



10521  
12

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

U. N. A. 17

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES DE ESTUDIOS  
CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

Reactores de Polimerización en Emulsión

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO  
P R E S E N T A :  
DAGOBERTO PEÑA VALENTIN

ASESOR:  
DR. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTINEZ

CUAUTITLAN, EDO. DE MEXICO

ABRIL DEL 2003



A



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

**DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO**  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
**P R E S E N T E**

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS.

Reactores de Polimerización en Emulsión

que presenta el pasante: Dagoberto Peña Valentín,  
con número de cuenta: 89029129 para obtener el título de  
Ingeniero Químico.

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

**AT E N T A M E N T E**

**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

Cuautitlán Izcallí, Méx. a 10 de marzo de 2003

PRESIDENTE

Dr. Adolfo Obaya Valdivia

VOCAL

L. O. Guadalupe Franco Rodríguez

SECRETARIO

Dr. Elio Pastor Rivero Martínez

PRIMER SUPLENTE

Ing. Antonio Torio Lugo

SEGUNDO SUPLENTE

M. en C. Bernardo Francisco Torres

B

**"Mejor es adquirir sabiduría que oro preciado; y adquirir inteligencia vale más que la plata"**  
Proverbios 16:16.

**AGRADECIMIENTOS.**

A Dios por que por su bondad logré terminar esto.

A mis padres ya que nunca dejaron de apoyarme.

A mis hermanos por su ejemplo y su ayuda.

A Ángeles por creer que yo lo lograría.

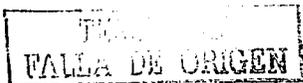
A mi asesor, el Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez, por la amabilidad de aceptar asesorar mi tesis y sus enseñanzas como maestro.

A mis profesores por que siempre aprendí de ellos tanto en clase como fuera de esta.

**DEDICATORIAS.**

Al Señor Jesús por su infinita misericordia y por su amor.

Dedico esta tesis a mis padres por que ellos me enseñaron lo que es el esfuerzo por lo que se desea hacer en la vida y por que al apoyarme me demostraron lo mucho que me aman. A mis hermanos Nelson y Alberto. A todos mis compañeros de generación que me brindaron su amistad y compartimos todas los sinsabores de llegar a terminar una licenciatura y que son parte de este logro. A Ángeles por su comprensión y apoyo.



<b>ÍNDICE</b>	<b>PAG.</b>
Objetivos.	4
Resumen.	5
Introducción.	7
Descripción de procesos industriales de polimerización.	11
A) Polimerización en masa.	11
B) Polimerización en solución.	12
C) Polimerización en suspensión.	12
D) Polimerización en emulsión.	13
Capítulo 1.	
Cinética de la polimerización.	15
1.1. Generalidades.	15
1.2. Mecanismo de la polimerización.	16
1.2.1. Iniciación.	16
1.2.1.1. Descomposición del iniciador.	17
1.2.1.2. Reacción de iniciación.	19
1.2.2. Propagación.	19
1.2.3. Terminación.	20
1.2.3.1. Terminación por combinación.	20
1.2.3.2. Terminación por desproporción.	21
1.2.4. Transferencia de la cadena.	22
1.3. Cinética de la reacción.	23
1.3.1. Generalidades de la cinética de la reacción.	23
1.3.2. Ecuaciones de velocidad de la polimerización por radicales libres.	26
Capítulo 2.	
Polimerización por radicales libres en emulsión.	31
2.1. Definición de la polimerización en emulsión.	31
2.2. Teorías de nucleación de las partículas en la emulsión.	33
2.2.1. Teoría de Harkins.	33
2.2.2. Teoría de Smith - Ewart.	34
2.2.3. Teoría de Gardon.	38
2.2.4. Teoría de Medvedev.	43
2.2.5. Teoría de la nucleación homogénea.	45
2.3. Modelo de entrada y salida de radicales.	50
Capítulo 3.	
Reactores agitados.	52
3.1. Descripción y tipos de reactores.	52
3.1.1. Reactores por lotes (tipo batch).	53
3.1.1.1. Comportamiento general de un reactor batch.	54
3.1.1.2. Cinética de la reacción de polimerización en un reactor tipo batch.	56

3.1.2. Reactores de flujo continuo con agitación (CSTR).	67
3.1.2.1. Comportamiento general de un reactor CSTR.	68
3.1.2.2. Cinética de la reacción de polimerización en un reactor continuo del tipo CSTR.	70
3.1.2.3. Estados posibles de un CSTR.	73
3.1.2.4. Distribución de tiempos de residencia en un CSTR.	74
3.1.2.5. Balance de materia en un CSTR.	75
3.2. Problemas de control.	79
3.2.1. Control en un reactor tipo batch.	80
3.2.2. Control en un reactor CSTR.	83
3.3. Selección del reactor.	89
Capítulo 4.	
Características de los productos, reactivos y aditivos.	90
4.1. Distribuciones de peso molecular.	90
4.1.1. Distribución de Flory o más probable.	92
4.1.2. Distribución de Poisson o polimerización perfecta.	94
4.1.3. Distribuciones empíricas.	95
4.1.3.1. La distribución exponencial de Schulz.	96
4.1.3.2. Distribución logarítmica.	96
4.1.4. Control de la distribución del peso molecular.	96
4.2. Sistemas iniciadores.	98
4.2.1. Sistemas redox.	99
4.2.1.1. Iniciadores redox acuosos con derivados de metales de transición incorporados.	99
4.2.1.2. Iniciadores acuosos sin la presencia de metales de transición.	100
4.2.1.3. Iniciadores redox no acuosos.	101
4.3. Características del surfactante.	102
4.3.1. Polimerización en emulsión con emulsificantes iónicos.	105
4.3.2. Polimerización en emulsión con emulsificantes no iónicos.	106
4.3.3. Emulsificantes poliméricos.	107
4.3.4. Emulsificantes reactivos.	108
4.3.5. Selección de emulsificantes	109
Capítulo 5.	
Ejemplo de aplicación en la polimerización en emulsión del estireno.	112
5.1 Ejemplo de aplicación en un reactor batch.	112
5.2. Ejemplo de aplicación en un CSTR.	122
5.3. Análisis de resultados.	127
Conclusiones.	131
Bibliografía.	133

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## OBJETIVOS.

- Realizar una investigación bibliográfica en donde se resuman los aspectos más importantes de la polimerización en emulsión en una monografía la cual sea accesible y útil en la interpretación del comportamiento de los reactores de polimerización.
- Hacer una descripción de la cinética de la polimerización en emulsión y analizar como se ven afectadas las características del producto final por las diferentes configuraciones de flujo de un reactor.
- Establecer un método de cálculo, basado en la investigación bibliográfica, para predecir el comportamiento del reactor y de las características del producto final.
- Aplicar los modelos y métodos de cálculo obtenidos en la presente tesis para el caso de la polimerización en emulsión de estireno utilizando las suposiciones y teorías descritas, así como datos obtenidos en el mismo trabajo de investigación.



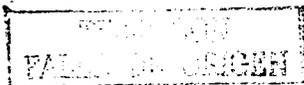
## RESUMEN.

Los que se pretende al realizar este trabajo de tesis es explicar los fenómenos involucrados en la polimerización en emulsión que sigue un mecanismo vía radicales libres. Esto se logra haciendo una compilación de los trabajos que se han hecho tratando de encontrar modelos matemáticos y explicaciones teóricas así como experimentales relacionados con este proceso químico.

En la introducción se explica de forma general los procesos de polimerización, se hace una breve reseña histórica de descubrimientos de polímeros y de trabajos relacionados a este tema. Se enlistan algunas de las clasificaciones de los polímeros y se hace una breve descripción de los procesos industriales existentes para la obtención de productos poliméricos.

En el primer capítulo se explica el mecanismo de reacción que sigue una reacción de polimerización por adición, siendo la polimerización por radicales libres la que nos interesa. Se explican los pasos involucrados en este mecanismo de reacción y se mencionan las especies químicas involucradas en forma general. Se tiene en cuenta la cinética y como se puede llegar a ecuaciones de velocidad de reacción con algunas suposiciones para hacer que el tratamiento matemático se simplifique y se tenga una mejor comprensión de esta reacción.

En el capítulo dos se enlistan diferentes teorías que explican los fenómenos ocurridos en la polimerización por emulsión. Se tienen presentes todos los fenómenos físicos y químicos que toman lugar en este proceso, desde la nucleación de la partícula hasta la explicación de cómo se difunden los radicales dentro de las partículas y como salen de la misma. Se hace también una explicación de cómo ocurre la polimerización en emulsión y de las etapas que se han definido para una mejor comprensión de esta. En esta parte del trabajo se enlistan la teoría de Harkins en la cual se fundamentaron trabajos como los que hicieron Smith y Ewart y finalizan con los estudios complementarios de Gardon. Estos trabajos adquirieron una gran importancia ya que en estos se basan la mayoría de las explicaciones que se tienen para este proceso y por tanto los modelos matemáticos que sirven para predecir el comportamiento de los sistemas que ahora son desarrollados para la producción de polímeros utilizando este procedimiento.



