96
205

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

NUCLEACION Y FENOMENOS INTERFACIALES EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N:

MARTHA RODRIGUEZ JIMENEZ

RAQUEL VILLARREAL SOSA

México, D. F. 1991

FALLA DE ORIGEN

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 está 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.

PAG.

INTRODUCCION GENERAL 1

OBJETIVOS 4

C A P I T U L O 1

1. GENERALIDADES DE COLOIDES Y EMULSIONES 5

1.1 GENERALIDADES DE COLOIDES 5

1.2 GENERALIDADES DE EMULSIONES 9

1.3 CARACTERISTICAS DE LA INTERFASE LIQUIDO-LIQUIDO ... 11

1.4 TENSION SUPERFICIAL E INTERFACIAL 13

1.5 ASPECTOS TERMODINAMICOS DE LAS EMULSIONES 19

1.5.1 DESCRIPCION TERMODINAMICA DE UNA INTERFASE 20

1.6 TENSOACTIVOS 24

1.6.1 CLASIFICACION DE AGENTES TENSOACTIVOS 28

a) Aniónicos 28

a.1) Jabones 28

a.2) Sulfonatos 29

a.3) Sulfatos 29

b) Catiónicos 30

c) Anfóteros 31

d) No iónicos 32

d.1) Alcoholes de cadena larga 32

PAG.

d.2) Esteres de ácidos grasos con otros alcoholes . 32

d.3) Esteres de glicol 33

d.4) Alcoholes-amidas alifáticas 33

1.7 TERMODINAMICA DE MICELACION 37

1.8 FENOMENOS DE ADSORCION 39

1.8.1 TERMODINAMICA DE ADSORCION, ECUACION DE GIBBS 39

1.8.2 INTERPRETACION DE LA ECUACION DE ADSORCION DE GIBBS. 44

1.9 FENOMENO DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA 46

1.10 SOLUBILIZACION 56

1.10.1 SOLUBILIDAD RELATIVA DEL ESTIRENO Y DE DIMETILAMINOAZOBENCENO (DMAB)..... 58

SIMBOLOS PRINCIPALES 60

C A P I T U L O 2

2. GENERALIDADES DE TRANSFERENCIA DE MASA 63

2.1 INTRODUCCION 63

2.2 COEFICIENTES DE DIFUSION 64

2.3 TEORIA DE LA DIFUSION MOLECULAR 68

2.4 DIFUSION A TRAVES DE INTERFASES 72

2.4.1 CONCEPTO DE RESISTENCIA EN LA TRANSFERENCIA DE MASA 72

PAG.

2.4.2 DIFUSION INTERFACIAL 76

A) Modelo de la pelicula estacionaria 77

B) Modelo de penetración 81

C) Modelo de renovación superficial 82

2.5. TEORIA DE DIFUSION Y REACCION QUIMICA EN LA INTERFASE 84

2.5.1 EFECTOS CAUSADOS EN LA TRANSFERENCIA DE MASA POR LA ADICION DE UN SURFACTANTE 87

2.6 VISCOSIDAD 90

2.6.1 VISCOSIDAD DE LAS EMULSIONES 91

SIMBOLOS PRINCIPALES 95

C A P I T U L O 3

		PAG.
3.	GENERALIDADES DE POLIMEROS	98
3.1	INTRODUCCION	98
3.2	DEFINICION DE POLIMERO	100
3.2.1	CLASIFICACION DE LOS POLIMEROS	102
	a) Estructura	102
	b) Estado fisico	104
	c) La quimica	104
	d) Uso final	104
3.2.2	PROPIEDADES FISICAS DE LOS POLIMEROS	105
3.3	MECANISMOS GENERALES DE LA POLIMERIZACION	109
3.3.1	POLIMERIZACION POR REACCION EN CADENA	109
3.3.2	POLIMERIZACION POR REACCION EN ETAPAS	114
3.4	PROCESOS DE POLIMERIZACION HOMOGENEOS	118
3.4.1	POLIMERIZACION EN MASA	118
3.4.2	POLIMERIZACION EN DISOLUCION	118
3.5	POLIMERIZACION EN SISTEMAS HETEROGENEOS	119
3.5.1	POLIMERIZACION EN SUSPENSION	120
3.5.2	POLIMERIZACION EN EMULSION	122

C A P I T U L O 4

PAG.

4. MACANISMOS DE POLIMERIZACION EN EMULSION DE ESTIRENO 128

4.1 INTRODUCCION 128

4.2 NUCLEACION DE PARTICULAS EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION 129

4.2.1 INTERVALOS I, II Y III EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION 131

INTERVALO I 132

INTERVALO II 137

INTERVALO III 138

4.2.2 TEORIA CUANTITATIVA PARA LA NUCLEACION DE POLIMERO DESARROLLADA POR SMITH-EWART 141

4.3 CINETICA DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION 146

CASO I 148

CASO II 152

CASO III 155

4.4 EFECTOS DEL EMULSIFICANTE EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION 157

4.4.1 POLIMERIZACION EN EMULSION CON EMULSIFICANTES IONICOS 160

4.4.2 POLIMERIZACION EN EMULSION CON EMULSIFICANTES NO IONICOS 161

PAG.

4.4.3 POLIMERIZACION EN EMULSION CON MEZCLA DE EMULSIFICANTES NO IONICOS Y ANIONICOS 162

4.4.4 EFECTO DEL EMULSIFICANTE SOBRE EL TAMAÑO DE MICELAS EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION 163

SIMBOLOS PRINCIPALES 166

C A P I T U L O 5

PAG.

5. REVISION BIBLIOGRAFICA DE EXPERIMENTOS PARA LA POLIMERIZACION EN EMULSION DEL ESTIRENO 168

5.1 INTRODUCCION 168

5.2 RESUMEN DE LOS EXPERIMENTOS CONSULTADOS 170

5.3 ANALISIS Y COMPARACION DE LOS EXPERIMENTOS SELECCIONADOS 194

5.3.1 ANALISIS DEL EXPERIMENTO 8 194

5.3.2 ANALISIS DEL EXPERIMENTO 9 208

5.3.3 ANALISIS DEL EXPERIMENTO 10 217

5.3.4 COMPARACION ENTRE LOS EXPERIMENTOS ANALIZADOS 227

5.4 CONCLUSIONES DE LOS EXPERIMENTOS 246

C A P I T U L O 6

6. DISEÑO DE UN MODELO MATEMATICO PARA EL PROCESO DE POLIMERIZACION EN EMULSION. PROPOSICION DE LAS CONDICIONES DE UN TRABAJO EXPERIMENTAL 251

6.1 INTRODUCCION 251

6.2 DESARROLLO DEL MODELO MATEMATICO 253

6.2.1 IDENTIFICACION DE FENOMENOS INTERFACIALES EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION 255

6.2.2 MODELO MATEMATICO 257
6.3 EXPERIMENTO PROPUESTO PARA LA POLIMERIZACION EN EMULSION DEL ESTIRENO 266
6.3.1 SISTEMA DE POLIMERIZACION 267
6.3.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES 269
6.3.4 EQUIPO DE LABORATORIO 273
6.4 INTERPRETACION DE DATOS 275
CONCLUSIONES 276
BIBLIOGRAFIA 278

INTRODUCCION GENERAL

La polimerización en emulsión es uno de los muchos procesos mediante los cuales se puede polimerizar una gran variedad de compuestos orgánicos, ésta polimerización, la cual sigue un mecanismo de adición, ocurre en un medio liquido, casi siempre acuoso y produce un fluido lechoso llamado "látex".

Un sistema de polimerización en emulsión debe contar con lo siguiente: Monómero, medio de dispersión, surfactante e iniciador. Cuando estos elementos esten en cantidades balanceadas y en un cierto rango de temperatura, se formará una emulsión de gotas de monómero en el medio de dispersión continuo.

El proceso de polimerización en emulsión es ampliamente empleado para la producción a escala de acrilatos, butadieno y estireno.

Los productos obtenidos tienen numerosas aplicaciones, como esmaltes, tintas, adhesivos, en la industria textil, resinas y muchas otras.

La polimerización en emulsión presenta algunas ventajas sobre los procesos de polimerización en masa, en solución y en suspensión, las cuales exponemos a continuación:

1.- El agua proporciona una excelente transmisión de calor, de tal manera que absorbe la energía liberada por la reacción de polimerización.

2.- Se pueden formar polímeros de alto peso molecular rápidamente.

3.- El peso molecular y el grado de polimerización pueden controlarse con relativa facilidad, obteniendo un producto con características específicas y reproducibles.

4.- Las condiciones de operación, principalmente la temperatura es relativamente fácil de controlar.

A pesar de que éste proceso ha sido estudiado desde antes de 1940, y más extensivamente a partir de 1970, aún no se ha logrado obtener una buena comprensión total de los complejos mecanismos que ocurren dentro de éstos sistemas.

Diversos autores han publicado trabajos Teórico - Experimentales, empezando con Harkins en 1940 y seguido por otros, en los que se ha estudiado el proceso de polimerización en emulsión, la mayoría para el estireno, y en los cuales se han propuesto modelos matemáticos que representen a dicho sistema.

La mayor parte de estos trabajos han sido enfocados principalmente a estudiar los mecanismos de nucleación de las

partículas de los polímeros y los mecanismos cinéticos de la reacción de polimerización, y cómo se ven afectados por la concentración de los componentes del sistema y por la temperatura.

Este trabajo de tesis se limita a describir los conocimientos necesarios para analizar los procesos de polimerización en emulsión con una óptica diferente a la tradicional, con el objeto de aprender más sobre detalles hasta ahora poco tratados o inclusive ignorados en el grueso de la literatura de polimerización, como es el caso de los fenómenos interfaciales, los cuales se ven influenciados por las resistencias físicas al transporte en las interfases presentes en el sistema.

OBJETIVOS

1. Mediante una revisión bibliográfica, determinar las evidencias del mecanismo de nucleación de particulas de polimero en el proceso de polimerización en emulsión del estireno.

2. Identificar los fenómenos interfaciales y determinar sus efectos sobre la nucleación de particulas de polimero.

3. Proponer un modelo matemático para el fenómero de nucleación en el cual esten involucradas las resistencias interfaciales.

4. Proponer un trabajo experimental cuyas condiciones sean tales y cuyos componentes estén presentes en cantidades balanceadas para asegurar la apreciación cuantitativa de los fenómenos interfaciale que afectan tanto a la nucleación como a la cinética de polimerización.

P A R T E I

GENERALIDADES DE EMULSIONES, FENOMENOS DE SUPERFICIE Y DE TRANSPORTE INTERFACIAL

CAPITULO I

1. GENERALIDADES DE COLOIDES Y EMULSIONES

1.1. GENERALIDADES DE COLOIDES

Los sistemas dispersos denotan a cualquier medio homogéneo (continuo) que contiene en dispersión ó suspensión sustancias de cualquier tamaño y estado físico (medio discontinuo) (18).

Los coloides son sistemas dispersos en los que la especie (o especies) dispersa tiene su dimensión característica en un rango de 1 *nm* a 1μm como máximo (31).

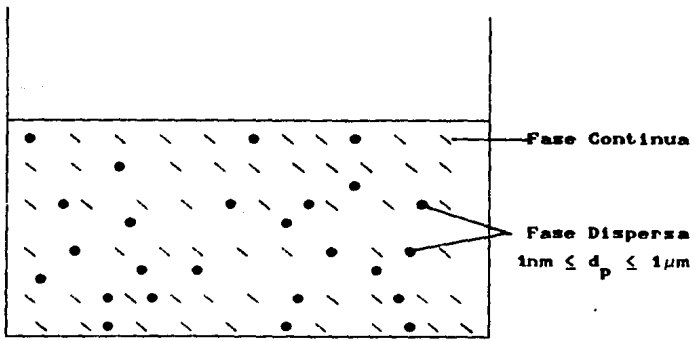


FIGURA 1.1 Sistema Coloidal

En los coloides distinguimos los siguientes componentes:

a) Particulas: Que son las unidades distintivas de los coloides, constituidas por más de una molécula. Estas particulas pueden ser cristales, gotas o burbujas y pueden estar separadas entre si o asociadas en estructuras mayores.

b). Medio continuo: Puede ser gas, liquido o sólido. Su continuidad se interrumpe por la presencia de las particulas en su superficie y en los puntos de contacto entre sus superficies, además de que ocupa la mayor parte del volumen del sistema.

Entre los factores importantes que determinan la naturaleza de los sistemas coloidales están los siguientes:

-Tamaño de particula
-Forma y flexibilidad de las particulas
-Propiedades interfaciales (como doble capa eléctrica, tensión superficial, etc.)
-Interacción particula - particula
-Interacción particula - solvente (31).

A. Estos factores son la base de diversas clasificaciones para los coloides:

a) Se pueden clasificar en orgánicos e inorgánicos.

b) De acuerdo a la forma de particula se clasifican en lineales o esféricos.

c) Conforme a la estructura de las particulas se clasifican en moleculares y micelares.

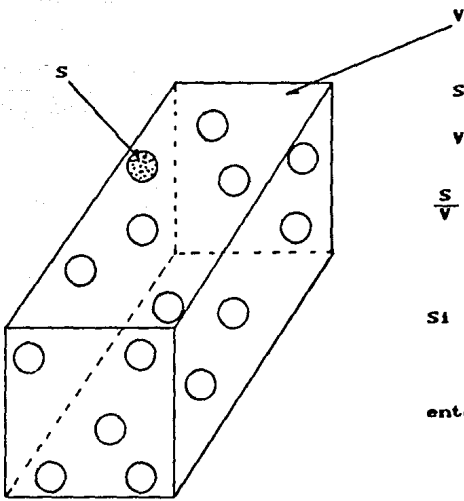
d) De acuerdo a la afinidad entre las particulas y el solvente se clasifican en liofilicos y liofóbicos (18).

B. Por útimo se presenta una tabla con los tipos de dispersiones coloidales de acuerdo al estado fisico de la fase dispersa y el medio de dispersión.

TABLA 1.1

FASE DISPERSA	MEDIO DE DISPERSION	NOMBRE
Liquido	Gas	Aerosol liquido
Sólido	Gas	Aerosol sólido
Gas	Liquido	Espuma
Liquido	Liquido	Emulsión
Sólido	Liquido	Sol. Suspensión
Gas	Sólido	Espuma sólida
Liquido	Sólido	Emulsión sólida
Sólido	Sólido	Suspensión sólida

Una característica importante de todos los sistemas coloidales es que presentan una relación alta de área interfacial a volumen total de las partículas involucradas (31).



$$S = 4\pi r^2 n$$

$$V = 4/3\ \pi\ r^3$$

$$\frac{S}{V} = \frac{4\ \pi\ r^2}{\frac{4}{3}\pi\ r^3} = \frac{3n}{r}$$

Si $n \gg 1$ y

$r \ll 1$

entonces $\frac{S}{V} \longrightarrow \infty$

FIGURA 1.2

1.2. GENERALIDADES DE EMULSIONES.

Una emulsión es un sistema disperso de un liquido en otro, ambos inmiscibles o parcialmente miscibles entre si. Su principal caracteristica es tener una gran área de contacto entre las dos fases inmiscibles.

Las gotas de liquido dispersas están comprendidas entre 0.1 μm y 10 μm de diámetro (18, 31).

En la mayoria de las emulsiones, una de las fases es acuosa y la otra un aceite (fase orgánica), si el aceite es la fase dispersa se dice que es una emulsión de aceite en agua (Ac/Ag); si el medio acuoso es la fase dispersa, la emulsión se denomina como agua en aceite (Ag/Ac) (76).

Existen varios factores que favorecen la estabilidad de las emulsiones. Estos son :

1.- Baja tensión interfacial.
2.- Pelicula interfacial mecánicamente fuerte.
3.- Repulsión entre las gotas dispersas, ocasionada por el fenómeno de la doble capa eléctrica.
4.- Volumen relativamente pequeño de la fase dispersa con

respecto a la fase continua.

5.- Tamaño pequeño de gotas dispersas.

6.- Alta viscosidad.

Estos factores se hacen más notables al incluir un tercer componente dentro de la emulsión, denominado agente emulsificante (tensoactivo).

Los agentes emulsificantes son sustancias cuya característica principal es la combinación de un radical lipofílico y un grupo polar en la misma molécula. Estos compuestos disminuyen la tensión superficial de un líquido o la tensión interfacial de dos líquidos; realzan el efecto de la doble capa eléctrica al presentar una carga semejante y casi uniforme en todas las partículas y también aumentan la viscosidad superficial (μ_s) de las partículas, ocasionando que la película interfacial sea mecánicamente más fuerte.

Por lo anterior, a éstas sustancias se les conoce como agentes tensoactivos, superficialmente activos o surfactantes (18, 23, 31) y sus efectos son tan importantes que suele ocurrir que sin emulsificante no exista la emulsión, a menos que se promueva una agitación muy vigorosa, observándose si se detiene la agitación una separación de fases en la emulsión (76,81).

1.3. CARACTERISTICAS DE LA INTERFASE LIQUIDO-LIQUIDO.

Una interfase es una frontera entre dos fases, puede ser considerada como un plano matemático o como una fase de espesor finito.

La materia en una interfase suele tener diferentes propiedades físicas y características de energía que la materia en el seno de la fase (12).

En la interfase entre la fase dispersa y el medio de dispersión, las propiedades superficiales tales como adsorción, doble capa eléctrica, tensión superficial e interfacial, juegan un papel importante en la determinación de las propiedades físicas del sistema como un todo (17).

En una emulsión es necesaria la creación de una interfase estable y de gran magnitud, lo cual se consigue agregando materiales tensoactivos cuya función específica es formar ésta interfase.

La estabilidad de una interfase depende de la naturaleza de las especies de la misma , así como de la concentración de las especies presentes en ella .

Mientras mayor sea la concentración de las especies en la interfase, mayor es la presión interfacial, hay mayor empaque en las micelas y, bajo ciertas condiciones, mayor compresibilidad y/o estabilidad de la interfase.

Usualmente las interfases suelen considerarse como monocapas formadas por cada una de las especies presentes en la misma, como sucede en el modelo de *Fowkes* para la interfase, esquematizado en la figura 1.3 (17).

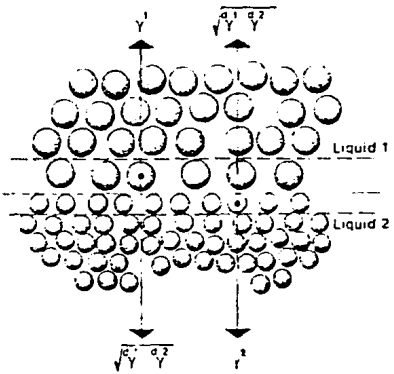


FIGURA 1.3 El modelo de *Fowkes* para la interfase liquido-liquido.

En el cual 1 es el hidrocarburo liquido y 2 es el agua. En la región interfacial del hidrocarburo, las moléculas son atraidas hacia la fase hidrocarburo por fuerzas dispersivas, que tienden a producir una tensión igual a la tensión superficial del hidrocarburo. Sin embargo, en la interfase también existe una atracción debido a las fuerzas dispersivas entre las moléculas de agua e hidrocarburo en la región interfacial.(1). Esto se verá más ampliamente en el siguiente tema.

1.4. TENSION SUPERFICIAL E INTERFACIAL.

Los fenómenos de tensión superficial e interfacial se explican fácilmente en términos de las fuerzas de Van der Waals (fuerzas débiles de largo alcanze). Las moléculas localizadas en el seno del liquido estan, en promedio, sujetas a fuerzas iguales de atracción en todas direcciones como se aprecia en la figura 1.4.

La tensión superficial, representada por γ (con unidades de dinas/cm^2) en un liquido con superficie plana, se define como una fuerza que actúa paralelamente a la superficie del liquido, o también como el trabajo requerido para incrementar el área de una superficie liquida isotérmica y reversible, por lo que se conoce como energia de *Gibbs* por unidad de superficie. La misma

consideración se aplica a la interfase entre dos líquidos inmiscibles que estan en contacto (61).

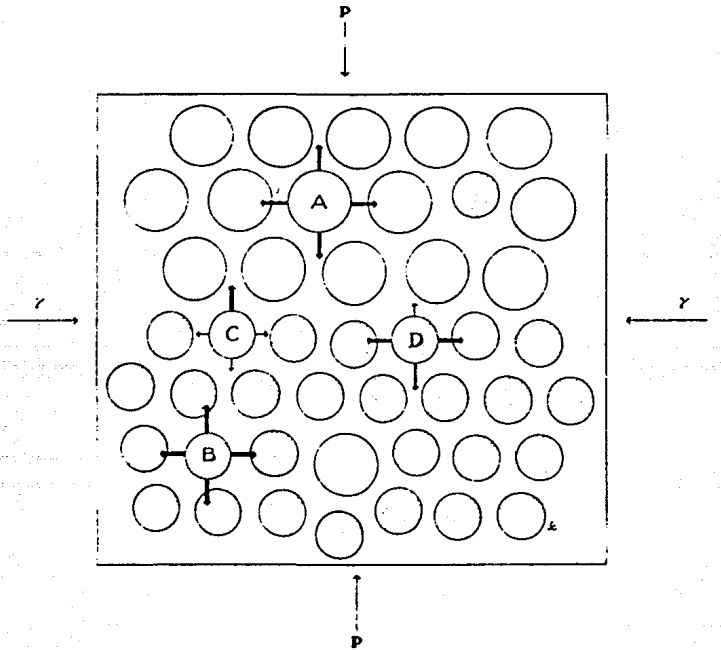


FIGURA 1.4

En la región interfacial, de acuerdo al modelo de *Fowkes* (ver figura 1.3) se tiene una tensión superficial para el hidrocarburo ${}^{d}\gamma^{1}$ yuna para el agua ${}^{d}\gamma^{2}$, en la interfase, en la región del hiodrocarburo las moléculas son atraidas por las fuerzas de dispersión que tienden a producir una tensión igual a la tensión superficial del hidrocarburo (1, 17).

Sin embargo, en esa región también hay atracción hacia las moléculas de agua, ésta puede predecirse por la media geométrica de los componentes de la tensiones superficiales del hidrocarburo y el agua:

$$\sqrt{({}^{d}\gamma^{1} \quad {}^{d}\gamma^{1})}$$

Entonces el total de la tensión interfacial del lado del hidrocarburo es:

$$\gamma^{1} - \sqrt{({}^{d}\gamma^{1} \quad {}^{d}\gamma^{1})}$$

Por lo tanto del lado del agua, ocurre una situación similar y la tensión interfacial de ese lado es:

$$\gamma^2 \quad - \sqrt{(^d\gamma^1 \quad ^d\gamma^2)}$$

La tensión interfacial medible (en ambos lados en el modelo de Fowkes), es la suma de ambas tensiones:

$$\gamma^{12} \quad = \quad \gamma^1 + \gamma^2 - 2\sqrt{(^d\gamma^1 \quad ^d\gamma^2)}$$

Y ésto se puede representar esquemáticamente como sigue:

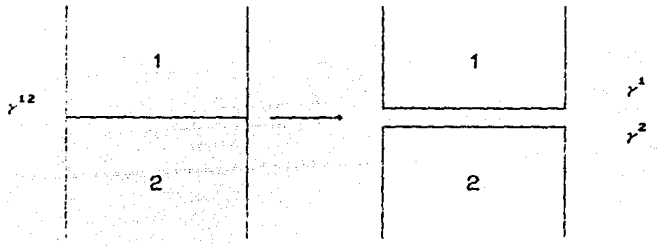


FIGURA 1.4a

y el trabajo de adhesión entre dos fases W^{12}_{A}, que es el trabajo necesario para separar una unidad de área de esas superficies se da por:

$$W^{12}_{A} = (\gamma^{1} + \gamma^{2}) - \gamma^{12}$$

Las tensiones superficiales de líquidos puros en equilibrio con sus vapores, tienen valores usualmente dentro del rango de 10 - 80 mNm^{-1}, los líquidos orgánicos están en el límite inferior y el agua en la parte superior de éste rango. La tensión interfacial entre hidrocarburos y agua tienen valores comprendidos entre las tensiones superiores de los líquidos puros. Sin embargo, si la fase orgánica contiene un grupo polar que puede interactuar con la fase acuosa, el resultado de la tensión interfacial puede ser aún más bajo que cualquiera de las dos tensiones interfaciales de los dos componentes. Algunos de éstos valores se listan en la tabla 1.2, junto con los valores de trabajo de adhesión y entropía especifica de exceso en la superficie : $-(d\gamma/dT)_{P} = +S^{s}$, cuyos valores son positivos, lo que parece indicar que las moléculas en la superficie pueden moverse más libremente y más desordenadamente que aquéllas que están en el seno del líquido (1).

TABLA 1.2.

COMPUESTO	γ		W_A^{123}		$-d\gamma/dT$
	a	b	c	d	e
Agua	72.75	-----	-----	0.16	-----
Octano	21.69	51.69	42.76	0.095	0.09
Dodecano	25.44	52.90	45.29	0.088	0.09
Hexadecano	27.46	53.77	46.44	0.085	----
Benzeno	28.88	35.0	66.6	-----	----
Tetraclorometano	26.77	45.0	54.5	-----	----
Octanol	27.53	8.5	91.8	-----	----
Butanol	24.6	1.6	95.8	0.082	----
Aminobenzeno	42.9	5.9	109.8	-----	----
Dietileter	17.0	10.7	79.1	-----	----
Etiletanoato	23.9	3	94	-----	----
Mercurio	484	426	131	-----	----

γ = mNm^{-1}

a liquido/vapor, b agua/liquido.

W_A^{123} = mJm^{-2}

c agua/liquido, d liquido/vapor.

$d\gamma/dT$ = $mNm^{-1}K^{-1}$.

(21, 22).

1.5. ASPECTOS TERMODINAMICOS DE LAS EMULSIONES.

Los sistemas liquido-liquido son dinámicos debido a la movilidad de sus moleculas, por lo que en las interfases se acomodan de tal forma que llegan al equilibrio rápidamente.

Los surfactantes se caracterizan por ser moléculas que se adsorben fácilmente en los diferentes tipos de interfases liquido-liquido.

Recientemente a los surfactantes cuya molécula contiene una cadena de hidrocarburo larga (denominada *cola hidrofóbica*) y un grupo polar iónico (denominado *cabeza polar*) se les ha llamado anfifilos (16, 68).

Cuando la concentración de surfactante en el medio acuoso excede un valor critico llamado concentración micelar critica (CMC), las moléculas de anfifilo se agregan entre si formando micelas coloidales en el seno del medio acuoso. Los anfifilos pueden ser aniónicos, catiónicos o no iónicos, como se verá más adelante.

En los sistemas liquido-liquido, generalmente uno de los dos liquidos es agua, y el otro un liquido orgánico prácticamente inmiscible en agua.

1.5.1. DESCRIPCION TERMODINAMICA DE UNA INTERFASE.

Las propiedades termodinámicas de la región interfacial son controladas en parte por las funciones termodinámicas correspondientes relacionadas a los senos de las fases adyacentes.

La interfase se considera como una fase de espesor finito, y en ella se cumplen las relaciones termodinámicas como en cualquier fase, con dos excepciones (18).

1.- Existe una tensión interfacial γ.

2.- Las propiedades (como X, T y P) varian en función del espesor de la interfase.

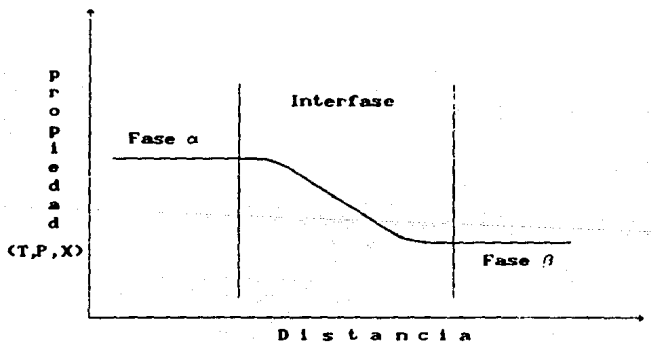


FIGURA 1.5

Relaciones para componentes puros.

Consideremos el siguiente sistema en equilibrio :

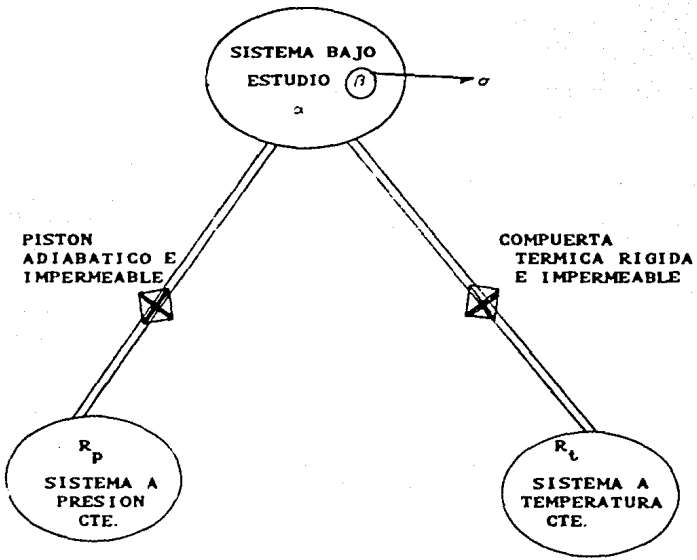


FIGURA 1.6

El sistema bajo estudio está compuesto por dos partes distintas : La fase α y un pequeño fragmento de una fase diferente β. La fase α se mantiene a temperatura y presión constante por medio del contacto con dos sistemas (a la manera de recipientes) uno isobárico (R_p) y otro isotérmico (R_t) (25).

Las ecuaciones fundamentales para cualquiera de las dos fases α ó β, separadas por una fase interfacial σ, se dan por :

$$d\underline{U}^{\alpha} = Td\underline{S}^{\alpha} - Pd\underline{V}^{\alpha} + \sum_{j=1}^{n} \mu_j^{\alpha} dn_j^{\alpha} \qquad (1)$$

$$d\underline{U}^{\beta} = Td\underline{S}^{\beta} - Pd\underline{V}^{\beta} + \sum_{j=1}^{n} \mu_j^{\beta} dn_j^{\beta} \qquad (2)$$

$$d\underline{U}^{\sigma} = Td\underline{S}^{\sigma} - Pd\underline{V}^{\sigma} + \sigma dA + \sum_{j=1}^{n} \mu_j^{\sigma} dn_j^{\sigma} \qquad (3)$$

Supongamos que la interfase entre α y β no es curva, así que podemos establecer las siguientes condiciones en el equilibrio :

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = P^{\sigma} = P$$

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\sigma} = T$$

$$\mu_j^{\alpha} = \mu_j^{\beta} = \mu_j^{\sigma} = \mu_j$$

La aplicación de las transformadas de *Legendre* (78,79) totales para las ecuaciones fundamentales (1 a 3), lleva a las ecuaciones de *Gibbs - Duhem* . Para las fases α y β, la cual permite la

evaluación de la actividad de uno de los componentes por medio de medidas aplicadas al otro en una mezcla binaria, y para la interfase relaciona a la tensión interfacial con el número de moles y con los potenciales químicos de los componentes en la interfase (80).

$$- S^{\alpha}dT + V^{\alpha} dP - d\mu = 0 \qquad (4)$$

$$- S^{\beta}dT + V^{\beta} dP - d\mu = 0 \qquad (5)$$

y para la fase interfacial :

$$-S^{\sigma}dT + V^{\sigma} dP - Ad\sigma - N^{\sigma} d\mu = 0 \qquad (6)$$

dividiendo la ecuación (6) entre A :

$$-S^{\sigma}dT + \tau dP - d\sigma - \Gamma d\mu = 0 \qquad (7)$$

dónde :

$S^{\sigma} = S^{\sigma}/A$ = Entropía por unidad de área.

$\tau = V^{\alpha}/A$ = Espesor de la superficie.

$\Gamma = N^{\sigma}/A$ = Concentración superficial, en moles por unidad de área.

Y la forma de *Euler* (78) para la ecuación (3) es :

$$\sigma = V^{\sigma} - \Gamma^{\sigma} + P\tau - \Gamma\mu \qquad (8)$$

De la ecuación (7) podemos derivar la tensión interfacial con la composición y con la temperatura.

1.6 TENSOACTIVOS

Se ha observado que aquellas sustancias que están formadas por largas cadenas hidrocarbonadas con un grupo polar en un extremo tienen una gran tendencia a alojarse en la interfase, y aún presentes en pequeñas cantidades, muestran casi siempre una elevada actividad al disminuir la tensión superficial del agua.

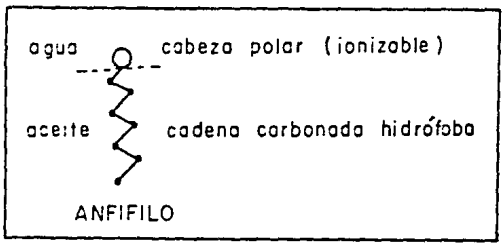
Las moléculas con una porción alifática (escasamente soluble en agua (ver fig. 1.7 a)) y un grupo polar se conocen como anfifilos. También se les da el nombre de tensoactivos , pues en una solución acuosa estas moléculas muestran una fuerte tendencia a migrar hacia la superficie del liquido, con las porciones alifáticas dirigidas hacia fuera del agua (ver fig. 1.7 b), y bajo éstas circunstancias abaten notablemente la tensión superficial (68).

Cuando se disuelve una pequeña cantidad de anfifilo en agua, éste se deposita en la superficie formando una capa que se interpone entre el aire y el líquido. La adición de nuevas cantidades de anfifilo da lugar a un incremento en su concentración superficial, hasta llegar a un valor límite, cuando ya no es posible ubicar más moléculas de anfifilo en la superficie. A partir de ese momento no se modifican las propiedades interfaciales y dentro del volumen del agua surgen nuevas estructuras: las moléculas de anfifilo que ya no caben en la capa superficial forman entre sí grupos de aproximadamente cien unidadescon dimensiones típicas de 100 ó 200 angstroms. Estos agregados moleculares se denominan *micelas* y en ellas las cabezas polares hidrófilas separan el agua de las porciones alifáticas hidrófobas. Los agregados micelares también pueden formarse en solventes no acuosos, como por ejemplo, en un hidrocarburo fluido. En estos casos las micelas que se forman son invertidas, en el sentido de que la cabeza polar del anfifilo se coloca en la región interna, protegida del solvente hidrofóbico por la porción alifática que se dispone hacia el exterior. Lo anterior se ilustra en la fig. 1.7 c.

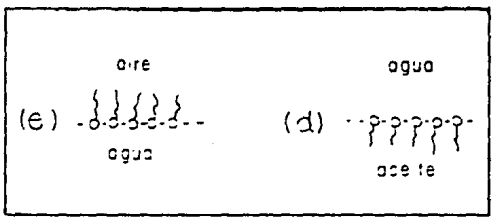
El tipo y/o la forma de las micelas depende del anfifilo, o más apropiadamente, de las interacciones anfifilo-anfifilo y anfifilo-solvente. Si la cabeza polar del anfifilo es menos

voluminosa que la porción hidrofóbica, la película se curvará hacia el aceite, formando una micela invertida (como en el caso de una emulsión Ac/Ag); en caso contrario lo hará hacia el agua y se formará una micela normal (como se observa en las emulsiones Ag/Ac).

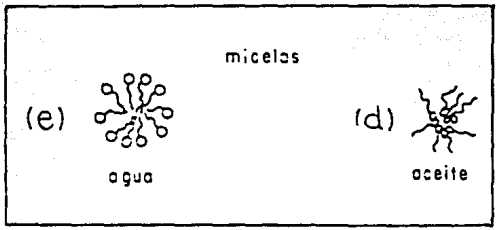
Una propiedad importante de ambos tipos de micelas, es su habilidad para solubilizar especies químicas, las que son de por sí insolubles en el solvente puro (18,68).



a. Estructura típica de una molécula de anfifilo iónico.



b. Disposición de los anfifilos en las interfases e) agua-aire d) agua-aceite.



c. *e*) micela; *d*) micela invertida

FIGURA 1.7 (a, b y c) (68)

En una emulsión, el tensoactivo actúa como una capa protectora densa que entorpece la unión entre las gotas de aceite, ya que está cargado eléctricamente por los grupos carboxilo ionizados, por lo que las gotas dispersas se repelen al aproximarse haciendo estable la emulsión, previniendo la floculación y la coalescencia (18).

1.6.1 CLASIFICACION DE AGENTES TENSOACTIVOS.

Los agentes tensoactivos se dividen en cuatro grupos separados para su estudio: *Aniónicos, Catiónicos, No Iónicos y Anfóteros.*

a) *Aniónicos:*

Los agentes tensoactivos aniónicos se caracterizan por poseer un grupo polar capaz de ionizarse en solución acuosa, adquiriendo entonces una carga eléctrica negativa. En este grupo se encuentran los jabones, los sulfonatos y los sulfatos como componentes principales.

a.1) *Jabones*:

Son las sales hidrosolubles de ácidos monocarboxílicos de cadena larga, que se han utilizado como agentes tensoactivos. Las cadenas hidrocarbonadas tienen en general una longitud de 12 y hasta 18 átomos de carbono, aunque en algunos productos naturales se encuentran cadenas de 6 átomos de carbono y hasta de 22.

