



20/1/1984

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**Cinética de la Copolimerización en Emulsión
de Estireno - Metilmetacrilato**

TESIS MANCOMUNADA

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A N
MARISELA ARCHUNDIA ACEVEDO
IRMA LETICIA CORDOVA LOPEZ**

México, D. F.

1984



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.

I N D I C E

	Pág.
CAPITULO I. INTRODUCCION	1
CAPITULO II. ANTECEDENTES TEORICOS	
2.1 Polimerización en Emulsión	7
2.1.1 Generalidades	7
2.1.2 Teoría de Harkins	9
2.1.3 Teoría de Smith-Ewart	12
2.1.4 Intervalos en una Polimeri- zación en Emulsión	21
2.1.5 Teoría de la Nucleación -- Homogénea	33
2.2 Efecto del Emulsificante	38
2.2.1 Clasificación de Emulsifi- cantes	38
2.2.2 Función del Emulsificante	42
2.2.3 Efecto del Emulsificante so- bre la estabilidad de la Emulsión	45
2.2.4 Efecto del Emulsificante en el tamaño de partículas y - distribución de tamaño de - partícula	48
2.2.5 Efecto del Emulsificante so- bre la velocidad de reacción	50
2.3 Estabilizadores	51
2.4 Modificadores de Látex	53

	2.5	Agentes de Transferencia de Cadena	57
	2.6	Iniciadores	59
	2.7	Efecto del Electrólito	62
CAPITULO III.		ANTECEDENTES DE LA COPOLIMERIZACION EN ENULSION DEL SISTEMA	65
CAPITULO IV.		PARTE EXPERIMENTAL	70
	4.1	Bases del Experimento	70
	4.2	Descripción de los Experimentos	73
	4.2.1	Diseño experimental Factorial	78
	4.3	Síntesis de los Copolímeros	81
	4.4	Descripción del Equipo	87
	4.4.1	Equipo de Polimerización	87
	4.4.2	Espectrofotómetro Light Scattering para determinar el diámetro de partícula	91
CAPITULO V.		CALCULOS	
	5.1.	Cálculo de la Conversión	100
	5.2	Cálculo del Inhibidor	102
	5.3	Cálculo del Número de Partículas	105
	5.4	Cálculo de la Ecuación Cinética	108

5.5	Cálculo de la Ecuación del Diámetro de partícula	111
5.6	Cálculo de la Ecuación del Número promedio de partículas	114
CAPITULO VI.	DISCUSION DE RESULTADOS	117
6.1	Descripción Cualitativa	117
6.2	Efecto del Emulsificante	120
6.3	Efecto del Iniciador	121
6.4	Efecto del Electrólito	122
6.5	Ecuación Cinética	123
6.6	Ecuación del diámetro promedio final de partícula	126
6.7	Ecuación del número promedio final de partículas	128
CAPITULO VII.	CONCLUSIONES	174
CAPITULO VIII.	BIBLIOGRAFIA	179

I. INTRODUCCION

El propósito de ésta investigación, es proporcionar un arma útil a un sector de la Industria Química, el de los Plásticos, con la finalidad de impulsar el avance tecnológico del país, y de ésta manera evitar la dependencia de tecnologías extranjeras que vienen a repercutir directamente en la economía de México.

Este estudio está enfocado al control de la reacción de producción de los copolímeros Estireno-Metil Metacrilato, que son utilizados en la industria como plásticos termolábiles con propiedades intermedias entre el poliestireno y el polimetacrilato de metilo. Se mencionan algunas propiedades del poliestireno y el polimetilmetacrilato, para darnos una idea de las posibles ventajas que pueden obtenerse, al preparar un copolimero estireno-metil metacrilato; ya que si se controla el comportamiento de éste, bajo ciertas condiciones se pueden obtener las propiedades que se desean de acuerdo a nuestras necesidades. Así como también disminuir el costo de producción; puesto que precisamente una de las limitantes de mayor relevan

cia en la obtención de polimetilmetacrilato es su elevado costo, así como presentar poca resistencia a la abrasión, hecho que en el caso de poliestireno resulta al contrario, (referencia No. 7) puesto que este nos ofrece un bajo costo de producción y alta resistencia a la abrasión. De ésta manera podemos visualizar claramente como se compensan y obtienen mayores ventajas y propiedades al preparar un copolímero estireno-metilmetacrilato, si sabemos controlar el proceso por completo.

Algunas propiedades de los homopolímeros son:

- Para el poliestireno: baja conductividad eléctrica, alta resistencia a la acción del agua, gravedad específica baja, alto índice de refracción, facilidad de moldeo por inyección, libertad para impartirle color, ataque por solventes orgánicos, decoloración durante una larga exposición a la luz, baja resistencia al calor, sensibilidad al ataque por gasolina, naftas, ácidos y aceites lubricantes; sin embargo no es completamente soluble o compatible con todos los hidrocarburos.

- Para el polimetilmetacrilato: presenta gran estabilidad y

propiedades ópticas excepcionales, particularmente en claridad y transmisión de luz. Prácticamente no presenta decoloración o amarillamiento a lo largo de exposición a la luz por varios años. Tiene propiedades de resistencia al impacto mejores que el vidrio, es poco afectado por la humedad a bajas temperaturas.

El polimetilmetacrilato presenta ventajas sobre el poliestireno en cuanto a tenacidad y resistencia a solventes. En cambio bajo la acción de impactos suaves el polimetilmetacrilato no permanece estable como fuera deseable, pero es mejor que el poliestireno.

Con todo ésto podemos enumerar una serie de aplicaciones de ambos homopolímeros, que reafirman una vez más la gran utilidad que podría tener el desarrollo de la síntesis de copolímeros estireno-metilmetacrilato.

Algunas de ellas son: en el caso de poliestireno, utilizado como resina dieléctrica (gracias a la ausencia de grupos polares en el poliestireno de alta pureza), utensilios de cocina, equipo fotográfico, lámparas, fabricación de láminas delgadas

utilizadas para el aislamiento eléctrico de cables, etc. El PS es el tercer plástico en cuanto a consumo mundial, después del polietileno y el policloruro de vinilo.

Para el polimetilmetacrilato se tienen aplicaciones en: óptica, lentes de contacto, ojos artificiales; dentaduras en el caso de la odontología, en la arquitectura moderna como elemento para decorado; en la fabricación de sombrillas, cepillos, lámparas y joyería de fantasía; así como instrumentos de cirugía médica, pero sobre todo en paneles de iluminación y en aplicaciones a la intemperie en letreros, cabinas de teléfonos, etc.

En el proceso de síntesis de ésta investigación, se utiliza la técnica de copolimerización en emulsión en reactor intermitente isotérmico; que a pesar de presentar ventajas en el control de la reacción a nivel industrial, se utiliza muy poco debido a que se desconoce el comportamiento real de las variables de reacción involucradas.

La reacción se lleva a cabo en presencia de: iniciador, electrolito, emulsificante, agente de transferencia y un medio dispersante.

Acerca del efecto de la variación en la concentración del iniciador y del emulsificante sobre la cinética de reacción de copolimerización en emulsión se han realizado ya algunos estudios, lo novedoso en ésta investigación es el analizar el efecto del electrolito de lo cual no se ha encontrado información previa.

Otra innovación de éste trabajo es el diseño experimental por un método estadístico que permite analizar la interacción de los tres parámetros (iniciador, electrolito y emulsificante) y su efecto global en la velocidad de reacción y en algunas propiedades del producto.

En resumen para ésta investigación se proponen los siguientes objetivos:

- 1) Sintetizar diferentes copolímeros estireno-metilmetacrilato mediante el proceso de polimerización en emulsión, a temperatura y agitación constantes.
- 2) Obtener curvas cinéticas para diferentes relaciones en la alimentación de estireno/metil metacrilato, con el objeto

de encontrar la más adecuada, para obtener la ecuación cinética de la reacción.

- 3) Estudiar los efectos de diferentes concentraciones de iniciador, electrolito y emulsificante sobre la reacción de copolimerización estireno-metil metacrilato.
- 4) Determinar las relaciones que existen entre Diámetro de partícula y número de partículas, con respecto a cada uno de los efectos estudiados.

La información obtenida de éstos objetivos, es de gran importancia para el Ingeniero Químico, ya que puede deducir entre otras cosas un modelo para la velocidad de la reacción química involucrada; es decir la cinética de la reacción, con la que puede llegar a establecer el diseño de un reactor químico comercial, para la producción del copolímero S-MMA de la composición deseada en función de sus propiedades específicas.

II. ANTECEDENTES TEORICOS

2.1 Polimerización en Emulsión

2.1.1. Generalidades

La polimerización en emulsión, es actualmente el tipo de polimerización predominante para las polimerizaciones comerciales de acetato de vinilo, cloropreno, acrilatos, y copolimerizaciones de butadieno con estireno y acrilonitrilo.

La importancia de la polimerización en emulsión, así como su preferencia se debe principalmente a que presenta las siguientes ventajas:

- Es un proceso único que permite obtener productos de alto peso molecular, aún a grandes velocidades de reacción. En los procesos de polimerización en masa, solución y suspensión se pueden lograr altas velocidades de reacción pero con un bajo peso molecular.
- El producto de la polimerización en emulsión (látex) puede en algunos casos ser empleado directamente sin la separación adicional. Por ejemplo en pinturas, adhesivos, etc.
- El control de las reacciones de iniciación, propagación, transferencia de cadena y terminación se facilitan, y en

muchos casos se requieren temperaturas de polimerización - relativamente bajas, (0 - 80°C).

- Pueden obtenerse altas concentraciones de polímero a baja - viscosidad, lo cual difiere del polímero obtenido en solu- ción. Al ser la viscosidad del látex independiente del pe- so molecular se facilita la agitación y la transferencia de calor, así como el manejo del material a través de bombas y tuberías. Esta ventaja es capital en operaciones escala co- mercial.
- Debido a que el medio utilizado es agua, el uso de solven- tes costosos y los problemas de recuperación son elimina- dos.

Por otra parte, también se tienen las siguientes desventajas:

- La pureza del producto es inferior a otros procesos, ya -- que puede contener residuos de emulsificante ó productos - de la descomposición del iniciador.
- Solamente se puede usar iniciadores de tipo radical libre.
- La presencia de materiales iónicos, como los agentes ten- soactivos provocan propiedades dieléctricas pobres en el - polímero final.

2.1.2. Teoría de Harkins.

La descripción física de la polimerización en emulsión está basada originalmente en las teorías de Harkins para la descripción cualitativa y la de Smith-Ewart para el comportamiento cuantitativo.

El sistema de polimerización en emulsión deberá contener por lo menos los siguientes componentes:

- Monómero(s)
- Medio dispersante
- Emulsificante
- Iniciador soluble en agua

El medio dispersante es líquido, generalmente agua, los componentes se encuentran dispersos en estado de emulsión por acción del emulsificante. La relación de agua/monómero se encuentra generalmente en el rango de 70/30 a 40/60 (en peso). La acción del emulsificante (referido como surfactante y jabón) es doble pues posee tanto segmentos hidrofílicos como hidrofóbicos en su estructura molecular. El mercaptano, es un agente de transferencia de cadena utilizado para el control de peso molecular del polímero.

Una característica importante de un emulsificante, es su concentración micelar crítica (CMC), que es la concentración molar abajo de la cual no ocurre formación de micelas. Cuando -

el emulsificante se agrega al agua a una concentración superior a su concentración micelar crítica con agitación, se forman pequeños grupos coloidales ó micelas. Cada micela consiste de 50-100 moléculas de emulsificante y tienen una longitud entre 50 a 300 Å, cuyo diámetro es aproximadamente dos veces la longitud de una molécula de emulsificante.

La parte hidrofóbica de cada molécula de emulsificante se dirige hacia el centro de la micela. El número de micelas y su tamaño depende de la cantidad de emulsificante utilizado comparado con la cantidad de monómero. Grandes cantidades de emulsificante dan números mayores de partículas de tamaño pequeño, esto es; el área superficial de las micelas se incrementa con la cantidad de emulsificante.

Al adicionar los monómeros insolubles ó ligeramente solubles en agua, conteniendo el tensoactivo una fracción muy pequeña se disuelve en la fase acuosa (aprox. 0.04%), otra fracción pequeña de monómeros, entra al interior de la parte hidrofóbica de las micelas, y la mayor parte forma gotas estabilizadas. Esto es evidenciado por medio de rayos X y dispersión de luz, los cuales demuestran que las micelas se incrementan de tamaño.

Una gran parte del monómero se dispersa en forma de gotas, cuyo tamaño depende de la intensidad de agitación.

Podemos decir que el sistema ideal al inicio de la reacción consiste en:

1. Fase acuosa con pequeña concentración de monómeros.
2. Gotas de monómero dispersado en la fase acuosa y
3. Micelas emulsificadas conteniendo monómero solubilizado.

En este sistema, los radicales de iniciación se generan en la fase acuosa. La velocidad de producción de radicales es del orden de 10^{15} radical/ml/seg. En un tiempo muy corto los radicales son absorbidos por las micelas, las cuales contienen a los monómeros, llevándose a cabo la polimerización en el interior de éstas. Una vez que se ha iniciado la polimerización, las micelas activas crecen, conteniendo tanto polímero como monómero, adsorben más y más moléculas de emulsificante del que existe en solución, alcanzando el punto en el cual la concentración de emulsificante en la solución cae abajo de su concentración micelar crítica, donde las micelas inactivas se convierten en inestables, disolviéndose el emulsificante micelar. Las micelas activas crecen mucho más grandes que las micelas originales, considerándose como partículas de monómero-polímero.

Todas las micelas que no fueron activadas por la entrada de un radical iniciador desaparecen, adsorbiéndose el emulsificante del sistema por las partículas de polímero.

La polimerización procede homogéneamente en las partículas de polímero con una concentración de monómero constante por difusión del monómero de las gotas. El número de partículas perma

se mantiene constante durante el curso de la polimerización. Las gotas del monómero disminuyen en tamaño incrementándose el tamaño de las partículas de polímero. En la etapa final de la reacción (50-80% de conversión), las gotas del monómero desaparecen completamente y las partículas de polímero contienen todo el monómero que no ha reaccionado. La polimerización continúa a una velocidad que disminuye al disminuir la concentración de monómero en las partículas de polímero, (ver figura 2.1).

2.1.3 Teoría de Smith-Ewart

En 1948, Smith y Ewart, establecieron las bases cuantitativas de la primera teoría cinética de una polimerización en emulsión las cuales son las mismas establecidas para la polimerización en masa ó solución. La diferencia de la polimerización en emulsión es que se lleva a cabo en centros ó sitios aislados (micelas de polímero).

Un radical entra a cada centro activo a un promedio de cada 10 segundos. Una vez en el interior de la micela, el radical se propaga a una velocidad r_p que es dependiente de la constante de velocidad de propagación k_p y de la concentración del monómero (M) en la partícula.

$$r_p = k_p [M_p]$$

Si consideramos el caso de un radical que entra a una partícula que ya contiene un radical, ocurre una terminal bimolecular inmediata. La presencia de dos radicales en una partícula es sinónimo de cero radicales ya que resulta una terminación rápida, quedando la partícula disponible para la llegada de otro radical que la activará para ser propagada. La velocidad de polimerización R_p a cualquier instante será dada por el producto de la concentración de partículas activas P y la velocidad de propagación en una partícula.

$$R_p = k_p [M] [P]$$

y P se expresa de la siguiente forma:

$$[P] = \frac{10^3 N' \bar{n}}{N_A}$$

N' = concentración de partículas activadas.

\bar{n} = número promedio de radicales por partícula.

N_A = número de avogadro, P en moles/litro y R_p moles/lit-segundo.

$$R_p = \frac{10^3 N' \bar{n} k_p [M]}{N_A}$$

En el primer intervalo de la reacción (nucleación), N' aumenta con el tiempo hasta que todo el emulsificante libre (nuclear y disuelto) es consumido. Al comienzo del segundo intervalo N' alcanza el valor de estado estacionario N por lo que la ecuación queda:

$$R_p = \frac{10^3 N \bar{n} k_p [M]}{N_A}$$

El valor de \bar{n} durante estos intervalos es fundamental para determinar R_p . La teoría de Smith y Ewart expone tres casos. La principal diferencia entre estos tres casos es la difusión del radical fuera de las partículas de polímero (desorción), otras diferencias son: el tamaño de partícula, velocidades de iniciación y terminación y modos de terminación.

Caso I. - $\bar{n} < 0.5$

El número de radicales libres por sitio de reacción, es menor de 0.5. En este caso la terminación se lleva a cabo en la fase acuosa, la velocidad de iniciación y terminación son iguales. Esta velocidad es independiente del tamaño de partículas. También puede ocurrir que la terminación se lleve a cabo en el sitio de reacción y la constante de reacción viene dada por la probabilidad de desorción que pudieran tener los radicales libres en el latex.

Caso II. $\bar{n} = 0.5$

El número de radicales libres es aproximadamente 1/2, este caso explica las altas velocidades de reacción y las grandes conversiones alcanzadas en un proceso de emulsión, La expresión de velocidad es muy simple ya que involucra la velocidad de reacción de un solo radical y el número de centros de reacción presentes. Considera que la reacción de terminación entre dos radicales es instantánea y que la desorción de radicales libres fuera de las partículas de polímero impregnados de monómero es despreciable.

Caso III.- $\bar{n} > 0.5$

Alguna fracción de partículas de polímero pueden contener dos o más radicales por partícula, haciendo que \bar{n} sea mayor de 0.5. Esto ocurre si el tamaño de partículas es grande con alta viscosidad ó la constante de velocidad de terminación es baja y la velocidad de iniciación no es demasiado baja.

El caso II es aplicable a la mayoría de las polimerizaciones en emulsión. Para este caso la velocidad de reacción es independiente del tamaño de las partículas poliméricas, ya que esta velocidad es simplemente 1/2 de la velocidad de polimerización de un solo radical libre. No hay un mecanismo probable para que la actividad de un radical en una partícula pueda ser transferida de nuevo a la fase acuosa. Un radical que entra debe permanecer allí hasta la entrada de un segundo radical que lo desactive por combinación entre sí. La probabilidad de mutua terminación de dos radicales libres en la misma partícula es muy importante, tal que el tiempo necesario para ello es pequeño comparado con el tiempo promedio que existe entre la entrada de radicales libres a una partícula de polímero presentándose la situación de que un medio de las partículas contienen un simple radical libre y la otra mitad no tiene ninguno.

$$-\frac{dM}{dt} = k_p MN/2$$

M = concentración del monómero en la partícula

N = número de partículas de latex

k_p = constante de propagación de la velocidad de polimerización.

Esta ecuación explica que al tener un gran número de partículas presentes, la polimerización alcance grandes conversiones en poco tiempo. Por otra parte no puede haber dos radicales dentro de una misma micela, ya que se desactivarían. Esta ecuación muestra que la velocidad de polimerización depende directamente del número de partículas de polímero siendo independiente de la velocidad de producción de radicales R_i . Esto sucede mientras los radicales se producen, si no hay generación de radicales no habría polimerización. Al aumentar R_i aumenta la velocidad de alternación de actividad a inactividad de cada partícula de polímero. Si aumenta la concentración de emulsificante, aumenta N y por consiguiente la velocidad de polimerización.

Grado de polimerización.- El grado de polimerización en una emulsión puede obtenerse considerando lo que ocurre en una partícula de polímero. La velocidad r_i a la cual los radicales entran a las partículas de polímero está dada por:

$$r_i = \frac{R_i}{N}$$

donde R_i = velocidad de formación de radicales libres/cm³ de solución acuosa.

Esto es lo mismo que la velocidad de terminación r_t de una cadena de polímero, ya que la terminación ocurre inmediatamente al entrar un segundo radical a la partícula. El grado de polimerización es entonces la velocidad de crecimiento de una cade

na polimérica dividida entre la velocidad a la cual los radicales entran a la partícula de polímero.

$$\bar{X}_n = \frac{r_p}{r_i} = \frac{N k_p (M)}{R_i}$$

\bar{X}_n = grado promedio de polimerización.

Si ocurren transferencias de cadena, el grado promedio de polimerización está dado por:

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{r_i + r_{tr}}$$

donde r_{tr} es la suma de las velocidades de todas las reacciones de transferencia.

Número de partículas de polímero.- El número de partículas es el primer determinante de la velocidad y del grado de polimerización. La formación y estabilización de partículas de polímero por nucleación micelar y nucleación homogénea involucra la adsorción del surfactante de las micelas, solución y gotas de monómero. El número de partículas puede ser establecido dependiendo del área superficial total del surfactante presente en el sistema $a_s S$ donde a_s es el área superficial interfacial ocupada por una molécula de surfactante y S es la concentración total del surfactante en el sistema, N es directamente dependiente de la velocidad de generación de radicales

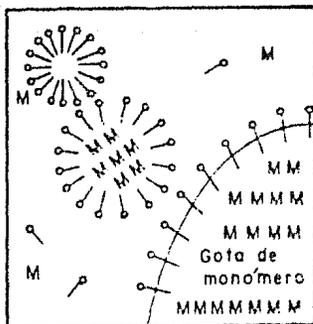
$$N = k \left(\frac{R_i}{M} \right)^{2/5} (a_s) (s)^{3/5}$$

(E) = concentración del emulsificante micelar.

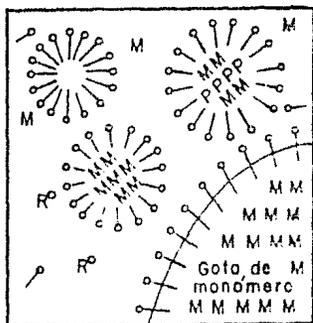
$\frac{dV}{dt}$ = es la velocidad del aumento en volumen de una partícula.

El valor de k esta entre 0.37 - 0.53 dependiendo de las consideraciones hechas con respecto a las eficiencias de la captura de radicales por las micelas en relación a las partículas de polímero y sus parámetros geométricos. Debemos tomar en cuenta que números altos de partículas estan asociados con tamaños pequeños de partículas.

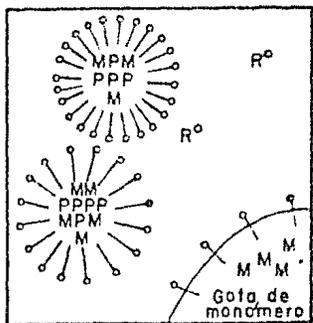
Esta ecuación generalmente se cumple para monómeros como el estireno que muestra una pequeña tendencia a la desorción de radicales. Se observan desviaciones con monómeros polares parcialmente solubles en agua como el acetato de vinilo y el metil metacrilato. Cuando la desorción de radicales es extensa se favorece la nucleación por los radicales desorbidos y N es afectada por R_i , por lo tanto la dependencia sobre S es mayor que la predicha. Así el orden de dependencia de N sobre S es de 0.64 para estireno y 0.86 para metil-metacrilato.



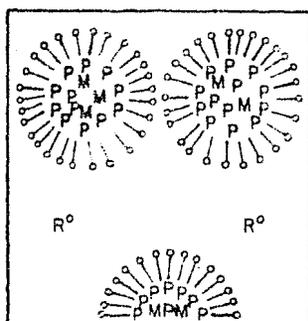
(a)



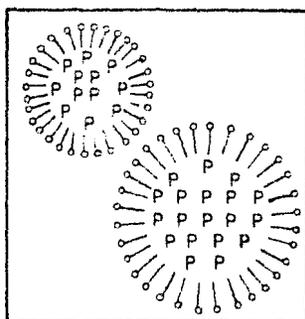
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 2.1 REPRESENTACION ESQUEMATICA DE POLIMERIZACION EN EMULSION IDEAL

- a) Sistema inicial
- b) Principio de la polimerización (Nucleación) Paso I
- c) Intervalo II la velocidad de polimerización es constante
- d) La velocidad de polimerización disminuye (Intervalo III)
Gotas de monómero desaparecen
- e) Fin de la polimerización

2.1.4 Intervalos en una polimerización en emulsión.

Antes de que la reacción comience, la carga del reactor contiene dos fases, monómero y agua. El monómero está localizado en dos sitios : en las muy pequeñas micelas y en las grandes gotas de monómero.

En las primeras etapas de la reacción durante el intervalo 1 - (iniciación) las partículas de látex están siendo formadas y nuestro sistema inicial de dos fases se vuelve uno que contiene tres: agua, monómero libre y partículas de látex. El número de partículas se incrementa en este sistema de tres fases, pero subsecuentemente se hará constante. Según la reacción progresa, durante el intervalo 2 (propagación) el volumen de la fase polimérica embebida de monómero se incrementa, mientras que los dos que contienen polímero decrecen. Hacia el final de la reacción, intervalo 3 (terminación) la fase monómero desaparece y todo el que se encuentra sin reaccionar está en las partículas de látex.

Estos tres intervalos son definidos solamente en términos del número de partículas y la existencia de una fase, separada de monómero.

Estas tres etapas o intervalos en una polimerización en emulsión se muestran en la siguiente figura (2.2)

Esta es una representación esquemática de la velocidad de conversión con el tiempo; a, b, d, representan predicciones teóricas basadas en la terminación instantánea entre las moléculas:

c, no hay un máximo en la conversión

d, conversión constante con el tiempo

e, la conversión se incrementa con el tiempo

f, g, h, i, durante la terminación puede dominar; el aumento en la velocidad de propagación ó la reducción en la velocidad de terminación.

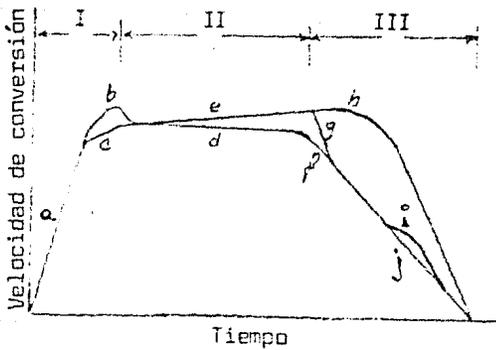


Figura 2.2 Representación esquemática de la variación de la velocidad de conversión con respecto al tiempo.

Durante los intervalos 1 y 2 existe esa fase monómero aislado; durante los intervalos 2 y 3, el número de partículas poliméricas permanece constante. Según la teoría cinética antes explicada, durante el primer intervalo la velocidad de conversión se incrementa rápidamente; durante el intervalo 2 permanece constante o se incrementa muy poco y comienza a decercer en el tercer intervalo.

También se ha encontrado que durante el intervalo 1 la tensión superficial es baja, correspondiendo a la de la solución micelar y se incrementa rápidamente durante la propagación, cuando estas micelas han desaparecido.

La desaparición del monómero al final del intervalo 3 puede ser observada visualmente. La transición entre las etapas 1 y 2 -- puede ser determinada siguiendo las variaciones del número de partículas con la conversión.

Las partículas de látex absorben solamente una cierta cantidad de monómero, la necesaria para saturarse hasta que, a esa cierta concentración, el cambio en la energía libre interfacial (debida al crecimiento del área superficial del látex), es igualado por la energía libre de la mezcla monómero-polímero.

De no balancearse, para sistemas donde el monómero es un buen solvente para el polímero, la energía libre de mezclado se inclinaría a favor de la absorción de todo el monómero posible dentro de las partículas de látex.

Si durante los intervalos 1 y 2 el consumo de monómero por la polimerización es más lento que su difusión dentro de las partículas, la fracción volumen del monómero en ellas igualará la cantidad requerida para la saturación. Además, si no hubiera una barrera interfacial para la difusión del monómero hacia el látex, la discrepancia entre la concentración actual de monómero, se elevaría mucho cuando esta difusión fuera lenta.

Cuando la concentración de monómero en algún locus dentro del látex desaparece para convertirse en polímero, este locus es llenado de monómero nuevo.

Esto dio las bases teóricas para asumir que la difusión del monómero no era la etapa controlante durante la polimerización en emulsión. Prueba experimental de ello es que, cuando las gotas de monómero comienzan a desaparecer al final del intervalo 3, su conversión fraccional es igual a la fracción peso de polímero en las partículas de látex.

Dependiendo del intervalo 2 y 3 ocurrirá a diferentes porcentajes de conversión, no excediendo nunca el 65%, ya que a estos niveles de conversión no existe suficiente monómero en el sistema (libre), para saturar las partículas.

Como ya se probó que durante los intervalos 1 y 2 la concentración del monómero está determinada por la termodinámica o el procedimiento de saturación, la variación de esta concentración de

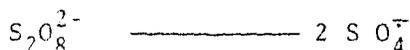
monómero en las partículas durante estas dos etapas pueden ser calculadas como una función del radio de la micela y el volumen del monómero.

En el intervalo 3 todo el monómero que no ha reaccionado se encuentra dentro de las partículas del polímero, ya que su solubilidad en agua es despreciable. Si este criterio es cierto, la fracción volumen de monómero en ese intervalo se puede calcular por medio de la conversión y de las densidades de monómero y polímero.

Medvedev había propuesto que todo el monómero fuera adsorbido al principio de la reacción, pero los datos experimentales no concuerdan con esta teoría.

Iniciación.-

Se ha visto que todos los radicales libres son formados en la fase acuosa, por ejemplo, por la descomposición de compuestos inestables como los persulfatos, que dan aniones sulfato:



Los radicales ión sulfato pueden iniciar una polimerización en la fase acuosa pero los radicales oligoméricos que formarían no pueden permanecer disueltos en esta fase. El tiempo de vida media del iniciador es mucho mayor que la duración de la reacción, tal que se asume que la velocidad de formación de radicales es constante. Esta velocidad es expresada por R, el número de radicales formados cm^3/seg . Este valor es calculable del número de avogadro N_a , la constante de descomposición y la concentración del iniciador:

$$R = 2 N_a k_d (I)$$

Si un radical originado dentro de una distancia L de la superficie de alguna unidad esférica, se encuentra con alguna partícula puede o no chocar con ella, si el radical choca con la esfera es irreversiblemente adsorbido por ello. Se ha demostrado que la difusión de radicales a partículas no es proporcional al radio de la esfera (como en una difusión homogénea), pero si a la superficie de ésta. Evidentemente, todos los radicales deben entrar a la fase orgánica si el valor absoluto del área interfacial

por unidad de volumen de agua se hace mayor que 4 l. De otra manera algunos de los radicales precipitarán y formarán nuevas partículas.

Debido a la enorme diferencia entre las áreas de las micelas y las gotas de monómero, muy pocos radicales entran a estas gotas y esa cantidad puede ser despreciada. Practicamente todos los radicales entran a las micelas, si estas están presentes, ó a el látex.

El surfactante presente tiene un importante papel en la formación de partículas, tiene influencia sobre el número de partículas que se van a formar por el área que puede ocupar en la interfase conteniendo monómero. Para moléculas de jabón presentes en 1 cm^3 de agua esta área se define por el parámetro S, calculado de:

$$S = N_a A_s (S)$$

(S) = concentración del surfactante

A_s = área del surfactante por molécula

N_a = número de avogadro

Datos experimentales muestran que el número de partículas es mucho menor que el número de micelas inicialmente presentes y mucho mayor que el número de gotas de monómero. Evidentemente, no todas las micelas son transformadas a partículas de látex. Estas partículas se forman cuando los radicales libres entran a -

las micelas conteniendo monómero y al crecer adsorben surfactante de las micelas. Ellas también adsorben radicales y estos radicales no pueden nuclear nuevas partículas durante el intervalo de tiempo que dura la nucleación. La suma de las áreas de las micelas y partículas permanece constante debido a que el área por partícula de jabón es la misma en la superficie de la micela que en la de partícula y el área asociada a las gotas de monómero es despreciable.

