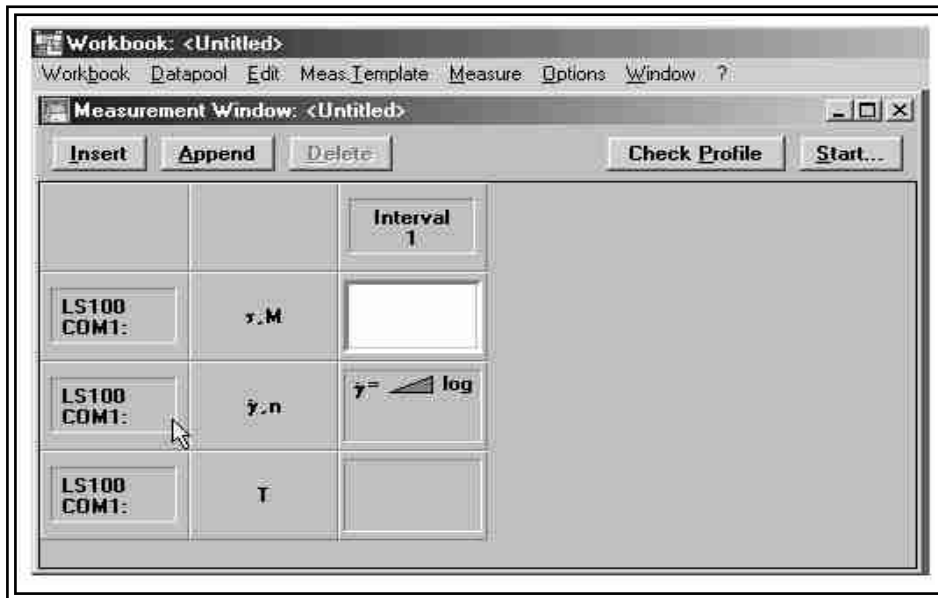
8. Al aparecer la ventana de esta sección, se especifican los siguientes parámetros para la velocidad de corte:

Start Value: 0.5 (es el punto en que comenzara la medición, se comienza a medir a partir de este punto para evitar el ruido que aparece al inicio de cada medición).

Nota: no es necesario llenar las demás casillas, automáticamente el software lo hace.



9. En esta ocasión seleccionar la casilla de especificación de geometría.



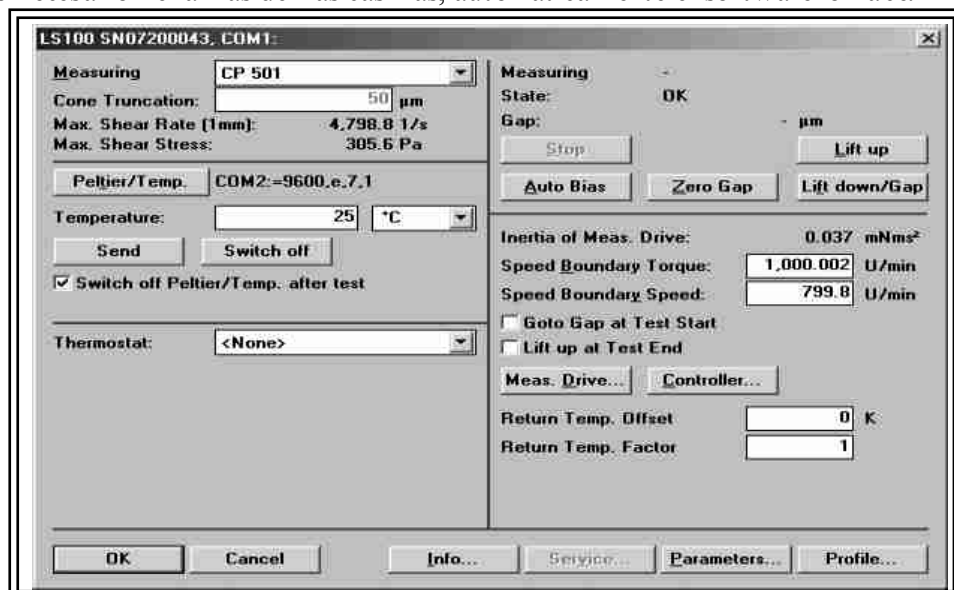
10. Al aparecer la ventana de esta sección se especifican los siguientes parámetros para el uso de geometría:

Measuring: CP 50-1 (es la identificación de la geometría que se empleará)

Nota: Al especificar el tipo de geometría en el software, éste automáticamente indica la truncación de la geometría (GAP), que es la distancia entre la placa y la geometría en el equipo.

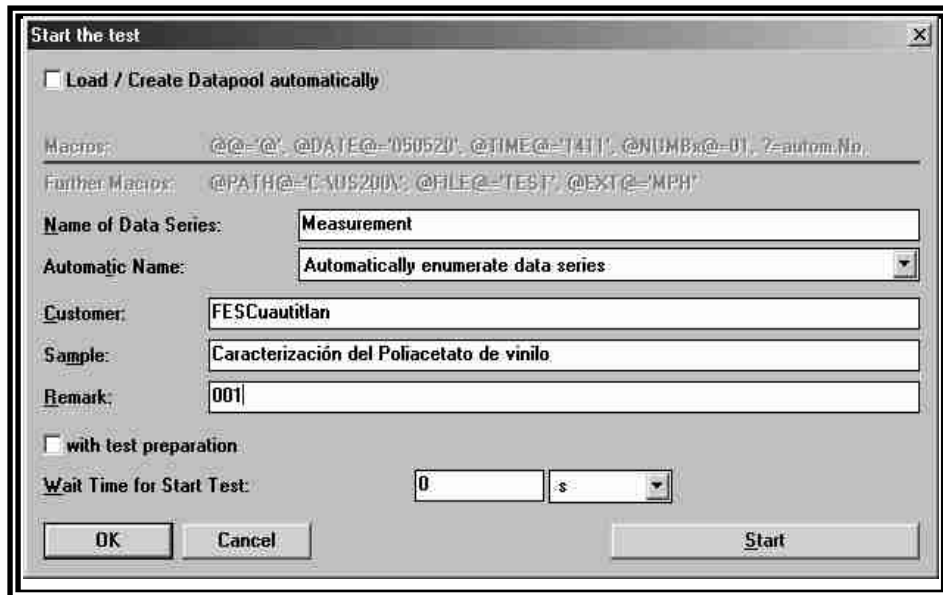
Peltier/Temp.: 25°C (es la temperatura a la cual se realizara la medición)

Nota: no es necesario llenar las demás casillas, automáticamente el software lo hace.

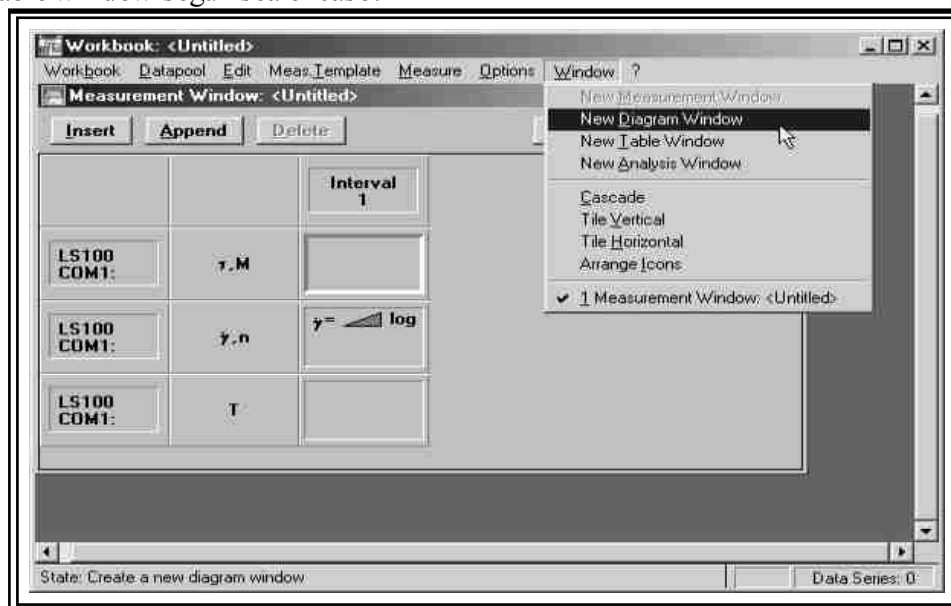


11. Comenzar con la corrida oprimiendo la casilla Start.

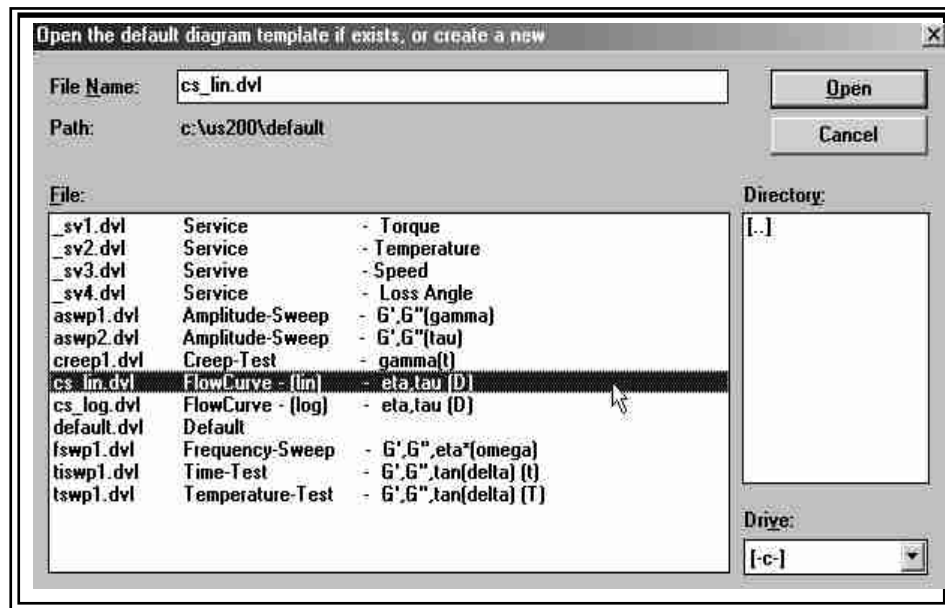
12. Por último, en el software aparece una ventana de registro para la identificación de la prueba, ésta se llena y se oprime la casilla Start.



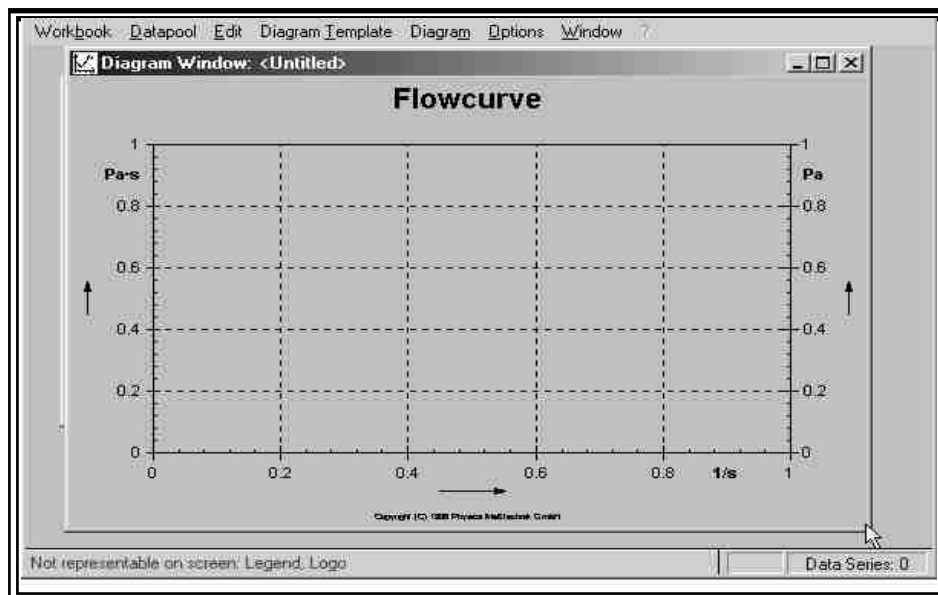
13. En el caso de que se desee ver en una ventana aparte un grafico que muestre la evolución de la prueba o una tabla que muestre los datos obtenidos, en la barra de herramientas del software seleccionar la pestaña con la leyenda Window y seleccionar ya sea New Diagram Window o New Table window según sea el caso.



14. Cuando aparezca la ventana seleccionar el tipo de grafico que se desea.(Flow Curve-[lin]).



15. Al final aparece una nueva ventana en la que se observara la evolución de la prueba.







# CAPITULO 4

## RESULTADOS

### 4.1 BITACORA DE EXPERIMENTACIÓN



## 4. RESULTADOS

### 4.1 BITACORA DE EXPERIMENTACIÓN

Para la reacción de polimerización de este trabajo, se empleo un procedimiento reportado por Wolf Karo en un artículo sobre la polimerización vía radicales libres<sup>12</sup>, en la que se obtenía como principal producto poli acetato de vinilo. Los procedimientos reportados en el artículo se tomaron como guía principal, sin embargo, durante la evolución del trabajo, se tuvieron que hacer ajustes al proceso, esto en función de que, siguiendo el procedimiento reportado en el artículo, la polimerización no se llevaba a cabo como se indicaba: (temperatura de 50°C, a una velocidad de agitación de 400rpm, en un lapso de 40 min.), además que omitía la forma de llevar a cabo ciertos pasos del proceso, como por ejemplo la velocidad de adición del monómero que como se llevo a comprobar, juega un papel importante en la evolución de la reacción.

De este modo, en la primera corrida de prueba con la que se experimentó, se observó que al adicionar el surfactante al dispersante se creaba un poco de espuma manteniéndose el color claro de la mezcla. Cuando se adiciona el monómero, la espuma desaparece y el color de la solución se torna turbio. Durante el lapso de tiempo que dura la adición del monómero, la velocidad de agitación se mantiene por debajo de las rpm establecidas, para evitar a toda costa la espumación excesiva del surfactante en la mezcla. Las tomas de muestra se efectuaron con un lapso de tiempo de 15 min. entre si, sin que se presentara algo fuera de lo esperado. Sin embargo, después de la cuarta toma de muestra (60 min. ) se tuvo que modificar tanto la velocidad de agitación como la temperatura del baño, (300 rpm y 60 °C respectivamente) ya que no se presentaban los cambios esperados en la coloración de la solución después del tiempo estipulado para que ocurriera la reacción en su totalidad (40 min). En el quinto muestreo (1 ¼ hora después), se observa el cambio de coloración a un tono blanco satinado que es el color característico de la polimerización obteniéndose el líquido de color aperlado que es el polímero. Para la segunda corrida de prueba, se aplicaron las modificaciones echas a la corrida anterior en cuanto a las rpm y temperatura, sin embargo, la velocidad de reacción aumenta con la temperatura, impidiendo que se pueda seguir la evolución realógica de la reacción.

En la tercera prueba se hacen los ajustes de temperatura del baño, quedando en 54°C. Esta temperatura junto con 300 rpm permite seguir la evolución de la reacción en el reómetro, sin embargo, en esta ocasión, el monómero se adiciono en una sola carga. Cuando se hizo la cuarta toma de muestra, se observó que la reacción no presentaba la coloración característica de inicio de polimerización. Cuando se esperaba que se diera la polimerización, esta no se dio, al final, sólo quedo una solución que presentaba tres fases.

Este fenómeno exigió una investigación más a fondo en la literatura para poder explicarlo. En las conclusiones se explica el porque de éste hecho.

Una vez encontradas las condiciones ideales para efectuar la reacción: 54°C de temperatura, con 300 rpm, adicionando el monómero a una velocidad de 5 ml/min, se repitió la reacción de este lote para verificar la consistencia de la reacción y efectuar el estudio reológico de este lote denominado como lote 0.0. El mismo procedimiento se llevo a cabo con los lotes restantes.

Una vez recolectados los datos de todos los lotes, se realizó el estudio reológico al poliacetato de vinilo comercializado por Aldrich, para comparar los valores de viscosidad y comportamiento reológico, y así, poder concluir qué formulación es la optima.

Por último se realizó el estudio estadístico del diseño experimental para poder sacar conclusiones válidas y objetivas de los datos.

**Tabla 8 Hoja de registro para lote 00**

<b>F.ES. CUAUTILAN CAMPO I LAB DE REOLOGÍA NAVE 3000</b>		<b>CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DEL POLIACETATO DE VINILO</b>		
<b>Fecha</b>	22/02/05	<b>HOJA DE REGISTRO</b>	<b>N° de lote</b> 00	
<b>Especificaciones de reacción:</b>		<b>Especificaciones de equipo:</b>		
Vel. de adición de monómero	5 ml /min	Equipo:	LS- 100	
Temp. de reacción	50°C	Geometría :	CP 50-1	
Velocidad de agitación	300 rpm	Cap:	50 µm	
Temp. del baño	54°C	Temp. de prueba	25°C	
Hora de inicio polimerización:	14:39	Tiempo de medición por punto	10 seg	
<b>Tiempo de toma de muestras:</b>				
1°	14:58	2°	15:13	
3°	15:28	4°	15:43	
5°	16:30	6°	17:20	
<b>COMPOSICIÓN DEL LOTE</b>				
	Activador	Surfactante	Monómero	Dispersante
Composición	.6249 (gr)	0.2522 (gr)	50(ml)	200(ml)
En masa (gr)	0.6249	0.2522	46.23	199.4
Porcentual %	0.254	0.103	18.754	80.89
<b>COMPOSICIÓN EN MASA</b>				
Activador	Surfactante	Monómero	Dispersante	
Serial	0.6249	0.2522	46.23	199.4
<b>COMPOSICIÓN PORCENTUAL</b>				
Monómero	18.754%	Dispersante	80.889%	
Activador	0.254%	Surfactante	0.103%	