Las sales que se usan comunmente son las de Sodio, Potasio y Amonio.

Los jabones constituyen el ejemplo clásico de los términos agente tensoactivo y anfifilo.

La cadena hidrocarbonada constituye el segmento lipofílico (hidrofóbico) de la molécula y el grupo polar carboxilato la porción liofóbica (hidrofílica) de la misma. La disociación que ocurre en la solución acuosa provoca la aparición de la carga negativa en el grupo carboxilo.

a.2) *Sulfonatos:*

En éstos agentes tensoactivos el grupo polar lipofílico ionizable en solución acuosa es el grupo sulfónico en el cual el átomo de azufre está directamente unido a un átomo de carbono y, en consecuencia su estructura general puede presentarse por: (Segmento lipofílico-hidrofóbico) $-CH_2-SO_3^-Na^+$. La porción lipofílica de éstos agentes tensoactivos puede ser muy variada. Uno de los grupos más importantes dentro de ésta categoría lo constituyen los alquilbencensulfonatos.

a.3) *Sulfatos:*

En estos agentes tensoactivos, el grupo polar hidrofílico ionizable en solución acuosa es el grupo sulfato. Los sulfatos son hidrolizables formándose en éste proceso el alcohol correspondiente. Tal vez el más utilizado de los agentes tensoactivos de éste grupo es el Laurilsulfato ó Dodecilsulfato de sodio que contiene 12 átomos de carbono en la cadena.

La actividad superficial es principalmente una función de la longitud de la cadena hidrocarbonada. Este aumento de la actividad con el numero de átomos de carbono se ve contrabalanceado por la creciente insolubilidad del compuesto, de manera tal que si un compuesto con 18 átomos de carbono tiene una actividad mayor que la de uno de 16. La baja solubilidad limita la concentración del soluto en la solución y por consiguiente su concentración en la interfase. Su creciente insolubilidad lo hace menos activo superficialmente. El máximo de actividad superficial para los componentes de este grupo se encuentran para una longitud de cadena hidrocarbonada de alrededor de 12 átomos de carbono, de ahí la importancia del Dodecilsulfato de sodio.

b) *Catiónicos:*

Los agentes tensoactivos catiónicos se caracterizan por poseer un grupo polar hidrofílico capaz de ionizarse en solución acuosa adquiriendo una carga eléctrica positiva.

Existen dos grandes grupos; el primero comprende aquéllos en el que el grupo polar es una amina primaria, secundaria ó terciaria, las cuales son solubles en soluciones ácidas. También dentro de este grupo están algunos agentes tensoactivos cuyo grupo polar hidrofílico es una amina etoxilada (son solubles en todo el rango de pH, pero se encuentran cargadas positivamente solo en soluciones ácidas).

El otro grupo de agentes tensoactivos catiónicos está constituido por derivados de amonio cuaternarios, los cuales también se ionizan en todo el rango de pH. Debido a su carga eléctrica positiva, se adsorben fuertemente a las superficies sólidas cargadas en forma negativa, entre ellas la superficie del vidrio.

c) *Anfóteros:*

Los agentes tensoactivos anfóteros se caracterizan por poseer en el grupo polar hidrofílico un grupo aniónico conjuntamente con uno catiónico. El mejor ejemplo de éste grupo polar hidrofílico es el de los aminoácidos que poseen una larga cadena hidrocarbonada que constituye, en éste caso, el grupo hidrofóbico. Puede también contener otros grupos aniónicos tales como sulfatos, sulfonatos, ó el fosfato (por ejemplo Lecitinas).

La actividad superficial de estos tensoactivos anfóteros dependerá del pH de la solución, ya que éste condiciona a su vez, la mayor carga eléctrica neta que tendrá en conjunto el grupo polar hidrófilo. En general la actividad superficial de éstos compuestos anfóteros adquieren valores mínimos en la región de pH correspondiente al punto isoeléctrico del anfolito, dónde este presenta una carga neutra.

d) *No Iónicos:*

Los agentes tensoactivos no iónicos son ampliamente utilizados debido a sus caracteristicas de compatibilidad, estabilidad, y bajo potencial de toxicidad.

d.1) *Alcoholes de Cadena Larga:*

El grupo polar de este tipo de compuestos es el hidroxilo del grupo alcohol primario, y la cadena hidrocarbonada constituye la porción hidrofóbica.

Son insolubles en agua pero solubles en aceite. Los de 12, 16 y 18 átomos de carbono son los más utilizados y corresponden a los alcoholes llamados Láurico, Cetilico y Esteárico.

d.2) *Esteres de acidos grasos con otros alcoholes:*

Los ésteres formados por reacción de ácidos grasos con alcoholes polihidricos son un grupo de emulsionantes no iónicos, en los que por dependerde la naturaleza del alcohol empleado pueden ser hidrofóbicos ó hidrofilicos, y por tanto adecuados como emulsionantes Ag/Ac ó Ac/Ag. Entre los alcoholes utilizados en la esterificación se puede mencionar el Propilenglicol, el Sorbitán, etc.

d.3) *Esteres de Glicol:*

Estos agentes tensoactivos no iónicos son insolubles en agua y comprenden los mono, di y tri ésteres del glicerol con ácidos grasos de cadena larga.

d.4) *Alcoholes-Amidas alifáticas:*

La porción hidrofóbica está constituida por la cadena hidrocarbonada del ácido graso; la porción polar hidrofílica es la que corresponde a la amida. Este grupo no se disocia en solución acuosa y, por lo tanto, no aparece ninguna carga eléctrica en éstos agentes cuando están en solución (61,67).

Las disoluciones de sustancias con actividad superficial alta, presentan propiedades físicas especiales.

En disoluciones diluidas actúan como electrolitos normales, pero a ciertas concentraciones definidas se notan cambios importantes en algunas de sus propiedades físicas, es por ésto que presentan turbidez, cambios en la presión osmótica, cambio en la conductividad eléctrica y tensión superficial.

Se presentran irregularidades en el aumento de la presión osmótica con la concentración, lo cual sugiere que se está desarrollando una asociación molecular, y la conductividad eléctrica permanece

relativamente alta lo que indica que continúa la disociación iónica (12).

La concentración de tensoactivo por encima de la cual empiezan a apreciarse los cambios de las propiedades (presión osmótica, tensión superficial y conductividad eléctrica) y en el que la formación de micelas llega a ser apreciable, se denomina *Concentración micelar crítica* (CMC) (31), la cual se puede apreciar en los puntos marcados (•) de la figura 1.9.

Hartley (38) propuso una forma esférica para las micelas y sugirió que son escencialmente gotas de líquido de dimensiones coloidales con los grupos cargados localizados en su superficie.

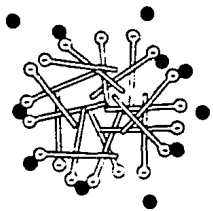


FIGURA 1.8

Representación esquemática de una micela esférica

Gran cantidad de datos experimentales han demostrado que:

1.- La *CMC* depende casi por completo de la naturaleza de la parte liofóbica del tensoactivo.

2.- Las micelas tienen un tamaño fijo definido, que depende de la parte liofóbica de las moléculas.

3.- Las soluciones de tensoactivo por arriba de la *CMC* pueden solubilizar material orgánico insoluble al incorporarlo en el interior de las micelas (12,31).

4.- El incremento en la cantidad de tensoactivo por encima de la *CMC*, dá como resultado un incremento en el tamaño y numero de las micelas (17).

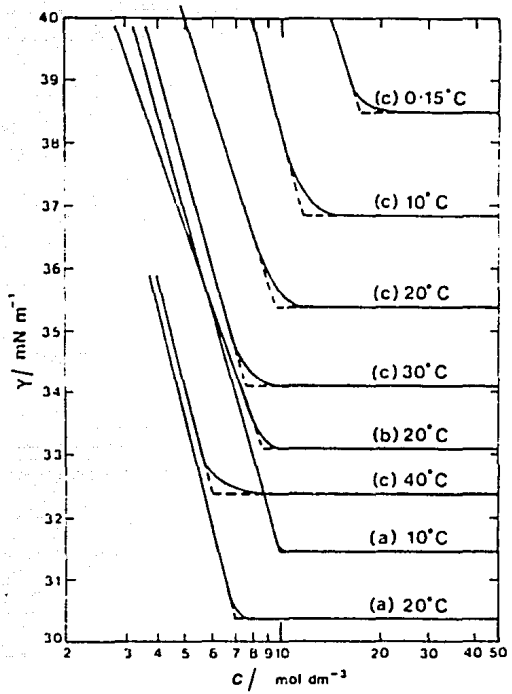


Figura 1.9 Curvas de tensión superficial contra concentración para tensoactivos no iónicos en agua.

a) $C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_4H$, b) $C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_5H$,

c) $C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_6H$.

1.7 TERMODINAMICA DE MICELACION

Las moléculas de surfactante de cadena larga, iónicos y no iónicos, asociados forman agregados coloidales ó micelares, cuando se excede la concentración micelar crítica en la solución.

Un tensoactivo iónico, de la forma RNa puede asociarse a la CMC para formar la micela M. Esto puede representarse por la siguiente ecuación:

$$pR^- + qNa^+ = M^{-(p-q)} \qquad (1)$$

Dónde p es el número promedio de monómero presente en la unidad micelar. Bajo ésta condición la densidad de carga cerca de la micela será considerablemente alta, así que q, el número de iones de carga opuesta a Na^+ permanecerán en el estado límite con las unidades micelares como resultado del efecto electrostático. A una temperatura dada T, la constante de asociación K_M para la reacción micelar se puede escribir de la siguiente forma:

$$K_M = \frac{aM}{(aR^-)^p \, (aNa^+)^q} \qquad (2)$$

Dónde aM, aR^- y aNa^+ representan las concentraciones activas de la micela, ión orgánico como monómero libre, y iones de carga opuesta libres, respectivamente.

Si ΔG^o es el cambio de energía libre total para la reacción micelar, entonces el cambio de energía libre estándard ΔG^o_m para la incorporación de un mol de monómero dentro de las micelas será igual a $\Delta G^o / p$, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\Delta G^o_m = \frac{RT}{p} \ln K_m$$

$$\Delta G^o_m = RT \ln aR^- - \frac{1}{p} (RT \ln M - q \ln aNa^+) \qquad (3)$$

Considerando que p es alta y aM y q son bajas en magnitud, la ecuación (3) se simplifica a la siguiente:

$$\Delta G^o_m = (\mu^o_2)_m - \mu^o_2 \cong RT \ln aR^- \cong RT \ln (CMC) \qquad (4)$$

Aquí (μ^o_2) es el potencial químico del surfactante en la forma monomérica que permanece libre en la solución, mientras que $(\mu^o_2)_m$ es el potencial químico del surfactante presente en la micela formada en la fase acuosa. De la ecuación (4) se observa que el término aR^- se puede sustituir por la CMC (7,80).

1.8. FENOMENO DE ADSORCION

Los agentes emulsificantes, que son sustancias activas en la interfase, presentan el fenómeno de adsorción en su tendencia a alojarse en las interfases de una manera orientada (27).

La formación de una capa adsorbida no es un proceso instantáneo ya que está gobernado por la rapidez de difusión del tensoactivo a través de la solución a la interfase. La concentración en la interfase siempre es mayor que en el seno de la fase por la avidez de ésas moléculas a salirse del fluido (31).

1.8.1 TERMODINAMICA DE ADSORCION, ECUACION DE ADSORCION DE GIBBS.

La ecuación de adsorción de Gibbs permite que la adsorción en una superficie liquida pueda estimarse a partir de datos experimentales de tensión superficial.

El tratamiento cuantitativo de éste fenómeno superficial involucra considerar la interfase entre dos fases como un plano matemático ó escoger una linea divisoria en la interfase, (ver figura 1.10) y así la adsorción puede describirse convenientemente en términos de concentración superficial en exceso.

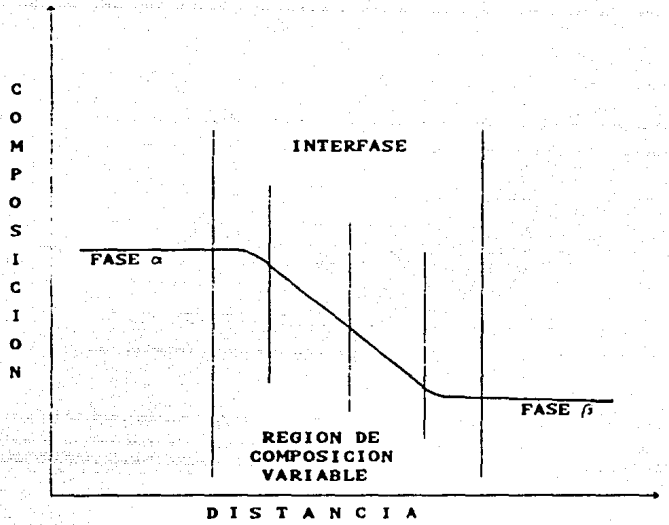


FIGURA 1.10

La concentración superficial en exceso, ó exceso de superficie, es la concentración de la especie adsorbida en la superficie, expresada en unidades de concentración por unidad de área; su valor puede ser positivo o negativo y su magnitud depende de la localización del plano matemático seleccionado dentro de la región de composición variable (ver fig. 1.10) (7).

Consideremos que la energía total del sistema está dada por:

$$U = TS - pV + \Sigma \mu_i n_i \qquad (1)$$

La correspondiente expresión para la energía de las fase interficial σ es:

$$U^{\sigma} = TS^{\sigma} - pV^{\sigma} + \gamma A + \Sigma \mu_i n_i^{\sigma} \qquad (2)$$

Los términos pV^{σ} y γA tienen signos opuestos, dado que la presión es una fuerza expansiva y la tensión superficial es una fuerza cohesiva. No se necesita un supraindice para los términos T, p y potencial químico porque tienen valores uniformes a través del sistema heterogéneo (en condiciones de equilibrio).

Diferenciando la ecuación anterior tenemos:

$$dU^{\sigma} = TdS^{\sigma} + S^{\sigma}dT - pdV^{\sigma} - V^{\sigma}dp + \gamma dA + Ad\gamma + \Sigma \mu_i dn_i^{\sigma} + \Sigma n_i^{\sigma} d\mu_i \qquad (3)$$

Por la primera y segunda ley de la termodinámica sabemos que:

$$dU = TdS - pdV + \Sigma \mu_i n_i \qquad (4)$$

para la fase superficial:

$$dU^{\sigma} = TdS^{\sigma} - pdV^{\sigma} + \gamma dA + \Sigma \mu_i dn_i^{\sigma} \qquad (5)$$

Sustituyendo la ecuación (5) en (3) se obtiene la ecuación de *GIBBS-DUHEM* para la interfase.

$$S^{\sigma}dT - V^{\sigma}dp + Ad\gamma + \Sigma n_i^{\sigma} d\mu_i = 0 \qquad (6)$$

En rabajando a presión y temperatura constante esta ecuación se convierte:

$$d\gamma = \Sigma \frac{n_i^{\sigma}}{A} d\mu_i \quad , \quad d\gamma = \Sigma \Gamma_i d\mu_i \quad , \qquad (7)$$

$$\Gamma_i = \frac{n_i^{\alpha}}{A}$$

Para una solución simple de dos componentes, la ecuación (7) es:

$$d\gamma = -\Gamma_A^{o} d\mu_A^{o} - \Gamma_B d\mu_B \qquad (7a)$$

Una desición conveniente de la localización de la linea divisoria en la fase superficial para una solución binaria es aquella en la cual la concentración superficial en exceso del solvente sea cero, con lo cual la ecuación (7a) se simplifica:

$$d\gamma = -\,'\Gamma_2\, d\mu_2 \qquad (7b)$$

Los potenciales químicos se relacionan a las actividades por:

$$\mu_2 = \mu_2^{\circ} + RT\ ln a_2\ , \qquad d\mu_2 = RT\ ln a_2 \qquad (7c)$$

Sustituyendo la ecuación (7c) en (7b) se obtiene (debido al equilibrio $\mu_2^{\alpha} = \mu_2$:

$$d\gamma = -\,'\Gamma_2\ RT\ d\ln a_2$$

despejando $'\Gamma_2$ de la ecuación anterior obtenemos:

$$'\Gamma_2 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{d\gamma}{d\ln a_2}\right) = -\frac{a_2}{RT}\left(\frac{d\gamma}{da_2}\right) \qquad (8)$$

para soluciones diluidas se obtiene la ecuación de adsorción de *GIBBS* (25).

$$'\Gamma_2 = -\frac{C_2}{RT}\ \frac{d\gamma}{dC_2} \qquad (9)$$

ó

$$'\Gamma = -\frac{1}{RT}\ \frac{d\gamma}{d\ln C_2}$$

1.8.2 INTERPRETACION DE LA ECUACION DE ADSORCION DE GIBBS.

Consideremos las siguientes curvas de la figura. 1.10 que son la representación esquemática de los tres tipos principales de las curvas concentración-tensión superficial según Mc. Bain, Ford y Wilson (4).

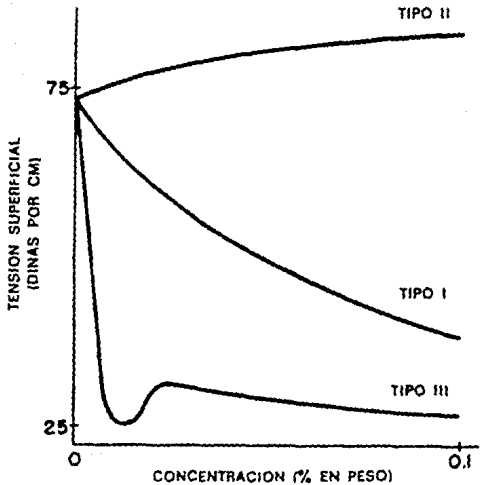


FIGURA 1.11 Representación esquemática de los tipos principales de las curvas concentración vs tensión superficial según McBain, Ford y Wilson.

claramente,cuando la inclinación de la curva concentración-tensión superficial $(\delta\gamma/\delta C)_T$ es negativa, el exceso de superficie Γ_2 es positivo, es decir, la concentración de soluto en la superficie es mayor que la concentración en la masa del liquido y viceversa. Asi se ve que los solutos que dan curvas del tipo II serian adsorbidas negativamente, lo cual significa que las superficies de tales soluciones serian más ricas en disolventes que la solución de la masa del liquido. En otro sentido, las curvas tipo I y tipo III indican que la concentración en soluto está en exceso en la superficie. Esto es más evidente para curvas de tipo III dónde a bajas concentraciones la inclinación de la curva es fuertemente negativa.

Sin embargo, la aplicación de la ecuación (9) a la curva de tipo III se complica por la forma de la misma; primero la tensión superficial sigue la caida rápidamente al valor minimo, subiendo finalmente mas o menos tendiendo a la horizontal. En la zona en la que la tensión superficial se eleva, la inclinación es positiva y la ecuación de Gibbs requiere que la solución cambie de repente de un estado de adsorción fuertemente positivo a un estado similar pero negativo (sin embargo, experimentos con soluciones a ésta serie de concentraciones indican que la adsorción permanece positiva) (4) , lo que puede deberse a errores experimentales.

1.9 FENOMENO DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA

Las sustancias tensoactivas manifiestan una carga eléctrica cuando se ponen en contacto con un medio acuoso (polar), debido a posibles mecanismos de carga como ionización, adsorción de iones , disolución de iones y a la orientación de las moléculas que contribuyen de manera uniforme.

Esta carga superficial influencia la distribución de los iones cercanos en el medio polar. Los iones de carga opuesta (contraiones) son atraidos hacia la superficie, y los de igual carga (coiones) se repelen de la superficie. Esto lleva a la formación de una doble capa eléctrica conformada por la superficie cargada y por un exceso de contraiones neutralizantes(iones de carga opuesta) sobre coiones (iones de la misma carga) distribuidos de una manera difusa en el medio polar , como se muestra en la figura 1.12 (7, 31).

La adsorción de iones en la interfase:

Una carga superficial neta puede adquirirse por la adsorción desigual de iones con cargas opuestas. La adsorción de iones puede ser positiva o negativa.

Las superficies de las gotas de aceiteen contacto con un medio

acuoso están más a menudo cargadas negativamente, como consecuencia del hecho de que los cationes están generalmente más hidratados que los aniones, además de que los cationes presentan una gran tendencia a permanecer en el seno de la fase acuosa, mientras que los aniones por ser más pequeños, menos hidratados y más polarizados tienden a ser específicamente adsorbidos.

Las gotas de hidrocarburo aceitoso suspendidas en un medio acuosotienen movilidades electroforéticas (esto es, emigran hacia el ánodo bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado). Este flujo se explica en términos de la adsorción de los iones negativos que generan una carga eléctrica neta negativa en la interfase de las gotas.

La adición de electrolitos simples, como el NaCl, resulta en un incremento de la tensión superficial del agua y la tensión interfacial entre el hidrocarburo y el agua. Esto se interpreta por la ecuación de *Gibbs* en términos de concentración iónica superficial en exceso negativa. Supuestamente y según la evidencia experimental, los cationes se mueven lejos de las interfases aceite-agua más que los aniones, dejando al medio acuoso cercano a la interfase con una carga neta negativa.

Las superficies que presentan cargas, usualmente presentan una tendencia preferente a adsorber contraiones, especialmente de alto numero de carga. Es posible que la adsorción de contraiones cause un cambio en la carga de la superficie. Si existen iones de surfactante presentes, su adsorción dependerá de la carga interfacial (17,31).

La doble capa difusa.

La doble capa eléctrica puede considerarse compuesta de dos regiones: una región interna incluirá iones adsorbidos, casi inmóviles, y una región difusa en la cual los iones se distribuyen y mueven de acuerdo a la influencia de fuerzas eléctricas.

El tratamiento cuantitativo más simple para la parte difusa de la doble capa eléctrica se debe a Gouy y Chapman (31), quienes se basaron en el siguiente modelo:

a) Se considera a la superficie como una extensión infinita y uniformemente cargada.

b) Suponen a los iones en la parte difusa de la doble capa como puntos de carga distribuidos de acuerdo a una distribución de Boltzman, la cual es una expresión matemática exponencial.

c) Se supone que el solvente influencia a la doble capa sólo a través de su constante dieléctrica, que se considera de valor constante a lo largo de la zona difusa.

d) Se considera un electrolito simétrico de número de carga z.

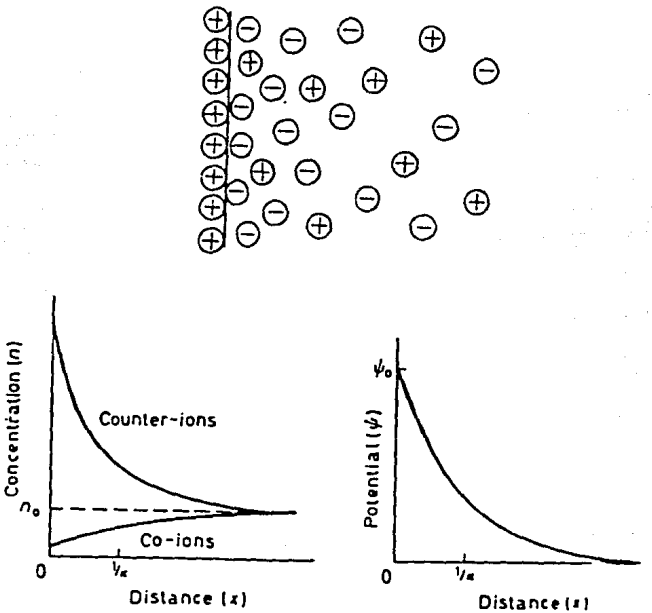


FIGURA 1.12 Representación esquemática de una doble capa difusa.

Sea ψ_o el potencial eléctrico de la superficie y ψ una distancia x de la superficie en la solución de electrolito. Considerando la superficie cargada positivamente (ver fig. 1.12) y aplicando la distribución de Boltzman se obtiene:

$$n_+ = n_o \exp\left(\frac{-z\,e\,\psi}{k\,T}\right) \qquad (1)$$

y

$$n_- = n_o \exp\left(\frac{+z\,e\,\psi}{k\,T}\right) \qquad (2)$$

donde n_+ y n_- son los números de iones positivos y negativos respectivamente por unidad de volumen en puntos dónde el potencial es ψ, y n_o es la correspondiente concentración de iones de cada especie en el seno.

La densidad de carga volumétrica neta ρ en los puntos dónde el potencial es ψ, está dada por:

$$\rho = z\,e\,(n_+ - n_-) \qquad (3)$$

$$\rho = z\,e\,n_o\left(\exp\left[\frac{-z\,e\,\psi}{k\,T}\right] - \exp\left[\frac{+z\,e\,\psi}{k\,T}\right]\right) \qquad (4)$$

$$\rho = -2\,z\,e\,n_o \operatorname{SINh}\left[\frac{z\,e\,\psi}{k\,T}\right] \qquad (5)$$

Por medio de la ecuación de Poisson (78, 79)se pueden relacionar ρ y ψ obteniendo la siguiente ecuación:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \qquad (6)$$

dónde ε es la permitividad y combinando las ecuaciones (5) y (6) se obtiene:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2\,z\,e\,n_o}{\varepsilon}\,\text{SINh}\left[\frac{z\,e\,\psi}{k\,T}\right] \qquad (7)$$

Considerando las condiciones en la frontera siguientes:

$$\psi = \psi_o \quad \text{cuando } x = 0$$

$$\frac{d\psi}{dx} = 0$$

$$\psi = 0 \quad \text{cuando } x \longrightarrow \infty$$

y puede escribirse de la siguiente forma:

$$\psi = \frac{2\,k\,T}{z\,e}\,ln\left[\frac{1+\gamma\,\exp[-kx]}{1-\gamma\,\exp[-kx]}\right] \qquad (8)$$

dónde:

$$\gamma = \frac{\exp[z\,e\,\psi_o / 2\,k\,T] - 1}{\exp[z\,e\,\psi_o / 2\,k\,T] + 1} \qquad (9)$$

y

$$k = \left(\frac{2\, e^2\, n_o\, z^2}{\varepsilon\, k\, T} \right)^{1/2} = \left(\frac{2\, e^2\, N_A\, c\, z^2}{\varepsilon\, k\, T} \right)^{1/2} \qquad (10)$$

dónde N_A es la número de Avogadro y c la concentración del electrolito.

Si $\frac{z\, e\, \psi_o}{2\, k\, T} \ll 1$ la aproximación de Debye - Hückel :

$$\exp \left[\frac{z\, e\, \psi_o}{2\, k\, T} \right] \cong 1 + \frac{z\, e\, \psi_o}{2\, k\, T} \qquad (11)$$

Simplificando las ecuaciones (8) y (9) a la siguiente expresión:

$$\psi = \psi_o \exp [- kx] \qquad (12)$$

El potencial ψ_o puede relacionarse a la densidad de carga σ_o enlasuperficie, igualando la carga superficial a la distancia de carga neta en la zona difusa de la doble capa, y considerando distribuciones de Poisson - Boltzman (78, 79), la expresión resultante es :

$$\sigma_o = (8\, n_o\, \varepsilon\, k\, T)^{1/2} \operatorname{SINh} \left[\frac{z\, e\, \psi_o}{2\, k\, T} \right] \qquad (13)$$

Considerando bajos potenciales la expresión anterior se simplifica a la siguiente:

$$\sigma_o = \varepsilon k \psi_o \qquad (13a)$$

entonces, el potencial superficial ψ_o dependerá de la densidad de carga superficial y (a través de k) de la composición iónica del medio.

Parte interna de la doble capa

Stern (31) propuso un modelo en el cual la doble capa se divide en dos partes seperadas por un plano; en el llamado plano de Stern, localizando aproximadamente a un radio de ión hidratado de la superficie, considerando también la posibilidad de la adsorción especifica de iones, el potencial cambia de ψ_o (el potencial superficial o de pared) a ψ_δ (el potencial de Stern). En la doble capa de Stern, ψ_δ decae a cero en la doble capa difusa (ver fig. 1.13).

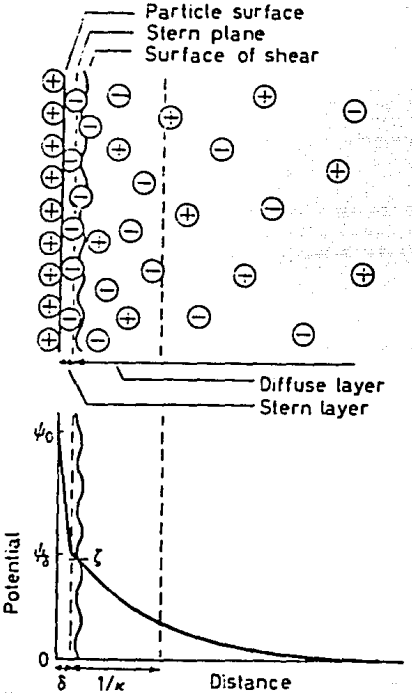


FIGURA 1.13. Representación esquemática de la estructura de la doble capa eléctrica de acuerdo a la teoria de Stern

Cuando toma lugar una adsorción especifica, la de contraiones

generalmente predomina sobre la adsorción de coiones, y la situación de una doble capa típica puede representarse en la figura 1.12.

Stern hizo la suposición de poder usar la isoterma de adsorción de Langmuir (7, 31) para describir el equilibrio entre los iones adsorbidos en la capa de Stern y aquellos en la parte difusa de la doble capa. Así mismo, considera una densidad de carga superficial de la capa de Stern σ_1, una densidad de carga superficial correspondiente a una monocapa de contraiones σ_m, a la constante de Avogadro N_A, al volumen molar del solvente, V_m a un espesor δ y permitividad ε' de la capa de Stern, a la densidad de carga en la superficie de la partícula σ_o, a la densidad de carga superficial en la parte difusa de la doble capa σ_2, obteniéndose la expresión para la doble capa de Stern como sigue:

$$\frac{\varepsilon'}{\delta}(\psi_o - \psi_\delta) + \frac{\sigma_m}{1 + \frac{N_A}{n_o V_m}\exp\left[\frac{ze\psi_\delta + \phi}{kT}\right]} - (8\, n_o \varepsilon\, k\, T)^{1/2} \sinh\left[\frac{ze\psi_\delta}{2\, kT}\right] = 0 \qquad (14)$$

La ecuación (14) que representa la expresión de la doble capa difusa de Stern, elimina ciertas deficiencias de la teoría de Gouy-Chapman relacionadas a los potenciales.

1.10 SOLUBILIZACION

La solubilización ha sido definida como el paso espontáneo de moléculas de una sustancia insoluble en agua, hacia una solución acuosa diluida de tensoactivo para formar una solución termodinámicamente estable (80).

El descenso de la presión de vapor de algunos hidrocarburos con la solubilización en solución de tensoactivo indica que el proceso está acompañado por un descenso en la energía libre. La presión parcial se hace igual a la del hidrocarburo puro sólo cuando se alcanza y excede el límite de solubilización, y un poco del hidrocarburo se encuentra presente como una fase emulsificada separada.

El fenómeno de solubilización es el exhibido por soluciones cuya concentración de tensoactivo va desde las relativamente diluidas, hasta concentraciones arriba de la concentración micelar crítica.

El poder solubilizante es el número de moles de una sustancia solubilizada por mol de tensoactivo en exceso de la *CMC*.

El poder de solubilización depende de los efectos de longitud de cadena del tensoactivo y de la temperatura, el poder

solubilizante de los tensoactivos ácidos grasos es independiente de la concentración pero se incrementa notablemente por el aumento en la longitud de cadena. También el poder solubilizante de tensoactivos ácidos grasos sobre C_{10} se ve fuertemente afectado por sales neutras arriba de una concentracion de 0.5 N.

Por otro lado, con otros tensoactivos, el poder solubilizante se incrementa con la concentración de electrolito, cuando éste incrementa el tamaño de la micela, ya que podrá contener mayor cantidad de material insoluble, con lo cual se obtiene una emulsión más estable.

Desde luego, cuanto mayor sea la micela más pequeña será el área interfacial hidrofóbica total para el sistema completo, de aquí que se minimize la energía libre del sistema (4, 31).

Los valores de solubilidad del estireno en agua han sido determinados por diversos autores, estos valores se listan en la tabla 1.3.

Ya que el peso molecular del estireno es de 106 g/mol, una solución acuosa saturada contiene aproximadamente 0.36 g de estireno/lt a 50°C.

Tabla 1.3 Solubilidad del estireno en agua.

	Estireno mol/lt
Temperatura °C	Agua
25	0.00261
40	0.00308
50	0.00308

1.10.1 SOLUBILIDAD RELATIVA DEL ESTIRENO Y DE DIMETILAMINOAZOBENZENO (DMAB)

Los resultados experimentales (82), sugieren que la rapidez inicial de la polimerización en emulsión se determina por el grado de solubilidad de los monómeros en la fase acuosa. Sin embargo, no hay datos disponibles en la literatura para la solubilidad del estireno en ciertas soluciones de tensoactivos. Afortunadamente, la solubilización del estireno puede estimarse con presición a partir de la solubilidad del DMAB. Esto se muestra por la relación aproximadamente lineal entre las solubilidades del estireno y del DMAB en las mismas soluciones de tensoactivo como se observa en la figura 1.14.

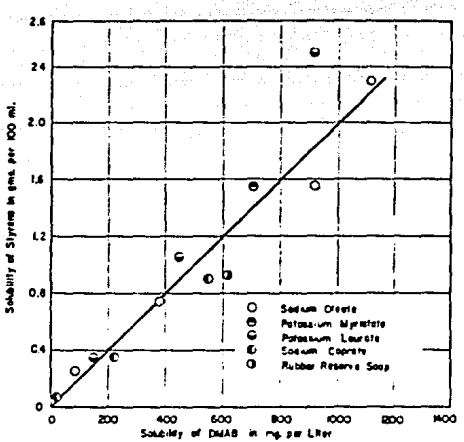


FIGURA 1.14 Comparación de la solubilización del estireno y DMAB en varias soluciones de surfactante.

SIMBOLOS PRINCIPALES

γ	Tensión superficial (dinas/cm^2)
${}^{d}\gamma^{1}$	Tensión interfacial para el hidrocarburo (mNm^{-1})
${}^{d}\gamma^{2}$	Tensión interfacial para el agua (mNm^{-1})
γ^{1}	Tensión superficial para el hidrocarburo (mNm^{-1})
γ^{2}	Tensión superficial para el agua (mNm^{-1})
γ^{12}	Tensión interfacial entre el agua y el hidrocarburo (mNm^{-1})
W_A^{12}	Trabajo de adhesión entre dos fases (mJm^{-2})
S^s	Entropia especifica (mNm^{-1}K^{-1})
X	Composición
T	Temperatura
P	Presión
α,β	Representan fases continuas
σ	Representa interfase
dU	Cambio diferencial de Energia Interna (cal/mol)
dS	Cambio diferencial de Entropia (cal/mol grado)
dV	Cambio diferencial de volúmen (l)
μ	Potencial quimico
j	Especie
dn	Cambio de número de moles
dA	Cambio diferencial de área (cm^2)
N	Número de especies
τ	Espesor de la superficie (cm)

Γ	Concentración superficial (mol/área)
ΔG_M	Cambio de la Energía libre de micelación (cal/mol)
[M]	Concentración de la especie M (mol/l)
A^{+o-}	Especie iónica con carga positiva ó negativa
ΔH_M	Cambio de Entalpía de micelación (cal/mol)
R	Constante general de los gases (1 atm/mol grado)
m	Concentración de contraiones libres (mol/l)
K_M	Constante de equilibrio
z	Carga eléctrica
Φ_o	Potencial eléctrico de la superficie
x	Distancia
Φ_a	Potencial a una distancia x
n^{+o-}	Número de iones positivos ó negativos
ó	Densidad de carga volumétrica neta
ε	Permitividad
K	Constante de Boltzman
N_A	Número de Avogadro
C	Concentración de electrolito (mol/l)
Ψ_δ	Potencial de Stern
σ_s	Densidad de carga superficial de la capa de Stern
σ_m	Densidad de carga superficial de una monocapa
V_m	Volúmen molar del solvente
ó	Espesor de la capa de Stern
σ_o	Densidad de carga superficial de la particula

σ_2 Densidad de carag superficial en la región difusa de la doble capa

CMC Concentración micelar crítica

P A R T E I I

GENERALIDADES DE POLIMEROS Y

POLIMERIZACION EN EMULSION

CAPITULO II

2. GENERALIDADES DE TRANSFERENCIA DE MASA.

2.1. INTRODUCCION

Los fenomenos de transferencia de masa se encuentran presentes en la mayoria de las operaciones unitarias. En un sistema dado, el término transferencia de masa se refiere al movimiento de moléculas ó elementos fluidos debido a una forma de potencial o fuerza directriz (5, 35).