La nucleación de partículas finaliza cuando la superficie total de ésta se hace igual a S tal que las micelas desaparecen. En este momento el número de partículas alcanza su valor final. Dos radicales no pueden coexistir en una partícula pues debido a su pequeño volumen se anularían uno a otro.

Si las partículas solo pudieran ser nucleadas en las micelas, concentraciones de surfactante por debajo de su CMC no tendrían ningún efecto sobre el número de partículas.

Roe y Fitch observaron que aún a muy bajas concentraciones los surfactantes incrementan el número de partículas. Para explicar esto consideraron que las partículas son formadas cuando los radicales oligoméricos precipitan de la fase acuosa, estos adsorben surfactante y con ello se estabilizan.

También se ha observado que algunas polimerizaciones en emulsión

pueden ser formadas con persulfato como iniciadores y la completa ausencia de tensoactivos. Probablemente, el iniciador y sus grupos sulfato terminales estabilizan las partículas del látex. En este caso estas partículas se forman sólo por la precipitación de los radicales oligoméricos, aún a estos casos especiales, el número de partículas es mucho menor que cuando se usa jabón a concentraciones altas y la calidad de los látex es inferior.

Propagación.

La etapa de propagación comprende, según el polímero, aproximadamente el 80% del tiempo que se lleve la reacción, es por ello la etapa mas lenta y la que controla la velocidad de reacción.

Durante la fase de propagación la polimerización es de orden cero, pues el cambio de la concentración con respecto al tiempo es una constante. Por ello se escoge esta fase para determinar la constante de velocidad de la reacción trabajando a temperatura constante.

El monómero que se va consumiendo por polimerización es reemplazado por el que se encuentra disuelto en el agua y este a su vez por el contenido de las gotas, estableciendose el siguiente equilibrio:

Micelas \rightleftharpoons M solución \rightleftharpoons M gotas

La conversión actúa directamente sobre ciertas características de una polimerización en emulsión, como pueden ser la desaparición de micelas, el consumo total de monómero ó el agotamiento del agente de transferencia de cadena. Muchas polimerizaciones terminan a un 100% de conversión, con la total desaparición del monómero dentro de las partículas; para otros el final llega a conversiones del 80%. En la mayoría de los casos, a altas conversiones mayor es la desviación del comportamiento ideal que tendrá el proceso. Altas conversiones pueden conducir a inestabilidad de látex, polímeros con grandes entrecruzamientos y ramificaciones, cambio de composición, etc.

El caso 2 de la teoría de Smith-Ewart, considera que la terminación sera instantánea ya que dos radicales no pueden coexistir en la misma partícula. Un radical que entre a una partícula con teniendo otro radical, causa terminación de la cadena en un tiempo mucho mas corto que el necesario para la reentrada de un tercer radical. Cuando el estado de régimen permanente se alcanza en la etapa 2 la mitad del tiempo esta muerto. Ya que la velocidad de entrada de los radicales es constante, a un tiempo t la mitad de las partículas contienen un radical y la otra mitad ninguno. Estas consideraciones son ciertas para sistemas con una alta concentración de surfactante y baja concentración de iniciador.

Terminación.

Se ha considerado que los radicales son irreversiblemente capturados por la fase que contiene monómero polímero. Un radical que entra a una partícula puede comenzar o terminar el crecimiento de una cadena polimérica. Este concepto permite calcular el número promedio de radicales por partícula y la velocidad de conversión, sino también el peso molecular promedio. Sin embargo existe el caso de una transferencia de cadena de la superficie de la partícula a la fase acuosa, al igual que se da el caso de que algunos radicales oligoméricos pueden escapar hacia esta fase. Estos casos no son importantes para polimerizaciones del MMA.

Es muy probable que esa desorción de radicales de las partículas ocurra principalmente por transferencia de cadena al monómero disuelto en el agua. Esta transferencia remueve el radical del locus de polimerización y reduce la velocidad de conversión. Algunos de estos radicales desorbidos pueden terminar en la fase acuosa y otros ser reabsorbidos; pero aún en este caso, a régimen permanente, la concentración para el caso 1, que para el caso 2 y el 3 de la teoría de Smith-Ewart, tal que la fase acuosa guardará más radicales que no participarán en el proceso de polimerización.

Para polimerizaciones donde la desorción sea importante la cinética se aportará del caso 2 de la teoría de Smith Ewart. Aunque todos los monómeros presentan este efecto en mayor o menor grado

esta desorción es para algunos como el caso de las resinas acrílicas, tan lento que no tiene el efecto realmente medible sobre la cinética total del sistema.

Si las partículas intercambian radicales con el medio, el valor del número de radicales por partícula decrecerá haciéndose menor a 0.5, cayendo en el caso 1. Para éste, los autores establecen que los radicales se desorben de cada partícula de manera proporcional a su concentración y a la superficie de cada partícula.

Si el medio es altamente viscoso la terminación puede hacerse más difícil, hasta llegar al caso de que no ocurra rápidamente para partículas menores de 1000 Å de radio. Como resultado la concentración de radicales libres dentro de la partícula aumentará. Esto se conoce como efecto Gel.

2.1.5 Teoría de la nucleación homogénea.

Mc Bain y Harkins, independientemente en 1952, observaron que las partículas de látex poliméricas podrán ser formadas en ausencia de agentes emulsificantes a partir de monómeros de baja solubilidad en agua. Ya que las partículas fueron mucho más pequeñas que las gotas de monómero, las cuales son formadas por agitación, se concluyó que la nucleación homogénea de las partículas de polímero había ocurrido.

En 1937, Fikentscher, mostró que aún en presencia del emulsificante, la "fase acuosa" fué el principal locus de polimerización y no las gotas de monómero.

Heller y Klevens, reportaron en 1943-1945, sus estudios cuantitativos de la fuerte influencia de la concentración de emulsificante sobre el número de partículas de polímero formado, ambos arriba y abajo de la CMC. Dos años más tarde, Harkins publicó los resultados de una serie de investigaciones cuantitativas sobre la polimerización del estireno e isopreno, ambos en ausencia y presencia de monómeros. Harkins observó que las velocidades de polimerización fueron mucho mayores cuando las micelas estuvieron presentes y por lo tanto propuso que estas fueran el principal locus de formación de partículas. Esto condujo al trabajo de Smith-Ewart publicado el año siguiente, en el cual presentaron sus teorías cuantitativas para la predicción de la concentración absoluta de partí-

culas, N, y para la velocidad de polimerización absoluta. Todos los estudios involucraron monómeros con muy bajas solubilidades en agua.

Al mismo tiempo, Bakendale y Evans publicaron un trabajo sobre un monómero mas soluble en agua, MMA, en ausencia y presencia de agente emulsificante catiónico y concluyeron que la nucleación de las partículas de polímero fué por un mecanismo homogéneo en el cual las micelas del jabón no juegan un papel importante.

Así, fueron establecidas dos escuelas concernientes al mecanismo de la formación de partículas, una que incluye la teoría de la nucleación homogénea y otra la teoría micelar ó mecanismo heterogéneo. Esta última teoría ha tenido mayor éxito por muchos años probablemente por su aplicación en la industria y por que ha recibido soporte experimental en el trabajo de varios investigadores.

Teoría General de Nucleación.

Las partículas coloidales son formadas de un medio homogéneo por la ramificación de pequeñas unidades que forman "embriones" de varios tamaños.

El área superficial específica de muchos "embriones" es muy grande y su creación requiere el consumo de una cantidad de energía igual al área A, tiempos de energía libre interfacial γ .

$$\Delta G_s = A \cdot \gamma \quad \text{joules}$$

Esta energía se suple por la condensación de unidades hidrofóbicas del medio acuoso y por la energía de polimerización ΔG_v y ΔG_p , ambas expresadas por unidad de volumen de polímero. Para partículas de polímero isotrópicas, amorfas, de radio r , la energía libre de formación de un embrión será:

$$\Delta G_f = \frac{4}{3} r^3 (\Delta G_v + \Delta G_p) + 4 r^2$$

Cuando el tamaño de partícula es muy pequeño, los últimos términos, ΔG_f es positivo y los "embriones" son inestables. Cuando r alcanza un tamaño crítico r^* , la pendiente $d\Delta G_f/dr$ es negativo, favoreciendo el crecimiento.

Así, cadenas iniciadas por radicales libres generados en la fase continua, debe crecer hasta que alcancen un tamaño crítico, tal que cuando se separen como una nueva fase formarán partículas primarias de un tamaño mayor que r^* .

Si se grafica la energía libre de formación ΔG_f contra el tamaño del embrión r , se obtiene una curva, cuyo máximo ΔG_f , es tomado como energía de activación para la formación de partículas coloidales primarias.

La velocidad a la cual ocurre el proceso, no solo depende de ΔG_f y de la velocidad de generación de radicales R , sino también por la concentración de monómeros en la fase acuosa.

Así monómeros tales como estireno, isopreno, que presentan bajas solubilidades en agua, nuclean y crecen muy lentamente durante las primeras etapas de una polimerización en emulsión, mientras que monómeros mas solubles en agua como el metil-metacrilato y acetato de vinilo, presentaran velocidades mas rapidas. En presencia de micelas, los monómeros menos solubles son solubilizados de tal forma que se nuclean y crecen rapidamente.

En 1952, Priest, W.J. expone las caracterizticas de la teoria de la nucleación homogénea, basado en estudios de distribuciones del tamaño de partícula en polimerización en emulsión de acetato de vinilo con persulfato de potasio como iniciador.

Priest propuso lo siguiente:

- 1) La polimerización en solución es el proceso inicial.
- 2) Con el crecimiento de una cadena polimérica dada, se alcanza un punto en el cual el polímero no es muy soluble y nuclea a las partículas primarias.
- 3) El número de partículas es sensiblemente equivalente al número de cadenas iniciadas en solución.
- 4) El número de partículas es de lo contrario reducido por combinación de cadenas desarrolladas en forma incompleta con gotas de polímero antes de que se estabilizen.

- 5) El número de partículas puede ser reducido por coagulación dependiendo de la cantidad y eficiencia del material empleado como estabilizador de emulsión.
- 6) El tamaño de partículas fundamental ó máximo es probablemente una función del número relativo de grupos sulfatos por partículas, introducidos por el iniciador y estabilizando las partículas contra la coagulación debido a su carga.
- 7) Casi toda la polimerización 99.9% ocurre dentro de las gotas de polímero en crecimiento y el 0.1% puede ser identificado como partículas primarias.

2.2 Efecto del Emulsificante

2.2.1 Clasificación de emulsificantes.

El emulsificante, es probablemente uno de los factores más importantes de la polimerización en emulsión y que debe cumplir con las siguientes funciones:

- Debe mantener emulsionadas las gotas de monómero, solubilizar éste dentro de las micelas, formar los centros de reacción ó micelas y posteriormente dar estabilidad al latex.
- No debe interferir adversamente con el sistema de iniciación ó con la reacción de propagación.
- Sus residuos no deben impartir propiedades adversas al producto final.

Debido a su eficiencia en la polimerización en emulsión se han efectuado diversos estudios sobre los emulsificantes sintéticos. De acuerdo a la naturaleza de los grupos hidrofílicos y a sus agentes surfactantes activos, los emulsificantes han sido divididos en cuatro clases:

- a) aniónicos,
- b) catiónicos
- c) anfotéricos
- d) No iónicos

Emulsificantes aniónicos.- Este grupo pertenece a los surfactantes más ampliamente utilizados, son las sales de alquilo de los ácidos carboxílicos con longitudes de cadena entre C_{12} y C_{18} (laureato-estearato). Estos son llamados comunmente jabones, son más efectivos a pH entre 9 y 11 y en este rango alcalino de actividad son menos recomendables para polimerización con monómeros fácilmente saponificables como los acrilatos. Los jabones de potasio son comunmente empleados en polimerizaciones a bajas temperaturas.

Los látex obtenidos de este tipo de jabones coagulan rápidamente en medios ácidos, dejando residuos de ácidos grasos en el polímero. Los alquilsulfatos y alquilsulfonatos son otro grupo de tensoactivos aniónicos frecuentemente usados. Su pH de actividad varía del rango alcalino al ligeramente ácido, en combinación con otros emulsificantes, se utilizan para obtener látex con alto contenido de sólidos del 50-60%. Estos surfactantes son frecuentemente usados como emulsificantes secundarios o estabilizadores.

Emulsificantes Catiónicos. Como ejemplo de éste tipo de emulsificantes tenemos sales de aminas ó diaminas, sales cuaternarias de amonio y sales de cadena larga sustituidas por aminas cíclicas como la piridina, etc. Su rango de actividad se encuentra a pH ácido, siendo muy inestable en medio alcalino. Con este tipo de emulsificantes se obtienen velocidades de polimerización frecuentemente lentas siendo los látex inestables. Los emulsificantes catiónicos pueden ser usados en aguas duras.

Emulsificantes No-iónicos. Pertenecen a este grupo los ésteres de polialcoholes, de grupo alquil ó alquil-aril como el óxido de etileno condensado con alcoholes de cadena larga ó el óxido de etileno condensado con ácidos grasos. Son sustancialmente insensibles a los cambios de pH. También con este tipo de emulsificantes se obtienen polimerizaciones lentas, y en combinación con aniónicos se consigue un aumento en la velocidad y látex con mayor estabilidad. Los emulsificantes no iónicos se emplean frecuentemente como emulsificantes secundarios, agentes de dispersión ó como estabilizadores de látex.

Emulsificantes anfotéricos.- Contienen tanto grupos hidrofílicos ácidos, como básicos actuando como emulsificantes catiónicos en medio ácido y como aniónicos en medio alcalino. Este grupo no ha sido suficientemente investigado en polimerización en emulsión.

Los emulsificantes no-iónicos son comunmente utilizados en proporciones de 2 al 10% sobre el peso del agua y los aniónicos al 0.2 - 2.0%. La selección de estas cantidades así como el surfactante adecuado debe hacerse mediante consideraciones experimentales y prácticas.

Entre las especies químicas mas usadas están los lauril sulfatos, dodecilbencensulfonatos de sodio, dialquilsulfosuccinatos y sales de sodio y potasio de varios ácidos grasos.

El resultado de una polimerización en emulsión es un látex, - emulsión acuosa del polímero, que se puede emplear directamente para ciertas aplicaciones. Es posible, igualmente, evaporar este látex y obtener el polímero sólido, eventualmente en forma pulverenta.

Una emulsión, es una dispersión de una fase A dentro de una fase B. Para definir una emulsión, se necesita conocer la acción del agente emulsificante.

2.2.2 Función del emulsificante.

En una polimerización en emulsión el papel del emulsificante comprende lo siguiente:

- Una fracción de los monómeros es solubilizada en las micelas.
- El monómero que no sea solubilizado debe emulsionarse en forma de finas gotas.
- Las partículas de látex deben estar protegidas contra la coagulación durante y después de la polimerización.

La parte hidrofóbica de la molécula del surfactante se dirige hacia el interior de la fase orgánica, mientras la parte hidrofílica esta en el agua. Si un monómero hidrofóbico se agrega a una solución acuosa en emulsión, éste se mezcla con el agua mediante solubilización y emulsificación.

Una característica muy importante del emulsificante es su concentración micelar crítica CMC, la cual es determinada por un balance entre las porciones hidrofílica e hidrofóbica de los materiales de tensoactivos. A esta concentración, muchas propiedades físicas de la solución cambian como viscosidad, tensión superficial, conductividad eléctrica, etc. Varios factores pueden influenciar la CMC aparte de la constitución química del emulsificante, como son:

- La temperatura, al aumentar esta, la CMC se incrementa ligeramente.
- La adición del electrólito a la solución acuosa, ocasiona una disminución en la CMC.
- Adición de alcoholes, aminas ó mercaptanos causan también la disminución de la CMC.

Estos factores pueden influir en la habilidad solubilizante de compuestos surfactantes-activos. Al incrementarse la temperatura aumenta la habilidad solubilizante del emulsificante. Al aumentar la longitud de la cadena se incrementa el tamaño de la micela mejorándose la solubilización.

La habilidad solubilizante se dá usualmente, como la cantidad de un compuesto orgánico (en moles) la cual puede ser disuelta en micelas por mol de surfactante.

1. Seleccione un surfactante (HLB \sim 10), usando la concentración de 2.5% por peso del monómero a ser polimerizado y lleve a cabo una polimerización convencional.
2. Determine el efecto de este surfactante sobre propiedades por ejemplo: % conversión monómero-polímero, % coagulos, apariencia del látex, pH, viscosidad, tamaño de partícula, estabilidad del látex, contenido de sólidos y algunas pro

piedades de la película como adhesión, humectación, etc.

3. Corra dos polimerizaciones adicionales: con un surfactante más soluble en agua (HLB ~ 15) y en el segundo caso por un surfactante menos soluble (HLB ~ 5)
4. Determine propiedades del látex y la película y compárelas con las de la primera polimerización.

Estos experimentos establecerán la dirección hacia un tensoactivo más o menos soluble en agua. Experimentos de este tipo pueden ser repetidos con surfactantes diferentes en su estructura química.

2.2.3 Efecto del emulsificante sobre la estabilidad de la emulsión.

Uno de los factores más importantes de una polimerización en emulsión es conseguir una estabilidad de la misma, tanto durante el proceso, como en las siguientes etapas de fabricación y almacenamiento. El tipo de emulsificante empleado y la cantidad del mismo juegan un papel muy importante. El monómero, las partículas de polímero y demás agentes, deben mantenerse bien dispersados, estables a cualquier tiempo y conversión.

Algunas causas de falta de estabilidad y floculación en los latex son:

- Insuficiente Emulsificante. Si no existe la cantidad suficiente para proteger las partículas de latex, puede ocurrir la aglomeración a fin de reestablecer el equilibrio. A bajas concentraciones, una partícula no puede estar lo suficientemente cubierta para permanecer dispersa y precipitará en forma de coágulos. Esta inestabilidad se puede eliminar fácilmente mediante la adición de cantidades extra de surfactantes.

- Efecto del pH. Puede ocurrir un desajuste en el intervalo de pH en el cual el emulsificante es efectivo y estable. Por lo que habrá que ajustarlo para mantener la estabilidad del latex. Agregando fosfatos así como buffer,

aminoácidos y poliámidas, los cuales pueden agregarse durante ó después de la reacción de polimerización, se puede lograr esto. De hecho éste es uno de los métodos intencionales para la coagulación de un látex. agregando agentes que ocasionen corrimiento del pH para coagulación.

Presencia de electrolitos.- Si están presentes cantidades óptimas se logra un efecto benéfico en la estabilidad del látex. Sin embargo grandes cantidades de electrolitos pueden provocar que el látex se creme y sus partículas coalescan. Este fenómeno se aprovecha para dar una cierta consistencia al látex.

Presencia de alcoholes.- Grandes cantidades de alcoholes causan precipitados, debido a que disuelven el jabón de las micelas y partículas. Bajo condiciones controladas cuidadosamente se pueden utilizar para ocasionar la aglomeración e incrementar el tamaño de partículas para la preparación de partículas de látex de altos sólidos. Alcoholes de alto peso molecular y compuestos polihidroxílicos pueden servir como estabilizadores o coloides protectores en algunos procesos.

Variación de la temperatura.- Una temperatura baja ó alta puede ocasionar ineffectividad e inestabilidad de la --

emulsión. Además en el punto de enturbamiento algunos tensoactivos precipitan.

Agitación. Una agitación inadecuada puede tener efectos negativos sobre la estabilidad del latex. Puede deberse a dos cosas:

- a) Probablemente a que el emulsificante se remueve de la superficie de las partículas debido al esfuerzo mecánico muy vigoroso.
- b) Si es muy lenta, sobre todo al inicio, no se consigue una buena dispersión del monómero.

2.2.4. Efecto del emulsificante en el tamaño de partícula y - distribución de tamaño de partículas.

Cuando la concentración del emulsificante disminuye, el número de partículas del latex formadas también disminuye. Esto produce un incremento en el tamaño de las partículas, ya que el diámetro de las mismas será proporcional a la concentración del emulsificante elevado a la potencia de 0.2.

Para lograr un aumento significativo en el tamaño de partícula se necesita tener muy bajas concentraciones de jabón, pero esto conduce a bajas velocidades de polimerización y poca estabilidad del látex. Por lo que es poco conveniente.

Obviamente al hablar de tamaño de partícula estamos discutiendo de un diámetro promedio. Normalmente las polimerizaciones en emulsión no dan polímeros monodispersos. Distribuciones de tamaño suelen variar de muy estrechas a muy amplias, siendo su curva representativa la de Gauss.

El tipo de surfactante, la manera de adicionar el monómero, ó la coagulación parcial, pueden influenciar la distribución de tamaño de las partículas según si la concentración se incrementa en la etapa inicial, que es cuando el número de partículas queda determinado, ó en posteriores adiciones que pueden mejorar la estabilidad, sin afectar el tamaño de partícula.

Se ha visto que para concentraciones inferiores a la CMC, la agitación tiene efecto marcado en el tamaño de partícula, por encima de ella, se hace menos importante.

2.2.5 Efecto del emulsificante sobre la velocidad de reacción.

Observando el mecanismo y la cinética de la polimerización en emulsión, es claro que la concentración del emulsificante tiene un efecto notable en la velocidad total de polimerización depende del número de partículas formadas, dicha velocidad fue proporcional a la potencia de 0.60 de la concentración del emulsificante.

Se han hecho investigaciones sobre el efecto de la adición de emulsificante durante el curso de reacción de polimerización de estireno, la adición de más emulsificante a conversiones menores del 50%, incrementa la velocidad de polimerización proporcional a la cantidad extra del emulsificante agregado.

A altas concentraciones iniciales de jabón, que resultarán en una saturación del mismo en la superficie de las partículas, no hubo cambio en la velocidad de polimerización con adiciones posteriores de emulsificantes.

De esto se propone que la polimerización se lleva a cabo, en la película doble de jabón ó en una zona muy cercana a la superficie de la película polimérica. El tamaño de ésta película permanece constante durante el proceso y queda determinada por la cantidad inicial de jabón. Por tanto el tensoactivo tiene un papel directo dentro del proceso de polimerización.

2.3 Estabilizadores

Existen sustancias naturales y sintéticas tales como gelatinas, gomas, alginatos, pectinas, caseinatos derivados de la celulosa ó del alcohol polivinílico que ayudan a estabilizar a las micelas ó partículas en crecimiento. No son emulsificantes ya que no forman micelas en soluciones acuosas, pero se usan junto con ellas para mejorar la estabilidad de los látex formados. Algunos como el alcohol polivinílico, tienen efecto solubilizante sobre los monómeros. A todos éstos se les conoce como estabilizadores ó coloides protectores.

También se ha visto que tienen una influencia sobre la viscosidad del látex, que tiende a incrementarse, así como la sensibilidad de la emulsión al cambio de pH.

Si en la preparación de un sistema de polimerización se introducen cantidades de emulsificante que causen formación de un gran número de partículas, se tendrá la ventaja de altas velocidades de conversión, pero la desventaja de que se produzca por este mismo hecho, una área interfacial tan grande, que el emulsificante es inadecuado, sin que se incrementen las adiciones, para suministrar la suficiente estabilidad en etapas avanzadas de conversión. Si para prevenir esto se utiliza un emulsificante con una concentración micelar crítica baja, el cese de formación de nuevas partículas coincidirá con el agotamiento del mismo en la fase acuosa, y esto no permitirá tener una reserva su-

ficiente de emulsificante para estabilizar las partículas en crecimiento o para nuevas adiciones de monómeros.

Si se reduce demasiado el emulsificante, disminuye el número de partículas formadas, pero es probable que no quede nada para estabilizar a conversiones avanzadas. En cambio, una sal de oligómero estabilizara el látex y permanecerá en solución a lo largo de la reacción. Esto evitará efectos indeseables en el látex, como la formación de espuma, al utilizar altas concentraciones de jabón y emulsificantes.

La separación de estos oligómeros del látex es otro punto a favor de ellos, pero sus altos costos y su reciente descubrimiento hacen que no sean lo popular que debieran serlo.

Algunos monómeros en sí, como el sulfoetil metacrilato, pueden actuar como una especie de surfactantes aniónicos polimerizables que también incrementan la estabilidad de los látex a los que se añaden.

2.4 Modificadores de látex.

Las posibilidades de modificar un látex en una copolimerización son muy extensas. Por medio del empleo de dos ó más monómeros se pueden añadir características especiales a los látex, mejorar su estabilidad y propiedades. Esto dependerá del uso final que se le quiera dar a el látex. Por ejemplo, durante algunas copolimerizaciones en emulsión hay una tendencia natural a cambiar la relación entre los dos monómeros según cambie la conversión. Este efecto es posible acentuarlo y comenzar la polimerización con la predominancia de un monómero y terminar con la predominancia del otro.

Copolímeros preparados de esta manera tienen propiedades que difieren de aquellos preparados cuando se carga el reactor con una mezcla uniforme de los dos, al principio de la polimerización.

Encontramos también el caso de algunos látex que requieren de un alto contenido de sólidos, como sucede con el hule espuma, en el que se necesita un látex con un contenido de sólidos mínimo del 65%, junto con una viscosidad relativamente baja, para ello es necesario incrementar el tamaño de partículas, alterando a la vez su distribución de tamaños.

El tamaño de partículas puede incrementarse de dos formas:

- I) Durante la polimerización
- II) Después de la misma mediante tratamientos especiales.

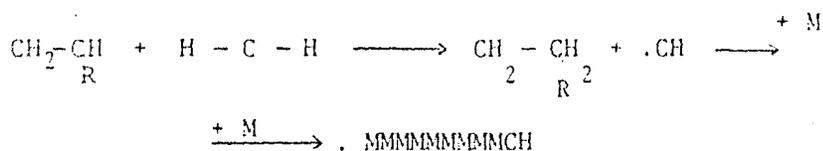
I) Si se quieren obtener grandes partículas se necesita utilizar una concentración baja de emulsificante y una relación de monómero-agua alta. El resultado será un sistema con bajas velocidades de polimerización, largos tiempos de reacción y cierta inestabilidad, presentando algunas veces altas viscosidades.

II) Existen varios métodos para la postpolimerización y aglomeración de los látex de pequeño tamaño de partículas a fin de dar látex de gran tamaño de partícula capaces de ser concentrados para lograr un alto contenido de sólidos:

<u>Método</u>	<u>Sustancia</u>	<u>Control</u>
Adición de solventes	Benceno, tolueno, acetona	Difícil
Neutralización	Ciertos jabones	Difícil
Adición de electrolitos	Electrolitos	Produce inestabilidad
Congelamiento-calentamiento		Muchos coágulos
Aglomeración química	Polímeros polares, poliuretanos, éter vinil metílico.	Contaminaciones
Presión	El látex se pasa a través de un orificio de alta presión - después de ajustar pH.	Fácil

Otra forma de modificar la estructura de un polímero es modificando su arreglo lineal por uno entrecruzado. Esto se consigue empleando una reacción de transferencia con un radical libre.

Es la misma técnica que produce entrecruzamiento en los polímeros durante la polimerización en emulsión, a altas conversiones y grandes tamaños de partícula, como ya se explicó antes. Su representación es:



Esta reacción se puede llevar a cabo añadiendo un monómero a un látex e introduciendo un iniciador de radicales libres.

A fin de prevenir excesiva homopolimerización del monómero añadido, la cantidad adicional de emulsificante debe ser mínima, ya que demasiado emulsificante conduce a la formación de nuevas partículas originando una polimerización en emulsión normal.

Otro método de modificar el tamaño de partículas y su distribución en un látex es empleando la técnica de "sembrado", (seed latex). Consiste en añadir a un látex (llamado siembra) posteriores cantidades de monómeros ó iniciador, inmediatamente después del comienzo de la etapa de difusión ó periodo de propagación. Ya que para entonces el número de partículas esta fijado, estas se limitarán a crecer más. Puede necesitarse agregar algún agente estabilizador o tensoactivo a fin de no producir coa

gulación ó precipitación.

La principal ventaja de esta técnica es producir látex monodispersos.

2.1 Agentes de transferencia de cadena.

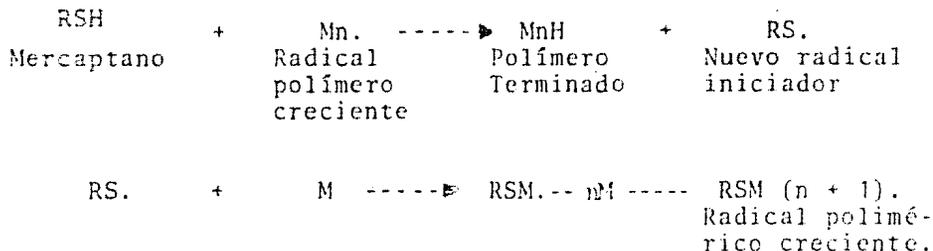
Para conseguir el control del crecimiento de la cadena, y la longitud de ésta, sin interferir en la velocidad de polimerización se utilizan precisamente los agentes de transferencia de cadena, ya que el control de Mw con algunos otros factores tales como: la adición de monómero o la concentración de surfactante, provocarían a la vez un cambio en la velocidad de polimerización.

Existen muchos compuestos orgánicos que contienen grupos halógenos o sulfuro, que actúan como agentes de transferencia de cadena en una polimerización por radicales libres, como es el caso de la copolimerización MMA/S, caso de éste estudio, en donde el agente de transferencia de cadena es el n-dodecil Mercaptano.

En las polimerizaciones en emulsión donde se emplean mercaptanos como modificadores del crecimiento de las cadenas que son limitadores del peso del polímero, su efectividad depende precisamente del peso molecular del mercaptano, que está íntimamente relacionado con la velocidad de difusión de éste a través del agua.

Así podemos decir que un agente de transferencia de cadena es aquel que detiene el crecimiento de una cadena polimérica, mientras se constituye así mismo como una especie iniciante y ésto se -

representa mediante las ecuaciones:

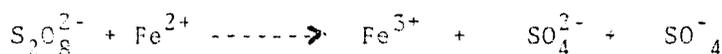


Así se puede explicar que a mayor cantidad de agentes de Transferencia de cadena, existan mayor número de radicales poliméricos crecientes que ocasionan menor peso molecular del polímero formado. Y a la vez dado que cada terminación de una cadena nos lleva al inicio de una nueva, no existe una reducción en la velocidad total de polimerización.

En la polimerización es emulsión la concentración del mercaptano en el locus de la polimerización (partículas de látex), está sujeta a las condiciones de la reacción, así como a la transferencia de la molecula RSH de la fase acuosa hacia la fase orgánica, la cual está influenciada por el grado de agitación y la temperatura. Si el mercaptano tiene un peso molecular suficientemente bajo, en condiciones adecuadas se difundirá tan rápidamente como los monómeros hacia las partículas. Por ello para mercaptanos de alto peso molecular, la agitación asume un papel vital como controladora de difusión.