El capítulo tres trata de las aplicaciones de modelos matemáticos derivados de los trabajos de Smith y Ewart para predecir el comportamiento de una reacción de polimerización en emulsión llevada a cabo en reactores agitados. Se empieza por hacer una clasificación de los reactores que son utilizados en la industria química en general para luego hacer mención de comportamiento en general de los reactores del tipo batch y del tipo CSTR, seguido por la ecuaciones que predicen la velocidad de reacción y la formación de partículas- puntos primordiales dentro del dimensionamiento de un reactor de polimerización en emulsión. Después se trata brevemente de problemas relacionados al control de este tipo de reactores y los parámetros que se deben tener en cuenta para seleccionar un tipo de reactor sobre otro.

En el capítulo cuarto se mencionan las características de los productos y de las relaciones estadísticas que se tienen para polímeros y los parámetros para establecer una política de control de estos productos. Se trata un poco de las forma de controlar las características que son importantes en el producto como la polidispersidad y la distribución de peso molecular. Se hace mención de características que deben tener los iniciadores, aditivos (retardantes o agentes de transferencia de la cadena) y emulsificantes que son usados en la polimerización en emulsión; así como de algunos parámetros que hacen posible hacer una selección.

Por último en el quinto capítulo, se ejemplifica la aplicación de los conocimientos adquiridos para dimensionar un reactor batch y un CSTR. Se hace usando las ecuaciones y los datos obtenidos en la investigación de este trabajo.

TEMA CON  
FALLA DE ORIGEN

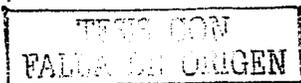
## INTRODUCCIÓN.

La búsqueda de nuevos materiales más resistentes y baratos que los que se encuentran en la naturaleza ha hecho que el hombre desarrolle diferentes procesos para fabricar los materiales que satisfagan sus necesidades para sus diversas actividades. En esta búsqueda se descubrieron y desarrollaron los procesos de polimerización que son los que en este momento proveen de una gran cantidad de materiales sintéticos para el uso en diversas industrias, sustituyendo en muchas ocasiones a los materiales naturales. Se encontró que los materiales obtenidos de la polimerización tienen la suficiente flexibilidad para ser manipulados. Esto permite obtener artículos de diversas formas y con las características requeridas para satisfacer una gran cantidad de necesidades.

La polimerización no es más que el construir cadenas largas (polímeros) a partir de pequeños componentes (monómeros) repetidos, estos polímeros pueden estar contruidos de la misma unidad química pequeña o bien de dos compuestos (copolímeros), con menor frecuencia se encuentran polímeros de tres diferentes unidades químicas (terpolímeros). Los polímeros pueden ser de cadena lineal o ramificada si se trata de copolímeros, la estructura puede ser alternada o tener un arreglo al azar; con un patrón de bloques o bien de cadena injertada. Un polímero puede tener estructuras de diferentes tipos pero las más frecuentes son tres: los polímeros lineales, ramificados o con cadenas cruzadas. Por lo regular los polímeros tienen pesos moleculares del orden de  $10^5$  a  $10^7$  U.M.A. por lo que son repeticiones de mas de  $10^3$  a  $10^5$  unidades químicas.

Aunque el ser humano ya tenía contacto con materiales que son polímeros y que se encuentran así en la naturaleza, el estudio de las reacciones de polimerización se remontan a mediados del siglo XIX. Los polímeros naturales usados más comúnmente fueron las sedas naturales, las fibras que se obtenían de plantas como el algodón y las diferentes formas de látex. Estos últimos eran procesados industrialmente pero la materia prima estaba en plantas especiales como los denominados árboles de hule y chicle.

Alrededor de 1830 y los años siguientes Charles Goodyear desarrolló el proceso de vulcanización que transformaba al látex natural del árbol del hule en un material elastómero que se podía usar como material para llantas. En 1847 Christian F. Schönbein hizo reaccionar celulosa con ácido nítrico para formar nitrato de celulosa, este producto fue usado como materia prima en los años 1860's para llegar a hacer el primer termoplástico



hecho por el hombre: el celuloide. El acetato de celulosa fue descubierto en 1865 y los productos parcialmente acetilados fueron comercializados como fibras de acetato de rayón y plásticos de acetato de celulosa a principios del siglo XX. En 1907, Leo Baekeland produjo la baquelita (resina de fenol y formaldehído), y el gliptal (resina de poliéster insaturado) material que fue desarrollado como resina aislante y protectora por General Electric en 1912. Para los años 1920's la producción de resinas de cloruro de vinilo-acetato se había intensificado para la comercialización. Por los años 30's del siglo pasado, investigadores de Du Pont en los Estados Unidos sintetizaron y produjeron una gran cantidad de nuevos polímeros que incluían hules sintéticos y algunos materiales que después tendrían más usos tales como el nylon y el Teflon™ (politetrafluoroetileno). Para 1938, Dow había producido algunas toneladas de poliestireno y en 1939 el polietileno de baja densidad fue hecho por primera vez por investigadores de ICI en Inglaterra. Durante la Segunda Guerra Mundial el desarrollo de posibles sustitutos del látex natural que se obtenían de plantas como el hevea intensificó el trabajo de los investigadores de los dos frentes logrando que rápidamente se sustituyeran el látex natural por elastómeros de origen sintético. En la década de los 1950's Ziegler y Natta trabajaron por separado en la idea de desarrollar catalizadores con metales de transición que tuvieran ciertas características estéricas específicas durante la polimerización; sus descubrimientos llevaron a una masiva comercialización de polipropileno.

En las décadas siguientes y hasta la actualidad se han desarrollado polímeros que tienen un alto desempeño y que podrían cubrir las necesidades de materiales que son utilizados en la construcción de inmuebles y medios de transporte así como la sustitución de materiales naturales por polímeros que tienen características similares y que son más baratos y menos escasos, facilitando y abaratando ciertos productos y haciendo posible el desarrollo de nuevas formas de tecnología como la cibernética y la electrónica. La tabla 1 muestra los materiales que se volvieron importantes comercialmente y el año en que fueron desarrollados.

La producción de tales materiales se ha masificado y en la década de los 90's, se llegaron a tener producciones de alrededor de 70 mil millones de libras en los Estados Unidos (67.35 mil millones en 1993 y 65.71 mil millones en 1992) lo que establece la importancia de estos materiales en los países con una economía desarrollada.

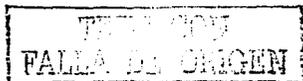
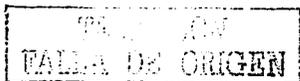


Tabla 1. Fechas de desarrollo de diferentes polímeros<sup>[13]</sup>

Fecha	Polímero	Fecha	Polímero
1930	hule de estireno butadieno	1943	Siliconas
1936	cloruro de polivinilo	1944	politereftalato de etileno
1936	poliisopreno (neopreno)	1947	Epóxidos
1936	polimetacrilato de metilo	1948	resinas ABS
1936	poliacetato de vinilo	1955	polietileno lineal
1937	Poliestireno	1956	Polioximetileno
1939	nylon 66	1957	Polipropileno
1941	Politetrafluoroetileno (Teflon™)	1957	Policarbonato
1942	poliesteres insaturados	1964	resinas ionómeras
1943	polietileno ramificado	1965	Poliimidas
1943	hule butílico	1970	elastómeros termoplásticos
1943	nylon 6	1974	poliamidas aromáticas

Los polímeros se pueden clasificar de diferentes formas; las dos más ampliamente aceptadas son por su comportamiento térmico o bien por el mecanismo de la polimerización. Dentro de la clasificación por su comportamiento térmico los polímeros pueden ser termoestables o termoplásticos. Los polímeros termoplásticos son aquellos que pueden ser fundidos cuando se les aplica calor por lo que se pueden moldear para hacerlos de diferentes formas. Los ejemplos clásicos de polímeros termoplásticos son: el poliestireno, las poliolefinas (polietileno y polipropileno) y el P.V.C. (policloruro de vinilo). Los polímeros termoestables son resistentes al ataque de solventes y al calor y poseen generalmente una mayor resistencia mecánica. Esto se debe a que en el proceso de fabricación las cadenas individuales son ligadas químicamente por enlaces covalentes ya sea durante la polimerización o por el tratamiento químico o térmico subsiguiente, así los polímeros termoestables pueden resistir el ataque de diferentes solventes, a el calor y a diferentes esfuerzos mecánicos.

La clasificación de polímeros de acuerdo a su mecanismo de reacción es un poco extensa, pero se pueden agrupar dentro de dos grandes grupos: los polímeros hechos por condensación o los que se sintetizan por adición. Esta clasificación fue propuesta por Wallace Carothers en los años 1930's quien trabajó para Du Pont y fue pionero de los trabajos en polímeros. Los polímeros de condensación son obtenidos por la reacción de dos moléculas funcionales. Cada molécula que participa en la reacción puede ser un monómero,



un oligómero, o un intermediario de gran peso molecular y tienen un grupo funcional al final como un ácido carboxílico o grupos hidroxilos. Normalmente en la polimerización por condensación se libera una pequeña molécula en forma de gas, agua o sales que se precipitan en la solución. Más recientemente se han adoptado otros esquemas dentro de este mecanismo de reacción. El mecanismo conocido como polimerización por pasos es una clasificación más general que abarca la polimerización por condensación. La polimerización por adición se tratará más extensamente en los subsecuentes capítulos pero de forma breve se puede explicar como un mecanismo que tiene cuatro pasos: iniciación, propagación, terminación y transferencia de cadena. La iniciación es un paso que se lleva a cabo generalmente en dos etapas a partir del iniciador se forman entidades químicas, las cuales son normalmente radicales libres, cationes, o aniones, siendo los radicales libres productos de la descomposición de peróxidos o de compuestos azo los más comunes iniciadores; una vez formadas las entidades químicas activas, estas reaccionan con una molécula de monómero con la cual forma otra entidad química similar a la primera. La propagación es cuando se añaden más monómeros a la cadena formada por el iniciador, cuando la cadena cierra su actividad se dice que se formó el polímero, por lo regular la terminación es cuando dos cadenas reaccionan entre si formando dos cadenas poliméricas pero con la diferencia de que una cadena queda completamente saturada y la otra con un doble enlace entre los dos últimos monómeros, la otra forma es cuando dos cadenas reaccionan formando una sola cadena.