La transferencia de masa se manifiesta por alguna de las siguientes formas y/ó mecanismos:

- Difusión molecular en un medio estático
- Difusión en fluidos con flujo laminar
- Difusión de Eddy (flujo en forma de paquetes) o mezcla de una corriente turbulenta libre
- Transporte de masa por convección
- Transferencia de masa entre dos fases por difusión ó convección que pueden ser ó no inmóviles con respecto a ellas mismas (existencia de una velocidad relativa), siendo éste último de particular importancia para el desarrollo de nuestro trabajo.

A continuación se exponen los fundamentos básicos para comprender este fenómeno.

2.2. COEFICIENTES DE DIFUSION

El uso extensivo del término "*difusión*" en la literatura de ingeniería química está basado en un concepto intuitivo; por ejemplo la difusión se refiere al transporte neto de material entre una fase simple en ausencia de mezcla (por medios mecánicos ó por convección) (5, 77).

La difusión es el proceso por el cual la materia es transportada desde una región contenida en un sistema, bajo estudio, hacia otra región del mismo sistema como resultado del movimiento al azar de las moléculas. Se ha demostrado experimental y teóricamente que la difusión puede resultar a partir de gradientes de presión (difusión por presión), gradientes de temperatura (difusión térmica), fuerzas producidas externamente y gradientes de concentración, éste último caso se describe a continuación (8, 70, 77).

En un sistema en el cual la concentración de los componentes es

uniforme y en ausencia de movimiento y/o generación no se observan cambios con el paso del tiempo, pero en un sistema en el cual la concentración de los componentes no es uniforme se alcanzará espontáneamente la uniformidad por difusión, ya que las sustancias se moverán de un punto de concentración elevada a otro de baja concentración como se ilustra en la figura 2.1 (69).

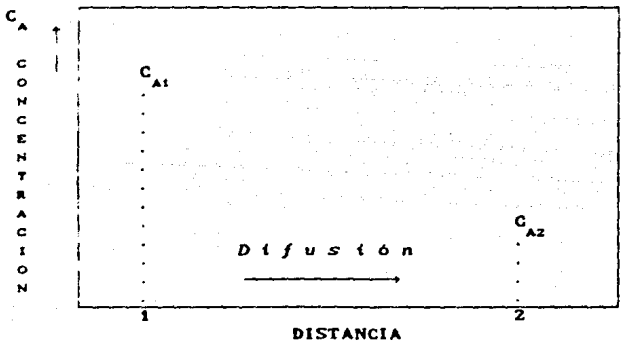


FIGURA 2.1

La rapidez con la cual un soluto se mueve en un punto y en cualquier dirección dependerá del gradiente de concentración, (el gradiente de concentración es la variación de la concentración de la especie A a lo largo de la distancia y en el sentido bajo

consideración, lo cual se denota por $(\partial C_A/\partial x))$ en ese punto y esa dirección.

La rapidez de transferencia puede describirse adecuadamente en función del flujo molar [moles/(tiempo)(área)]. Experimentalmente se ha observado que el flujo molar en el estado estacionario (en el cual las propiedades no cambian con el tiempo) a temperatura y presión constante, es proporcional a la diferencia de concentración e inversamente proporcional a la distancia entre los puntos límite, lo cual se expresa por la siguiente ecuación vectorial, que relaciona los coeficientes de difusión para una mezcla binaria de especies A Y B (75).

$$J_A^V = - \mathcal{D}_{AB} \frac{dC_A}{dz} \qquad (1)$$

y

$$J_B^V = - \mathcal{D}_{BA} \frac{dC_B}{dz} \qquad (2)$$

Dónde $\mathcal{D}$ es una constante de proporcionalidad específica de la sustancia y del medio en que se da la difusión, llamada coeficiente de difusión (cm^2/s). Está ecuación representa la *LEY DE FICK*, (en la cual el flux J_A^M ocurre en la dirección z y perpendicular con respecto a un plano, a través del cual no

hay flujo volumétrico); cuando hay transporte o gradiente en las tres direcciones a temperatura y presión constante.

$$\nabla C_A = i(\partial C_A / \partial x) + j(\partial C_A / \partial y) + k(\partial C_A / \partial z) \qquad (3)$$

$\mathcal{D}$ se se considera el mismo en las tres dimensiones (en la mayoría de los casos y cuando C_A no es muy grande).

Existen diversas expresiones matemáticas para el cálculo del coeficiente de difusividad para sistemas binarios liquido-liquido, de las cuales se expondránla ecuación de Wilke-Chang y Tyn -Calus.

Ecuación de Wilke-Chang.

$$\mathcal{D}^{o}_{AB} = \frac{7.4 \times 10^{-8} [(\alpha M_B)^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0.6}} \qquad (4)$$

Dónde $\mathcal{D}^{o}_{AB}$, Coeficiente de difusión mutuo del soluto A a bajas concentraciones en el solvente B, cm^2/s.

- M_B, Peso molecular del solvente , g/mol
- T, Temperatura del sistema, K
- η_B, Viscosidad del solvente, cP

- V_A, Volumen molal del soluto a la temperatura normal de ebullición, cm^3/mol
- α, Parámetro de asociación del solvente, adimensional

Ecuación de Tyn-Calus.

$$\mathcal{D}^{o}_{AB} = 8.93 \times 10^{-8} \left[\frac{V_A}{V_B^2} \right]^{1/\alpha} \left[\frac{P_B}{P_A} \right]^{0.6} \frac{T}{\eta_B} \qquad (5)$$

Dónde V_B es el volumen molar del solvente a su temperatura de ebullición normal, en cm^3/mol, P_A y P_B son parámetros para el soluto y el solvente, y los otros términos se definen en la ecuación (4) (69, 75)

2.3 TEORIA DE LA DIFUSION MOLECULAR

La teoría de difusión molecular se puede explicar en términos de algunos modelos. A continuación se expone el modelo de difusión molecular de un líquido en otro, en ausencia de reación química.

Puede decirse que una cierta cantidad de moléculas de una especie A que se difunden en una mezcla, tienen una velocidad estadística (relacionada a la velocidad de un plano sin flux volumétrico neto), dada por:

$$\bar{U}_A - U_y = J_A / C_A \qquad (6)$$

Se puede esperar que el flux de la especie A sea retardado por una fuerza de fricción, resultado de las colisiones moleculares y proporcional a la densidad de las especies que interfieren y a la velocidad de las moléculas de la especie A relativa a la de las otras moléculas presentes. El trabajo energético requerido para que se compense esta fricción se atribuye a un decremento en el potencial químico de las especies que se difunden. Estas suposiciones son la base para una teoría que relaciona coeficientes de difusividad y composición, la cual se expone a continuación. Restringimos la presentación al caso de una mezcla binaria dónde las especies A y B se difunden sólo en la dirección y. La mezcla puede ser de gases, líquidos e inclusive de sólidos en solución.

Ya que J se define en relación a un plano sin flux volumétrico neto:

$$J_A \bar{V}_A = - J_B \bar{V}_B = - C_A(\bar{U}_A - U_m)\bar{V}_A = - C_B(\bar{U}_B - U_m)\bar{V}_B \qquad (7)$$

dónde $\bar{V}_A$ y $\bar{V}_B$ son los volumenes parciales molales y U_m es la velocidad del plano sin transporte volumétrico neto.

La suposición de que el potencial químico μ_A provee el trabajo para que se compense la fricción permite plantear que la disminución del potencial químico en el sentido del flujo, sea:

$$\frac{d\mu_A}{dy} = - b\, C_B \left(\bar{U}_A - \bar{U}_B \right) \qquad (8)$$

dónde b es una constante de proporcionalidad. Se incluye la concentración de C_B dado que la resistencia a la difusión es claramente proporcional a la densidad de las moléculas de la especie B que retraza el flux J_A. El potencial químico se expresa en función de la temperatura, presión y composición con la siguiente expresión:

$$\mu_A = \mu_A^o (T,P) + RT\ln a_A \qquad (9)$$

la actividad está dada por $a_A = \gamma_A C_A$ y de la ecuación (7) se obtiene:

$$\left(\bar{U}_A - U_m \right) C_A \bar{V}_A + \left(\bar{U}_B - U_m \right) C_B \bar{V}_B = 0 \qquad (10)$$

La definición de volumen molal parcial es:

$$C_A \bar{V}_A + C_B \bar{V}_B = 1 \qquad (11)$$

Con la combinación de las ecuaciones (7 a 11) se obtiene:

$$J_A = - \frac{C_A \bar{V}_B RT}{b} \frac{\partial \ln a_A}{\partial y} = - \frac{\bar{RTV}_B}{b} \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln C_A} \frac{dC_A}{dy} \qquad (12)$$

$$J_A = \frac{RTV_B}{b} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln C_A} \right) \frac{dC_A}{dy} = - D_{AB} \frac{dC_A}{dy} \qquad (13)$$

y también puede obtenerse una ecuación similar para J_B en términos de b, $\bar{V}_A$, a_B , γ_B , y $\mathcal{D}_{BA}$.

$$J_B \frac{\bar{RTV}_A}{b} \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln C_A} \frac{dC_A}{dy} = - \mathcal{D}_{BA} \frac{dC_B}{dy} \qquad (14)$$

Dividiendo la ecuación (12) entre (14) obtenemos:

$$\frac{\mathcal{D}_{AB}}{\mathcal{D}_{BA}} = - \frac{\bar{V}_B}{\bar{V}_A} \frac{dC_B}{dC_A} \qquad (15)$$

Si el sistema no tiene cambios de volumen con el mezclado, entonces $\bar{V}_A$ y $\bar{V}_B$ son constantes, y $\bar{V}_A\, dC_A = -\bar{V}_B\, dC_B$. En este caso $\mathcal{D}_{AB} = \mathcal{D}_{BA}$, y si, además $V_A = V_B$.

$$J_A = -\mathcal{D}_{AB}\frac{dC_A}{dy} = \mathcal{D}_{BA}\frac{dC_B}{dy} = -J_B \qquad (16)$$

La cual es aplicable para el caso de mezcla ideal a presión y temperatura constantes.

La ecuación (10) relaciona a la $\mathcal{D}_{AB}$ con la composición de la mezcla binaria:

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{\bar{RTV}_B}{b}\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln C_A}\right) = \frac{\bar{RTV}_B}{b}\left(1 + \frac{\partial \ln y_A}{\partial \ln C_A}\right) \qquad (17)$$

2.4 DIFUSION A TRAVES DE INTERFASES.

2.4.1 CONCEPTO DE RESISTENCIA EN LA TRANSFERENCIA DE MASA

En cualquiera de las manifestaciones de transferencias de masa, el transporte no se efectúa libremente ya que existen restricciones

en la interfase generalmente no es posible puesto que la mayor parte de las diferencias de concentración, como $y_{A,G} - y_{A,i}$ (ver fig.2.2) tienen lugar en distancias muy pequeñas. En éstas circunstancias sólo puede determinarse un efecto global en función de las concentraciones en la masa principal.

Para el caso de una transferencia del componente A de un gas a un liquido entre los cuales existe una interfase, y donde la concentración de la especie A es distinta en cada parte del sistema, el efecto completo de la transferencia de masa en las dos fases (e incluyendo la interfase) puede medirse en fución de un coeficiente global de transferencia de masa K_y.

$$N_A = K_y (y_{A,G} - y_A^*) \qquad (18)$$

dónde:

N_A es el flux molar de la especie A

K_y es la resistencia global

y_A^* es la concentación de la especie A en la interfase

$y_{A,G}$ es la concentración de la especie A en el seno de la fase

El coeficiente global tendrá la forma de una suma de resistencias: Considérese la figura 2.2, la cual muestra una curva de equilibrio liquido-vapor:

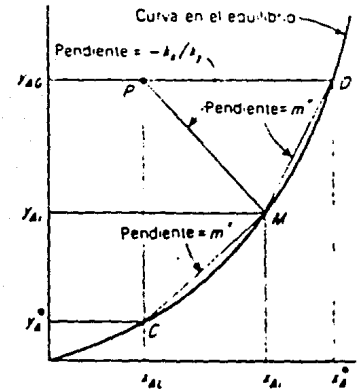


FIGURA 2.2 Diferencias globales de concentración

A partir de la geometría de la fig. 2.2, tenemos que la diferencia entre la concentración de la especie A en el seno del gas y la concentración de equilibrio es igual a la suma de las diferencias de la concentración de la especie A en el seno del gas menos la concentración de la especie A en la interfase y de la concentración de la especie A en la interfase menos la concentración de la especie A en el equilibrio. Esto es igual a la diferencia entre la concentración de la especie A en el seno del gas y la concentración de la especie A en la interfase mas el producto de la diferencia entre la concentración de la especie A en la interfase y la concentración de la especie A en el seno del líquido, con la pendiente de la curva de equilibrio (69).

$$y_{A,G} - y_A^* = (y_{A,G} - y_{A,i}) + (y_{A,i} - y_A^*) = (y_{A,G} - y_{A,i}) + m'(x_{A,i} - x_{A,L}) \qquad (19)$$

Dónde m' es la pendiente de la curva CM.

Sustituyendo las diferencias de concentración por sus (flujos/coeficiente) equivalentes, dados por las ecuaciones (18) y (19), se obtiene:

$$\frac{N_A}{K_y} = \frac{N_A}{k_y} + \frac{m'N_A}{k_x} \qquad (20)$$

ó

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m'}{k_x} \qquad (21)$$

2.4.2 DIFUSION INTERFACIAL

En los sistemas, en los que exista una interfase liquido - liquido o liquido - gas, ésta interfase presenta una resistencia finita al translado de las especies quimicas que se encuentran en diferentes concentraciones en las fases y cuyo gradiente promueve un transporte.

Este transporte se detiene cuando se establece un equilibrio entre el seno de la fase y la interfase.

Existen varios modelos por medio de los cuales se puede explicar el fenómeno de transferencia de masa en interfases. A continuación se exponen brevemente los siguientes:

A) El modelo de película estacionaria

B) El modelo de penetración

C) El modelo de renovación superficial

A.- Modelo de película estacionaria

Cuando un fluido fluye sobre una fase límite, la velocidad puntual se aproxima a cero en la superficie. Además, en esta zona los fluxes normales a la superficie corresponden al de transferencia de masa, calor y momentum. El fluido en contacto "inmediato" con la superficie fija puede considerarse como estacionario. El hecho de que las resistencias a la transferencia de masa sean confinadas a una región muy cercana a la fase límite sugiere la idea de una película estacionaria delgada adyacente a una superficie sobre la cual el flujo de fluido es turbulento. Si ésta capafina es estacionaria, el transporte debe ser por difusión molecular, a través de un espesor y de la capa.

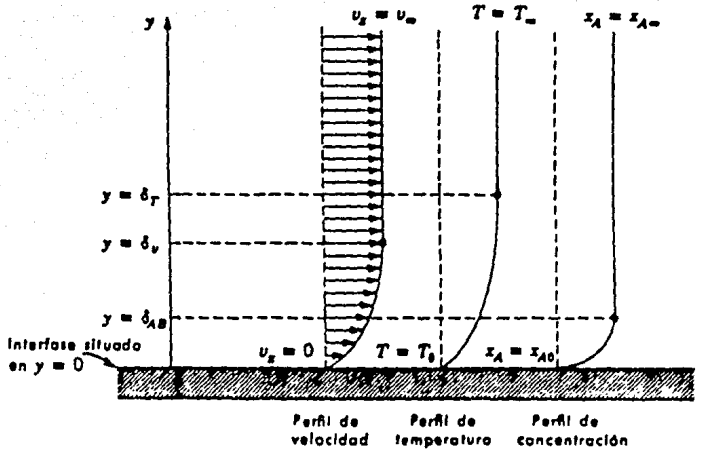


FIGURA 2.3 Flujo estacionario unidimensional a lo largo de una superficie plana

Consideremos el caso de flujo estacionario como el mostrado en la figura 2.3, en el que una mezcla de dos fluidos circula horizontalmente a lo largo de una superficie plana, teniendo lugar una transferencia de materia hacia la interfase. Se supone que la presión P, la velocidad V_x, la temperatura T y la composición X_A dependen solamente de la distancia y medida desde la pared y se hacen constantes cuando y es superior al correspondiente espesor de película ó. Se supone que el espesor de película es constante a

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

lo largo de la pared e independiente de la rapidez de la transferencia de materia. Se admite también que el flujo dentro de la pelicula es laminar, y que las variables que influyen en el transporte como C y $\mathcal{D}_{AB}$ son constantes. Si se desprecian las reacciones quimicas y consideramos las siguientes condiciones limite:

$$y = 0 \quad ; \quad X_A = X_{A0}$$
$$y = \delta_{AB} \quad ; \quad X_A = X_{A\infty}$$

Las ecuaciones de cambio para este sistema pueden expresarse en función de las densidades de flujo de cantidad de materia con relación a coordenadas estacionarias (x, y, z en un plano matemático).

Suponiendo que X_A depende sólo de y, tenemos :

$$\frac{dN_{Av}}{dy} = 0 \qquad (y \leq \delta_{AB}) \qquad (22)$$

$$\frac{dN_{Bv}}{dy} = 0 \qquad (y \leq \delta_{AB}) \qquad (23)$$

Integrando las ecuaciones (19) y (20) obtenemos:

$$N_{Av} = X_A (N_{Av} + N_{Bv}) - cD_{AB} \frac{dX_A}{dy} = cte. \qquad (24)$$

$$N_{Bv} = cte. \qquad (25)$$

En éste modelo se puede relacionar el coeficiente de transferencia de masa con el espesor de pelicula en el limite cuando $N_{AO} \propto 0$ y $N_{BO} \propto 0$.

$$\frac{1}{K_x} = \frac{\delta_{AB}}{C\, D_{AB}} \qquad (26)$$

Una de las aportaciones más importantes de ésta teoria es la predicción de una dependencia de primer orden entre el flux de masa y el coeficiente de penetración molecular, además el transporte es lineal con respecto a la ΔC_t.

B.- Modelo de penetración.

Esta teoria fue introducida por Higbie (69), la cual predice la transferencia de masa entre burbujas de gas y un liquido (ambos considerados en flujo laminar y en contacto por cortos periodos de tiempo), y también en el caso de una pelicula descendiente.

Higbie supuso que el liquido podria ser considerado como un medio semiinfinito y representó la transferencia por medio de una ecuación al estado no estacionario:

$$\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = \mathcal{D} \left(\partial^2 \bar{C}_A / \partial y^2 \right) \qquad (27)$$

ésta ecuación puede resolverse y usarse para calcular la transferencia de masa en la pared de las burbujas:

$$\left(\frac{N_A}{A} \right)_{y,\, v} = 2 \left(\frac{\mathcal{D}}{\pi\, t_c} \right)^{1/2} \left(\bar{C}_A - \bar{C}_{A,\, promedio} \right) \qquad (28)$$

aquí t_c es el tiempo de contacto del elemento fluido con la pared, de la ecuación anterior se obtiene:

$$k_c = 2 \sqrt{\frac{\mathcal{D}}{\pi\, t_c}} \qquad (29)$$

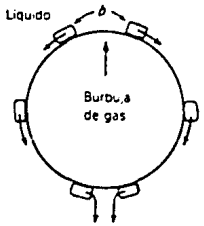


FIGURA 2.4 Teoria de la Penetración

C.- Modelo de la renovación superficial.

En esta teoria se considera una interfase cambiante constituida con elementos de fluido que permanecen en contacto con la superficie por tiempos diferentes t, los cuales serán diferentes de cero o infinito. La rapidez fraccional de renovación s, del área expuesta a la penetración se considera constante, y para la cual la distribución superficie-tiempo será:

$$\phi = se^{-st} \qquad (30)$$

en dónde ϕ representa la probabilidad de que cualquier elemento de área será expuesto por un tiempo t antes de que sea reemplazado por fluido mezclado proveniente del seno. El flux normal medio al estado estacionario para la fase limite seria entonces:

$$N_A = \left(C_{Ai} - C_o \right)(\mathcal{D})^{1/2} \int_0^{\infty} \frac{s e^{-st}}{(\pi t)^{1/2}}\, dt = (C_{Ai} - C_o)(\mathcal{D})^{1/2} \qquad (31)$$

y $$k_c = (\mathcal{D})^{1/2} \qquad (32)$$

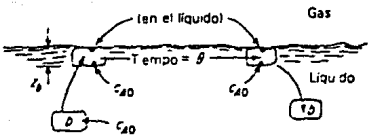


FIGURA 2.5 Teoría de la renovación superficial

2.5 TEORIA DE DIFUSION Y REACCION QUIMICA EN LA INTERFASE

Cuando una especie que se difunde es transformada por alguna reacción quimica la diferencia entre las rapideces de difusión dentro y fuera del elemento (fig. 2.6) es igual a la suma de la acumulación y de la rapidez de reacción. Si la rapidez de reacción de la especie que se difunde (por unidad de volumen de liquido) en x es r, tenemos:

(difusión dentro) - (difusión fuera) = (acumulación) + (reacción)

ó

$$- D\frac{\partial C}{\partial x} + D\left[\frac{\partial C}{\partial x} + \partial x\,\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right] = dx\,\frac{\partial C}{\partial t} + dxr \qquad (33)$$

y la ecuación para difusión con reaccion se convierte en la siguiente:

$$D\,\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} + r \qquad (34)$$

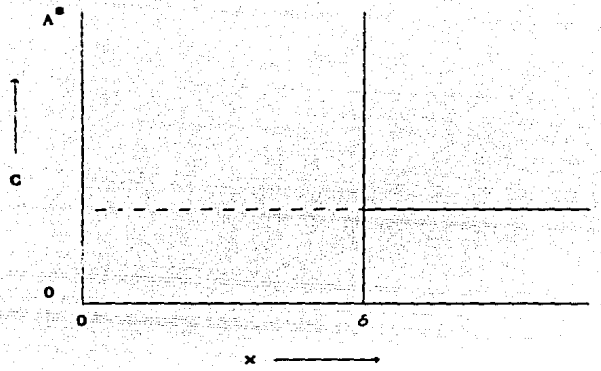


FIGURA 2.6 Difusión a través de una pelicula.

Si la especie que se difunde es creada por la reacción, r será negativo. La rapidez de reacción local, r, en general depende de C, y de las concentraciones de las otras sustancias que también son transportadas por difusión (jn).

Para considerar la influencia de una reacción química en la concentración de una especie que se difunde en una región cercana a la interfase entre fases, se debe incluir una expresión de rapidez de reacción además de la ecuación de difusión (de cualquiera de las tres teorías expuestas anteriormente) en el balance de materia.

Para ejemplificar se incluirá el término de reacción química en la teoria de la pelicula estacionaria considerando una reacción de primer orden:

$$\frac{D\partial^2 C}{\partial y^2} = K_1 C$$ balance de materia en la región cercana a la interfase.

$$C(0) = C_i \quad y \quad C(y_o) = 0$$

Siendo su solución:

$$C = C_i \frac{\text{Senh}\,[\alpha\,(y_o - y)]}{\text{Senh}\,(\alpha y_o)} \qquad (35)$$

dónde $\alpha = (K_1/D)^{1/2}$. La rapidez de transferencia de masa se encuentra proporcional a la derivada de dC/dy en la interfase.

$$N = -D\left(\frac{dC}{dy}\right)_{y=0} = \frac{DC_i\,\alpha y_o\,\cosh(\alpha y_o)}{y_o\,\text{senh}(\alpha y_o)} \qquad (36)$$

dónde $D/y_o = K_L^o$ y, definiendo $K_L = N/C_i$, tenemos

$$\theta = \alpha y_o \coth \alpha y_o \qquad (37)$$

dónde θ es el factor de reacción, afectado por la rapidez de reacción.

Se puede mostrar fácilmente que θ es unitario en el límite $K_L \approx 0$, y entonces la expresión correspondiente para la rapidez de transferencia de masa a través de la interfase es:

$$N = (K_i D)^{1/2} C_i \qquad (38)$$

y la correspondiente K_L, definida como K^* está dada por:

$$K^* = (DK_i)^{1/2} \qquad (39)$$

2.5.1 EFECTOS CAUSADOS EN LA TRANSFERENCIA DE MASA POR LA ADICION DE UN SURFACTANTE.

Muchas sustancias en solución, en particulas de hidrocarburo con carbonos >5, tienden a concentrarse en las superficies liquidas y cambiar la tensión superficial o interfacial. Una monocapa de tensoactivo en la superficie desarrolla una estructura que tiende a reducir o eliminar su movilidad superficial.

La presencia de esta capa tiene dos efectos importantes en la rapidez de transferencia de masa a través de la superficie:

Reduce o elimina el efecto Marangoni, mientras que al mismo tiempo introduce una resistencia superficial adicional a la difusión a través de la interfase, por lo que el decremento en la rapidez de la transferencia de masa es apreciable.

Las variaciones de la tensión interfacial que resultan de variaciones locales en la concentración ocasionadas por la inestabilidad que desarrolla remolinos entre la superficie y el seno del liquido, se conoce como efecto Marangoni.

Los agentes superficialmente activos que tienden a concentrarse en la interfase reducen o eliminan el desarrollo de la turbulencia interfacial (32).

Se ha observado experimentalmente que la adición de un surfactante a un sistema reduce la transferencia de masa interfacial por unidad de área y además se han propuesto dos mecanismos para explicar esta reducción : El mecanismo barrera y el mecanismo hidrodinámico.

El mecanismo de barrera propone que los surfactantes bloquean la transferencia de masa interfacial (71) .

El mecanismo hidrodinámico postula que los agentes superficialmente activos alteran la hidrodinámica de un sistema fluido y que ésta alteración es la causa principal de la reducción de transferencia de masa.(71).

2.6 VISCOSIDAD.

DEFINICION Y UNIDADES DE VISCOSIDAD

Si un esfuerzo cortante se aplica a cualquier porción de un fluido confinado, el fluido se moverá y entonces se creará un gradiente de velocidad, con una velocidad máxima en el punto en donde el esfuerzo es aplicado. Si el esfuerzo cortante por unidad de área en cualquier punto se divide entre el gradiente de velocidad, la razón obtenida se define como viscosidad del medio. por lo tanto, la viscosidad es una medida de la friccion interna del fluido, la cual tiende a oponerse a cualquier cambio dinamico del fluido; por ejemplo si la fricción entre las capas del fluido es pequeña (baja viscosidad) y una fuerza cortante se aplica, el resultado será un gradiente de velocidad (75).

El esfuerzo cortante entre las capas del fluido de espesor infinitesimal es proporcional a la rapidez de corte en la dirección perpendicular al movimiento. Segun la hipótesis Newtoniana, la cual aplica para fluidos ideales, de esta relación resulta un coeficiente de proporcionalidad, μ , llamado viscosidad absoluta. Dividiendo μ entre la densidad del fluido, ρ, se obtiene una cantidad ν , conocida como la viscosidad cinemática ($\nu = \frac{\mu}{\rho}$).

La viscosidad absoluta se expresa como:

$$\mu = \frac{(\text{Fuerza})(\text{Tiempo})}{(\text{Longitud})^2} = \frac{(\text{Libra})(\text{Seg.})}{(\text{Pie})^2} = \frac{(\text{Dina})(\text{seg})}{\text{cm}^2}$$

y expresada en unidades métricas:

$$1\ \frac{(\text{Dina})(\text{seg})}{\text{cm}^2} = 1\ \text{Poise (P)} = 0.1\ \frac{(\text{Nw})(\text{seg})}{\text{m}^2}$$

La viscosidad cinemática tiene unidades de Stoke:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} = \frac{\text{Poise}}{(\text{gr})(\text{cm}^{-3})} = 1\ \text{Stoke} = \frac{\text{cm}^2}{\text{seg.}}$$

2.6.1 VISCOSIDAD DE LAS EMULSIONES

La dispersion de un sólido o un liquido en un medio liquido afecta la viscosidad del sistema. En muchos casos el comportamiento del flujo newtoniano (75) se transforma en un flujo no newtoniano, en dónde la viscosidad depende del esfuerzo cortante aplicado. El esfuerzo cortante resulta a partir de la habilidad de las particulas sólidas o las gotas del liquido para unirse formando estructuras de red cuando están en reposo o bajo un esfurezo muy

pequeño, al incrementarse el esfuerzo cortante la estructura entrelazada gradualmente se rompe y la resistencia a fluir disminuye. La viscosidad de un sistema disperso depende de las interacciones hidrodinámicas entre las particulas o las gotas y el liquido, particula - particula (bumping) y atracciones entre particulas que promueven la formación de agregados y redes (5).

Las emulsiones tienden a ser inestables, y frecuentemente las gotas coalescen rápidamente despues de que se forma la emulsión, asi la emulsión está cambiando continuamente, además las gotas pueden cambiar de forma (geométria) bajo esfuerzos cortantes o cuando están muy proximas unas con otras.

Existen otros factores además de la concentración que afectan la viscosidad de las dispersiones. Por ejemplo las particulas no esféricas que tienden a dar viscosidades mayores que las predichas, si el movimiento browniano es lo suficientemente grande para mantener una orientación de las particulas. Sin embargo a bajas temperaturas o viscosidades de solvente altas, el movimiento browniano es pequeño y las particulas tienden a alinearse al fluir dando como resultado viscosidades más bajas de lo predicho.

Si las dispersiones de las particulas son atraidas una hacia otra ellas tienden a agregarse y formar una estructura, en muchos casos la estructura es tan pronunciada que la mezcla se comporta como u

sólido cuando está en reposo. Al aplicar un esfuerzo cortante se rompe la estructura y la viscosidad disminuye, si la estructura se reconstruye inmediatamente despues de que el esfuerzo cortante se detiene se considera un efecto de esfuerzo adelgassante, si la estructura se reconstruye lentamente, entonces el material es tixotrópico (fluidos que tienden a bajar la viscosidad con el tiempo).

Puesto que las emulsiones son diferentes de las dispersiones, se deben de usar relaciones diferentes de concentración - viscosidad. Por ejemplo la ecuación de Einstein pero con algunas modificaciones, ya que en una emulsión las gotas no son rigidas y su viscosidad varia en un amplio rango. Una extensión de la ecuación de Einstein incluye un factor que se permite para el efecto de las variaciones en la circulación del fluido dentro de las gotas y la subsecuente distorsión de los patrones de flujo alrededor de ellas, la magnitud de este efecto depende de la razón μ_i / μ_o , dónde μ_i es la viscocidad del fluido en la gota y μ_o la viscosidad del medio continuo, esto se representa por la siguiente acuación:

$$\mu_{Rel} = 1 + a \left[\frac{1 + \frac{2\,\mu_i}{5\,\mu_o}}{1 + \frac{\mu_o}{\mu_i}} \right] \qquad (40)$$

Cuando $\mu_i \gg \mu_o$ esta expresión se reduce a la ecuación de Einstein, pero bajo todas las otras condiciones μ_{Rel} es más baja que para la dispersión de particulas sólidas a la misma fracción volumen.

SIMBOLOS PRINCIPALES

A	Area (cm^2)
C	Concentración ($g.mol/cm^3$)
C_o	Concentración inicial ($g\ mol/cm^3$)
D	Coeficiente de difusión (cm^2/s)
D_{AB}	Coeficiente de difusión mutuo de la especie A en una mezcla binaria a dilusión infinita de A en B (cm^2/s)
D^o_{AB}	Coeficiente de difusión mutuo de A en una dilusión infinita de A en B (cm^2/s)
J	Densidad de flujo molal relativo sin transporte de volumétrico neto,($gmol/(s)(cm^2)$)
(J_A/A)	Vector de flujo molal en la ley de Fick, referido a un plano sin flujo volumétrico neto $gmol/(cm^2)(s)$
$(j_A/A)_x$	Flux de masa de la especie A en la dirección x, definido con respecto a un plano sin flujo volumétrico neto $gmol/(cm^2)(s)$
x, y, z	Coordenadas rectangulares
μ_B	Viscosidad de B (cp). Potencial químico $(cm^3)(atm)/gmol$
M_B	Peso molecular de la especie B
V	Volumen molal ($m^3/g\ mol$, $ft^3/lb\ mol$)
$\bar{V}$	Volumen molal parcial $cm^3/g\ mol$)
U	Vector velocidad (cm/s)
$\bar{U}$	Velocidad molecular media (cm/s)
P	Presión total en (atm)

p	Presión parcial (atm)
T	Temperatura (k^o)
R	Constante de los gases 82.06 (cm^3)(atm)/(g mol)(k^o)
A	Especie A: A_1 y A_2 son la especie A en los puntos 1 y 2
B	Especie B: B_1 y B_2 son la especie B en los puntos 1 y 2
a	Actividad del componente en la mezcla.
s	Sección transversal normal a el flux de difusión (cm^2)
X, Y	Fracciones mol de liquido y gas
γ	Coeficiente de actividad = a/C
μ_{AB}	Viscosidad en una mezcla liquida binaria
μ^o	Potencial quimico de un componente puro (cm^3)(atm)/gmol
α	Paraméntro de asociación del solvente
S	Area superficial (cm^2)
t	Tiempo (s)
y	Distancia en la dirección de la difusión (cm)
y_o	Espesor de la pelicula, $y_2 - y_1$, (cm)
k_c	Coefifiente de transferencia de masa definido en la ec. (19)
k^*	Coefifiente de transferencia de masa definido en la ecuación (27)
k_L	Coeficiente de transferencia de masa para la fase liquida incluyendo el efecto de la reacción quimica, gmol/(s)(cm^2)(gmol/cm^3), o cm/s

k_L^o Coeficiente de transferencia de masa sin reacción quimica cm/s

N_A Flux molal del soluto A , (gmol/(s)(cm^2)

N Rapidez de transferencia a través de la interfase gmol/(s)(cm^2)

C_i Concentración en la interfase ξ mol/cm^3

∇ Operador nabla referido a las tres coordenadas X,Y,Z

C_A Concentración de la especie A (mol/l)

i,j,k Coeficientes para las coordenadas X,Y,Z

δ Espesor de pelicula entre A y B (cm)

t_c Tiempo de contacto del elemento fluido con la pared (s)

K_x Coeficiente de transferencia de masa definido en la ec. (22)

K Coeficiente de transferencia de masa global

k_n Coeficiente de transferencia de masa para la especie n

Φ Función de distribución

θ Factor de reacción

P A R T E I I I

ANALISIS DISCUSION DE LOS EXPERIMENTOS REPORTADOS EN LA LITERATURA Y DISEÑO DE UN MODELO MATEMATICO PARA EL PROCESO DE POLIMERIZACION EN EMULSION DEL ESTIRENO

CAPITULO III

3.- GENERALIDADES DE LOS POLIMEROS

3.1.-INTRODUCCION

Durante mucho tiempo la química y la física de los polímeros estuvieron alejadas de la tecnología. Staudinger (28) propuso en su hipótesis macromolecular: sustancias como el hule natural no son asociaciones físicas o coloidales de moléculas pequeñas sino que son verdaderas moléculas de cadenas largas y de peso molecular extremadamente alto. Los estudios de E. Fischer, acerca de las proteínas, de Meyer y Mark, de la celulosa y de Carrothers (11) en la policondensación, establecieron la base para la aceptación de las ideas de Staudinger.

A raíz de la Segunda Guerra Mundial, la investigación se aceleró notablemente y las teorías empezaron a concordar con los hechos. Tanto el trabajo de Debye sobre la dispersión, el de Flory (11) sobre el flujo viscoso (así como en otras áreas), y el de Harkins (38) sobre la teoría de la polimerización en emulsión se originaron en la década de los 40's.

Actualmente la ciencia de las macromoléculas se dividen en materiales biológicos y no biológicos, ambos de gran importancia

para el desarrollo de la humanidad. Los polímeros biológicos son la base de la vida y de la inteligencia (22). Y los polímeros no biológicos son los materiales sintéticos utilizados para los plásticos, fibras y elastómeros, incluyendo algunos polímeros naturales como el caucho, la lana y la celulosa. En la tabla 3.1 se listan algunos polímeros biológicos y no biológicos.

TABLA 3.1 Materiales poliméricos de gran importancia (2).

Polímeros naturales de gran importancia bioquímica	Polímeros sintéticos
Celulosa	Hule
Almidón	Nylon
Quitina	Policloruro de vinilo (PVC)
Peptina	Polietileno
Insulina	Poliestireno
Albumina de huevo	Perspex
Ac. Desoxiribonucléico	Polisilaxana

3.2.-DEFINICION DE POLIMERO

Un polimero es una molécula constituida por la repetición de pequeñas unidades quimicas simples. En algunos casos la repetición es lineal y en otros casos las cadenas son ramificadas (2, 3). La unidad repetitiva del polimero involucra la combinación de alquenos simples denominados monómeros.

La longitud de cadena del polimero está especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena (Esto se llama grado de polimerización (DP)). La mayoria de los polimeros útiles para plásticos, caucho o fibras tienen pesos moleculares entre 10,000 y 1,000,000.