2.6 Iniciadores

Como se ha mencionado anteriormente, dentro de los principales componentes de un sistema de polimerización en emulsión, tenemos el iniciador. Los iniciadores empleados en este tipo de polimerización son iniciadores solubles en agua, como el persulfato de potasio ó amonio y peróxidos de hidrógeno, ó parcialmente solubles como el peróxido del ácido succínico y el hidroperóxido de terbutilo. Los mas comunmente utilizados son iniciadores redox como el persulfato con ión ferroso.



Los iniciadores redox son sistemas que incluyen dos ó más sustancias que al interaccionar producen radicales libres capaces de iniciar la polimerización. Otros sistemas redox utiles incluyen: Persulfato-bisulfito, peróxido de hidrógeno-ferro e hidroperóxido-ferro.

Persulfato-bisulfito. Este sistema es muy comunmente utilizado en la industria:



Si la iniciación ocurre por medio de los radicales sulfatos y bisulfitos entonces el polímero obtenido contendrá tanto grupos finales sulfato como sulfonato.

Se llama iniciación, a la totalidad de los procesos por medio de los cuales una especie propagante se presenta en el lugar de la polimerización involucrando algunos pasos individuales que pueden ser:

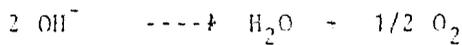
- a) Formación de radicales en la fase acuosa.
- b) Reacción con moléculas de agua para formar otros radicales.
- c) Reacción con moléculas de monómero disuelto en la fase acuosa, con la formación de centros propagantes oligoméricos.
- d) Transferencia de radicales ó centros propagantes en el sitio de polimerización.
- e) Iniciación de los centros propagantes en el sitio de polimerización.

Otro sistema de iniciadores utilizados para la polimerización en emulsión son los iniciadores disociativos.

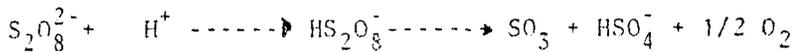
Iniciadores disociativos.- Como su nombre lo indica, son aquellos que funcionan por simple disociación de una molécula ó un ión en dos radicales. Los iniciadores más comunes de este tipo son las sales inorgánicas del ácido persulfúrico, (persulfa

tos). La cinética de la descomposición del persulfato muestra que la reacción es de primer orden con respecto a la concentración del ión persulfato, y que el coeficiente de velocidad depende del pH. La reacción total puede consistir de dos reacciones simultáneas, una descomposición no catalizada y la otra de primer orden catalizada por iones hidrógeno.

El mecanismo propuesto para la descomposición no catalizada es el siguiente:



para la reacción catalizada por iones hidrógeno;



en ácido fuerte



2.7 Efecto del Electrolito.

Generalmente, en la experimentación se agregan electrolitos a los sistemas de polimerización en emulsión con mezclas de monómeros cuyo principal componente es el butadieno, tanto para las reacciones que se lleven a cabo a temperaturas elevadas, (50°C) como para reacciones a temperaturas bajas (5°C). Sin embargo también se han utilizado para otros sistemas de monómeros.

Bovey y colaboradores, efectuaron investigaciones acerca del efecto del electrólito sobre la polimerización en emulsión, utilizando diferentes concentraciones de electrolito, (KCl) y variando la concentración del agente emulsificante (jabón de ácido graso), graficando curvas de conversión contra tiempo, obteniendo las siguientes conclusiones:

Los electrolitos generalmente incrementan la velocidad de polimerización con cualquier cantidad de jabón, sin embargo a conversiones elevadas, después de que todo el jabón ha sido adsorbido por las partículas de polímero, los electrolitos disminuyen la conversión y velocidad de reacción.

A una concentración de electrolito dada, el efecto re-

tardante de este es más pronunciado con cantidades de jabón muy pequeñas.

Posteriormente estos mismos autores publicaron lo siguiente:

- El incremento de la conversión en las primeras etapas de reacción es debido indudablemente al incremento de la solubilización de los monómeros por las micelas.

El efecto retardante del electrolito en la última etapa de polimerización se debe probablemente a la aglomeración y a la coagulación de las partículas de látex.

El número y tamaño de las partículas no presentan gran influencia sobre la velocidad de conversión de los monómeros, sin embargo, si se presenta una reducción del número de partículas, ocasionada por una aglomeración excesiva de éstas provocará una reducción en la rapidez de reacción.

Kamath, estableció que aparentemente se incrementa la velocidad de polimerización con la adición de éste, esto es obvio debido a que se forma un gran número de micelas ocasionado por la disminución de la concentración micelar crítica, resultando un alto número de partículas. Al aumentar la concentración de electrolito se alcanza un máximo en la velocidad de polimerización, si se continúa aumentando la concentración de electrolito. Esto se debe a la coalescencia de las partí-

culas del látex a altas concentraciones de electrólito.

Howland demostró que el efecto del electrolito sobre el tamaño de partícula promedio del látex final (determinado por light-scattering) es lineal y positivo. Esto refleja la tendencia del electrolito de causar una aglomeración de las partículas durante las últimas etapas de reacción. Fryling y St John publicaron información relacionada con el efecto de diferentes inorgánicos sobre la velocidad de la polimerización en emulsión y sobre el carácter del látex que se producía como resultado de la reacción. Esta información se hizo sobre una copolimerización de estireno y butadieno a -10°C .

Estos investigadores concluyeron que los electrolitos inorgánicos exhiben cuatro efectos diferentes en la reacción de polimerización, los cuales son:

- a) Peptización
- b) Micelización
- c) Activación
- d) Promoción

La distinción entre los dos últimos no es completamente clara.

III. ANTECEDENTES DE LA COPOLIMERIZACION EN EMULSION DEL SISTEMA MMA-S.

En estudios publicados sobre copolimerización en emulsión, el principal interés ha sido el explicar la composición del copolímero y encontrar las diferencias que existen entre las composiciones de los sistemas de copolimerización en emulsión contra la copolimerización en masa. Así la velocidad de copolimerización en emulsión ha recibido especial atención en la literatura debido a su importancia industrial.

W.S. Limmt reportó en 1959, (6) un estudio sobre la cinética de polimerización del metil metacrilato, donde encontró que, si se toma en cuenta la disminución de la velocidad de terminación, se puede predecir la cinética de la reacción desde el punto de vista de que el monómero se absorbe al crecer las partículas de polímero-monómero, de acuerdo a esto se debe considerar que la eficiencia de iniciación es baja y es una función del tamaño y número de partículas en crecimiento. Limmt concluye que debido al efecto gel, la constante de terminación, K_t , es baja, permitiendo de esta manera que la velocidad de polimerización se acelere cuando se tienen conversiones bajas y volúmenes de partículas pequeñas.

En 1975, J.N. Cárdenas y K.F. O'Driscoll (29) reportan que en la polimerización de radicales libres de los vinil-monómeros, la

cinética de polimerización no se aplica a altas conversiones. La desviación de la velocidad de polimerización al comportamiento cinético clásico, se observa generalmente después de la conversión inicial y esta desviación se caracteriza por un incremento rápido en R_p , hasta que el monómero se agota y/o la mezcla de reacción se aproxima a su punto de transición vítrea. También una consecuencia de éste incremento es la distribución de pesos moleculares del polímero y que en casos, en donde, la autoaceleración ó efecto gel es muy pronunciada, la distribución de pesos moleculares se ve afectado.

En 1980, Jen-Feng Kuo y Chuh Yung Chen (26) realizaron estudios sobre la copolimerización de radicales libres del metil-metacrilato y estireno en su punto azeotrópico. Las reacciones de propagación y terminación para esta copolimerización se describen mediante expresiones de rapidez aparentes. Las constantes aparentes de propagación y terminación k_p y k_t son $334.0 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $10.45 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente y el valor de ϕ obtenido es de 15. La importancia relativa de combinación en la terminación es evaluada como 68.2%. Cuando la conversión de monómero alcanza el 44% en mol, la curva de la conversión de monómero contra el tiempo de reacción, graficada con los valores de k_p y k_t mencionados, se desvía de los datos experimentales. Esta desviación se atribuye al efecto gel. Así se encontro que $k_t = 10.15 \times 10^7 / (1-x)^2 \exp(0.412 x - 12.50 x^2)$ y $k_p = 334.0 \text{ l mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ puede describir satisfactoriamente el curso de la

reacción de la conversión contra el tiempo de reacción para esta copolimerización.

En 1982, J.M. Goldwasser y Alfred Rudin (5) trabajaron sobre la copolimerización en emulsión del estireno y metil-metacrilato, midiendo las constantes de transferencia de cadena a 44°C. La constante de transferencia (relación de constantes de rapidez de transferencia y propagación) es 1.9×10^{-5} para la polimerización del estireno y 0.4×10^{-5} . Las relaciones de transferencia son importantes en este sistema; el producto de los constantes es 5.8×10^{-5} . Las relaciones de reactividad medidas fueron r_1 (estireno) = 0.44, $r_2 = 0.46$. Para polimerización en masa fueron $r_1 = 0.45$ y $r_2 = 0.48$, estos valores nos indican que no existe una diferencia significativamente diferentes. La composición de monómero alimentado en las partículas polimerizadas en la misma que en las gotas de monómero en la copolimerización en emulsión, a pesar de la alta solubilidad del metil-metacrilato. La concentración de monómero en las partículas fue constante e independiente de la composición alimentada de monómero para alimentaciones conteniendo 0.25 - 1.0 fracción mol de estireno.

En el mismo año M. Nomura, K. Yamomoto, I Horie y K. Fujita (22) estudiaron el efecto de la Desorción de radicales libres, sobre la rapidez de copolimerización de emulsión. El coeficiente de rapidez para la desorción de radicales de las partículas de polímero se deriva para un sistema de copolimerización, considerando, por simplicidad, que solo los radicales del monómero

pueden desorberse de las partículas. El efecto de la desorción de radicales libres y la composición del copolímero es teóricamente analizado, usando el coeficiente de rapidez para la desorción de radicales y el modelo de reacción matemático propuesto por los autores para un sistema de copolimerización en emulsión donde el número promedio de radicales totales por partícula no excede de 0.5

La desorción de radicales de las partículas no afecta la composición del copolímero, pero la desorción de radicales (oligoméricos) de los monómeros de MMA juega un papel importante en la determinación de la rapidez de copolimerización en emulsión, - mientras la desorción de radicales (oligoméricos) de los monómeros del estireno puede ser despreciable, desde el punto de vista cinético.

De este estudio se concluyó que:

- 1) La teoría de Smith-Ewert para este modelo cinético con respecto a la desorción de radicales de las partículas del polímero no explica la rapidez de copolimerización en emulsión para este sistema.
- 2) El coeficiente de rapidez para la desorción de radicales desarrollado en este estudio y el modelo matemático propuesto por los autores explica la rapidez de la copolimerización en emulsión del estireno metil metacrilato.

La desorción de radicales de las partículas no afecta la composición del copolímero.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Bases del experimento.

Para que se realice la copolimerización en emulsión de dos o más monómeros, se requiere de los siguientes agentes:

- 1) Medio de dispersión
- 2) Agente emulsificante
- 3) Iniciador
- 4) Electrolito
- 5) Agente de transferencia
- 6) Monómeros

En el caso de la copolimerización en emulsión de estireno-metil metacrilato efectuado en esta investigación se utilizó respectivamente:

- | | |
|----------------------------------|-----------------------|
| 1) Agua | H_2O |
| 2) Lauril sulfato de sodio (LSS) | $C_{12}H_{25}Na SO_4$ |
| 3) Persulfato de potasio (PPS) | $K_2S_2O_8$ |
| 4) Carbonato de sodio | Na_2CO_3 |
| 5) Dodecil mercaptano (DDM) | $C_{12}H_{26}S$ |
| 6) Estireno (S) | C_8H_8 |
| 7) Metil metacrilato MMA | $C_5H_7O_2$ |

En principio para estudiar los efectos del iniciador, electrolito y emulsificante durante el desarrollo de la copolimerización en reactor cerrado isotérmico, del sistema S/MMA, fué necesario realizar un estudio preliminar, que permitiera observar claramente la influencia de éstas.

Por lo tanto se variaron las concentraciones de los agentes anteriores en dos niveles de concentración así como también las relaciones de los monómeros (en % en peso), con el fin de establecer cuales son las mas adecuadas para seguir la cinética de la reacción, que es uno de los objetivos de ésta investigación.

Así la experimentación inicial consistió de una serie de 30 corridas, donde todos los parámetros se mantuvieron constantes y únicamente uno de ellos se modificaba.

Los parámetros investigados son los siguientes:

a) Composición de los monómeros:

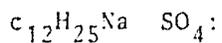
% en peso S/MMA: 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 y 100/0.

b) Concentración de iniciador persulfato de potasio $K_2S_2O_8$

Gramos de iniciador 0.4 0.6 0.8

Concentración de
iniciador 2.4×10^{-2} 3.7×10^{-2} 4.93×10^{-2}

c) Concentraciones de emulsificante, lauril sulfato de sodio



gramos de emulsificante	4	6	8
concentración de emulsificante	2.3×10^{-2}	3.46×10^{-2}	4.62×10^{-2}
M			

d) Concentración de electrolito Na_2CO_3

gramos de electrolito	0	2	4
concentración de electrolito	0	3.14×10^{-2}	6.23×10^{-2}

Los experimentos fueron agrupados en 3 series de 10 corridas, -
(ver tablas 4.1, 4.2, 4.3).

4.2 Descripción de los experimentos.

I) Experimentos 1 a 10.

Para las cinco diferentes composiciones de los monómeros, se probaron dos diferentes niveles de emulsificantes, dodecil sulfato de sodio (DDS):

$$M_{\text{wDDS}} = 288.38 \text{ g/mol.}$$

NIVEL I

NIVEL II

$$2.31 \times 10^{-2} \text{ M.}$$

$$4.62 \times 10^{-2} \text{ M.}$$

De ésta manera en los experimentos 1 a 5 se tiene como única variación el efecto de la composición de los monómeros sobre la cinética de la reacción a nivel bajo de emulsificante, y de 6 a 10 se tiene éste efecto con el nivel alto de emulsificante.

La comparación de dos composiciones iguales, como puede ser la corrida 1 con 6 (100% MMA) o 3 con 8 (50/50) nos indica el efecto del nivel del emulsificante para diferentes copolímeros (veáse figura 6.1)

II. Experimentos 11 a 20.

En éstas polimerizaciones se analiza la influencia del iniciador peroxidisulfato de potasio o persulfato de potasio, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (PPS), sobre la cinética de reacción en función de la composición del copolímero.

Para lograr éste objetivo, con un nivel bajo de iniciador $PPS = 2.4 \times 10^{-2} M$; se varía la composición de los monómeros de acuerdo a las relaciones en peso correspondientes a 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 y 100/0 para cada una de las cinco corridas de la No. 11 a la 15, y de las corridas 16 a 20 para el nivel alto de iniciador $PPS = 4.93 \times 10^{-2} M$, de una manera análoga a las corridas de la primera serie.

Nuevamente, la comparación de pares de experimentos -- como: 11 con 16, 12 con 17, 13 con 18, etc., nos debe -- permitir conocer el efecto de la concentración de iniciador para una misma composición del producto, tanto en la cinética de reacción como en el tamaño y número final promedio de las partículas de látex.

III) Experimentos 21 a 30.

En esta serie se trata de cuantificar la influencia del - electrolito (Na_2CO_3) sobre el proceso de copolimerización.

Como se explicó anteriormente, se seleccionó éste electrolito para mantener un control de pH (entre 9 y 9.5 aproximadamente) en el sistema. En la industria los electrolitos se emplean además para controlar la viscosidad de los látex. Obviamente, para un mismo porcentaje de sólidos - la viscosidad es determinada por el tamaño promedio de - las partículas del látex. Sin embargo, pese a su gran imu

portancia, no se encontraron en la literatura artículos científicos que aborden éste tema.

Las corridas 21 a 25 fueron planeadas sin electrolito para ser comparadas con 26 a 30 con un nivel alto de concentración de carbonato de sodio $\text{Na CO} = 6.28 \times 10^{-2}$ M., así la comparación de copolímeros con igual composición, nos permitirá analizar éste efecto sobre la cinética de la reacción y partículas finales.

Consecuentemente para cada corrida, se trazó una curva de conversión contra tiempo (ver figuras 6.1 a 6.13), mediante un análisis gravimétrico que se detalla posteriormente. Con éstos experimentos se determinó al menos cualitativamente el efecto de los parámetros mencionados, anteriormente, sobre la cinética de la reacción. Esto se consignó al comparar las diferentes series de corridas para la misma composición de S-MMA por ejemplo de las corridas: 1 y 6, 5 y 10, 11 y 16, 13 y 18, 21 y 26 etc., para diferentes copolímeros.

Lo anterior fue posible ya que los experimentos fueron planeados alrededor de una formulación base, que consiste del promedio en concentración del nivel alto y bajo de cada parámetro como se aprecia en las tablas 4.1, 4.2, y 4.3.

Además se consiguió aproximarse a los niveles de concentración mas apropiados de electrolito, iniciador y emulsificante, para

la síntesis de los copolímeros S-MMA para diferentes composiciones. Eligiendo a la vez una relación de monómeros fija de 50/50 para trabajar en la siguiente serie de corridas y establecer modelos cinéticos cuantitativos.

Los niveles de concentración seleccionados para un estudio más profundo de las copolímeros S-MMA 50/50 en la alimentación fueron los siguientes:

VARIABLE	NIVEL I	NIVEL II
Emulsificante (LSS)	4.0 g.	8.0 g.
Iniciador ($K_2S_2O_8$)	0.1 g.	0.3 g.
Electrolito (Na_2CO_3)	0.0 g.	4.0 g.

Así se obtuvo la formulación de seis corridas (ver tabla 4.4) variando estos niveles y manteniendo constantes:

- relación de monómeros en la alimentación (50/50)
- agente de transferencia (DEM)
- medio de dispersión (H_2O)
- Temperatura ($60^\circ C$)
- Agitación (600 rpm)

De la misma manera se analizaron las curvas de conversión vs. tiempo con la que pudimos determinar:

Concentraciones altas de electrolito y emulsificante, e -
iniciador en concentración baja, permiten un control ciné-
tico de la reacción de copolimerización.

Lo anterior facilita experimentalmente la determinación -
de la ecuación cinética de la reacción. Además la rela--
ción de monómeros elegida de 50/50, es un caso intermedio
de fácil extrapolación para otras composiciones S/MMA, -
siendo la más adecuada para el manejo experimental de la
reacción.

4.2.1 Diseño experimental factorial.

Finalmente para un último estudio que conduzca a la obtención de modelos cuantitativos de la copolimerización S-MMA (50:50), se decidió utilizar un diseño experimental factorial, en dos niveles de concentración de las tres variables analizadas:

- emulsificante
- electrólito
- iniciador

con un nivel de concentración alto y bajo para cada una de ellas.

Los niveles de concentración son:

<u>Notación</u>	<u>Variable</u>	<u>Nivel bajo</u>	<u>Nivel alto</u>
		(-)	(+)
A	Emulsificante (LSS)	6.0 g.	8.0 g.
B	Iniciador ($K_2S_2O_8$)	0.05 g.	0.15 g.
C	Electrolito (Na_2CO_3)	2.0 g.	6.0 g.

Este diseño permite evaluar eficientemente la interacción de las tres variables de control del proceso de copolimerización S/MMA.

La formulación de cada una de las corridas proviene de la combinación de las tres variables en los dos niveles de concentración elegidas, obteniéndose ocho combinaciones (ver ref. núm. 14) que

representa el cuadro siguiente:

Variable	37	38	39	40	41	42	43	44
A	-	-	+	-	+	-	+	+
B	-	+	+	-	-	+	+	-
C	-	-	+	+	-	+	-	+

Donde:

A= Nivel de concentración de iniciador

B= Nivel de concentración de emulsificante

C= Nivel de concentración de electrolito

"-"= Nivel bajo de concentración

"+"= Nivel alto de concentración

Así de la tabla anterior, asignando el valor correspondiente a los niveles bajo y alto de concentración, para cada una de las variables de control, se obtiene la formulación correspondiente a las corridas del Diseño Factorial. (ver tabla no. 4.5)

Además de las ocho corridas resultantes del "diseño", se efectuó una corrida más (36), como un medio para determinar el error experimental.

Las concentraciones de las variables de control, son diferentes de las consideradas como nivel bajo y alto, ya que precisamente para enriquecer el modelo y detectar el error experimental se requieren de concentraciones intermedias.

Después de haber seguido la cinética de la reacción, se determinó el diámetro de Partículas experimentalmente, utilizando un espectofotómetro de dispersión de luz, e indirectamente se obtuvo el número de partículas. Todo esto se realizó únicamente para las corridas del diseño experimental factorial, que posteriormente se describe con detalle.

4.3 Síntesis de los copolímeros.

La reacción de copolimerización S/MMA se efectuó en un reactor intermitente (ver fig. 4.1), de 2 lts. modelo parr, con un régimen de agitación y temperatura constantes, (600 rpm y $T=60^{\circ} \pm 5^{\circ}$ respectivamente) a presión atmosférica (585 mm de Hg.) durante un tiempo de reacción promedio de 2 horas en atmósfera - inerte (N_2). Creada con el objeto de eliminar el oxígeno presente en el aire, que actúa como un inhibidor de la reacción - de copolimerización en emulsión, por esto se introdujo una corriente de N_2 que acarrea y elimina el aire que se encuentra - atrapado dentro del vaso reactor.

El procedimiento de copolimerización se realizó mediante los - pasos siguientes:

- I) Lavado de Monómeros. Los monómeros utilizados, estireno - (densidad = .906 g/ml. y pureza de 99%) y metil metacrilato (densidad = .944 g/ml y pureza de 99.5%) se encuentran previamente inhibida con (ter-butyl catecol (20ppm), con el - fin de evitar de que la polimerización no se efectúe antes de que se utilicen como reactivos.

Por tanto fué necesario lavarlos con una solución de Na OH al 3%, repitiendo tres veces la misma operación y posteriormente se lavaran con agua destilada. Todo ésto se llevo a cabo unos minutos antes de comenzar la corrida.

II. Desoxigenación del agua.

El medio dispersante de ésta reacción es el agua destilada, pero existe oxígeno disuelto en ella, que obviamente no es conveniente, por lo que para eliminarlo, se mantuvo en ebullición minutos antes de iniciar la reacción, durante un espacio de 5 minutos, siendo siempre el mismo tiempo para todas las corridas.

III. Adición de Reactivos.

En el reactor (fig. 4.2.) se agregarán previamente pesados:

1. Lauril sulfato de sodio (LSS, tensoactivo),
2. Dodecilmercaptano (DDM, agente de transferencia).
3. Carbonato de sodio (Na_2CO_3 electrolito).
4. Agua destilada ya tratada (H_2O recién hervida) los monómeros ya lavados, at=40°C

IV. Burbujeo de nitrógeno.

Una vez agregados los reactivos a excepción del iniciador se cierra el reactor hermeticamente, mediante el uso de bridas y tornillos; concentrando posteriormente la agitación y calentamiento.

Haciendo pasar a la vez la corriente de nitrógeno durante 5 minutos, una vez alcanzada la temperatura de 60°C, se introduce el iniciador, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ disuelto en agua (15 ml.) contando a partir de éste momento el tiempo de reacción.

V. Muestreo.

Con la finalidad de seguir la cinética de la reacción, y caracterización del copolímero (diámetro de partícula a través del tiempo), se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo, introducidas en frascos ambar tapados, en los que se encontraba presente una cantidad de hidroquinona suficiente (ver calculos pag. No. de este trabajo), con el objeto de inhibir y evitar la muestra. Por ello también se colocaran de inmediato en refrigeración.

Con éstas muestras se pudo obtener posteriormente la conversión en función del tiempo y caracterizar cada una de ellas obteniendo el diámetro de partículas promedio correspondiente.

VI. Analisis gravimétrico.

Para calcular la conversión al tiempo "t", se siguió un método gravimétrico. Utilizando charolas de aluminio - previamente taradas, se colocaran las muestras midiendo y pesando aproximadamente 2 ml. de latex.

Posteriormente se llevaran a la estufa, a una temperatura de $40^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas hasta peso constante. Ya secas, se obtuvo el peso del sólido en la muestra, que corresponde en su gran mayoría al copolímero (con algunos agentes sólidos de la emulsión) (ver calculos).

VII. Coagulación del látex y secado.

Al terminar el tiempo de reacción, 2 horas promedio, el resultado de la reacción de copolimerización en un látex que para ciertos usos se puede emplear directamente. Pero si se quiere obtener en forma sólida, debe coagularse mediante un agente que rompa la emulsión. (ver pag. de éste trabajo), que en éste caso fué una solución saturada de cloruro de calcio (CaCl_2), agregando gota a gota hasta coagulación completa con agitación, filtrando posteriormente a vacío y lavando con agua destilada.

Después se seco el polímero en la estufa a una temperatura de $40 \pm 5^\circ\text{C}$. Hasta secado completo durante 48 hora aproximadamente.

Los copolímeros sintetizados se purifican posteriormente para su caracterización en GPC y otras propiedades, distintas a diámetro promedio de partículas y número promedio de partículas que en éste trabajo no se investiga.

VIII. Número promedio de partículas.

Para obtener el diámetro promedio de partículas de los diferentes látex, se utilizo un espectrofotómetro de dispersión de luz (light scattering), que trabaja a dos longitudes de ondas seleccionadas mediante ayuda de filtros. Las longitudes son para el filtro azul= 435.6 nm. y para el filtro verde= 546.1 nm. En este caso se empleo el mé

todo de dissimetría utilizandose la tabla no. 4.6 para filtro azul con poliestireno monodisperso.

Con este espectrofotómetro obtenemos el diámetro promedio de partículas y aplicando un balance de materia se puede - determinar fácilmente el número de partículas por ml. de emulsión.

Este análisis solo se realizó para las corridas del diseño de experimentos factorial, el procedimiento para llevar a cabo el análisis se describe posteriormente en la sección 4.4.

IX Purificación de las muestras.

La purificación de los látex coagulados y secos se realizó únicamente para los correspondientes al diseño experimental por el método factorial. Estas muestras purificadas se destinarán a diversos análisis (por ejemplo GPC) que no se reporta en ésta investigación.

Los pasos seguidos son:

- 1) Disolver el copolímero seco en cloroformo, reactivo - analítico, en una relación sólido: solvente 1:10, hasta disolución total.
- 2) Decantar para eliminar materia inorgánica (Na_2CO_3 , - CaCl_2 y K_2SO_4) y alguna fracción de jabón insoluble en cloroformo.

3) Agregamos metanol, reactivo analítico, a el filtrado, hasta precipitación completa del copolímero puro libre de impurezas (ya que el jabón LSS y monómeros residuales quedan disueltos en mezcla metanol-cloroformo. Llevandolo a la estufa de vacío a una temperatura de $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

Todas las operaciones anteriores se realizaron 2 veces con el fin de obtener el copolímero lo más puro posible.

4) Una vez secos, se destina al análisis de G.P.C. y otras propiedades.

4.4 Descripción del equipo.

4.4.1. Equipo de polimerización.

El reactor utilizado es de acero inoxidable marca Parr, esta -
equipado para trabajar a presiones altas (0-2000 psig) y altas
temperaturas (0 - 400°C), provisto de un sistema de enfriamien-
to que permite un control automático de la temperatura. Cuenta
con un registrador de presión y temperatura que nos informa las
condiciones reales a las que está operando el reactor, así como
también con un indicador de temperatura, que permite seleccionar
la temperatura de operación (60°C). Ver figuras 4.1 y 4.2.

La tapa del vaso de reacción posee tres válvulas, cuyas funcio-
nes son:

"A" entrada de gas (en éste caso nitrógeno)

"P" salida de gas o aire, o succión (vacío)

"C" toma de muestra e introducción del iniciador.

Estas válvulas se manejaron de acuerdo a las necesidades del ex-
perimento, razón por la que las válvulas B y C funcionaron de -
dos formas; ya que la válvula C tiene conectado un tubo que pene-
tra hasta el fondo del vaso, lo que permite introducir el inicia-
dor, al realizar vacío mediante la válvula B. Así el iniciador
penetra hasta el fondo del vaso de reacción, sin la menor difi-
cultad justamente en el momento adecuado para iniciarse la reac-

ción. Ya que anteriormente ya había sido eliminado el oxígeno del aire, con la ayuda de las válvulas B y A (con la que se introduce el nitrógeno) que permite el desplazamiento del oxígeno, creando una atmósfera inerte.

También se encuentra equipado con un agitador de doble hélice, distribuidas de tal forma que permita una agitación homogénea. El agitador se conecta a la flecha de un motor que gira a 600 rpm.

El vaso de reacción se cierra herméticamente con dos bridas de acero inoxidable y se introduce en la chaqueta de calentamiento del reactor.

Una vez que se carga el reactor, se cierra e introduce en la chaqueta, administrando el nitrógeno y el iniciador. Por lo que ya debe encontrarse la agitación constante y el sistema de enfriamiento previamente conectados; así como el sistema de calentamiento de la mezcla de reacción. Y se procede a la toma de muestras la cual se lleva a cabo simplemente abriendo la válvula C, esto puede llevarse a cabo, gracias a la presión ejercida por el nitrógeno (que es ligeramente mayor que la atmosférica).