Figura 4.1 Reogramas para el lote 0.0

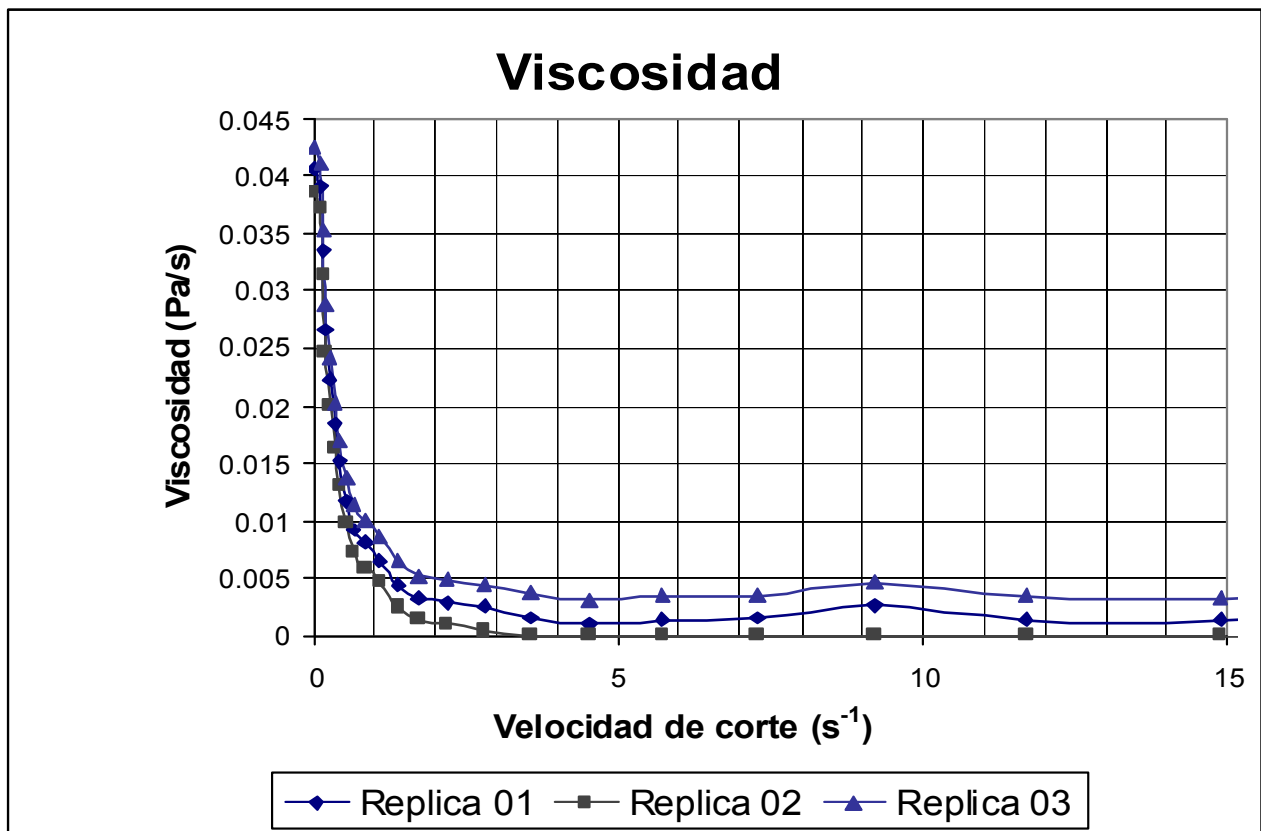
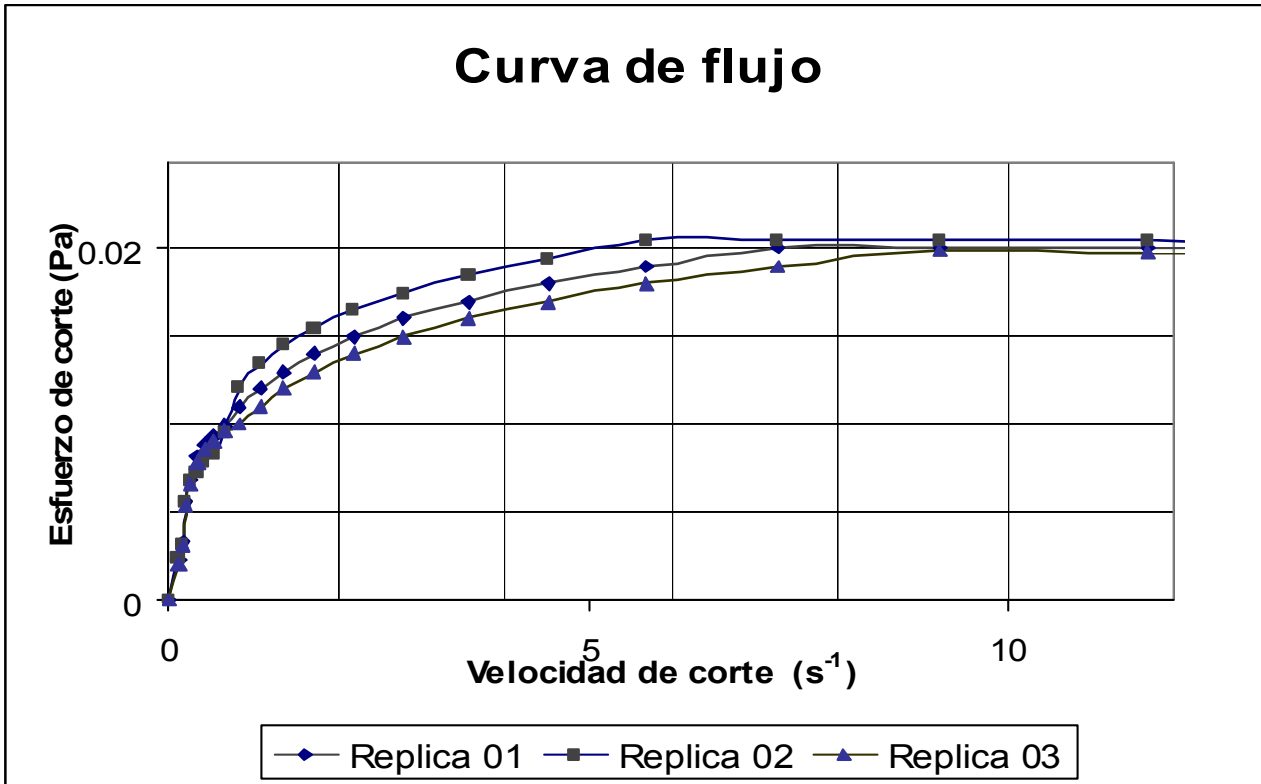


Tabla 9 Hoja de registro para lote 01

Fecha 23/02/05

HOJA DE REGISTRO

N° de lote 01

Especificaciones de reacción:

Vel. de adición de monómero 5 ml /min  
Temp. de reacción 50°C  
Velocidad de agitación 300 rpm  
Temp. del baño 54°C  
Hora de inicio polimerización: 13:15

Especificaciones de equipo:

Equipo: LS- 100  
Geometría : CP 50-1  
Cap: 50 µm  
Temp. de prueba 25°C  
Tiempo de medición por punto 10 seg

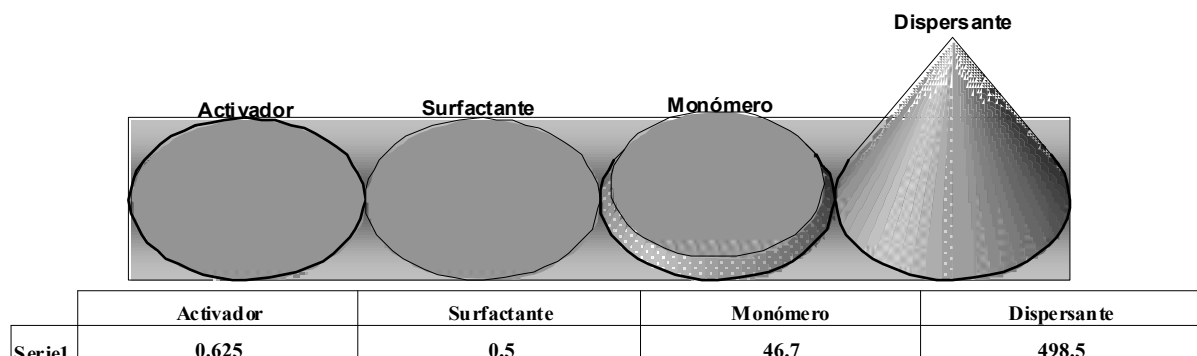
Tiempo de toma de muestras:

1° 13:30 2° 13:45 3° 14:00 4° 14:15 5° 14:30 6° 14:45

COMPOSICIÓN DEL LOTE

	Activador	Surfactante	Monómero	Dispersante
Composición	0.625	0.5	50	500
En masa (gr)	0.625	0.5	46.7	498.5
Porcentual %	0.114400769	0.091520615	8.548025443	91.24605317

COMPOSICIÓN EN MASA



COMPOSICIÓN PORCENTUAL

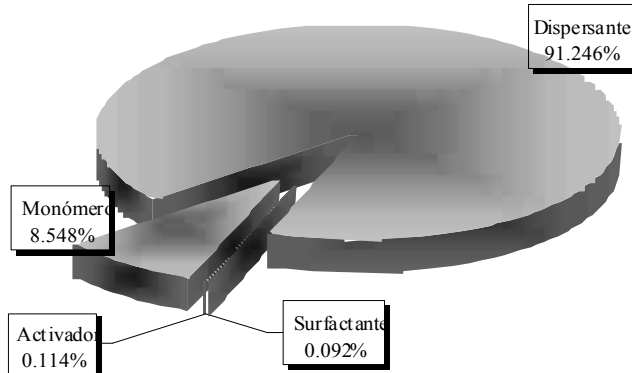




Figura 4.2 Reogramas para el lote 01

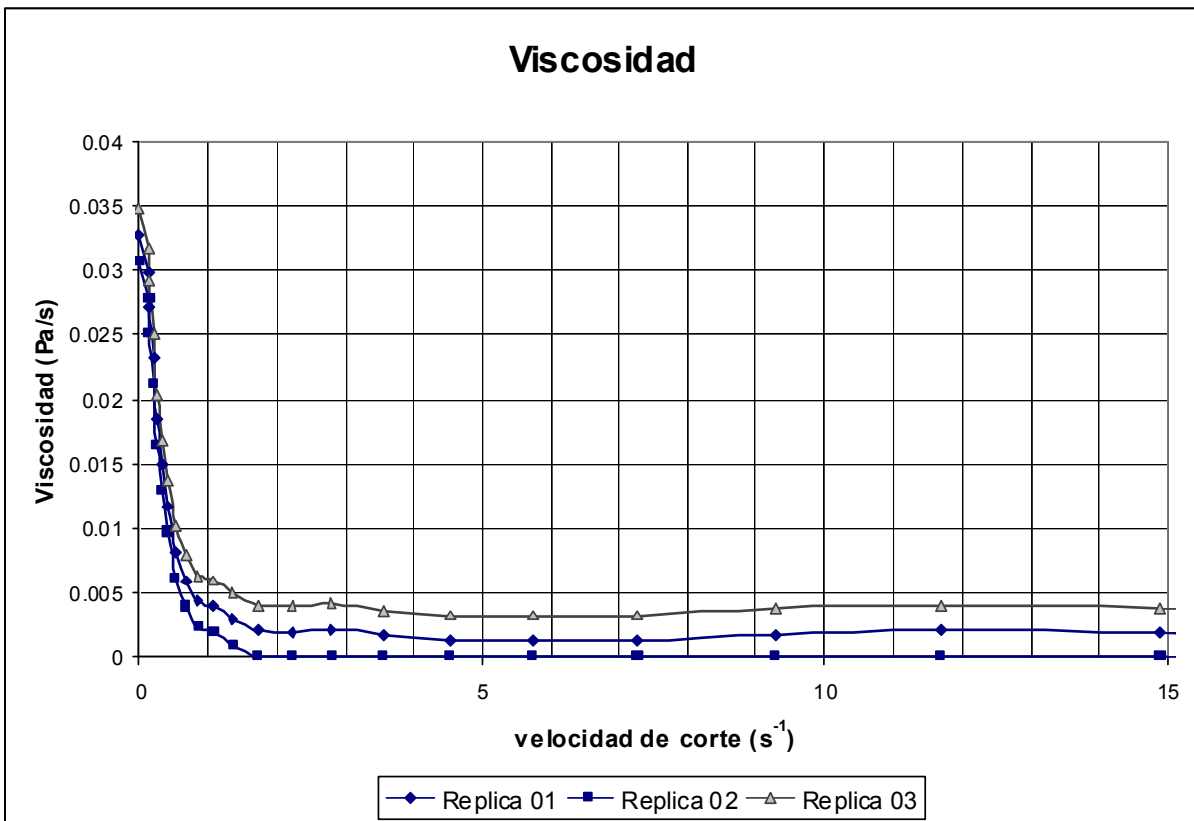
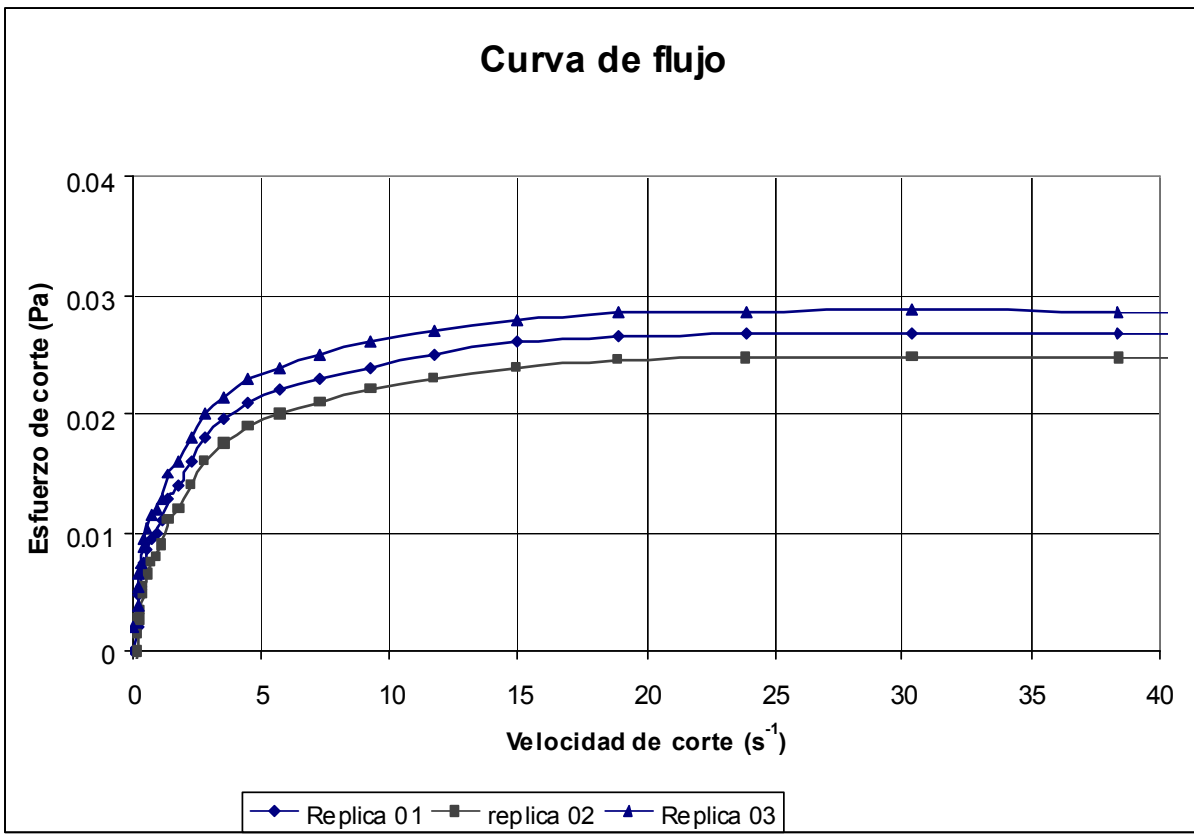


Tabla 10 Hoja de registro para lote 02

Fecha 24/02/05

HOJA DE REGISTRO

Nº de lote 02

Especificaciones de reacción:

Vel. de adición de monómero 5 ml /min  
Temp. de reacción 50°C  
Velocidad de agitación 300 rpm  
Temp. del baño 54°C  
Hora de inicio polimerización: 14:20

Especificaciones de equipo:

Equipo: LS- 100  
Geometría : CP 50-1  
Cap: 50 µm  
Temp. de prueba 25°C  
Tiempo de medición por punto 10 seg

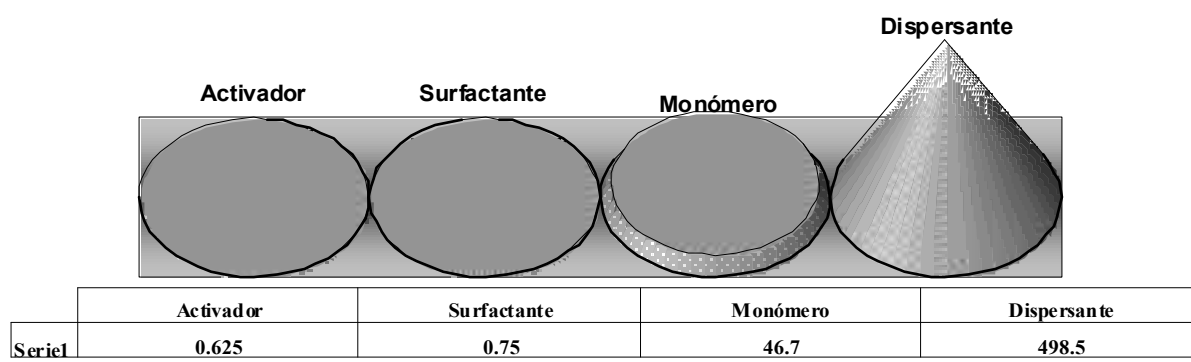
Tiempo de toma de muestras:

1° 14:35 2° 14:50 3° 15:05 4° 15:20 5° 15:35 6° 15:50

COMPOSICIÓN DEL LOTE

	Activador	Surfactante	Monómero	Dispersante
Composición	0.625	0.75	50	500
En masa (gr)	0.625	0.75	46.7	498.5
Porcentual %	0.114348443	0.137218131	8.544115629	91.2043178

COMPOSICIÓN EN MASA



COMPOSICIÓN PORCENTUAL

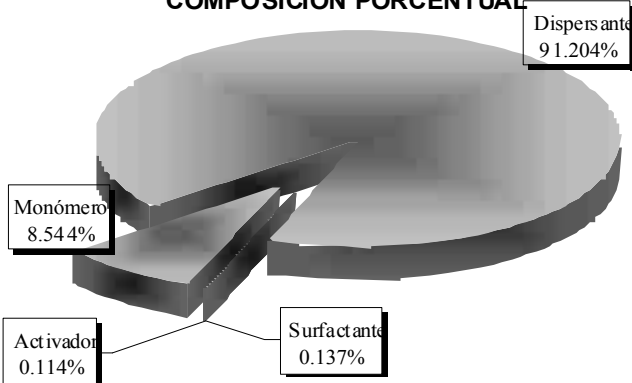
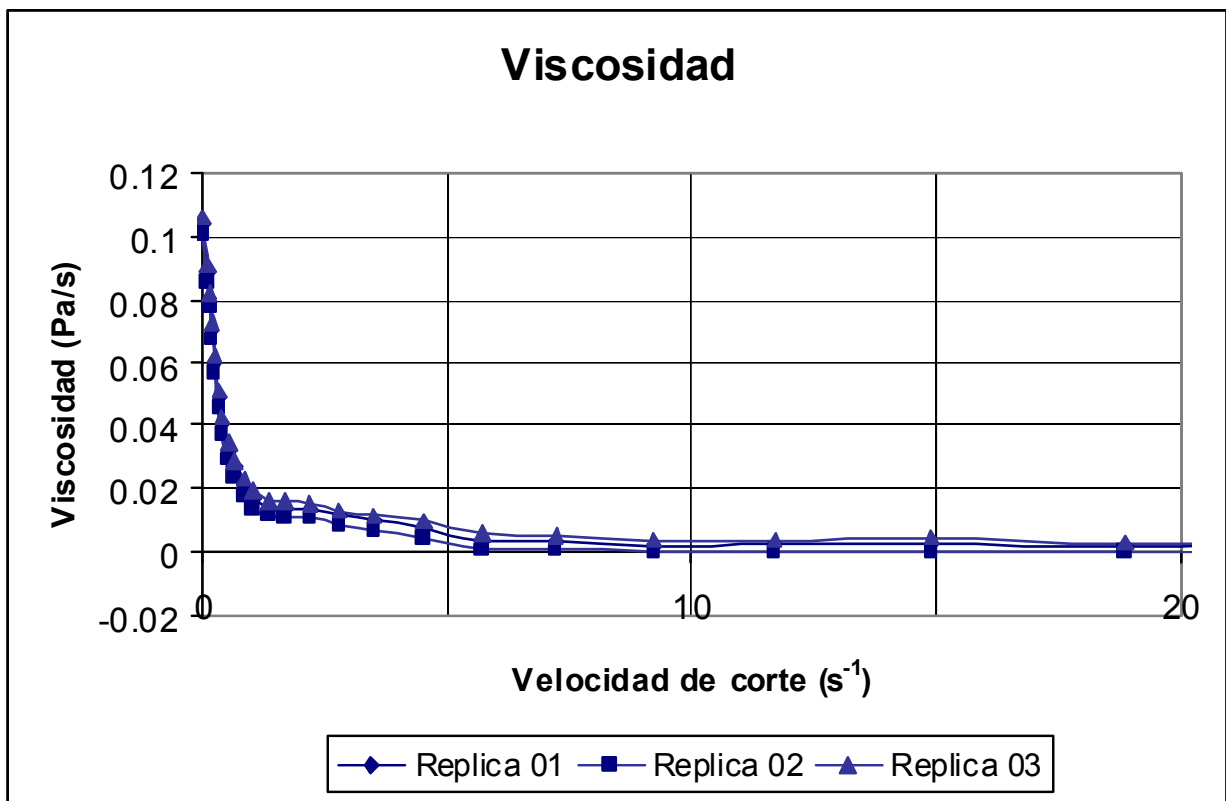
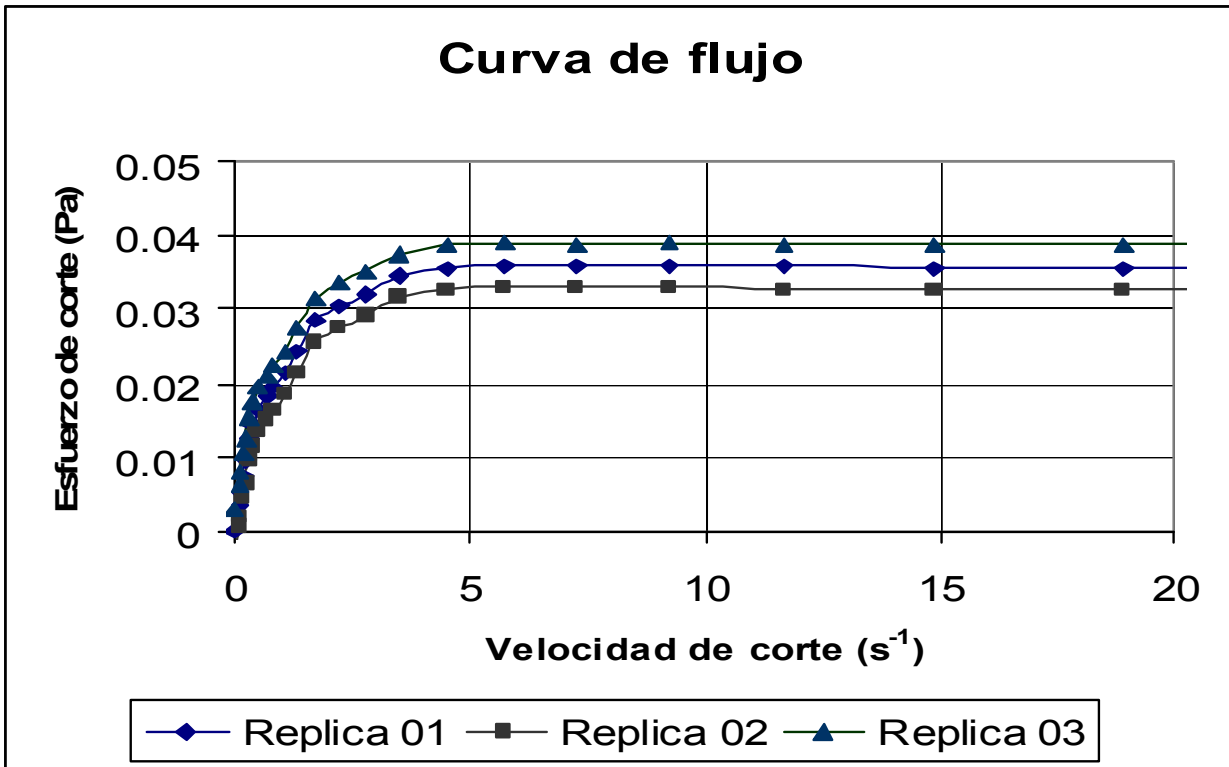