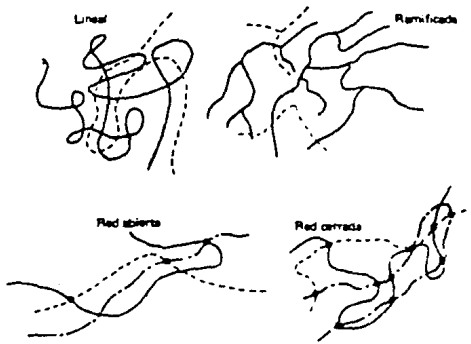


FIGURA 3.1 *Arreglos de polimeros.*

TABLA 3.2 Polimeros lineales, no lineales, sus monómeros, y sus unidades repetitivas (3).

Polimeros	Monómeros	Unidad Repetitiva
Polietileno	$CH_2 = CH_2$	$- CH_2 - CH_2 -$
Poli(cloruro de vinilo)	$CH_2 = CHCl$	$- CH_2\ CHCL -$
Poliisobutileno	$CH_2 = C(CH_3)_2$	$- CH_2 - C(CH_3)_2 -$
Poliestireno	$CH_2 = CH$	$- CH_2 - CH$ $-$
Policaprolactama (Nylon 6)	$H - N(H)(CH_2)_5\ C(O) - OH$	$- N(H)(CH_2)_5\ C(O) -$
Poliisopropeno (Caucho natural)	$CH_2 - CH - C(CH_3) = CH_2$	$- CH_2\ CH = C(CH_3) - CH_2 -$

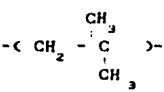
3.2.1.-CLASIFICACION DE LOS POLIMEROS.

Los distintos tipos de polimeros se pueden clasificar básicamente en dos categorias, a saber; polimeros de bajo peso molecular y polimeros de alto peso molecular. Sin embargo algunas clasificaciones de mayor utilidad, se deben a .

a)- Estructura

Es importante saber si el polimero consiste de una masa separable de moléculas individuales o de una red macroscópica, o si es ramificado o lineal, si es una sucesión de unidades orientadas al azar, o si tiene una orientación espacial.

Si la cadena del polimero tiene átomos de carbono con dos sustituyentes diferentes, el carbono es asimétrico puesto que las dos partes de la cadena con las que está conectado también son diferentes. Como el carbono es tetraédrico, los átomos asimétricos pueden existir en dos configuraciones espaciales diferentes que no son intercambiables, a menos que se rompan los enlaces covalentes. Un ejemplo es el caso del polipropileno que tiene como unidad repetitiva:



con el polipropileno en una configuración plana de zig-zag en un plano, cada grupo metilo puede estar en un lado de la cadena, es decir, ésta en la estructura isotáctica (la configuración en el carbono ramificado es tal que los grupos metilo se encuentran en el mismo lado). Este tipo de polimero es sumamente cristalino y forma fibras fuertes (34,22).

Se le llama estructura sindioáctica, cuando los grupos metilo están alternadamente colocados de manera regular en la cadena. La localización al azar de los grupos metilo a lo largo de la cadena del polimero origina una estructura atáctica, (caucho y estos polimeros muestran propiedades de elásticas), (28,34).

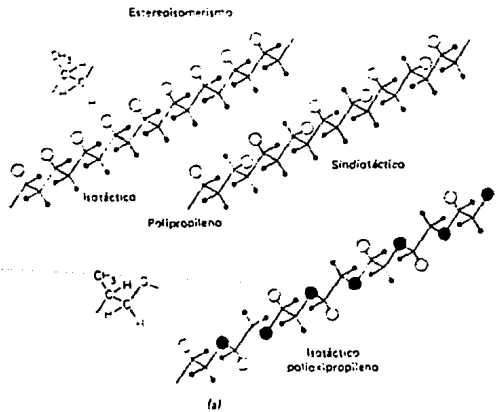


FIGURA 3.2 Estereoisomeros para carbono asimetrico

b)- Estado fisico

Las moléculas de los polimeros pueden ser parcialmente cristalinas o estar en completo desorden. Este último estado puede ser de naturaleza vitrea y quebradiza, o puede estar fundido con las caracteristicas de viscosidad de liquido o con la elasticidad, que se asocian a un liquido semejante al hule.

c)- La quimica

También para clasificar los polimeros es común emplear los grupos funcionales presentes, como por ejemplo el éter, éster, oxhidrilo, etc., asi como métodos de sintesis y su composición elemental (11, 21).

d)- Uso final

Es importante saber la aplicación ó el uso final que se le va a dar al polimero ya que de esto dependen las condiciones de operación del proceso de obtención. Los polimeros son usados ampliamente en la siguientes industrias (2, 3, 21, 28) :

-Adhesivos

-Hule

-Fibras y Textiles

-Plásticos

-Alimenticia

-Recubrimientos y Pinturas, etc.

3.2.2.- PROPIEDADES FISICAS DE LOS POLIMEROS.

Desde la aceptación de la hipótesis macromolecuar (28) ha sido reconocido que las propiedades de los polimeros (elasticidad y resistencia a la abrasión de los cauchos, la resistencia y tenacidad de las fibras y la flexibilidad y transparencia de las peliculas) deben atribuirse a su estructura de cadena larga.

En la actualidad ha sido conveniente clasificar en propiedades las relaciones de los polimeros; estructura-propiedades en las cuales existen deformaciomes grandes y pequeñas. La primera clase incluye propiedades tales como la resistencia a la tracción y los fenómenos observados en la fusión, mientras que las propiedades que implican deformaciones pequeñas incluyen el comportamiento eléctrico y óptico, propiedades mecánicas tales como la rigidez, el limite de deformación, las transiciones vitreas (T_g) y la fusión cristalina (T_m) (3, 11, 28).

Las deformaciones grandes dependen de la naturaleza de la cadena larga del polimero y la configuración global de sus cadenas, factores importantes para este grupo de propiedades, son el peso molecular y su distribución, la ramificación de la cadena, y sustituciones en las cadenas laterales así como la reticulación.

Las propiedades fisicas asociadas a deformaciones pequeñas están influidas por los factores que determinan la manera como los átomos de la cadena interaccionan a pequeñas distancias. La capacidad de los polimeros para cristalizar, establecida mediante consideraciones de simetria y efectos esféricos, tienen una gran importnacia , como la tienen la flexibilidad de los enlaces de la cadena y el número, naturaleza y separación de los grupos polares (21).

En los polimeros cristalinos, la naturaleza del estado cristalino introduce otro conjunto de variables que influyen sobre las propiedades mecánicas.

Una de las determinantes más importantes de las propiedades de los polimeros es la temperatura de las transiciones principales, la transición vitrea (T_g) y el punto de fusión cristalino (T_m). En la figura 3.3 se da una relación entre T_m y T_g para una variedad de polimeros.

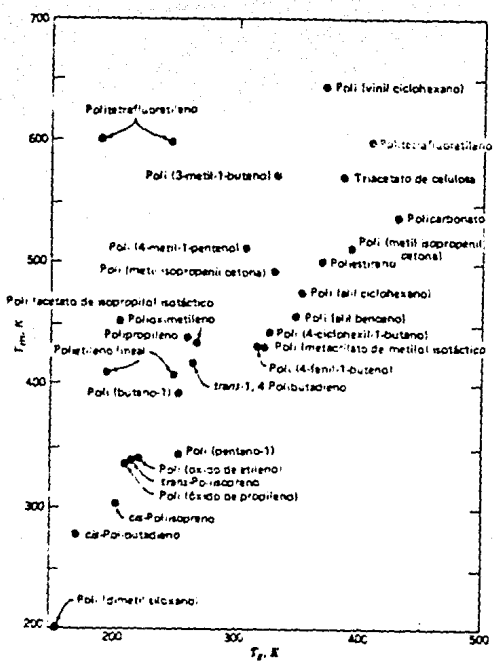


FIGURA 3.3 *Relación entre T_m y T_g para varios polímeros*

El aumento de T_m con el peso molecular, nivelándose al irse alcanzando los pesos moleculares de los polímeros, el comportamiento aproximado de T_g asociado, y el continuo aumento de la viscosidad con el peso molecular, sirven para definir, en

función de las variables peso molecular y temperatura, regiones en las que se encuentran las propiedades de los plásticos, cauchos, líquidos viscosos, etc.)

Las propiedades de los polímeros se manifiestan en cualquiera de las aplicaciones principales, incluyendo los elástomeros, las fibras y los plásticos a que se destinan las mocromoléculas (11, 21, 28).

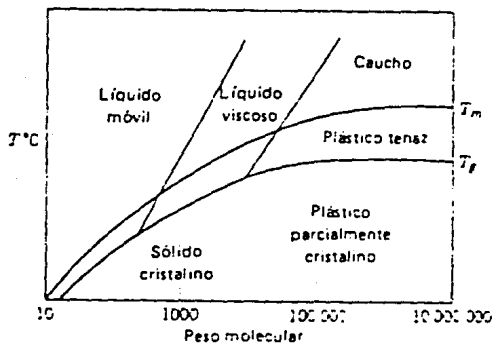


FIGURA 3.4 *Relaciones aproximadas entre peso molecular, T_m , T_g y propiedades de los polímeros.*

3.3.- MECANISMOS GENERALES DE LA POLIMERIZACION

Flory (11) y Carrothers (3) propusieron que los procesos de polimerización se dividen en dos grupos conocidos como polimerización por reacción en cadena y reacción en etapas.

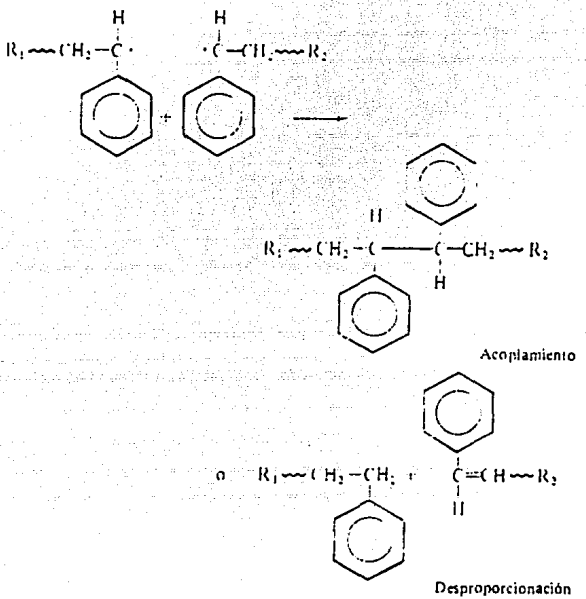
3.3.1.- Polimerización por reacción en cadena.

Ocurre en una serie de reacciones sucesivas, cada una de las cuales consume una particula reactiva y genera otra similar de mayor tamaño, de modo que cada reaccion individual depende de otra previa. Las particulas reactivas pueden ser radicales libres (el metódo mas usado en la industria), cationes o aniones (3, 22,28).

El proceso de radicales libres es una polimerización tipica de la reacción de polimerización del etileno. En éste las particulas que propagan la cadena de reaccion son radicales libres, cada uno de los cuales se adiciona a una molécula de monómero para formar un nuevo radical libre más grande, el cual a su vez se adiciona a otra molécula de monómero y asi sucesivamente (21, 22, 28).

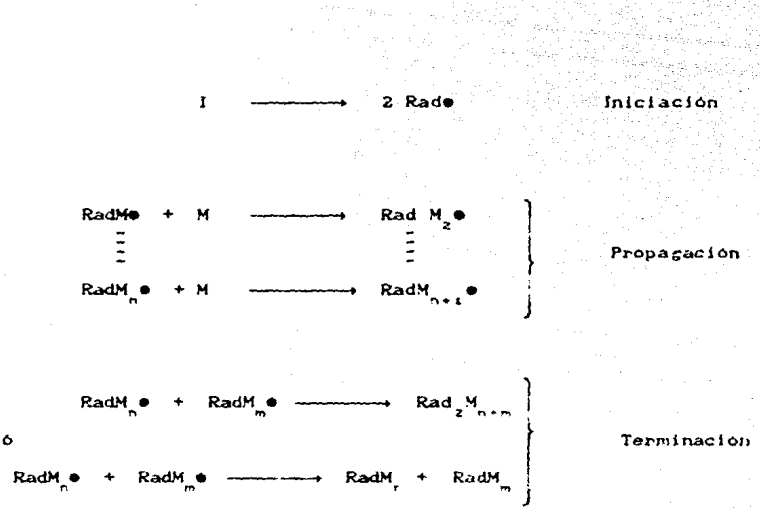
$$Rad\bullet + CH_2 = CH_2 \longrightarrow Rad\ CH_2 - CH_2\bullet$$

La terminación es la desaparición de un centro activo.



El consumo de un radical libre es acompañado en cada paso por la formación de otro más grande formando cadenas. En un momento dado se interrumpe la secuencia debido a etapas que consumen pero no generan radicales libres: combinación o desproporción de radicales (28).

Una notación abreviada para estas reacciones es la siguiente:

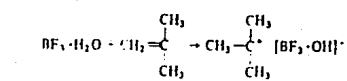


Existen dos tipos de polimerización iónica :Los sitemas catiónicos y los aniónico.

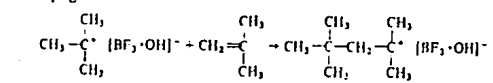
En los sistemas catiónicos la polimerización es muy rápida a baja temperatura. Por ejemplo la polimerizacion del isobutileno con $AlCl_3$ o BF_3(como iniciador) ocurre a - 100 °C. En este caso la vida de la cadena del isobutileno es más corta que la vida usual de una cadena de radicales libres.

Ion carbonio (polimerización catiónica)

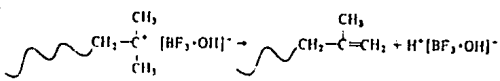
Iniciación:



Propagación:



Terminación:

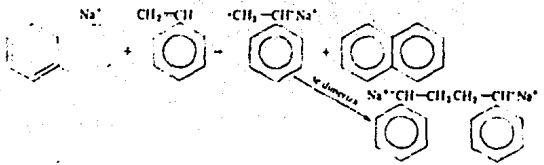


La utilidad de los sistemas aniónicos es evidente con los dienos para dar cis-poliisopropeno y cis-polibutadieno, aunque también pueden obtenerse polimeros isotácticos y atácticos (28).

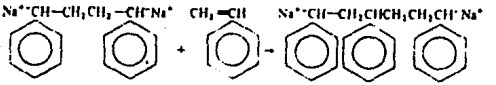
En este tipo de procesos también se puede proceder a la polimerización con iones, en lugar de radicales libres, como particulas propagadoras de la cadena, lo que depende del tipo de iniciador que se utilice para iniciar la reacción.

Carbanion (polimerización aniónica)

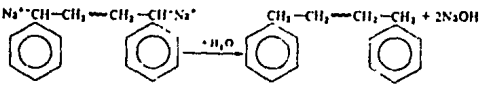
Iniciación:



Propagación:



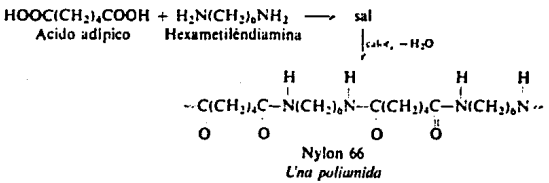
Terminación:

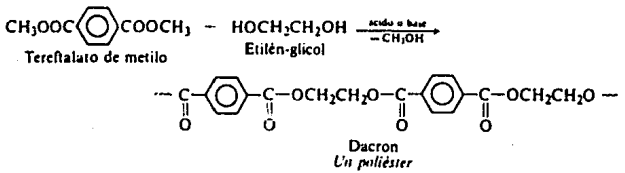


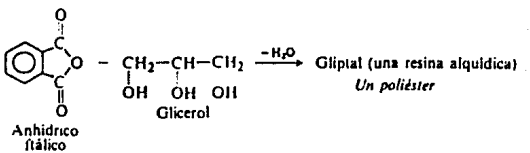
3.3.2.- Polimerización por reacción en etapas.

En la polimerización por reacción en etapas ocurre una serie de reacciones cada una de las cuales es esencialmente independiente de las precedentes. Se forma un polímero porque el monómero reacciona con más de un grupo funcional, ya que el monómero es polifuncional (22).

Los ácidos carboxílicos reaccionan con aminas para dar amidas y con alcoholes para dar ésteres. Cuando un ácido que contiene más de un grupo - COOH reacciona con una amina con más de un grupo $-NH_2$, o con un alcohol con más de un grupo -OH, resultan poliamidas y poliesteres; por ejemplo:





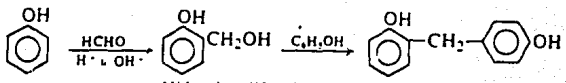


La reacción en estos casos no depende de radicales libres o iones que propaguen la cadena; en cambio, las etapas son esencialmente independientes entre sí: sucede que comprenden más de un grupo funcional de una molécula monómera.

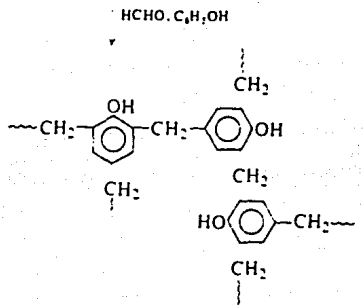
Si cada molécula de monómero sólo contiene dos grupos funcionales, el crecimiento solamente puede suceder en dos direcciones, por lo que se obtiene un polímero lineal, como es el caso del Nylon 66 o del Dacron. Pero si puede producirse la reacción en más de dos lugares del monómero, resulta un polímero de red espacial con muchas uniones transversales, como el Gliptal.

La polimerización por reacción en etapas comprende una amplia variedad de grupos funcionales y muchos tipos de reacción. Entre los polímeros sintéticos más antiguos se encuentran los que resultan de la reacción entre fenoles y formaldehídos: las resinas fenol-formaldehído.

Cuando se trata fenol con formaldehído, en presencia de álcali o ácido, se obtiene una sustancia de elevado peso molecular, en la que se mantienen unidos muchos anillos fenólicos por grupos $-CH_2-$:



o-Hidroximetilfenol



Las etapas involucradas en la formación del polímero parecen ser las siguientes: primero reacciona el fenol con el formaldehido para generar el *o*- o el *p*-Hidroximetilfenol, que luego reacciona con otra molécula de fenol con pérdida de agua, con lo que resulta un compuesto con dos anillos unidos por un eslabón - CH_2 - . Este proceso continúa, resultando un producto de alto peso molecular, puesto que hay tres posiciones susceptibles al ataque en cada molécula de fenol, resulta que el producto final contiene muchas uniones transversales, por lo que tiene una estructura rígida.

3.4.- PROCESOS DE POLIMERIZACION HOMOGENEOS

3.4.1.- Polimerización en masa

En la polimerización en masa el monómero y el polímero (y el iniciador) son los únicos componentes formando una mezcla homogénea, este método es ampliamente practicado en la fabricación de los polímeros que se obtienen por reacción en etapa, en los que las reacciones son ligeramente exotérmicas y la mayor parte de la reacción ocurre cuando la viscosidad de la mezcla es todavia lo bastante baja para permitir con facilidad la mezcla, la transferencia de calor y la eliminación de las burbujas.

La polimerización en masa de los monómeros vinílicos es más difícil,ya que las reacciones ocurren a temperaturas elevadas ,y con los iniciadores usuales se descomponen térmicamente, este proceso depende fuertemente de la temperatura (3).

Debido al problema de la transferencia de calor por el incremento de la viscosidad en esta reacción, es poco usado este proceso comercialmente.

3.4.2.- Polimerización en disolución.

La polimerización de los monómeros vinílicos en disolución es

ventajosa desde el punto de vista de la disipación de calor y de su control, pero tiene dos desventajas potenciales. Primera, debe elegirse el disolvente con cuidado para evitar la transferencia de cadena y, segunda, el polímero debería utilizarse preferentemente en disolución como en el caso del poliacetato de vinilo para ser convertido en polialcohol vinílico y algunos acabados de ésteres acrílicos, pues la eliminación completa del disolvente de un polímero es amenudo difícil hasta el punto de ser impracticable.

3.5.- POLIMERIZACION EN SISTEMAS HETEROGENEOS

Los sistemas heterogéneos surgen en la polimerización por radicales libres cuando el polímero producido es insoluble en el medio de reacción, o también cuando el monómero y el polímero son faciles de disolver.

En el primer caso los materiales de partida se encuentran formando una mezcla homogénea, de la cual va precipitando el polímero en el curso de la reacción. En esos casos se trata de polimerización por precipitación. Por el contrario el monómero difícil de disolver puede desde un principio encontrarse en una fase separada con o sin agentes emulsificantes, se encuentra disperso en pequeñas gotas. Según el caso se puede hablar de una polimerización en emulsión o en suspensión (2, 11).

3.5.1.- Polimerización en suspensión

En este tipo de polimerización el monómero se dispersa en un medio acuoso, formando pequeños glóbulos, y el iniciador es soluble en el monómero o bien en la fase acuosa. En general suele añadirse un estabilizador de suspensión, cuya función es asegurar que los glóbulos permanezcan dispersos sin coalescer en el transcurso de la polimerización. El polímero final queda en pequeñas perlas más o menos duras. El tamaño medio de las perlas puede ser variado entre amplios límites; los factores que influyen en la reacción de polimerización son; la velocidad de agitación, la realción en peso de monómero a agua y el tipo de estabilizador usado.

En el principio de la reacción, la fase continua constituida por el monómero se rompe fácilmente mediante la agitación sólo, formándose perlas de polímero; en ausencia de estabilizador, los glóbulos tienden a coalescer y a disgregarse de nuevo, de manera que el fenómeno es dinámico más bien que estático. A medida que transcurre la polimerización, los glóbulos se van haciendo más viscosos y para una conversión de 20 a 30 % son bastante pegajosos, de modo que cuando chocan entre sí tienden a formar agregados de difícil separación. si la velocidad de agitación se ajusta de manera que se impida la formación de agregados, la dispersión puede mantenerse a través de este periodo crítico, y al

llegar a una conversión de 70 % los glóbulos son lo bastante duros como para proseguir sin aglomerarse, (ya que la forma y el tamaño del polímero están determinados por factores mecánicos).

El problema principal que se presenta en la polimerización en suspensión es evitar que los glóbulos se aglomeren durante el periodo crítico.

Ejemplo: Polimerización es suspensión en un matraz de vidrio con agitación (13, 28).

Fase acuosa:		
	Agua	400 *ml.*
	Alcohol polivinílico	1 *g.*
Fase orgánica:		
	Metacrilato de metilo	100 *g.*
	Peróxido de benzoilo	1 *g.*

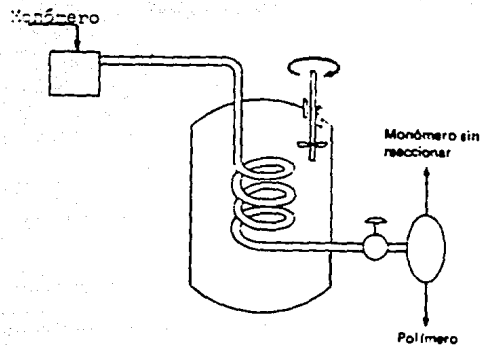


FIGURA 3.5 . *Sistema de polimerizacion en suspensión*

3.5.2.- Polimerización en emulsión.

La polimerización en emulsión es uno de los diferentes procesos mediante los cuales se puede polimerizar una gran variedad de compuestos orgánicos insaturados. Esta polimerización ocurre en un medio liquido, generalmente acuoso, y produce un fluido lechoso llamado látex (60, 3).

Los componentes escenciales de dicho sistema son: el monómero, un

agente tensoactivo, el iniciador y el agua. Como surfactantes suelen emplearse jabones de ácidos grasos o jabones catiónicos, y los iniciadores suelen ser persulfatos de metales alcalinos, hidroperóxidos orgánicos solubles en agua.

Una formulación típica para una polimerización en emulsión es la siguiente (60):

Constituyentes	Partes por peso
Monómero	100
Medio de despersión	150
Emulsificante	5
Iniciador	0.5

Al inicio de la reacción el agente tensoactivo está en forma de micelas, agregadas en forma de esferas o cilindros de 50 a 100 moléculas, con sus extremos hidrofóbicos orientados hacia a dentro y sus hidrofílicos hacia a fuera (13, 60).

Estas micelas se forman cuando la concentración de tensoactivo excede la concentración micelar crítica (CMC). La CMC es una concentración generalmente baja.

La polimerización se produce cuando el iniciador se descompone en radicales libres que reaccionan con monómero disuelto en el agua.

Estos radicales monoméricos se pueden dirigir a las micelas y formar las particulas de polimero (Teoria de nucleación micelar (38)), o también pueden seguirse polimerizando en la fase acuosa, para formar también particulas de polimero (Teoria de nucleación homogénea (46)).

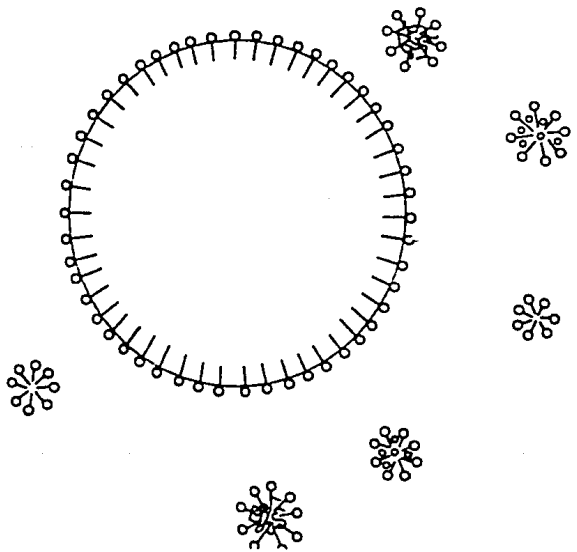


FIGURA 3.6 Moléculas de surfactante en la interfase micelar

En un sistema homogéneo la rapidez de polimerización está en razón inversa del grado de polimerización. cuando este es proporcional al grado de la longitud de la cadena, pero esto no ocurre en emulsión, donde elevadas rapideces de polimerización son compatibles con altos pesos moleculares. La base de esta diferencia radica en que en emulsión las radicales iniciadores se generan en la fase acuosa. mientras que el incremento y terminación tiene lugar en la fase orgánica dispersa (11, 15, 16).

La rapidez de polimerización es elevada porque los centros activos penetran por difusión en las micelas y propagan allí la reacción con el monómero solubilizado que, a medida que se consume, es suministrado por los "depositos" que son las gotas de monómero dispersas.

Las pequeñas particulas de polimero formadas en la micela, si su tamaño es demasiado grande respecto a la micela, son expulsadas al exterior y se recubren de una capa de surfactante que las estabiliza, impidiendo su coagulación. Para mantener la reacción es preciso que siga el suministro de monómero a las micelas. Esto puede tener lugar por difusión del monómero desde las gotas a las micelas o bien a las particulas de polimero expulsadas, en donde también puede tener lugar el crecimiento (16, 81).

La cantidad de tensoactivo va disminuyendo progresivamente, al ser adsorbido por las particulas poliméricas, de modo que para una conversión del 20 % todas las micelas han desaparecido. El mantenimiento de la reacción puede ocurrir, además por difusión de los núcleos activos, que se van formando en la fase acuosa, hasta la superficie de las gotas de monómero, de forma que la propagación continua en la fase orgánica hasta que termina la reacción (13, 60, 81).

Tabla 2.2 Comparación de los procesos de polimerización

PROCESO	MEDIO	*	CONCENTRACION DE MONOMERO	CONTROL DE TEMPERATURA	POLIMERIZACION			
					Rapidez	Grado	Viscosidad SLN	Observaciones
Bulk	---	OS	---- .	Difícil	Relativamente Alta	Alto	Alta	Inflamable
Solución	Solvente Orgánico	OS	Baja	Fácil	Baja	Bajo	Relativamente Alta	Inflamable
	Agua	WS	Baja	Fácil	Baja	Alto	Alta	------
Emulsión	Solvente Orgánico	OS	Alta	Muy Fácil	Alta	Alto	Bajo	Puntos relativamente pequeños; $TP^{\bullet} < 1\ \mu$
	Agua	WS	Alta	Muy Fácil	Alta	Alto	Bajo	------
Suspensión	Agua	WS	Alta	Muy Fácil	Alta	Alto	Bajo	Puntos relativamente pequeños; $TP^{\bullet} > 1\ \mu$

* Abreviaciones: OS, Soluble en aceite
WS, Solible en agua

$TP^{\bullet}$: Tamaño de Particula.
SLN : Solución
(81)

CAPITULO IV

4. MECANISMO DE POLIMERIZACION EN EMULSION DEL ESTIRENO

4.1 INTRODUCCION

Para controlar y cuantificar las variables involucradas en la polimerización en emulsión del estireno es necesario contar con un modelo teórico-matemático, que lo represente adecuadamente, tal fué el propósito del investigador Harkins (38) que en los años 40 fué el primero en postular una teoria cualitativa para explicar los fenómenos de nucleación y cinéticos involucrados en el proceso.

Posteriormente Smith - Ewart dieron un caracter cuantitativo a dicho proceso, y recientemente diversos autores han hecho sus propias contribuciones teórico - experimentales con el fin de obtener un modelo representativo, alguna de las cuales se muestran en el presente capitulo.

4.2. NUCLEACION DE PARTICULAS EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION

El término nucleación se refiere a la polimerización incipiente o mejor dicho, a la formación de particulas en un sistema de polimerización en emulsión.

El paso de nucleación constituye el denominado intervalo I del modelo de Harkins - Smith - Ewart modificado por Gardon (35, 38, 39) para la polimerización en emulsión, se considera que en los intervalos II y III del mismo modelo el numero de particulas permanece escencialmente constante.

Sin embargo, la nucleación de nuevas particulas en algunos casos puede desarrollarse en los intervalos II y III. A este fenómeno se se llama a menudo nucleación secundaria, y puede encontarse en sistemas con estabilización pobre (coagulación) o en polimerizaciones continuas o semicontinuas (46).

La discusión de la nucleación de particulas empieza con la teoria de Harkins-Smith-Ewart (38, 39), en la cual se establece una hipótesis de nucleación micelar.

En oposición a ésta teoria otros investigadores han desarrollado sus hipótesis, en las cuales proponen otros mecanismos de

nucleación diferentes al micelar, contra el cual comparan sus resultados teórico-experimentales. Tales hipótesis se exponen a continuación.

a) Roe (59) y Ugelstad (54) han propuesto que los radicales cargados formados en la fase acuosa no son capaces de entrar a las micelas, por lo que éstas actúan como una reserva de monómero únicamente, y que la *nucleación se desarrolla en las gotas de monómero por medio de radicales libres de iniciador, formados en la fase acuosa.*

b) Lichti, Gilbert y Napper (47) propusieron que la *formación de partículas se realiza por medio de la coagulación de partículas primarias* (radicales oligoméricos) *en la fase acuosa*, y que el tensoactivo funciona como un estabilizador de éstas partículas.

c) Hansen y Ugelstad (42) presentaron la hipótesis de que las *partículas se forman como el resultado de la interacción y crecimiento de radicales libres y monómero disuelto en la fase acuosa*, mecanismo denominado *nucleación homogénea* (38).

Estos investigadores, mediante un desarrollo cuantitativo y con trabajos experimentales han tratado de demostrar la validez de sus

teorias, pero sólo han obtenido resultados ambivalentes y con poca concordancia con la realidad. De alguna manera concluyen que de todos los mecanismos *el micelar es el más probable.*

4.2.1 INTERVALOS I, II Y III EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION

La primera teoria de carácter cualitativo propuesta para el proceso de polimerización en emulsión fué desarrollada por Harkins (38, 39).

Este investigador propuso que *para un sistema consistente de una solución acuosa de iniciador, gotas de monómero emulsificado y micelas de surfactante con monómero disuelto en ellas, habrá una rapidez de generación de radicales libres en la fase acuosa, producto aparente de la interacción entre iniciador y monómero disueltos en el agua. Estos radicales serán capaces de entrar a las micelas de tensoactivo formadas, ocasionando que el monómero contenido en ellas empiece a polimerizar.*

Esta polimerización se verá sustentada por el monómero contenido en la solución acuosa circundante. El monómero entrará a la particula a una rapidez mayor que a la rapidez con que ocurre la polimerización. A medida que se formen más particulas de polimero y crezcan, su área interfacial en aumento adsorbera mayor cantidad

de tensoactivo, para su estabilización, hasta que no queden micelas presentes en el sistema. Esto ocasionará que no ocurra la formación de nuevas particulas, por lo que la conversión de monomero a polimero tomará lugar exclusivamente en las particulas de polimero existentes (58).

El modelo de Harkins para la polimerización en emulsión se sustenta en evidencias experimentales de sistemas de monómeros tales como el estireno y butadieno; iniciadores solubles en agua tales como ión persulfato, y surfactantes aniónicos que forman micelas en agua. El curso de la reacción en condiciones batch se describe en tres intervalos (35, 36).

La descripción del fenómeno de polimerización se divide en tres intervalos en los cuales se identifican procesos y caracteristicas especificas (16,35, 60).

INTERVALO I

La mezcla de reacción al principio de la reacción de polimerización, consiste de una fase acuosa continua y una dispersión de gotas de monómero de 1 a 10 μm. Esto es el inicio del llamado intervalo I.

La fase acuosa contiene al iniciador, buffer u otros electrolitos, pequeñas cantidades de monómero disuelto y otros ingredientes tales como agentes de transferencia de cadena y el emulsificante.

Un agente de transferencia de cadena tiene la función de regular el grado de polimerización de la cadena que se forme, por ende regula también el peso molecular. Su acción no debe interferir en la rapidez de polimerización, ni en la misma polimerización. Se considera que la parte activa de una molécula de polimero se transfiere a otra inactiva, dándole a ésta última la capacidad de añadir más moléculas de monómero. Tal función puede ejemplificarse de la siguiente forma (11, 28, 76) :

$$M_R^{\bullet} + AT \longrightarrow M_RA + T^{\bullet}$$

donde: AT es un agente de transferencia.

$T^{\bullet}$ es el nuevo radical formado, que puede iniciar la polimerización.

La mayoria de los emulsificantes usados en los años 40 fueron aniónicos con bajas concentraciones micelares criticas (CMC). En tales sistemas, una gran fracción de emulsificante se encuentra en forma de micelas al principio de la reacción. Una parte es disuelta en la fase acuosa y otra parte se localiza en las diversas interfases.

La mayor parte del monomero se localiza en gotas grandes, pero una parte es solubilizada dentro de las micelas y otra parte es disuelta en el agua. Primero se propuso que la reacción de polimerización empieza cuando los radicales libres nacidos en el medio acuoso emigran hacia las micelas hinchadas con monomero. La polimerización dentro de esas micelas disminuye el monómero y establece una fuerza termodinámica directora que causa una transferencia de masa de las gotas de monómero através de una fase acuosa a las particulas de polimero recién formadas y crecientes.

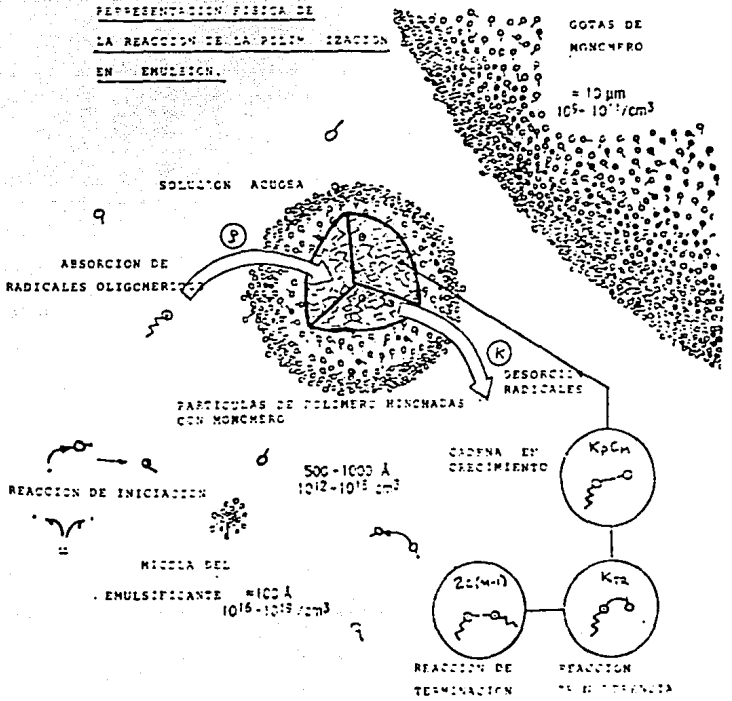


FIGURA 4.1. Polimerización en emulsión durante el intervalo I . el número de micelas, partículas y gotas son arbitrarias.(35)

Los autores recientes desprecian la nucleación de particulas en las gotas de monómero por muchas razones. Primero, el número de particulas en el látex final fué cerca de 1000 veces el número de gotas de monómero. Entonces, la iniciación en las gotas no se considera dentro del total de particulas formadas.