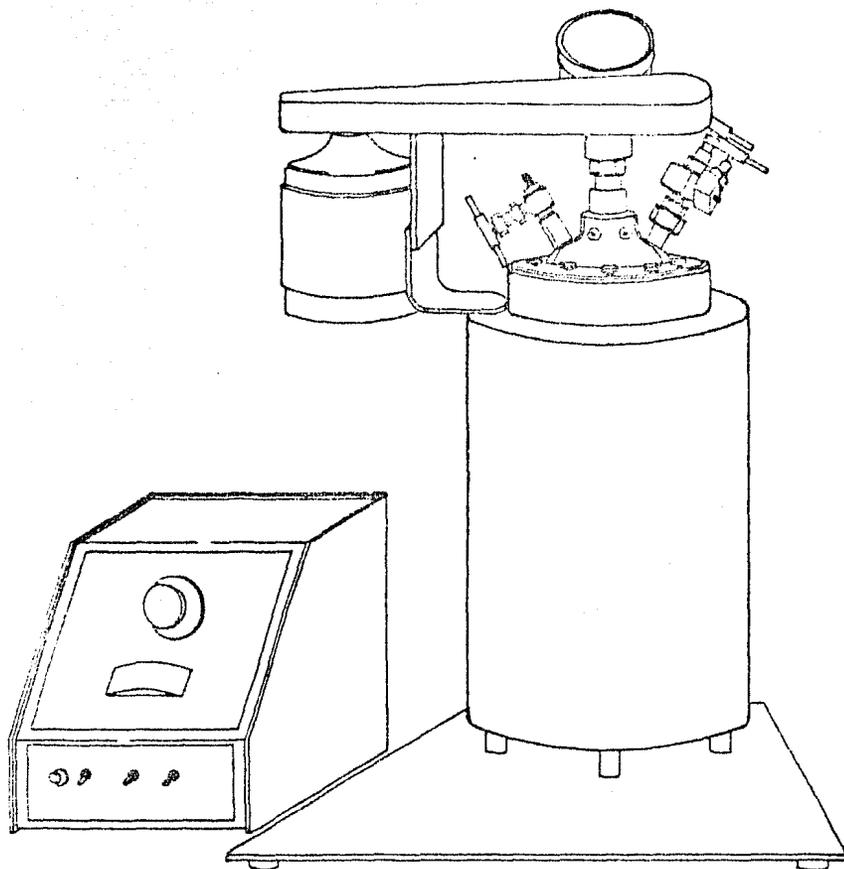


Fig. 4.1 Equipo de polimerización

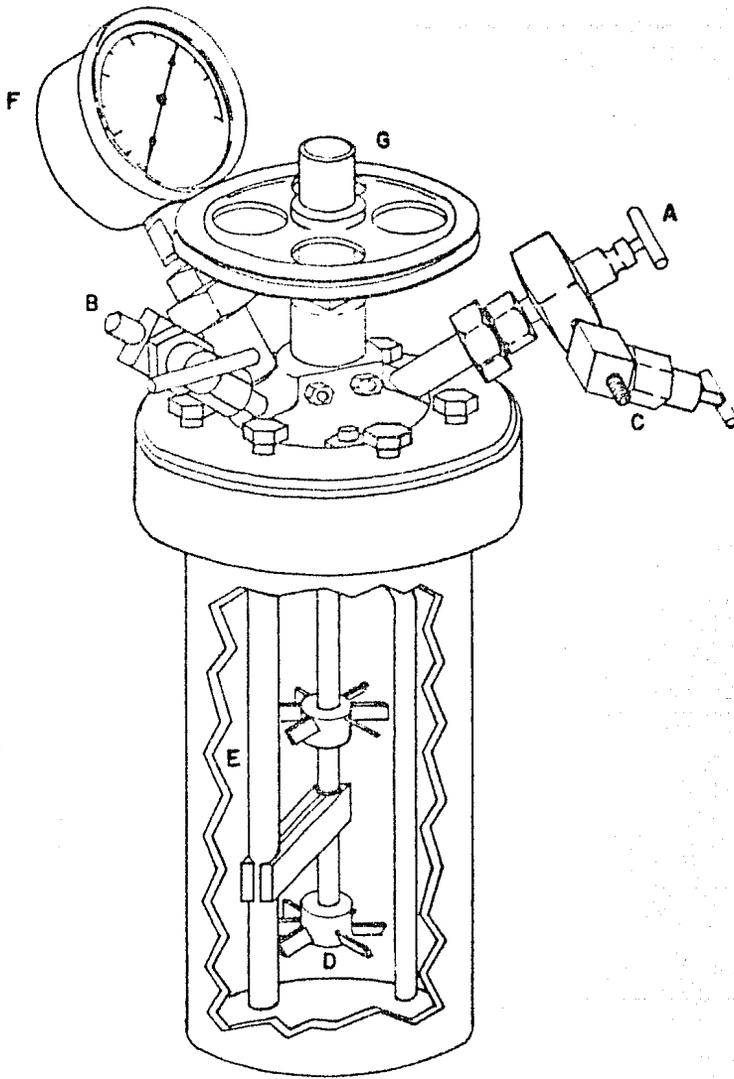


Fig. 4.2 Vaso y tapa del Reactor de polimerización.

Fig. 4.2 VASO Y TAPA DEL REACTOR DE POLIMERIZACION

CLAVES UTILIZADAS:

A= Válvula de entrada de gas

B= Válvula de salida de aire o gas

C= Válvula de toma de muestra e introducción de iniciador

D= Agitador de doble hélice, del vaso de reacción

E= Termopar

F=Indicador de presión

G=Polea transmisora de movimiento

4.4.2. Espectrofotómetro de luz (light scattering) para determinar diámetro de partícula.

El espectrofotómetro de luz utilizado marca Brice-Phoenix está constituido de diversos accesorios (figura 4.3) y son:

- 1) Una fuente de luz (lámpara de hidrógeno)
- 2) Dos filtros de luz: verde $\lambda=546.1$ nm, azul con $\lambda=435.0$ nm.
- 3) Un receptor giratorio de luz, que transmite y transforma la intensidad en señal eléctrica al gráficator.
- 4) Un disco giratorio o selector del ángulo de dispersión.
- 5) Tablero de control de precisión, con botones de ajuste de escala fino, medio y grueso.
- 6) Un gráficator que recibe la señal de la dispersión de luz
- 7) Una celda de vidrio tipo D-101* donde se coloca la muestra.
- 8) Un dispositivo del paso de luz de abre y cierre (shutter).

Las precauciones de éste instrumento de análisis son realmente importantes, ya que de no llevarse a cabo pueden dañar seriamente al aparato.

- I) Nunca operar, con el paso de luz abierto, con el ángulo de dispersión colocado en 0° y 145° ; ya que puede quemarse la celda de recepción de luz.
- II) No abrir la compuerta A, cuando esté abierto el paso de luz, puesto que el aparato se desajusta.

* Estandar 40 x 40 mm. semi-octagonal, fabricada de vidrio óptico.

- III) Nunca utilizar agitador de vidrio para homogeneizar la solución a dilución infinita.

Con éstas indicaciones el manejo del aparato y análisis de las muestras es realmente sencillo, el procedimiento es el siguiente:

- I) Antes de la primera determinación se deja estabilizar el espectrofotómetro por espacio de 20 min., encendiendo al mismo tiempo el contacto del graficador.
- II) Las muestras a analizar deben encontrarse a temperatura ambiente, completamente homogéneas y agitadas. Una vez que se encuentran en tales condiciones se lleva la celda de vidrio a 2/3 partes de su capacidad con agua destilada, agregando una gota de látex a examinar, logrando con ello una dilución prácticamente infinita mezclando hasta homogeneizar cuidando que no existan burbujas de aire adheridas a la celda.
- III) Colocar la celda en la base de espectrofotómetro y cerrar la compuerta "A".
- IV) Seleccionar el filtro deseado, mediante el disco "B"
- V) Colocar la celda mediante el selector del ángulo de dispersión en 45°, para ajustar la escala a 80 con la ayuda del graficador y tablero de control, cerrando el dispositivo de paso de luz para ajustar a cero y abriendo para ajustar a 80.

- VI) Una vez ajustado a 80 en la escala, se cierra el paso de luz y se gira el disco a 135° , abriendo entonces el dispositivo del paso de luz para ahora obtener una lectura de la intensidad de luz dispersada a 135° , con éstos datos y la ayuda de la tabla no. 4.6, determinamos el diámetro de la partícula en amgstroms.
- VII) Después de cada lectura debe cerrarse el dispositivo de paso de luz, con el fin de evitar un desajuste.
- VIII) Cabe aclarar que después de cada análisis hay que lavar perfectamente la celda con agua destilada, dejandola seca y libre de polvo.

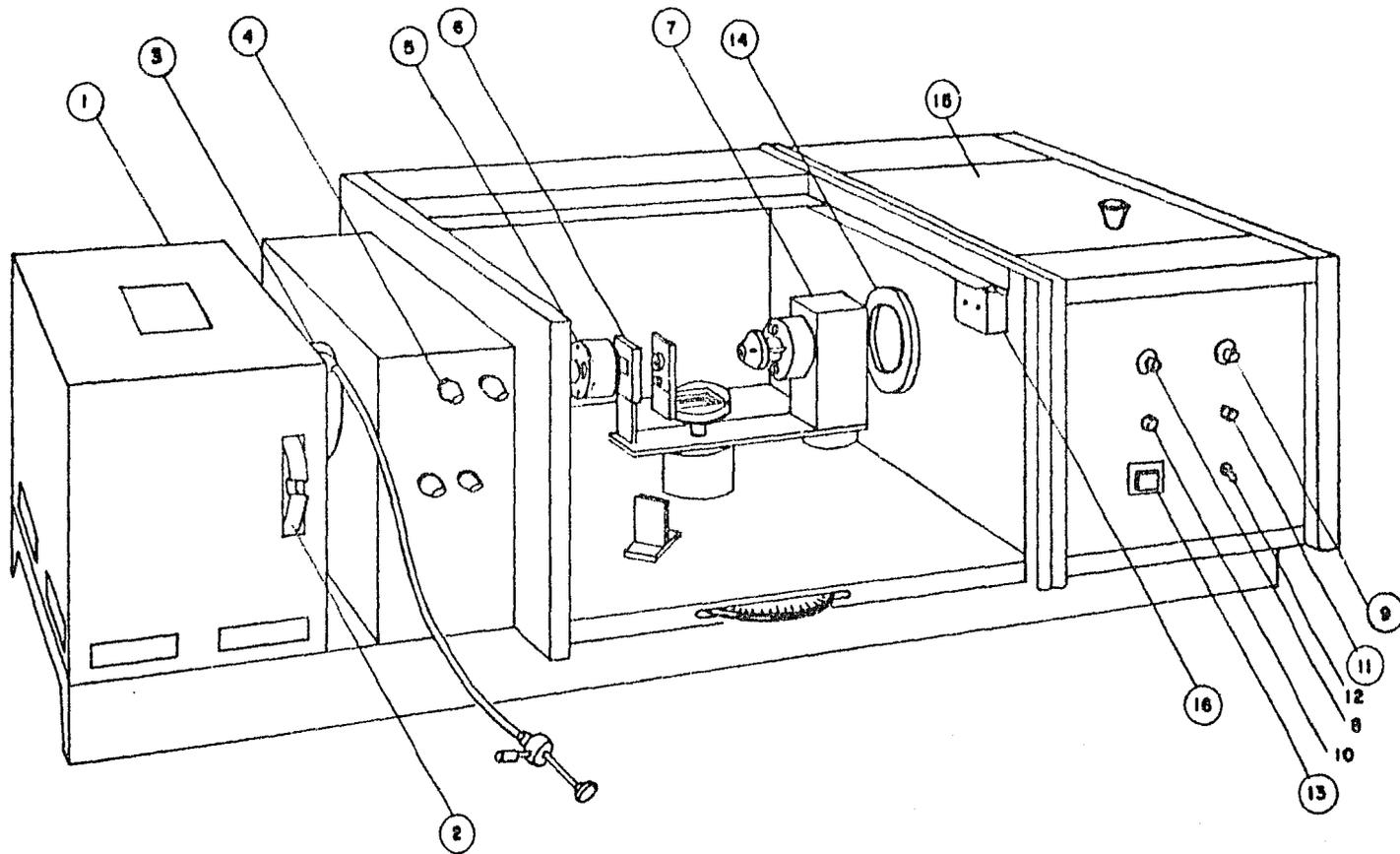


Fig. 4.3 ESPECTROFOTOMETRO LIGHT SCATTERING

ESPECTROFOTOMETRO LIGHT SCATTERING

- 1.- Fuente de luz
- 2.- Selector de filtros
- 3.- Obturador- Diafragma Iris
- 4.- Filtros de Densidad Neutral
- 5.- Polarizador
- 6.- Estender de Trabajo
- 7.- Detector
- 8.- Control de Voltaje - Detector grueso
- 9.- Control de voltaje - Detector medio
- 10.- Control de voltaje - Detector fino
- 11.- Control para ajuste de cero (corriente oscura)
- 12.- Selector del graficador
- 13.- Switch del Poder Principal
- 14.- Tubo para trampa de luz
- 15.- Sección Electronica
- 16.- Unión a la sección de alto voltaje

FORMULACION	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Agua (g)	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
DDM (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$K_2S_2O_8$ (g)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Na_2CO_3 (g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
$C_{12}H_{25}SO_4Na$ (g)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
S/MMA	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0

TABLA 4.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES A T=60°C (Cte.) PARA EL ESTUDIO DE EFECTO DEL EMULSIFICANTE; LAURIL SULFATO DE SODIO.

FORMULACION	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
AGUA (g)	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
DDM (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$K_2S_2O_8$ (g)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Na_2CO_3 (g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
S/MMA (g)	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0

TABLA 4.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES $A=T=60^{\circ}C$ (CTE) PARA EL ESTUDIO DEL EFECTO DEL INICIADOR: PERSULFATO DE POTASIO.

FORMULACION	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Agua (g)	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
TDM (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$K_2S_2O_8$ (g)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Na_2CO_3 (g)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
$C_{12}H_{25}SO_4Na$ (g)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
S/MMA (g)	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0

TABLA 4.3. CONDICIONES EXPERIMENTALES A $T=60^\circ C$ (Cte) PARA EL ESTUDIO DEL EFECTO DEL ELECTROLITO; CARBONATO DE SODIO.

FORMULACION	31	32	33	34	35	36
Agua (g)	600	600	600	600	600	600
TDM (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$K_2S_2O_8$ (g)	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1
Na_2CO_3 (g)	0.0	4.0	4.0	0.0	0.0	4.0
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	4.8	8.0	4.0	4.0	8.0	4.0
S/MMA (g)	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50

TABLA 4.4 CONDICIONES EXPERIMENTALES $T=60^{\circ}C$ (Cte) PARA AJUSTE DE NIVELES DEL INICIADOR, ELECTROLITO, SURFACTANTE

FÓRMULACION	36	37	38	39	40	41	42	43	44
AGUA (g)	600	600	600	600	600	600	600	600	600
TDM (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$K_2S_2O_8$ (g)	0.1	0.05	0.05	0.15	0.05	0.15	0.05	0.15	0.15
Na_2CO_3 (g)	4.0	2.0	2.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
$C_{12}H_{25}SO_4 Na$ (g)	4.0	6.0	8.0	8.0	6.0	6.0	8.0	8.0	6.0
S/MMA (g)	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50

TABLA 4.5 CONDICIONES EXPERIMENTALES T=60°C (Cte.) PARA DISEÑO FACTORIAL.

I ₁₅₅	F I I I I S				I ₁₅₅	I I I I I S			
	P.A.	Azul	Verde	Rojó		P.A.	Azul	Verde	Rojó
6	1600	1920	2420	5060	41	810	1090	1370	1740
7	1570	1880	2370	5000	42	900	1070	1340	1700
8	1540	1840	2330	2950	43	880	1050	1320	1670
9	1510	1810	2280	2880	44	860	1030	1300	1650
10	1480	1780	2240	2830	45	845	1010	1280	1640
11	1450	1740	2200	2780	46	830	995	1250	1580
12	1420	1710	2160	2730	47	810	975	1230	1550
13	1400	1680	2120	2680	48	800	955	1200	1530
14	1380	1650	2080	2640	49	785	940	1180	1500
					50	770	920	1160	1470
15	1360	1630	2050	2600	51	755	905	1140	1440
16	1340	1600	2020	2560	52	740	885	1120	1410
17	1320	1580	1980	2510	53	725	865	1090	1380
18	1300	1550	1950	2480	54	705	845	1070	1350
19	1280	1530	1920	2440	55	690	825	1040	1320
20	1260	1500	1900	2400	56	675	805	1020	1290
21	1240	1480	1870	2360	57	660	790	995	1260
22	1220	1460	1840	2330	58	640	765	965	1220
23	1200	1440	1810	2300	59	625	750	940	1190
24	1180	1420	1780	2260	60	610	730	915	1160
25	1160	1400	1760	2230	61	590	705	880	1120
26	1150	1380	1730	2200	62	570	685	865	1090
27	1130	1350	1700	2160	63	550	660	835	1060
28	1110	1330	1680	2130	64	530	640	805	1020
29	1100	1310	1650	2100	65	520	620	780	990
30	1080	1290	1630	2060	66	500	600	760	965
31	1060	1270	1600	2030	67	480	575	725	920
32	1050	1250	1580	2000	68	460	550	695	880
33	1030	1230	1550	1970	69	440	525	660	840
34	1010	1210	1520	1930	70	420	500	630	800
35	995	1190	1500	1900	71	390	470	590	750
36	980	1175	1480	1870	72	370	440	555	705
37	965	1160	1450	1840	73	350	410	515	650
38	950	1140	1430	1820	74	345	375	475	600
39	935	1120	1410	1790	75	280	340	425	545
40	920	1100	1390	1760	76	255	305	385	485

TABLA No. 4.6 DIAMETRO DE PARTICULAS A VARIAS LONGITUDES DE ONDA. CUANDO $I_{45} = 80$ DIVISIONES DE ESCALA.

V. CALCULOS

5.1 Cálculo de conversión.

Método gravimétrico

En cada una de las corridas efectuadas (45 en total), se determinó la conversión, a lo largo de la reacción, para diferentes intervalos de tiempo para así poder trazar la curva de conversión vs. tiempo. Estos datos permitieron obtener posteriormente el valor de la rapidez de la reacción, en cada una de las copolimerizaciones en emulsión efectuadas, para así establecer la ecuación cinética de la reacción, mediante un tratamiento matemático que se dará posteriormente.

Para conocer el % de copolímero formado, se utilizó la siguiente expresión matemática:

$$\% \text{ de polimerización} = \frac{Ms - Mh - (Fc \times Ml)}{Fm \times Ml}$$

donde:

Ml = peso de la muestra líquida en g.

Ms = peso de la muestra sólida y seca en g.

Mh = peso de la hidroquinona (inhibidor) en g.

Fc = fracción en peso de compuestos en la muestra seca, que no se volatilizan y corresponde a $F_{K_2S_2O_8} + F_{LSS}$,

$F_{Na_2CO_3} + F_{DBM}$.

ión en peso de monómeros presentes en la muestra antes de iniciarse la copolimerización.

Los resultados de éstos cálculos se reportan en las tablas

Nc. 6.1 a 6.5

5.2 Cálculo del inhibidor

Si queremos evitar que la reacción de copolimerización continúe en la muestra a lo largo del tiempo, es necesario agregar un inhibidor para lograr éste objetivo. Uno de los inhibidores más eficientes para detener la copolimerización en emulsión S/MMA es precisamente la hidroquinona.

Para calcular la cantidad mínima (g) de ésta en cada muestra, se tomó como base de cálculo los moles de iniciador presentes en la muestra al tiempo cero de reacción (es decir considerando que no se ha consumido nada de éste). La relación molar -- inhibidor: iniciador seleccionada es 1:1

Así tenemos:

COMPUESTO	FORMULA	PESO MOLECULAR
Hidroquinona (Inhb)	$C_6H_7(OH)_2$	110 g./gmol.
Persulfato de potasio (iniciador)	$K_2S_2O_8$	270 g./gmol.

Ya que una de las variables a estudiar es el iniciador, obviamente la cantidad de éste no es constante para todas las corridas, por lo que consecuentemente, también se verá afectada la cantidad de hidroquinona. Esto significa que debe efectuarse un cálculo de inhibidor, para cada concentración de iniciador utilizada.

Ejemplificaremos un cálculo de inhibidor para las muestras de la corrida No. 1, que servirá como una guía para las demás corridas.

En la corrida No. 1 se tiene:

$$\text{Vol. de solución acuosa} = 600 \text{ ml.}$$

$$\text{Iniciador } K_2S_2O_8 = 0.6 \text{ g.}$$

$$[K_2S_2O_8] = 3.7 \times 10^{-5} M$$

Por lo tanto para conservar la relación molar de iniciador: inhibidor 1:1, requerimos del mismo número de moles de hidroquinona.

$$\begin{aligned} \text{Gramos de hidroquinona} &= 3.7 \times 10^{-5} M. \times 110 \text{ g/gmol.} \times 0.600 \text{ l.} \\ &= 2.44 \times 10^{-1} \text{ g.} \end{aligned}$$

Por lo tanto para inhibir totalmente 0.6 g. de $K_2S_2O_8$, requerimos de 0.244 g. de hidroquinona. Pero como el volumen de las muestras es de 40 ml., obviamente no existe en ellas 0.6 g. de iniciador.

Para un vol. de 40 ml. se tiene:

$$\text{Iniciador} = \frac{0.6 \text{ g.}}{600 \text{ ml.}} \times 40 \text{ ml.} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ g.}$$

$$\text{inhibidor} = \frac{0.244 \text{ g.}}{600 \text{ ml.}} \times 40 \text{ ml.} = 1.62 \times 10^{-2} \text{ g.}$$

Ahora que ya tenemos los gramos de inhibidor necesarios para cada muestra, podemos evaluar la cantidad en gramos de hidróquinona, -

para preparar una solución.

Se preparó una solución de 50 ml. de volumen (no se preparó un volumen mayor ya que se oxida con el tiempo, por acción de la luz aún cuando se encuentre en frascos ámbar) y se toma como base -- de cálculo, los mililitros agregados a cada una de las muestras de ésta solución (5 ml.)

Así que el número de gramos presentes en la solución de 50 ml. es:

$$\text{Gramos de hidroquinona} = \frac{1.62 \times 10^{-2} \text{ g}}{3 \text{ ml.}} \times 50 \text{ ml.} = 2.7 \times 10^{-1} \text{ g.}$$

Con éstos cálculos podemos observar la técnica a seguir para las demás corridas.

1.3 Cálculo de número de partículas

Con las lecturas de intensidad obtenidas a I_{45} e I_{135} , podemos obtener la relación de Disimetría. Y consultando la tabla - número 4.6 que relaciona el diámetro de partículas esféricas (como es nuestro caso) para diferentes longitudes de onda podemos obtener directamente el diámetro de partícula expresada en angstroms.

Por ejemplo para la corrida 57 tenemos:

Muestra al tiempo	= 10 min.
Conversión	= .016
Lectura a I_{45}	= 197 unidades de la escala
Lectura a I_{135}	= 67 unidades de la escala
Disimetría	= 2.940
Filtro utilizado	= azul
Diámetro de partícula	= 1126°A (ver tabla 4.6)

Y así de manera similar para cada una de las muestras analizadas. Los resultados de éstas se reportan en las tablas de la 6.6 a 6.14.

Una vez obtenido el diámetro promedio de partícula, podemos evaluar el número promedio de partículas contenidas por ml. utilizando la expresión:

$$N_p = \frac{V \text{ copolimero}}{\text{vol. de partícula/Vol. total de fase}}$$

donde:

V copolímero = masa de copolímero/densidad de copolímero

$$= \text{masa de copolímero} / (\text{dens. PS } F_{\text{PS}} + \text{dens. PMMA } F_{\text{PMMA}})$$

$$\text{vol. de partícula} = \frac{4 dp^3}{3 \times 8}$$

Vol. total de fase = Volumen de fase acuosa + orgánica

Diámetro de partícula = dp expresado en cm.

Para entender fácilmente el manejo de ésta ecuación se ejemplificará un caso. Pero antes expresaremos la ecuación anterior como una función de número de partículas = f (diámetro de partículas).

Para todas las corridas analizadas (Diseño de experimento) se tiene:

$$\text{volumen de copolímero} = 100 x_t / (1.15(0.5) + 1.2 (0.5))$$

Ya que la masa total de monómero es = 100 g.

$$\text{Densidad de PS} = 1.15 \text{ g./cm}^3$$

$$\text{Densidad de PMMA} = 1.2 \text{ g./cm}^3$$

Relación de monómeros S/MMA = 50/50

x_t corresponde a la conversión al tiempo "t" para cada una de las distintas muestras.

volúmen total de fase = vol. de agua + vol. de monómeros

$$= 600 \text{ ml.} + 108.12 \text{ ml. (para rel. 50/50)}$$

$$\text{Volúmen de partículas} = \frac{4}{3 \times 8} dp^3 = 0.523 dp^3$$

Sustituyendo éstos términos en la expresión del número de partículas promedio:

$$N_p = \frac{100 x_t}{0.525 dp^3 (708.12 \text{ ml}) 1.12 (0.5) + 1.19 (0.5)}$$

$$N_p = \frac{100 x_t}{427.75} = \frac{0.2337 x_t}{dp^3}$$

Así teniendo el diámetro de partícula y la conversión podemos calcular fácilmente el número de partículas por ml. Deberá tenerse cuidado al introducir el valor de dp , ya que éste debe expresarse en cm. para que la ecuación sea consistente en unidades.

ejemplo: para la misma corrida 37 tenemos que:

$$\text{Diámetro de partícula} = 1126 \text{ \AA} = 1126 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$\text{Tiempo} = 10 \text{ min. (toma de la muestra)}$$

$$x_t = .016$$

Sustituyendo en:

$$N_p = \frac{0.2337 (.016)}{(1126 \times 10^{-8})^3} = 2.619 \times 10^{12} / \text{cm}$$

Como observamos la evaluación de N_p es realmente sencilla, y se realiza de manera semejante para los demás análisis. Los resultados de éstos se reportan en las tablas no. 6.6 a 6.14

5.4 Cálculo de la Ecuación Cinética.

Al estudiar los efectos del iniciador, electrolito y emulsificante en la cinética de la copolimerización en emulsión S/MMA, se espera obtener una ecuación del tipo:

$$R_p = k [I]^{a_1} [E]^{a_2} [LSS]^{a_3}$$

Donde:

k = Constante cinética de la reacción a $T = 60^\circ\text{C}$

I = Concentración de Iniciador $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

E = Concentración de electrolito Na_2CO_3

LSS = Concentración de emulsificante

a_1, a_2, a_3 = Coeficientes exponenciales de la ecuación cinética.

Para obtener el valor numérico de los exponentes, así como de k, se necesitan datos de R_p y Concentraciones de iniciador, electrolito y emulsificante. Los cuales fueron obtenidos durante la experimentación en especial para las corridas del Diseño de Experimentos por el Método Factorial, y aquella utilizada para determinar el error experimental. Los valores de R_p se obtuvieron por regresión lineal, de las curvas Conversión vs. tiempo (ver figura No. 6.15 A)

Así aplicando un método matemático, podemos manejar toda la información obtenida mediante la experimentación y obtener la ecuación cinética.

El método elegido para evaluarla es el de regresión lineal (ver ref. no. 16)

Desarrollando logaritmos naturales a la expresión cinética anterior tenemos:

$$\ln R_p = \ln k + a_1 \ln [I] + a_2 \ln [E] + a_3 \ln [LSS]$$

Observamos que en ésta expresión existen 4 incógnitas, por lo que para resolverla, requerimos mínimo de 4 ecuaciones. Pero en nuestro caso contamos con ocho ecuaciones, obtenidas de las corridas del Diseño de Experimentos.

La información disponible, se puede sustituir fácilmente en un sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas; aplicando el método de regresión lineal resulta:

$$\ln k + a_1 \sum (\ln I) + a_2 \sum (\ln E) + a_3 \sum (\ln LSS) = \sum (\ln R_p)$$

$$\ln k \sum (\ln I)^2 + a_1 \sum (\ln I)^2 + a_2 \sum (\ln E \ln I) + a_3 \sum (\ln LSS \ln I) = \sum (\ln R_p \ln I)$$

$$\ln k \sum (\ln E) + a_1 \sum (\ln I \ln E) + a_2 \sum (\ln E)^2 + a_3 \sum (\ln LSS \ln E) = \sum (\ln R_p \ln E)$$

$$\ln k \sum (\ln LSS) + a_1 \sum (\ln I \ln LSS) + a_2 \sum (\ln E \ln LSS) + a_3 \sum (\ln LSS)^2 = \sum (\ln R_p \ln LSS)$$

Estas ecuaciones pueden resolverse mediante una matriz de cuatro por cuatro. En nuestro caso se calcularon los datos suficientes (ver tabla No. 6.15 A y 6.15), para resolverla mediante la ayuda de un programa de computadora.

Resolviendo se tiene la ecuación:

$$R_p = 5.64 [I]^{.62} [E]^{-1.4} [LSS]^{.32}$$

Donde:

$$K = 5.64 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} \frac{0.2}{-0.2} \frac{-1}{\text{min.}}$$

$$a_1 = .62$$

$$a_2 = -.14$$

$$a_3 = .32$$

5.5 Cálculo de la ecuación de diámetro de partículas.

En el laboratorio, se determinó el diámetro de las partículas - de los copolímeros obtenidos en las corridas 36 a 44, (ver secc. 4.4.2). Con éstos datos, pudimos establecer una ecuación del diámetro de partículas obtenido al final de la reacción en función de las concentraciones de iniciador, electrólito, y emulsificante, de la misma manera que obtuvimos en ecuación cinética.

El modelo de la ecuación del diámetro de partículas al final de la reacción es;

$$D_p = k [I]^b [E]^{b_2} [LSS]^{b_3}$$

Donde:

D_p = Diámetro de partículas en amgstrons

k = Constante de la ecuación

b = Coeficiente exponencial de la concentración de iniciador

b_2 = Coeficiente exponencial de la concentración de electrólito.

b_3 = Coeficiente exponencial de la concentración de emulsificante.

Los datos utilizados para resolver la ecuación anterior, mediante análisis de regresión por mínimos cuadrados se reportan en la tabla 6.17

La ecuación encontrada es:

$$\overline{D_p} = 407.5 [I]^{0.12} [E]^{.012} [LSS]^{-0.40}$$

Donde:

$$k = 107.5 \text{ A mol}^{-1} \frac{0.268}{1}^{-0.268}$$

$$b_1 = 0.12$$

$$b_2 = .012$$

$$b_3 = - 0.4$$

Con esta ecuación calculamos el diámetro de partículas que se tendría al final de la reacción y lo comparamos con el obtenido experimentalmente. Todo esto se reporta en la tabla 6.17A. Al mismo tiempo utilizando los datos experimentales (tabla 6.6) se obtuvo una ecuación de diámetro de partículas en función de la conversión tabla 6.19 para cada una de las corridas del diseño experimentos.

El modelo de las ecuaciones obtenidas es:

$$D_p = \exp. (A + Bx)$$

Donde:

D_p = Diametro de partículas al tiempo "t"

x = Conversión de la reacción de copolimerización S-MMA al tiempo "t"

A y B= Constantes de la ecuación.

Con los datos experimentales se graficó el logaritmo natural del diámetro de partícula contra la conversión, gráficas 6.14 y 6.21, y en estas se encuentra representada la ecuación obtenida anteriormente:

$$\text{en } Dp = A + Bx$$

por lo tanto:

$$Dp = \exp(A + Bx)$$

La discusión de estas ecuaciones se reportan en el capítulo VI.

5.6 Cálculo de la ecuación del número promedio de partículas.

De la misma forma que obtuvimos la ecuación del diámetro promedio de partículas al final de la reacción (ver secc. 5.5) se determinó una ecuación del número promedio de partículas en función de las concentraciones de iniciador, electrólito y emulsificante (solo para las corridas del diseño experimental factorial), obviamente con la diferencia de que, en este caso no utilizamos la rapidez de la reacción, en vez de ella se utiliza el número promedio de partículas.

Si tenemos la ecuación:

$$\bar{N}_p = k_{\bar{N}_p} [I]^{C_1} [E]^{C_2} [LSS]^{C_3}$$

Donde:

\bar{N}_p = Número promedio de partículas por mililitro al final de la reacción.

k = Constante de la ecuación

C_1 = Coeficiente exponencial del iniciador

C_2 = Coeficiente exponencial del electrólito

C_3 = Coeficiente exponencial del emulsificante

Aplicando logaritmos natural a la ecuación de \bar{N}_p se tiene:

$$\ln \bar{N}_p = \ln k_{\bar{N}_p} + b_1 \ln [I] + b_2 \ln [E] + b_3 \ln [LSS]$$

La resolución de esta ecuación se realizó mediante un análisis

matemático de regresión por mínimos cuadrados, de la misma manera que se hizo para la ecuación cinética.

Los datos utilizados para resolverla se reportan en la tabla 6.16.

El resultado es:

$$N_p = 5.08 \times 10^{17} [I]^{.22} [E]^{-.16} [LSS]^{1.4}$$

Donde:

$$k = 5.08 \times 10^{17} \text{ mol}^{-1.47} \text{ l.}^{1.47} \text{ ml.}^{-1}$$

$$C_1 = .218$$

$$C_2 = -.165$$

$$C_3 = 1.4$$

Con ésta ecuación, calculamos el número promedio de partículas por ml. que tendríamos al final de la reacción. En la tabla 6.16 se reportan éstos cálculos, así como el número promedio de partículas por ml. al final de la reacción obtenidos experimentalmente.