Otra clasificación de los polímeros se basa en el tipo de átomos que forman la cadena principal. Dependiendo de esto tenemos los polímeros de cadena homogénea -u homocadenas-, que son los polímeros hechos por cadenas de carbono y los polímeros de cadena heterogénea -también llamados de heterocadena-, que son formados por cadenas hechas de diferentes elementos (O, N, S, etc.) teniendo principalmente átomos de carbono. Existe otra clasificación que se basa en el tipo de compuestos que son utilizados como unidades monoméricas, de acuerdo a esta clasificación se tienen poliésteres, poliolefinas, poliéteres, poliamidas, poliureas, policarbonatos, etc.



## **DESCRIPCIÓN DE PROCESOS INDUSTRIALES DE POLIMERIZACIÓN.**

Las necesidades de producir materiales poliméricos a escala industrial hicieron que se desarrollaran diferentes procesos para obtener estos productos. Con el fin de tener un panorama general es conveniente presentar una descripción de los procesos industriales existentes para obtener polímeros. Aunque en el presente trabajo se va a tratar un proceso en particular se presenta la descripción de la polimerización en emulsión, no obstante se hará un tratamiento más amplio en los subsecuentes capítulos. En la tabla 2. podemos ver una comparación de ventajas y desventajas que existen en los diferentes procesos de polimerización existentes.

### **A) POLIMERIZACIÓN EN MASA.**

Este proceso es el más simple dentro de los procesos de polimerización existentes en la industria. Este proceso tiene la ventaja, aparte de su simplicidad, de poder obtener los polímeros de mayor pureza. En si el proceso consiste en poner en contacto el monómero, un iniciador soluble en el monómero y en ciertas ocasiones un agente de transferencia de cadena para controlar el tamaño de los polímeros. Las ventajas en esta técnica consisten en tener una gran producción por volumen de reactor, una fácil recuperación del polímero, y la opción de vaciar el material para obtener el producto final (inyección del polímero). Pero también tiene ciertas limitaciones significativas, una de estas es la dificultad de remover las últimas trazas de monómero que no reaccionan y la imposibilidad de disipar el calor que se produce por la reacción de polimerización, el cual es del orden de 42 a 88 kJ mol<sup>-1</sup>. Las reacciones de polimerización son altamente exotérmicas, mientras que los calores específicos y los coeficientes de transferencia de calor de los polímeros son muy bajos. Adicionalmente, al aumentar la temperatura se incrementa la velocidad de reacción de la polimerización formándose una mayor cantidad de polímero y por consecuencia generando una mayor cantidad de calor que se debe disipar, siendo más difícil la remoción del calor cerca del fin de la polimerización cuando la viscosidad de la mezcla aumenta. Por otro lado, la alta viscosidad limita la difusión de los radicales de cadena larga. Esto significa que la velocidad de terminación disminuye en forma más rápida de lo que la velocidad de propagación puede aumentar, lo que hace que la velocidad global de la polimerización aumente, incrementando la producción de calor acompañante. Este proceso de

TRABAJOS CON  
FALLA DE ORIGEN

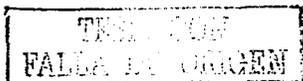
autoaceleración se le denomina efecto Trommsdorff o efecto gel. En la práctica, la disipación de calor se puede mejorar con el uso de mamparas especiales para la transferencia de calor o bien llevando a cabo la reacción en varios pasos de conversión moderada. Los procesos de polimerización en masa pueden ser usados para una gran cantidad de polimerizaciones por radicales libres y para algunas de las polimerizaciones por pasos.

### **B) POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN.**

Una de las formas de facilitar la remoción del calor en los procesos de polimerización es llevarla a cabo en un solvente orgánico o en agua. Los requerimientos básicos para seleccionar el solvente es que tanto el iniciador como el monómero sean solubles en éste, además que tenga características de transferencia de cadena aceptables, así como puntos de fusión y de ebullición satisfactorios. Lo anterior pensando en la polimerización en si y en la separación del solvente al finalizar ésta. Puede ser que otras características sean tomadas en cuenta para la selección del solvente, tales como: el punto de "flasheo", el costo, la toxicidad, entre otras. Los ejemplos más utilizados de solventes orgánicos son los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, los ésteres, éteres y alcoholes. Para mejorar la transferencia de calor algunas veces la polimerización se lleva a cabo bajo condiciones de reflujo de solvente. Los reactores utilizados son usualmente de acero inoxidable o revestidos de vidrio. Las desventajas de este tipo de polimerización son principalmente: la poca conversión por volumen de reactor y la necesidad de un paso posterior para separar y recobrar el solvente. Son muchas las polimerizaciones por radicales libres que son realizadas por este proceso, así como también algunas polimerizaciones iónicas. Algunos polímeros importantes se pueden obtener en solución acuosa, como ejemplo están las poliacrilamidas y el alcohol polivinílico. Por otro lado el poli-metacrilato, el poliestireno, el polibutadieno, el policloruro de vinilo, así como el polifloruro de vinilideno pueden ser polimerizados en solventes orgánicos.

### **C) POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN.**

La transferencia de calor se puede mejorar por las excelentes propiedades térmicas del agua ya sea a través de procesos en suspensión o emulsión. En la polimerización en

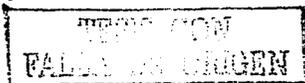


suspensión, se usa un reactor por lotes con un agitador mecánico en el cual se carga un monómero insoluble en agua y un iniciador. Algunas veces se agrega un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular. Pequeñas gotas de monómero conteniendo el iniciador y el agente de transferencia de cadena, funcionan como un pequeño reactor para la polimerización. Estas gotas tienen, generalmente, un diámetro entre 50 a 200  $\mu\text{m}$ . Para evitar la coalescencia de las gotas, que son pegajosas, se agrega un coloide de protección, usualmente alcohol polivinílico, y se mantiene una agitación constante de la mezcla de polimerización. Cerca del final de la reacción, las gotas endurecidas pueden ser fácilmente removidas por simple filtración, siguiendo a esto un paso final de lavado. Las desventajas que tiene este proceso, sin tomar en cuenta el valor del solvente que es más barato, son la baja pureza del polímero debido a que se añaden surfactantes y aditivos a la suspensión; y el costo del mismo reactor que en general es más alto que cuando se hace la polimerización en solución.

Los polímeros que se producen por este tipo de polimerización son algunas resinas estirénicas de intercambio iónico, el policloruro de vinilo en grados de extrusión y moldeo por inyección, SAN (copolímero de estireno y acrilonitrilo), copolímero de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo grado extrusión.

#### **D) POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.**

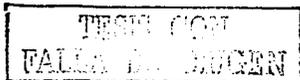
En la polimerización por emulsión, al igual que en la polimerización por suspensión, las gotas del monómero están dispersas en agua pero de una forma que tengan un diámetro de 0.5 a 2.0  $\mu\text{m}$ , mientras que los diámetros de las partículas de polímero son menores de 0.001  $\mu\text{m}$ . De la misma manera que en la polimerización por suspensión, se necesita que haya una constante agitación en el recipiente donde se está llevando a cabo la reacción. Se requiere de la presencia de un emulsificante para que se formen las partículas de polímero-monómero; la reacción química ocurre en su mayor parte en las partículas de polímero que se encuentran dispersas en la fase acuosa. Las gotas de monómero sirven únicamente como depósitos de almacenamiento de monómero y prácticamente no ocurren reacciones de polimerización dentro de ellas. Sin embargo, las más pequeñas gotas de monómero pueden ser transformadas. La más evidente ventaja que tiene la polimerización en emulsión, comparada con la polimerización en solución, es que permite tener altas velocidades de



polimerización con pesos moleculares altos. Los procesos de nucleación y crecimiento de la partícula en una polimerización en emulsión son dos aspectos que no se han entendido completamente a pesar de tener una influencia considerable en la velocidad de polimerización y en las características finales del látex. Existen algunas teorías que intentan explicar estos procesos, sin embargo, solo proporcionan una descripción parcial de la polimerización. En capítulos posteriores se discutirá con mayor detalle estas teorías y la polimerización en emulsión en general.