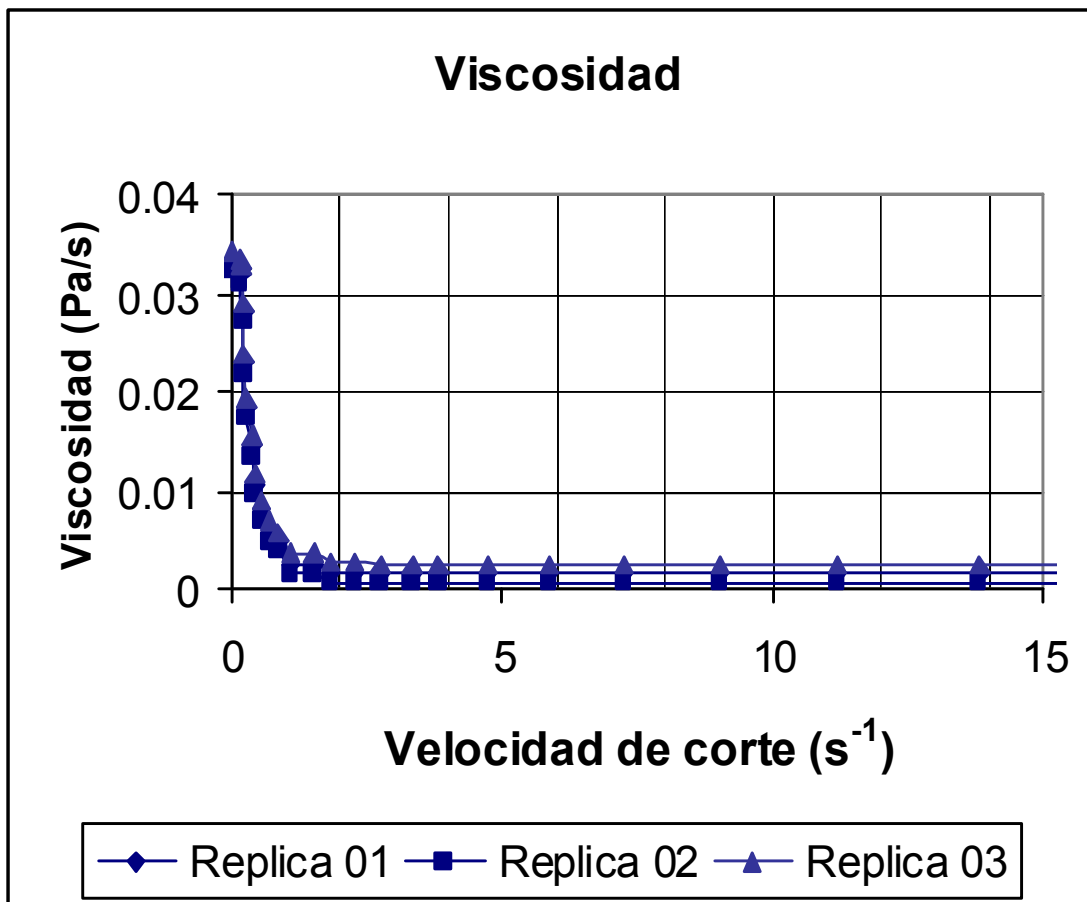
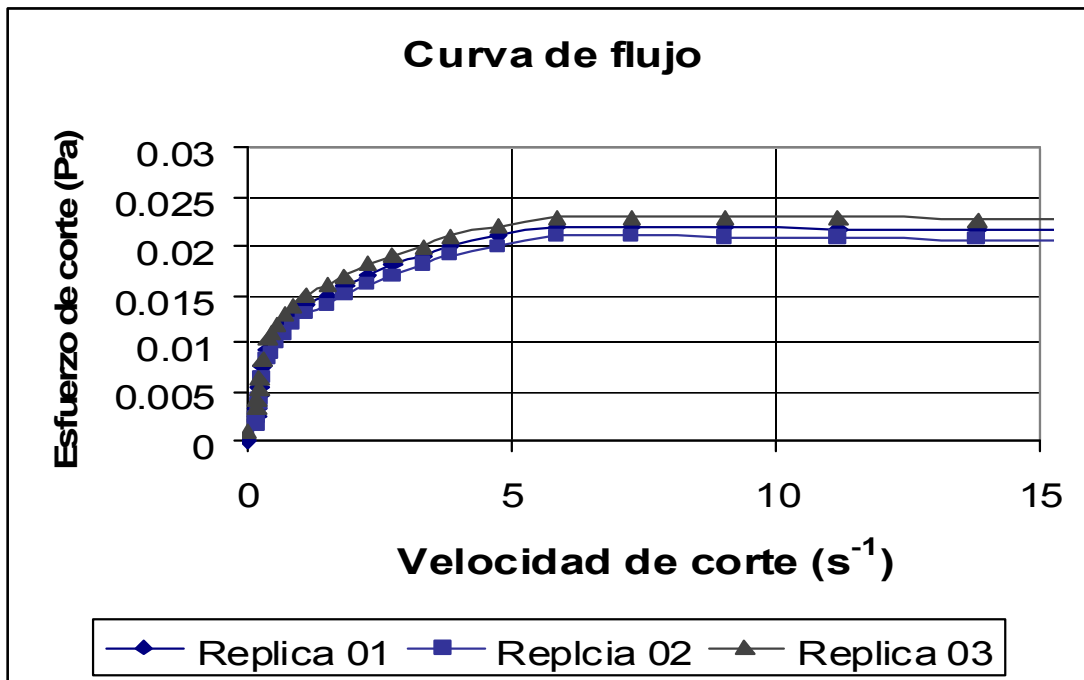
Figura 4.3 Reogramas para el lote 02



**Tabla 11 Hoja de registro para lote 03**

<b>F.E.S. CUAUTILAN CAMPO I LAB DE REOLOGÍA NAVE 3000</b>		<b>CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DEL POLIACETATO DE VINILO</b>		
<b>Fecha</b>	25/02/05	<b>HOJA DE REGISTRO</b>	<b>N° de lote</b>	
		03		
<b>Especificaciones de reacción:</b> Vel. de adición de monómero 5 ml /min Temp. de reacción 50°C Velocidad de agitación 300 rpm Temp. del baño 54°C Hora de inicio polimerización: 13:50		<b>Especificaciones de equipo:</b> Equipo: LS- 100 Geometría : CP 50-1 Cap: 50 µm Temp. de prueba 25°C Tiempo de medición por punto 10 seg		
<b>Tiempo de toma de muestras:</b>				
1°	14:05	2°	14:20	
3°	14:35	4°	14:50	
5°	15:05	6°	15:20	
<b>COMPOSICIÓN DEL LOTE</b>				
	Activador	Surfactante	Monómero	Dispersante
Composición	0.9375	0.5	50	500
En masa (gr)	0.9375	0.5	46.7	498.5
Porcentual %	0.171503053	0.091468295	8.543138735	91.19388992
<b>COMPOSICIÓN EN MASA</b>				
	Activador	Surfactante	Monómero	Dispersante
Serial	0.9375	0.5	46.7	498.5
<b>COMPOSICIÓN PORCENTUAL</b>				

Figura 4.4 Reogramas para el lote 03



**Tabla 12 Hoja de registro para lote 04**

<b>F.E.S. CUAUTILAN CAMPO I LAB DE REOLOGÍA NAVE 3000</b>		<b>CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DEL POLIACETATO DE VINILO</b>		
<b>Fecha</b>	28/02/05	<b>HOJA DE REGISTRO</b>	<b>N° de lote</b>	
		04		
<b>Especificaciones de reacción:</b> Vel. de adición de monómero 5 ml /min Temp. de reacción 50°C Velocidad de agitación 300 rpm Temp. del baño 54°C Hora de inicio polimerización: 13:25		<b>Especificaciones de equipo:</b> Equipo: LS- 100 Geometría : CP 50-1 Cap: 50 µm Temp. de prueba 25°C Tiempo de medición por punto 10 seg		
<b>Tiempo de toma de muestras:</b>				
1°	13:40	2°	13:55	
3°	14:10	4°	14:25	
5°	14:40	6°	14:55	
<b>COMPOSICIÓN DEL LOTE</b>				
	Activador	Surfactante	Monómero	Dispersante
Composición	0.9375	0.75	50	500
En masa (gr)	0.9375	0.75	46.7	498.5
Porcentual %	0.171424653	0.137139723	8.539233389	91.15220224
<b>COMPOSICIÓN EN MASA</b>				
	Activador	Surfactante	Monómero	Dispersante
Serial	0.9375	0.75	46.7	498.5
<b>COMPOSICIÓN PORCENTUAL</b>				

Figura 4.5 Reogramas para el lote 04

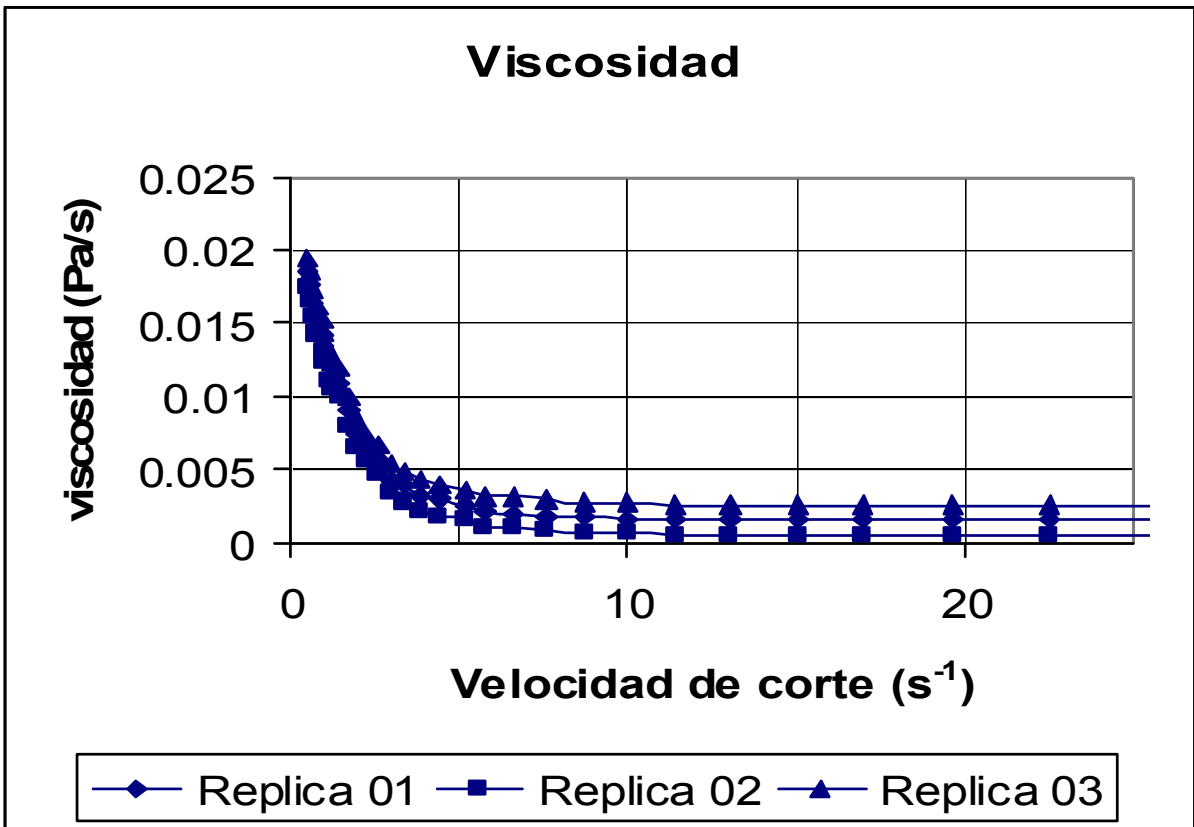
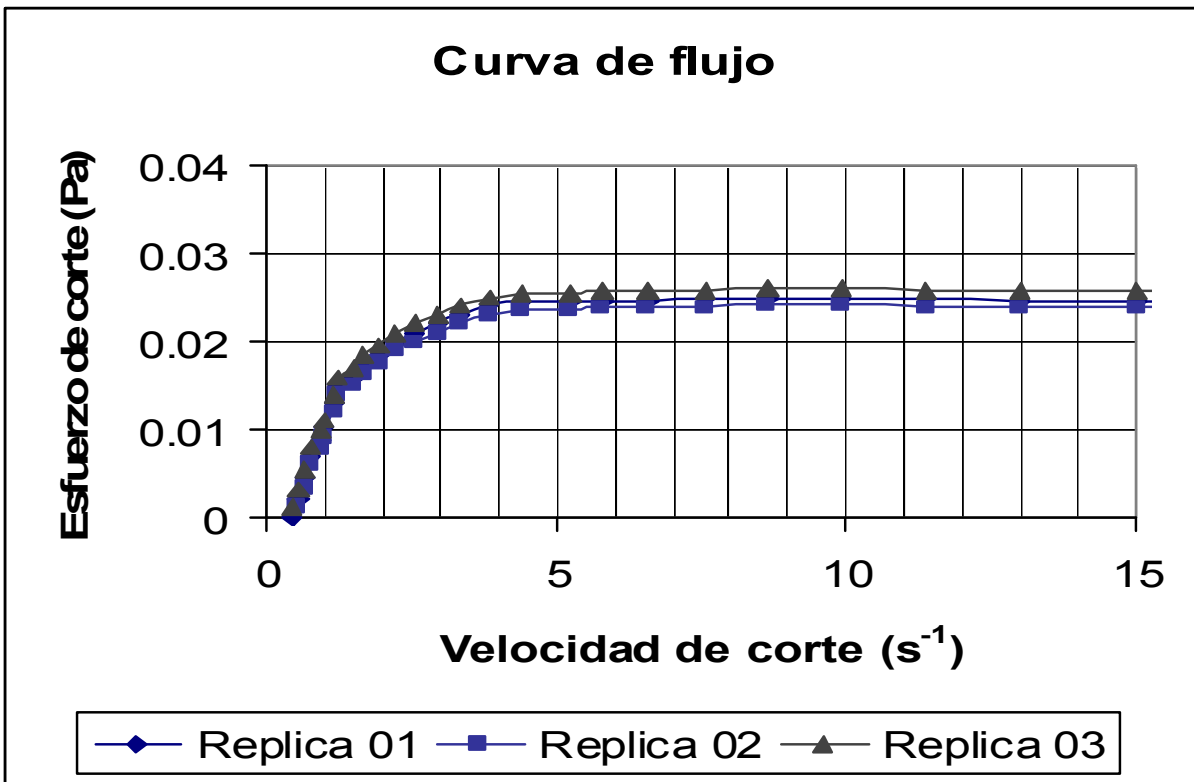
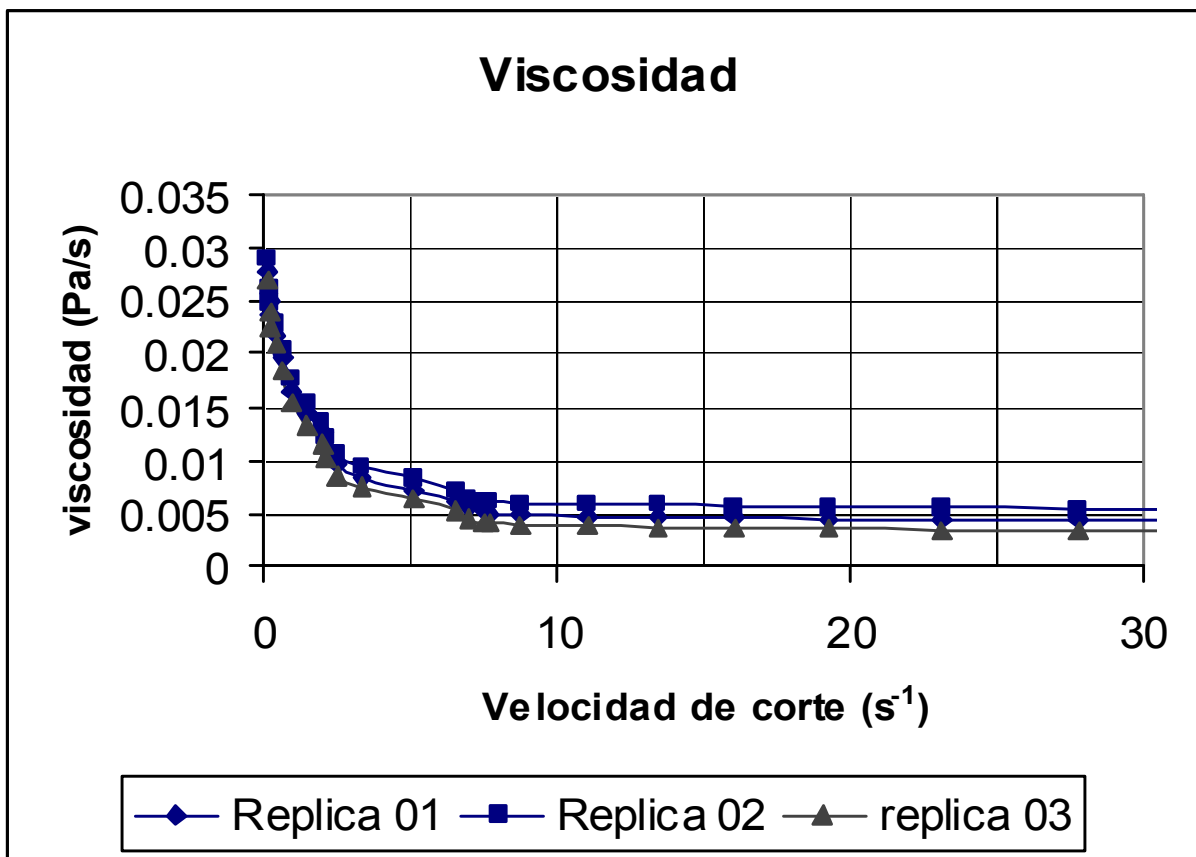
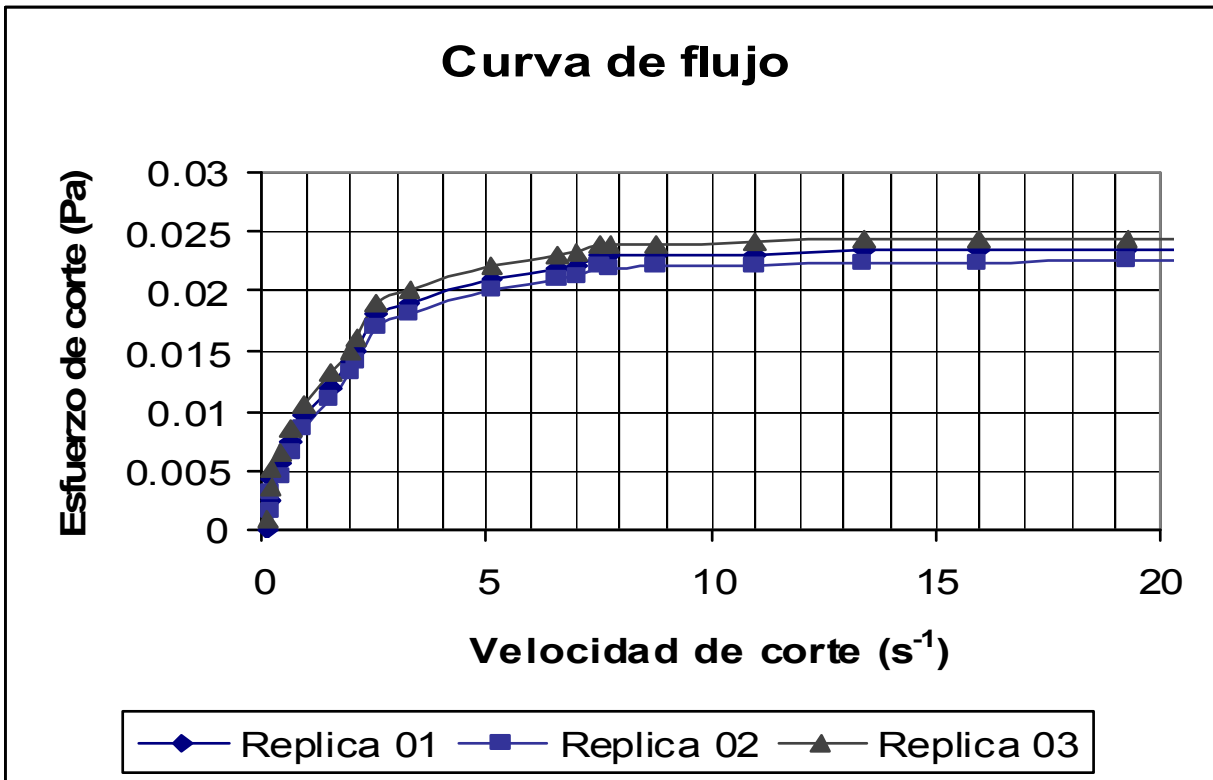