Segundo, la relación de área interfacial de la micela al área interfacial de la gota al comienzo de la reacción seria muy grande y, de acuerdo a la teoria de difusión continua, las micelas y las particulas pequeñas serian más efectivas en la captura de radicales libres por unidad de área superficial, que las gotas de monómero.

La nucleación de particulas en éste intervalo normalmente se completa rápidamente en el curso de una reacción batch, tipicamente a conversioness del 2 - 10 % . Este fenómeno se explica en base a que las particulas que crecen dan una nueva superficie hidrobófica para la adsorción del emulsificante libre contenido en la fase acuosa.

La nucleación se detiene cuando todo el emulsificante ha sido adsorbido por la superficie en aumento de las particulas, esto es, cuando ya no quedan más micelas presentes en el medio acuoso que puedan ser nucleadas.

Este punto en la secuencia de la reacción constituye el fin del intervalo I (ver fig. 4.2).

Muchos fenómenos que algunas veces son significativos, no están incluidos en la descripción anterior. Tal vez el más importante es la influencia de los grupos terminales del iniciador en la cadena del polímero. La mayoría de los iniciadores solubles en agua generan grupos terminales iónicos, algunos de los cuales permanecen en las superficies de las partículas y funcionan como estabilizadores. De hecho puede producirce un látex estable sin adicionar emulsificantes.

INTERVALO II

Al final del intervalo I, la mezcla de reacción comprende partículas de polímero hinchadas con monómero y gotas de monómero; casi 90 % del monómero está presente en las gotas. La mayor parte del emulsificante está en la superficie de las partículas de polímero, que sobrepasan en número las gotas grandes en relación 1000 a 1. La concentración de monómero en las partículas de polímero está limitada termodinámicamente debido a la energía libre requerida para expandir el área superficial de las partículas coloidales. Este fenómeno importante se debe al grado de subdivisión de los sitios de reacción.

La reacción procede por polimerización dentro de las particulas. El monómero es abastecido por difusión de las gotas de monómero, cálculos simplificados demuestran que la rapidez de transferencia del monomero es adecuada para abastecer la reacción en las particulas. La difusión de radicales libres dentro de las gotas de monómero usualmente no se consideran importantes (35,43).

En la manera en que las particulas crecen durante el intervalo II, el área interfacial se incrementa, usualmente a valores mayores que pueden ser saturados con el emulsificante usado en la carga inicial. El intervalo II termina cuando el monómero de las gotas ha sido consumido. En este punto de la reacción, el grado de saturación de las superficies de las particulas por el emulsificante está en o cerca de su valor más bajo.

INTERVALO III

En éste intervalo la reacción de polimerización continúa, reduciendo la concentración de monómero en las gotas y en las particulas.

El fin del intervalo III se alcanza cuando se ha consumido todo el monómero por la reacción, y en casos dónde hay un exceso de

monómero, cuando se ha alcanzado la conversión deseada o la máxima posible de acuerdo a las condiciones de reacción (por ejemplo, Temperatura).

La conversión total del monómero al final del intervalo III, varia considerablemente entre diferentes sistemas; para el estireno es tipicamente 40 % . Para algunos productos de látex, se desean altas conversiones para reducir problemas posteriores debidos al monómero residual.

El mecanismo de Harkins y el esquema de reacción en tres intervalos no son consistentes con todos los datos experimentales que hemos consultado (ver capitulo V). Sin embargo, éste modelo representa una base útil para examinar la influencia de varios parámetros de reacción y del reactor en el curso de la polimerización, y de las caracteristicas del latex.

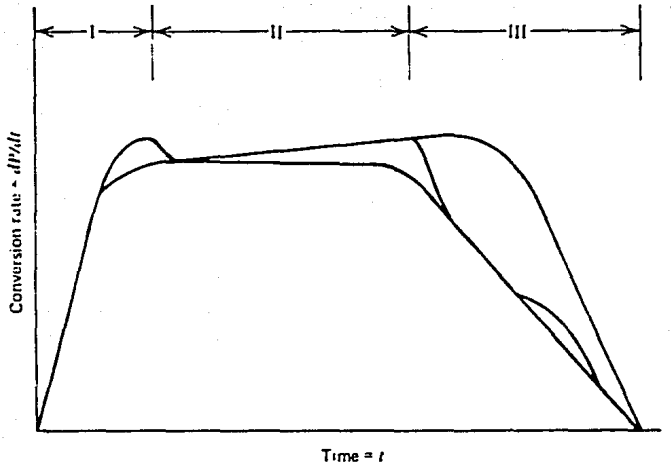


FIGURA 4.2

Representación esquemática encontrada experimentalmente para variaciones de rapidez de conversión con tiempo en los intervalos I, II y III. (La variación de las curvas depende de los pasos de iniciación, propagación y terminación de la reacción de polimerización).

4.2.2 TEORIA CUANTITATIVA PARA LA NUCLEACION DE POLIMERO, DESARROLLADA POR SMITH Y EWART.

En esta teoria los autores (39) manejan la teoria de Harkins (38) con el fin de obtener una ecuación para el número de particulas como función de la concentración de emulsificante y de las rapideces de iniciación y polimerización. Esta ecuación se desarrolló principalmente para sistemas de monómero con baja solubilidad en agua (por ejemplo estireno), pero soluble en las micelas de emulsificante. Los autores procedieron como sigue:

Postularon que el iniciador contenido en la fase acuosa se descompone para formar radicales libres, y que con la entrada de un radical libre a una micela se formaria una particula nucleada de polimero.

El tratamiento matemático considera la obtención de dos ecuaciones al aplicar dos hipótesis (a y b) (39).

a) Propusieron que todas las micelas adsorberan un radical libre con lo cual quedarán nucleadas un gran número de particulas. Esta ecuación corresponde al máximo número de particulas que pueden nuclearse en las micelas existentes. Esta suposición rechaza la posibilidad de la entrada de más de un radical

libre a las particulas nucleadas, hasta que todas ellas se han formado (ecuación de límite superior).

b) Se considera un flux de radicales libres hacia las micelas y a las particulas ya nucleadas. Esto significa que se acepta la entrada de más de un radical a las particulas de polímero, las cuales al ir creciendo van adsorbiendo emulsificante libre para su estabilización, por lo que la nucleación se detiene cuando se han agotado las micelas. Esta ecuación representa el mínimo número de particulas que pueden formarse (ecuación de límite inferior).

Ecuación de límite superior

Ya que el número de particulas de látex por unidad de volumen de fase acuosa (N) formadas será igual a la rapidez de formación de radicales libres por unidad de volumen de fase acuosa (ρ) tenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{dN}{dt} = \rho \qquad (1)$$

Y el volumen de una particula de látex a un tiempo (t) será igual

a la rapidez de cambio del volumen (μ) con el tiempo de una partícula representativa de látex, lo cual es representado mediante la siguiente expresión:

$$\frac{dv}{dt} = \mu \qquad (2)$$

Si Γ representa el tiempo de formación de partículas se obtiene:

$$v_{t,r} = \mu(t - \Gamma) \qquad (3)$$

y por lo tanto el área será:

$$a_{t,r} = \theta(t - \Gamma)^{2/3} \qquad (4)$$

dónde θ es la rapidez de cambio de área con respecto al tiempo y se define por la siguiente ecuación:

$$\theta = [(4\pi)^{1/2} 3\mu]^{2/3} \qquad (5)$$

Al área total de las partículas (A_p) presentes al tiempo t se dará entonces por:

$$A_p = \rho\theta \int_0^t (t - \Gamma)^{2/3} d\Gamma = \frac{3}{5} \rho \theta t^{2/3} \qquad (6)$$

Si A_p se iguala al área interfacial (a_s) multiplicada por la supreficie total de las particulas (S_p) y de la ecuación (6) despejamos el tiempo obteniendo:

$$t = (5\, a_s\, S_p / 3\, \rho\, \theta)^{3/5} \qquad (7)$$

y el número total de particulas estará dado por la siguiente expresión que se conoce como la ecuación del limite superior:

$$N = \rho\, t = 0.53\, (\rho/\mu)^{2/5}\, (a_s\, S_p)^{3/5} \qquad (8)$$

Ecuación de limite inferior

En este caso, la rapidez de formación de particulas esta dada por:

$$\frac{dN}{dt} = \rho\, (1 - A_p / a_s\, S_p) \qquad (9)$$

En un intervalo de tiempo $d\Gamma$ el número de particulas formadas es $(dN/d\Gamma)d\Gamma$ y el área total de las particulas formadas despues de un tiempo t está dado por :

$$A_p = \int_0^t a_{t,r} \left[\frac{dN}{dr} dr \right] = \rho \int_0^t (t - r)^{2/3} \left[\frac{dN}{dr} dr \right] \quad (10)$$

Sustituyendo el valor de A_p en la ecuación (9) se obtiene:

$$\frac{dN}{dt} = \rho - (\rho \theta / a_s S_p) \int_0^t (t - r)^{2/3} \left[\frac{dN}{dr} dr \right] \quad (11)$$

Los detalles de la solución de ésta exuación se dan en el documento original de Smith - Ewart, obteniendose la ecuación para el número total de particulas formadas (ecuación del limite inferior).

$$N = 0.37 (\rho/\mu)^{2/5} (a_s S_p)^{3/5} \quad (12)$$

Que es idéntica a la ecuación de limite superior excepto por la constante.

4.3 CINETICA DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION

Smith y Ewart (38) han propuesto la teoria cinética de la polimerización en emulsión en téminos de reacciones de radicales libres en puntos aislados, dónde los radicales libres se originan en el medio acuoso ó por medio de la reacción entre sustancias que provienen de fuera del medio.

Considérese un sistema que contiene 1 *ml.* de agua con N particulas de polimero suspendidas en ella, cada una de las cuales tiene un volumen υ y una área interfacial a_s. Suponga que los radicales se producen sólo en la fase acuosa; definamos la rapidez de entrada de radicales a una particula simple como :

$$\frac{dn}{dt} = \rho' / N \qquad (1)$$

dónde ρ' es la rapidez total de entrada en todos los puntos de reacción N. El radical crece en la particula hasta que se termina ó difunde hacia otra particula. Definamos la rapidez de salida por la siguiente expresión :

$$\frac{dn}{dt} = -k_o a (n / \upsilon) \qquad (2)$$

donde k_d es la constante de rapidez para este proceso y n/v es la concentración de radicales libres en la partícula. Si la terminación de radicales toma lugar solo por recombinación la rapidez de terminación en una partícula simple será :

$$\frac{dn}{dt} = -2k_t [\, n\,(n-1)/v \,] \qquad (3)$$

dónde k_t es la constante de terminación. El factor 2 surge del hecho de que dos radicales libres se transforman en cada evento de terminación; $(n-1)/v$ es la concentración de radicales con la cual cualquier radical libre en la partícula puede reaccionar, ya que no puede reaccionar con si mismo.

En cualquier instante, habrá N_n partículas que tendrán n radicales en ellas. Por cada entrada de un radical, la partícula N_{n-1} se convertirá a partícula N_n . Por cada transferencia de radical fuera de la partícula, N_{n+1} se convertirá en N_n partículas. Por cada terminación dentro de la partícula-partículas N_{n+2} se convertirá a N_n partícula. Pero en el estado estacionario el número de partículas con N_n radicales en ellas permanecerá constante,y la rapidez a la cual N_n partículas se forman a partir de N_{n-1} partículas, N_{n+1} o N_{n+2} partículas será igual a la rapidez a la que son perdidos. Esto se expresa así :

$$N_{n-1}\,(\rho'/N) + N_{n-1}\,k_2\,a\,[(n+1)/\upsilon\,] + N_{n+2}\,k_3[(n+2)(n+1)] =$$

$$N_n\,(\rho'/N) + N_n\,k_2\,a\,(n/\upsilon) + N_n\,k_3\,[(n(n-1)/\upsilon\,] \qquad (4)$$

Esta ecuación forma el punto de partida para la siguiente discusión :

CASO I Numero promedio de radicales libres por particula; $\bar{n} < 0.5$

El número promedio de radicales por particula pueden caer a bajo de 0.5 si la desorción de radicales de las particulas y la terminación en la fase acuosa son considerables, en este caso la disminución en el valor de n es mayor para particulas pequeñas a bajas velocidades de iniciación. Se consideran dos formas de terminación:

i) La terminación se da fundamentalmente en la fase acuosa.
ii) Que haya una terminación inmediata cuando un radical entre en una particula que contenga previamente un radical.

Para que $\bar{n}<0.5$ se debe cumplir que la rapidez de entrada y salida de radicales a una particula sean iguales, y entonces igualando las ecuaciones (1) y (2) se obtiene:

$$N_i \, k_o \, a / \upsilon = N_o \, \rho' / N \qquad (5)$$

para este caso $N_i = N_o$, esto significa que todas las particulas tendrán el mismo número de radicales. Y de acuerdo a lo anterior se tiene:

$$N \propto \frac{\rho' \upsilon}{k_o a} \qquad (6)$$

Asi mismo, la rapidez total de polimerización por *ml.* de fase acuosa será :

$$\frac{dM}{dt} = k_2 (M) (\rho' \upsilon / k_o a) \qquad (7)$$

dónde R puede expresarse como $V_p C_p$, dónde V_p es el volumen total de particula de polimero en 1 *ml.* de fase acuosa, y C_p es la concentracion promedio de radicales en las particulas (igual n/υ) podemos escribir :

$$\frac{dM}{dt} = k_2 (M) V_p C_p \qquad (7a)$$

La terminación de radicales libres puede tomar lugar tanto en la fase acuosa verdadera como en las partículas de polímero. Si la terminación es principalmente en la fase acuosa verdadera, tenemos para la desaparición de radicales, la siguiente ecuación:

$$\frac{dn}{dt} = -2 k_3 (C_v)^2 \qquad (8)$$

dónde C_v es la concentración de radicales libres en la fase acuosa. Al estado estacionario, si ρ es la rapidez de formación de radicales libres / *ml.* de fase acuosa :

$$\rho = 2 k_3 (C_v)^2 \qquad (9)$$

dado que los radicales alcanzan un rápido equilibrio entre el agua y las partículas, podemos expresar la relación de sus concentraciones en estas fases. C_p/C_v por un coeficiente de partición, α. Entonces de la ecuación (7a) será :

$$\frac{dM}{dt} = k_2 (M) V_p \alpha (\rho/2 k_3)^{1/2} \qquad (10)$$

El tiempo de vida promedio, τ_p, de un radical creciente estará dado por :

$$\tau_p = V_p \alpha / (2 k_{tp} \rho)^{1/2} \qquad (11)$$

Entonces, bajo estas condiciones tanto la rapidez de polimerización como el tiempo de vida promedio depende, no del número, pero si del volumen total de las particulas de polimero.

Si la terminación ocurre principalmente en la fase polimero, y la rapidez de terminación (como se definió en la ecuación (2,3)) es el doble de la rapidez de entrada de radicales dentro de la particula ó :

$$\frac{dn}{dt} = - 2(\rho'/N) N_i = - 2 [(\rho') / N^2] (v/k_t a)_0 \qquad (12)$$

y dado que ésta rapidez es igual en el estado estacionario a ρ, obtenemos de la ecuación (7) :

$$\frac{dM}{dt} = k_2 (M) (V_p \rho / 2 k_o a)^{1/2} \qquad (13)$$

CASO II Número promedio de radicales libres por particula de polimero aproximadamente igual a $\bar{n} = 0.5$.

Este es el caso más aplicable a todas las polimerizaciones en emulsión. Ocurre cuando no se presenta desorción de radicales o ésta es despreciable comparada con la velocidad de los radicales que entran a la particula y el tamaño de la particula es tan pequeña que no puede acomodar más de un radical. Esto es, que en cualquir momento dado, la mitad de las particulas poliméricas contienen un radical que está en crecimiento mientras que la otra mitad está inactiva, por esto el número de radicales por particula promedio para todas las particulas es 0.5. Para esto se requiere:

i) Que la velocidad de la reacción no sea excesivamente baja.

ii) Que la terminación de radicales en la fase acuosa sea despreciable.

iii) Que el tiempo necesario para la terminación de los radicales en las particulas sea muy corto comparado con el intervalo

entre sucesivas entradas de dos radicales en la particula.

Smith y Ewart demostraron esto como sigue:

$$N_{n-1} \left(\rho' / N \right) + N_{n+2}\, k_3 \left[(n+2)(n+1) / \upsilon \right] = N_n \left(\rho' / N \right) + N_n\, k_3 \left[n(n-1) / \upsilon \right] \qquad (14)$$

que se puede escribir por ser más conveniente como se muestra en la ecuación (15):

$$N_{n-1} + N_{n+2}\, \beta\, (n+2)\,(n+1) = N_n \left[1 + \beta n(n-1) \right] \qquad (15)$$

donde $\beta = k_3 N / \upsilon \rho'$

Se demostró por esos autores (39) que una aproximación satisfactoria para la ecuación (15) cuando $\beta > 1$ es :

$$N_{n-1} / N_n = 1 + \beta n(n-1) \qquad (16)$$

Ahora, la ecuación (16) , cuando $n = 0$:

$$N_2 = N_0 / 2 \qquad (17)$$

Cuando n = 1 :

$$N_o + 6N_3 \beta = N_1 \qquad (18)$$

y entonces, de la ecuación (16):

$$N_3 = [\, N_o / 2\beta(1 + 6\beta) \,]$$

y

$$N_1 = N_o (4 + 6\beta) / (1 + 6\beta), \text{ etc.}$$

Para cualquier grado de polimerización deseado, el número total de radicales está dado por :

$$n_\cdot = 1N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \ldots nN_n \qquad (19)$$

mientras que el número total de particulas es :

$$N = N_o + N_1 + N_2 + N_3 + \ldots N_n \qquad (20)$$

a partir de estas relaciones se encuentra que :

$$n_t = (N/2)\,(1 + 1/\beta - (1/3)\beta^2 + \ldots) \qquad (21)$$

ó, dónde β es grande :

$$n_t \propto N/2 \qquad (22)$$

y tenemos que la ecuación de rapidez de polimerización es:

$$-\frac{dM}{dt} = k_2 M\,(N/2) \qquad (23)$$

CASO III Número promedio de radicales libres por particula de polimero $\bar{n} > 0.5$.

Alguna fracción de las particulas pueden contener dos o más radicales por particula. Esto implica que siempre habrá una fracción muy significativa que tiene cero radicales por particulas, esto ocurre cuando el tamaño de las particulas es grande o bien, la constante de velocidad de terminación es baja.

mientras que la terminación de los radicales libres en la fase acuosa y la desorción no son importantes y la velocidad de iniciación no es muy baja.

La condición al estado estacionario puede escribirse fácilmante suponiendo que los puntos son uniformes en tamaño y tan grandes que todos contienen cerca del mismo número de radicales. De las ecuaciones (2) y (3), la condición al estado estacionario puede escribirse como :

$$\rho' / N = 2 k_3 (n^2 / \upsilon) \qquad (24)$$

de lo cual :

$$n = (\upsilon \rho' / 2 k_3 N)^{1/2} \qquad (25)$$

y :

$$\boxed{\frac{dM}{dt} = k_2 M (V_p \rho' / 2 k_3)^{1/2}} \qquad (26)$$

4.4 EFECTOS DEL EMULSIFICANTE EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION

El proceso de polimerización puede ser aplicado a diferentes monómeros insaturados. Esto es importante, ya que varían notablemente dependiendo del tipo de monómero que se use y ésto influirá en el mecanismo de formación de partículas (16, 76).

El tipo y la concentración del surfactante afectan notablemente el desarrollo del proceso. Por lo general se presentan tres tipos de partículas en el sistema, *micelas de surfactante*, *partículas de polímero en crecimiento* y *gotas de monómero*.

Cuando se inicia la reacción de polimerización los tres tipos de partículas están presentes (fig. 4.3a) por lo cual los tensoactivos funcionan como agentes solubilizantes, por lo que el papel del emulsificante es enteramente físico. Conforme avanza la reacción, se requiere más y más surfactante para estabilizar las partículas de polímero en crecimiento, hasta que las micelas sin moléculas de polímero desaparecen, como se muestra en la figura (4.3b). Posteriormente las gotas de monómero se agotan, la reacción continúa con el consumo total de monómero encerrado en las partículas de polímero, quedando estables (fig. 4.3c) al final sólo éstas partículas de polímero.

Existen dos teorias respecto a la nucleación en las cuales el papel del emulsificante es de vital importancia, la nucleación micelar (38,39), en la que la polimerización ocurre sólo dentro de las particulas y la nucleación homogénea (35, 36) que completa la posibilidad de que algunos radicales oligoméricos precipitan formando nuevas particulas que se incluyen en alguna particula de polimero ya formada o bien se adsorben en ellas cierta cantidad de emulsificante disuelto en la fase acuosa.

Cuando se usa un emulsificante, su tipo y las concentraciones de éste afectan en primer lugar al número de particulas de látex formadas, el cual a su vez afecta al porciento de polimerización, la iniciación, el peso molecular, distribución de pesos moleculares y la viscosidad en la fase acuosa.

Para aplicaciones en las cuales es importante la estabilidad del látex sometido a una agitación mecánica y a bajas temperaturas, es conveniente agregar una cantidad de surfactante adicional al término de la reacción; en general los efectos de la adición difieren de los efectos obtenidos con la misma cantidad de surfactante adicionado antes de la polimerización. La cantidad de particulas de látex es inferior a las gotas de monómero en la emulsión original lo que facilita la estabilidad del latex, pero al escoger el emulsificante que se utilizará se tendra que

hacer con vistas a la estabilidad del látex antes que a la emulsión de monómero (72).

En resúmen los efectos causados en la polimerización en emulsión por el surfactante pueden ser enumerados como sigue (76, 81):

1) Estabilidad del monómero en la emulsión.
2) Estabilidad del monómero en las micelas.
3) Estabilidad de partículas de polímero en el látex.
4) Solubilidad del polímero.

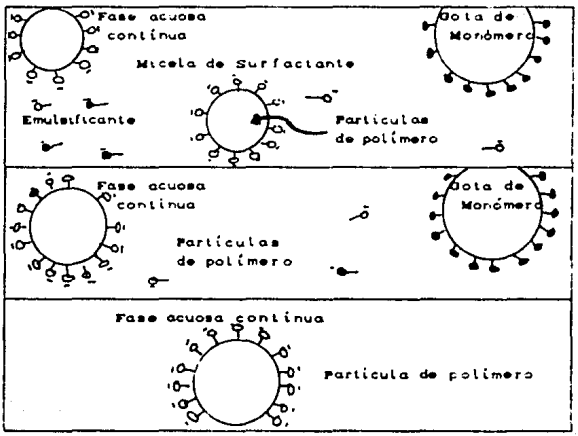


FIGURA 4.3

4.4.1 POLIMERIZACION EN EMULSION CON EMULSIFICANTES IONICOS

La teoria de polimerización en emulsión de Smith-Ewart (38,39) fué desarrollada considerando únicamente emulsificantes iónicos. El parámetro caracteristico del emulsificante en ésta teoria es a_s, el área ocupada por el emulsificante en una monocapa saturada en la interfase polimero-agua.

Smith y Ewart suponen que el área ocupada por una molécula de emulsificante en la superficie de una particula y en la micela es igual. Ya que la presencia de micelas que contienen monómero solubilizado se postula como esencial en la nucleación de las particulas de látex, se deriva que no será posible la nucleación adicional de particulas de látex una vez que todo el emulsificante ha sido adsorbido en las particulas existentes, hecho que parece demostrarse debido a un incremento en la tensión superficial del sistema aproximadamente al mismo tiempo que cesa la formación de particulas de látex nuevas.

Observando los datos de la tabla 4.2 se aprecia que el valor de a_s no es independiente de la naturaleza del polimero, como fué inicialmente propuesto, pues se incrementa con la polaridad del polimero y la temperatura (16).

4.4.2 POLIMERIZACION EN EMULSION CON EMULSIFICANTES NO IONICOS

Los surfactantes no iónicos fueron desarrollados posteriormente a los del tipo iónico, y no se han aplicado de una manera importante al proceso de polimerización en emulsión.

Parece que en las formulaciones que utilizan éste tipo de emulsificantes, se obtienen particulas de látex de un mayor tamaño (195 - 230 nm de diámetro) en relación a aquéllas obtenidas con emulsificantes iónicos (tipicamente cerca de 50 nm) (61, 76).

Además se ha sugerido que el mecanismo de la polimerización en emulsión con emulsificantes no iónicos difiere fundamentalmente de aquél en la que la polimerización en emulsión ocurre con otro tipo de emulsificantes.

Piirma y Chang (16) observaron una rapidez constante de reacción para el 40 % inicial de conversión y después un aumento en dicha rapidez. Esto se atribuyó a un incremento en los puntos de reacción debido a la generación de una segunda familia de particulas de látex, lo cual se atribuye a su vez al hecho de que los emulsificantes no iónicos son solubles en estireno, entonces la concentración de emulsificante en agua se incrementa al consumirse las gotas de monómero y todo el monómero se encuentra presente en las particulas de látex hinchadas.

4.4.3 POLIMERIZACION EN EMULSION CON MEZCLA DE EMULSIFICANTES NO IONICOS Y ANIONICOS

El investigador Ono (16, 76) mostró experimentalmente que usando mezclas de emulsificantes no iónicos y aniónicos se incrementa la estabilidad del látex. Esto se debe a que la estabilización electrostática por el emulsificante iónico adsorbido está suplementada por la estabilización estérica otorgada por el emulsificante no iónico adsorbido, que efectivamente decrece las fuerzas de atracción de Van der Waals (que les causa coalescencia), incrementando su estabilidad.

En casos por ejemplo de estireno, para el cual la nucleación micelar de las particulas de látex es dominante arriba de la concentración micelar critica del emulsificante, existe otro efecto importante. Este es la formación de micelas mixtas que son mucho más grandes que aquéllas formadas por surfactantes iónicos solos, pero tendrán una menor densidad de carga superficial y podrán incrementar la eficiencia de la iniciación por radicales libres cargados negativamente ($SO_4^=$) situados en la fase acuosa.

Piirma y Wang (16, 76) trabajaron con una mezcla de *dodecil sultato de sodio* y *tridecil oxi poli(etilenoxi)etanol*; encontrando que la adición del emulsificante aniónico reducia el peso micelar

de 16,800, para el aniónico solo, a 3,500 con 50 % mol de emulsificante aniónico, así mismo, el peso micelar del emulsificante aniónico solo, fué mucho mayor (23,500), entonces, hay un número mayor de pequeñas partículas micelares presentes en el sistema mixto del que se obtiene con cualquiera de los dos emulsificantes solos. Esto se refleja en un incremento en el número de partículas de látex formadas.

4.4.4 EFECTO DEL EMULSIFICANTE SOBRE EL TAMAÑO DE MICELAS EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION

Observando la tabla 4.1 y 4.2 (16, 76), no hay duda de que el tamaño de la micela se incrementa con la longitud de cadena del alquilo. Consecuentemente, a una concentración micelar constante el número de micelas debe decrecer mientras sus tamaños se incrementan.

TABLA 4.1 Area superficial total de micelas contenidas en soluciones de alquil sulfato de sodio (0.012 mol/dm^3)

	Longitud de cadena del alquilo				
	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}
Número de agregación	27	41	64	80	100
10^{-3} área S_{total} m^2dm^{-3}	4.4	4.5	4.3	4.4	4.5

TABLA 4.2

Longitud de cadena	a'_s / A^2 Carboxilatos de Potasio: Maron 50 °C (1954)	Carboxilatos de Potasio: Harkins 60 °C (1977)	Alquil sulfatos de sodio. Piirma y Chen 47 °C (1980)
C_{10}	----	68	-------
C_{12}	41	-----	52
C_{14}	34	66	40
C_{16}	25	-----	25
C_{18}	23	48	-------

Efectos de temperatura D.S.S (Piirma y Chen)

Temperatura °C	22	37	47
a'_s / A^2	47	49	52

Area a'_s ocupada por una molécula de surfactante en la interfase polimero - agua. Efecto de la longitud de cadena del alquilo.

Es claro que el número de micelas iniciales presentes, no determina el número de particulas de látex formadas. Sin embargo, a una concentración micelar dada, el área superficial total de las micelas es constante porque al aumentar la cadena de alquilo aumentará el tamaño de la micela, pero se obtentrá menor número de las mismas.

Entonces, parece que el área superficial total de las micelas es el factor que determina la rapidez a la cual son capturados los radicales de iniciador por las micelas, y por lo tanto, el número de partículas de látex formadas (16).

SIMBOLOS PRINCIPALES

N	Número de particulas
t	Tiempo
ρ	Rapidez de formación de radicales libres por unidad de Volumen de fase acuosa.
μ	Rapidez de cambio de volumen con el tiempo
V	Volumen
τ	Tiempo de formación de particulas
φ	Rapidez de cambio de área con respecto al tiempo
A_p	Area total de las particulas
a_s	Area interfacial de las particulas
S_p	Superficie total de las particulas
τ_F	Tiempo promedio de existencia de un radical creciente
ρ'	Rapidez de entrada de radicales libres a las particulas
n	Número de radicales
k_o	Constante de rapidez de salida de radicales libres de las particulas
n/V	Concentración de radicales libres en la particula
k_3	Constante de rapidez de terminación
$\frac{(n-1)}{V}$	Concentración de radicales libres que pueden reaccionar dentro de las particulas
$\frac{dM}{}$	Rapidez total de polimerización
V_p	Volumen total de particula de polimero en un ml. de fase acuosa

C_p Concentracion promedio de radicales en las particulas

C_v Concentración de radicales libres en la fase acuosa

P A R T E I I I

ANALISIS DISCUSION DE LOS EXPERIMENTOS REPORTADOS EN LA LITERATURA Y DISEÑO DE UN MODELO MATEMATICO PARA EL PROCESO DE POLIMERIZACION EN EMULSION DEL ESTIRENO

CAPITULO V

5 REVISION BIBLIOGRAFICA. SELECCION Y DISCUSION DE EXPERIMENTOS PARA LA POLIMERIZACION EN EMULSION DEL ESTIRENO

5.1 INTRODUCCION

El presente capitulo se realizó considerando dos puntos. El primero es la revision critica de once trabajos publicados teórico-Experimentales referentes a la polimerización en emulsión del estireno, en los cuales se tratan diferentes aspectos de éste proceso, usando diferentes tratamientos matemáticos, y por consiguiente, diversos resultados experimentales. De cada uno de éstos experimentos se presenta un resúmen, el cual incluyen las materias primas y cantidades empleadas; asi como las condiciones experimentales.

El segundo punto fué el análisis de tres de éstos experimentos (8, 9 y 10) en los que se emplea el mismo sistema (monómero, iniciador, surfactante y medio), aunque los mecanismos de polimerización en emulsión que proponen los autores son diferentes (mecanismo micelar, polimerización sembrada, mecanismo de nucleacion homogénea, etc.). Estos resultados experimentales (gráficas y valores teoricos calculados) permiten una comparación entre ellos.

El estudio y analisis de estos trabajos nos permiten hacer consideraciones que sean la base para proponer el mecanismo adecuado a la polimerización, incluyendo los efectos de la interfase micelas-solución acuosa y describir el proceso mediante un modelo matemático. Esto se tratará en el siguiente capitulo.

5.2 RESUMEN DE LOS EXPERIMENTOS CONSULTADOS.

1.- A general theory of the mecanism of emulsion polymerization, (38).

Resumen

Es un compendio de las teorias existentes a esa fecha de los mecanismos de polimerización en emulsión del estireno, haciendo énfasis en la teoria propuesta por Harkins, que propone un mecanismo micelar, que es el más factible por las evidencias experimentales presentadas.

El autor para obtener los resultados experimetales del incremento de tamaño de particula de polimero con la conversión de polimero, aplicó un método volumétrico (titulación de surfactante) desarrollado por H. F. Jordan. En sus experimentos encontró que el surfactante desapareció rápidamente del latex mientras la conversión de polimero se incrementaba. Este hecho le sugirió que una fuente principal de polimerización se encuentra en las micelas de surfactante, y que éste se transfiere a las paticulas de polimero al incrementarse la conversion.

Además de esta teoria se manejaban otras dos:

a.- La teoria más antigua consideraba que las gotas de monómero emulsionadas polimerizaban por si mismas, lo cual no estaba de acuerdo con el hecho de que comunmente las gotas de monómero tienen un volumen inicial mayor de 100 o hasta 1,000,000 de veces el volumen de la particula final de polimero y que la cantidad de particulas de polimero es mucho mayor que las del monómero.

b.- La teoria de Fikentscher (39) proponia que la fuente de la reaccion es la fase acuosa. pero el autor no especificó que consideraba como fase acuosa.

El articulo considera a cada uno de los elementos que constituyen el sistema reaccionante.

TABLA 1.1 MATERIAS PRIMAS

Elemento	Reactivo	Cantidad (g)
Monómero	Estireno[a]	35
Iniciador	Persulfato de Potasio[b]	0.17
Surfactante	Dodecil Sulfato de Sodio[c]	2.2
Medio	Acuoso	62.63
Temperatura	50 °C	

a.- C_7H_8= CH_2

b.- $K_2S_2O_8$

c.- Dodecil Sulfato de Sodio (DSS) o Laurato de Potasio ($CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3Na$)

RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL EFECTO DE LA CONCENTRACION DE SURFACTANTE EN LA CONVERSION DEL POLIMERO.

La figura 1.1 muestra la desaparición de surfactante durante la polimerización en emulsión del estireno: A una conversión de polímero aproximadamente del 23 % y con una concentracion de surfactante del 3 % . las curvas convergen en una región anterior a la de la CMC, lo que sugiere que las micelas de DSS y miristrato desaparecieron, mientras que a una conversión aproximadamente del 50 % el monómero libre se solubilizo (desaparecio). Con la doble cantidad de DSS a 40.7 ^{o}C y a altas conversiones las micelas no desaperecieron, pero a 30 % de conversión y con la desaparición de monómero se detuvo la formación de nuevos nucleos de polímero.

A 23 % de conversión se observó lo siguiente:

Conc. inicial de Surfactante en %	Cantidad de Surfactante desaparecido
2.8	2.2
5.2	3.2

De acuerdo a la tabla anterior se observa que al aumentar la concentracion inicial de surfactante aumenta el consumo de éste debido a que las particulas formadas fueron más pequeñas y por lo tanto dieron una mayor área interfacial.

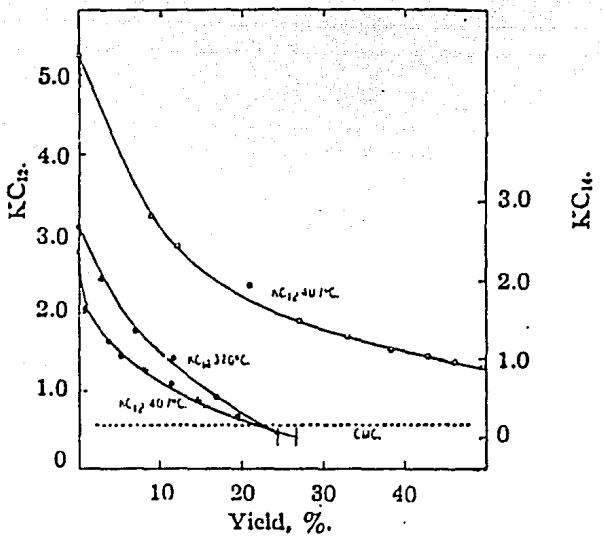


FIGURA 1.1 Concentración en peso de surfactante libre. KC_{12} KC_{14} vs % de conversión

Este articulo es importante por el tipo de mecanismo que propone; es prácticamente la base teórica de todos los experimentos que posteriormente estudiaron el proceso de polimerización en emulsión. Sin embargo fué rechazado por nosotros para un análisis profundo debido a su antiguedad ya que se publicó hace más de 40 años.

2.- The kinetics of styrene emulsion polymerization, (39)

Resúmen

Se propone el desarrollo cinetico de la teoria de nucleación micelar para la polimerización en emulsión (basándose en la teoria de Harkins (38)).

El autor propone que la mitad de las particulas del sistema reaccionante poseen un radical libre creciente (cadena activada que se está polimerizando), mientras las restantes no poseen ninguno, lo cual significa que en la mitad de las particulas ocurre la reaccion de polimerización, mientras que en la otra mitad no ocurre. Con la entrada de otro radical libre a todas las particulas, la mitad de ellas detienen su crecimiento en tanto que la otra mitad crece.

TABLA 2.1 MATERIAS PRIMAS

Elemento	Reactivo	Cantidad (g)
Monómero	Estireno	35
Iniciador	$K_2S_2O_8$	0.175
Surfactante	DSS	0.5 - 5.0
Medio	Acuoso	61.22 -62.2
Temperatura	50 ^{o}C y 60 ^{o}C	

La reacción se llevo a una conversión de aproximadamente 90 - 95 % de estireno a poliestireno. El numero de particulas formadas se obtuvo por la determinación de contenido de polimero en el látex y del volumen promedio de las particulas de látex de poliestireno. Estos resultados se muestran en la figura 2.1, en la cual se grafica el número de particulas formadas por gramos de surfactante vs concentracion de surfactante en la solución acuosa usada para preparar la emulsión. La linea recta en la figura tiene una pendiente de -2/5, lo cual predice que el numero de particulas producidas por gramo de surfactante será inversamente proporcional a 2/5 de la concentración de surfactante.