Tabla 2. Comparación entre los diferentes tipos de procesos de polimerización. [21]

Tipo	Ventajas	Desventajas
En masa (por lotes).	Baja impureza, posibilidad de vaciado.	Control de temperatura muy difícil.
En masa (continuo).	Se mejora el control de la temperatura.	Se hace difícil la separación, se requiere la desvolatilización. Se requiere de agitación, reciclado del monómero, etc. Dificultad de remover el solvente, un costo alto para recuperar el solvente.
En solución.	Mejor control de temperatura.	La transferencia de cadena puede limitar el peso molecular. Sensibilidad alta a la velocidad de agitación.
En suspensión.	Baja viscosidad. Una separación simple del polímero Fácil control de temperatura. El tamaño de la partícula puede hacerse para usarse directamente.	Es difícil controlar el tamaño de la partícula. Se puede contaminar por el agente de la suspensión. Se hace necesario el lavado, secado y compactado.
En emulsión.	Viscosidad baja. Buen control de temperatura. El látex puede ser usado directamente y se pueden tener conversiones del 100%. Se pueden tener altos pesos moleculares a velocidades de reacción altas. Se pueden lograr productos de tamaños de partícula pequeños. Es operable con polímeros suaves o pegajosos.	Tanto los emulsificantes como los surfactantes y coagulantes deben de removerse. Un alto nivel de impureza residual que pueden degradar ciertas propiedades del polímero. Se puede necesitar lavado, secado y compactado.





activas del tipo de la entidad que tienen como iniciador, es decir que si el iniciador es un radical libre las cadenas van a ser de este tipo y así sucesivamente.

Como se va a mencionar de manera más detallada en los párrafos siguientes el mecanismo de reacción de este tipo tiene tres pasos a seguir: iniciación, propagación y terminación. La cadena se forma en la iniciación cuando el monómero reacciona con uno de los iniciadores formando un ion o radical activado que a su vez reacciona con otras unidades monoméricas y luego termina cuando esta cadena reacciona con otro radical o ion formando un polímero de ciertas características, en ciertos casos se tiene al solvente o un agente de transferencia de cadena para controlar el crecimiento de la misma. Este es considerado otro paso dentro del mecanismo, pero no ocurre en todos los casos. Dentro del presente trabajo de tesis se va a tratar con una reacción de radicales libres que sigue estos pasos en su mecanismo por lo que se va a explicar en los siguientes puntos del capítulo.

## **1.2. MECANISMO DE LA POLIMERIZACIÓN.**

### **1.2.1. INICIACIÓN.**

Como se ha descrito anteriormente el primer paso del mecanismo de reacción es la iniciación. Como caso general la iniciación es la reacción de un agente iniciador o arrancador de la reacción con las unidades monoméricas para formar un compuesto activado en el cual se formen las cadenas que a su vez formarán el polímero. Como también se mencionó se pueden formar estos iniciadores de diferentes maneras dependiendo del iniciador y del tipo de reacción que se va a hacer uso (ver tabla 1.2). En este caso se van a utilizar radicales libres. Los radicales libres son entidades químicas de muy corto tiempo de vida media que tienen un electrón deslocalizado en su estructura, por lo general estos iniciadores son compuestos que se forman a partir de peróxidos o azocompuestos, en la tabla 1.3 se muestran algunos de los peróxidos y el rango de temperatura en la que pueden iniciar la polimerización. Los radicales libres se producen debido a que en la estructura de un compuesto se tiene una inestabilidad que provoca el rompimiento de un enlace que nos da el electrón deslocalizado. Los peróxidos no son los únicos compuestos que muestran tal característica, ni todos los peróxidos forman radicales libres espontáneamente. En ocasiones los iniciadores se forman haciendo reaccionar a los peróxidos con otros



compuestos químicos o bien se hacen reaccionar con diferentes tipos de energía radiante o calor. También se tienen otros sistemas de los cuales se hablará posteriormente.

Tabla 1.2. Algunos ejemplos de iniciadores de polimerizaciones por adición. [24]

Radicales libres	Catiónica	Aniónica	Coordinación
1.- Peróxidos	1.- Protones o ácidos de Lewis	1.- Alcalis orgánicos	Complejos de metales de transición
2.- Azo compuestos	2.- Carbo cationes	2.- Bases de Lewis	
3.- Sistemas Redox	3.- Iones oxonio	3.- Radiación de energía elevada (anhídridos)	
4.- Luz	4.- Radiación de energía elevada (anhídridos)		
5.- Radiación de energía elevada			

Tabla 1.3. Ejemplos de iniciadores peróxido. [24]

Estructura	Rango de la temperatura de polimerización °C
$\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	30 - 80
$\text{KO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OK}$	30 - 80
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$	40 - 100
$\text{H}_3\text{C}_6-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	50 - 120
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$	80 - 150

### 1.2.1.1. DESCOMPOSICIÓN DEL INICIADOR.

La iniciación en una polimerización de radicales libres consiste en dos pasos. La primera etapa consisten en la formación del iniciador vía descomposición de una molécula del mismo en dos radicales libres:



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

donde  $k_{id}$  es la constante de descomposición. Esta descomposición sigue una dependencia con la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius, dada por:

$$k_{id} = A \exp(-E_a/RT) \quad (1.2)$$

siendo  $E_a$  la energía de activación de la descomposición. Sumado a la fuerte dependencia de la temperatura la constante de descomposición varía con la naturaleza del solvente usado.

Los iniciadores de la polimerización por radicales libres incluyen una gran cantidad de compuestos orgánicos con un grupo lábil, tales son los azocompuestos (-N=N-), bisulfuros (-S-S-), o peróxidos (-O-O-). La ligadura lábil ó débil, que tienen en su estructura, puede ser rota por calor o por radiación de diversos tipos como radiaciones ultravioletas o rayos gamma. Unos de los más importantes ejemplos de iniciadores como radicales libres es el peróxido de benzoilo que se descompone por calor o por la acción de luz:



Otro es la del 2,2'-azo-bis-isobutirilnitrilo (AIBN) el cual se descompone térmicamente para producir nitrógeno y dos radicales cianoisopropilo ( $R\cdot$ ):



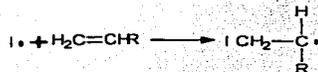
La estabilidad de los radicales varía grandemente. Los radicales primarios son los menos estables y más reactivos que los radicales secundarios, los cuales son a su vez menos estables y más reactivos que los terciarios. Algunos radicales terciarios tales, como el trifenilmetil, pueden ser aislados en estado sólido sin descomposición, lo que demuestra que tales entidades químicas son especies intermedias en diferentes reacciones, no solo de polimerización.

Para que se pueda usar como iniciador en las reacciones de polimerización un compuesto debe sufrir una descomposición térmica de primer orden con una constante de velocidad de descomposición del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-6} s^{-1}$  a la temperatura de polimerización que es usualmente de 50 a 150 °C. Aunque la descomposición térmica es una de las principales vías para obtener radicales libres, no puede ser controlada del todo, esta es una desventaja que se puede remediar por la emisión de luz para iniciar una reacción de

polimerización. Los iniciadores que se pueden usar en una polimerización foto iniciada son muchos pero la desventaja de este método es el costo de emisores de luz que debe ser de una cierta longitud de onda y ser dirigida con precisión a los iniciadores. También se pueden obtener radicales libres por medio de una reacción de óxido - reducción. Este método puede ser útil para ciertas polimerizaciones en emulsión donde el medio de reacción es acuoso.

### 1.2.1.2. REACCIÓN DE INICIACIÓN

El segundo paso de la iniciación de una reacción de polimerización por radicales libres es la reacción del radical iniciador con el monómero para formar una especie que es un nuevo radical libre. Este nuevo radical libre reacciona a su vez con otras moléculas de monómero por lo que esta es la iniciación de la reacción. Este paso se puede ver como sigue:



donde  $R$  es cualquiera de los sustituyentes que pueda tener un compuesto vinilo. La regeneración del radical  $I \cdot$  es regular dentro de las reacciones en cadena. En general se puede ver como sigue:

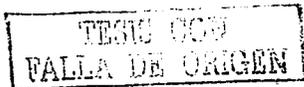
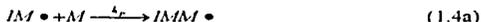


donde  $k_i$  es la constante de velocidad de la reacción.

La evidencia de que este paso existe se fundamenta en dos principales argumentos, el primero es que la utilización de estos radicales iniciadores hace más rápida la reacción de polimerización de los diferentes compuestos vinilos; la segunda es que experimentalmente se ha demostrado que los polímeros tienen fragmentos de los compuestos iniciadores en sus cadenas.

### 1.2.2. PROPAGACIÓN.

En el siguiente paso de la reacción, llamado propagación, se unen adicionales unidades monoméricas al radical que se formó en la reacción del paso anterior:

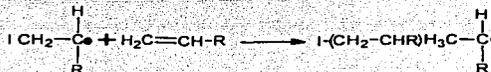


donde  $k_p$  es la constante de velocidad para la propagación.

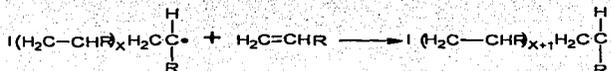
La cadena que se forma en este paso subsecuentemente adiciona más unidades monoméricas las cuales se pueden representar de la siguiente manera:



en la ecuación de arriba podemos ver que las moléculas de monómero se adicionan de una a la vez al radical formado, formando así una cadena polimérica:



siendo el paso como sigue:



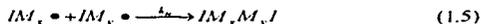
### 1.2.3. TERMINACIÓN.

El paso final del mecanismo es la terminación de la reacción. Este paso se da cuando determinadas cadenas de polímero activado se desactivan y terminan con el proceso secuencial de unión de monómeros. Por lo general la reacción de la cadena termina cuando esta reacciona con otro radical libre formando un enlace con los electrones que están desapareados provenientes de los dos radicales.