Tabla 13 Hoja de registro para lote 05

<b>F.ES. CUAUTILAN CAMPO I LAB DE REOLOGÍA. NAVE 3000</b>		<b>CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DEL POLIACETATO DE VINILO</b>			
<b>Fecha</b>	01/03/05	<b>HOJA DE REGISTRO</b>	<b>N° de lote</b> 05		
<b>Especificaciones de reacción:</b>		<b>Especificaciones de equipo:</b>			
Vel. de adición de monómero	5 ml /mi n	Equipo:	LS- 100		
Temp. de reacción	50°C	Geometría :	CP 50-1		
Velocidad de agitación	300 rpm	Cap:	50 µm		
Temp. del baño	54°C	Temp. de prueba	25°C		
Hora de inicio polimerización:	15:40	Tiempo de medición por punto	10 seg		
<b>Tiempo de toma de muestras:</b>					
1°	15:55	2°	16:10		
3°	16:25	4°	16:40		
5°	16:55	6°	17:10		
<b>COMPOSICIÓN DEL LOTE</b>					
	Activador	Surfactante	Monómero	Dispersante	
Composición	0.625	0.5	50	750	
En masa (gr)	0.625	0.5	46.7	747.75	
Porcentual %	0.078559532	0.062847626	5.869968262	93.98862458	
<b>COMPOSICIÓN EN MASA</b>					
Activador	Surfactante	Monómero	Dispersante		
Seriel	0.625	0.5	46.7	747.75	
<b>COMPOSICIÓN PORCENTUAL</b>					
Monómero	5.870%	Activador	0.079%	Surfactante	0.063%
Dispersante 93.989%					



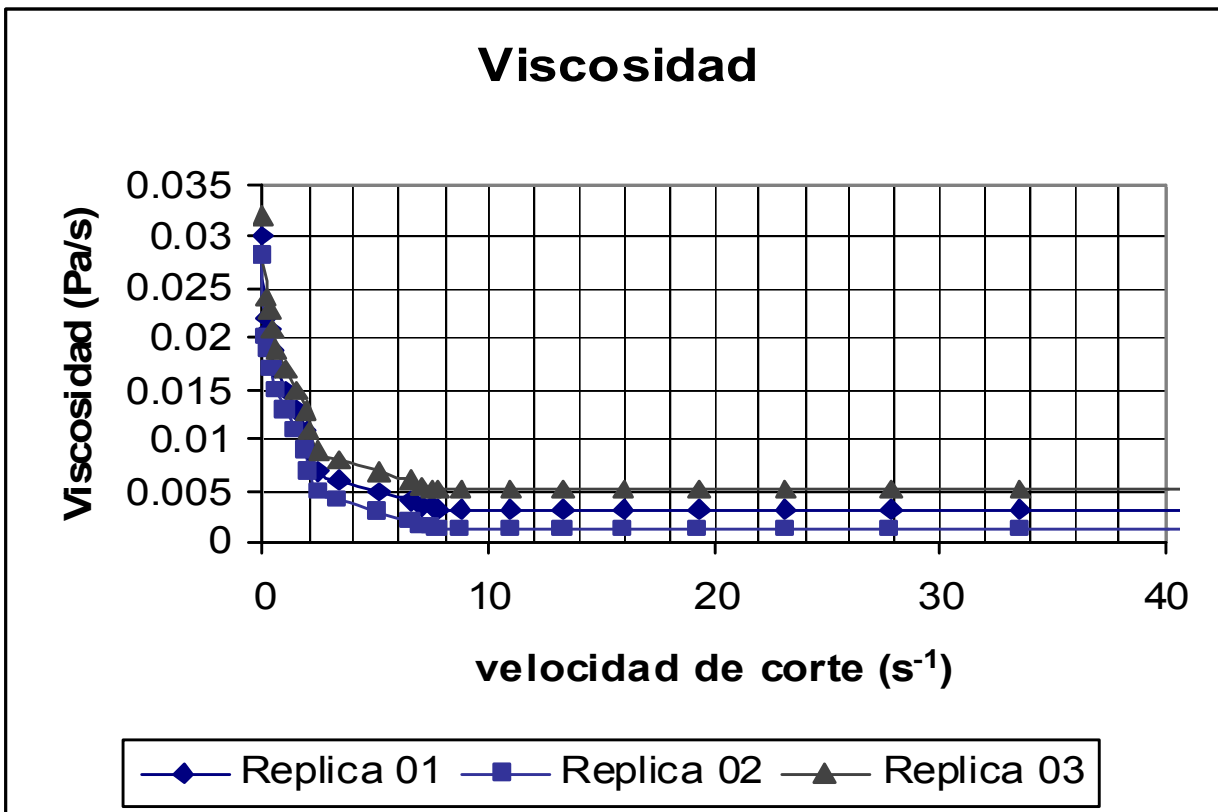
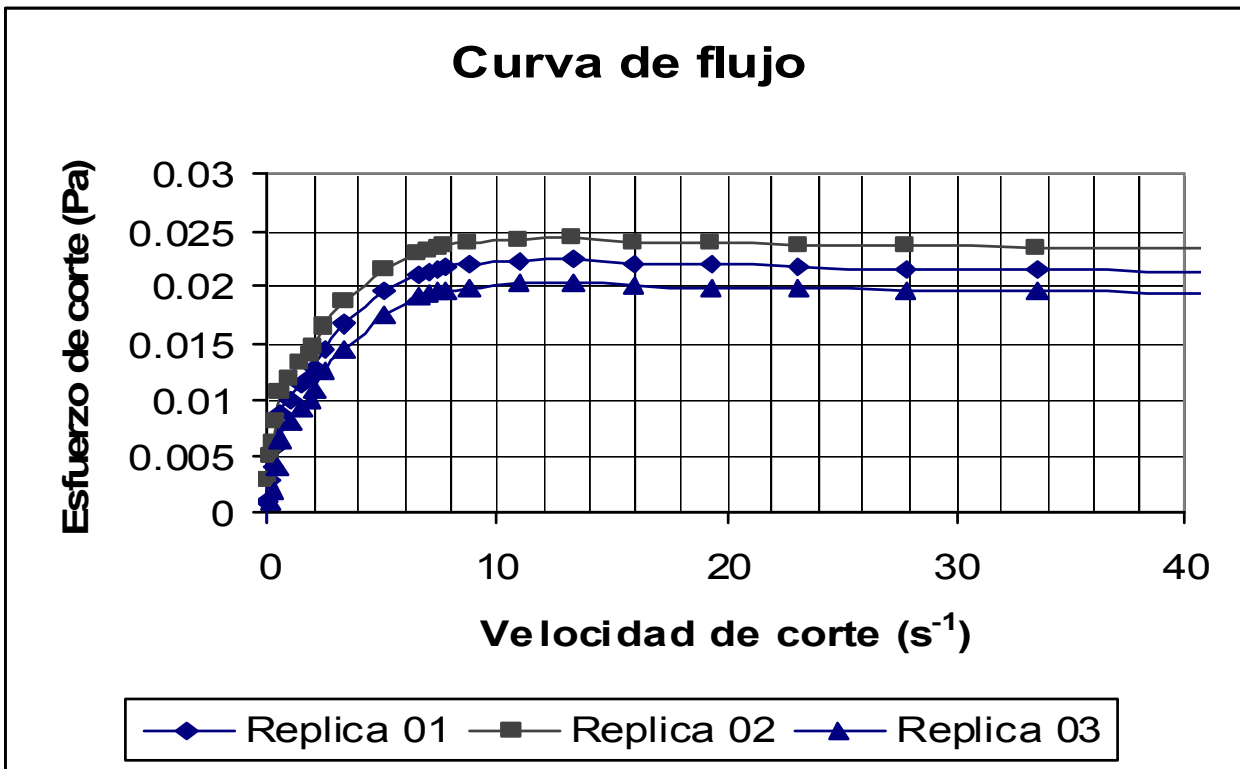
Figura 4.6 Reogramas para el lote 05



**Tabla 14 Hoja de registro para lote 06**

<b>F.E.S. CUAUTILAN CAMPO I LAB DE REOLOGÍA. NAVE 3000</b>		<b>CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DEL POLIACETATO DE VINILO</b>		
<b>Fecha</b>	02/03/05	<b>HOJA DE REGISTRO</b>	<b>N° de lote</b>	
		06		
<b>Especificaciones de reacción:</b> Vel. de adición de monómero 5 ml /min Temp. de reacción 50°C Velocidad de agitación 300 rpm Temp. del baño 54°C Hora de inicio polimerización: 14:20		<b>Especificaciones de equipo:</b> Equipo: LS- 100 Geometría : CP 50-1 Cap: 50 μm Temp. de prueba 25°C Tiempo de medición por punto 10 seg		
<b>Tiempo de toma de muestras:</b>				
1°	14:35	2°	14:50	
3°	15:05	4°	15:20	
5°	15:35	6°	15:50	
<b>COMPOSICIÓN DEL LOTE</b>				
	Activador	Surfactante	Monómero	Dispersante
Composición	0.625	0.75	50	750
En masa (gr)	0.625	0.75	46.7	747.75
Porcentual %	0.078534854	0.094241825	5.868124274	93.95909905
<b>COMPOSICIÓN EN MASA</b>				
Activador	Surfactante	Monómero	Dispersante	
Serial	0.625	0.75	46.7	747.75
<b>COMPOSICIÓN PORCENTUAL</b>				
Dispersante 93.959% Monómero 5.868% Acti vado 0.079% Surfactante 0.094%				

Figura 4.7 Reogramas para el lote 06



**Tabla 15 Hoja de registro para lote 07**

<b>F.E.S. CUAUTITLAN CAMPO I LAB DE REOLOGÍA NAVE 3000</b>		<b>CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DEL POLIACETATO DE VINILO</b>		
<b>Fecha</b>	03/03/05	<b>HOJA DE REGISTRO</b>	<b>N° de lote</b>	
		07		
<b>Especificaciones de reacción:</b> Vel. de adición de monómero 5 ml /min Temp. de reacción 50°C Velocidad de agitación 300 rpm Temp. del baño 54°C Hora de inicio polimerización: 13:15		<b>Especificaciones de equipo:</b> Equipo: LS- 100 Geometría : CP 50-1 Cap: 50 µm Temp. de prueba 25°C Tiempo de medición por punto 10 seg		
<b>Tiempo de toma de muestras:</b>				
1°	13:30	2°	13:45	
3°	14:00	4°	14:15	
5°	14:30	6°	14:45	
<b>COMPOSICIÓN DEL LOTE</b>				
	Activador	Surfactante	Monómero	Dispersante
Composición	0.9375	0.5	50	750
En masa (gr)	0.9375	0.5	46.7	747.75
Porcentual %	0.11779303	0.062822949	5.867663457	93.95172056
<b>COMPOSICIÓN EN MASA</b>				
	Activador	Surfactante	Monómero	Dispersante
Serial	0.9375	0.5	46.7	747.75
<b>COMPOSICIÓN PORCENTUAL</b>				

Figura 4.8 Reogramas para el lote 07

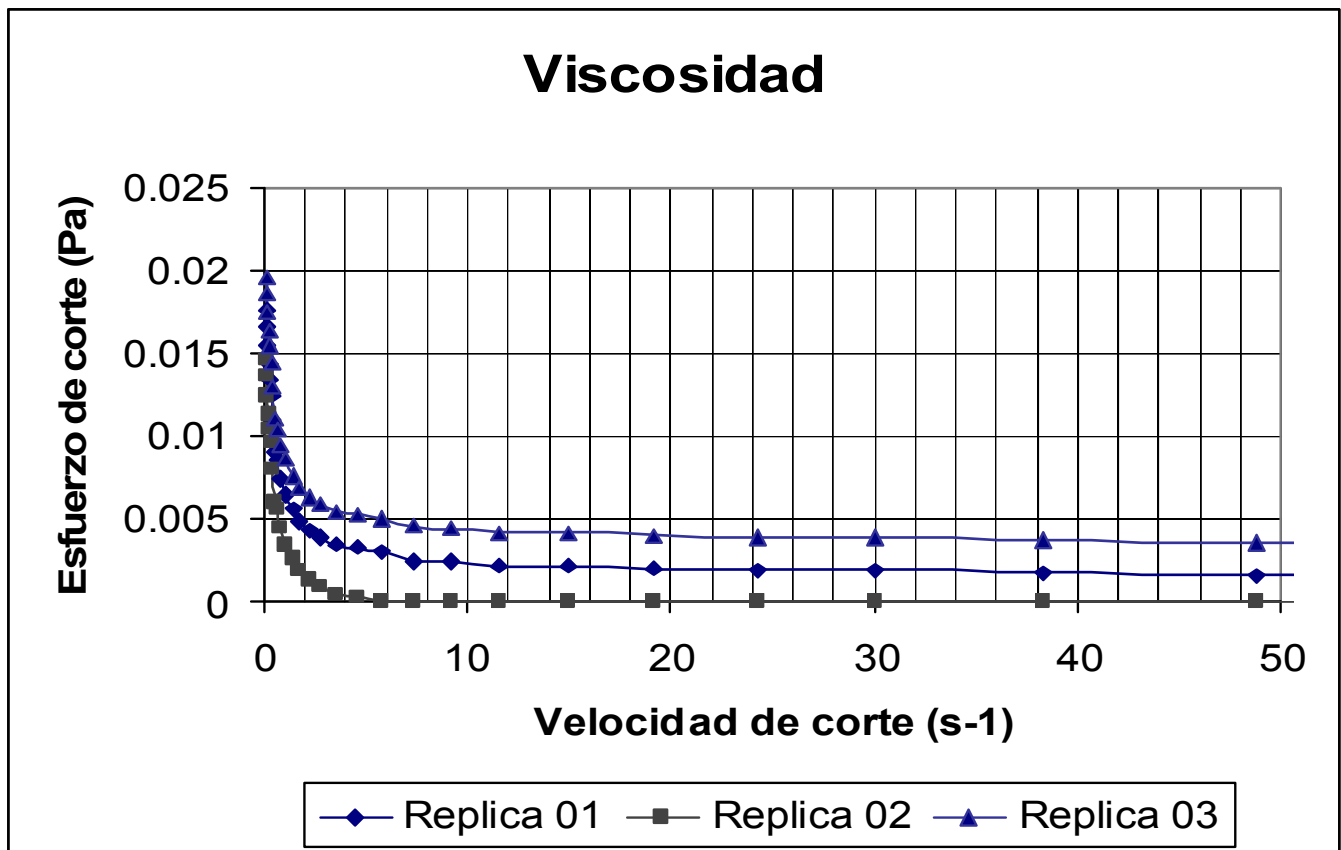
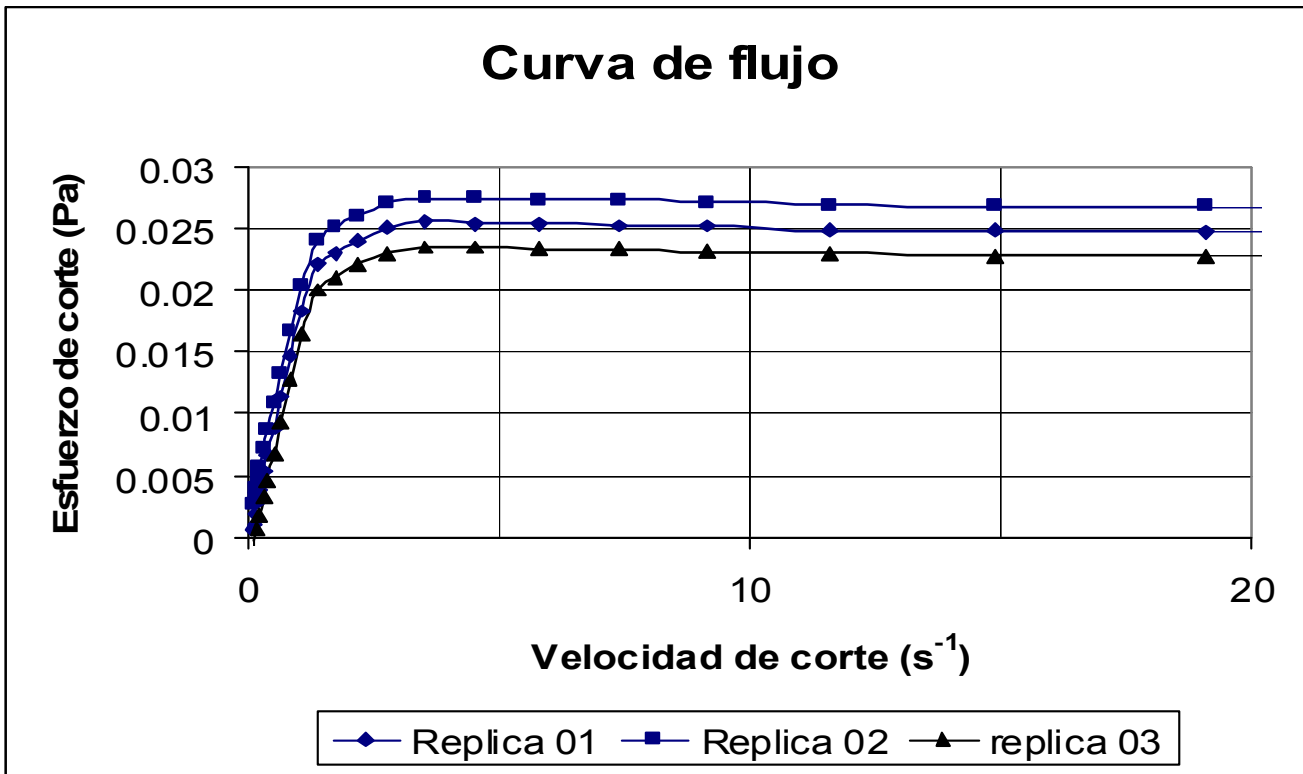