También se obtuvo una ecuación de número promedio de partículas por mililitro en función de la conversión, para cada una de las corridas del diseño experimental factorial.

Las ecuaciones resultantes para todas son de tipo:

$$\bar{N}_p = \exp. (A + Bx)$$

Donde:

\bar{N}_p = Número promedio de partículas por mililitro al tiempo "t"

x = Conversión de la reacción de copolimerización S-MMA al tiempo "t"

A y B = Constantes de la ecuación.

Los datos para la evaluación de las nueve ecuaciones se reportan en las tablas.

Y los valores de A y B para cada una de las corridas se dan en la tabla

Estas ecuaciones se trazaron en las gráficas 6.14 a 6.21, donde se encuentran localizados los puntos experimentales del logaritmo natural del número promedio de partículas con su respectiva conversión, así como la recta que representa la ecuación obtenida.

$$\ln \bar{N}_p = A + Bx$$

por lo tanto

$$N_p = \exp(A + Bx)$$

La discusión de éstas ecuaciones se realiza en el capítulo VI.

VI. DISCUSION DE RESULTADOS

6.1 Descripción cualitativa.

Observaciones de los polímeros PMMA y PS.

Gráfica 6.1 y 6.2 Efecto del emulsificante.

Observando cualitativamente las gráfica obtenidas para éste efecto se aprecia una influencia positiva sobre la rapidez de reacción y conversión, siendo mayor para el polimetilmetacrilato, - ésto se debe a que la constante de propagación del PMMA es mayor que para el PS.

Gráfica 6.3 y 6.4 Efecto del iniciador.

Se observa que el iniciador incrementa la rapidez de reacción y - la conversión notablemente. Siendo éste efecto más drástico sobre el poliestireno.

Gráfica 6.5 y 6.6 Efecto del electrolito.

En éstas gráficas se analiza un efecto negativo en la rapidez de reacción apreciable. Siendo más notable al trabajar con 0 g. y 4 g. de Na_2CO_3 , en donde al aumentar la cantidad del nivel bajo al nivel alto observamos una disminución de la rapidez de reacción. Este efecto es similar para el poliestireno,

Observaciones de los copolímeros S-MMA 50/50.

Gráfica 6.7 efecto del emulsificante.

Se aprecia que el emulsificante incrementa la rapidez de reacción y la conversión, al aumentar la cantidad de éste.

Gráfica 6.8 Efecto del emulsificante.

Se observa el mismo efecto que en el caso anterior, pero ahora es más notable, aún cuando los niveles de emulsificante investigados son mas cercanos (6 y 8 g.), que en la gráfica 6.7 (4 y 8 g.) Esto se debe a la concentración del iniciador con la que se trabajo, ya que los niveles son mayores para las corridas 40 y 42, (fig. 6.8) que para las corridas 32 y 33 (fig. 6.7), lo que concluye que el iniciador tiene un mayor efecto que el emulsificante.

Gráfica 6.9 Efecto del iniciador

Se puede ver claramente como al agregar mayor cantidad de iniciador, aumenta notablemente la rapidez de reacción y conversión, manteniendo constantes las demás variables de reacción.

Gráfica 6.10 Efecto del iniciador

Al igual que en la gráfica 6.9, se observa el mismo efecto, pero además se observa al compararlas que a pesar de estar trabajando con niveles de concentración de iniciador mas bajos en la gráfica 6.9, se obtiene mayor rapidez de reacción y conversión. La -

explicación de ello esta en la concentración de electrolito utilizada; (ver tabla 4.2 y 4.5).

Gráfica 6.11 Efecto del electrolito

Se presenta un efecto negativo sobre la rapidez de reacción y conversión al trabajar con niveles de 0 y 4 g.

En la gráfica 6.12 se observa el mismo efecto.

Gráfica 6.13 Efecto del Electrolito

Se tiene una rapidez de reacción y conversión global decreciente al ir disminuyendo la relación de MMA en la alimentación respecto al estireno. En el orden 0/100, 25/75, 50/50, 75/25.

Gráfica 6.13 A Efecto del electrolito (25/75, S/MMA)

Se puede apreciar que aún para un copolímero diferente al de la relación 50/50 en la alimentación, también se observa un efecto negativo, para los niveles de 0 y 4 g., ya que al pasar del nivel bajo al nivel alto se tiene una disminución en la rapidez de reacción, cuando las demás variables permanecen constantes.

6.2 Efecto del emulsificante

De la descripción cualitativa anterior podemos decir: que el emulsificante resulta benéfico en la copolimerización en emulsión estireno-metil metacrilato, ésto se puede justificar de acuerdo al papel que tiene en la polimerización en emulsión; la formación de micelas que son los centros de nucleación y polimerización, constituyendo una película a través de la cual se deben difundir sin dificultad el monómero y los radicales libres en su camino hacia el polímero, dando estabilidad a éste y a las gotas de monómero; por su carácter hidrofílico-hidrofóbico sirviendo de puente entre el agua-monómero y el iniciador-polímero ya que del tamaño de éstos dependen los procesos de iniciación y terminación, así como la activación-muerte de las micelas controlando la velocidad de reacción.

6.3 Efecto del iniciador

Paralelamente al efecto del emulsificante, el iniciador favorece la reacción de copolimerización en emulsión estireno metil metacrilato; ya que es la base de la reacción por provocar la formación de radicales dentro de la fase acuosa, reaccionando con las moléculas de agua para seguir formando radicales, así como, con las moléculas de monómero disueltas en la fase acuosa formando centros propagantes "radicales oligoméricos" y consecuentemente la transferencia de ellos, de la fase acuosa a las micelas, iniciándose la reacción de propagación dentro de ellas.

6.4 Efecto del electrolito

De las curvas cinéticas obtenidas al estudiar el efecto del electrolito, se observó una disminución de la rapidez de reacción y conversión, al utilizar éste agente en la formulación de la polimerización; siendo esto más apreciable comparando la cinética obtenida en ausencia de electrolito contra la observada al utilizar 4 g.

Esto se puede deber a varios factores: El emulsificante utilizado (LSS) es bastante estable en un amplio intervalo de pH, por lo que en principio no necesitamos de ningún regulador de pH, que es una de las funciones del electrolito. Por lo tanto, al tener una densidad de carga superficial óptima (causada por la acción del emulsificante) y agregar el agente electrolito (altamente iónico) ocasiona un efecto inverso en la estabilidad de la micela, rompiendo la doble capa de ésta, originando la aceleración de la velocidad de coagulación de las partículas, provocando un aumento de la velocidad efectiva de terminación k_t .

Todo lo anterior implica una reducción de rapidez de reacción y conversión.

6.5 Ecuación cinética

Mediante un método de regresión polinomial por mínimos cuadrados obtuvimos una ecuación que refleja el comportamiento cinético de la copolimerización en emulsión estireno-metil metacrilato 50/50 la ecuación es:

$$r_p = 5.64^* [I]^{0.62} [E]^{-0.14} [LSS]^{0.32}$$

Atendiendo al exponente del iniciador, se aprecia que es el que presenta un mayor efecto sobre la rapidez de reacción; además de ser positivo, lo que indica que al aumentar la concentración de iniciador, aumentará obviamente la conversión y rapidez de reacción. Lo cual probablemente se deba a que el iniciador es precisamente el generador de radicales oligoméricos, causantes de la reacción de propagación. En éste sistema, la presencia de monómero soluble en agua (MMA) facilitará la formación de radicales oligoméricos, lo que hace ser del iniciador un agente más efectivo.

Refiriéndose al exponente encontrado para el electrolito, observamos que en realidad tiene un efecto negativo sobre la rapidez de copolimerización estireno-metil metacrilato, siendo una de las cosas más importantes de ésta investigación, ya que en estudios anteriores (ver cap. 3) no se había trabajado acerca de su efecto.

$$* 5.64 \text{ mol}^{-0.2} \cdot \text{l}^{-0.2} \text{ min}^{-1}$$

Aunque a primera vista parece ser matemáticamente despreciable, no por ello deja de tener una influencia sobre la reacción, además de que no depende de éste únicamente, sino de la concentración de electrolito utilizada. Lo cual es notable en las curvas cinéticas obtenidas al utilizar en la formulación 0 g. y 4 g. de electrolito. El fenómeno físico-químico que explica este efecto, fue discutido anteriormente (sección 6.2).

Con respecto al emulsificante, encontramos que el sistema presenta desviaciones de la Teoría de Smith Ewart, ya que enuncia que la rapidez de reacción es proporcional a la potencia de 0.60 de la concentración de emulsificante, hecho que no se cumple para el sistema S-MMA, puesto que se obtuvo un exponente igual a 0.32, que es aproximadamente la mitad del esperado.

Puesto que la Teoría de Smith Ewart se basa en experimentos realizados con monómeros insolubles o muy poco solubles en agua, - podemos decir que no es totalmente aplicable a nuestro sistema, porque trabajamos con uno de los monómeros más solubles en agua (MMA) caracterizado por Cinética de Nucleación Homogénea (Sección 2.1.4) en el cual las micelas de jabón no juegan un papel importante.

Fitch, Prenosil y Sprick en 1969, investigando la polimerización en emulsión (MMA), reafirmaron lo encontrado por Baxendale y colaboradores acerca de la cinética homogénea obtenida en las primeras etapas de polimerización, encontrando cinética heterogénea

(Smith-Ewart) en las últimas etapas probablemente, cuando termina la coagulación de las partículas.

Para el caso del estireno, no se presenta desviación de la Teoría de Smith Ewart, puesto que es uno de los monómeros más insolubles en agua.

Al encontrarse los dos monómeros presentes en el mismo sistema, - se reflejará en la copolimerización, un comportamiento intermedio a los dos tipos de nucleación existentes en la polimerización en emulsión, que se refleja directamente en el valor del exponente - encontrado.

3.6 Ecuación del diámetro promedio final de partícula.

La ecuación obtenida para determinar el diámetro promedio de partículas en función de la concentración de iniciador, electrolito y emulsificante es:

$$\bar{D}_p = 407.5 \text{ \AA mol}^{-0.268} \text{ I}^{-0.268} [I]^{.12} [E]^{.012} [LSS]^{-0.40}$$

En esta ecuación se puede apreciar el efecto de cada una de las variables estudiadas de acuerdo a sus coeficientes exponenciales. Así se puede decir que el emulsificante (LSS), ocasiona una disminución del diámetro de partícula al aumentar su concentración. Esto va de acuerdo a lo estudiado en investigaciones anteriores (ref. no. 17), el fenómeno que explica este hecho puede deberse desde el punto de vista cinético, que al aumentar la concentración de tensoactivo, se ocasiona un mayor número de micelas que consecuentemente origina una disminución del tamaño de partícula, provocando altas velocidades de polimerización y mayor estabilidad de látex, lo cual va perfectamente de acuerdo con la ecuación cinética obtenida en esta investigación.

Con respecto a la potencia obtenida en la concentración de electrolito, observamos que presenta una influencia muy pequeña sobre el diámetro promedio de partícula, ya que matemáticamente este exponente no tiene un efecto considerable, pero no por esto, se deja de sentir su influencia en el diámetro promedio final de partícula obtenido, ya que no solo depende del exponente sino también de la concentración del electrolito. No se pue-

de comparar este resultado con investigaciones anteriores, ya que no existen, pero se puede dar una explicación a este hecho; que se basa en la inestabilidad que provoca el electrólito a las micelas formadas en el transcurso de la copolimerización de este sistema, (discutido anteriormente), lo que origina un diámetro de partícula mayor. Todo esto obviamente, no es conveniente desde el punto de vista cinético, ya que al tener diámetros de partícula grandes, se tienen bajas velocidades de polimerización y estabilidad pobre del látex. Así, una vez mas comprobamos que el electrolito presenta un efecto negativo en la rapidez de reacción.

Respecto al exponente obtenido en la concentración del iniciador observamos que su efecto sobre el diámetro de partículas es el mayor al obtenido por las otras dos variables estudiadas. Al igual que el electrolito, no podemos compararlo con investigaciones anteriores. Sin embargo podemos afirmar que al aumentar la concentración de iniciador aumenta exponencialmente el diámetro de partículas.

6.7 Ecuación de número promedio final de partículas.

La ecuación obtenida del número promedio final de partículas en función de la concentración de iniciador, electrolito y emulsificante es:

$$\bar{N}_p = 5.09 \times 10^{17} \text{ ml}^{-1} \text{ mol}^{-1.47} \text{ it}^{1.47} [\text{I}]^{0.22} [\text{E}]^{-0.16} [\text{LSS}]^{1.41}$$

donde:

$$\bar{N}_p = \text{Núm. de partículas /ml.}$$

La discusión de esta ecuación es opuesta a la desarrollada para el diámetro de partículas, puesto que precisamente el número de partículas, es una función inversa del diámetro de partículas. Por ello los exponentes de la concentración de electrolito y emulsificante resultan ser de signo contrario a los obtenidos en la ecuación de diámetro de partículas. Sin embargo con respecto al iniciador no sucede ésto, lo cual puede deberse a que el iniciador no presenta una influencia directa sobre la formación de micelas, ya que el efecto que ocasiona sobre el número y diámetro promedio final de partículas no está bien definido. Lo que sí puede afirmar es que al aumentar la concentración de iniciador aumentará el número de partículas.

CINETICA DE LA REACCION DE COPOLIMERIZACION. S/MMA

TIEMPO (minutos)	C O N V E R S I O N									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15	0.10	0.63	0.52	0.02	0.10	0.42	0.24	0.15	0.10	0.10
30	0.64	0.80	1.00	0.24	0.50	0.88	0.80	0.72	0.62	0.55
45	0.76	0.85	1.00	0.74	0.65	0.88	0.83	0.86	0.84	0.70
60	0.77	0.91	1.00	0.79	0.70	0.91	0.86	0.88	0.84	0.75
90	0.84	0.91	1.00	0.81	0.91	0.91	0.86	1.00	0.84	0.88

TABLA 6.1 EFECTO DEL EMULSIFICANTE SOBRE LA CONVERSION GLOBAL EN FUNCION DEL TIEMPO DE REACCION.

CINETICA DE LA REACCION DE COPOLIMERIZACION S/MMA.

Tiempo (minutos)	C O N V E R S I O N									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
5	0.02	--	--	--	--	.04	--	--	--	--
15	0.36	0.00	0.02	0.09	0.01	0.63	0.90	0.11	0.06	0.01
25	--	--	0.16	--	--	--	--	0.40	--	--
30	0.89	0.09	0.28	0.15	0.01	1.00	0.96	0.84	0.86	0.11
40	--	--	--	--	0.05	--	--	--	--	0.50
45	0.90	0.42	0.73	0.66	0.24	1.00	0.96	0.90	0.87	0.86
60	0.90	0.82	0.86	0.66	0.24	1.00	0.96	0.90	0.87	0.91
90	0.91	0.85	0.86	0.75	0.36	1.00	1.00	0.91	0.90	0.91

TABLA 6.2 EFECTO DEL INICIADOR SOBRE LA CONVERSTON GLOBAL EN FUNCION DEL TIEMPO DE REACCION.

CINETICA DE LA REACCION DE COPOLIMERIZACION ST/MMA

TIEMPO (minutos)	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
15	0.27	0.25	0.23	0.26	0.00	0.20	0.02	0.03	0.08	0.00
25	--	--	--	--	0.45	--	--	--	--	0.20
30	0.92	0.70	1.00	0.88	0.80	0.83	0.72	0.18	0.72	0.46
45	0.94	0.85	1.00	0.93	0.82	0.83	0.83	0.41	0.85	0.78
60	0.94	0.90	1.00	0.93	0.84	0.83	0.85	0.65	0.87	0.82
90	0.94	0.94	1.00	0.93	0.83	0.82	0.85	0.78	0.88	0.88

TABLA 6.3 EFECTO DEL ELECTROLITO SOBRE LA CONVERSION GLOBAL EN FUNCION DEL TIEMPO DE REACCION.

CINETICA DE LA REACCION DE COPOLIMERIZACION S/MMA

Tiempo (minutos)	C	O	N	V	E	R	S	I	O	N
	31	32	33	34	35	36				
5	0.01	0.00	0.02	0.4	0.00	0.00				
10	0.05	0.05	0.03	0.04	0.00	0.03				
15	0.70	0.11	0.03	0.14	0.01	0.03				
20	0.89	0.22	0.09	0.83	0.53	0.04				
30	0.91	0.77	0.74	0.90	0.81	0.47				
40	0.91	0.87	0.86	0.93	0.84	0.67				
50	0.95	0.90	0.86	0.93	0.84	0.82				
60	0.95	0.90	0.88	0.90	0.86	0.88				
75	0.95	0.91	0.88	0.95	0.88	0.88				
90	0.95	0.93	0.89	0.95	0.88	0.88				

TABLA 6.4 RESULTADO DEL AJUSTE DE NIVELES SOBRE LA CONVERSION GLOBAL EN FUNCION DEL TIEMPO DE REACCION.

CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE COPOLIMERIZACIÓN S/MMA
DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL.

Tiempo (minutos)	37	38	39	40	41	42	43	44
5	0.1100	0.0359	0.0092	0.0030	0.0180	0.0300	0.0300	0.0653
10	0.0169	0.0625	0.0137	0.0030	0.0277	0.0600	0.1018	0.1050
15	0.0490	0.0812	0.0700	0.0150	0.0280	0.0990	0.1248	0.1205
20	0.0530	0.1500	0.0520	0.0190	0.0270	0.3600	0.250	0.4011
25	0.2492	0.1800	0.1192	0.0850	0.0279	0.5340	0.2960	0.5030
30	0.6077	0.2367	0.1170	0.3682	0.0744	0.7063	0.3954	0.7620
35	0.7540	0.3650	0.3296	0.4811	0.5257	0.7743	0.4600	0.8029
40	0.8700	0.4837	0.6959	0.5590	0.7642	0.8035	0.554	0.9000
50	0.8734	0.8359	0.8216	0.6371	0.8205	0.8202	0.6578	1.0000
55			0.8272	0.7051				1.0000
60	0.9028	0.9000	0.8631	0.7585	0.856	0.8300	0.7436	1.0000
75	0.9046	0.9013	0.8500	0.7937	0.8797	0.8300	0.7541	1.0000
90	0.9010	0.9116	0.8500	0.8040	0.886	0.8300	0.8399	1.0000

TABLA 6.5 EFECTO CONJUNTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR, EMULSIFICANTE Y ELECTROLITO SOBRE LA CONVERSION GLOBAL EN FUNCION DEL TIEMPO DE REACCION.

TIEMPO (min)	CONVERSION	Dp	Np	In Dp	In Np
20	.0367	1518	2.49×10^{12}	7.32	28.54
25	.1833	1527	1.20×10^{13}	7.33	30.12
30	.4680	712	3.02×10^{14}	6.57	33.34
40	.6713	695	4.67×10^{14}	6.54	33.78
50	.8230	632	7.62×10^{14}	6.49	34.26
60	.8870	620	8.70×10^{14}	6.43	34.40
70	.8850	701	6.0×10^{14}	6.55	34.02
90	.8800	695	6.3×10^{14}	6.54	34.02
105	.8800	695	6.30×10^{14}	6.54	34.07
120	.8771	644	7.60×10^{14}	6.46	34.27
150	.8851	600	9.60×10^{14}	6.39	34.50

TABLA No. 6.6 VARIACION DE Dp y Np RESPECTO A LA CONVERSION CORRIDA 36

TIEMPO (Min)	CONVERSION	Dp	Np	In Dp	In Np
10	.016	1126	2.62×10^{12}	7.02	28.6
15	.049	1160	7.33×10^{12}	7.05	29.6
20	.053	1030	1.13×10^{13}	6.93	30.06
30	.6077	661	4.92×10^{14}	6.5	33.83
40	.8700	575	1.07×10^{15}	6.35	34.6
50	.8734	606	9.17×10^{14}	6.40	34.45
60	.9028	547	1.29×10^{15}	6.30	34.8
75	.9046	615	9.09×10^{14}	6.42	34.44
90	.9010	500	1.68×10^{15}	6.21	35.06
122	.919	618	9.1×10^{14}	6.42	34.44

TABLA No. 6.7 VARIACION DE Dp y Np RESPECTO A LA CONVERSION. - CORRIDA 57

TIEMPO (Min)	CONVERSION	Dp	Np	In Dp	In Np
5	.0339	1549.6	2.12×10^{12}	7.34	28.4
10	.0625	1576.0	3.73×10^{12}	7.36	29.0
15	.0812	717.5	5.14×10^{13}	6.57	31.6
20	.15	1140.8	2.36×10^{13}	7.04	30.8
30	.2367	672.5	1.81×10^{14}	6.51	32.8
40	.4837	605	5.1×10^{14}	6.40	33.9
50	.8359	455	2.07×10^{15}	6.12	35.3
60	.90	442	2.44×10^{15}	6.09	35.4
75	.9013	408	3.10×10^{15}	6.01	35.7
90	.9116	470	2.05×10^{15}	6.15	35.3

TABLA No. 6.8 VARIACION DE Dp y Np RESPECTO A LA CONVERSION. CORRIDA 38

TIEMPO (Min)	CONVERSION	Dp	Np	In Dp	In Np
5	.0092	1549.6	5.78×10^{11}	7.34	27.08
10	.0137	1576.0	8.18×10^{11}	7.36	27.43
25	.1192	1349.2	1.3×10^{12}	7.20	27.90
30	.1170	1450.8	8.96×10^{12}	7.28	29.80
35	.3296	1135.3	5.26×10^{13}	7.03	31.60
55	.8272	1046.0	1.69×10^{14}	6.95	32.70
60	.8631	656.0	7.14×10^{14}	6.48	34.20
75	.8500	654.0	7.10×10^{14}	6.48	34.20
90	.8500	600.0	9.2×10^{14}	6.39	34.45

TABLA No. 6.9 VARIACION DE Dp y Np RESPECTO A LA CONVERSION. CORRIDA 39

TIEMPO (Min)	CONVERSION	Dp	Np	In Dp	In Np
10	.0030	1737	1.33×10^{11}	7.46	25.2
20	.0190	1831	2.62×10^{11}	7.51	26.3
25	.0850	940	8.7×10^{12}	6.85	29.8
30	.3682	822	1.55×10^{14}	6.71	32.7
35	.4811	697	1.40×10^{14}	6.54	32.6
40	.5590	550	2.85×10^{14}	6.31	33.3
45	.6371	677.5	1.74×10^{14}	6.52	32.8
50	.7054	500	4.79×10^{14}	6.21	33.8

TABLA No. 6.10 VARIACION DE Dp Y Np RESPECTO A LA CONVERSION. CORRIDA 40

TIEMPO (min)	CONVERSION	Dp	Np	ln Dp	ln Np
10	.0277	1639.6	5.34×10^{11}	7.413	26.98
25	.0279	1658.4	5.20×10^{11}	7.402	27.00
27	.0389	1717.4	6.5×10^{11}	7.448	27.20
31	.0749	1571.0	1.63×10^{12}	7.360	28.12
33	.2035	1230.0	9.3×10^{12}	7.110	29.86
35	.5257	500.0	9.83×10^{14}	6.210	34.52
37	.6218	522.5	1.02×10^{15}	6.260	34.55
39	.7423	532.5	1.15×10^{15}	6.280	34.67
45	.7907	512.50	1.37×10^{15}	6.240	34.86
50	.8205	497.0	1.56×10^{15}	6.210	34.98
60	.8560	443.0	2.30×10^{15}	6.090	35.37
70	.8797	340.0	5.23×10^{15}	5.830	36.20
90	.8860	340.0	5.27×10^{15}	5.830	36.20

TABLA No. 6.11 VARIACION DE Dp y Np RESPECTO A LA CONVERSION. - CORRIDA 41

TIEMPO (Min)	CONVERSION	Dp	Np	In Dp	In Np
5	.03	1238	3.7×10^{12}	7.12	28.9
15	.099	1044	2.0×10^{13}	6.95	30.7
25	.534	575	6.6×10^{14}	6.35	34.1
29	.7063	500	1.3×10^{15}	6.21	34.8
31	.7500	410	2.5×10^{15}	6.02	35.5
37	.7998	440	2.2×10^{15}	6.09	33.3
39	.8035	522	1.32×10^{15}	6.26	34.8
41	.8202	550	1.15×10^{15}	6.31	34.7
60	.83	525	1.34×10^{15}	6.26	34.8
90	.83	547.5	1.18×10^{15}	6.30	34.7

TABLA No. 6.12 VARIACION DE Dp Y Np RESPECTO A LA CONVERSION, CORRIDA 42

TIEMPO (min)	CONVERSION	Dp	Np	In Dp	In Np
5	.0300	1659	1.53×10^{12}	7.41	28.06
15	.1218	1494	8.53×10^{12}	7.30	29.77
25	.2460	971	7.55×10^{13}	6.87	31.95
27	.2505	744	1.42×10^{14}	6.61	32.60
29	.3262	712	2.11×10^{14}	6.56	32.98
31	.3954	638	3.56×10^{14}	6.45	33.50
33	.4242	705	2.83×10^{14}	6.55	33.27
37	.4600	600	4.97×10^{14}	6.39	33.84
39	.5000	705	3.60×10^{14}	6.55	33.71
41	.5200	705	5.12×10^{14}	6.55	33.54
43	.554	730	3.70×10^{14}	6.37	33.80
50	.6578	685	4.78×10^{14}	6.52	33.96
60	.7436	642	5.65×10^{14}	6.47	34.17
75	.7541	632	6.98×10^{14}	6.44	34.15
90	.8399	660	6.83×10^{14}	6.49	33.37

TABLA No. 6.13 VARIACION DE Np y Dp RESPECTO A LA CONVERSION. CORRIIDA 45

TIEMPO (Min)	CONVERSION	Dp	Np	In Dp	In Np
5	0.0653	2500	1.57×10^{12}	7.82	28.10
10	0.1050	2500	1.8×10^{12}	7.82	28.20
15	0.1203	1522	4.33×10^{12}	7.32	29.09
20	0.4011	2074	1.05×10^{13}	7.63	29.98
35	0.8029	1010	2.27×10^{14}	6.91	33.05
50	1.0000	835	3.22×10^{14}	6.72	33.40
60	1.0000	725	6.13×10^{14}	6.58	34.05
70	1.0000	835	4.01×10^{14}	6.73	33.62
80	1.0000	915	3.05×10^{14}	6.81	33.35

TABLA 6.14 VARIACION DE Dp y Np RESPECTO A LA CONVERSION.- CORRIDA 44

Corrida	Rpi	r	In I	In E	In ISS	In Rp
36	0.0275	0.997	-7.390	-2.766	-3.772	-3.721
37	0.0214	0.976	-8.083	-3.461	-3.364	-3.897
38	0.0230	0.994	-8.083	-3.461	-3.077	-3.868
39	0.0400	0.994	-6.984	-2.364	-3.077	-3.597
40	0.0166	0.999	-8.083	-2.364	-3.364	-3.653
41	0.0405	0.995	-6.984	-3.461	-3.364	-2.628
42	0.0210	0.995	-8.083	-2.364	-3.077	-3.175
43	0.0160	0.999	-6.984	-2.461	-3.077	-4.135
44	0.0349	0.995	-6.984	-2.364	-3.364	-3.429

TABLA 6.15 PARAMETROS CALCULADOS PARA EVALUACION DE ECUACION CINETICA.

CORRIJA	I ($\times 10^{-4}$)	E ($\times 10^{-2}$)	LSS ($\times 10^{-2}$)	Rp (experimental)	Rp (calculada)
36	6.17	6.30	2.30	.0273	.0254
37	3.08	3.14	3.46	.0214	.0207
38	3.08	3.14	4.61	.0283	.0228
39	9.26	9.40	4.61	.0400	.0386
40	3.08	9.40	3.46	.0166	.0178
41	9.26	3.14	3.46	.0405	.0411
42	3.08	9.40	4.61	.0210	.0195
43	9.26	3.14	4.61	.0160	.0450
44	9.26	9.40	3.46	.0349	.0352

$$R_p = 5.64 * [I]^{0.62} [E]^{-0.14} [LSS]^{0.32}$$

TABLA 6.15 A PARAMETROS CALCULADOS PARA EVALUACION DE CINÉTICA DE LA REACCION

* $5.64 \text{ mol}^{0.2} \text{ l.}^{-0.2} \text{ min.}^{-1}$

CORRIDA	$N_p (x 10^{15})$	$\ln I$	$\ln E$	$\ln LSS$	$\ln N_p$
36	0.915	-7.390	-2.766	-3.772	34.45
37	1.197	-8.083	-3.461	-3.364	34.80
38	2.530	-8.083	-3.461	-3.077	35.30
39	0.914	-6.984	-2.364	-3.077	34.45
40	1.008	-8.083	-2.364	-3.364	34.55
41	0.525	-6.984	-3.461	-3.364	34.98
42	1.550	-8.083	-2.364	-3.077	36.20
43	0.691	-6.984	-3.461	-3.077	34.17
44	0.353	-6.984	-2.364	-3.364	33.50

TABLA 6.16 EVALUACION DE LA ECUACION DE NUMERO PROMEDIO DE PARTICULAS EN FUNCION DE CONCENTRACION DE INICIADOR, ELECTROLITO Y EMULSIFICANTE.

CORRIDA	I ($\times 10^{-4}$)	E ($\times 10^{-2}$)	ISS ($\times 10^{-2}$)	$\ln \bar{N}_p$ (experimental)	$\ln \bar{N}_p$ (calculada)
36	6.17	6.30	2.30	34.45	34.47
37	3.08	3.14	3.46	34.80	34.83
38	3.08	3.14	4.61	35.30	35.28
39	9.26	9.40	4.61	34.45	35.27
40	3.08	9.40	3.46	34.54	34.63
41	9.26	3.14	3.46	34.97	35.07
42	3.08	9.40	4.61	34.97	35.05
43	9.26	3.14	4.61	34.18	35.47
44	9.26	9.40	3.46	33.62	34.86

$$\bar{N}_p = 5.08 \times 10^{17} \text{ mol}^{-1.47} \cdot 1.1^{1.47} \text{ ml}^{-1} [\text{I}]^{0.22} [\text{E}]^{-0.16} [\text{ISS}]^{1.41}$$

*

TABLA 6.16 A PARAMETROS CALCULADOS PARA EVALUACION DEL NUMERO PROMEDIO DE PARTICULAS .

Corrida	\bar{D}_p	In I	In E	In LSS	In \bar{D}_p
36	610	-7.390	-2.766	-3.772	6.4135
37	570	-8.083	-3.461	-3.364	6.3456
38	440	-8.083	-3.461	-3.077	6.0867
39	637	-6.984	-2.364	-3.077	6.4562
40	403	-8.083	-2.364	-3.364	6.4011
41	340	-6.984	-3.461	-3.364	6.2421
42	536	-8.083	-2.364	-3.077	6.2846
43	646	-6.984	-3.461	-3.077	6.4707
44	875	-6.984	-2.364	-3.364	6.7740

TABLA 6.17 EVALUACION DE LA ECUACION DE DIAMETRO DE PARTICULAS* PRO-
MEDIO EN FUNCION DE CONCENTRACION DE INICIADOR, ELECTRO-
LITO Y EMULSIFICANTE.