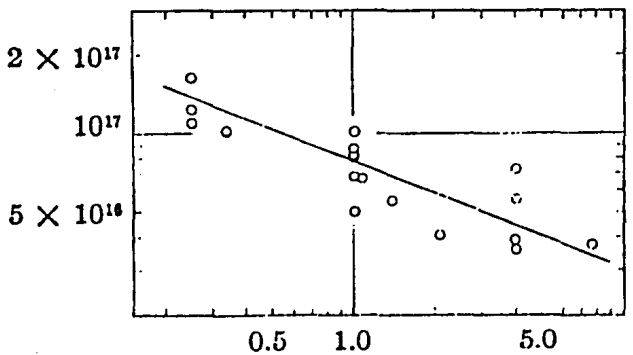


FIGURA 2.1 Número de particulas por gramo de surfactante vs % concentración de surfactante.

De esta figura es evidente que una cantidad dada de surfactante es más efectiva en la formación de particulas en una solución diluida que en una concentrada. El efecto de la concentración de $K_2S_2O_8$ sobre el numero de particulas producidad en una solución de estireno emulsionada con una concentración de 1 % de surfactante y también el número de particulas producidas relativas a aquellas producidas por una concentración de iniciador de 0.175.

TABLA 2.2 Efecto de la concentración de iniciador sobre el número de particulas producido por un gramo de surfactante a 50 °C.

Concentración de persulfato, %	0.70	0.175	0.044
Particulas/g surfactante x 10^{-17}	1.37	0.805	0.498
Número relativas	1.70	1	0.62

Un incremento en la temperatura incrementa el número de particulas formadas como se muestra en la tabla 2.3 para dos concentraciones diferentes de surfactante.

TABLA 2.3 Efecto de la temperatura sobre el número de partículas.

Concentración de surfactante %	Partículas por g de surfactante		Relación $50^{o}/30^{o}$
	30 °C	50 °C	
1	3.8×10^{16}	8.1×10^{16}	2.1
1	2.3×10^{16}	6.8×10^{16}	3.0
0.333	$4,2 \times 10^{16}$	10.2×10^{16}	2.4

En este artículo hacemos las mismas consideraciones que para el anterior, fué publicado hace más de 40 años y, además no son realmente independientes.

3.- Swelling of latex particles, (40)

Resúmen

Se propone una serie de ecuaciones diferenciales y algebraicas que describen el hinchamiento de partículas de látex de varios tanamaños al ponerse en contacto con varios disolventes, los cuales fueron estireno, tolueno y clorociclohexano.

El propósito fué obtener experimentalmente las solubilidades de

equilibrio y de las rapideces de solubilizacion de los disolventes en las particulas de latex del poliestireno

TABLA 3.1 MATERIAS PRIMAS

Elemento	Reactivo	Cantidad (g)
Monómero	Estireno	30
Iniciador	$K_2S_2O_8$	---
Surfactante	DSS	5
Medio	Acuoso	180
Otros	Diisopropil benzil hidroperoxido	0.2
	KCl	0.5
	Tetraetilen pentamida	0.2

No reportan temperatura.

Para determinar los factores que influyen en la solubilidad de equilibrio en un látex se usaron los disolventes anteriormente mencionados de la siguiente forma:

Se tomó una muestra de látex y junto con el solvente se centrifugaron y posteriormente se tomó una muestra del solvente saturado con el látex, se enfrió, y se destiló. El destilado se hizo pasar a través de un tubo graduado. Con estos datos obtenidos

se emplea la ecuación 3.1 para obtener resultados de solubilidad y construir la figura 3.1.

$$- \frac{\ln(1-\upsilon_2) + \upsilon_2}{\upsilon_2^2} = \mu + \gamma \frac{2V_1}{RT\, r^2 \upsilon_2} \qquad (3.1)$$

dónde:

υ_2 es la fracción volumen de polimero en las particulas hinchadas

μ es el parámetro de interacción polimero-solvente.

r es el radio de las particualas hinchadas.

V_1 es el volumen molar del solvente.

Esta ecuación se basa en la suposición de que la energia libre interfacial (γ) entre las particulas hinchadas y la fase acuosa es la misma para todas las fracciones de látex y cualquier disolvente dado, ya que la superficie de las particulas de polimero estan saturadas con respecto al surfactante.

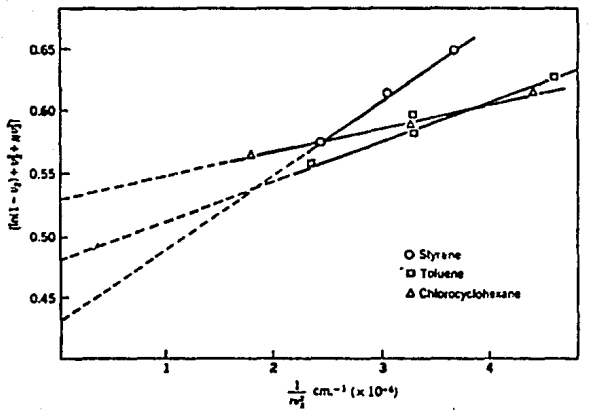


FIGURA 3.1 Hinchamiento en equilibrio de partículas de látex de poliestireno a 25 °C.

Los valores de solubilidad de equilibrio encontrados para estos tres disolventes en las fracciones de látex de diferentes tamaños de partículas se muestra en la tabla 3.2.

TABLA 3.2 Solubilidad al equilibrio de solventes en latex de poliestireno.

Diametro de particulas (Å)	370	800	800	370	1730	840
Peso molecular ($\bar{M}_n$ x 10^{-6})	0.5	4.6	4.6	4.8	4.2	0.1
Solubilidad a 25 °C (g/g polimero)						
Tolueno	2.12	3.02	--	--	4.15	3.11
Estireno	1.18	2.93	1.50	--	4.60	--
Clorociclohexano	2.36	3.45	--	--	3.92	--

Los datos experimentales muestran que para cualquier disolvente, la solubilidad de equilibrio en las particulas de latex esta gobernada únicamente por el tamaño y la energia interfacial entre las mismas y el medio acuoso.

Este trabajo se rechazo porque el objetivo de los autores es diferente a los nuestros.

4.- Surface chemistry aspects of emulsion polymerization, (41).

Resúmen

En este articulo se hace una recopilación de trabajos experimentales realizados por diferentes autores, incluyendo Harkins (38), Smith-Ewart (39), Morton (40) y otros.

El autor hace un análisis de los datos experimentales obtenidos en los diferentes trabajos y concluve que los mecanismos de nucleación de particulas de polimero, la nucleación homogénea es la mas evidente. El autor no realiza un trabajo experimental ni propone un modelo matemático, por lo cual no se eligió para su estudio detallado.

5.- Particle nucleation in emulsion polymerization II. Nucleation in emulsifier-free systems investigated by seed polimerization, (42).

Resumen

Este trabajo experimental propone realizar una reacción de polimerización en ausencia de emulsificante, introduciendo al sistema polimerizante particulas de polimero ya nucleadas o

sembradas (28) de acuerdo a una formulación que si emplea emulsificante como se observa en la siguiente tabla.

TABLA 5.1 DATOS PARA LA PREPARACION DEL LATEX SEMBRADO

SIEMBRA	T (C°)	B O R A X mol/dm^3	ESTIRENO g/dm^3
1	80	2 x 10^{-3}	102
2	60	1 x 10^{-3}	102
3	60	1 x 10^{-3}	52
4	60	1 x 10^{-3}	25.5
5	90	2 x 10^{-3}	51
6	60	1 x 10^{-3}	400
AGUA 900 - 1200 cm^3, INICIADOR 2.2 X 10^{-3} mol/dm^3			

Este articulo se rechazó para su análisis porque con el uso de particulas sembradas se elimina el paso de nucleación en el sistema polimerizante, el cual es para nosotros un punto primordial de análisis.

6.- Particle nucleation in emulsion polymerization IV. Nucleation in monomer droplets, (43).

Resúmen

Analizan el posible mecanismo de nucleación en las gotas de monómero. Proponiendo que si se trabaja con una microemulsión, las gotas de monómero tendrán tamaños muy pequeños, convirtiendose estas en el centro de la nucleación.

La producción de una microemulsión, requiere grandes cantidades de tensoactivo, ya que con la fragmentación de la sustancia que se va a disolver aumenta el área interfacial. A modo de comparación diremos que para producir una microemulsión, se necesita una cantidad de tensoactivo 100 veces mayor que para producir una emulsión. Desafortunadamente éste es uno de los principales problemas que impiden una más amplia utilización de las microemulsiones (68, 76).

TABLA 6.1 MATERIAS PRIMAS

ELEMENTO	REACTIVO
Monomero	Estireno
Iniciador	$K_2S_2O_8$
Surfactante	DSS
Medio	Acuoso
TEMPERATURA	50 Y 60 ^{o}C

Este trabajo experimental se rechazo porque las condiciones experimentales (velocidad de agitacion y concentración de surfactante) para obtener una microemulsión difieren de aquellas para obtener una emulsión, que es lo empleado en todos los demás articulos consultados, y por lo cual dificulta una comparación y análisis de resultados experimentales.

7.- Particle nucleation in emulsion polymerization III. Nucleation in systems with anionic emulsifier investigated by seeded and unseeded polymerization, (44).

Resúmen

Estudiaron la polimerización en emulsión con y sin siembra y proponen que las micelas son las estructuras predominantes en la formación de particulas, por arriba de la CMC de emulsificante.

TABLA 7.2 MATERIAS PRIMAS

ELEMENTO	REACTIVOS	
	EXPERIMENTO A	EPERIMENTO B
Monomero	Estireno	Estireno
Iniciador	$K_2S_2O_8$	$K_2S_2O_8$
Surfactante	DSS COMERCIAL	DSS ANALITICO
Medio	Acuoso	Acuoso
TEMPERATURA	60 °C	

En este experimento una de las prioridades es observar el efecto de emulsificantes puros e impuros, para poder relacionar la interacción que existe entre el surfactante y las particulas en sistemas sembrados y sin siembra. Los resultados experimentales se muestran en la figura 7.1.

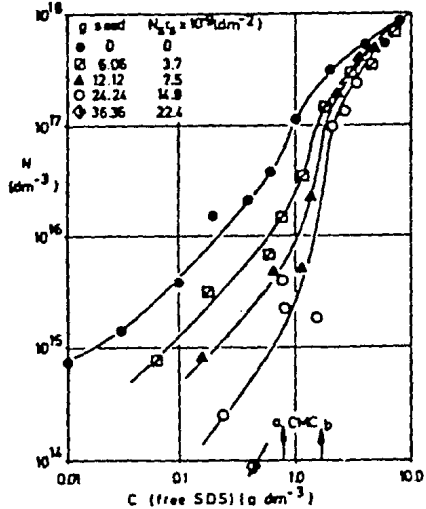


FIGURA 7.1 Concentración de DSS libre vs número de particulas.

En la figura 7.1 se muestran los resultados experimentales de concentración de DSS libre en el sistema polimerizante contra el número de particulas formadas (N), para sistemas con ausencia y

presencia de particulas sembradas. En esta grafica $N_s r_s$ es el área superficial total de las particulas sembradas. El autor concluye que "parece ser de los experimentos con siembra que cuando la concentración de emulsificante libre se incrementa cerca de la CMC todas las curvas tienden a coincidir con la curva sin siembra. Mientras la concentración de DSS libre decrece en la CMC, el decremento del número de particulas nuevas formadas a una concentración dada de emulsificante libre comparada con los experimentos sin siembra, se hace más pronunciada. También parece ser que éste efecto se incrementa fuertemente incrementando la cantidad de la siembra, llevando a un cambio de pendiente de las curvas más pronunciado. Esto parece soportar fuertemente el mecanismo micelar de nucleación de particulas de polimero por arriba de la CMC.

Este trabajo es muy valioso, ya que confirma que el proceso de polimerización en emulsión ocurre por el mecanismo micelar, pero los objetivos de los investigadores no coinciden con los nuestros.

Los autores no mencionan las cantidades usadas para el trabajo experimental.

8.- Seed emulsion polymerization of styrene, (45).

Resúmen

Mediante un sistema "ab initio", esto es, con polimerización sembrada, los autores analizan el caso de la polimerización del estireno a 50 °C y a bajas concentraciones de monómero, con el fin de obtener el valor de los coeficientes de rapidez de entrada y salida de los radicales libres a las particulas de polimero.

Bajo las condiciones experimentales a las que trabajan concluyen que el intervalo II (ya que el I lo eliminan) sigue el tratamiento cinético propuesto por Harkins - Smith - Ewart(38, 39).

TABLA 8.1 MATERIAS PRIMAS

Elemento	Reactivo	Cantidad (g)
Monómero	Estireno	6 ± 0.02
Iniciador	$K_2S_2O_8$ SLN mol/dm³	0 - 3x10⁻⁴
Surfactante	DSS	0.35 ± 0.005
Medio	Acuoso	85 ± 0.15
Temperatura	50 °C	
Otros	Particulas Sembradas 2 ± 0.02	

Este artículo se selecciona para su análisis detallado más adelante, ya que las condiciones experimentales que utilizan permiten enfocar el estudio a los fenómenos interfaciales que ocurren en un sistema reaccionante en la polimerización en emulsión del estireno.

9.- Emulsion polymerization of styrene I.
Review of experimental data and digital simulation, (46).

Resúmen

En este trabajo experimental se proponen tres mecanismos de nucleación, el homogeneo, la precipitación oligomérica y un mecanismo de coagulación de particulas.

TABLA 9.1 MATERIAS PRIMAS

Elemento	Reactivo	Cantidad (g)
Monómero	Estireno	30 - 40
Iniciador	$K_2S_2O_8$	0.24 - 1
Surfactante	DSS	0.64 - 6
Medio	Acuoso	63 - 74
Temperatura	60 °C	

Lo seleccionamos porque es uno de los experimentos más completos en cuanto a su desarrollo teórico y experimental, lo que permite hacer un análisis preciso del efecto de cada una de las variables que intervienen en el experimento.

10.- The mechanism of latex particle formation and growth in the emulsion polymerization of styrene using the surfactant sodium dodecil sulfate. (47).

Resúmen

Los investigadores proponen la obtención de las Distribuciones de tamaño de las particulas (DTP) experimentalmente y después adecuando las ecuaciones (ver análisis) hasta que den resultados paracidos ó iguales a los experimentales. Con éstas ecuaciones se pueden encontrar los valores de los parámetros cinéticos teóricos de la polimerización en emulsión.

De acuerdo a sus resultados proponen un "mecanismo de coagulación" como principal para la nucleación de particulas de polimero.

TABLA 10.1 MATERIAS PRIMAS

Elemento	Reactivo	Cantidad (g)
Monómero	Estireno	7.945
Iniciador	$K_2S_2O_8$	0.434
Surfactante	DSS	0.815
Medio	Acuoso	104.0

Lo seleccionamos porque los resultados experimentales ofrecen un punto de comparación con los otros dos experimentos escogidos antes, lo cual sirve como marco de referencia a nuestro trabajo. Además es un intento valioso de cuantificar los valores de los coeficientes cinéticos en los mecanismos de la reacción.

11.- Emulsion polymerization: Determinations of the average number of free radicals per particle and kinetic parameters by use of the particle size distribution. (48).

Resumen

Utilizan el método matemático de momentos (79) sobre el modelo de polimerización en emulsión propuesto por Lichti (47), por medio del cual se puede determinar el número promedio de radicales libres por particula y los parámetros cinéticos de la reacción de polimerización.

Lichti propuso que los coeficientes de rapidez de adsorción y desorción de radicales libres en las particulas, $\rho(s^{-1})$ y $k(s^{-1})$ respectivamente, son constantes y que pueden determinarse a partir de la rapidez de polimerización y de la DTP.

Se rechazó porque, a pesar de que las consideraciones teóricas son las mismas a las teorias de Harkins - Smith - Ewart (38,39), el enfoque de su desarrollo matemático es determinar los parámetros cinéticos de la reacción.

5.3.1 RESUMEN DEL EXPERIMENTO 8 (45).

La teoria de Smith-Ewart (39, 60) para la polimerización en emulsión propone tres casos:

CASO I

Cuando el número promedio de radicales libres por particula ($\bar{n}$) es menor a 1/2.

CASO II

Cuando $\bar{n} = 1/2$.

CASO III

Y cuando $\bar{n}$ es mayor a 1/2.

En este trabajo se trató de optimizar las condiciones experimentales para observar el caso cuando $\bar{n} < 1/2$. Todos los estudios se desarrollaron en sistemas sembrados, con particulas de látex presentes antes del comienzo de la polimerización. El uso de particulas sembradas se hace con el fin de controlar el número y tamaño de particulas ya nucleadas (Intervalo I (35)).

Se demuestra que la polimerización del estireno obedece al caso I de la cinética de Smith - Ewart, donde $\bar{n} < 1/2$. Esto es especialmente evidente a bajas concentraciones de iniciador.

Lo que se requiere para que $\bar{n} < 1/2$ en el intervalo II es la existencia de un proceso de pérdida de radicales de las particulas de polimero que es de primer orden (ó pseudo primer orden) con respecto a la concentración de radicales libres de las particulas. Este proceso puede ser por ejemplo la transferencia de actividad de un radical libre de una cadena creciente de polimero a una molecula de monómero. Esta transferencia es seguida por una difusión del radical monomérico libre fuera de la particula dentro de la fase acuosa (salida).

De acuerdo a esto es posible demostrar experimentalmente la existencia de estados estacionarios para la polimerización en emulsión del estireno cuando $\bar{n} < 1/2$.

TRATAMIENTO TEORICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.

Una descripción general de la evolución de N_n , las comunidades de particulas que contienen n radicales libres, con el tiempo (en sistemas monodispersos) está dada por la ecuaciones de Smith-Ewart (39):

$$dN_n / dt = \rho [N_{n-1} - N_n] + K [(n+1) N_{n+1} - n N_n]$$

$$+ C [(n+2)(n+1) N_{n+2} - n(n-1) N_n] \qquad (1)$$

dónde n = 0, 1, 2....etc,los coeficientes ρ, K y C se refieren a los procesos de entrada de radicales libres de la fase acuosa hacia dentro de las particulas, la salida de radicales libres de las particulas (que sigue una ecuación de rapidez de primer orden) y la rapidez de terminación bimolecular dentro de las particulas respectivamente.

En el caso más general, ρ, K y C pueden ser funciones del tiempo y de N_n , adicionalmente del volumen de la particula y de la concentración del monómero dentro de las particulas.

Como una primera aproximación a una descripción de primer orden de los datos, se supuso que ρ, K y C sean independientes del tiempo y de todas las N_n . Además, dados los pequeños tamaños de particula utilizados en los experimentos, se supuso que $C \gg \rho_i K$, así que la terminación se consideró más rapida que los otros dos procesos y escencialmente constante.

Para sistemas sembrados, todas las particulas inicialmente no contienen radicales libres [N_i (t=0) = 0], así se tiene:

$$N_o(t) = [\, K + \rho + \sigma \exp(-(2P + K)t) \,] / (K + 2\rho) \qquad (2)$$

$$N_1(t) = [\, \rho - \rho \exp(-(2P + K)t) \,] / (K + 2\rho) \qquad (3)$$

Más aún: $\bar{n} = \Sigma n\, N_n = N_1$. Consecuentemente, el estado estacionario alcanzado a un tiempo largo ($t \longrightarrow \infty$). Es simplemente $\bar{n} = N_1 = \rho/(K + 2\rho) \leq 1/2$, y bajo condiciones de terminación instántanea, $\bar{n}$ es siempre menor ó igual a 1/2.

La fracción de monómero convertido a polimero en una polimerización en emulsión que contiene un numero constante de particulas sembradas, hinchadas con una concentración de monómero constante se da por:

$$X = A \int_{0}^{t} \bar{n}(t)\, dt \qquad (4)$$

dónde $A = K_p N_c C_M / n_o^M N_A$ Aquí :

K_p = coeficiente de rapidez de propagación.

N_c = Número de particulas sembradas.

C_M = Concentración de monómero dentro de las particulas.

n_o^M = Número de moles de monómero inicialmente presentes.

Sustituyendo (3) en (4) e integrando:

$$X/A = \rho[(K + 2\rho)t + EXP(-(K + 2\rho)t) - 1] / (K + 2\rho)^2 \qquad (5)$$

La ecuación (5) exhibe linealidad en t para tiempos largos.
En particular: $X = at + b$, dónde $a/b = -(K + 2\rho)$.

Más aún, la relación a/A es el valor al estado estacionario de $\bar{n}$:

$$\bar{n}_{ss} = a/A = \rho/(K + 2\rho) \qquad (6)$$

valor que puede evaluarse directamente del experimento.

Así mismo, a partir de $\bar{n}_{ss}$ pueden evaluarse ρ y K directamente:

$$\rho = -a^2 / Ab = a^2 n_{ss} / b \qquad (7)$$

$$K = -a(A - 2a) / Ab = -a(1 - 2\bar{n}_{ss}) / b \qquad (8)$$

Los resultados experimentales mostraron un incremento en la rapidez de polimerización con el tiempo hasta que aparentemente se alcanzó el estado estacionario, y también que la rapidez de acercamiento al estado estacionario fué claramente dependiente de la concentración de iniciador, lo que permitió suponer que ocurrió un proceso significativo de pérdida de radicales libres (salida) en el sistema.

DEPENDENCIA DE C_M CON X

La concentración de monómero C_M dentro de las particulas es independiente débilmente de la conversion fraccional X (y del volumen V_p de la particula). Esta dependencia surge de cambios en la energia libre superficial de las particulas con el cambio del tamaño.

Dado que C_M varia ligeramente con el tamaño de particula, se supuso empiricamente que C_M variaba linealmente con X en la región del estado estacionario aparente:

$$C_M = C_M^o (1 - \zeta X) \qquad (9)$$

dónde ζ es una constante y C_M^o es el valor de C_M linealmente extrapolado a X = 0 . Esta variación puede incorporarse a cualquier ecuación diferencial para X. Sustituyendo la ecuación (9) en (4) tenemos:

$$\frac{dX}{dt} = \hat{A} C_M (X) \bar{n}_{ss} (X,t) \qquad (10)$$

donde $\hat{A} = (K_p N_c / n_0^M N_A)$ es independiente de X y t. Combinando (9) y (10) obtenemos:

$$\frac{dX}{dt} = \bar{n}_{as} \hat{A} C_M^{\circ} (1 - \xi X) \qquad (11)$$

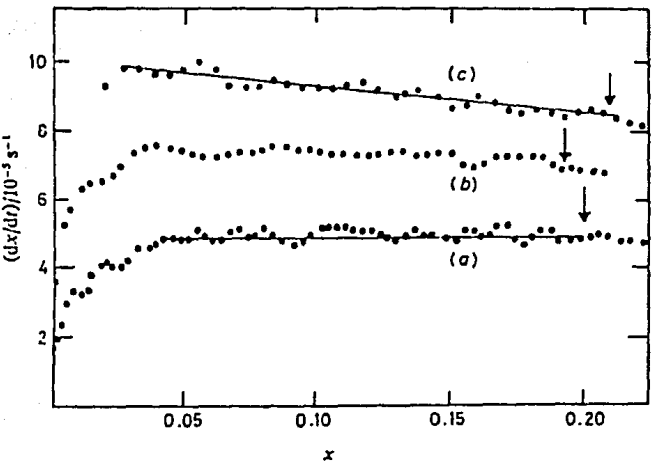


FIGURA 8.1 Rapidez instantánea de polimerización (dx/dt) como función de la conversión fraccional (x) con diferentes concentraciones de iniciador. Las flechas indican el final del intervalo II.

[I] = (a) 8.3×10^{-5}, (b) 9.4×10^{-4} y (c) 5.4×10^{-2} moles dm^{-3} .

De acuerdo a la figura 8.1 se encontro que a altas concentraciones de iniciador fué evidente un decremento en la rapidez de polimerizacion instantánea de alrededor de 10 % sobre la región del intervalo II.

En conformidad con la ecuación (11), la rapidez instantánea decreció linealmente con X excepto a conversiones pequeñas y grandes. El aparente incremento en la rapidez a pequeñas conversiones corresponde al acercamiento al estado estacionario aproximado (cuando $\bar{n} < \bar{n}_{ss}$).

VARIACION DE K CON EL TAMAÑO DE PARTICULA

Las teorias difusionales sugieren que el coeficiente de rapidez para la salida de radicales libres seria inversamente proporcional al área superficial de las particulas de látex hinchadas. Por otro lado Smith y Ewart (38, 39) propusieron una dependencia con r^{-1}, dónde r es el radio de la particula hinchada. En este trabajo se encontró que los coeficientes de rapidez para una pérdida de primer orden obedecen a una dependencia lineal con r^{-2} (ver fig. 8.2).

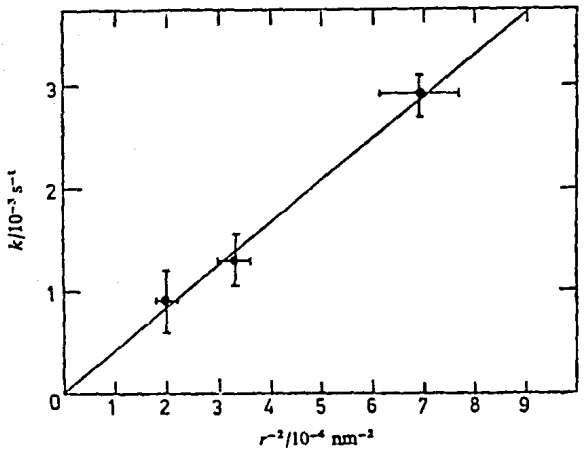


FIGURA 8.2 Constante de rapidez de salida (k) como función de la inversa del cuadrado del radio de partícula hinchada (r).

ESTADO ESTACIONARIO APARENTE

De las curvas de la fig. 8.1 se observa que la rapidez de polimerización en emulsión sembrada del estireno disminuyó (〈 10 %) en la región del estado estacionario aparante, con altas

concentraciones de iniciador, aunque este decremento no se apreció con bajas concentraciones de iniciador.

El valor para $\bar{n}$ en el estado estacionario aparente se da por la ecuación (6), y se observó que la rapidez de salida de radicales (K) decrece con el incremento en el tamaño de paticula, por lo que debe decrecer al incrementarse la conversión fraccional X . El coeficiente de rapidez para la entrada (ρ) se esperó que incrementara al incrementarse X, a menos que la eficiencia de captura de radicales fuera 100 %, lo que no ocurrió en este trabajo, como se observa en la tabla 8.1. Un incremento en ρ se esperaria al incrementarse el área superficial de las particulas, Dada la dependencia de ρ y K sobre X, $\bar{n}_{ss}$; si $\bar{n}$ es $< 1/2$, no se esperaria que fuera estrictamente constante con un incremento en X en la región del estado estacionario "ab" . Lo anterior sugiere que $\bar{n}_{ss}$ deberá incrementarse con un incremento en el tamaño de particula, y con un incremento en X.

También se vió que el pequeño decremento en C_M con X manifiesta un decremento en la rapidez de polimerización instantánea con altas concentraciones de iniciador. Esto fué lo que se observó experimentalmente. Entonces, existe un estado estacionario en $\bar{n}$, aún cuando la rapidez instantánea decrece con altas concentraciones de iniciador.

SOLUCION NUMERICA DE LAS ECUACIONES CINETICAS COMPLETAS.

Las ecuaciones completas para un sistema en emulsión monodisperso, que describen la cinética de polimerización en el intervalo II (35), permitiendo la variación del volumen de la particula y la concentración de monómero en las mismas, son las siguientes:

$$\frac{dN_o}{dt} = -\rho N_o + KN_1 + 2cN_2 \qquad (12)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho N_o - (\rho + K)N_1 + (\rho + 2K)N_2 \qquad (13)$$

$$\frac{dX}{dt} = \hat{A}\, C_M\, \bar{n} \qquad (14)$$

dónde los coeficientes de rapidez ρ, K , C,y C_M no permiten la variación de N_i, con X y con el tiempo. N_2 es la fracción de partículas que contienen dos radicales libres, la cual puede ser despreciable, evaluamos N_2 de:

$$N_2 = 1 - N_o - N_1 \qquad (15)$$

y

$$\bar{n} = N_1 + 2N_2 \qquad (16)$$

Para permitir que los coeficientes de las ecuaciones (12) y (13) varien con la conversión fraccional:

$$K = K^{o} / r^{2} \qquad (17)$$

$$C = k_{t} / (4 \pi r^{3} / 3) N_{A} \qquad (18)$$

K_{t} es el coeficiente de rapidez de la terminación bimolecular en el seno de la fase.

Para la dependencia de ρ con r postulamos que:

$$\rho = \rho' r^{\alpha} \text{ EXP } (- \beta t) \qquad (19)$$

dónde β es el coeficiente de rapidez para la descomposición del iniciador y el EXP α no es conocido.

Finalmente podemos establecer una relación entre el radio de la particula r (ó su volumen hinchado $V_{p} = (4 \pi r^{3} / 3)$ y la conversión fraccional X como sigue.

Dado que todo el polimero está presente dentro de las particulas tenemos :

$$\varepsilon^{P} = \varepsilon^{P}_{o} - X \varepsilon^{M}_{o} \qquad (20)$$

dónde g^P demota la masa total de polimero y g^P_o y g^M_o las masas iniciales de polimero y monómero dentro de las particulas. Y tenemos (suponiendo idealidad)

$$C_M = g^m m^{-1} / (g^P / d^P + g^M / d^M) \qquad (21)$$

Aqui m es el peso molecular del monómero, g^M la masa de monómero presente dentro de las particulas a cualquier tiempo y d^P y d^M las densidades de polimero y monómero respectivamente.

Arreglando tenemos:

$$g^M / g^P = d^M C_M m / (d^P d^M - C_M m d^P) \qquad (22)$$

Finalmente, suponiendo idealidad de la ecuación (20) tenemos una relación entre el volumen hinchado de la particula V_s y la conversión fraccional.

$$V_s (X) = N_c^{-1} (g^P_o + X g^M_o)[(d^P)^{-1} + (g^M / g^P)(d^M)^{-1}] \qquad (21)$$

dónde g^M / g^P se encontró de la ecuación (20).

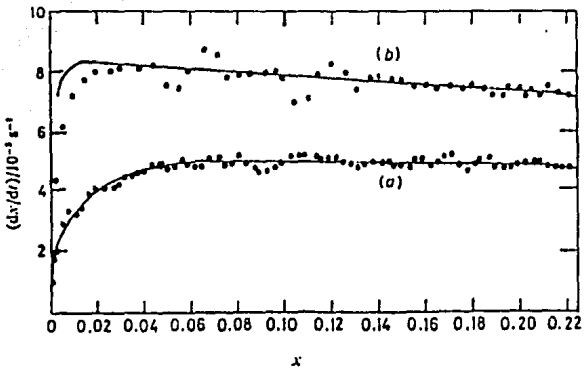


FIGURA 8.3

La figura anterior muestra gráficas de rapidez instantanea (dx/dt) como una función de la conversión fraccional (x). Los puntos son experimentales, mientras las lineas continuas fueron calculadas. La identificación de los números de las corridas se dan en la tabla 8.5. [I]= (a) 8.3 $x10^{-5}$y (b) 1.6 x 10^{-2}moles $d\,m^{-3}$. Se observa que hay un mejor arreglo entre los resultados experimentales y lo que predice el modelo para alta concentración de iniciador.

Es claro de la figura 8.3 que la teoria predice acertadamente el pequeño decremento en la rapidez instantánea observada con altas concentraciones de iniciador, asi como la casi constante rapidez instantánea encontrada a bajas concentraciones de iniciador, lo cual sugiere que el modelo propuesto es util.

5.3.2 ANALISIS DEL EXPERIMENTO 9 (46).

En éste trabajo experimental se presenta una teoria del mecanismo de la polimerización en emulsión del estireno en un reactor batch que predice parámetros disponibles experimentalmente durante los tres intervalos de la reacción: Estos son: el tamaño de particula, la relación conversión - tiempo; la dependencia del tamaño de la particula y el peso molecular con la conversión, así como las influencias del tensoactivo, del iniciador y del monómero.

Los autores plantean que la reacción ocurre por al mecanismo de nucleación homogénea. Esta teoria se basó en el mecanismo de precipitación oligomérica.

En la nucleación homogénea los radicales oligoméricos formados se vuelven insolubles y precipitan. Estas especies precipitadas se estabilizan adsorbiendo surfactante (de la solución) y posteriormente pueden adsorber monomero y volverse equivalentes a las particulas formadas por nucleación micelar. Una de las caracteristicas de éste tipo de nucleación es que la concentración de surfactante debe ser submicelar, es decir, que la concentración de surfactante es tal que no favorece la formación de micelas necesarilo en dicho sistema.

Para elucidar los efectos principales en el sistema se uso una

simulación digital CSPM (Continuous System Modeling Program por IBM), usando las ecuaciones propuestas por la teoria de Smith -Ewart modificadas por Stockmayer y Gardon (35).

También se trató cuantitativamente la teoria de coagulación limitada en sistemas sembrados (28), propuesta por Hason y Ugelstad (43, 44), la cual postula que cuando las particulas primarias se forman empiezan a coagular unas con otras (55,56,57). La estabilidad de las particulas depende de su carga superficial, su tamaño, y la concentración de electrolito. Cuando las particulas coagulan, la carga superficial se incrementa, como la mayoria de los grupos activos de la superficie que están en ellas. Cuando las particulas se hacen suficientemente grandes tendrán los suficientes grupos cargados para prevenir la posterior coagulación.

FORMULACIONES Y PROCEDIMIENTO

Las reacciones de polimerización fueron llevadas a cabo en un reactor de vidrio de 1000 ml a 60 ^{o}C de acuerdo a las formulaciones de la tabla 9.1, variando la concentración de iniciador y surfactante con el fin de observar la influencia de cada uno de éstos elementos indispensable para que ocurra la reaccion.

PROCEDIMIENTO.

i) El reactor fué llenado inicialmente con agua y surfactante (DSS), cuando el reactor estuvo a la temperatura requerida (60 ^{o}C), se separaron 100 ml de ésta solución para la preparación de la solución iniciadora.

ii) El monomero de estireno, destilado y libre de inhibidor, se adicionó a la carga inicial en el reactor.

iii) Cuando la temperatura en el reactor alcanzo 60°C, se introdujo la solución iniciadora al reactor tan rápidamente como fué posible (entre 18 y 36 segundos).

iv) Después de 5 minutos de haber comenzado la reacción, se tomaron muestras de la emulsión por medio de una pipeta, en intervalos de 5 minutos. La reacción de polimerizacion en la muestra se detuvo por medio de hidroquinona.

v) Todas las reacciones se corrieron por más de dos horas, alcanzando una conversión mayor al 99%.

ANALISIS DE LA REACCION.

A) CONVERSION Y RAPIDEZ DE REACCION.

Se tomaron de la reacción muestras con un peso de 5 gramos y en intervalos de tiempo regulares. La conversión del estireno se determinó gravimétricamente de la siguiente forma:

- A una muestra se le adicionó 25 ml de etanol con el fin de separar el estireno no reaccionado del poliestireno.
- La fase liquida de la solución resultante, que consistia de estireno no reaccionado, agua, metanol, poliestireno y surfactante, fué secada a peso constante bajo un vacio de 28 pulgadas de Hg.
- Debido a que se conocia la composición de los materiales en el reactor al tiempo de tomar la muestra, se pudo calcular el porcentaje total de conversión.

B) MICROSCOPIO ELECTRONICO.

Una gota del látex se diluyó en 25 ml de agua. Una gota de ésta solución se colocó en una base que fué cubierta y colocada en un desecador. Por un análisis bajo el microscopio electrónico se pudo determinar el tamaño y distribución del tamaño de las particulas en la muestra de látex.

C) CROMATOGRAFIA PERMEABLE EN GEL.

El peso molecular y la distribución de pesos moleculares de cada muestra se obtuvieron mediante la Cromatografía Permeable en Gel. El solvente fué tetrahidrofurano y la concentración de polímero de la muestra inyectada fué de 0.20 - 0.25 % en peso.

A continuación se describe el modelaje y análisis de datos que permitió la determinación de:

- Conversión de monómero
- Rapidez de polimerización
- Tamaño de partícula y Distribución del tamaño de partícula
- Peso molecular del polímero obtenido, y
- Distribución del peso molecular.