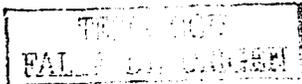
La terminación en este mecanismo de reacción puede ser por dos formas: por combinación o acoplamiento y por desproporción.

#### 1.2.3.1. TERMINACIÓN POR COMBINACIÓN.

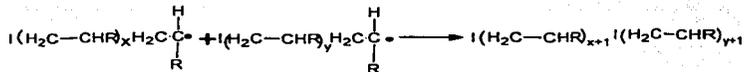
La terminación por combinación es cuando dos cadenas activas reaccionan una con la otra para formar una cadena, la cual tiene el número de eslabones igual a la suma de los monómeros que tenían cada una. Es decir que las dos cadenas forman una sola siendo el número total de unidades monoméricas la suma de las unidades que formaban las dos cadenas. Se puede ver de la siguiente manera:



donde  $k_t$  es la constante de velocidad de terminación por combinación.

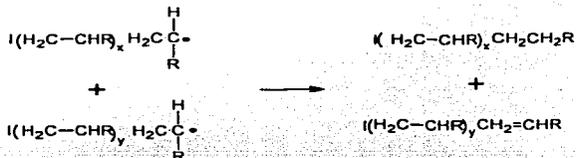


La unión de las dos cadenas se da por el enlace covalente formado por los dos electrones de la parte activa de la cadena:

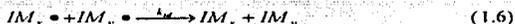


### 1.2.3.2. TERMINACIÓN POR DESPROPORCIÓN.

La otra forma de terminar con la reacción de polimerización es la terminación por desproporción. En este caso ocurre cuando al reaccionar dos cadenas del polímero activas una de estas queda completamente saturada al final de la cadena mientras que la otra queda con un carbono insaturado al final de su cadena. Se puede ver en el siguiente ejemplo:



Como se ve en el ejemplo, la diferencia con el caso de la terminación por combinación es que en éste se forman dos cadenas poliméricas y cada una de estas cadenas tiene el mismo número de unidades monoméricas que tenía antes de la reacción. De manera general se puede ejemplificar de la manera siguiente:



donde  $k_{td}$  es la constante de velocidad de la terminación por desproporción.

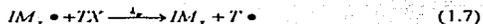
La forma de terminación depende de cada caso en particular. De los estudios reportados se ha notado que el poliestireno termina predominantemente por combinación, mientras que el polimetilmetacrilato termina por desproporción a temperaturas de polimerización arriba de 60 °C y de ambas formas cuando las temperaturas son menores a 60 °C.

#### 1.2.4. TRANSFERENCIA DE LA CADENA.

Con relación a la terminación de las cadenas se puede tener un mecanismo adicional. Este mecanismo se le denomina transferencia de cadena y en términos generales significa que cuando una cadena activada de cierto tamaño reacciona con un agente de transferencia de cadena el cual puede ser el solvente, moléculas de iniciador y en algunos casos el monómero mismo y la cadena de mayor tamaño se desactiva y queda como una cadena con carbono final saturado mientras que la molécula con la que reaccionó queda como un radical libre. En forma general se puede representar como sigue:



donde  $TX$  es el agente de transferencia de cadena,  $X$  puede ser cualquier átomo que pueda reaccionar con la cadena y por lo tanto  $T\cdot$  es un radical libre que tienen como base el agente de transferencia de cadena. Viéndolo de forma general la ecuación queda:



donde  $k_{tr}$  es la constante de velocidad de la transferencia de cadena.

Dentro de esta misma parte del mecanismo de reacción se pueden tener tres casos distintos:

a) Transferencia al monómero. Esta es cuando la cadena a reaccionar lo hace con un monómero,



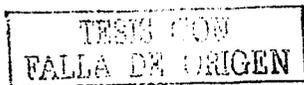
donde  $k_{trm}$  es la constante de transferencia a monómero

b) Cuando el agente de transferencia es una especie química cualquiera.



donde  $k_{tri}$  es la constante de transferencia a una especie química cualquiera. Por lo general esta especie es un inhibidor o bien un agente controlador del tamaño de la cadena.

c) Transferencia de cadena del radical al disolvente, como se explica esto ocurre cuando el disolvente actúa como agente de transferencia de la cadena, se puede representar como sigue:



donde  $k_{tr}$  es la constante de transferencia de cadena para el solvente.

Dentro del mismo tema se puede hablar un poco de los retardantes e inhibidores. Los retardantes son moléculas tales que impiden que el radical libre pueda añadir más monómeros. Si es muy efectivo no habrá reacción de polimerización; a esta condición se le llama también inhibición y a la sustancia un inhibidor. La acción de un retardante es doble: primeramente reduce la concentración del los radicales y acorta la vida media promedio de los mismos y por tanto la longitud de la cadena del polímero. De ahí la importancia de la transferencia de cadena en la reacción se puede controlar los productos a obtener conociendo las especies que pueden ser añadidas para que sirvan como inhibidores o retardadores

### 1.3. CINÉTICA DE LA REACCIÓN.

#### 1.3.1. GENERALIDADES DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN.

Las reacciones en cadena son las reacciones de polimerización por adición que solo involucren la adición de unidades monoméricas simples a la cadena principal del polímero.

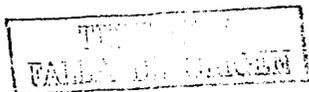
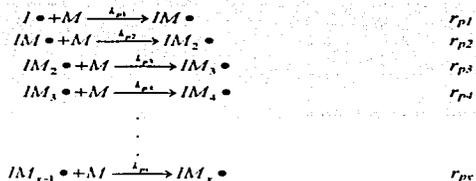
Cuando se inicia una reacción de polimerización por radicales libres lo primero es hacer que el iniciador forme el radical necesario. Esta reacción puede ser como sigue:



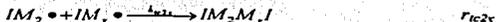
Para que luego este iniciador reaccione con el monómero formando el primer eslabón de la cadena polimérica:



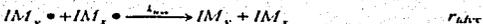
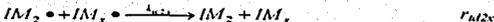
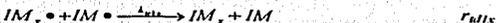
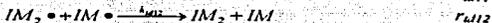
siguiendo con la propagación que es el momento donde la cadena realmente crece y forma el polímero a partir de los monómeros, la reacción esquemáticamente sigue los siguientes pasos:



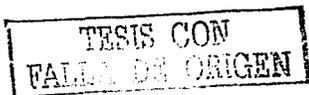
este proceso se puede repetir de forma indefinida. De este proceso también hay otra posibilidad y esta es que los radicales libres de las reacciones anteriores reaccionen con otros y formen cadenas completas de polímeros:



y también existe la posibilidad de que estas cadenas reaccionen entre si formando dos polímeros "muertos" con el mismo número de unidades poliméricas que tenían antes de reaccionar:



en todas las reacciones representadas anteriormente los términos  $r$  son las velocidades de reacción, los subíndices son relativos a la parte de la reacción de polimerización que se ha descrito en la sección dedicada al mecanismo de reacción, donde  $id$  se relaciona con la descomposición de iniciador,  $ir$  con la formación del radical monomérico,  $p$  se relaciona



con la propagación de la reacción,  $t_c$  con la terminación por combinación,  $t_d$  con la terminación por desproporción; los números son relativos a la cantidad de unidades monoméricas que tiene cada cadena involucrada.

Cuando dos radicales libres se combinan, estos forman una molécula con enlaces covalentes que es estable y no reactiva, la llamaremos  $IM_n$ . Esta consiste de un número  $n$  de unidades del monómero ( $M$ ) ligadas con una unidad del iniciador a cada fin. Esta molécula al no reaccionar con los demás componentes de la polimerización se le puede llamar polímero "muerto", si es lo suficientemente larga podemos incluso despreocuparnos los grupos finales llamado a la cadena simplemente  $M_n$ .

Debe de notarse que la reacción de terminación por combinación se forman moléculas de polímero de tamaño  $x + x'$ . Para tomar en cuenta todos los posibles tamaños de los radicales se consideran a  $x$  y  $x'$  desde 1 hasta infinito. Así la reacción de terminación por combinación se puede escribir como:

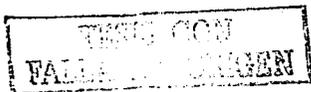


Tenemos, como se ha visto, escrito un conjunto infinito así como un conjunto elemental de reacciones que describen las reacciones globales de cada monómero  $M$  convertido en polímero  $IM_n$ .



Ahora se tiene que resolver las ecuaciones del balance de masa de cada especie involucrada en la polimerización para obtener las ecuaciones que nos den las relaciones entre las desapariciones de monómero, de radicales libres y la aparición del polímero, recordando que  $x$  y  $n$  pueden llegar hasta el infinito. Resolveremos, obviamente, un número infinito de ecuaciones secuenciales en cada caso. Sin embargo, podemos hacer el problema bastante simple (pero con el conocimiento de que se obtiene un resultado que no es del todo exacto) haciendo que todas las constantes de velocidad de propagación y terminación tengan el mismo valor. Ahora resolveremos las sumatorias y hacemos la solución de esta reacción antes que ir a un problema directo.