* FINAL

CORRIDA	I ($\times 10^{-2}$)	E ($\times 10^{-2}$)	ISS ($\times 10^{-2}$)	$\ln D_p$ (experimental)	$\ln \bar{D}_p$ (calculada)
36	6.17	6.30	2.30	6.41	6.57
37	3.08	3.14	3.46	6.34	6.34
38	3.08	3.14	4.61	6.09	6.22
39	9.26	9.40	4.61	6.45	6.37
40	3.08	9.40	3.46	6.40	6.35
41	9.20	3.14	3.46	6.24	6.47
42	3.08	9.40	4.61	6.28	6.24
43	9.26	3.14	4.61	6.47	6.36
44	9.26	9.40	3.46	6.77	6.50

$$\bar{D}_p = 407.5 \text{ } \mu\text{m} \cdot I^{0.268} E^{-0.268} [I]^{0.22} [E]^{0.012} [ISS]^{0.40}$$

TABLA 6.17A PARAMETROS CALCULADOS PARA EVALUACION DE DIAMETRO PROMEDIO DE PARTICULAS.

Corrida	A	B	Coeff. correlación	Error %
36	29.07	6.17	.9532	0.647
37	29.25	6.23	.9823	0.507
38	29.72	6.94	.9095	1.117
39	27.76	8.33	.9303	1.227
40	27.04	10.37	.9258	1.275
41	27.25	10.02	.9749	0.8184
42	29.49	7.15	.9680	0.5588
43	29.82	6.74	.8460	0.9699
44	27.87	5.88	.9900	0.3621

Ecuación $\ln N_p = A + Bx$
 $N_p = \exp (A + Bx)$

DONDE: N_p = Número promedio de partículas/cm³
 x = conversión de la reacción al tiempo "t"
 A, B = Constantes

TABLA 6.18 ECUACIONES DEL NUMERO PROMEDIO DE PARTICULA EN FUNCION DE CONVERSION.

Corrida	A	B	Coefficiente de correlación	Error %
36	7.330	-1.023	.9255	.1300
37	7.023	-0.759	.9899	.0460
38	7.118	-1.260	.8745	.2460
39	7.340	-0.779	.8953	.1427
40	7.340	-1.642	.9416	.1767
41	7.440	-1.684	.9746	.1403
42	7.070	-1.134	.9404	.1232
43	7.140	-1.098	.7705	.2073
44	7.970	-1.278	.9848	.0959

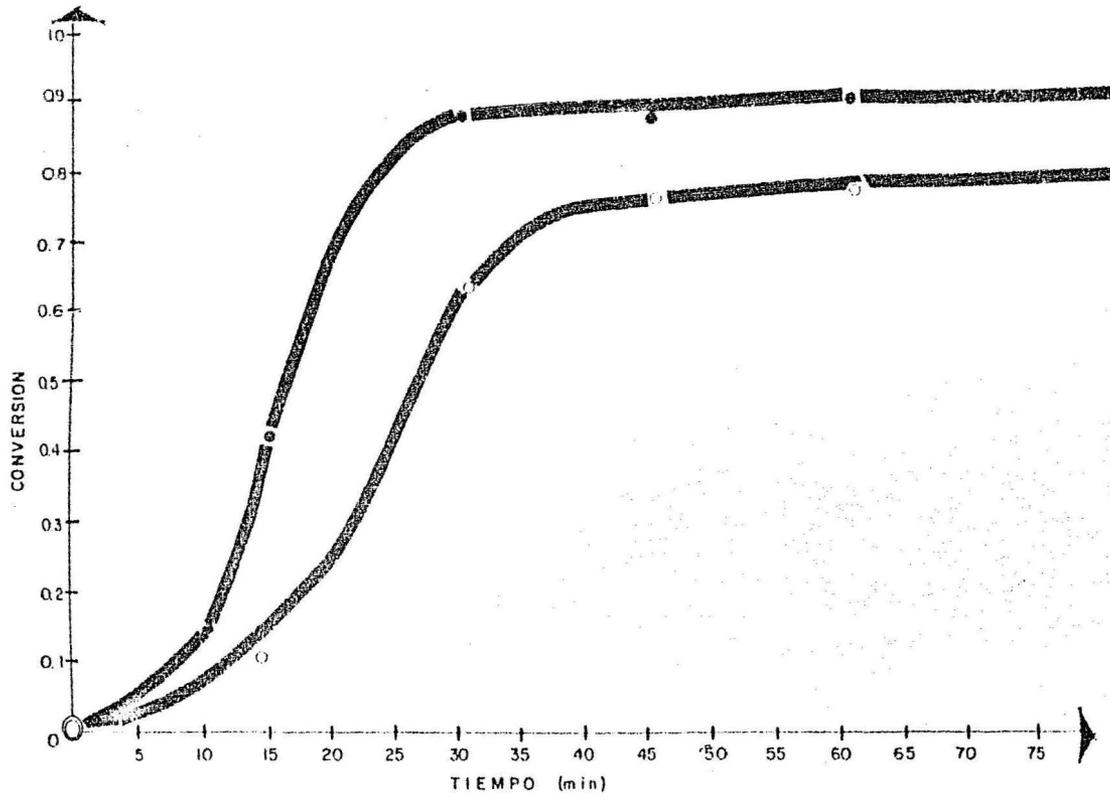
Ecuación $\ln D_p = A + Bx$
 $D_p = \exp (A + Bx)$

Donde: D_p = Diametro de particulas en cm.

x = Conversión de la reacción al tiempo "t"

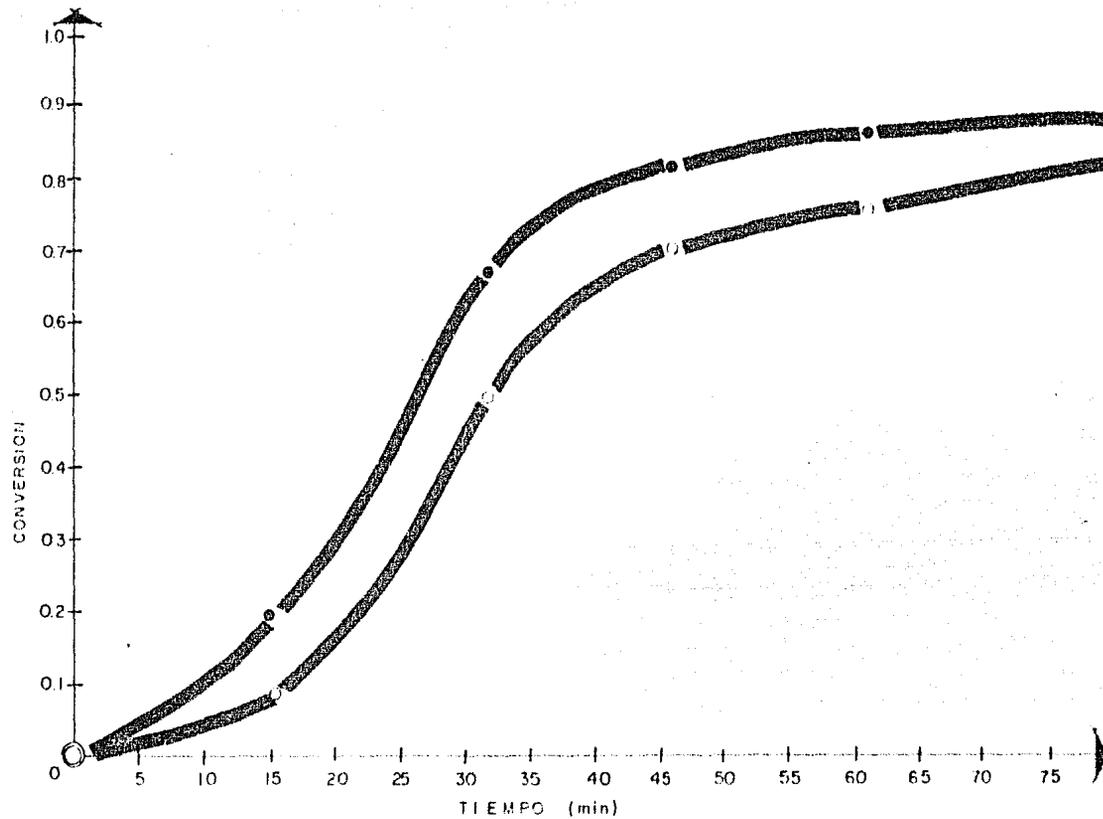
A y B = Constantes

TABLA 6.19 ECUACIONES DE DIAMETRO DE PARTICULA EN FUNCION DE LA CONVERSION.

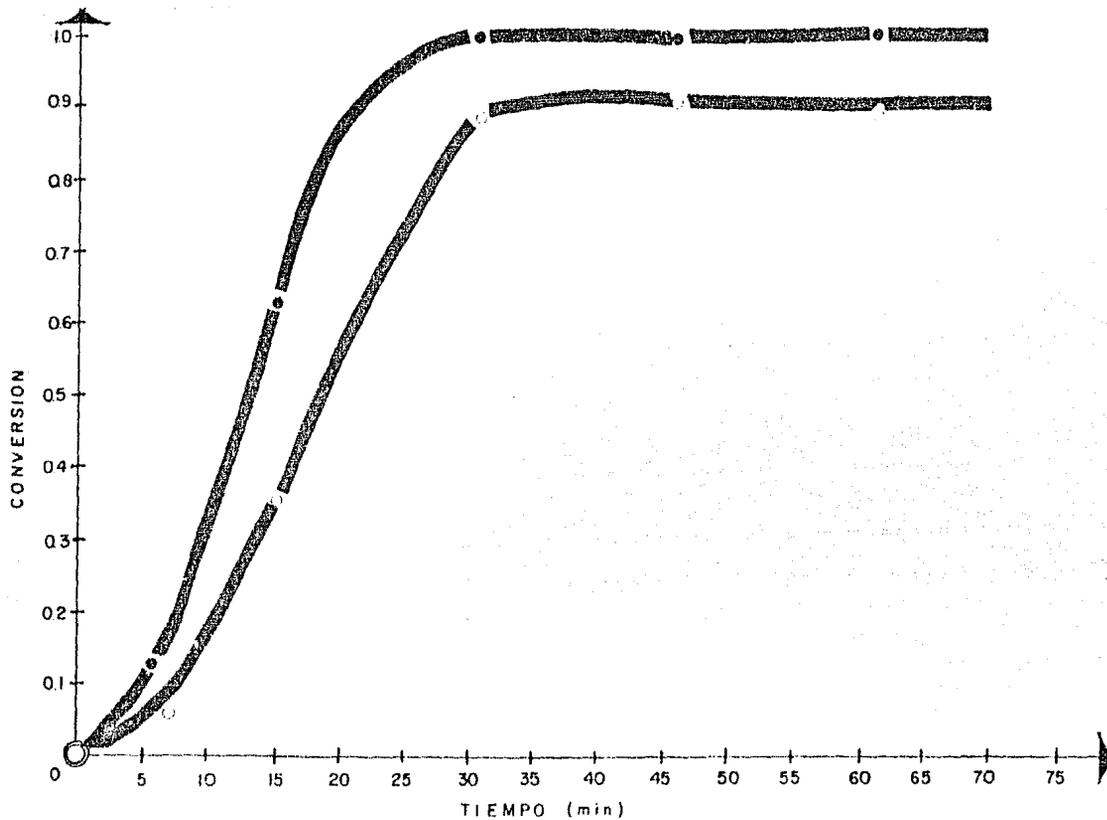


CLAVE	CORRIDA	L S S	EFECTO DEL EMULSIFICANTE POLIMERO P M M A	T = 60° C	6.1
○	1	4 g			
●	6	8 g			

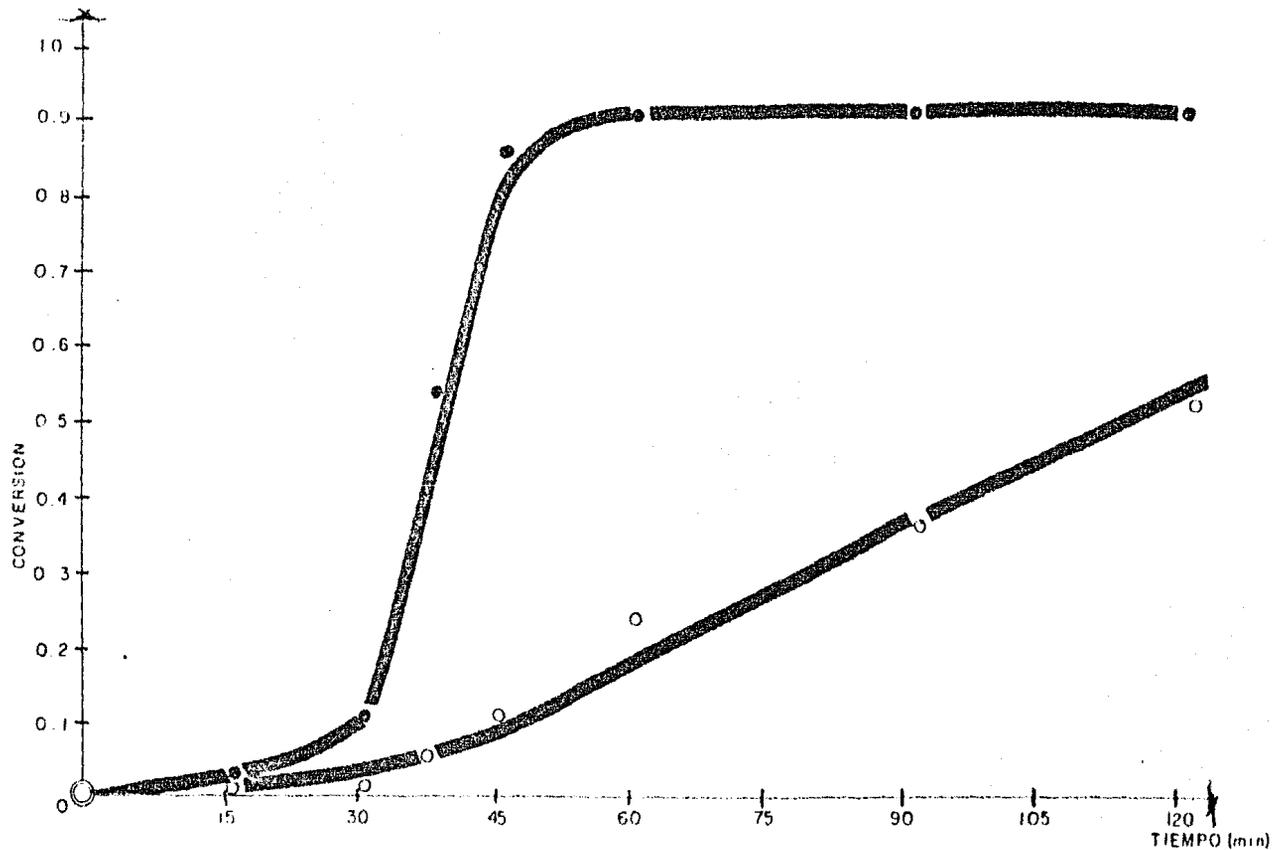
No GRAFICA



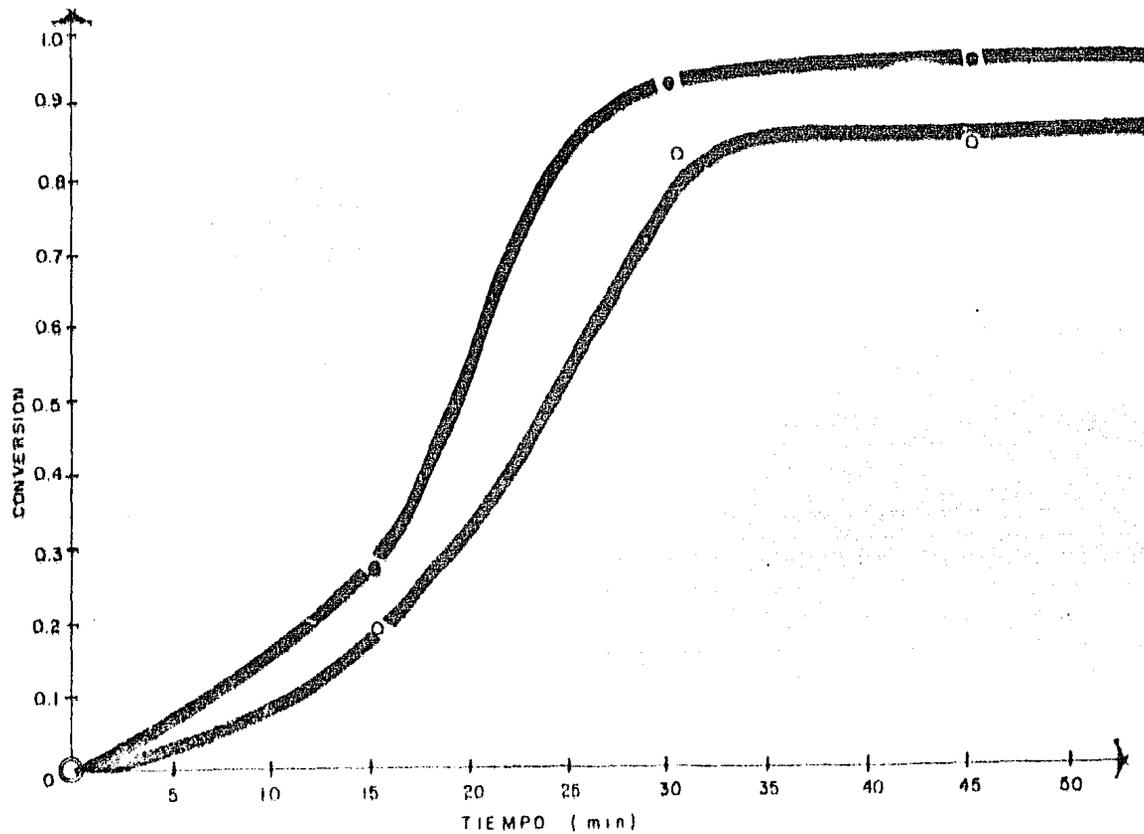
CLAVE	CORRIDA	L S S	EFECTO DEL EMULSIFICANTE		T = 60°	6.2
○	5	4 g	POLIMERO PS			
●	10	8 g				



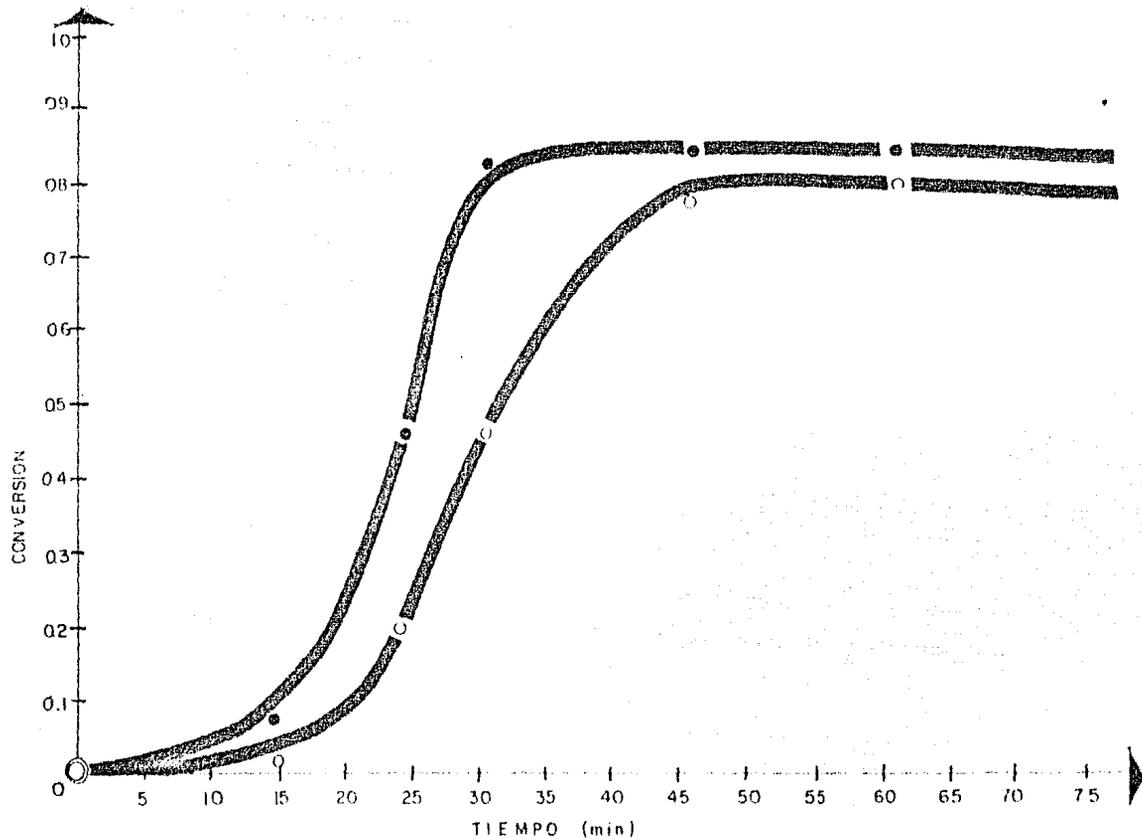
CLAVE	CORRIDA	$K_2 S_2 O_8$	EFECTO DEL INICIADOR		T = 60°	6.3
○	11	0.4 g	POLIMERO PMMA			
●	16	0.8 g				



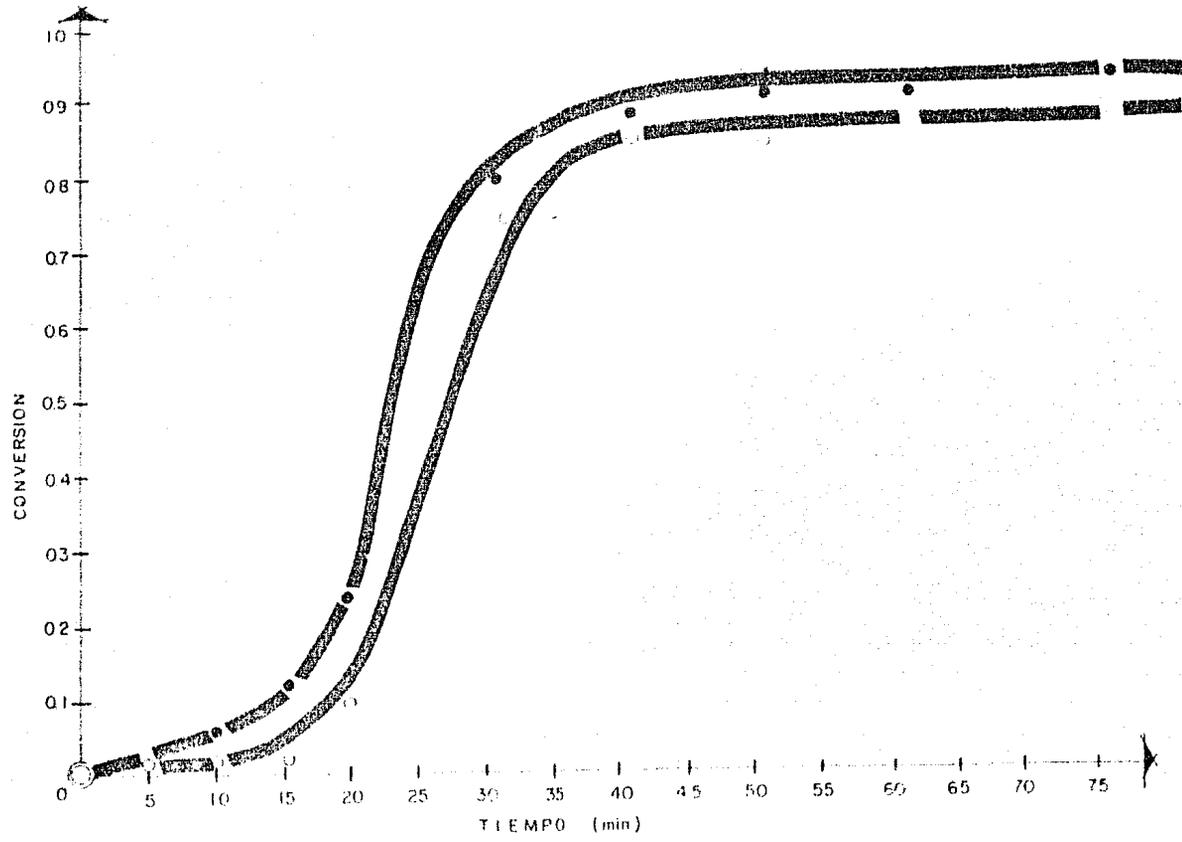
CLAVE	CORRIDA	k_2 S ₂ O ₈	EFECTO DEL INICIADOR		T=60°C	6.4
○	15	0.4 g	POLIMERO PS			
●	20	0.8 g				



CLAVE	CORRIDA	Na_2CO_3	EFECTO DEL ELECTROLITO POLIMERO PMMA	T = 60° C	6.5
●	21	0 g			
○	26	4 g			No GRAFICA



CLAVE	CORRIDA	No ₂ , CO ₃	EFECTO DEL ELECTROLITO POLIMERO PS		T = 60° C	6.6
●	25	0 g				No GRAFICA
○	30	4 g				



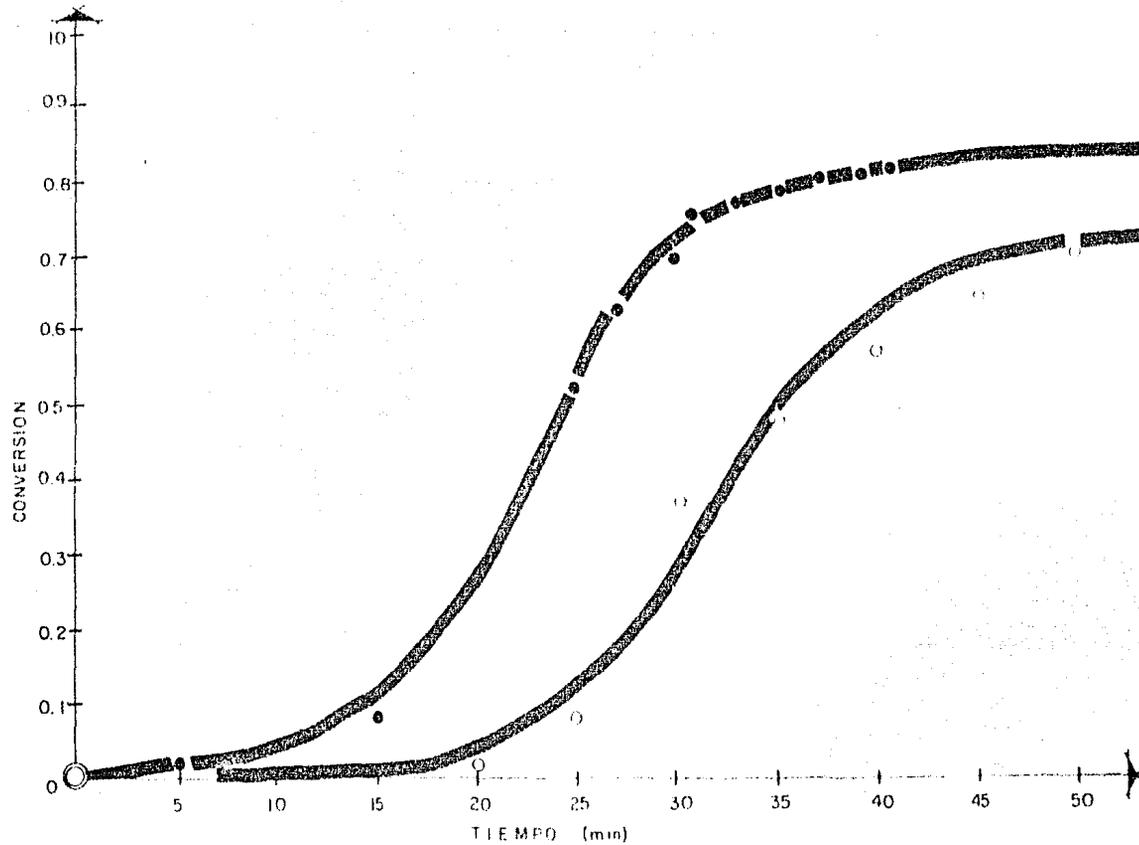
CLAVE	CORRIDA	L S S
●	32	8.0g
○	33	4.0g

EFFECTO DEL EMULSIFICANTE
 COPOLIMEROS S - MMA 50-50

T = 60° C

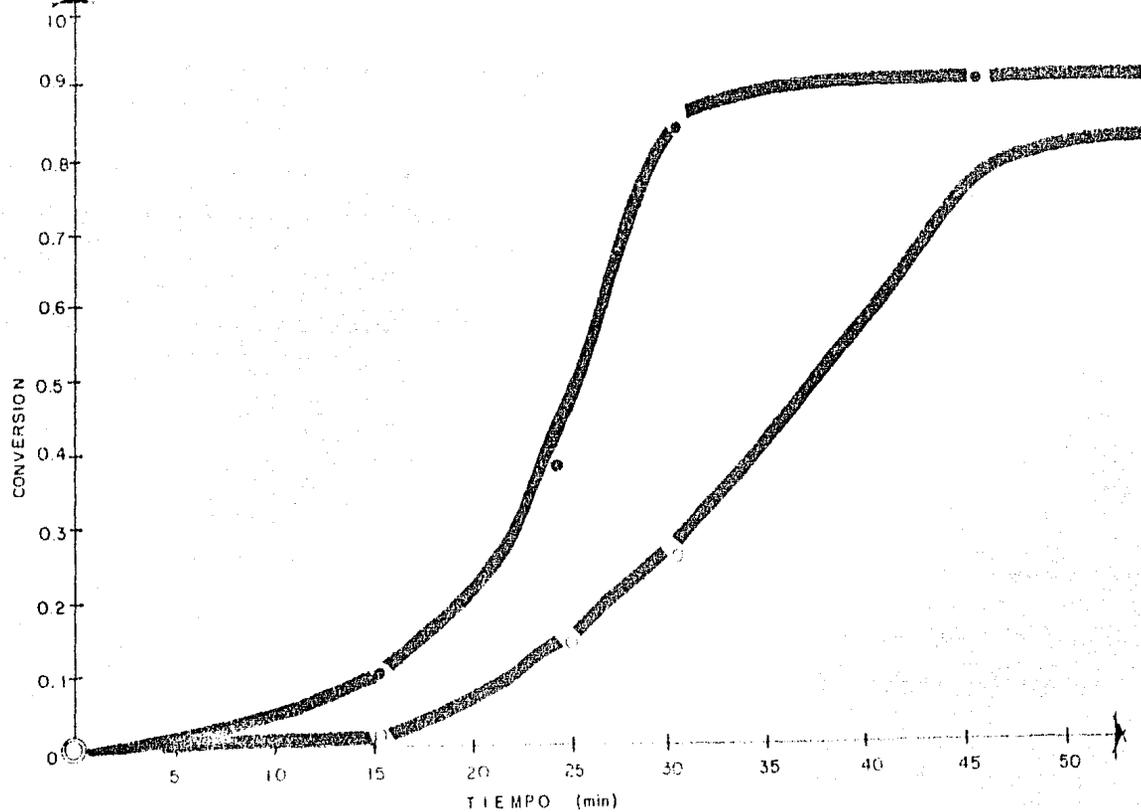
6.7

No. GRAFICA



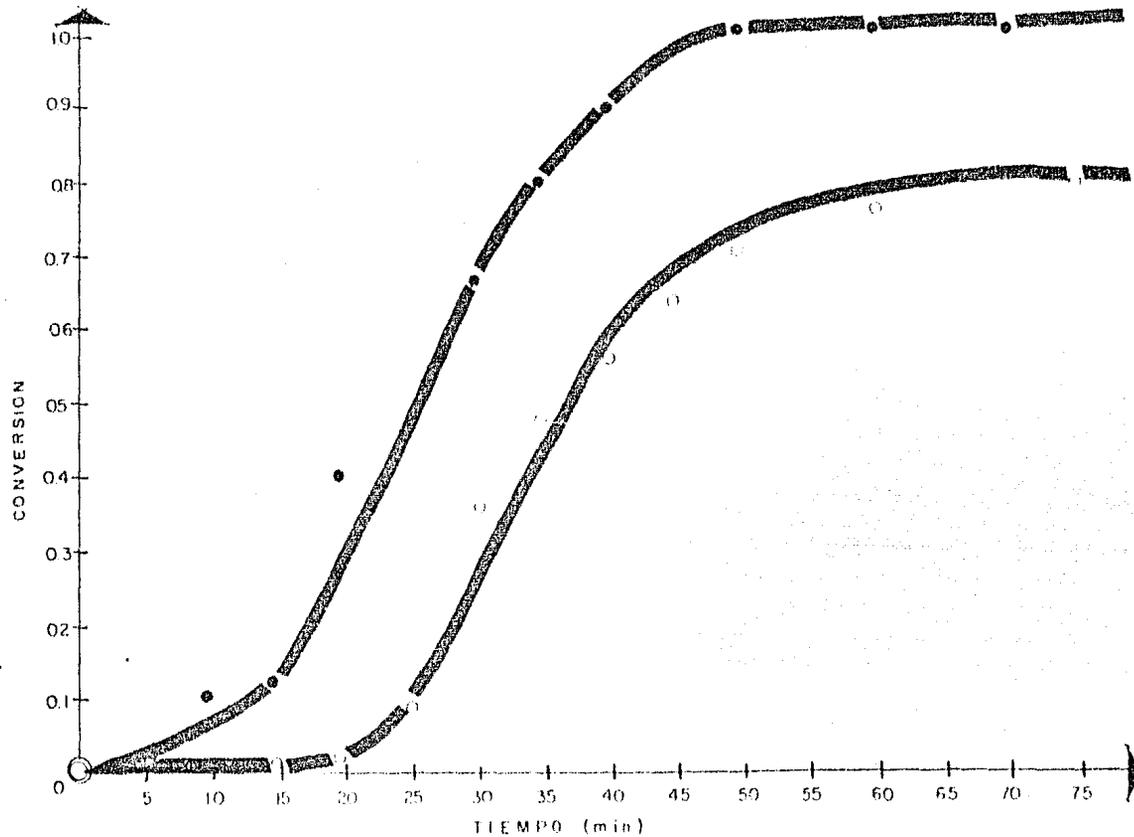
CLAVE	CORRIDA	L S S	EFECTO DEL EMULSIFICANTE COPOLIMERO S-MMA 50-50	T = 60° C	6.8
○	40	6 g			
●	42	8 g			