MODELAJE MATEMATICO

Para la rapidez de conversión total:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_p \, d_m}{N_A \, d_p} \, N \, \phi_m \, Q \qquad (1)$$

dónde P es el volúmen total de polimero presente en un centimetro cúbico de agua, k_p es la constante de rapidez de propagacion. N_A es el número de Avogadro, ϕ_m la fracción volúmen de monómero, d_m y d_p las densidades de monómero y polimero respectivamente, N el número de particulas de polimero por centimetro cúbico de agua, Q es el número promedio de radicales por particula y t el tiempo. En la ecuación (1),N, ϕ_m y Q deben ser especificadas. ϕ_m es una función relativamente insensible del tamaño de particula en el rango de tamaño de particula encontrado durante la polimerización en emulsión. Entonces ϕ_m se supone constante e igual a 0.6 para estireno.

la ecuación (1) se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\frac{dP}{dt} = 2 \, Q \, B \qquad (2)$$

dónde B es la rapidez de Smith y Ewart (83), definida por la ecuación (3):

$$B = 0.5 \left(k_p / N_A\right) \left(d_m / d_p\right) \phi_m N \qquad (3)$$

La solución de Stockmayer (84) para Q es:

$$a^2 = 8\,\alpha$$

$$Q = 1/4a I_o(a)/I_1(a) \qquad (4)$$

dónde $I_o(a)$ y $I_1(a)$ son funciones de Bessel (78, 79) del primer tipo, de orden cero y uno respectivamente.

$$\alpha = \left(R / N\right) N_A \bar{V} / k_t \qquad (5)$$

dónde $\bar{V}$ es el volúmen promedio de particula y k_t una constante de terminación.

En el estado intermitente, la relación conversión-tiempo se representa por la siguiente expresión:

$$P = At^2 + Bt + C$$

dónde B es la rapidez Smith - Ewart (ec. 3)

$$A = 0.121 \frac{k_p^{1.94}}{k^{0.94}} \frac{d_m}{d_p N_A} \frac{\varphi_m^{1.94}}{(1-\phi_m)^{0.94}} R \qquad (6)$$

$$C = 0.0503 \frac{1-1.14}{\rho^{0.94}} (1-\phi_m) S^{1.2} \left[\frac{K}{R}\right]^{0.2} \qquad (7)$$

donde R es la rapidez de formación del radical $2k_d N_A[I]$ y k_p una constante de propagación ([I] es la concentración de iniciador en agua) y

$$S = A_s N_A [S] \qquad (8)$$

dónde S es el área que presentan las moléculas de surfactante en un centimetro cúbico de agua y que ocuparian en la interfase agua - aceite, A_s el área por molécula de surfactante, [S] la concentracion de surfactante en agua , ρ el parámetro de terminación adimencional.

$$\rho = \frac{k_i}{k_p} \frac{d_p}{d_m} \frac{(1-\phi_m)}{\phi_m} \qquad (9)$$

y K la constante de rapidez de crecimiento de volúmen de una particula:

$$K = \frac{3\ k_p}{4\pi\ N_A}\left[\frac{d_p}{d_m}\right]\ \phi_m(1-\phi_m) \qquad (10)$$

Para la mayoria de las formulaciones , C es del orden de 10^{-2} cm^3 polimero/cm^3 agua y se puede despreciar.

Las ecuaciones diferenciales anteriores (1 a 10) se resuelven simultáneamente por un programa de computadora (CSMD) a cualquier instante dentro del reactor siguiendo el método mencionado antes usando los resultados obtenidos en el instante previo. La simulación resultante se usa entonces para regenerar los parámetros requeridos por las teorias mencionadas anteriormente tales como: el número promedio de radicales por unidad de látex, el peso molecular promedio, etc.

5.3.3 ANALISIS DEL EXPERIMENTO 10 (41)

En este trabajo experimental los autores proponen que al obtener Distribuciones de Tamaño de Particula con el tiempo empezando despues de haber cesado la nucleación de particulas, se puede determinar la dependencia de los diversos coeficientes que gobiernan el crecimiento de particulas con el volumen de la misma. De esta forma y con ayuda de un modelo matemático se puede determinar que tipo de mecanismo ocurre en la nucleación de las particulas.

El procedimiento empleado es el siguiente:

1) Las DTP completas se obtienen por mediciones realizadas en microscopio electrónico a periodos de tiempo durante el intervalo II.

2) A partir de la evolución en el tiempo de las DTP en el intervalo II y empleando datos cinéticos, Se pueden deducir valores precisos para los parámetros de rapidez que gobiernan a éste intervalo. Para el sistema estudiado aqui, con Estireno, los parámetros son coeficientes de rapidez para la entrada y salida de radicales libres a las particulas (desorción), estos coeficientes de rapidez se obtienen arreglando las evoluciones de las DTP en el tiempo observadas a traves de las ecuaciones de balance del número de particulas.

3) Entonces se usaran estos coeficientes de rapidez, incluyendo las dependencias con el volumen para ver cual es la dependencia entre la rapidez de nucleación y el tiempo, lo cual surge una vez mas como conclusion al observar las DTP Esto involucra una vez más la solucion de las ecuaciones de evolución de las DTP con el tiempo, pero ahora durante el intervalo II.

TEORIA CUANTITATIVA

La evolución en el tiempo de la distribución del tamaño de particulas (DTP) en un sistema de polimerización en emulsion n(V,t) experimental está dado por:

$$n(V,t) = \sum_{i} n_i (V,t) \qquad (1)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \sum_{j} \Omega_{ij} (V) n_j (V,t) - \frac{\partial}{\partial V} (K_{ij} n_j) + C_i (V,t) \qquad (2)$$

dónde:

V = Volumen inicial.

n(V,t) = DTP al tiempo t. (observado al microscopio electrónico).

n_i = Numero relativo de particulas con un volumen V que contienen i radicales libres.

$\Omega_{ij}(V)$ = Se encuentra a partir de las coeficientes de rapidez que describen los eventos que cambian el número de radicales libres en una particula. Esos eventos son salida (desorción), reentrada a la fase acuosa y heteroterminación, entrada y terminación bimolecular.

$K_{ii}(V,t)$= Rapidez de crecimiento de volumen de una particula que contiene i radicales libres.

$C_i(V,t)$ = Término referido a la nucleación. Es diferente de cero durante el intervalo I y un conocimiento de $C_i(V,t)$ da información acerca del mecanismo de nucleación.

La relación entre las distribuciones de radio y volumen es :

$$n(r)\,dr = n(V)dV \qquad (3)$$

ó

$$n(V) = \frac{n(r)}{4\pi r^2} \qquad (4)$$

(escoge a (V) como la variable de tamaño apropiada dado que $K_{ii} \alpha V$).

PARAMETROS CINETICOS PARA EL INTERVALO II.

Hawkett mostró que para sistemas de estireno del tipo estudiado aquí, es adecuada una descripción de cinética simple.

En éste modelo, el coeficiente de rapidez para la terminación bimolecular es considerablemente mayor que aquéllos para la entrada y salida (desorción) de radicales libres a las particulas. Entonces esencialmente ninguna de las particulas de látex contienen más de un radical libre simple (ya que la entrada de otro causaría la terminación instantánea). Entonces solo se requieren $n_1(V,t)$ y $n_0(V,t)$ para especificar la DTP.

En la ecuación (1), el término $\partial(K_{11} n_1)/dt$ se muestra como sigue:

Sólo particulas que contienen un radical libre simple pueden crecer, entonces $K_{\infty} = 0$ al tiempo cero. Suponemos que $K_{11} = K$, y entonces que se puede calcular de la siguiente relación:

$$K(nm^3 s^{-1}) = \left[\frac{10^{21} \; k_p \; C_M \; M_o}{N_A \; d_p} \right] \qquad (5)$$

dónde:

M_o = Peso molecular del monómero (g).

k_p = Constante de rapidez de propagación ($dm^3 mol^{-1} s^{-1}$).

N_A = Número de Avogadro (mol^{-1}).

d_p = Densidad del polimero amorfo ($g\ cm^{-3}$).

C_M = Concentración de monómero dentro de las particulas de látex ($mol\ dm^{-3}$).

Durante el intervalo II, C_M es esencialmente independiente del tiempo debido a que el monómero en las partículas es reemplazado por difusión de las gotas de monómero, entonces los efectos en C_M (y en K) de los cambios en el volumen hinchado, densidad de carga superficial, etc., pueden también ser despreciables durante el intervalo II para sistemas de estireno del tipo aquí presentado.

Entonces, volviendo a los términos cinéticos de la ecuación (1), la cual denotamos geometricamente por $\Omega_{ij}(V)$.
Dado que la terminación bimolecular es relativamente rápida, sólo deben considerarse los coeficientes de rapidez para la entrada de radicales libres (ρ) y desorción (K).

El coeficiente de rapidez de entrada debe incorporar reentrada y heteroterminación en la fase acuosa, de los radicales libres desorbidos.

Sin embargo, a altas concentraciones de iniciador empleadas aquí con la correspondiente baja eficiencia de captura de radicales libres de la fase acuosa, estos eventos pueden ignorarse con seguridad en la cinética, y bajo esta circunstancia se obtiene:

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = -\rho(V)n_0 + [\ \rho(V) + k(V)\ ]n_1 \qquad (6)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \alpha(V) n_o - [\beta(V) + k(V)] n_i - K \frac{\partial n_i}{\partial V} \qquad (7)$$

La información requerida para resolver las ecuaciones (6) y (7) para obtener la DTP es la siguiente:

1) Valores para K y las funciones $\beta(V)$, $k(V)$.

2) Las ecuaciones iniciales $n_i(V, t = t_o)$. Esta cantidad corresponde a la distribución de partículas presentes al tiempo de interés t_o. (el cual es 20 minutos para nuestro sistema).

El procedimiento para obtener los parámetros cinéticos es: suponer una serie de valores para ellos y ver si, dada la DTP a $n(V, t = t_o)$ como condición inicial, estos valores predicen correctamente las subsecuentes DTPs, así:

$$n(V, t = t_o) = n_i(V, t = t_o) + n_o(V, t = t_o) \qquad (8)$$

En el presente estudio, el valor estimado para $\bar{n}_{ss}$, el número promedio de radicales libres por partícula en el régimen de estado estacionario fué 0.36.

Los valores especificos iniciales de $n_0(V,t = 20)$ y $n_1(V,t = 20)$ se tomaron como :

$$n_0(V,t = 20) = 0.70\ n(V),$$
$$n_1(V,t = 20) = 0.30\ n(V).$$

Correspondientes a la suposición de que un promedio de 3 particulas de cada 10 a cualquier volumen contienen un radical libre creciente. El valor numérico para el factor de crecimiento K se evaluó a partir de la ecuación (5), y la constante de rapidez especifica k_p que aparece en ésta ecuación se determinó como:

$$k_p = 257 \pm 7\ dm^3 / mol\ s$$

y el ultimo parámetro (C_M) se estimó notando la conversión a la cual se agotaron las gotas de monómero (Fig. 8.1a).

$$C_M = 5.1 \pm 0.5\ mol / dm^3$$

De ésta forma, el valor de K para el presente sistema es:

$$K = 2.2 \times 10^2\ nm^3 / s$$

Para especificar k(V), Hawkett encontro experimentalmente que $k/s^{-1} = 5.6\ r_s^2 s$ dónde r_s es el radio de la particula hinchada (nm). En términos del volumen no hinchado de la particula (Vnm^3) tenemos que:

$$\frac{k(V)}{s^{-1}} = \frac{7.9}{V^{2/3}} \qquad (9)$$

Con respecto a $\rho(V)$, algunas teorias predicen dos posibles formas funcionales:

$$\rho(V) \propto V^{2/3}$$

$$\rho(V) \propto V^{1/3}$$

Las cuales se emplean para obtener DTP teoricas y compararlas con las experimentales.

En la figura 7 se muestra una DTP a 35 minutos. La n(V) calculada se obtuvo empleando a = - 2/3, lo cual dió el mejor arreglo entre la teoria y lo experimental, derivándose la siguiente ecuación de dependencia:

$$\rho(V) = 0.9\ k(V) = \frac{7.1}{[\,V(nm)^3\,]^{2/3}}\ s^{-1} \qquad (10)$$

Lo cual completa las variables para aplicar el modelo al intervalo I, asi:

$\rho/s^{-1} = 7.1/V\ (nm)^{2/3}$ $\quad V > 10^3 nm^3$

$\rho/s^{-1} = 7.1/10^2$ $\quad V < 10^3 nm^3$ y

$k/s^{-1} = 7.9/V\ (nm)^{2/3}$ $\quad V > 10^3 nm^3$

$k/s^{-1} = 7.9/10^2$ $\quad V < 10^3 nm^3$

CONCLUSIONES.

Los autores analizan tres posibles mecanismos de nucleación aplicables a sus resultados teórico-experimentales.

a) Micelar

b) Nucleación homogénea

c) Coagulacion.

De acuerdo a sus resultados sugieren que, contrariamente a lo expuesto, el coeficiente de rapidez de entrada decrece con el incremento del tamaño de particula. Además de que el proceso de nucleacion no ocurre por un simple mecanismo micelar o nucleación homogénea. Sugieren que la nucleación homogénea de los oligomeros

en la fase acuosa crean partículas primarias pequeñas (nucleadas fuera del intervalo I) que son de carácter coloidal y que se caracterizan por una baja rapidez de polimerización. Estas partículas primarias pueden coagular con partículas de látex y contribuir al proceso de entrada de radicales libres.

5.3.4 COMPARACION ENTRE LOS EXPERIMENTOS ANALIZADOS

A continuación se presenta un analisis de los componentes del sistema de polimerización para los experimentos seleccionados (8, 9 y 10).

a.- Para llevar a cabo una polimerización en emulsión se debe contar con los siguientes elementos: Monomero, Surfactante, iniciador y agua en proporciones tales que exista una emulsion estable durante todo el tiempo de reacción.

b.- Formulaciones para la reacción de polimerización.

En el experimento (8) la polimerización en emulsion se lleva a cabo por siembra, eliminando el intervalo I. Las semillas se preparan en una autoclave a una temperatura de 90°C con los siguientes materiales.

TABLA 8.1 Materiales utilizados para la siembra.

Materiales		
Monómero	:	Estireno
Surfactantes:		Aerosol MA-80 (Dioctil Sulfosuccinato de sodio) y DSS.

Con el proceso de siembra se obtienen particulas hinchadas con propiedades especificas.

TABLA 8.2 Caracteristicas de las particulas sembradas.

Látex sembrado	Radio de particula no hinchado / (nm)		Radio de particula hinchado (nm)
	UC [a]	ME [b]	
R12/150	47.2	46.5	79
R12/171	37.2	36.0	62
R12/68	----	24.9	44

a Ultracentrifugación y b Microscopio Electronico.

La tabla 8.2 muestra las caracteristicas de las particulas que se usarán para la reacción de polimerización.

TABLA 8.3 Formulaciones para la reacción de polimerizacion a 50 °C

Componentes	Cantidad (g).
Estireno	6 ± 0.02
Aerosol MA - 80	0.350 ± 0.005
$K_2S_2O_8$	Variable
Agua	83 ± 0.15
Particulas sembradas	2 ± 0.2

En este experimento se realizaron 4 corridas variando unicamente la concentración de iniciador como se muestra en la tabla 8.4

TABLA 8.4 Concentraciones de iniciador.

Corrrida	Concentración de iniciador (mol/dm^3)
1	0
2	2×10^{-5}
3	6×10^{-5}
4	3×10^{-4}

En el experimenro 9 se llevaron a cabo 6 corridas, en las cuales se fue variando un componente y se dejaron fijos los otros para observar como se afectan los resultados. Esto se muestra en la tabla 9.1.

TABLA 9.1 Formulaciones para la reacción de polimerizacion a 60 °C

Corrida / Cantidad	1	2	3	4	5	6
Estireno	40	30	30	30	30	30
DSS	0.67	0.67	0.67	2.00	2.00	6.00
$K_2S_2O_8$	0.24	0.24	1.00	0.24	1.00	2.00
Agua	59.09	69.09	68.33	67.76	67.00	62.00

En el experimento 10 la polimerización en emulsión ocurre a 50 °C. En la tabla 10.1 se muestran los materiales empleados.

TABLA 10.1 Formulaciones para la reacción de polimerización a 50 °C.

Componentes	Cantidad (g)
Estireno	7.94
DSS	0.81
$K_2S_2O_8$	0.43
Agua	104.30

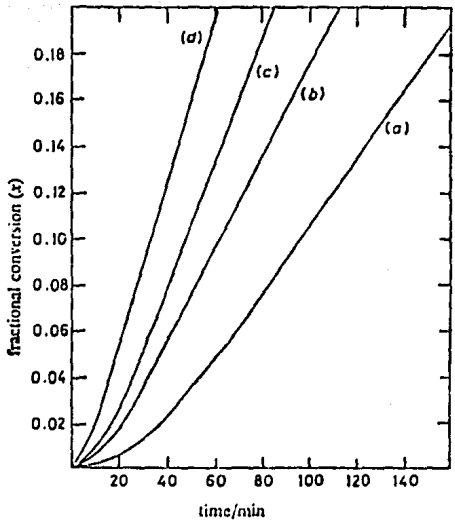


FIGURA 8.1a

Conversión fraccional (x) vs tiempo (min)

Esta figura muestra algunas curvas características de la conversión fraccional (X) de monómero a polímero como una función del tiempo para látex sembrado.

En estas curvas se puede observar un incremento en la rapidez de polimerización con el tiempo hasta que se alcanza un estado estacionario aparente. La rapidez de acercamiento al estado estacionario fué dependiente de las siguientes concentraciones de iniciador:

a) = 0

b) = 2×10^{-5} mol/dm^3

c) = 6×10^{-5} mol/dm^3

d) = 3×10^{-4} mol/dm^3

TABLA 9.2 Resultados teóricos del experimento 9 para el intervalo I.

Corrida / Variables	1	2	3	4	5
$(N.T.P.)_a/cm^{-3}H_2O \times 10^{-15}$	1.71	1.71	3.04	3.98	7.86
Tiempo del intervalo I (s)	55.12	55.12	23.31	127.80	54.00
Conversión al final del intervalo I (%)	1.51	2.23	1.67	12.00	9
Rapidez de conversión $(s^{-1} \times 10^5)_b$	12.47	12.47	22.15	28.93	51

a Número Teórico de Partículas
b Calculadas por Smith-Evart

OBSERVACIONES.

En las corridas 1 y 2 se varió la concentración de estireno, dando como resultado una diferencia sólo en la conversión al final del intervalo I.

Comparando las corridas 2 y 3 se varió la concentración de iniciador en la corrida 3.

Al aumentar la concentracion de iniciador todas las variables se ven afectadas, el número teórico de particulas aumenta, el tiempo del intervalo I disminuye, la conversión al final del intervalo I disminuye, en tanto que la rapidez de conversión aumenta.

Al aumentar la concentracion de surfactante (comparando las corridas 2 y 4) las variables aumentan su valor numérico. Al mezclar la cantidad suficiente de iniciador . surfactante y monómero de tal forma que se puedan nuclear el número máximo de micelas formadas. Esto se observa en la corrida número 5.

En la polimerización en emulsión la nucleación de particulas toma muy poco tiempo comparado a la reacción completa, que toma más de 2 horas. El estudio de este intervalo es difícil debido a su naturaleza.

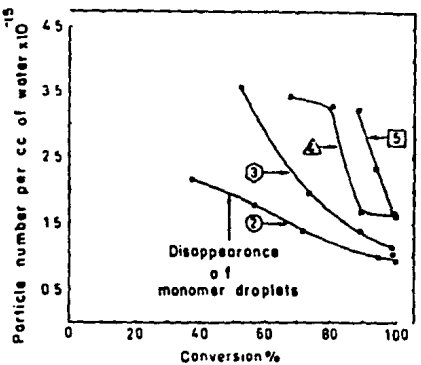


FIGURA 9.1

Conversión en % vs número de particulas por cm^3 de agua x 10^{-15}

La figura 9.1 muestra que en la corrida 2 el número de partículas por cm^3 de látex cambió lentamente con la conversión, pero cuando la cantidad de iniciador se aumentó manteniendo la cantidad de surfactante constante como en la corrida 3, el número de partículas decreció rápidamente. En la corrida 4 donde la cantidad de surfactante se incrementó en comparación a la corrida 2, pero la cantidad de iniciador se mantuvo constante, se observa que el número de partículas decreció abruptamente a una alta conversión (80 %). Lo mismo se observa en la corrida 5, donde las concentraciones de surfactante e iniciador fueron altas.

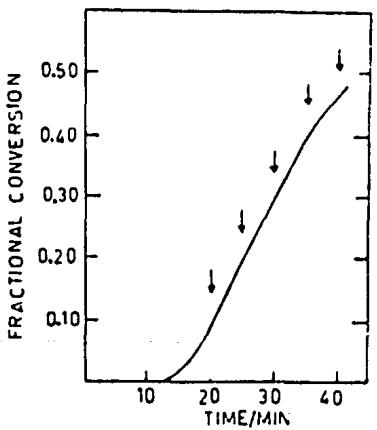


FIGURA 10 1

La figura 10.1muestra la conversión fraccional contra el tiempo, mostrando los tiempos de prueba: 20, 25, 30 y 35 minutos.

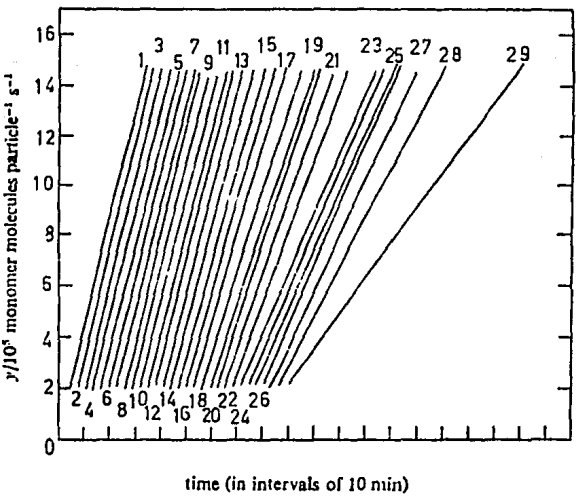


FIGURA 8.2

La figura 8.2 muestra el numero promedio de moléculas convertidas a polimero por particula de látex sembrado como una función del tiempo, estas curvas fueron construidas con un rango de concentración de iniciador de 0 a 8.33 x 10^{-2} mol dm^{-3}.

Es claro que la rapidez de polimerización fue esencialmente independiente de la concentración de iniciador a altas concentraciones (< 3.5 x 10^{-2} mol dm^{-3}). a concentraciones menores la rapidez promedio de polimero por particula en el estado estacionario decrecio al disminuir la concentración de iniciador.

TABLA 8.5 Resultados cinéticos para látex sembrado R12/171 a 50 °C a una concentración de partícula de de 4.9 x10^{15} dm^{-3} .

Fig.8.2	[I] mol/dm^{-3}	Rapidez*	$\bar{n}$	$\rho/10^{-4}s^{-1}$	$K/10^{-3}s^{-1}$	E.C.** %
1	$8.33x10^{-2}$	737	0.5	383	--------	1
2	$5.41x10^{-2}$	743	0.5	295	--------	2
3	$3.49x10^{-2}$	738	0.5	227	--------	2
4	$2.70x10^{-2}$	722	0.48	168	--------	2
5	$2.20x10^{-2}$	710	0.48	112	--------	2
6	$1.50x10^{-2}$	716	0.48	135	--------	3
7	$1.30x10^{-2}$	720	0.48	149	--------	3
8	$1.26x10^{-2}$	731	0.49	262	--------	3
9	$1.10x10^{-2}$	719	0.48	149	--------	3
10	$8.90x10^{-3}$	719	0.48	117	--------	4
11	$5.49x10^{-3}$	685	0.46	64	--------	4
12	$4.80x10^{-3}$	713	0.48	122	--------	4
13	$3.94x10^{-3}$	670	0.45	58	--------	5
14	$2.00x10^{-3}$	662	0.44	46		6
15	$1.30x10^{-3}$	631	0.42	32	1.47	8
16	$9.5x10^{-4}$	617	0.41	28	1.06	9
17	$6.4x10^{-4}$	603	0.4	25	0.91	10
18	$5.8x10^{-4}$	550	0.37	16	0.95	10
19	$3.1x10^{-4}$	525	0.35	14	1.09	13
20	$2.4x10^{-4}$	545	0.37	16	1.34	15
21	$1.5x10^{-4}$	506	0.34	12	1.14	18
22	$9.7x10^{-5}$	476	0.32	10	--------	21
23	$8.3x10^{-5}$	405	0.27	7.0	1.24	23
24	$6.5x10^{-5}$	408	0.27	7.1	0.68	25
25	$3.7x10^{-5}$	408	0.27	7.1	--------	31
26	$2.4x10^{-5}$	407	0.27	7.0	1.48	37
27	$1.6x10^{-5}$	378	0.25	6.0	1.59	44
28	$1.6x10^{-5}$	330	0.22	4.7	0.75	44
29	0	233	0.16	2.6	--------	-----

* Rapidez al estado estacionario / moléculas / partículas.
** Eficiencia de captura % de radicales libres por las partículas.

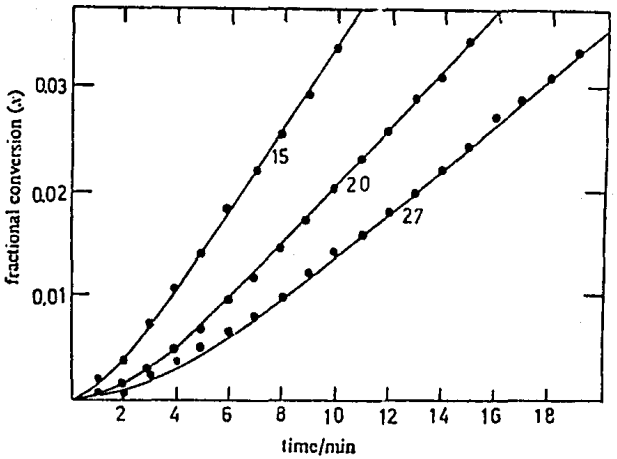


FIGURA 8.3

Curvas de conversión fraccional (X) contra tiempo para látex R12/171. Los punto son resultados experimentales mientras que la líneas fueron calculadas usando la ecuación (6), los puntos (15, 20 y 27) se dan el la tabla 8.5.

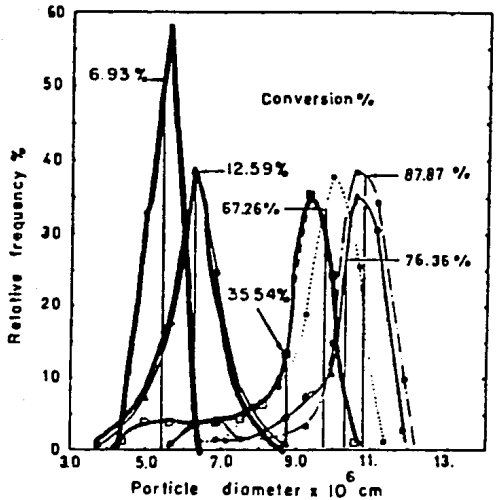


FIGURA 9.2

En la figura 9.2 se muestra la distribucion de tamaño de particula en la corrida 1, a una baja conversión de 6.93 y 12.59 %, la distribución del tamaño de particula es estrecho. Al incrementar la conversión a 35.54 % la distribución se mueve a la derecha y es más ancha, se sugiere que hay una coagulación de particula

continua hasta una conversión de 67.26 % . Se observa una pequeña punta adicional indicando que hay una nucleación de partícula aun a altas conversiones de 76.36 % . A una conversión de 87.87 % la desaparición de la pequeña punta indica que las partículas nucleadas nuevas han coagulado con las viejas.

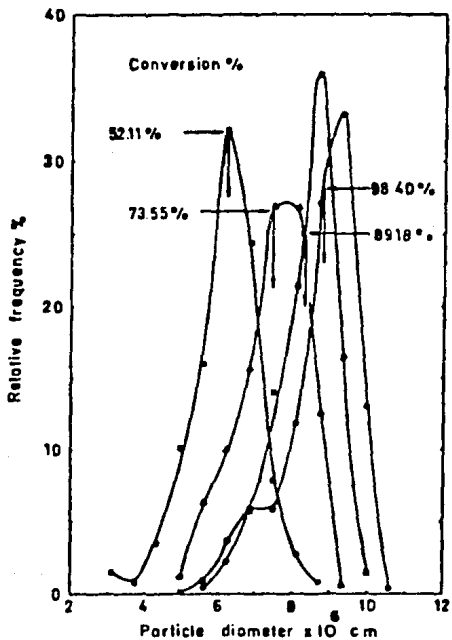


FIGURA 9.3

Distribución del tamaño de las partículas vs conversión para la corrida 3.

En la corrida 3 cuando la cantidad de iniciador es alta con respecto a la de surfactante, las particulas se forman casi completamente al inicio de la reacción. En la figura 9.4 se oberva el fenómeno de coagulación de particulas. Un decremento en la polidispersión indica que la ditribucion de particulas se hace estrecha entre conversiones de 89.18 y 98.40 % .

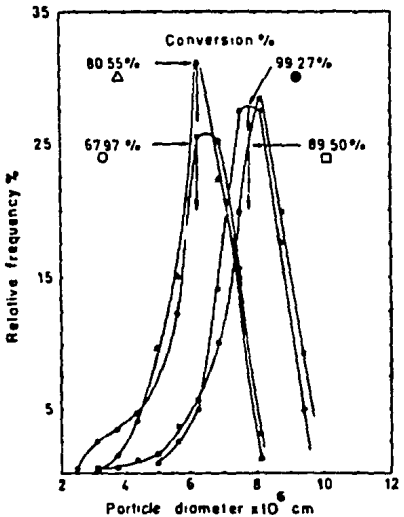


FIGURA 9.4

Aquí la concentración de surfactante aumentó con respecto a las corridas anteriores lo cual influye evitando la coagulación de particulas a altas conversiones como se observa en la desaparición de la distribución bimodal.

Para la corrida 4, donde la cantidad de surfactante fue alta con respecto a la concentración de iniciador, se observa en la figura 9.4 que la distribución de particulas tiene una alta y ancha polidisperion

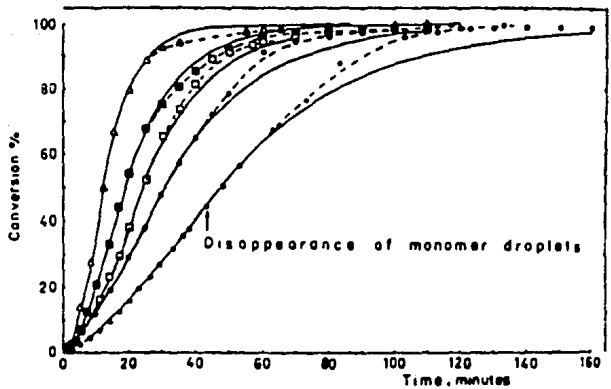
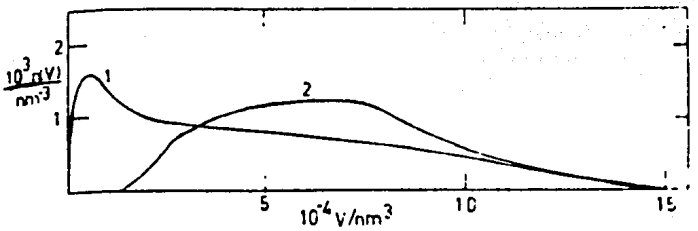


FIGURA 9.5

La figura 9.5 muestra la polimerización en emulsión del estireno iniciada por $K_2S_2O_8$. Variando la concentración de iniciador y surfactante como se observa en la tabla 9.1. Resultados experimentales (-) comparadas con la simulación teórica (-). corrida 1(○), 2(○), 3(□), 4(□) y 5(Δ).

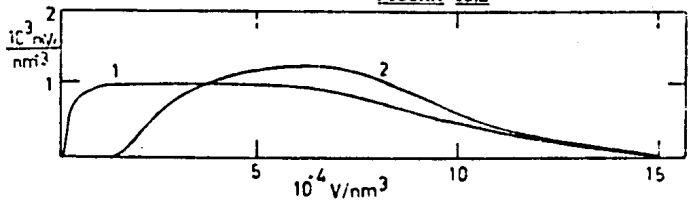
Las figuras 10.2, 10.3 y 10.4 muestran una comparación de la DTP teorica con la DTP experimental para t = 53 min., variando el valor de ε y dejando constante los valores de k y K en las tres figuras. Se puede ver que la figura 10.3 muestra una mejor aproximacion de las datos teoricos con los experimentales, y una mucho mejor aproximación se muestra en la figura 10.4 (la curva 1 muestra los resultados teóricos y la curva 2 los experimentales).



ρ = 3.9 x $10^{-6}V^{2/3}(s^{-1})$, k = 7.6 $V^{-2/3}s^{-1}$ y

K = 1.7 x 10^2 nm^3s^{-1}

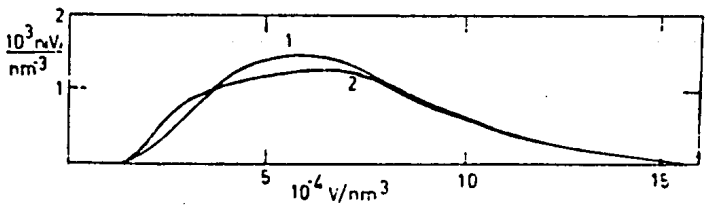
FIGURA 10.2



ρ = 1.3 x 10^{-4} $V^{1/3}s^{-1}$, k = 7.6 $V^{-2/3}s^{-1}$ y

K = 1.7 x 10^2 nm^3s^{-1}

FIGURA 10.3



ρ = 0.9 k , K = 7.6 $V^{-2/3}s^{-1}$ y K = 1.7 x 10^2 nm^3s^{-1}

FIGURA 10.4

De estas figuras se concluye que los parametros cinéticos más prescisos son los empleados y calculados en la figura 10.4.

5.4 CONCLUSIONES DE LOS EXPERIMENTOS

1.- En los tres experimentos se emplean las mismas materias primas, estas son las siguientes:

Monómero	:	Estireno
Surfactante	:	DSS (Sulfato Laurico de Sodio)
Iniciador	:	$K_2S_2O_8$ (Persulfato de Potasio)
Medio	:	Acuoso

2.- En los tres experimentos la reacción de polimerización ocurre en un reactor de vidrio de baja capacidad, y para controlar las condiciones de reacción, se instrumentaron con termómetro, refrigerante, baño térmico, agitador y vias de alimentacion de nitrógeno (para atmósfera inerte) e iniciador. En los tres casos se empleó un proceso batch y la temperature varió entre 50 y 60 grados.

3.- Del análisis de las graficas 8.1 y 10.1 podemos concluir que se obtiene mayor conversión de monómero a polimero, a la misma temperatura (50 ^{o} C) y en menos tiempo, al aumentar la concentración de iniciador, lo cual es congruente con la teoria, pues al haber mayor cantidad de radicales libres, mayor cantidad de ellos entraran a las particulas de polimero favoreciendo la reacción de polimerizacion.

4.- Del análisis de la figura 9.2 se obtienen las siguientes conclusiones:

- Las curvas de DTP indican al ensancharse con el aumento en la conversión, un aumento en la polidispersión de las partículas, lo cual sugiere nucleación de partículas subsecuentes.

- La curva bimodal corrobora la existencia de una nucleación secundaria a la micelar, que puede deberse a la precipitación oligomérica causada por una deficiencia en el surfactante. Se deduce que la rapidez de nucleación micelar es mayor que la de la precipitación oligomérica.

- Se observa que al aumentar la conversión el número de partículas existentes disminuye, lo cual es contrario a la teoría de Harkins-Smith y Ewart (38, 39), que proponen un número constante de partículas a lo largo del proceso. Esto se explica en base de un mecanismo de coagulación entre las partículas ocasionado por la falta de estabilidad del sistema.

5.- De la comparación entre las figuras 9.2, 9.3 y 9.4 se observa que al aumentar la concentración de surfactante, las curvas de DTP se hacen más angostas, lo cual indica una menor polidispersión, además de que la distribución bimodal tiende a desaparecer, lo cual sugiere que al aumentar la estabilidad de

las partículas disminuye la coagulación entre las mismas.

6.- De la figura 9.1 vemos que el tamaño de partícula depende de la cantidad de iniciador y más del surfactante, de tal forma que al aumentar la cantidad de surfactante aumenta el tamaño de las partículas, y disminuye el rango de tamaño de las mismas.

7.- Podemos decir de los experimentos consultados y analizados que ninguno cumple los requisitos necesarios para hacer una buena interpretación confiable de los resultados reportados.

8.- Con respecto a las constantes de rapidez, en el experimento 8 se obtiene los valores de ρ (entrada de radicales) y K (salida de radicales) mediante un desarrollo matemático conjuntamente con curvas de conversión *vs* tiempo principalmente. Los valores obtenidos son los reportados en la tabla 8.1 y 8.2. En general obtienen datos semejantes (experimentales y teóricos)

En cambio, en el experimento 10 se utiliza un método que involucra la obtención de DTP experimentales y su comparación con la DTP obtenida de un modelo matemático, el cual se ajusta mediante la variación de la dependencia de las constantes ε y k con el volumen de la partícula. De esta forma, en la figura 10.4 se observa una buena aproximación entre las curvas

experimentales y teoricas. De esta figura se concluye que la dependencia de ρ y k a bajos volumenes ($< 10^3 nm^2$) es despreciable.