De acuerdo al esquema de reacciones se pueden identificar ciertas características de las ecuaciones cinéticas, estas características son:



1. Los procesos de polimerización involucran un número infinito de ecuaciones ordinarias de primer orden acopladas (en reactores de flujo "tapón" o batch) o ecuaciones algebraicas acopladas (en un reactor de tanque con agitación).
2. En todas ecuaciones cinéticas de la polimerización se toma en cuenta la concentración de monómero, pero en el caso de querer conocer la concentración de un radical con una cadena de longitud específica (con un determinado número de unidades monoméricas) se tiene que hacer referencia a la concentración del radical con una unidad monomérica menor al radical mencionado, lo que hace que la solución de ésta sea una secuencia lógica, teniendo que resolver primero una ecuación de velocidad para después resolver la ecuación de velocidad del radical inmediato superior.
3. Existen frecuentemente relaciones entre las concentraciones de las especies que simplifican las ecuaciones, lo cual hace más fácil la solución de los sistemas de ecuaciones.
4. Estas ecuaciones se simplifican considerablemente si se asume que el coeficiente de velocidad de reacción es independiente del tamaño de las moléculas de polímero.
5. En la mayoría de los procesos de polimerización existen velocidades de iniciación, propagación y terminación caracterizadas por  $k_i$ ,  $k_p$ ,  $k_t$ . En algunos procesos se involucra las velocidades de transferencia de cadena caracterizada por  $k_n$ .

Se pueden resolver siempre estas ecuaciones diferenciales o algebraicas por métodos numéricos para cualquier valor de  $k$ . Por otro lado, suponiendo coeficientes cinéticos constantes se pueden obtener útiles soluciones analíticas aproximadas.

### 1.3.2. ECUACIONES DE VELOCIDAD DE LA POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES.

Lo primero que se tiene que hacer es, teniendo en cuenta el mecanismo de reacción, considerar la velocidad de reacción de la formación del radical libre a partir de iniciador  $I_2$ . Debido a que siempre hay recombinación o eliminación, solo una fracción  $f$  del iniciador logrará reaccionar para formar cadenas de polímero. Hacemos la suposición de que cada paso de la reacción es elemental, la ecuación de velocidad de formación de los radicales libres del iniciador,  $r_{id}$ , es:

$$-r_i = r_{id} = 2fk_{id}[I_2] \quad (1.8)$$



donde  $f$  es la fracción de radicales libres de iniciador que logran iniciar cadenas y tiene un valor típico entre 0.2 y 0.7. La ecuación de velocidad para la formación de  $IM^\bullet$  en el paso de iniciación es:

$$r_{IM^\bullet} = -r_i = k_{ir} [M][I^\bullet] \quad (1.9)$$

Utilizando la aproximación de estado estacionario:

$$r_i = 2fk_d[I_2] - k_{ir}[M][I^\bullet] = 0 \quad (1.10)$$

$$[I^\bullet] = \frac{2fk_d[I_2]}{[M]k_{ir}} \quad (1.11)$$

Para obtener la ecuación de velocidad de  $IM^\bullet$  se debe considerar la siguiente secuencia de reacciones de terminación:



en general :



de esta manera, la pérdida total de  $IM^\bullet$  en las reacciones que se anotaron arriba se determina sumando la pérdida del radical en todas las reacciones, de forma que la velocidad de reacción estará dada por:

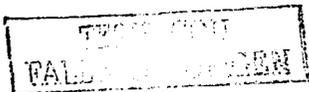
$$-r_{ir} = k_{ic}[IM^\bullet]^2 + k_{ic}[IM^\bullet][IM_2^\bullet] + k_{ic}[IM^\bullet][IM_3^\bullet] + \dots + k_{ic}[IM^\bullet][IM_x^\bullet] + \dots$$

$$-r_{ir} = k_{ic}[IM^\bullet] \sum_{x=1}^{\infty} [IM_x^\bullet] \quad (1.12)$$

Ahora se puede escribir la ecuación de velocidad neta de desaparición del radical libre  $IM^\bullet$  (se define que  $IM^\bullet \equiv [IM^\bullet] \equiv C_{IM^\bullet}$ ).

$$\begin{aligned} -r_i &= -r_i + k_p IM^\bullet M + k_{tr} IM^\bullet \sum_{x=1}^{\infty} IM_x^\bullet + k_{td} IM^\bullet \sum_{x=1}^{\infty} IM_x^\bullet \\ -k_{tr} M \sum_{x=2}^{\infty} IM_x^\bullet - k_{tm} E \sum_{x=2}^{\infty} IM_x^\bullet - k_{tm} S \sum_{x=2}^{\infty} IM_x^\bullet \end{aligned} \quad (1.13)$$

de forma general, la velocidad de desaparición de cadenas de polímero vivo que tiene  $x$  unidades de monómero para  $x \geq 2$  es:



$$-r_x = k_p M (IM_x \bullet - IM_{x-1}) + (k_{tc} + k_{ut}) IM_x \bullet \sum_{x=1}^{\infty} IM_x \bullet + k_{trc} M IM_x \bullet + k_{trc} E IM_x \bullet + k_{tra} S IM_x \bullet \quad (1.14)$$

Se pueden simplificar la ecuación (1.14) si se hacen las aproximaciones de estado estacionario.

Primero, sea  $IM^*$  la suma de las concentraciones de todos los radicales  $IM_x \bullet$  :

$$IM^* = \sum_{x=1}^{\infty} IM_x \bullet \quad (1.15)$$

y sea  $k_t$  la constante total de terminación,  $k_t = (k_{tc} + k_{ut})$ . Luego se obtiene la sumatoria de la ecuación (1.14) para todas las longitudes de cadenas con radical libre, de  $x = 2$  a  $x = \infty$ , y se suma el resultado a la ecuación (1.13) para obtener:

$$\sum_{x=1}^{\infty} -r_x = -r_i + k_t (IM^*)^2$$

Quedando la velocidad total de terminación como:

$$r_t = k_t (IM^*)^2 \quad (1.16)$$

Utilizando la aproximación de estado estacionario para todos los radicales libres, es decir  $\sum_{x=1}^{\infty} (-r_x) = 0$ , la concentración de radicales libres da:

$$IM^* = \sqrt{\frac{-r_i}{k_t}} = \sqrt{\frac{2k_{tr} [I_2] f}{k_t}} \quad (1.17)$$

Se puede usar este resultado para escribir la velocidad neta de consumo de monómero. Como primera aproximación se despreciará la cantidad del monómero consumido por transferencia de cadena. La velocidad neta de consumo de monómero,  $-r_M$ , es la velocidad de consumo por el iniciador más la velocidad de consumo por todos los radicales  $IM_x \bullet$  en cada uno de los pasos de propagación ( $r_p$ ).

$$-r_M = -r_i + r_p = -r_i + k_p M \sum_{x=1}^{\infty} IM_x \bullet$$

Utilizando la aproximación de cadena larga (LCA, por sus siglas en inglés) donde nos dice que la velocidad de la propagación es mucho mayor que la velocidad de iniciación

$$\frac{r_p}{r_i} \gg 1$$



Sustituyendo  $r_p$  y  $r_i$ , tenemos:

$$\frac{r_p}{r_i} = \frac{-k_p M I M^*}{-k_i I M} = \frac{k_p (2k_{td} f(I_2)/k_t)^{1/2}}{k_i (2k_{td} I_2 / M k_t)} = \frac{M}{I_2^{1/2}} \sqrt{\frac{k_p^2}{2k_{td} f k_t}}$$

Notamos que la LCA es válida cuando tanto la relación de la concentración del monómero con la concentración del iniciador y la relación de  $k_p^2$  entre  $(k_{td}/k_t)$  son altos. Suponiendo la LCA, obtenemos:

$$-r_M = k_p M \sum_{x=1}^{\infty} I M_x \quad (1.18)$$

Utilizando la ecuación (1.18) para sustituir  $I M^*$ , la velocidad de desaparición del monómero es:

$$-r_M = k_p M \sqrt{\frac{2k_{td} I_2 f}{k_t}} \quad (1.19)$$

Si se tiene que la velocidad de desaparición del monómero,  $-r_M$ , también es igual a la velocidad de propagación,  $r_p$ :

$$r_p = -r_c$$

Por último, se tiene que la velocidad neta de formación de polímero muerto  $I M_x I$  es:

$$r_{IM_x I} = 0.5 k_{tc} \sum_{i=1}^{x+1} I M_i \cdot I M_{x-i} \quad (1.20)$$

y la velocidad total de formación de polímero es:

$$r_{IM} = \sum_{x=1}^{\infty} -r_{IM_x I}$$

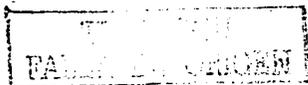
$$r_{IM} = 0.5 k_{tc} (I M^*)^2$$

Cuando en una polimerización por radicales libres la terminación es por transferencia al monómero o bien por un agente de transferencia de cadena y por adición, se tiene que la longitud de cadena cinética es:

$$V_N = \frac{r_p}{r_i} = \frac{k_p M I M^*}{k_{tm} M I M^* + k_t (I M^*)^2 + k_{trc} I M^* E} = \frac{k_p M}{k_{trc} M + k_t I M^* + k_{trc} E}$$

$$V_N = \frac{k_p M}{k_{trc} M + (2k_t k_{td} I_2 f)^{1/2} + k_{trc} E} \quad (1.21)$$

Si la terminación es por combinación, y en ausencia de reacciones de transferencia el peso molecular promedio del polímero es:



$$\overline{M}_n = 2V_N M_M \quad (1.22)$$

y si la terminación es por desproporción, el peso molecular promedio es:

$$\overline{M}_n = V_N M_M \quad (1.23)$$

Con estas ecuaciones se tienen las ecuaciones de velocidad de reacción en una polimerización por radicales libres. En la tabla 1.4 se escriben estas ecuaciones para su mejor comprensión.