No. GRAFICA



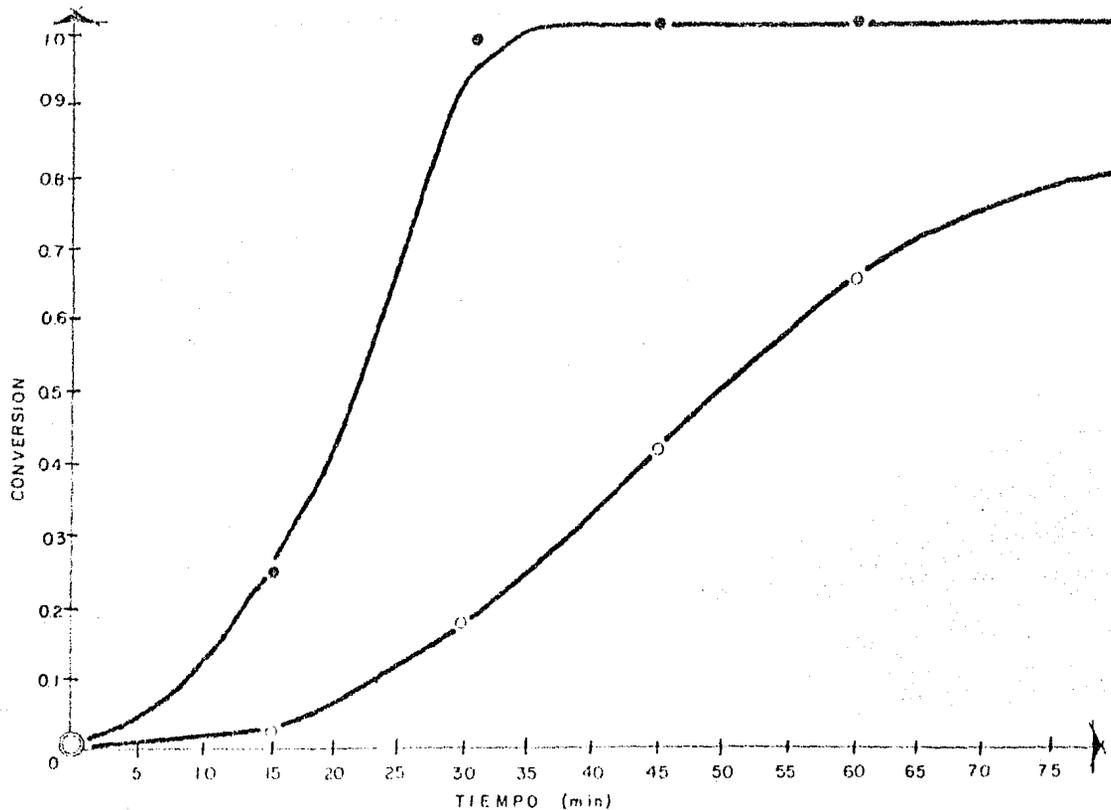
CLAVE	CORRIDA	K_2 S_2 O_R	EFECTO DEL INICIADOR COPOLIMEROS S-MMA 50-50	T = 60° C	6.9
○	13	0.4 g			
●	18	0.8 g			

No GRAFICA

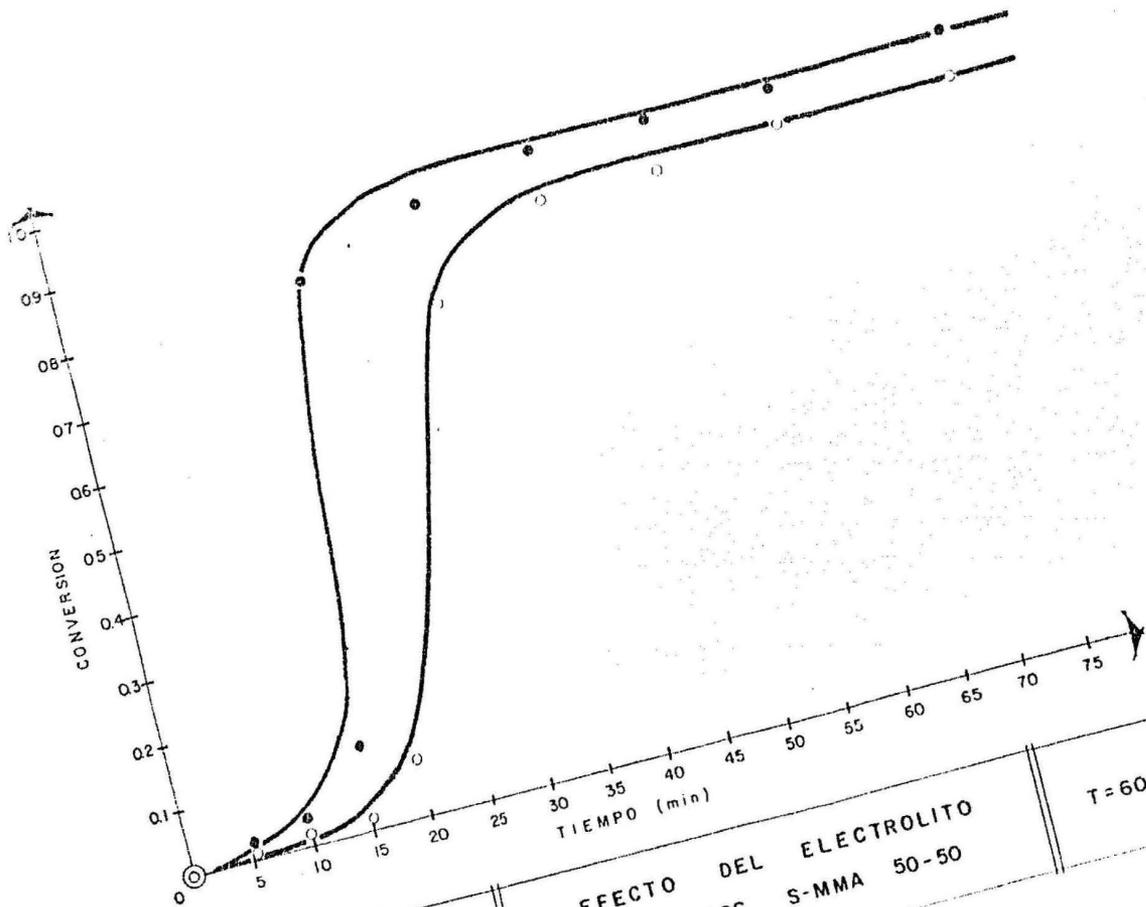


CLAVE	CORRIDA	K_2 S_2 O_B	EFECTO DEL INICIADOR COPOLIMEROS S-MMA 50-50	T = 60° C	6.10
○	40	0.05 g			
●	44	0.15 g			

No. GRAFICA



CLAVE	CORRIDA	NO ₂	CO ₃	EFECTO DEL ELECTROLITO COPOLIMEROS S - MMA 50-50	T = 60° C	6.11
●	23	0 g				
○	28	4 g				



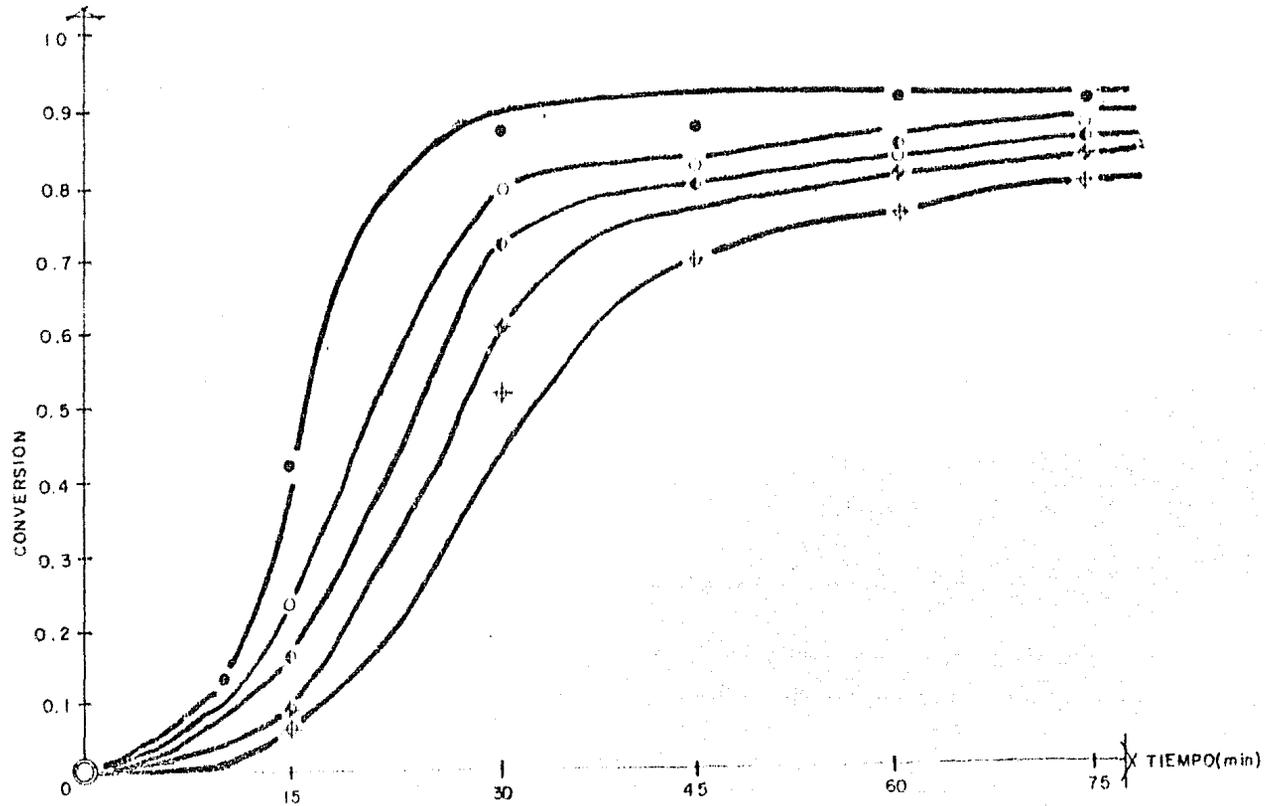
CLAVE	CORRIDA	Na ₂ CO ₃
○	33	4g
●	34	0g

EFEECTO DEL ELECTROLITO
COPOLIMEROS S-MMA 50-50

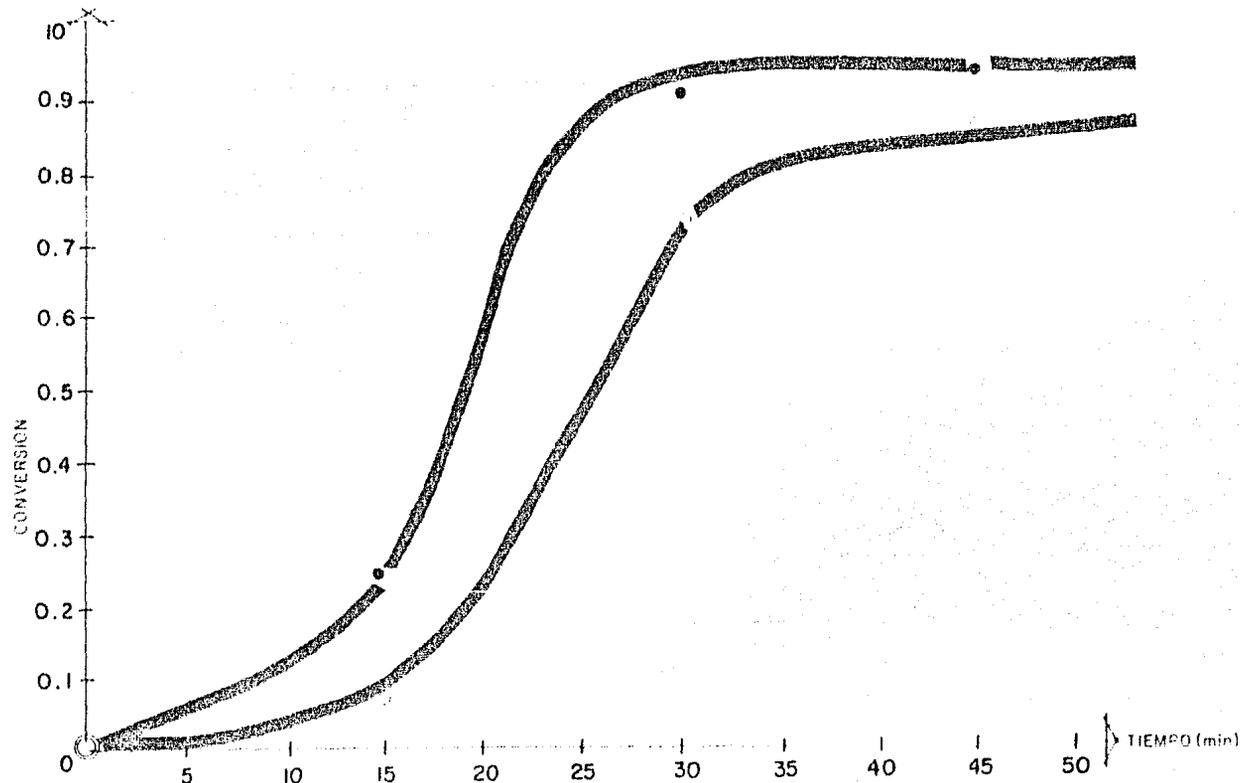
T = 60°

6.12

No. GRAFICA



CLAVE	CORRIDA	S/MMA	COMPORTAMIENTO CINETICO POLIMEROS S-MMA	T=60°C	6.13
●	6	0/100			
○	7	25/75			
●	8	50/50			
●	9	75/25			
⊕	10	100/0			
					No. GRAFICA



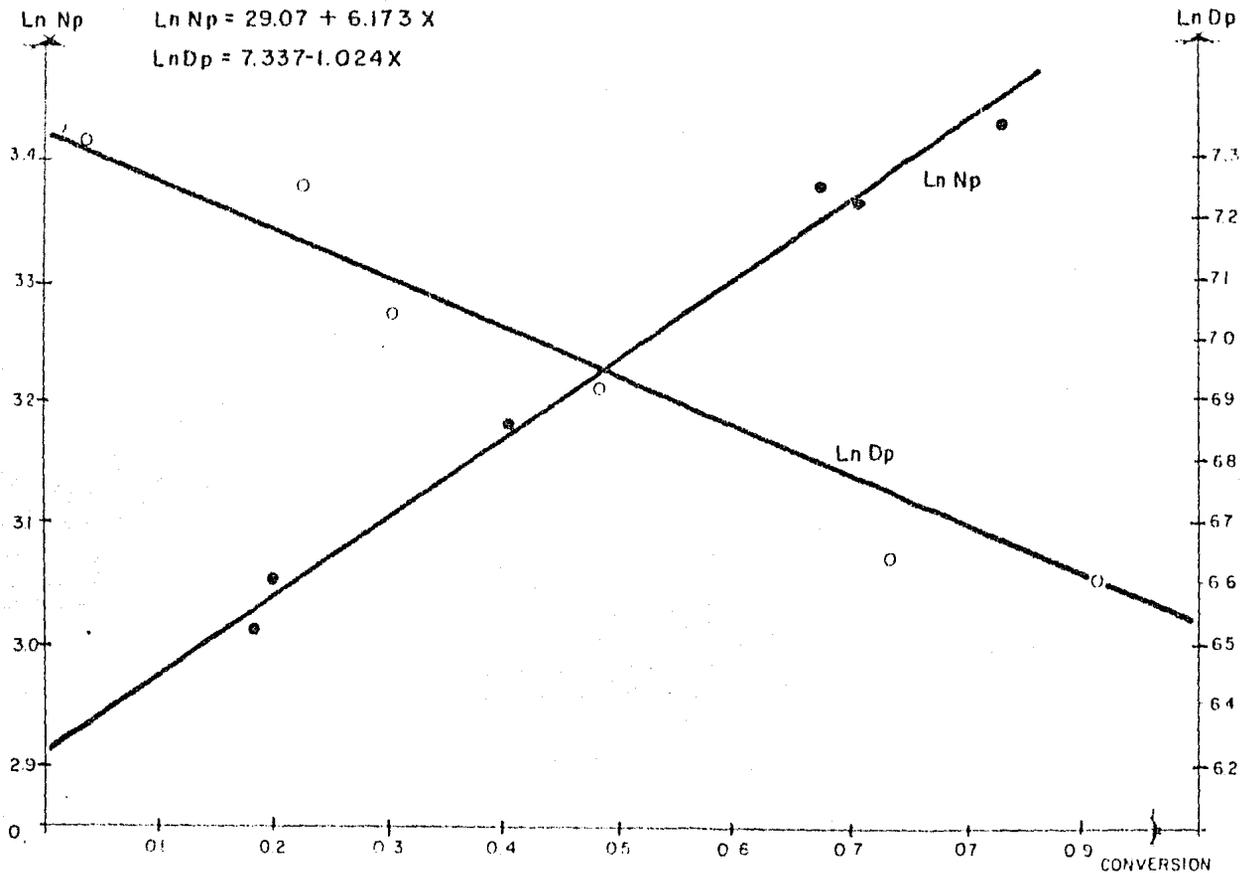
CLAVE	CORRIDA	No: C.03
●	24	0 g
○	29	4 g

EFFECTO DEL ELECTROLITO
 COPOLIMERO S-MMA
 25-75

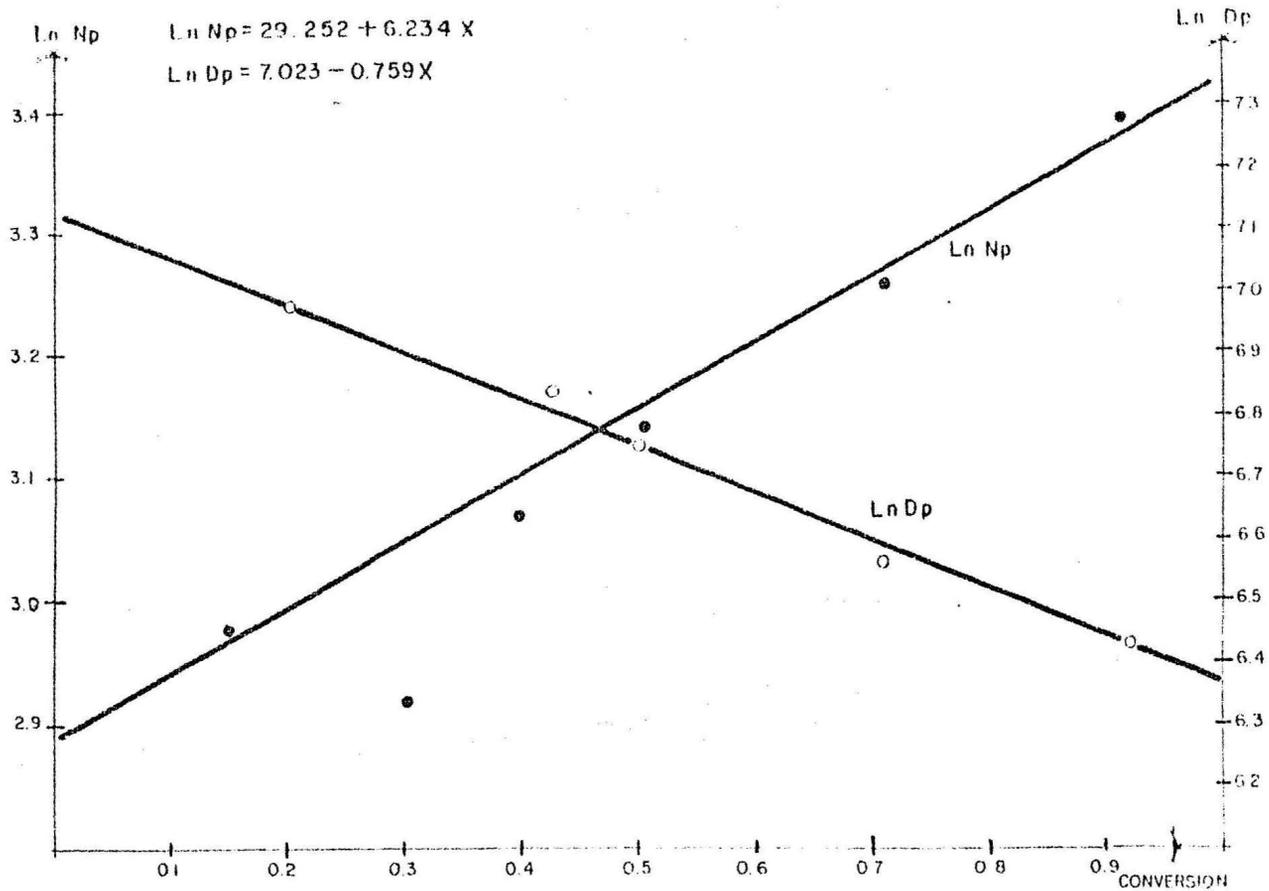
T=60°C

6.13 A

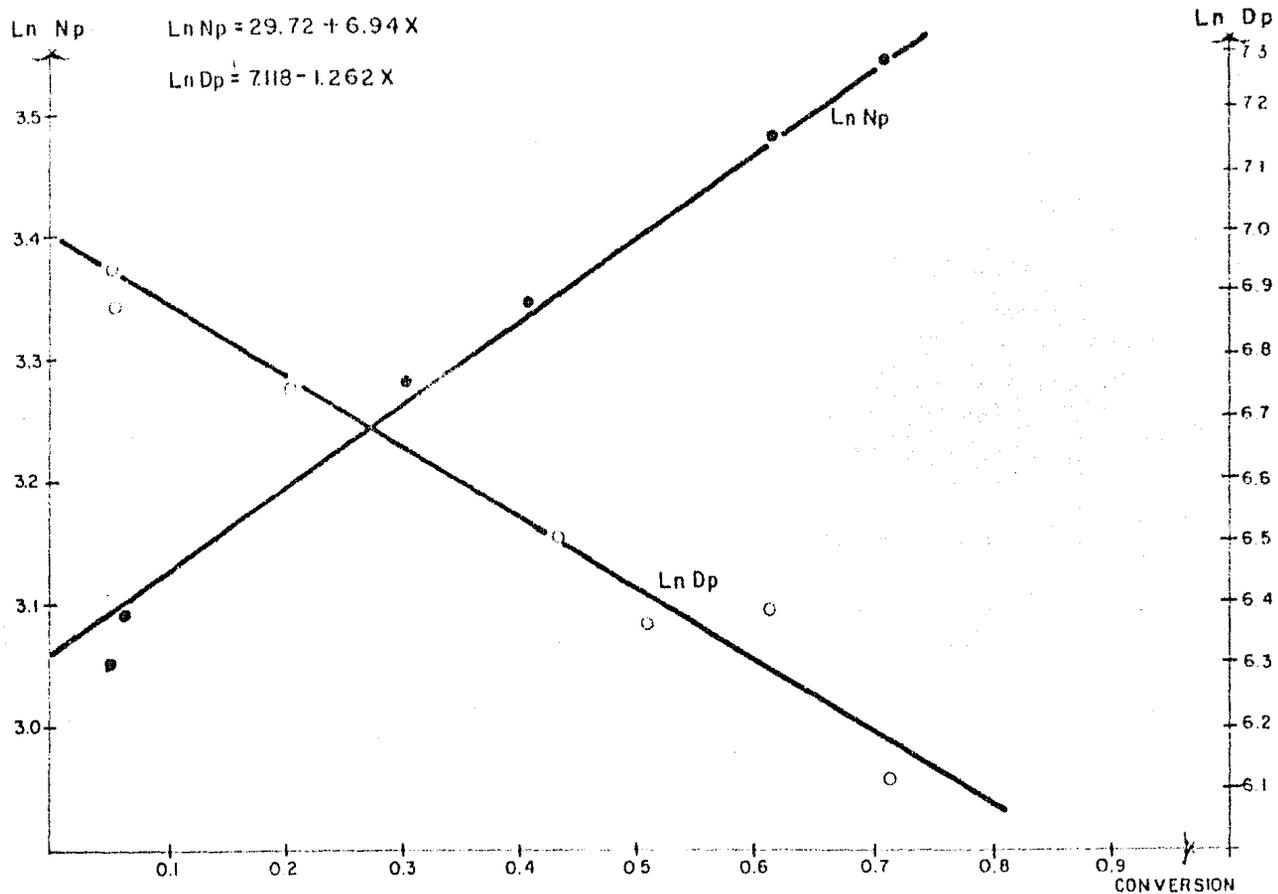
No GRAFICA



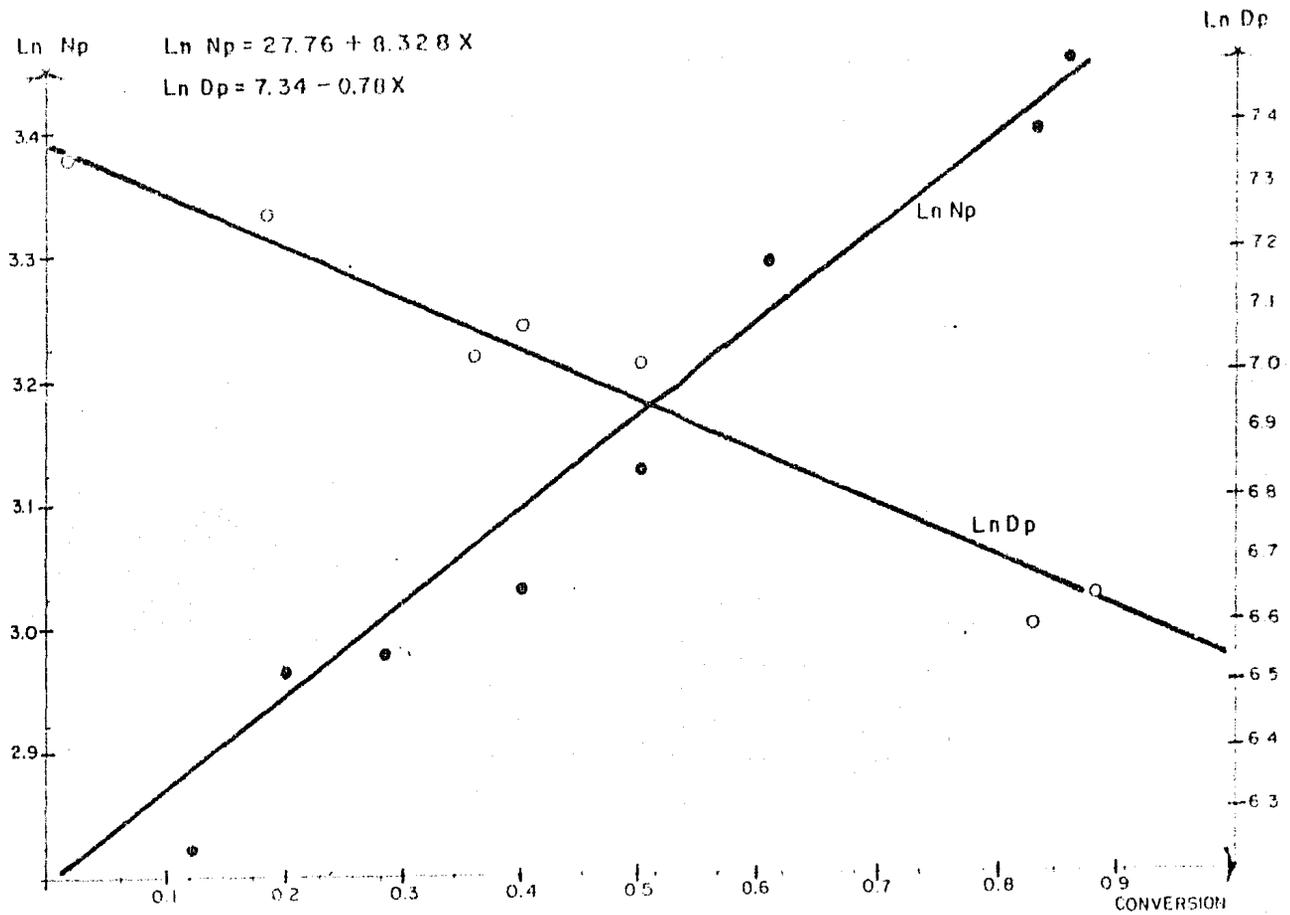
CORRIDA	UNIDADES	VARIACION DEL Ln NUMERO DE PARTICULAS Y Ln DIAMETRO DE PARTICULAS RESPECTO A LA CONVERSION	T = 60° C	6.14
36	$N_p = N_p/\text{cm}^3$ $D_p = \mu\text{A}$			No GRAFICA