Los valores de ρ obtenidos en los experimentos 8 y 10 concuerdan solo para las corridas (23 - 26) del experimento 8.

En tanto que los valores de k obtenidos en ambos experimentos no concuerdan.

9.- De las conclusiones del análisis de estos experimentos se esperan obtener las bases necesarias para proponer un trabajo experimental enfocado a la observación de las teórias propuestas por Harkins-Smith-Ewart, y en el cual se eliminen ó minimizen resultados poco confiables ocasionados por la deficiencia ó exceso de uno a varios componentes del sistema, por ejemplo baja estabilidad del sistema ocasionado por una falta de surfactante, ó la nucleación de pocas particulas de polimero ocasionada por una deficiencia en iniciador, ó la aparición de nucleación secundaria debido a una falta de surfactante y un exceso de iniciador.

Como resultado podemos decir que:

Los requisitos necesarios para desarrollar un trabajo experimental

aplicable a nuestros objetivos son, primero, que los componentes esten presentes en cantidades balanceadas, esto es, que haya suficiente cantidad de monómero para reaccionar, con una cantidad suficiente de surfactante (superior a la CMC) para que existan muchas micelas que puedan ser nucleos de polimero, y para estabilizar a estas particulas, y suficiente iniciador para nuclear esas micelas. En el siguiente capitulo se proponen las condiciones para el desarrollo del experimento.

CAPITULO VI

6. DISEÑO DE UN MODELO MATEMATICO PARA EL PROCESO DE POLIMERIZACION EN EMULSION. PROPOSICION DE LAS CONDICIONES DE UN TRABAJO EXPERIMENTAL.

6.1 INTRODUCCION.

El presente capitulo muestra como parte fundamental el desarrollo matemático de un modelo que represente la nucleación y los fenómenos interfaciales que ocurren en la polimerización en emulsión del estireno, tomando como base del proceso de polimerización la teoria propuesta por Harkins-Smith-Ewart (38,39), la cual postula un mecanismo micelar y que el número promedio de radicales libres por particula de polimero, $\bar{n}$, puede ser menor a 1/2, igual ó mayor.

Este modelo considera las diversas variables comprendidas en los siguientes fenómenos:

1. Caracteristicas fisicas de la emulsión (como área interfacial de las micelas).
2. Transferencia de masa, transporte de radicales libres del medio acuoso a las micelas y de monómero a las micelas.
3. Cinética de la reacción de polimerización (constantes de reacción).

Como parte complementaria, proponemos un trabajo experimental, que, basado en el análisis de la revisión del trabajo experimental discutido, cumpla con el balance adecuado de materiales. Sugerimos que lo anterior repercutirá en principio en que, en los resultados obtenidos, se podrán observar los efectos de los fenómenos interfaciales que ocurren en el proceso de polimerización en emulsión del estireno.

6.2 DESARROLLO DEL MODELO MATEMATICO.

En el desarrollo de un modelo matemático que represente el fenómeno de nucleación por el mecanismo micelar, se deben incluir algunos términos relacionados con la transferencia de masa que ocurre en el proceso. Estos términos son las resistencias que existen en las interfases del sistema.
Estas resistencias no han sido consideradas en el modelo de nucleación de particulas de polimero propuesto por Harkins-Smith-Ewart (38,39).

El propósito de incluir las resistencias en dicho modelo, es demostrar si éstas ejercen un efecto importante sobre el número y tamaño de las particulas de polimero nucleadas en un proceso batch, asi como en la relación conversión vs tiempo.
Estos efectos serian los siguientes:

1. Si las resistencias en las interfases de los componentes del sistema son altas, el transporte de materiales será lento, obteniéndose como resultado un gran número de particulas nucleadas de tamaño pequeño.

2. Si las resitencias en las interfases de los componentes son bajas, el transporte de material será rápido, obteniéndose como consecuencia un número bajo de particulas nucleadas de gran tamaño.

Esto nos puede dar un base para controlar el proceso de acuerdo al tipo de producto que se desee obtener.

6.2.1 IDENTIFICACION DE FENOMENOS INTERFACIALES EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION.

En el proceso de polimerización en emulsión se pueden identificar los siguientes fenómenos interfaciales:

1. Transporte de radicales libres hacia las micelas.
2. Difusión de los radicales a través de la interfase agua-surfactante-monómero (micelas).
3. Difusión de los radicales a través de la interfase agua-surfactante-polimero.
4. Difusión del monómero a través de la interfase surfactante-agua de las gotas de monómero..
5. Transporte del monómero de las gotas a las particulas de polimero (micelas).
6. Difusión del monómero a través de la interfase agua-surfactante-polimero (en las micelas).

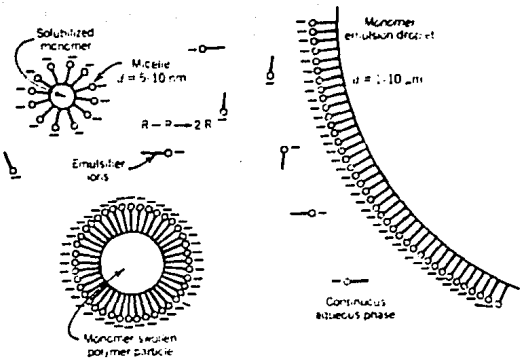


FIGURA 6.1 Representación esquemática de los fenómenos interfaciales que ocurren en un sistema de polimerización por emulsión.

De éstos fenómenos los dos primeros están directamente relacionados con la nucleación de particulas y con el desarrollo de nuestro trabajo, mientras que los cuatro posteriores se relacionan a la cinética de la reaccion y al crecimiento de las particulas formadas.

6.2.2 MODELO MATEMATICO.

EFECTOS INTERFACIALES EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION.

La polimerización en emulsión ocurre dentro de las micelas. Las micelas se encuentran estabilizadas por una monocapa formada por las moléculas del tensoactivo usado.

Estas moléculas no sólo le dan una tensión superficial reducida y hacen posible una gran área interfacial, sino que por la manera de acomodarse cercanamente unas con otras, generan una presión superficial π perceptible que corresponde con una viscosidad superficial μ_s y una estructuración de la interfase.

Esta estructuración o empacamiemto de las moléculas en la interfase puede ser estimado mediante el conocimiento del área ocupada por molécula en la región micelar (agua como primera aproximación se puede considerar el caso tensoactivo - agua sin tomar en cuenta la presencia de la fase aceite del monómero. Si incluimos la presencia del aceite; para la interfase agua-tensoactivo -aceite, se debe modificar la expresión de isoterma de adsorción de Gibbs). Previamente es necesario conocer la concentración en exceso (de tensoactivo) en la superficie, la cual es posible conocer mediante la utilización de la ecuación de Gibbs para la interfase (isoterma de adsorción).

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{2.303\ RT}\left(\frac{\partial\ \sigma}{\partial log C_2}\right)_T \qquad (1)$$

σ = Tensión superficial

C_2 = Concentración de tensoactivo en el seno de la solución acuosa.

T = Temperatura absoluta del sistema.

La expresión anterior requiere de la determinación de la tensión superficial como función de la concentración del tensoactivo (que está disponible en la interfase).

A continuación:

$$a_2 = \frac{10^{16}}{N\ \Gamma_2} \qquad (2)$$

N = Número de Avogadro

Γ_2 = (moles/cm^2)

a_2 = A^{02}

El experimento tipico de σ *vs* $log C_2$ es como sigue:

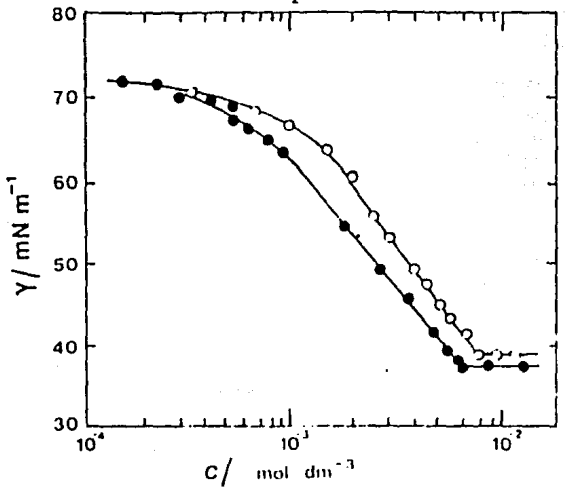


FIGURA 6.2 Curvas de tensión superficial vs concentración Dodecil sulfato de sodio en solución a 298.15 °K

Antes de la aparición de la CMC, la pendiente de la gráfica es constante; ésto indica que Γ_2 es constante (ecuación 1) y con un valor máximo dado. Por consiguiente a_2 tiene su valor mínimo y suponemos una interfase saturada.

La magnitud de a_{2m} superficie saturada es unas buena indicación del empacamiento en las paredes de las micelas.

Los valores correspondientes para Γ_m y a_m ,del DSS en agua son:

$$\Gamma_m = 3.355 \times 10^{-10} \text{ (moles/cm}^2\text{)}$$

$$a_m = 48 \text{ Å}^2$$

Por consiguiente se presenta una resistencia al transporte hacia las micelas tanto de monómero como de iniciador disociado en radicales libres. Esta resistencia puede limitar la concentración de monómero dentro de las micelas y también la cantidad de radicales libres en ellas; disminuyendo así la rapidez global de la reacción con respecto a la rapidez homogénea no impedida.

La expresión establecida (85) para la cinética de polimerización en emulsión es la siguiente:

$$- \frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{N_A} N_c C_M \bar{n} \qquad (3)$$

en dónde;

$\bar{n}$ = Número promedio de radicales libres por partícula.

[M] = Concentración global de monómero en el sistema.

C_M = Concentración de monómero en las partículas.

k_p = Constante cinética del paso de propagación.

N_A = Número de Avogadro.

N_c = Concentración de partículas (# / Vol.).

Aparentemente ignora los procesos de transporte interfacial al hacer proporcional a r con la C_M y con el número de lugares activos. Sin embargo también relaciona la rapidez a la presencia de radicales libres dentro de la micela, esta presencia también es controlada por procesos interfaciales de captura y pérdida amén del proceso de terminación interno.

Por medio de tecnicas de balance de población para las particulas con n radicales libres, se obtienen el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dN_n}{dt} = \rho[N_{n-1} - N_n] + k[(n+1)N_{n+1} - nN_n] + c[(n+2)N_{n+2} - n(n-1)N_n] \qquad (4)$$

n = 0, 1, 2,..., n = número de particulas/radical.
las cuales tienen soluciones analiticas por métodos matriciales (86). En ésas ecuaciones ρ, k y c son los coeficientes de captura, pérdida y terminación asociados a los radicales libres en las micelas.

Además: $\bar{n} = \sum_{n=0}^{\infty} nN_n(t)$; que se reduce a $\bar{n} = N_1 + 2N_2,...$ (5)

La solución general de las ecuaciones (4) sustituida en la ecuación (5) se sustituye en la expresión original (3), la cual

integramos para la conversión fraccional, definida como

$$x = [M]_o / [M]_o$$

$$-\int_{[M]_o}^{[M]} d[M] = \int_o^t \frac{k_p}{N_A} N_c C_M \bar{n}\,(t')\,dt' \qquad (6)$$

Para el caso de N_c y C_M constantes:

$$x = \frac{k_p N_c C_M}{N_A [M]_o} \int_o^t \bar{n}\,(t')dt' = A \int \bar{n}\,(t')\,dt' \qquad (7)$$

$$A = \frac{k_p N_c C_M}{N_A [M]_o}$$

Finalmente, la expresión final para la conversión, en función de los coeficientes de captura y pérdida es:

$$x = w\lambda^{-1}[\lambda\, t + \exp(-\lambda\, t) - 1] \qquad (8)$$

$$\text{con } \lambda = \frac{k\,(k + 2c) + 4\rho c}{k + 2c}$$

$$\bar{n} = w = \frac{2\rho\,[k^2 + k(3c + \rho) + 2c^2 + 3\rho c]}{2k^3 + k^2(6c + 2\rho) + k(4c^2 + 10\rho c + \rho)^2 + 8\rho c + \ldots + 4\rho^2 c}$$

Con la condición $\rho \ll k + c$ (ésta condición las obedecen muchos sistemas acuosos).

Existen casos límites para los valores de los coeficientes, por ejemplo, cuando c = 0 (no terminación), entonces la ecuación (6) se convierte en la siguiente (87):

$$\frac{x}{A} = \rho\,(kt + e^{-kt} - 1)\,k^{-2} \qquad (9)$$

Cuando k = 0 (ρ << c) (no salida), tenemos la siguiente expresión:

$$\frac{x}{A} = \frac{1}{4\rho}\left(1 + \frac{\rho}{c}\right)(2\rho t + e^{-\rho t} - 1) \qquad (10)$$

Ambas ecuaciones (casos límites) para cuando controla la salida ó controla la terminación, en combinación con la solución general, son empleadas para interpretar valores experimentales (88) de conversión contra tiempo. Aprovechando la evidencia experimental de un régimen permanente, dM1/dt = cte a tiempos largos, y la relación lineal correspondiente:

$$x = at + b \qquad (11)$$

Los parámetros ρ, k y c pueden ser estimados para el caso particular en régimen permanente, y cuando el $t \longrightarrow \infty$,

$$\bar{n} = \frac{\rho}{(k + 2\rho)} \geq 0.5 \text{ si } \rho > k$$

ó $\bar{n} < 0.5$ si $\rho \leq k$

Consecuentemente, la ecuación de Smith-Ewart (Harkins) :

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{2} k_p [M] N \qquad (12)$$

Esta ecuación adquiere sentido desde la perspectiva de los procesos interfaciales, pero aunque el valor de $\bar{n}$ es una medida de los coeficientes k, ρ y c, la dependencia de ellos con la concentración de iniciador (como se puede apreciar en los estudios experimentales (88)), al tener alta concentración de iniciador se favorece un valor de ρ alto y al disminuir la concentración ρ disminuye. Aparentemente k permanece constante, dependiendo sólo de la concentración interna. Ambos efectos son evidencias de procesos difusionales y de la existencia de gradientes de concentración que los promueven.

Desafortunadamente en éste momento no contamos con la información experimental necesaria para aislar los efectos de la estructura interfacial en ésos coeficientes ρ y k. Los procesos medidos, para

los diferentes casos de valores ρ, k y c coinciden admirablemente con las predicciones de las ecuaciones (7) y (8); eso refuerza nuestra noción de la dependencia del proceso de polimerización con la eficiencia de captura y transporte de los radicales libres.

Sin embargo éstas ρ y k en realidad representan procesos de transporte del tipo:

$\bar{R}_n = k_e(C_i^* - C_i)$; es decir que tanto ρ como k son proporcionales al producto de un coeficiente de transporte y un gradiente.

En consecuencia, pensamos en realizar procesos de polimerización en dónde se tenga el cuidado especial de cuantificar esos gradientes para separarlos del proceso de transporte y estimar la resistencia de la interfase.

Evidentemente es necesario realizar la micelación con un sistema tensoactivo tal que manteniendo la misma tensión interfacial y la CMC que son característicos del DSS, obtengamos el mismo número de partículas, la misma área interfacial, pero con una presión interfacial mayor (mayor estructuramiento superficial). Con ése nuevo arreglo experimental y aplicando las ecuaciones modelo (6), (7) y (8), podremos aislar los efectos interfaciales

6.3 EXPERIMENTO PROPUESTO PARA LA POLIMERIZACION EN EMULSION DEL ESTIRENO.

A continuación proponemos un trabajo experimental cuyos resultados permitan observar los efectos de los fenómenos interfaciales en la polimerización en emulsión del estireno.

Este experimento está basado en la proposición de un mecanismo de nucleación micelar, que es el más factible como se vio en el capitulo anterior.

Cabe mencionar que el alcance de nuestro trabajo no contempla la realización del experimento, el cual se encargará a otra persona para su realización.

Este trabajo se ha limitado a describir los conocimientos y campos de acción necesarios para analizar los procesos de polimerización en emulsión en una optica diferente a la tradicional con el objeto de aprender más sobre detalles hasta ahora ignorados en el grueso de la literatura de polimerización.

6.3.1 SISTEMA DE POLIMERIZACION.

El sistema que se propone para el desarrollo de un trabajo experimental para obtener poliestireno es el siguiente:

Monómero	:	Estireno
Iniciador	:	Persulfato de Potasio
Surfactante	:	Dodecilsulfato de sodio
Medio	:	Acuoso

Estos componentes deben estar presentes en el sistema en cantidades balanceadas para asegurar resultados experimentales confiables.

Las cantidades propuestas para cada uno de los componentes del sistema son las siguientes:

COMPONENTES (g)	EXPERIMENTO A	EXPETIMENTO B	EXPERIMENTO C
ESTIRENO	30.00	30.00	30.00
$K_2S_2O_8$	0.50	0.50	1.00
D S S	2.50	3.00	2.00
AGUA	67.00	66.50	67.00

Estas cantidades han sido seleccionadas para que exista la suficiente cantidad de surfactante, lo cual se reflejará en un sistema estable, con un gran número de micelas presentes que podrán ser núcleos de polímero además de minimizar ó eliminar las resistencias generadas en la región interfacial ya que ésta será muy grande. Con una cantidad suficiente de iniciador, de tal forma que genere una cantidad sufuciente de radicales libres para poder nuclear todas las micelas existentes pero sin que quede un exceso notable en la fase acuosa y, con la cantidad de monómero adecuada para permitir el desarrollo de la reacción de polimerización con lo cual se logra (junto con una baja temperatura) que las constantes de la reacción de polimerización no controlen el proceso. Además de que se eliminen ó minimizen las resistencias a de la difusión por las distancias entre núcleos de polímero, radicales libres y monómero.

De acuerdo a lo anterior, las únicas resistencias que quedarán serán las otorgadas por las diferentes interfases, las cuales controlarán el proceso permitiendo observar su efecto en los resultados experimentales obtenidos.

6.3.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES.

El experimento aquí propuesto está enfocado a observar los fenómenos interfaciales en la polimerización en emulsión del estireno, por lo que las condiciones experimentales deben ser las adecuadas para que la transferencia de masa sea la que controle el proceso.

A continuación se especifican las condiciones experimentales que estimamos necesarias a partir de nuestras discusiones para que se cumpla nuestro objetivo.

A) TEMPERATURA

Uno de los principales parámetros a controlar es la temperatura, debido a que la rapidez de reacción se ve directamente afectada por la misma, de tal forma que a mayor temperatura aumenta la rapidez de reacción y disminuye el peso molecular del polímero.

En el presente trabajo no es de interés observar altas rapideces de reacción (ó altas conversiones), sino observar los fenómenos interfaciales, por lo que el control de ésta variable es indispensable.

Las temperaturas usualmente utilizadas para los trabajos experimentales de la polimerización en emulsión del estireno se encuentran en el rango de 40 a 90 grados C, dependiendo de los fenómenos que se deseen observar.

Los estudios reportados a temperaturas altas en el rango de 50 a 90 grados C, se han enfocado a observar los fenómenos cinéticos de dicho proceso, en tanto que los experimentos realizados para observar los fenómenos interfaciales han empleado temperaturas bajas en el rango de 45 a 55 grados C. En nuestro caso, por el tipo de fenómenos que se desean analizar se requiere una temperatura baja en un rango de 40 a 50 grados C.

Las temperaturas seleccionadas para nuestro experimento es 40, 45, 50 y 55 grados C.

B) AGITACION.

La agitación en el proceso de polimerización en emulsión es importante porque promueve dos efectos:

1. El primero es la transferencia de calor en el seno de la emulsión.
2. El segundo es que promueve el mezclado de los ingredientes y la emulsificación del sistema.

La agitación durante el curso de una reacción batch debe ser variable.

Si todos los ingredientes se agregan al principio de la reacción se hace necesaria una agitación vigorosa para promover un buen mezclado, pero con el avance de la reacción, la agitación solo es necesaria para mantener la dispersión y promover la transferencia de calor. Es importante, para que se cumpla lo anterior, seleccionar adecuadamente el tipo de aspas del agitador y la velocidad de agitación, ya que estas influenciarán en gran medida la viscosidad del medio de reacción, ya que ésta aumenta con el avance de la polimerización.

En nuestro caso requerimos una velocidad de agitación que permita la emulsificación del sistema, pero que sea lo suficientemente baja para que la transferencia de masa sea la que controle el proceso.

D) TIPO DE OPERACION.

En los trabajos experimentales de investigación a nivel laboratorio generalmente se emplean reactores batch, debido a que son los más simples de operar.

De forma general un ciclo batch tipico incluye las siguientes operaciones:

1. Carga inicial.

   Estireno

   Agua

   Dodecil sulfato de sodio

   Y se realiza un precalentamiento hasta que la mezcla alcanza la temperatura de polimerización, lo anterior debe realizar en atmósfera inerte, para evitar que el látex se oxide con el oxigeno del medio ambiente.

2. Una vez alcanzada la temperatura de reacción se empieza la adición de iniciador, ésta adición durará dos horas aproximadamente.

3. Despues de haber terminado la adición se deba agotar el monómero que aún no ha reaccionado incrementando la temperatura de 5 a 8 grados aproximadamente.

4. Se efectúa el control de la temperatura y se realizan muestreos periódicos para saber el avence de la reacción.

5. La reacción se detiene por enfriamiento con agua ó si es necesario se adicionan algunos otros ingredientes. Generalmente cuando el producto está a 30 ^{o}C se realiza una post-adición, la cual consiste de conservador y un poco del emulsificante usado en la carga inicial para estabilizar el producto final.

6.3.4 EQUIPO DE LABORATORIO.

El equipo de laboratorio que se propone para realizar la reacción de polimerización del estireno es el siguiente:

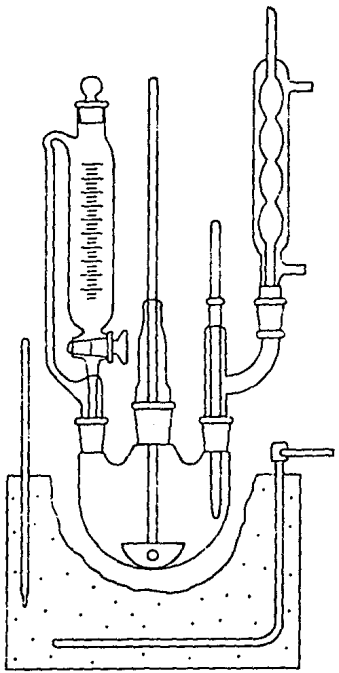


FIGURA 6.3

a) Matraz de bola de vidrio de cuatro bocas de 3000 ml.

b) Termómetro para poder llevar un buen control de la temperatura de la reacción y una linea de alimentacion de nitrógeno para crear atmósfera inerte.

c) Agitador con aspas y un motor de bajas RPM.

d) Refrigerantes para condensar los vapores generados por la reacción, de tal forma que no exista ningúna posibilidad de pérdida de estos.

e) Embudo graduado para controlar la alimentación del iniciador, ya que este tendrá que adicionarse en dos horas.

f) Medio de calentamiento, como un baño térmico, chaquetas ó parrillas, etc.

6.4 INTERPRETACION DE DATOS.

Los resultados que esperan obtenerse a partir del experimento son básicamente:

- CONVERSION DE POLIMERO *VS* TIEMPO
- DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PARTICULAS *VS* TIEMPO
- NUMERO DE PARTICULAS *VS* TIEMPO
- DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PARTICULAS *VS* CONVERSION
- NUMERO DE PARTICULAS *VS* CONVERSION.

Para lo cual, se requiere un cromatógrafo de liquidos y un microscopio electrónico.

Estos datos podrán compararse contra los resultados experimentales de los trabajos analizados anteriormente, que emplean el mismo sistema de polimerización en emulsión.

Se espera que aún al considerar los efectos de los fenómenos interfaciales, los resultados indiquen un gran número de particulas nucleadas ya que el experimento se diseñó en base a un balance de los componentes del sistema.

CONCLUSIONES.

1. Como se puede ver a lo largo del análisis de los 11 experimentos la polimerización en emulsión ocurre mediante los siguientes mecanismos: Nucleación micelar, precipitación oligomérica, coagulación de particulas, nucleación homogénea y en gotas de monómero. Por medio del análisis de los resultados experimentales reportados se observó que el mecanismo de nucleación de particulas de polimero con más probabilidades de ocurrir es el mecanismo de nucleación micelar, debido a las características del sistema dadas principalmente por la concentración de surfactante.

2. Como se mencionó con anterioridad en el capitulo VI, se presentan diversos fenómenos de transporte interfacial entre las micelas de surfactante (DSS), el medio acuoso y las gotas de monómero (estireno), los cuales se mencionan a continuación:

   a) Transporte de radicales libres hacia las micelas.
   b) Difusión de los radicales a través de la interfase agua-surfactante-monómero (micelas).
   c) Difusión de los radicales libres a través de la interfase agua-surfactante-polimero.

d) Difusión del monómero a través de la interfase surfactante-agua de las gotas de monómero.

e) Transporte del monómero de las gotas a las particulas de polimero (micelas).

f) Difusión del monómero a través de la interfase agua-surfactante-polimero (en las micelas).

3. Con respecto al modelo matemático, debido a falta de evidencias experiemntales no se logró establecer la representación completa, así que sólo se dan las bases para comprendor la forma en que han sido incluidos los fenómenos interfaciales en el modelo propuesto por Harkins-Smith-Ewart.

4. El trabajo experimental que se propone se basa en el análisis de los experimentos consultados en los cuales se observó principalmente una deficiencia en la concentración de surfactante y en algunos casos un exceso en la concentración de iniciador.

   Debido a que éste trabajo experimental será realizado por otras personas, se propone que en los resultados experimentales a obtener se podrán apreciarlos efectos de las resistencias existentes en las interfases del sistema.

BIBLIOGRAFIA.

1.- Adamson W. Arthur "Physical Chemistry of Surface", 3rd Edition, Ed. Wiley Interscience, New York (1976).

2.- Bellido V. José. "Macromoleculas", Cuadernos del Instituto de Investigaciones en Materiales, (2), UNAM, (1981).

3.- Billmeyer W. F. "Ciencia de los Polimeros", Ed. Reverté, España, (1978).

4.- Becher Paul. "Emulsiones Teoria y Práctica", 2 Edición, Ed. Blume, Madrid, (1980).

5.- Bird B. R., Stewart E. W., "Fenómenos de Transporte", Ed Repla, Barcelona, (1987).

6.- Brodkey S. R., Hershey C. H. "Transport Phenomena", Ed. McGraw-Hill I., New York, (1988)

7.- Chattoraj B. "Adsorption and the Gibbs Surface Excess", Ed. Plenum-Press, New York, (1984).

8.- Crank J. "The Mathematics of Diffussion", 2nd Edition, Ed. Clarendon Press-Oxford, (1975).

9.- Dean B. R. "Modern Colloids", 2nd Edition, Ed. Van Nastrand Company, U.S.A., (1949).

10.- Eliseeva I.V., Ivanchev S.S. "Emulsion Polymers and its Applications in Industry", Ed. Consultants Bureau. New York, (1981).

11.- Flory J. P. "Principles of Polymer Chemistry", 7th Edition, Ed. Cornell University Press, U.S.A.,(1981).

12.- Fraga G. J. A. "Sintesis de Poliestireno en Emulsión", Tesis Fac. de Quimica UNAM, (1989).

13.- Guzmán G. Martin "El mecanismo de las reacciones de polimerización", Ed. Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, Madrid,(1969)

14.- Holland "Fundamentals of Chemical Reaction Engineering", Ed. Prentice-Hall, U.S.A., (1979).

15.- Hidalgo G. A. "Monografía del proceso de polimerización en emulsión para la obtención de hules sintéticos", Tesis Fac. de Química UNAM,(1972).

16.- IRJA PIIRMA (Institute of Polymer Science the University of Akron, Akron Ohio). "Emulsion Polymerization", Ed. Academic Press, New York, (1986).

17.- Jaycock, J. M, B.Sc ,Ph.D. "Chemistry of Interface", Ed. Halsted Press (Ellis Harwood Limited), U. S. A. , (1981)

18.- Jirgensons B. "Compendio de Química Coloidal", 2da Edition, Ed. Compañía Editorial Continental, México, (1965).

19.- Janos H. F., Eleanor J. F. "Catalysis in micellar and macromolecular systems", Ed. Academic Press, New York, (1975).

20.- Kamenetskii F. "Diffussion and Heat Transfer in chemical Kinetics", Ed. Plenum Press, New York, (1969).

21.- Lenz W. R. "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers",Ed. Interscience Publishers, U.S.A., (1976).

22.- Morrison and Boyd "Organic Chemistry", 3rd Edition, Ed. Ally and Bacon, Inc., Boston, (1973).

23.-Mc.Brain James. "Ciencia de los Coloides", Ed. Gustavo Gili, Barcelona (1960).

24.- Mirón G. N. Rincón C. H. "Síntesis y caracterización de copolímeros acrilatos de 2-etil Hexil acetato de vinilo en emulsión", Tesis Fac. de Química UNAM, (1989).

25.- Modell Michael, "Thermodynamic and its applications", Ed. Prentice-Hall International Inc., New Jersey, (1974).

26.- Myseis Karol J. "Introduction to Colloid Chemistry", Ed. Robert E. Krieger Publishers Co., U.S.A.,(1978).

27.- Rase F. Harward "Chemical Reactors Design for Process Plants", Ed. Wiley-Interscience, Vol. 2, U.S.A., (1977).

28.- Rodriguez F. "Principios de Sistemas de Polímeros", 2da Edición, Ed. El Manual Moderno, México (1984).

29.- Ruiz Castillo V. "Procesos de polimerización en emulsión", Tesis Fac. de Química UNAM, (1982).

30.- Satterfield C. N. "Mass Transfer in Heterogeneus Catalysis", Ed. Robert E. K. Publishing Co., Florida, (1981).

31.- Shaw Duncan J. "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", 2nd Edition, Ed. Butterworth and Co. Publishers Ltd., U.S.A., (1970)

32.- Sherwood K. T., "Mass Transfer", Ed. McGraw-Hill K., Tokio, (1975).

33.- Stanley H. P. "Organic Chemistry", Ed. McGraww-Hill Book Company, New York, (1981).

34.- Wingrove S. A. "Química Orgánica", Ed. Harla. México, (1984).

35.- J. L. Gardon " Encyclopedia of Polymer Science Technology". Supplement. Vol. I, 238, Ed. Mark H., Bikales N., U.S.A., (1976).

36.- Gary W. Poehlein "Encyclopedia of Polymer Science Technology", Supplement, Vol. 6, 1, Ed. Mark H., Bikale N., U.S.A., (1976).

37.- Phillip T. "Encyclopedia of Polymer Science Techbology", Vol. 16, 165, (1976).

38.- Harkins D. W. "Journal American Chem. Society", Vol. 69, 1428, (1947).

39. Smith V. W. "Journal American Chem. Society", Vol. 70, 3695, (1948).

40.- Morton M., Kaizerman S.and Altier W. M. "Journal of Colloid Science", Vol., 9, 300 (1954).

41.- Roe P. Charles. "Industrial and Engineering Chemistry",The Interface Symposium, Vol. 60, 20, (1968).

42.- Hansen F. K., Ugelstad J. "Journal of Polymer Science: Polymer Chem. Edition", Vol. 17, Ser. III, 3047, (1979).

43. Hansen F. K., Ugelstad J. "Journal of Polymer Science: Polymer Chem. Edition", Vol. 17, Ser. II, 3033, (1979).

44.- Hansen F. K., Ugelstad J. "Journal of Polymer Science: Polymer Chem. Edition", Vol. 17, Ser. IV, 3069, (1979).

45. Hawkett S. B., Napper H. D. and Gilbert G. R. "Journal Chem. Society Faraday", Vol. 76, 1323, (1980).

46. Bataille P., Van B. T. and Pham Q. B. "Journal of Polymer Science : Polymer Chem. Edition", Vol. 20, Ser. I, 795, (1982).

47.- Lichti G., Gilbert G. R. Napper H. D. "Journal of Polymer Science; Polymer Chem. Edition", Vol. 21.,269, (1983).

48.- Show-An Chen, Kuo-Wei Wu. "Polymer", Vol. 21., 544, (1988).

49.- Schlegel F. W. "Chemical Engineering", Vol. 79 , 88, (1972).

50.- Hamielec A. E., Hodgins W. J. "AIChE Journal", Vol. 13, Ser. I, 1081, (1967).

51.- Hamielec A. E., Hodgins W. J. "AIChE Journal", Vol. 13, Ser. II, 1087, (1967).

52.- Wadhwa D. Y. "AIChE Journal", Vol. 12., 890, (1966).

53.- Prince M. H., Overbeek TH. J., Maso S. G. "Journal of Colloid and Interface Science" Vol. 24., 125, (1967).

54.- Bunett C. J., Himmeblau M. D. "AIChE Journal", Vol. 16., 185, (1976).

55.- Enquête. "Informations Chimie", No. 293, 135,(1988)

56.- Dr. T. Tradross. "Informations Chimie", No. 293, 159,(1988)

57.- Dr. T. Tradross. "Informations Chimie", No. 294, 291,(1988)

58.- D. C. Sunmerg "Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization", Ed. D.R. Bassett and H.E. Hamielec, ACS. Symp. Ser. 165, 327, (1981)

59.- Roe P. C., Brass D. P. "Journal of Colloid Science", Vol. 9, 602, (1954).

60.- Louis R. Roberts. "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", Ed. Mcketta J. John, Vol. 18, 76, New York, (1983).

61.- Kenneth J.Lissant "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", Ed. Mcketta J. John, Vol. 18, 90, New York, (1983).

62.- Kenneth Oringe "Chemical Engineering", Vol. 20, 88,(1972)

63.- Robert G. Gilbert "Journal Polymer Science: Polymer Chem. Edition", Vol. 21, 391, (1973).

64.- Lyle F. Albright Charles G. Bild "Chemical Engineering", Vol. 15, 121, (1975).

65.- Gottfried Lichti, Robert G. Gilbert, Donald H. Napper. "Journal of Polymer Science: Plymer Chem. Edition", Vol. 15, 1957, (1977).

66.- Lyle F. Albright, Charles G. Bild. Idem., Vol. 15, 121, (1975).

67.- José Helman "Facmacotecnia Teoria y Practica", 4ta Edición, Ed. CECSA, Vol. 2, México (1984).

68.- Alberto Robledo Gerardo Ruiz "Ciencias", No. 20, 18, México (1990).

69.- Robert Treybal "Operaciones de transferencia de masa", 2^{da}Edición, Ed. McGraw Hill, México (1981).

70.-Phillip T. Delassus " Encyclopedia of Polymer Science Technology", Supplement. Vol. 16, Ed. Mark H., Bikales N., U.S.A., (1976).

71.- J.C. Burnett, D.M. Himmelblau "AIChe Journal", Vol. 16, No. 2, pag. 185.

72.- Dunn; A.S. "American Chemistry Society", (1981).

73.-Robert Gilbert, Journal of the Chemistry Society", Vol. Donal H. Napper 21, (1973).

74.-Gottfried Lichti, "Journal of Polymer Science Polymer Robert G. Gilbert Chemistry Edition", Vol. 15, (1977).

75.- Robert C. Reid, John M. Prausnitz "The Properties of gases & liquids",Fourth Edition, Ed. McGraw-Hill International, New York, (1988).

76.- Kenneth J. Lissant "Emulsions and emulsion technology", Ed. Dekker, Part I, Vol. 6, Surfactant science series, New York, (1974).

77.- P. V. Danckwerts, "Gas-Liquid reactions", Ed. McGraw-Hill Book Company, New York, (1970).

78.-Larry C. Andrews, " Elementary partial differential equation", Ed. Academic Press, U.S.A. (1986).

79.- C. Ray Wylie, "Matemáticas Superiores para Ingenieria ", 4ª Ed., Ed. McGraw-Hill, México, (1982).

80.- Hiemenz Paul "Principles of colloid and surface chemistry", Ed. Marcel Dekker, INC., New York, (1977).

81.- Kenneth J Lissant "Emulsions and emulsion Technology", Ed. Dekker, Part II.

82.- P. J. Flory "Journal Chemical Physical ", Vol. 12, (1944).

83.- W. V. Smith and R. H. Ewart "Journal Chemical Physical ", Vol. 16, (1948).

84.- W. H. Stockmayer "Journal Polymer Science", Vol. 24, (1957)

85.- B.S. Hawkett, D.H. Napper , R.G. Gilbert. "J.C.S Faraday I", Vol. 73, 690, (1977).

86.- Neal R. Amundson " Mathematical Methods in Chemical Engineering", Ed. Prentice Hall Inc. (1972).

87.- B. S. Hawkett, D. H. Napper, R. G. Gilbert. "J.C.S. Faraday I ", Vol. 71, 2280,(1975).

88.- B. S. Hawkett, D. H. Napper, R. G. Gilbert. "J. C. S. Faraday I", Vool. 76, 1323 (1980)