Tabla 16 Hoja de registro para lote 08

Fecha 04/03/05

HOJA DE REGISTRO

Nº de lote

08

Especificaciones de reacción:

Vel. de adición de monómero 5 ml /min  
Temp. de reacción 50°C  
Velocidad de agitación 300 rpm  
Temp. del baño 54°C  
Hora de inicio polimerización: 13:50

Especificaciones de equipo:

Equipo: LS- 100  
Geometría : CP 50-1  
Cap: 50 µm  
Temp. de prueba 25°C  
Tiempo de medición por punto 10 seg

Tiempo de toma de muestras:

1º 14:05

2º 14:20

3º 14:35

4º 14:50

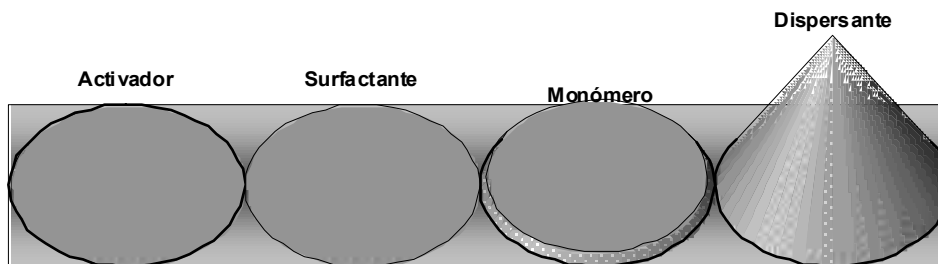
5º 15:05

6º 15:20

COMPOSICIÓN DEL LOTE

	Activador	Surfactante	Monómero	Dispersante
Composición	0.9375	0.75	50	750
En masa (gr)	0.9375	0.75	46.7	747.75
Porcentual %	0.117756041	0.094204833	5.865820917	93.92221821

COMPOSICIÓN EN MASA



	Activador	Surfactante	Monómero	Dispersante
Serie1	0.9375	0.75	46.7	747.75

COMPOSICIÓN PORCENTUAL

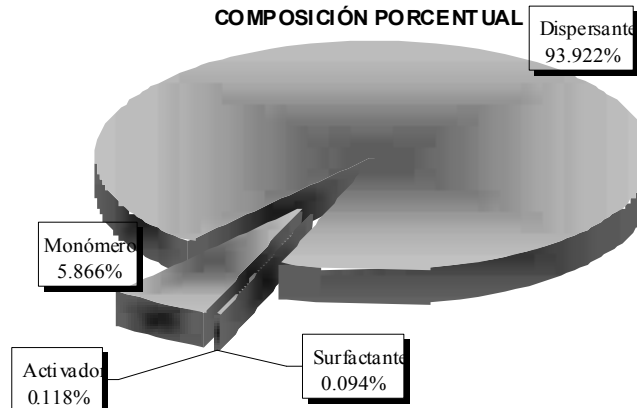


Figura 4.9 Reogramas para el lote 08

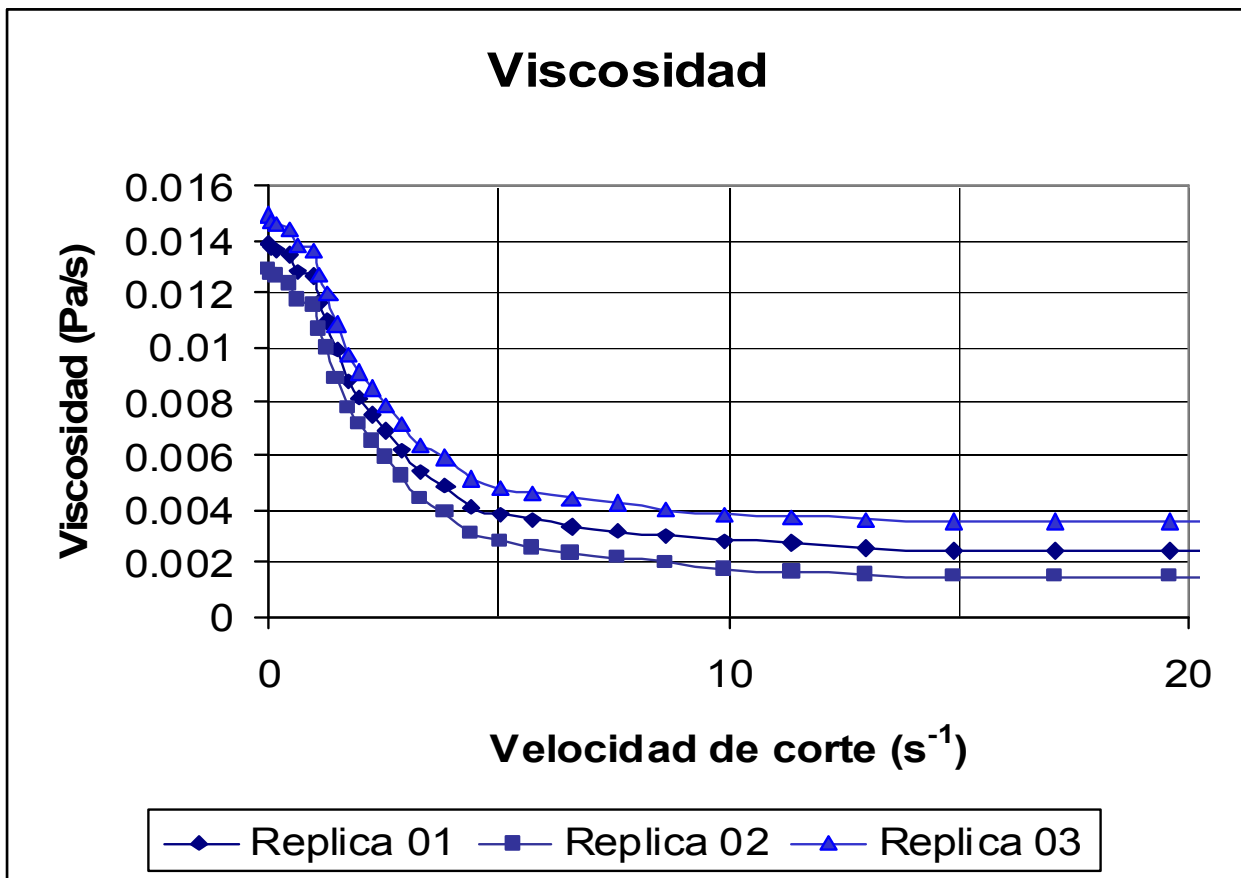
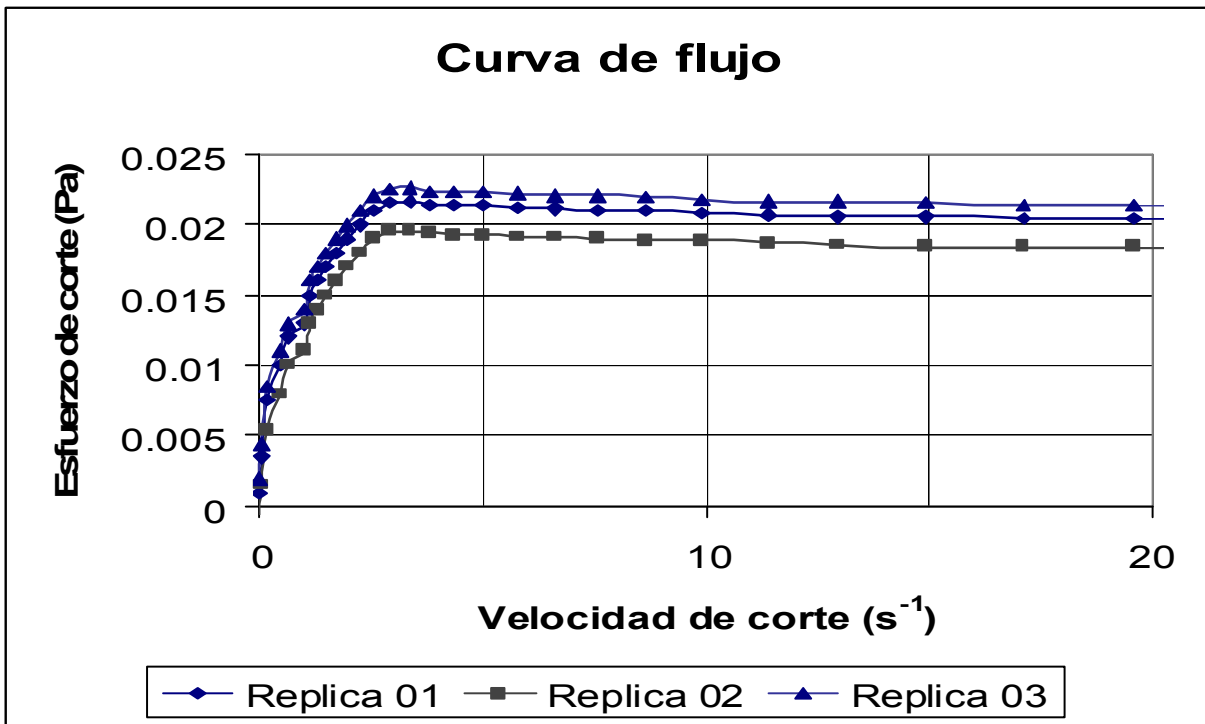
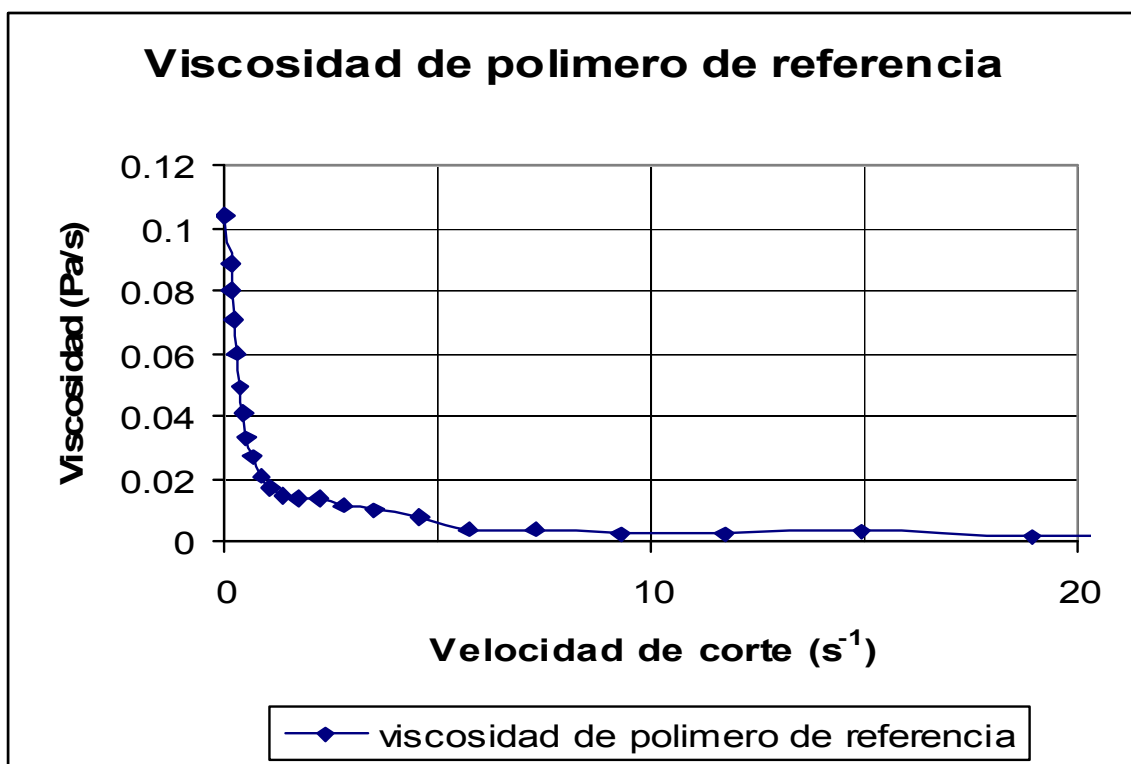
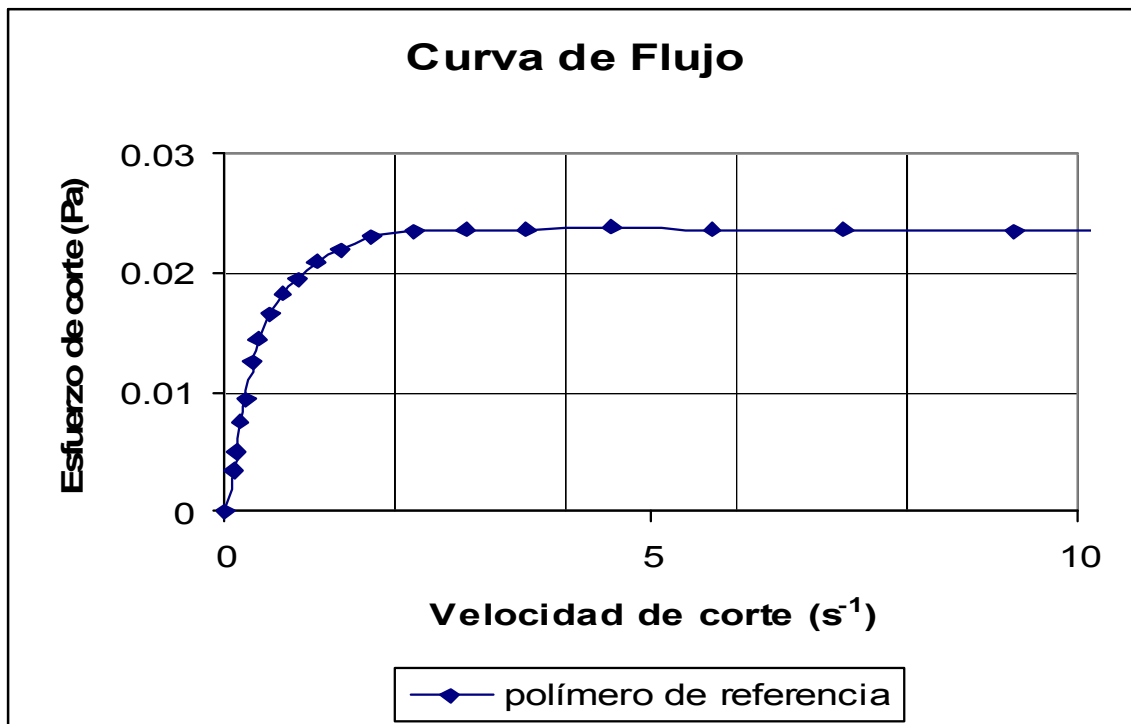


Figura 4.10 Reográmas para el polímero de referencia producido por Huzhouhuatong Chemical & Light Co., Ltd.







# CAPITULO 5

CONCLUSIONES



## 5. CONCLUSIONES

La obtención del poliacetato de vinilo a partir del monómero de acetato de vinilo por polimerización vía emulsión, es un proceso fácil de llevar a cabo en el laboratorio, en el cual no se requiere de equipo sofisticado ni de un proceso posterior para obtener el polímero. Este método presenta varias ventajas en comparación con otras formas de polimerización, principalmente en cuanto al control del calor de reacción que no representa mayor problema, debido a la constante agitación de la mezcla que disipa el calor. El tiempo de reacción es relativamente corto, no necesitándose más de sesenta minutos para completarla a una temperatura de sesenta grados centígrados, aunque en este caso, por la finalidad de la investigación, se incremento este tiempo disminuyendo la temperatura, para poder seguir la evolución reológica de la reacción. Sin embargo, el único inconveniente que presenta este método es en cuanto a la forma de adicionar el monómero.

Como se comentó en la bitácora de experimentación, en la tercera prueba, el monómero se adicionó en una sola carga. Cuando se hizo la cuarta toma de muestra, se observó que la reacción no presentaba la coloración característica de inicio de polimerización. Cuando se esperaba que se diera la polimerización, esta no se dio, al final, sólo quedo una solución que presentaba tres fases.

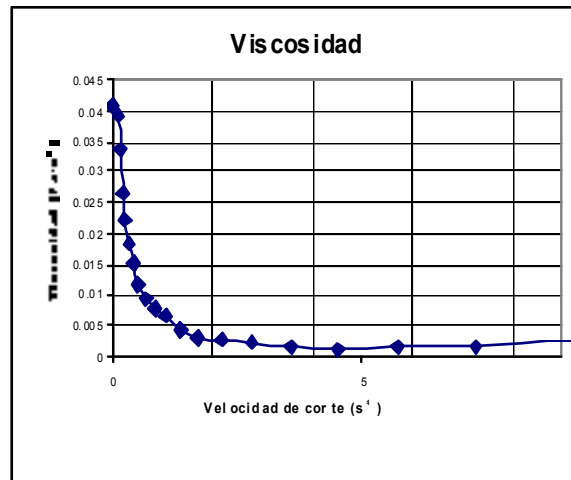
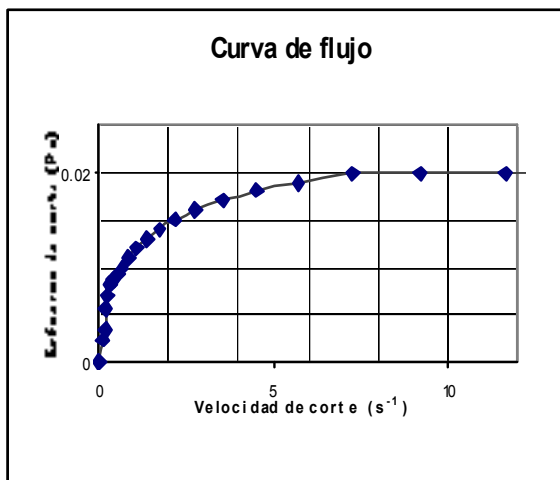
Este fenómeno, exigió una revisión en la literatura para explicarlo. Se encontró que la importancia en la velocidad de adición es muy grande, ya que si no se da el tiempo necesario para la perfecta homogenización del monómero en el dispersante, éste tiende a producir polímeros totalmente heterogéneos.

En la preparación de polímeros por emulsión, particularmente cuando sistemas de copolímeros están involucrados, varios métodos de adición del monómero al sistema de reacción son empleados. Obviamente, una forma es la adición del monómero en un solo paso a la fase acuosa. Alternativamente, el monómero puede ser agregado lentamente de manera continua. El primero de los dos métodos conduce a copolímeros más o menos heterogéneos, mientras que el método de adición continua permite la formación de copolímeros homogéneos. Las mejores propiedades de adición son obtenidas de sistemas de copolímeros homogéneos; además que otras propiedades pueden variar considerablemente con el grado de heterogeneidad del polímero.

Como producto final de la reacción, se obtuvo un polímero en forma de emulsión con color blanco perlado de baja viscosidad, insoluble en agua con un olor irritante a la nariz y un pH de 5 a 6. La estabilidad del producto se mantiene, sin separarse en fases ni precipitando algún componente de la mezcla y sin cambio alguno de apariencia durante los días posteriores de almacenaje. Al aplicar el

producto sobre alguna superficie de madera o arcilla, éste se adhiere dejando una delgada película protectora.

En función de los reogramas conseguidos por el estudio reológico al que fue sometido el polímero, podemos establecer que se trata de un **fluido no newtoniano perteneciente al grupo de fluidos independientes del tiempo de aplicación del esfuerzo de corte, denominado como pseudo plásfco**, ya que la viscosidad disminuye a medida que aumenta la velocidad de corte. El gráfico de esfuerzo de corte ( $\tau$ ) en función de la velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ) no es una línea recta. En este caso, la viscosidad depende de la velocidad de corte



Puesto que se trata de un fluido no newtoniano, cuando se habla de la viscosidad de este tipo de fluidos debe hacerse en términos de “viscosidad aparente”, ya que cambia con diferentes razones de corte y temperatura. Por lo tanto, debe ser reportada como el valor a una razón de corte y temperatura dadas (Método ASTM D 1092).