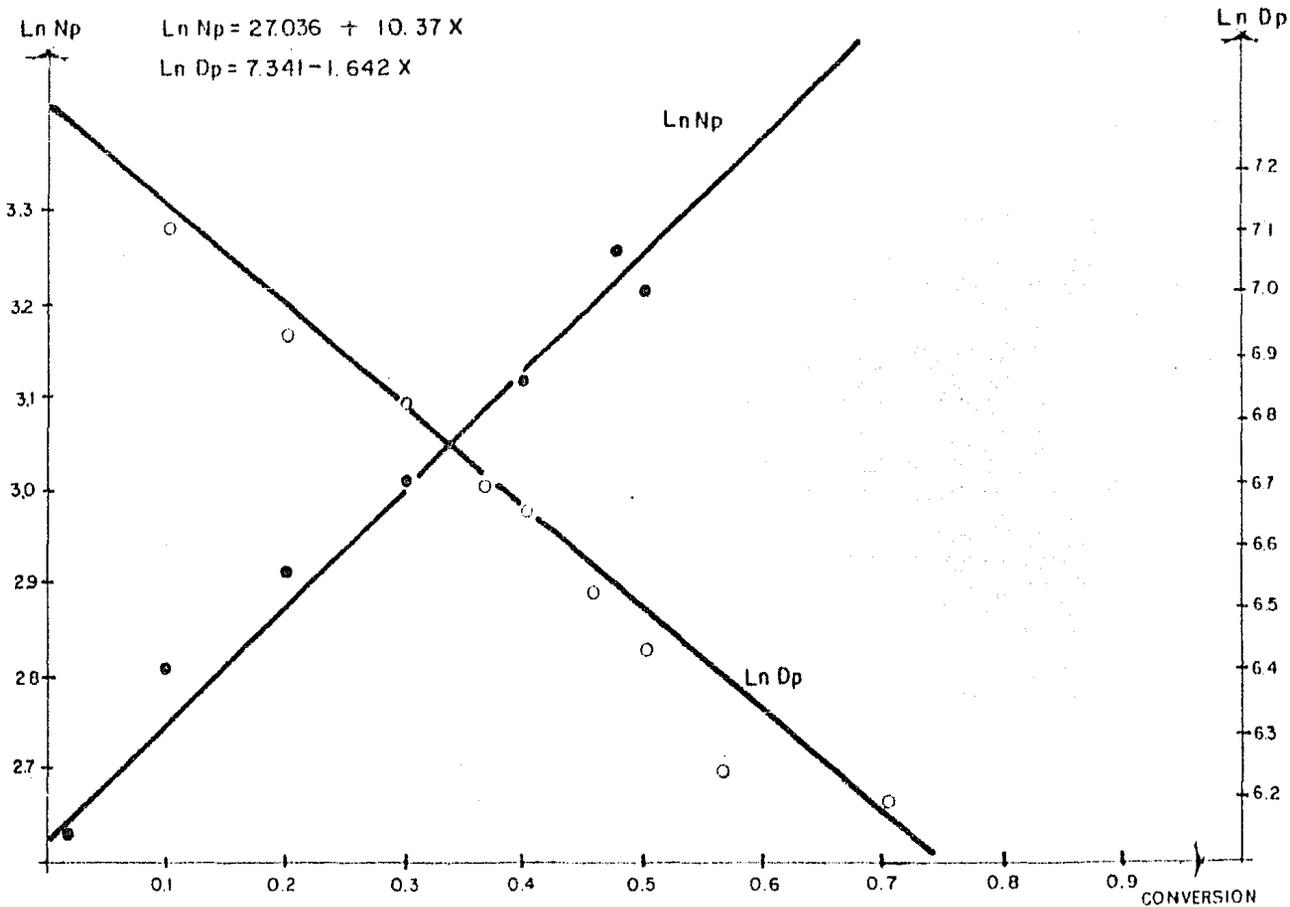
CORRIDA	UNIDADES	VARIACION DEL Ln NUMERO DE PARTICULAS Y Ln DIAMETRO DE PARTICULAS RESPECTO A LA CONVERSION	T=60° C	6.15
37	$N_p = N_0' \text{ cm}^{-3}$ $D_p = \text{°A}$			



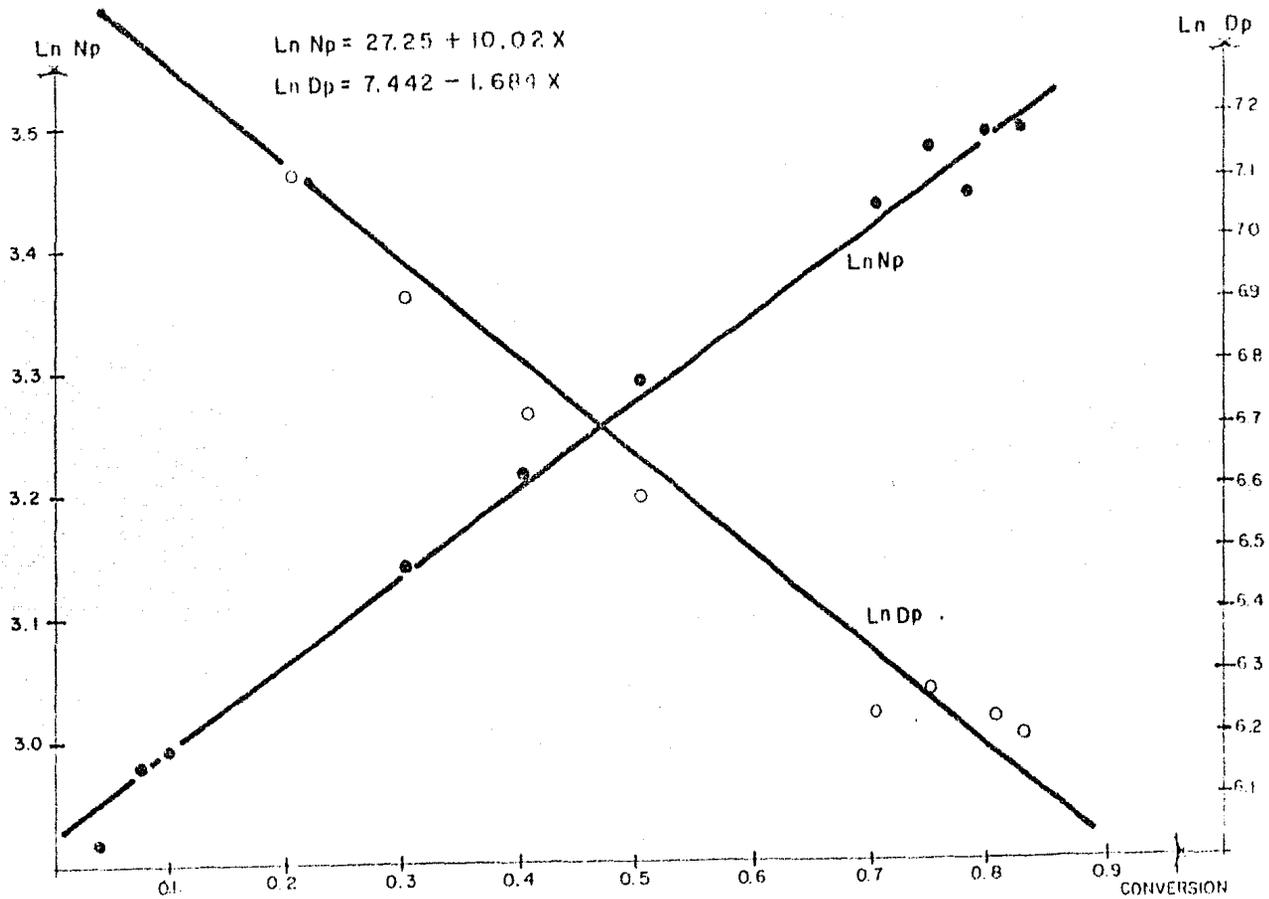
CORRIDA	UNIDADES	VARIACION DEL Ln NUMERO DE PARTICULAS Y Ln DIAMETRO DE PARTICULAS RESPECTO A LA CONVERSION	T= 60°C	6.16
38	Np: Np/cm ³ Dp: %			



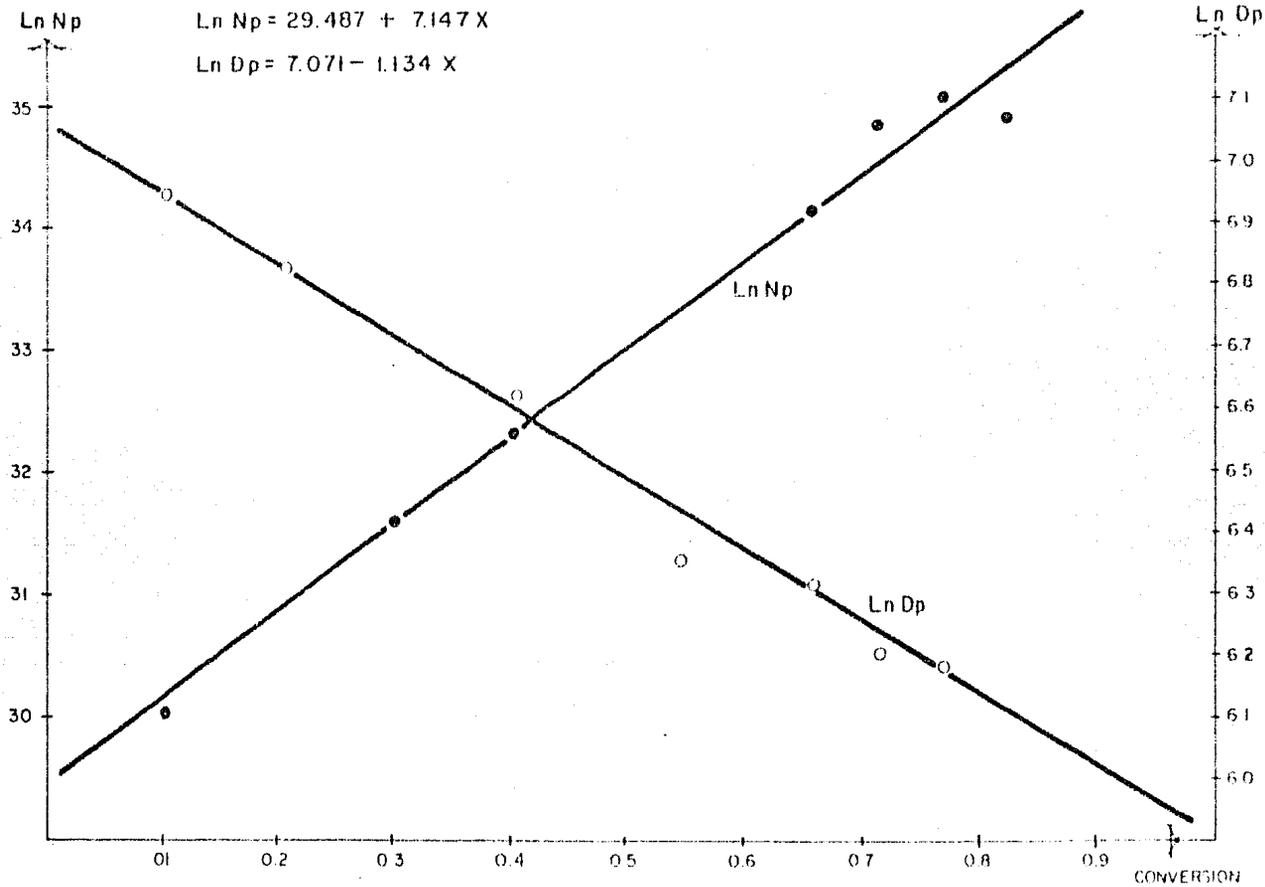
CORRIDA	UNIDADES	VARIACION DEL Ln NUMERO DE PARTICULAS Y Ln DIAMETRO DE PARTICULAS RESPECTO A LA CONVERSION	T = 60°C	6.17
39	Np = Np/cm ³			
	Dp = μA			



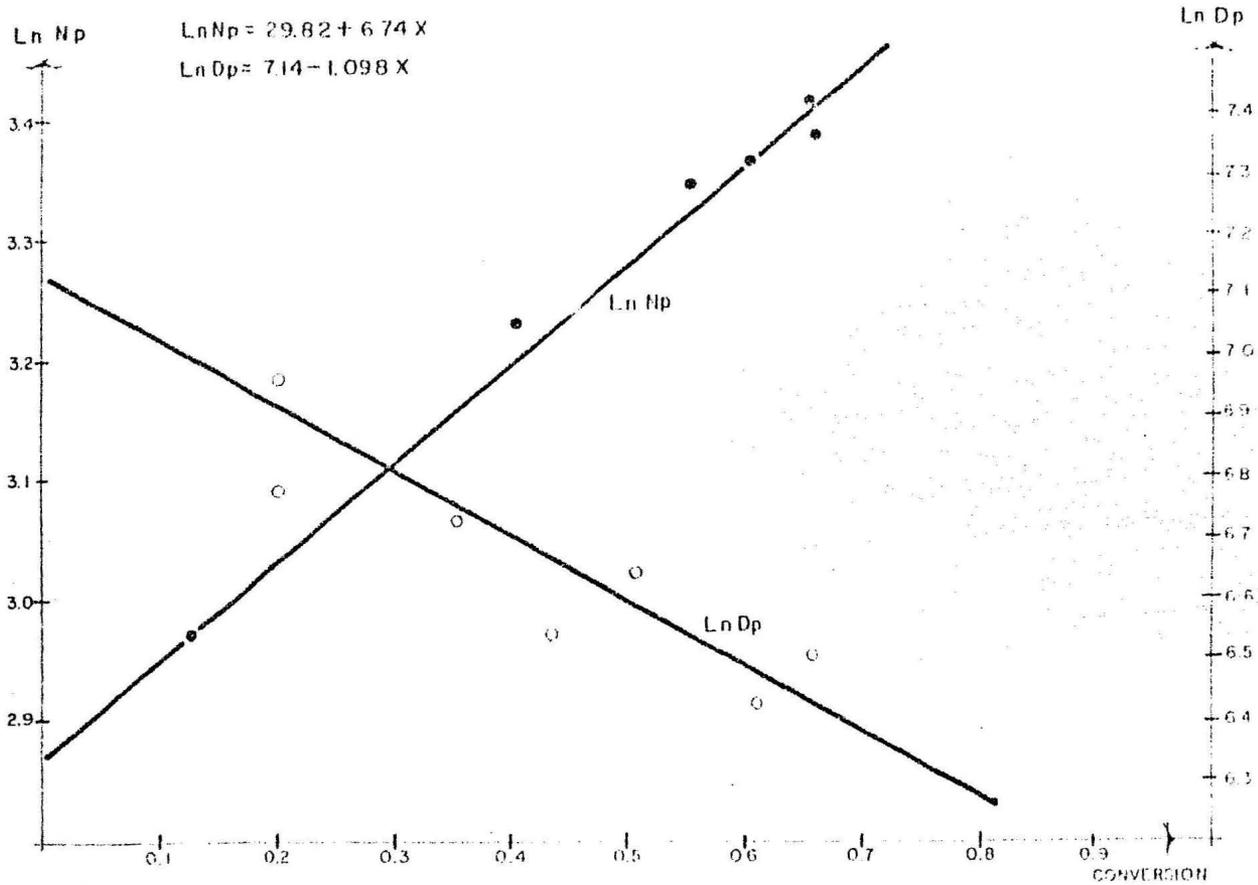
CÓRRIDA	UNIDADES	VARIACION DEL Ln NUMERO DE PARTICULAS Y Ln DIAMETRO DE PARTICULAS RESPECTO A LA CONVERSION	T = 60° C	6.18
40	$N_p = N_p/cm^3$ $D_p = \mu A$			No GRAFICA



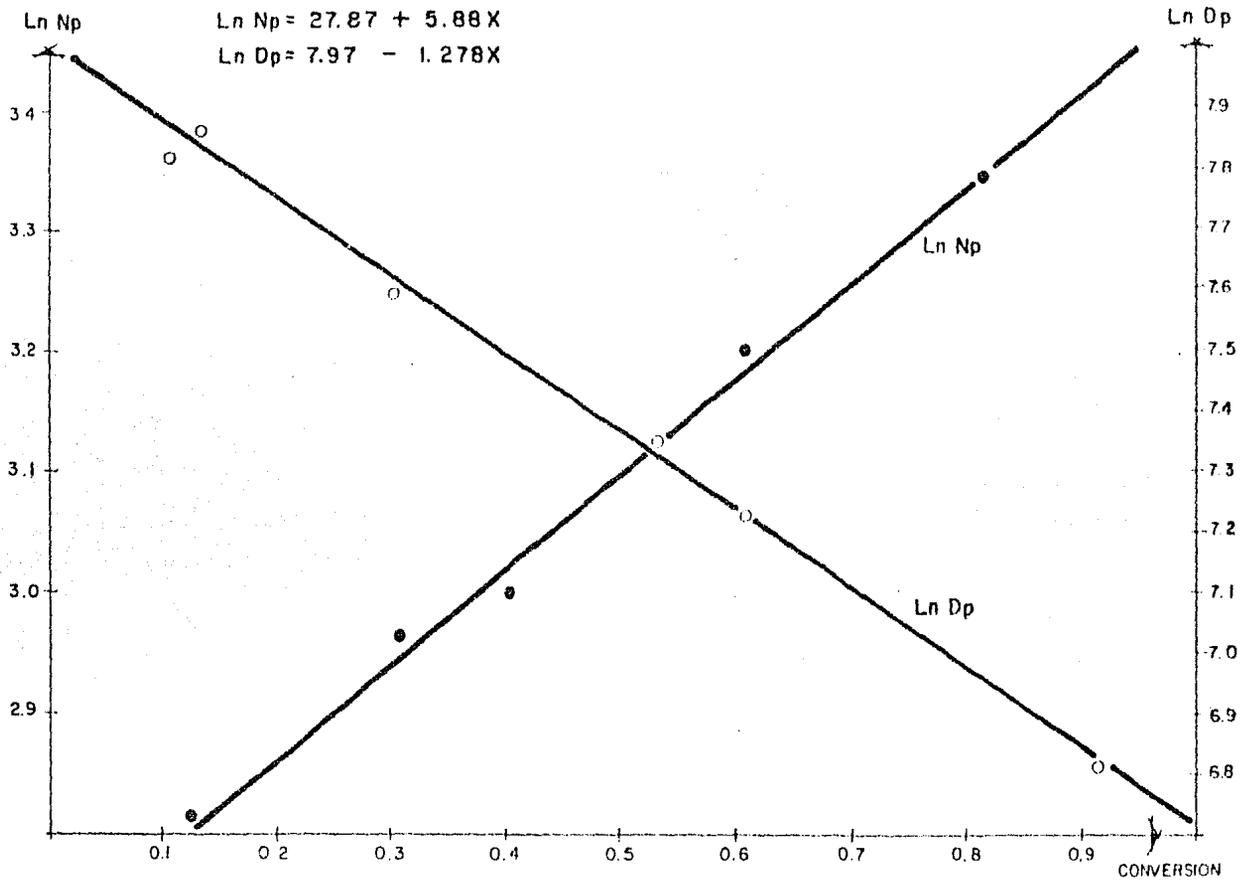
CORRIDA	UNIDADES	VARIACION DEL Ln NUMERO DE PARTICULAS Y Ln DIAMETRO DE PARTICULAS RESPECTO A LA CONVERSION	T=60° C	6.19
41	$N_p = N_p / \text{cm}^3$ $D_p = \text{°A}$			



CORRIDA	UNIDADES	VARIACION DEL Ln NUMERO DE PARTICULAS Y Ln DIAMETRO DE PARTICULAS RESPECTO A LA CONVERSION	T= 60°C	6.20
42	$N_p = N_p / \text{cm}^3$ $D_p = \mu\text{A}$			



CORRIDA	UNIDADES	VARIACION DEL Ln NUMERO DE PARTICULAS Y Ln DIAMETRO DE PARTICULAS RESPECTO A LA CONVERSION	T = 60°C	6.21
43	$N_p = N_p/\text{cm}^3$ $D_p = \mu\text{A}$			



CORRIDA	UNIDADES	VARIACION DEL Ln NUMERO DE PARTICULAS Y Ln DIAMETRO DE PARTICULAS RESPECTO A LA CONVERSION	T=60° C	6.22
44	Np: Np/cm ³ Dp: μA			No GRAFICA

VII. CONCLUSIONES

Al investigar la copolimerización de S-MMA en emulsión y estudiar la cinética para la relación en la alimentación de 50/50 S-MMA, encontramos la ecuación:

$$r_p = 5.64 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot [I]^{0.62} [E]^{-0.14} [LSS]^{0.32}$$

De la anterior ecuación se concluyen varios conceptos:

- El iniciador tiene el mayor efecto sobre la reacción de copolimerización en emulsión de S-MMA.
- El electrolito presenta un efecto negativo en la copolimerización.
- El emulsificante tiene un efecto menor (aproximadamente, la mitad) que el esperado de acuerdo a la teoría de Smith-Ewart.

Discutiendo los resultados de los exponentes obtenidos en la ecuación, se observa:

- El sistema no se comporta totalmente de acuerdo a la teoría de Smith-Ewart.
- El sistema presenta características de la teoría de Nucleación Homogénea.

De aquí concluimos que el sistema presenta un comportamiento intermedio entre la teoría de Smith-Ewart y la teoría de Nucleación Homogénea.

Analizando el comportamiento cinético de las diferentes relaciones en alimentación de S-MMA, observamos que el polimetilmetacrilato presenta una rapidez de reacción mayor que el poliestireno, quedando intermedias las relaciones 75/25, 50/50, - 25/75, en orden decreciente de velocidad.

Acerca del estudio realizado en el número de partículas y diámetro de partículas, se investigó únicamente el comportamiento de éstas, para las corridas del diseño experimental factorial (S-MMA50/50), se encontró lo siguiente:

- El diámetro de partículas disminuye exponencialmente con la conversión, a medida que ésta aumenta.
- El número de partículas aumenta exponencialmente respecto a la conversión, a medida que transcurre la reacción.

De estas observaciones encontramos las ecuaciones que describen este fenómeno, para cada una de las corridas efectuadas del diseño experimental factorial. Las ecuaciones se reportan en las gráficas 6.14 a 6.22 y en la tabla. Todas son del tipo:

Para diámetro promedio de partícula:

$$\ln D_p = A - Bx$$

Para el número promedio de partículas:

$$\ln N_p = A + Bx$$

Donde:

A y B son constantes características del sistema.

x corresponde a la conversión al tiempo "t".

Respecto a las ecuaciones del número final promedio de partículas y diámetro final promedio de partículas en función de las concentraciones de Iniciador, Electrolito y Emulsificante, encontramos:

Para el número final promedio de partículas:

$$\bar{N}_p = 5.08 \times 10^{17} \text{ mol}^{-1.47} \cdot \text{l.}^{1.47} \text{ ml.}^{-1} [\text{I}]^{0.22} [\text{E}]^{-0.16} [\text{LSS}]^{1.4}$$

De ésta ecuación se concluye:

- El electrolito disminuye el número final promedio de partículas.
- El emulsificante causa un aumento del número promedio de las partículas, siendo éste el efecto mayor sobre lo investigado.
- El iniciador aumenta el número final de promedio de partículas, siendo un efecto intermedio a las otras dos variables.

Para el diámetro final promedio de partículas:

$$D_p = 407.5 \text{ } ^\circ\text{A mol}^{0.268} \text{ l}^{-0.268} [\text{I}]^{0.12} [\text{E}]^{0.012} [\text{LSS}]^{-0.4}$$

Analizando la ecuación anterior, observamos que el diámetro final promedio de partículas presenta un comportamiento opuesto al encontrado en el número final promedio de partículas, para el efecto del electrolito y emulsificante, lo cual es totalmente lógico y a que precisamente el número de partículas es una función inversa del diámetro promedio de partículas.

Sin embargo, con respecto al iniciador no se observa éste fenómeno, la explicación de éste hecho se puede deber a que el iniciador no está relacionado directamente con la formación de micelas.

Por último podemos afirmar, que los objetivos propuestos al principio de ésta investigación, se lograron cubrir satisfactoriamente, ya que pudimos encontrar:

- Los efectos del Iniciador, Electrolito y Emulsificante en la cinética de la reacción.
- La variación del Número y Diámetro promedio de Partículas con respecto a la conversión.
- El comportamiento y ecuación que describe el fenómeno del Número y Diámetro final promedio de partículas obtenido en los copolímeros de S-MMA, respecto a cada uno de los efectos estudiados y sobre la cinética de la reacción.

Una de las aportaciones más importantes de éste trabajo fué el haber encontrado que el electrolito realmente presenta un efecto sobre la copolimerización en emulsión de S-MMA. Siendo una de las cosas que en trabajos anteriores no había sido investigado profundamente.

Otra aportación también no menos importante, es el concluir que el sistema de copolimerización en emulsión S-MMA presenta un comportamiento simultáneo entre lo propuesto por la teoría de -

Smith-Ewart y la Teoría de Nucleación Homogénea.

De lo anterior concluimos que éste estudio puede ser de gran utilidad al desarrollo de la copolimerización en emulsión de S-MMA (relación en la alimentación de 50/50), ya que la ecuación cinética encontrada y la influencia de cada una de las variables de polimerización en emulsión más relevantes, sirven directamente al Ingeniero Químico para el Diseño de equipo de operación del proceso requerido. Desde luego que la información aportada por la investigación no es suficiente, para las necesidades requeridas por éste profesionista ya que tendrá que estudiar diferentes propiedades de aplicación de éste copolímero, pero de cualquier forma, ésta investigación es uno de los fundamentos más importantes para el desarrollo de nuevas tecnologías, que sustituyan las importaciones que tanto afectan a nuestro país.

VIII. BIBLIOGRAFIA

1. Los Polímeros, Síntesis y Caracterización
Dr. Miguel Uribe Velazco
Editorial Limusa. México 1980.
2. Estudio de la Síntesis del Copolímero Estireno-
Anhidrido Maleico.
Wilfrido Angeles Hernández
Tesis UNAM 1983
3. Aplicación de los Agentes Tensoactivos en la Po-
limerización de Resinas Acrílicas en Emulsión.
Ma. Magdalena Arias Alvarez
Alejandro Torres Cruz
Tesis U.I.A. 1983
4. Note on the Kinetics of Methyl Methacrylate Emulsion
Polymerization Nils Fras, A. E. Hamielec
Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry.
Editions Vol. 12 pag. 254-257 (1974)
5. Emulsión Copolymerization of Styrene and Metyl Metha-
crylate.
J.M. Goldwasser and Alfred Rudin
Journal of Polymer Science:
Polymer Chemistry Edition, Vol.20,1993 (1982)
6. The Emulsion Polimerization of methyl methacrylate,
W.S. Zimmt
Journal of aplied polymer science
Vol. 1, ISSUE No. 3, pag. 323-328

7. Vinyl and Related Polymer
Galvin E. Schildknecht
John Wiley and sons Inc. New York
London 1952
8. Methyl-Methacrylate Styrene
H.J. Haw
Appl. Polymer Symposia. Vol. 8, pag. 227 1969.
9. Text Book of Polymer Science
Billmeyer
Interscience Div. John Wiley and Sons,
New York, pag. 331, 1962.
10. "Kinetics and Mechanics of Polymerization Reactions"
P.E.M. Allen and C.R. Patrick
Halsted Press, N.Y. pag. 94, 1974.
11. "Physical Properties of Polymers"
F. Bueche
Interscience, N.Y. pag. 61-124, 1962.
12. "Kinetics of Vinyl Acetate Emulsion Polymerization"
Friis, N, and Hamielec A.E.
Journal Appl. Poly. Sci.
Vol. 19 pag. 97, 1975
13. "Emulsion Polymerization"
Friss, N; Hamielec, A.E.
American Chemical Society, Washington D.C.
Vol. 24, pag. 82, 1976
14. Probabilidad y estadística para Ingenieros
Walpole
Fondo Educativo Interamericano, pag. 125, 1970.

15. Polymerization Reactors and Processes
Marten, F.L; Hamielec, A.E.
American Chemical Society,
Washington, D.C. pag. 43, 1978.
16. Probabilidad
Seymour Lipschutz, Ph. D.
Mc Graw-Hill 1982
17. Emulsion Polymerization-Theory and Practice
Blackley J.
Ed. applied Science Publishers, London (1976)
18. Principles of Polimerization
G. Odian
Mc Graw Hill 1970
19. Polymer Handbook
J. Brandup E.N. Immergut
Interscience Publishers, John Wiley Sons,
Inc. 1966
20. Encyclopedia of Polymer Science and Technology
Volumen 13 Interscience Publishers
New York, 1970
21. Emulsión polymers and Emulsion Polimerization
Basset, David R.
Washington, ACS, 1981
22. Kinetics of Emulsion Copolymerization
II Effect of Free Radical Desorption on the Rate of
Emulsion Copolymerization of Styrene and Methyl
Methacrylate
M. Nomura, K. Yamamoto, I. Horie and K. Fujita
Journal of Applied Polymer Science
Vol. 27, 2483-2501 (1982)
John Wiley and Sons, Inc

23. Encyclopedia of Emulsion Technology
P. Becher
Marcel Dekker, Inc., New York, 1979
24. Enciclopedia de Tecnología Química
Kirk Othmer
Vol. 21, pag. 774-887
Vol. 8, pag. 900-929,
Vol. 15 pag. 346-388
25. Kinetic study of free radical bulk copolymerization
of styrene-methyl methacrylate.
H.U. Khan and B.M.L. Wadhehra
Polymer, 1981, Vol. 22 April.
26. Studies on the Radical Chain Copolymerization of
Methyl Methacrylate and Styrene at their azeotropic
composition
Jen-Feng Kuo and Chuh-Yung Chen
American Chemical Society 1981
Vol. 14, pag. 339 - 342
27. Gel-Effect in Emulsion Polymerization of Vinyl
Monomers
N. Friis and A.E. Hamielec
American Chemical Society
Reprinted from ACS Symposium
Series number 24.
28. Diffusion-Controlled Kinetics in the Emulsion
Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate
D.C. Sundberg, J.V. Hsieh, and S. K. SOH
American Chemical Society 1981

29. High-Conversion Polymerization. I. Theory and Application to Methyl Methacrylate
J.M. Cardenas and K.F.O'Driscoll
Journal of Polymer Science
Vol. 34 883-896. 1975

30. Theory of Emulsion Copolymerization Kinetics
Mathuo J. Ballard, Donald H. Napper, and Robert G. Gilber.
Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition
Vol. 19, pag. 934-954 (1981)