Tabla 1.4. Ecuaciones de velocidad para una reacción de polimerización por radicales libres.<sup>[34]</sup>

Paso del mecanismo de reacción	Reacción	Ecuación de velocidad
Iniciación	$I_2 \xrightarrow{k_d} 2I \bullet$	$-r_{I_2} = k_d I_2$
	$I \bullet + M \xrightarrow{k_t} IM \bullet$	$r_{I\bullet} = 2fk_d I_2$ $-r_t = k_t I \bullet M$
Propagación	$IM_x \bullet + M \xrightarrow{k_p} IM_{x+1} \bullet$	$-r_x = k_p M IM_x \bullet$
Transferencia de cadena a monómero u otras especies	$IM_x \bullet + M \xrightarrow{k_{tr}} IM_x + M \bullet$	$-r_{trM} = k_{tr} M IM_x \bullet$
	$IM_x \bullet + E \xrightarrow{k_{trE}} IM_x + E \bullet$	$-r_{trE} = k_{trE} R IM_x \bullet$
Al disolvente	$IM_x \bullet + S \xrightarrow{k_{trS}} IM_x + S \bullet$	$-r_{trS} = k_{trS} S IM_x \bullet$
Terminación por combinación	$IM_x \bullet + IM_y \bullet \xrightarrow{k_{tc}} IM_{x+y} I$	$-r_{tc} = k_{tc} IM_x \bullet IM_y \bullet$
Por desproporción	$IM_x \bullet + IM_y \bullet \xrightarrow{k_{td}} IM_x + IM_y$	$-r_{td} = k_{td} IM_x \bullet IM_y \bullet$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## **Capítulo 2. POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES EN EMULSIÓN.**

En el capítulo anterior describimos, de manera general, polimerización vía radicales libres. En este capítulo lo que se va a hacer es describir como afecta a la cinética de la reacción el hecho de que el proceso se lleve a cabo en una emulsión. Existen diferencias entre la cinética de la reacción cuando los procesos de polimerización son distintos. En particular la naturaleza heterogénea de la polimerización en emulsión requiere de considerar la forma como las especies reaccionantes se difunden hacia las partículas.

### **2.1. DEFINICIÓN DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.**

La polimerización en emulsión involucra las formación de pequeñas gotas de monómero dispersas en agua, estas gotas tienen un diámetro de unos milímetros (de 0.05 a 2.0 mm). Durante las primeras etapas de la polimerización se forman unas partículas muy pequeñas de polímero, estas partículas tienen un diámetro de 0.001  $\mu\text{m}$ . Las reacciones químicas ocurren en su mayoría dentro de estas pequeñas partículas de polímero. En las reacciones de polimerización en emulsión, se considera convencionalmente que la función de las gotas de monómero es de un almacén; ya que prácticamente no pasa nada relacionado con la reacción dentro de tales gotas. Sin embargo, cuando las gotas de monómero son muy pequeñas pueden ser transformadas en partículas de polímero.

En la polimerización por emulsión, la nucleación de la partícula, así como su crecimiento, son procesos que no se han entendido completamente. Estos procesos son muy importantes en las reacciones de polimerización. Debido a esto, se han formulado varias teorías acerca de la nucleación y como afecta en la polimerización. En la polimerización en emulsión usualmente se tienen varios componentes, dentro de estos componentes se pueden incluir el monómero, agua, el emulsificante o agente surfactante, un iniciador soluble en agua y opcionalmente un agente de transferencia de cadena. Una característica importante se observa en la velocidad de polimerización como una función de la concentración del surfactante se ilustra en la figura 2.1. La velocidad de polimerización aumenta de forma acentuada cuando se alcanza una concentración micelar crítica, la cual se denota como CMC. Se considera que se llega a esta CMC cuando se tienen de 50 a 100 moléculas de jabón (emulsificante) agregadas en forma de pequeñas micelas. Estas pequeñas micelas de



jabón tienen una gran área superficial. Se ha calculado que existen aproximadamente  $10^{18}$  micelas por centímetro cúbico contra solo  $10^{11}$  gotas de monómero en la misma cantidad de agua. Por lo tanto, la mayoría de los radicales y algo del monómero se encuentran formando parte de las micelas. Se cree que la polimerización empieza dentro de las micelas de jabón.

La polimerización en emulsión se lleva a cabo en tres etapas definidas y que hacen que se simplifique el estudio de la misma. Estas etapas son las que siguen: etapa I, que consiste en la formación de las partículas de látex; etapa II, comienza cuando la nucleación de las partículas se completó, en esta etapa existen tres fases: la fase acuosa, las partículas de látex que están hinchadas de monómero y las gotas de monómero. La polimerización se lleva a cabo en las partículas de látex y las gotas de monómero son solo un almacenamiento; etapa III, no existen gotas de monómero y el remanente del mismo se encuentra en las partículas, en este momento de la polimerización solo existen las partículas de látex y la fase acuosa, las partículas se mantienen en un número constante igual que en la etapa II.

Existen diferentes teorías que explican como son los procesos mediante los cuales se lleva a cabo la polimerización, en los siguientes puntos del capítulo se hace una explicación de estos.

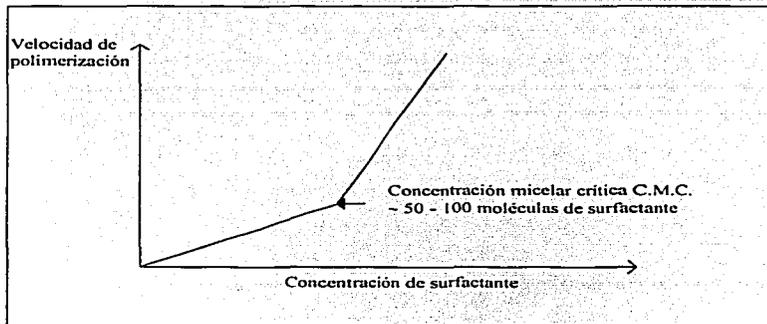


Figura 2.1. Efecto de la concentración de surfactante en la velocidad de polimerización.<sup>[1]</sup>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 2.2. TEORÍAS DE NUCLEACIÓN DE LAS PARTÍCULAS EN LA EMULSIÓN.

Las teorías de la nucleación empezaron a surgir en los años 40's del siglo XX. Se tomaron varios criterios para hacer una clasificación de los modelos, de acuerdo a estos criterios se tienen cuatro diferentes modelos cinéticos:

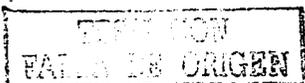
- 1.- Micelar (la polimerización empieza en micelas de emulsificante saturadas por el monómero).
- 2.- El modelo de la polimerización interfacial (la polimerización empieza en una capa de emulsificante adsorbida en la superficie de las partículas de polímero).
- 3.- El modelo de inicio y curso de la polimerización en emulsión en la fase acuosa.
- 4.- El modelo que considera que la iniciación y el crecimiento de la cadena del polímero toma lugar en las gotas del monómero.

La primera teoría que explicaba la nucleación de las partículas en la polimerización en emulsión fue la de Harkins. Basados en el trabajo de Harkins, Smith y Ewart fueron los primeros en obtener una ecuación que relaciona el número de partículas formadas con la concentración del emulsificante; así como las velocidades de reacción de iniciación y de polimerización. Algunas otras teorías aparecieron, estas teorías se basaron en la autonucleación de radicales oligoméricos que son producidos en la fase acuosa.

Una de las preguntas que se formularon durante el desarrollo de las teorías de la polimerización en emulsión fue la del papel que juegan las gotas de monómero. Se creía que estas eran solo un almacén que servía de fuente de monómero. Ugelstad y colegas <sup>119)</sup> demostraron, que en ciertos casos donde existen gotas de monómero muy pequeñas, estas pueden llegar a ser un importante lugar para la nucleación de las partículas, mas aún, pueden ser el único lugar. Esto llevó a Ugelstad y Hansen<sup>119)</sup> a pensar que en los modelos de nucleación de la partícula existen los tres mecanismos de iniciación: el micelar, el homogéneo y el modelo de las gotas, y que los mecanismos pueden competir y coexistir en el mismo sistema, aún si uno de ellos domina.