De este modo, el valor de viscosidad aparente del polímero, se encuentra entre un valor de 20 a 25 mPa/s. A una velocidad de corte de  $10s^{-1}$  y una temperatura de  $25\text{ }^{\circ}C$ .

Para determinar cuál es la formulación óptima del polímero, que permita igualar las propiedades de viscosidad del poliacetato de vinilo producido por Huzhouhuatong Chemical & Light Co., Ltd se realizó en una primera instancia la comparación de los reogramas de los distintos lotes, lo cual se muestra en el reograma de comparación.

El reograma de comparación, nos muestra que la viscosidad del polímero de referencia, se encuentra en un valor de 24 mPa/s a una velocidad de corte de  $10\text{ }s^{-1}$  y  $25^{\circ}C$ .

El reograma también nos muestra que el lote N° 2 tiene una viscosidad más alta que la del polímero de referencia, 35.9 mPa/s a la misma velocidad de corte y temperatura.



Por lo que podemos inferir que la formulación óptima que iguala y hasta mejora la viscosidad del polímero de referencia es la que corresponde al lote N° 2:

	Activador	Surfactante	Monómero	Dispersante
Composición	0.625 gr	0.75gr	50 ml	500ml
En masa (gr)	0.625 Doble del valor de la fórmula de partida	0.75 Triple del valor de la fórmula de partida	46.7 Mismo valor de la fórmula de partida	498.5 Doble del valor de la fórmula de partida

Sin embargo es necesario sustentar esta conclusión con un análisis estadístico de los valores de viscosidad arrojados por cada lote procesado. Para la elaboración de este análisis se hace uso del paquete estadístico llamado: STATGRAPHICS\* el cual arroja los siguientes resultados:

Datos de viscosidad a una velocidad de corte de 10 s-1 y 25 °C

	Surfactante	Activador	Dispersante	Replica01	Replica 02	Replica 03
Lote 01	2	2	2	0.026	0.024	0.028
Lote 02	3	2	2	0.0357	0.0327	0.0387
Lote03	2	3	2	0.0217	0.0207	0.0227
Lote 04	3	3	2	0.0247	0.0237	0.0257
Lote 05	2	2	3	0.0234	0.0224	0.0244
Lote 06	3	2	3	0.0224	0.0244	0.0204
Lote 07	2	3	3	0.0248	0.0268	0.0228
Lote 08	3	3	3	0.0205	0.0185	0.0215

### Efectos estimados para la viscosidad:

```

-----
average          = 0.0247708   +/- 0.000378876
A:Surfactante   = 0.00214167  +/- 0.000757751
B:Activador     = -0.00355833  +/- 0.000757751
C:Dispersante   = -0.00420833  +/- 0.000757751
AB              = -0.00285833  +/- 0.000757751
AC              = -0.00480833  +/- 0.000757751
BC              = 0.00349167   +/- 0.000757751
-----

```

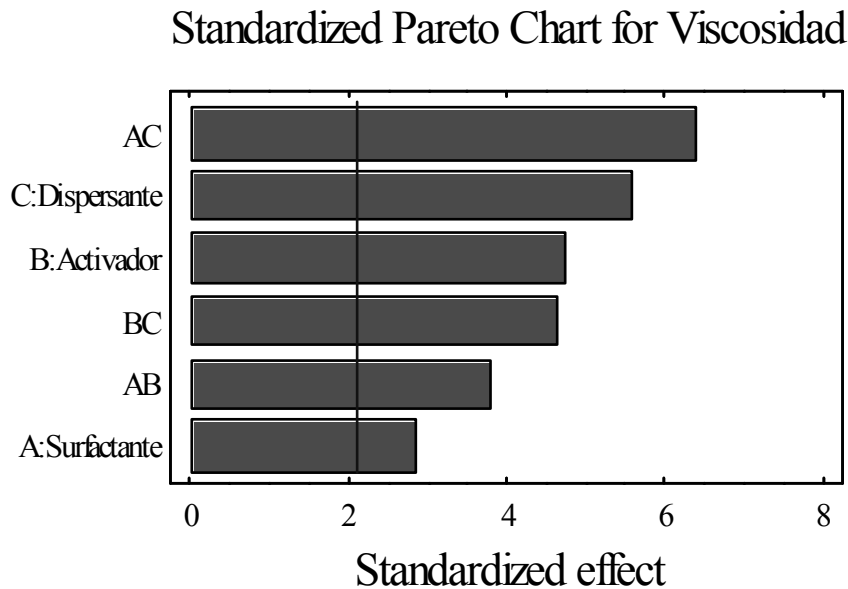
Los errores estándar están basados en el error total con 17 grados de libertad.

\*\*\*\*\*

Esta tabla muestra cada uno de los efectos estimados y las interacciones entre ellos. También muestra el error estándar de cada uno de los efectos, los cuales miden su error muestral.

Los valores absolutos (sin importar el signo) de los efectos principales y de los efectos de interacción son una medida de la magnitud de su efecto sobre la variable de respuesta (Viscosidad). Así, entre mayor sea el valor absoluto de un efecto (A, B o C) o interacción (AB, AC, BC), mayor influencia tendrá sobre la variable de respuesta. Sin embargo, para saber si los efectos son estadísticamente significativos (diferentes de cero) se requiere un análisis de varianza (ANOVA).

La tabla anterior comúnmente se grafica en un diagrama de Pareto estandarizado, en el cual se representan los efectos divididos entre su error estándar, el cual se representa con una línea a la altura de su valor crítico. Por lo tanto, los efectos cuyas barras superen tal línea serán los efectos significativos.



De esta forma, los efectos significativos en orden de importancia son: AC (la interacción entre el surfactante y el dispersante), C (El dispersante), B (Activador), BC (La interacción entre el activador y el dispersante), AB (La interacción entre el surfactante y el activador), A (Surfactante).

### **Análisis de varianza**

Aunque los efectos calculados dados en la sección anterior sean números distintos de cero, esto no implica que el efecto correspondiente sea estadísticamente diferente de cero. O si en su representación gráfica aparentan ser importantes, eso tampoco es suficiente para concluir que afectan de manera significativa la variable de respuesta. Para poder afirmar que tales efectos contribuyen a explicar el comportamiento de la respuesta se debe hacer un análisis de varianza.

Para investigar cuales de los tres efectos están activos o son significativos se procede a probar las hipótesis dadas por:

.....

---

\* Para los detalles completos del análisis estadístico, favor de consultar el apéndice 3.



H <sub>0</sub> : El efecto A = 0 H <sub>1</sub> : El efecto A ≠ 0	H <sub>0</sub> : El efecto AB = 0 H <sub>1</sub> : El efecto AB ≠ 0
H <sub>0</sub> : El efecto B = 0 H <sub>1</sub> : El efecto B ≠ 0	H <sub>0</sub> : El efecto AC = 0 H <sub>1</sub> : El efecto AC ≠ 0
H <sub>0</sub> : El efecto C = 0 H <sub>1</sub> : El efecto C ≠ 0	H <sub>0</sub> : El efecto BC = 0 H <sub>1</sub> : El efecto BC ≠ 0

Las cuales se aprobarán o rechazarán en función de la tabla de ANOVA.

Tabla de ANOVA

Level of significant  $\alpha = 95\%$

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Surfactante	0.0000275204	1	0.0000275204	7.99	0.0116
B:Activador	0.0000759704	1	0.0000759704	22.05	0.0002
C:Dispersante	0.00010626	1	0.00010626	30.84	0.0000
AB	0.0000490204	1	0.0000490204	14.23	0.0015
AC	0.00013872	1	0.00013872	40.27	0.0000
BC	0.0000731504	1	0.0000731504	21.23	0.0003
Total error	0.0000585671	17	0.0000344512		

Total (corr.) 0.00052921 23

Coefficientes de determinación:

R-squared = 88.9331 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 85.0271 percent

La interpretación de la tabla de ANOVA que se muestra arriba se hace con la observación de la primera y la última columnas. Si el valor del *p-value* es menor que el nivel de significancia prefijado  $\alpha = 0.05$ , se concluye que el efecto correspondiente es estadísticamente distinto de cero, es decir, tal efecto está activo o influye de manera significativa sobre la variable de respuesta. Además, entre más pequeño sea el *p-value* de un efecto, más importante es tal efecto.

Por lo tanto, se rechazan las hipótesis principales y se aceptan las hipótesis alternativas antes planteadas y se concluye que el efecto de A, B, C, AB, AC, BC influyen sobre la viscosidad del polímero.

Los coeficientes de determinación que se muestran en la parte baja de la tabla de ANOVA, miden la proporción o porcentaje de variabilidad en los datos experimentales y sirven para medir la calidad global del modelo de regresión múltiple empleado. Esto significa que los factores estudiados (surfactante, activador y dispersante), junto con su interacción, son responsables de la variabilidad observada en la viscosidad, y por tanto, el efecto atribuible a factores no estudiados, más el efecto de errores experimentales, fueron pequeños comparados con el efecto de los factores estudiados.

De esta forma los coeficientes de determinación establecen que el **88.9331%** del valor de la viscosidad del polímero, son atribuibles a la variación de la cantidad de los factores estudiados (surfactante, activador y dispersante).

**Detalles matemáticos del fenómeno de propagación del radical en la partícula**

El modelo cinético 1 describe un proceso en el cual el número de radicales libres por partícula es mucho menor que la unidad. Por lo tanto, hay un gran número de partículas las cuales no tienen radicales del todo.

Esta condición puede cumplirse cuando

$$\rho N \ll \frac{k_0 a_p}{v} \quad (1)$$

Donde  $\rho$  es la velocidad a la cual los radicales entran en las micelas o en las partículas de polímero contenidas en una unidad de volumen de la fase acuosa.  $N$  es el número de partículas,  $a_p$  es el área superficial de la partícula,  $v$  es el volumen de la partícula de polímero y  $k_0$  es la velocidad específica constante para el proceso.

La velocidad de polimerización por unidad de volumen de la fase acuosa puede ser escrita como:

$$R_p = d[M]/dt = k_p [M] V c_p \quad (2)$$

donde  $k_p$  es la constante de velocidad por propagación de la cadena,  $[M]$  es la concentración del monómero en las partículas de polímero,  $V$  es el volumen total de las partículas de polímero por unidad de volumen de la fase acuosa y  $c_p$  es la concentración promedio de los radicales libres en las partículas.

La terminación del radical puede tener lugar entre la fase acuosa o en las partículas de polímero.

Si la terminación ocurre principalmente en la fase acuosa, la velocidad de polimerización por unidad de volumen de la fase acuosa puede ser:

$$R_p = k_p [M] V \alpha_r \left( \frac{R}{2k_t} \right)^{0.5} \quad (3)$$

donde  $\alpha_r$  es el coeficiente de partición para radicales entre las partículas y la fase acuosa,  $R$  es la velocidad de generación de radicales por unidad de volumen de la fase acuosa y  $k_t$  es la constante de velocidad de terminación.

Otra cantidad de interés es el tiempo de vida media de un radical en las partículas de polímero:

$$\bar{t} = \frac{\alpha_r V}{(2k_t R)^{0.5}} \quad (4)$$

si la terminación toma lugar solamente en las partículas de polímero, y si estas partículas son tan pequeña que la terminación ocurre muy rápidamente cada vez que dos radicales están en la partícula, entonces la velocidad de terminación es simplemente el doble de la velocidad a la cual, los radicales entran a la partícula de polímero.

Así, bajo estas condiciones la velocidad de polimerización y el tiempo de vida media de un radical pueden escribirse como:

$$R_p = k_p [M] \left( \frac{RNv}{2k_o a_p} \right)^{0.5} = k_p [M] \left( \frac{RV}{2k_o a_p} \right)^{0.5} \quad (5)$$

y

$$\bar{t} = \frac{N}{2\rho} = \left( \frac{V}{2k_o a_p R} \right)^{0.5} \quad (6)$$

Así, la velocidad promedio de polimerización es una función del mecanismo de terminación que opera en el sistema.

El caso  $\bar{n} \ll 1$  es aplicable para la polimerización en emulsión, por ejemplo, de monómeros con una alta transferencia de cadena o para una polimerización llevada en presencia de agentes de transferencia de cadena.

El modelo cinético 2 deriva de las siguientes consideraciones asumidas:

Solo puede ocurrir que como máximo un radical se propague en una partícula de látex activa. A la entrada de otro radical, inmediatamente la terminación de la cadena y la desactivación de la partícula de polímero ocurre. La actividad de la partícula es regenerada a la entrada de otro radical. El proceso de activación y desactivación de la partícula de polímero se repite periódicamente mientras se complete la consumición del monómero.

Cada partícula esta activa la mitad del tiempo y pasiva la otra mitad del tiempo que dure la polimerización.

La velocidad promedio de polimerización es igual a la mitad de la velocidad de polimerización de una partícula activa de monómero / polímero.

En un sistema con un gran número de partículas, la mitad de partículas del polímero pueden estar activas a un tiempo en particular y la otra mitad inactivas.

Para derivar el modelo cinético 2 se emplean suposiciones simplificadas como a continuación se indica:

- una velocidad de polimerización estable se logra después de que el número de centros de reacción alcanzado un máximo.
- no hay desorción de radicales de las partículas de polímero,
- la terminación de un radical ocurre inmediatamente a la entrada de un segundo radical
- no hay coagulación y coalescencia en las partículas de látex.
- a cualquier tiempo, todas las partículas del polímero tienen dimensiones similares
- la distribución de radicales entre las partículas de látex presenta un carácter cuasi-estático

los requerimientos para esta situación pueden darse cuando:

$$k_o(a_p/v) \ll \rho N < k_t/v \quad (7)$$

El modelo cinético 2 de Smith & Ewart provee de datos sobre el curso de la polimerización en emulsión, por ejemplo: sobre los parámetros cinéticos del sistema de reacción y su dependencia de las condiciones de reacción. La velocidad de polimerización en las partículas de monómero/polímero puede ser expresada con la siguiente ecuación:

$$R_p = \frac{k_p N}{N_A} [M] \bar{n} \quad (8)$$

donde  $\bar{n}$  es el número promedio de radicales por partícula y  $N_A$  es el número de Avogrado.

Para encontrar el número de partículas de polímero por unidad de volumen formadas al tiempo de la terminación del surfactante libre, Smith & Ewart propusieron la siguiente ecuación:

$$N = k \left( \frac{\rho}{\mu} \right)^{0.4} (a_s S)^{0.6} \quad (9)$$

donde  $\mu$  es la velocidad de incremento en el volumen de una partícula,  $a_s$  es el área ocupada por una molécula de surfactante en la superficie de la micela o partícula de polímero.  $S$  es la cantidad de surfactante adsorbido en la superficie de las partículas de polímero y  $K$  es una constante con valor entre 0.37 y 0.53.

Para la ecuación 9 se hacen las siguientes suposiciones:

en el paso inicial de la polimerización el surfactante está presente en las micelas y solamente una parte despreciable está disuelta en agua; para mediciones cinéticas, esta cantidad es despreciable. La cantidad de surfactante adsorbido en la superficie de las gotas de monómero es también despreciable.

durante la polimerización el surfactante se distribuye entre la fracción micelar y la fracción adsorbida en la superficie de las partículas de polímero, donde, un equilibrio dinámico se mantiene mientras que las micelas libres son consumidas. Si denotamos la cantidad de surfactante en el sistema por el símbolo:  $S$ , y la fracción micelar como  $S_m$  y la fracción de surfactante adsorbido en la superficie de las partículas de polímero como  $S_p$ , entonces, mientras que las micelas son consumidas, siempre tenemos:  $S = S_m + S_p$ . las micelas de surfactante libres actúan como un reservorio de surfactante, del cual las moléculas de surfactante se difunden sobre la superficie de propagación y forman las partículas.

en el estado estacionario la proporción de masa monómero/polímero es constante y no cambia mientras se complete la consumación de las gotas de monómero.

el área ocupada por una molécula de surfactante es la misma para ambas, micelas y partículas de polímero.

la velocidad de polimerización dentro de la partícula de polímero bajo condiciones de estado- estable es constante y la misma para todas las partículas presentes.

Combinando las ecuaciones (8) y (9) se obtiene una relación de la velocidad de polimerización después de que se completa la nucleación:

$$R_p = \frac{k}{2} k_p [M]_{eq} \left( \frac{\rho}{\mu} \right)^{0.4} (a_s S)^{0.6} \quad (10)$$

donde  $[M]_{eq}$  es la concentración del monómero en equilibrio en las partículas de monómero/polímero. Después de la consumación de las micelas de surfactante libres y antes de que desaparezcan las gotas de monómero, la velocidad de propagación constante,  $K_p$  y la concentración del monómero en equilibrio  $[M]_{eq}$ , son constantes, y la velocidad de polimerización con respecto a la concentración del monómero puede ser considerada como una reacción de orden cero.

Bajo condiciones estacionarias de polimerización, el parámetro  $\rho$  es proporcional a la concentración del activador. Si asumimos que el valor del parámetro no varía, encontramos que:

la velocidad de polimerización es proporcional a la 0.4 potencia de la concentración del activador y a la 0.6 potencia de la concentración del surfactante si la parte del surfactante disuelta en el agua es muy pequeña y representa una fracción despreciable de la cantidad total del surfactante usada.

la velocidad de polimerización por unidad de masa de surfactante es inversamente proporcional a la 0.4 potencia de la concentración del surfactante micelar.

El número total de radicales presentes en las partículas de polímero se obtiene por:

$$n_T = \left(\frac{N}{2}\right) \left(1 + \frac{1}{\beta} - \frac{1}{3\beta^2} + \dots\right) \quad (11)$$

donde la cantidad  $\beta$  se define como:

$$\beta = k_t \frac{N}{v\rho} \quad (12)$$

el tiempo de vida media de un radical libre bajo condiciones normales de polimerización donde cada radical libre produce partículas de polímero completas se obtiene por:

$$\bar{t} = \frac{N}{2\rho} \quad (13)$$

la ecuación (11) muestra que el número de radicales crecientes puede estar cerca o ser igual a la mitad del número de partículas. Si es posible el tener un gran número de partículas presentes, una rápida velocidad de polimerización se daría. La ecuación (13) indica que el tiempo de vida media de un radical libre se incrementa con el incremento del número de partículas de polímero; es posible tener altas velocidades de polimerización simultáneamente con alta masa molecular en polimerizaciones en emulsión.

El tercer caso del modelo de Smith & Ewart cubre la situación donde el número de radicales por partícula de polímero es grande comparado con la unidad. Esta situación se da cuando:

$$\frac{S}{N} \gg k_t v \quad (14)$$

de esta manera los radicales entran a las partículas de polímero más rápidamente que las que son desactivadas en las reacciones de terminación y procesos de desorción. Bajo tales condiciones las partículas de polímero funcionan como un "micro reactor" único, donde la polimerización es controlada por la cinética de la fase aceitosa (homogénea). Así, la velocidad de polimerización, el tiempo de vida media del radical y el número promedio de radicales por partícula puede ser, respectivamente:

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{\rho N v}{2k_t}\right)^{0.5} = k_p [M] \left(\frac{\rho V}{2k_t}\right)^{0.5} \quad (15)$$

$$\bar{t} = \left(\frac{N v}{2k_t \rho}\right)^{0.5} = \left(\frac{V}{2k_t \rho}\right)^{0.5} \quad (16)$$

$$\bar{n} = \left(\frac{\rho V}{2k_t v}\right)^{0.5} \quad (17)$$

Considerando las relaciones entre los tres casos presentados, es evidentemente posible, bajo las condiciones adecuadas, el ir de un caso al siguiente por el incremento de la velocidad de formación del radical y disminuyendo la velocidad de desactivación del radical.

Si las condiciones del caso 2

$$k_0(a_p/v) \ll \rho N < k_t/v \quad (18)$$

no se cumplen, entonces un incremento en la velocidad de formación del radical puede causar una transición del caso 1 al caso 3 sin pasar por el 2

Smith & Ewart se abstuvieron de tratar casos reales de polimerización en emulsión y no presentaron resultados generales que pudieran ser obtenidos de su modelo.

Stockmayer<sup>6</sup> y O'Toole<sup>7</sup> llegaron a una solución general para el modelo de Smith & Ewart empleando las funciones de Bessel.

Ellos obtuvieron las siguientes expresiones para el número promedio de radicales por partícula :

$$m \leq 1, \bar{n} = \frac{a I_0(a)}{4 I_1(a)} \quad (19)$$

y

$$m \geq 1, \bar{n} = \frac{m-1}{2} + \frac{a I_0(a)}{4 I_1(a)} \quad (20)$$

donde

$$a = \left[ \frac{(8\rho v)}{(Nk_t)} \right]^{0.5} \quad (21)$$

y  $I_0$  y  $I_1$  son las funciones de Bessel.

Stockmayer<sup>6</sup> preparó curvas de  $n$  y  $a$  para varios valores de  $m$  involucrando la posibilidad de escape de los radicales de las partículas, que llegan a un valor asintótico a un valor de  $a = 4$  correspondiente a valores de  $\bar{n}$  cerrados a 1. esto significa que cuando  $\bar{n} > 1$ , es posible usar la fórmula:

$$\bar{n} = \frac{a}{4} + \frac{1-2m}{8} \quad (22)$$

si la velocidad de escape del radical es muy baja entonces  $m = 0$ .

La teoría de Smith & Ewart fue tratada posteriormente por Parts<sup>8</sup> quien sugirió una expresión para el número de partículas en cualquier etapa de la polimerización. Su teoría muestra que la velocidad de polimerización pasa a través de un máximo al punto donde las micelas emulsificadas desaparecen.

Napper & Parts<sup>9</sup> han tratado las teorías de Smith & Ewart y Stockmayer para obtener la velocidad instantánea de polimerización en cualquier etapa de la reacción.

Ugelstad<sup>10</sup> extendió el modelo micelar en el proceso de absorción-desorción del radical. Ellos asumieron que los radicales desorben contribuyendo a la concentración estacionaria de radicales en la fase acuosa.

## APÉNDICE 2 Modelo micelar de Gardon

### Parámetros y especificaciones matemáticas

Gardon caracterizó la influencia del activador en el proceso de polimerización por medio de un parámetro  $R$  el cual es igual a  $\rho$  en el modelo original de Smith & Ewart.  $R$  es el número de radicales producidos en un centímetro cúbico de agua por unidad de tiempo:

$$R = 2 N_A k_d [I] \quad (23)$$

donde  $k_d$  es la constante de velocidad de descomposición del activador I,  $[I]$  es su concentración molar,  $N_A$  es el número de Avogadro, y el coeficiente 2 expresa la formación de dos fragmentos de radicales de una molécula de activador. El parámetro  $R$  es constante para una concentración y temperatura en particular del activador.

En la presencia de una micela emulsificada, el área superficial total de la micela y la partícula de polímero no cambia como sucede en la polimerización y se asume que es un valor constante a pesar que el carácter de la micela y de las partículas de monómero / polímero son diferentes.

Esta área superficial se expresa cuantitativamente por:

$$S = N_A a_s \{[S] - \text{CMC}\} \quad (24)$$

donde  $a_s$  es el área ocupada por una molécula emulsificada,  $[S]$  es la concentración del surfactante y CMC es la concentración micelar crítica del surfactante.

Otro parámetro usado por Gardon es la velocidad de incremento en volumen de una partícula de polímero  $K$

$$K = \left(\frac{3}{4}\right) \pi \left(\frac{d_m}{d_p}\right) \left(\frac{k_p}{N_A}\right) \frac{\Phi_m}{(1 - \Phi_m)} \quad (25)$$

donde  $d_m$  y  $d_p$  son las densidades del monómero y polímero respectivamente  $k_p$  es la velocidad de propagación constante y  $\Phi_m$  es la fracción de volumen del monómero en la partícula de monómero / polímero (el grado de hinchamiento de una partícula de polímero por el monómero).

La tabla 1 proporciona los valores de los monómeros más frecuentemente empleados en la polimerización en emulsión.

El valor de la fracción de volumen del monómero es determinada por el hinchamiento final del látex, por el monómero o por un estudio de la cinética de la polimerización.<sup>12,13,17</sup>

La dependencia de la conversión del tiempo al comienzo de la polimerización (etapa I) puede escribirse como:

$$P = 0.351 \left(\frac{k_p}{N_A}\right) \left(\frac{d_m}{d_p}\right) \Phi_m R t^2 \quad (26)$$

Así, el símbolo  $P$  expresa la cantidad de monómero convertido en términos del volumen del polímero por unidad de volumen de agua. Si suponemos que por un periodo inicial muy corto, mientras las partículas de polímero se transforman en núcleos, la conversión es proporcional a la concentración del activador y al cuadrado del tiempo ( $t^2$ ) y es independiente de la concentración del emulsificador, la nucleación de la partícula se detiene a un tiempo  $t_{cr}$  cuando la conversión corresponde a  $P_{cr}$

$$t_{cr} = 0.365 \left( \frac{S}{R} \right)^{0.6} / k^{0.4} \quad (27)$$

$$P_{cr} = 0.209S^{1.2} \left( \frac{K}{R} \right)^{0.2} (1 - \Phi_m) \quad (28)$$

la conversión crítica  $P_{cr}$  se alcanza cuando la superficie total de la partícula de polímero es igual al valor del parámetro  $S$ . El valor de  $P_{cr}$  se obtiene de la dependencia de la velocidad de polimerización de la conversión o del número de partículas. En el caso de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo un valor de  $P_{cr}$  cercano a 0.08 fue obtenido para bajas concentraciones y a altas concentraciones se obtuvo el valor de 0.25<sup>26</sup>

Tabla 1

Monómero	$\frac{d_m 30^\circ C^a}{g\text{cm}^{-3}}$	$\frac{d_p 20-25^\circ C^b}{g\text{cm}^{-3}}$	$\Phi_m$	Ref	$\frac{k_p 30-50^\circ C^a}{10^3 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$	Ref
MA	0.936	1.22	0.85	[12]	7.2	[23]
EA	0.915	1.12	—	—	9.0	[24]
n-BA	0.889	1.09	0.68	[17]	21.0 ; 4.5	[23,25]
MMA	0.929	1.17	0.73	[12]	1.4	[23]
n-BMA	0.889	1.06	0.60	[18]	3.7 ; 6.0	[23,25]
Es	0.897	1.05	0.61	[19]	1.1	[23]
Vac	0.918	1.18	0.85	[12]	10.0	[23]

<sup>a</sup> Ref [20,21]

<sup>b</sup> Ref [22]

MA—Metil-acrilato, EA—Etil-acrilato, n-BA—n-Butil-acrilato, MMA—Metil-metacrilato, n-BMA—n-butil-metacrilato, Es—Estireno, Vac—Vinil-acetato,  $d_m$ —densidad de monómero,  $d_p$ —densidad de polímero,  $k_p$ — constante de velocidad de propagación,  $\Phi_m$ — fracción de volumen del monómero en las partículas de monómero / polímero.

La etapa I de la teoría de Smith & Ewart da:

$$N = 0.208S^{0.6} \left( \frac{R}{K} \right)^{0.4} \quad (29)$$

el número total radicales formados en la etapa I puede obtenerse de la siguiente ecuación:

$$Rt_{cr} = 0.365S^{0.6} \left( \frac{R}{K} \right)^{0.4} \quad (30)$$

la masa molecular inicial se calcula del volumen promedio de una partícula con una cadena terminal:

$$M_{inicial} = 1.44k_p \Phi_m d_m N/R \quad (31)$$



Este es tan estable que la masa molecular inicial no pudo diferir significativamente de la masa molecular prevaeciente en la etapa II. Durante esta etapa la conversión ocurre a una concentración de monómero aproximadamente constante en las partículas de polímero y el volumen de las partículas se incrementa con el tiempo. En un rango de conversiones para  $P_{cr} \leq P \leq P_{2-3}$  la velocidad de polimerización se predice para tener el siguiente valor constante :

$$R_p = \frac{dP}{dt} = \bar{n} \left( \frac{k_p}{N_A} \right) \left( \frac{d_m}{d_p} \right) N \Phi_m \quad (32)$$

esta velocidad es llamada “velocidad de Smith & Ewart” y se le asigna el símbolo  $B$ . Aquí  $\bar{n}$  es el número promedio de radicales por partícula,  $N$  es un valor independiente del tiempo correspondiente al equilibrio de hinchamiento, con la restricción de si  $P > P_{cr}$ ,  $N$  es constante. Esto implica el seguir las suposiciones relativas a la etapa I, de que todos los radicales originados en la fase acuosa son absorbidos dentro de las partículas de polímero hinchadas de monómero. Morton<sup>27</sup> reporto que solo una cantidad limitada de monómero puede entrar a la partícula de polímero de la fase acuosa saturada de monómero.

La ecuación (32) puede escribirse en términos de los parámetros  $K$ ,  $S$  y  $R$

$$B = 0.185 \left( \frac{k_p \Phi_m S d_m}{d_p N_A} \right)^{0.6} [R(1 - \Phi_m)]^{0.4} \quad (33)$$

$$B = 0.435 [1 - \Phi_m] (KS)^{0.6} R^{0.4} \quad (34)$$

esta ecuación puede ser expresada en términos de  $[M]$ , la concentración molar del monómero en las partículas al equilibrio de hinchamiento: así  $B$ , el número de moles de monómero convertidas por centímetro cúbico de agua por segundo se obtiene de:

$$B = \bar{n} \left( \frac{k_p}{N_A} \right) N [M] \quad (35)$$

la conversión dependiente del tiempo se describe por:

$$P = A^2 + Bt + C \quad (36)$$

donde  $B$  es la velocidad de Smith & Ewart y el parámetro  $A$  se define en la ecuación siguiente:

$$A = 0.102 \left( \frac{k_p^{1.94}}{k_t^{0.94}} \right) \left( \frac{d_m}{d_p} N_A \right) \left[ \Phi_m^{1.94} / (1 - \Phi_m^{0.94}) \right] R \quad (37)$$

para muchos casos  $C$  es del orden de  $10^{-2} \text{ cm}^3$  de polímero por  $\text{cm}^3$  de agua. Así la siguiente ecuación representa la teoría con adecuada precisión:

$$P = At^2 + Bt \quad (38)$$

el termino  $At^2$  es análogo a la polimerización homogénea, mientras que el termino  $Bt$  viene del modelo micelar de la polimerización en emulsión.

En sistemas con pequeñas partículas de polímero, el término  $Bt$  juega un rol determinante. La curva de conversión en la etapa II es lineal y la velocidad de polimerización es alta. Como el tamaño de las partículas de polímero se incrementa, el término  $At^2$  viene a compararse con el término  $Bt$ , esto causa curvaturas en la conversión dependiente del tiempo en la etapa II y un retardo en la polimerización. Los resultados experimentales indican que la región lineal de la curva de conversión ocurre a bajas velocidades de iniciación con la formación de látex de pequeñas partículas. La variación de la forma de la curva de conversión con el tamaño de partícula del polímero y la velocidad de iniciación es soportada por los resultados obtenidos en la polimerización del metil-acrilato<sup>28</sup>, acetato de vinilo<sup>29</sup> y el cloruro de vinilo<sup>24</sup>.

En la etapa II de la polimerización en emulsión  $\Phi_m$  es constante, de aquí que la viscosidad en la partícula es independiente de la conversión. De ello resulta que a través de la etapa II  $k_t$  no es un parámetro independiente y puede ser determinado por un análisis de los datos de la polimerización en emulsión.

Es conveniente el expresar la velocidad de terminación en términos del número promedio de radicales por partícula,  $\bar{n}$

$$\bar{n} = V_s N_A [R] \quad (39)$$

aquí  $V_s$  es el volumen de las partículas hinchadas de monómero y  $[R]$  es la concentración de los radicales la ecuación para la polimerización en emulsión puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\left( \frac{d_n}{d_t} \right) = \left( \frac{R}{N} \right) - \left( \frac{k_t}{V N_A} \right) \bar{n} (\bar{n} - 1) \quad (40)$$

donde  $R/N$  es la velocidad promedio de entrada de los radicales a la partícula. La velocidad de terminación dada arriba del segundo término, disminuye conforme la el volumen de la partícula aumenta.

Los parámetros  $B, N, \Phi_m$  y  $k_p$  combinados con los valores de  $A$  y  $R$  definen  $k_t$  a través de la siguiente ecuación:

$$\left( \frac{k_t}{k_p} \right) = 0.158 \left( \frac{RB}{AN} \right)^{1.062} \left( \frac{\Phi_m}{1 - \Phi_m} \right) \quad (41)$$

Gardon reportó que la velocidad constante de terminación para sistemas en emulsión difiere considerablemente del valor de  $k_t$  determinado para la polimerización homogénea. La viscosidad interna de las partículas de polímero reduce el movimiento de traslación de los radicales del polímero, y también en paralelo, la velocidad de terminación. Los valores obtenidos para la proporción  $k_t/k_p$  a través de un análisis de datos experimentales de polimerizaciones en emulsión varía entre el  $10^2$  y  $10^3$ .

El valor del número promedio de radicales por partícula puede ser calculado de la variable experimental  $P$  y de los parámetros  $A$  y  $B$  usando la siguiente ecuación:

$$\bar{n} = 0.5 \left[ 1 + \left( \frac{4A}{B^2} \right) P \right]^{0.5} \quad (42)$$

Esta ecuación define los límites de validez para la etapa II de la teoría de Smith & Ewart  $4AP/B^2 \ll 1$ . Ya que  $A$  es proporcional a  $R$  y  $B$  es proporcional a  $N$ , la teoría de Smith & Ewart para la etapa II es válida si el tamaño de partícula de látex es pequeño y la velocidad de iniciación es baja.

El número promedio de masa molecular de todas las cadenas terminales en una partícula de polímero sola puede ser calculada de la siguiente ecuación:

$$\bar{M}_n = \frac{\left(\frac{4AN_A d_p}{BR}\right)^P}{\left[1 + \left(\frac{4A}{B^2}\right)^P\right]^{0.5}} - 1 \quad (43)$$

El modelo cinético 2 de Smith & Ewart esta basado en la suposición de que los radicales en las partículas de polímero son inmediatamente agotados a la entrada de otro radical. Gardon modifico este planteamiento y propuso una teoría de terminación lenta. El decía que la terminación de dos radicales procedía a una velocidad particular y que los radicales en una partícula coexistían por algún tiempo. Si la velocidad de terminación es más lenta que la velocidad de entrada de los radicales en la partícula, entonces, no solo dos sino más radicales pueden coexistir en una partícula y su número promedio incrementarse con el incremento del volumen de la partícula, Gardon también supuso que la reactividad de los radicales no cambia aun después de estar en la partícula por un largo tiempo. El también desprecia la desorción de los radicales de la partícula. La suposición de la coexistencia de varios radicales en una partícula fue confirmada por investigaciones de polimerización en emulsión del estireno<sup>30</sup> y cloropreno<sup>31</sup>; la velocidad de polimerización fue incrementada por otra adición de activador.

La validez del modelo micelar modificado fue también sustentada por otros resultados obtenidos de polimerizaciones en emulsión principalmente de monómeros lipofílicos.<sup>17,19,32</sup> En contraste, Hrabák<sup>33</sup> demostró que el no acrecentamiento de la velocidad de polimerización en emulsión del cloropreno con respecto a una partícula era observado con el incremento de la concentración del activador.

Después de que las gotas de monómero desaparecen en la conversión  $P_{2-3}$  mucho del monómero sin convertir esta presente en las partículas de polímero hinchadas de monómero y una pequeña fracción de monómero puede ser disuelta en el agua.  $P_{2-3}$  puede ser calculada por:

$$P_{2-3} = \frac{\left(\frac{m}{w}\right)\left(1 - \Phi_m\right)\left(\frac{d_w}{d_p}\right)}{\left[1 - \Phi_m + \left(\frac{d_m}{d_p}\right)\Phi_m\right]} \quad (44)$$

en la etapa III la conversión procede a expensas de la concentración del monómero en las partículas del polímero y el volumen de las partículas hinchadas de monómero pueden actualmente encoger debido a la concentración en la polimerización. Como la concentración el monómero en las partículas decrece con el incremento de la conversión en la etapa III, la viscosidad interna de las partículas se incrementa y el valor de  $k_t$  disminuye como lo predice Trommsdorff<sup>37</sup>.

Ya que el proceso de polimerización parece estar controlado por dos procesos opuestos. Con el incremento de la conversión la masa molecular y la velocidad de conversión puede disminuir a causa de que la velocidad de propagación es proporcional a la (disminución) concentración del monómero en las partículas del polímero. por el contrario, con el incremento de la conversión, la velocidad de terminación disminuye y esto causa un incremento en la velocidad y en la masa molecular por medio del efecto del gel de Trommsdorff. La velocidad de polimerización puede continuar incrementándose por un corto tiempo antes de la conversión  $P_{2-3}$ , si el efecto del gel es más importante que el efecto de la disminución de la velocidad de propagación. A altas conversiones, la velocidad de polimerización y la masa molecular disminuye con el incremento de la conversión debido a que aquí la propagación es lenta y es de esperarse que predomine.

## APENDICE 3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

### Analyze Experiment - Viscosidad

Design Summary

-----

Design class: Screening

Design name: Factorial 2^3

File name: F:\Documents and Settings\fer\Mis documentos\Tesis\Vel de corte10s-1.sfx

Comment: vel de corte 10 s-1

Base Design

-----

Number of experimental factors: 3 Number of blocks: 3

Number of responses: 1

Number of runs: 24

Error degrees of freedom: 15

Randomized: No

Factors	Low	High	Units	Continuous
Surfactante	2.0	3.0	gr	Yes
Activador	2.0	3.0	gr	Yes
Dispersante	2.0	3.0	gr	Yes

Responses Units

-----

Viscosidad Pa/s

	Surfactante	Activador	Dispersante	Replica01	Replica 02	Replica 03
Lote 01	2	2	2	0.026	0.024	0.028
Lote 02	3	2	2	0.0357	0.0327	0.0387
Lote03	2	3	2	0.0217	0.0207	0.0227
Lote 04	3	3	2	0.0247	0.0237	0.0257
Lote 05	2	2	3	0.0234	0.0224	0.0244
Lote 06	3	2	3	0.0224	0.0244	0.0204
Lote 07	2	3	3	0.0248	0.0268	0.0228
Lote 08	3	3	3	0.0205	0.0185	0.0215

\*Datos de viscosidad a una velocidad de corte de 10 s-1 y 25 °C

Estimated effects for Viscosidad

-----

average = 0.0247708 +/- 0.000378876

A:Surfactante = 0.00214167 +/- 0.000757751

B:Activador = -0.00355833 +/- 0.000757751

C:Dispersante = -0.00420833 +/- 0.000757751

AB = -0.00285833 +/- 0.000757751

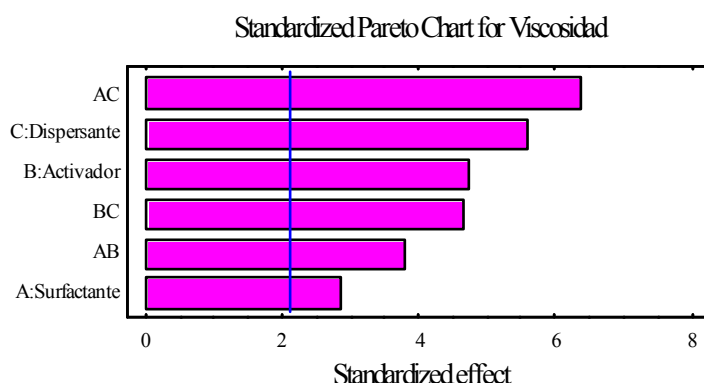
AC = -0.00480833 +/- 0.000757751

BC = 0.00349167 +/- 0.000757751

-----

Standard errors are based on total error with 17 d.f.

This table shows each of the estimated effects and interactions. Also shown is the standard error of each of the effects, which measures their sampling error. To plot the estimates in decreasing order of importance, select Pareto Charts from the list of Graphical Options.



Analysis of Variance for Viscosidad - Velocidad de corte 10 s-1

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Surfactante	0.0000275204	1	0.0000275204	7.99	0.0116
B:Activador	0.0000759704	1	0.0000759704	22.05	0.0002
C:Dispersante	0.00010626	1	0.00010626	30.84	0.0000
AB	0.0000490204	1	0.0000490204	14.23	0.0015
AC	0.00013872	1	0.00013872	40.27	0.0000
BC	0.0000731504	1	0.0000731504	21.23	0.0003
Total error	0.0000585671	17	0.00000344512		
Total (corr.)	0.00052921	23			

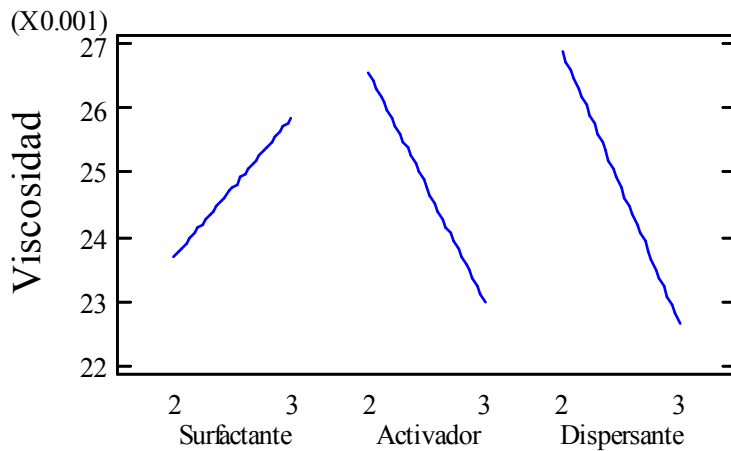
R-squared = 88.9331 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 85.0271 percent

The ANOVA table partitions the variability in Viscosidad into separate pieces for each of the effects. It then tests the statistical significance of each effect by comparing the mean square against an estimate of the experimental error. In this case, 6 effects have P-values less than 0.05, indicating that they are significantly different from zero at the 95.0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 88.9331% of the variability in Viscosidad. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 85.0271%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0.0018561. The mean absolute error (MAE) of 0.00130417 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is greater than 1.4, there is probably not any serious autocorrelation in the residuals.

## Main Effects Plot for Viscosidad



Regression coeffs. for Viscosidad - Velocidad de corte 10 s-1

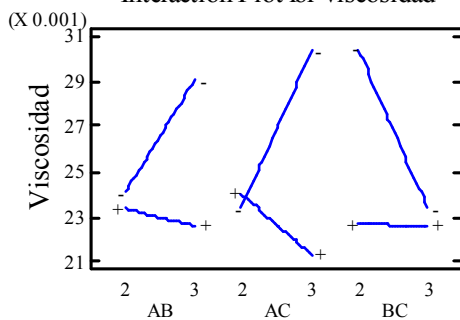
```
-----
constant          = -0.0133542
A:Surfactante     = 0.040475
B:Activador       = -0.006725
C:Dispersante     = 0.002375
AB                = -0.00571667
AC                = -0.00961667
BC                = 0.00698333
-----
```

This pane displays the regression equation which has been fitted to the data. The equation of the fitted model is

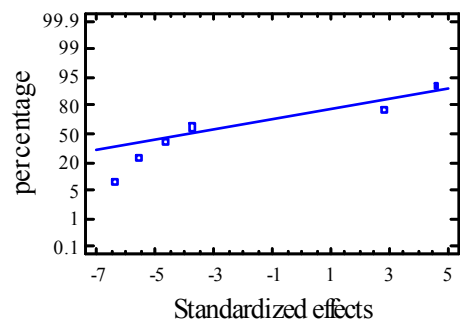
$$\text{Viscosidad} = -0.0133542 + 0.040475 \cdot \text{Surfactante} - 0.006725 \cdot \text{Activador} + 0.002375 \cdot \text{Dispersante} - 0.00571667 \cdot \text{Surfactante} \cdot \text{Activador} - 0.00961667 \cdot \text{Surfactante} \cdot \text{Dispersante} + 0.00698333 \cdot \text{Activador} \cdot \text{Dispersante}$$

where the values of the variables are specified in their original units. To have STATGRAPHICS evaluate this function, select Predictions from the list of Tabular Options. To plot the function, select Response Plots from the list of Graphical Options.

## Interaction Plot for Viscosidad



## Normal Probability Plot for Viscosidad



## Estimation Results for Viscosidad

Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95.0% CL for Mean	Upper 95.0% CL for Mean
1	0.025	0.0254958	0.0233809	0.0276107
2	0.0358	0.0353042	0.0331893	0.0374191
3	0.0218	0.0213042	0.0191893	0.0234191
4	0.0249	0.0253958	0.0232809	0.0275107
5	0.0231	0.0226042	0.0204893	0.0247191
6	0.0223	0.0227958	0.0206809	0.0249107
7	0.0249	0.0253958	0.0232809	0.0275107
8	0.0207	0.0198708	0.0177559	0.0219857
9	0.023	0.0254958	0.0233809	0.0276107
10	0.0328	0.0353042	0.0331893	0.0374191
11	0.0208	0.0213042	0.0191893	0.0234191
12	0.0239	0.0253958	0.0232809	0.0275107
13	0.0221	0.0226042	0.0204893	0.0247191
14	0.0243	0.0227958	0.0206809	0.0249107
15	0.0269	0.0253958	0.0232809	0.0275107
16	0.0187	0.0198708	0.0177559	0.0219857
17	0.027	0.0254958	0.0233809	0.0276107
18	0.0388	0.0353042	0.0331893	0.0374191
19	0.0228	0.0213042	0.0191893	0.0234191
20	0.0259	0.0253958	0.0232809	0.0275107
21	0.0241	0.0226042	0.0204893	0.0247191
22	0.0203	0.0227958	0.0206809	0.0249107
23	0.0229	0.0253958	0.0232809	0.0275107
24	0.0217	0.0198708	0.0177559	0.0219857

This table contains information about values of Viscosidad generated using the fitted model. The table includes:

- (1) the observed value of Viscosidad (if any)
- (2) the predicted value of Viscosidad using the fitted model
- (3) 95.0% confidence limits for the mean response

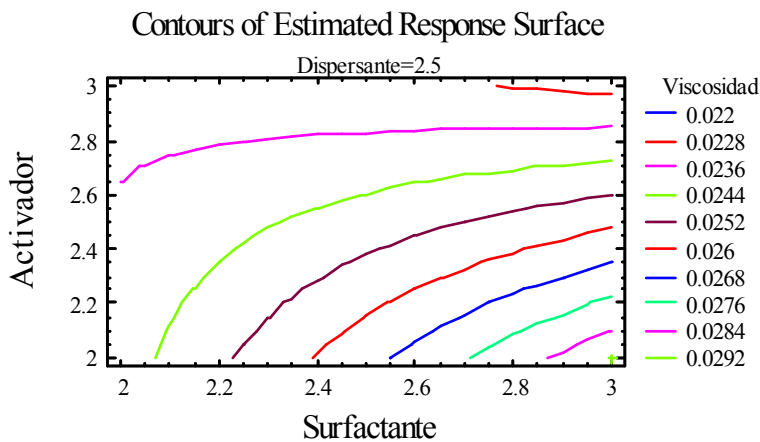
Each item corresponds to the values of the experimental factors in a specific row of your data file. To generate forecasts for additional combinations of the factors, add additional rows to the bottom of your data file. In each new row, enter values for the experimental factors but leave the cell for the response empty. When you return to this pane, forecasts will be added to the table for the new rows, but the model will be unaffected.

## Path of Steepest Ascent for Viscosidad

Surfactant (gr)	Activador (gr)	Dispersant (gr)	Predicted Viscosidad (Pa/s)
2.5	2.5	2.5	0.0247708
3.5	1.48196	1.30332	0.0614066
4.5	0.588957	0.239105	0.140876
5.5	-0.291621	-0.814799	0.263209
6.5	-1.16748	-1.86508	0.428326
7.5	-2.04091	-2.91361	0.636188

-----

This pane displays the path of steepest ascent (or descent). This is the path from the center of the current experimental region along which the estimated response changes most quickly for the smallest change in the experimental factors. It indicates good locations to run additional experiments if your goal is to increase or decrease Viscosidad. Currently, 6 points have been generated by changing Surfactante in increments of 1.0 gr. You can specify the amount to change any one factor by pressing the alternate mouse button and selecting Pane Options. STATGRAPHICS will then determine how much all the other factors have to change to stay on the path of steepest ascent. The program also computes the estimated Viscosidad at each of the points along the path, which you can compare to your results if you run those points.



Optimize Response

-----

Goal: maximize Viscosidad

Optimum value = 0.0353042

Factor	Low	High	Optimum
Surfactante	2.0	3.0	3.0
Activador	2.0	3.0	2.0
Dispersante	2.0	3.0	2.0

This table shows the combination of factor levels which maximizes Viscosidad over the indicated region. Use the Analysis Options dialog box to indicate the region over which the optimization is to be performed. You may set the value of one or more factors to a constant by setting the low and high limits to that value.



## Bibliografía

- 📖 Anandha Rao. M. (1999). *Rheology of fluid and Semisolid Foods. Principles and applications* Aspen Publishers. Inc. Gaithersburg. Maryland.
- 📖 Appleman LM, Woutersen RA, and Feron VJ. 1982. Inhalation toxicity of acetaldehyde in rats. I. Acute and subacute studies. *Toxicology* 23:293-307.
- 📖 Athey D. Robert Jr. (1991): *Emulsion Polymer technology*. Marcel Dekker. Inc. U.S.A.
- 📖 Atkins P.W. (1991): *Fisicoquímica*. Addison-Wesley Iberoamericana. 3er Ed.
- 📖 Barnes H.A, Hutton J.F, Walters K.(1989): *An introduction to Rheology*. Elsevier. Science B.V.
- 📖 Bartoň J. Capek I. (1994): *Radical polymerization in disperse systems*. Ellis Horwood.
- 📖 Beems RB. 1988. Report No. V 88.133: Histopathology of the respiratory tract of mice used in a 104-week inhalation study with vinyl acetate. (TNO-CIVO Institutes, April 1988).
- 📖 Billmeyer Fred W J.R. (1984): *Textbook of Polymer Science*. John Wiley & Son. INC. U.S.A. Third edition.
- 📖 Blackley D.C. (1966): *High polymer Latices*. Palmerton. New York.
- 📖 Challa Ger. (1993): *Polymer Chemistry an Introduction*. Ellis Harwood.
- 📖 Coleman Michael M. & Painter Paul C. (1994): *Fundamentals of Polymer Science*. Technomic Publishing Co. INC.
- 📖 Flory Paul J. (1971): *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press.
- 📖 Fried Joel R. (1995): *Polymer Science and Technology*. Prentice Hall P.T.R. New Jersey U.S.A.
- 📖 Geankopolis C.J. (1998): *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. CECSA. México. 3er Ed.
- 📖 Goodwin Jim W, Hughes Row W.(2000): *Rheology for Chemists*. Royal Society of Chemistry. Cambridge.
- 📖 Irja Piirma (1982): *Emulsión Polymerización*. Academic. Press. Institute of Polymer Science. University of Akron. Akron.
- 📖 J.J. Aklonis, and W.J. MacKnight (1983): *Introduction to Polymer Viscoelasticity*. Wiley Interscience Second Edition.
- 📖 Matyjaszewski Krzysztof and Davis P. Thomas. (1992): *Handbook of Radical Polymerization*. Wiley- Interscience. U.S.A
- 📖 Morrison Faith A. (2001): *Understanding Rheology*. Oxford University Press. Oxford New York U.S.A

- 📖 Noller C.R. (1996): *Chemistry of Organic Compounds*. J. Poly Sci.
- 📖 Odian George (1991): *Principles of Polymerization*. John Wiley & Son. INC. U.S.A. Third edition.
- 📖 P. Stevens Malcolm (1999): *Polymer chemistry an introduction*. Oxford University Press. Oxford New York. Third edition.
- 📖 Raymond Seymour B. and Carraher E. Charles Jr (1989): *Introducción a la Química de los Polímeros*. Reverté S.A. Méx.
- 📖 Rosen, S.L.,(1993): "*Fundamental Principles of Polymeric Materials*"., John Wiley and Sons, Inc., New York, 2nd Ed
- 📖 Solans C. Pons R.& Kunieda H. (1998) : *Modern aspects of emulsion Science*. B. Binks, Royal Society of Chemistry. Cambridge.
- 📖 Sorenson R. Wayne, and Sweeny Wilfred (1995): *Preparative methods of polymer Chemistry*. Wiley - Interscience. U.S.A. Third edition.
- 📖 Stanley R. Sandler and Wolf Karo. (1992): *Organic Chemistry (Polymer Syntheses) A series of monographs Volume 29-III*. Academic Press. U.S.A.
- 📖 Stanley R. Sandler. Wolf Karo. Pearce M. Eli. (1995): *Polymer Synthesis and Characterization. A laboratory manual*. Academic Press. U.S.A.
- 📖 Tañer Roger I. (1992): *Engineering Rheology* Oxford University Press. Oxford New York U.S.A
- 📖 Uribe Velasco Miguel (1980): *Los polímeros: síntesis y caracterización*. Limusa. Méx.
- 📖 White Lindsay James (1998): *Principles of Polymer Engineering Rheology*. Wiley- Interscience. U.S.A.
- 📖 Douglas C. Montgomery (2002): *Diseño y análisis de experimentos*. Segunda edición. Limusa Wiley Mex.
- 📖 Gutiérrez Pulido Humberto (2004): *Análisis y diseño de experimetos*. Mc Graw Hill. Méx.
- 📖 Johnson Robert (1990): *Estadística elemental*. Trillas Mex.

## INDICE

<b>a</b>		<b>g</b>	
acero inoxidable .....	65	grado de polimerización .....	35
activador .....	41	<b>h</b>	
agente emulsificante .....	40	<i>hidrofilico</i> .....	40
agentes de transferencia .....	42	hidrofobicidad .....	68
agentes tensoactivos .....	38	<i>hidrofóbico</i> .....	40
agitadores mecánicos .....	51	hierro blanco .....	65
agua de enfriamiento .....	65	homopolímeros .....	35
<b>b</b>		<b>i</b>	
bibliografía .....	136	índice de refractividad .....	69
bingham .....	17	iniciación .....	41
boquillas de inspección .....	66	isotrópico .....	17
bronce .....	65	<b>l</b>	
<b>c</b>		látex .....	40
coagulación .....	57	latón .....	65
cobre .....	65	ley de hooke .....	17
<b>combinación</b> .....	63	ley de newton .....	18
copolímeros .....	35	límite de fluidez .....	24
<b>d</b>		<i>líquido ideal</i> .....	17
<b>determinación de la viscosidad</b> .....	27	<i>líquido newtoniano</i> .....	17
disco de ruptura .....	60	<b>m</b>	
disco de seguridad .....	65	medio dispersante .....	40
distribución de masa molar .....	64	módulo de poisson .....	18
<b>e</b>		monómeros .....	35
<b>el acetato de vinilo</b> .....	70	<b>n</b>	
<b>el líquido de newton</b> .....	18	nivel de permeación .....	69
<b>el monómero</b> .....	68	<b>p</b>	
<b>el sólido de hooke</b> .....	17	perfil de flujo .....	64
energía libre superficial .....	40	<b>polimerización</b> .....	51
entrecruzamiento .....	36	<b>polimerización en emulsión</b> .....	40
<b>esfuerzo de corte ó cizalla (<math>\tau</math>)</b> .....	20	<b>polimerización en masa</b> .....	37
espumación .....	54	polimerización en perlas .....	38
<b>estructura de los polímeros</b> .....	36	<b>polimerización en solución</b> .....	38
evaporadores rotatorios .....	61	<b>polimerización en suspensión</b> .....	38
<b>f</b>		polimerización interfacial .....	39
floculación .....	54	polímeros .....	35
<b>fluidos dependientes del tiempo</b> .....	26	polímeros compuestos .....	36
<b>fluidos dilatantes</b> .....	25	polímeros entrecruzados .....	36
<b>fluidos independientes del tiempo</b> .....	24	polímeros lineales .....	36
fluidos newtonianos .....	23	polímeros ramificados .....	36
fluidos newtonianos y no newtonianos .....	15, 23	pre-polímero .....	38
fluidos no newtonianos .....	23	<b>producción en laboratorio</b> .....	51
<b>fluidos plásticos de bingham</b> .....	24	producción en plantas piloto .....	65
<b>fluidos reopécticos</b> .....	26	<b>purificación y concentración</b> .....	61
<b>fluidos seudo plásticos</b> .....	24		
<b>fluidos tixotrópicos</b> .....	26		
<i>fluidos viscoelásticos</i> .....	23		

<b>r</b>	
radio capilar .....	29
reactor continuo con tanque y agitador.....	64
reactor continuo tubular.....	64
reactor en batch.....	64
reactores .....	60, 64
reactores enchaquetados.....	65
remoción de calor .....	64
reograma .....	23
reología .....	17
<b>reometría</b> .....	27
<b>reómetro de platos cónicos o paralelos</b> .....	32
reómetros .....	27
<b>reómetros rotatorios</b> .....	30
<b>reómetros capilares</b> .....	27
resin flask .....	51
<i>retardo viscoso</i> .....	19
revestimientos de seguridad.....	56
<b>s</b>	
sello de agua.....	67
<b>sistema a presiones moderadas</b> .....	54
<b>sistemas a presión atmosférica</b> .....	51
<b>sistemas a presiones altas</b> .....	59
<i>sólido de hooke</i> .....	17
solubilización .....	41
stripping.....	61
<b>t</b>	
<b>técnicas de polimerización</b> .....	37
<b>técnicas de producción</b> .....	51
temperatura de transición vítrea.....	69
<b>teoría de gardon</b> .....	48
<b>teoría de harkins</b> .....	42
<b>teoría de smith &amp; ewart</b> .....	47
termopares .....	52
tiempos de residencia .....	64
transferencia de calor .....	65
transferencia de masa .....	65
<b>v</b>	
<i>velocidad de corte aparente</i> .....	28
<b>velocidad de corte ó cizalla (<math>\gamma</math>)</b> .....	20
velocidad de flujo volumétrico.....	28
<b>viscosidad (<math>\eta</math>)</b> .....	21
<b>viscosidad aparente (<math>\eta_{ap}</math>)</b> .....	21

## REFERENCIAS

- 
- <sup>1</sup> Hark. W. D. (1945) *J. Chem. Phys.* 13 381
- <sup>2</sup> Hark. W. D. (1946) *J. Chem. Phys.* 14 47
- <sup>3</sup> Hark. W. D. (1947) *J. Am. Chem. Soc.* 69 1428
- <sup>4</sup> Smith, W. V. & Ewart, R. H. (1948) *J. Chem. Phys.* 16 592
- <sup>5</sup> Smith, W. V. & Ewart, R. H. (1948) *J. Am. Chem. Soc.* 70 3695
- <sup>6</sup> Gardon, J. L. (1968) *J. Polym. Sci., A-1* 6 623
- <sup>7</sup> Gardon, J. L. (1968) *J. Polym. Sci., A-1* 6 643
- <sup>8</sup> Gardon, J. L. (1968) *J. Polym. Sci., A-1* 6 665
- <sup>9</sup> Gardon, J. L. (1968) *J. Polym. Sci., A-1* 6 687
- <sup>10</sup> Gardon, J. L. (1968) *J. Polym. Sci., A-1* 6 2853
- <sup>11</sup> Gardon, J. L. (1968) *J. Polym. Sci., A-1* 6 623
- <sup>12</sup> Stanley R. Sandler. Wolf Karo. Pearce M. Eli. (1995): *Polymer Synthesis and Characterization. A laboratory manual.* Academic Press. U.S.A. Pag(233)
- <sup>13</sup> Deese DE, and Joyner RE. 1969. Vinyl acetate: A study of chronic human exposure. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 30:449-457.
- <sup>14</sup> Owen PE. 1980b. Vinyl acetate: 3 month inhalation toxicity study in the rat. Report prepared by Hazelton Laboratories Europe Ltd., Harrogate, England for the Society of the Plastics Industry, Inc., New York. Report No. 2286-51/5.
- <sup>15</sup> Owen PE. 1980a. Vinyl acetate: 3 month inhalation toxicity study in the mouse. Report prepared by Hazelton Laboratories Europe Ltd., Harrogate, England for the Society of the Plastics Industry, Inc., New York. Report No. 2303-51/5.
- <sup>16</sup> Bogdanffy MS, Dreef-van Der Meulen HC, Beems RB, Feron VJ, Cascier TC, Tyler TR, Vinegar MB, and Rickard RW. 1994. Chronic toxicity and oncogenicity inhalation study with vinyl acetate in the rat and mouse. *Fundam. Appl. Toxicol.* 23:215-229.
- <sup>17</sup> N. Friis and A. E. Hamielec. *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 97 (1975)
- <sup>18</sup> M. Nomura, M. Harada, W. Eguchi, and S. Nagata. *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 16, 217 (1975)