### 2.2.1. TEORÍA DE HARKINS.

La primera teoría que trataba de explicar como se formaban las partículas en la polimerización en emulsión fue la de Harkins, quien elaboró esta teoría a principios de los años 1940's<sup>131,19)</sup>. Harkins asume que la iniciación de la polimerización ocurre cuando el



iniciador, que es soluble en agua, se descompone en radicales primarios que son adsorbidos por micelas hinchadas por monómero, dentro de las cuales las reacciones de propagación se llevan a cabo. Conforme ocurre la reacción, las micelas se convierten en partículas de monómero/polímero, el número de las mismas está controlado por la concentración del emulsificante micelar. La formación de nuevas partículas termina cuando las micelas son consumidas. El monómero se presenta en el sistema formando gotas; el monómero se difunde hacia las partículas de polímero, manteniendo un equilibrio dinámico, hasta que las gotas de monómero desaparecen. Las gotas de monómero solo sirven como reserva del mismo. En paralelo con el crecimiento de las partículas de polímero y con la difusión del monómero de las gotas a las partículas, las moléculas de emulsificante libre se difunden hacia la superficie de las partículas. El crecimiento de las partículas de polímero lleva al incremento en la superficie de las mismas y esto ocurre por el consumo del monómero en las partículas. Las partículas del polímero tienden a adsorber monómero de la fase acuosa. El papel del emulsificante es el de estabilizar las partículas de polímero que están siendo formadas y creciendo. De esta manera se nota que la polimerización solo sucede en las partículas de polímero. El emulsificante en su superficie está en equilibrio con el emulsificante disuelto en agua. Los principales centros de polimerización son las micelas de monómero y emulsificante y las partículas de monómero/polímero. Una cantidad despreciable de polímero se forma en las gotas emulsificadas de monómero. Las moléculas del monómero se difunden de las gotas de monómero emulsificadas a través de la fase acuosa dentro de las partículas de polímero.

### 2.2.2. TEORÍA DE SMITH - EWART.

De acuerdo con los diferentes criterios de la nucleación, basados en el trabajo de Harkins, Smith y Ewart fueron los primeros en obtener una ecuación que relaciona el número de las partículas formadas con la concentración del emulsificante y con las velocidades de reacción de iniciación y de polimerización. La ecuación fue desarrollada para sistemas donde exista una solubilidad muy baja del monómero en el agua (como el estireno) y que esté parcialmente solubilizado en micelas de un emulsificante con baja concentración micelar crítica (CMC), se notó que funciona muy bien para este tipo de sistemas. Su modelo se basa en lo siguiente: el sistema de polimerización en emulsión



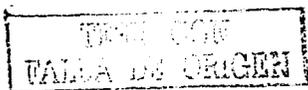
consiste de 4 fases: el agua, las gotas de monómero emulsificadas, las micelas de emulsificante con monómero adsorbido y las partículas de monómero/polímero estabilizadas por el emulsificante adsorbido. El iniciador, que es soluble en agua, al descomponerse genera los radicales primarios, que al entrar en las micelas de emulsificante hinchadas por el monómero inician la polimerización, a esto sigue la nucleación de las micelas y formación de nuevas partículas de polímero. Estas partículas (de monómero y polímero) solo son formadas por la entrada de un radical en las micelas de emulsificante. La probabilidad de entrada de radicales libres en las gotas de monómero es muy pequeña y no se toma en cuenta en las consideraciones cinéticas, las gotas de monómero solo sirven como reserva. El número de partículas aumenta hasta que se consume todo el emulsificante libre, en este punto el número de partículas se mantiene en un valor constante. Se mantiene, por lo tanto un equilibrio dinámico entre el emulsificante libre y el que está en forma de micelas, las gotas de monómero en la fase acuosa y las partículas de polímero/monómero. En su teoría, Smith - Ewart sugieren tres posibilidades para la concurrencia de radicales propagándose en una partícula: el caso 1 asume que el número promedio de radicales por partícula de látex ( $\bar{n}$ ) es menor que 0.5, el caso 2 es cuando este número es igual a 0.5 y el caso 3 es válido cuando  $\bar{n} > 0.5$ . La polimerización sucede en tres etapas y el polímero es formado solo en las partículas del látex. Las partículas de látex son generadas en la etapa 1, estas se generan de las micelas de emulsificante que adsorben un radical y comienza la polimerización. Cuando se agota el emulsificante no hay formación de nuevas partículas<sup>[3][19]</sup>.

En el caso 1 se explica un proceso en el cual la cantidad de radicales libres existentes en las partículas es menor a 0.5. En este caso la velocidad de polimerización por unidad de volumen de fase acuosa se puede escribir:

$$r_p = -d[M] / dt = k_p [M] \bar{V} c_p \quad (2.1)$$

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

Como la terminación sucede principalmente dentro de las partículas de polímero, y estas son muy pequeñas, la velocidad de terminación es simplemente el doble de la



velocidad a la cual los radicales entran a las partículas de polímero. Entonces la velocidad de polimerización y el tiempo de vida promedio de un radical son:

$$R_p = k_p [M] \left( \frac{RNv}{2k_0 a_p} \right)^{0.5} = k_p [M] \left( \frac{RV}{2k_0 a_p} \right)^{0.5} \quad (2.2)$$

y

$$\bar{i} = \frac{N}{2\rho} = \left( \frac{V}{2k_0 a_p} \right) \quad (2.3)$$

donde todas las variables son las mismas que en la ecuación (2.1) y  $\rho$  es la velocidad de entrada de radicales en las partículas de polímero o en las micelas,  $N$  es la cantidad de partículas nucleadas,  $k_0$  es la constante de velocidad del proceso,  $a_p$  es el área superficial de la partícula y  $v$  es el volumen de la partícula.

El caso en que  $\bar{n} \ll 1$  se aplica a la polimerización en presencia de agentes de transferencia de cadena o con monómeros que tienen una constante de transferencia de cadena alta.

Para derivar el caso 2, se consideran las siguientes simplificaciones: se estabiliza la velocidad de polimerización hasta que el número de centros de reacción es máximo; no existe desorción de radicales de las partículas de polímero; la terminación de un radical sucede inmediatamente cuando entra un segundo; no hay coagulación y coalescencia en las partículas de látex; en todo momento, las partículas de polímero tienen dimensiones similares.

En este caso la velocidad de polimerización se expresa con la ecuación:

$$r_p = \frac{k_p N}{N_t} [M] \bar{i} \quad (2.4)$$

donde  $\bar{n}$  es el número promedio de los radicales por partícula y  $N_t$  es el número de Avogadro.

Para encontrar el número de partículas de polímero por unidad de volumen formadas al tiempo de consumo de emulsificante libre, Smith y Ewart propusieron la ecuación:

$$N = k(\rho \cdot \mu)^{0.4} (a_{cs} S)^{0.6} \quad (2.5)$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

donde  $\mu$  es la velocidad del aumento en el volumen de una partícula,  $a_S$  es el área que ocupa una molécula de emulsificante en la superficie de una micela o una partícula de polímero,  $S^*$  es la cantidad de emulsificante adsorbido en la superficie de las partículas de polímero y  $k$  es una constante de valor entre 0.37 y 0.53 y  $\rho$  es la velocidad de formación de las partículas.

Al combinar las ecuaciones (2.4) y (2.5) tenemos una relación de la velocidad de polimerización cuando se ha completado la nucleación:

$$r_p = \frac{k}{2} [M]_{eq} (\rho/\mu)^{0.4} (a_S S^*)^{0.6} \quad (2.6)$$

donde  $[M]_{eq}$  es la concentración del monómero al equilibrio en las partículas de monómero/polímero. Cuando se han consumido las micelas de emulsificante y antes de que desaparezcan las gotas de monómero, la constante de velocidad de propagación,  $k_p$ , y la concentración al equilibrio de monómero  $[M]_{eq}$ , son constantes, y se puede considerar a la velocidad de polimerización como una reacción de orden cero con respecto a la concentración de monómero.

El tiempo de vida media de un radical libre bajo condiciones normales de polimerización donde cada radical producido entra a una partícula de polímero, está dado por:

$$i = N/2\rho \quad (2.7)$$

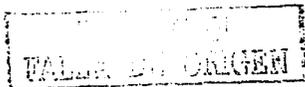
El tercer caso del modelo de Smith - Ewart explica la nucleación de la partícula cuando  $\bar{n} > 0.5$ . Se tiene entonces que la velocidad de polimerización, el tiempo de vida media promedio de un radical y el número de radicales promedio por partícula serán respectivamente:

$$r_p = k_p [M] \left( \frac{\rho N_V}{2k_t} \right)^{0.5} = k_p [M] \left( \frac{\rho V'}{2k_t} \right)^{0.5} \quad (2.8)$$

$$i = \left( \frac{N_V}{2k_t} \right)^{0.5} = \left( \frac{V'}{2k_t} \right)^{0.5} \quad (2.9)$$

y

$$\bar{n} = \left( \frac{\rho V'}{2k_t V'} \right)^{0.5} \quad (2.10)$$



Se puede ir de un caso al siguiente de los tres casos discutidos, esto se logra aumentando la velocidad de formación de los radicales y disminuyendo la velocidad de desactivación

Smith y Ewart restringieron ellos mismos el tratamiento de ciertos casos de polimerización en emulsión, pero no presentaron resultados generales que hayan sido obtenidos de su modelo.

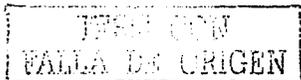
### 2.2.3. TEORÍA DE GARDON.

Gardon<sup>[3][19]</sup> se dedicó a modificar el modelo micelar y con eso se pudo aplicar a diferentes monómeros y pares de comonómeros, así como a diferentes condiciones de reacción. Esto lo logró introduciendo nuevos parámetros y una especificación matemática de las ecuaciones existentes y dividiendo el proceso en tres etapas: en la etapa I sucede la descomposición del iniciador, el inicio de la propagación de la cadena la nucleación de las micelas, la etapa termina cuando un número constante de partículas de polímero es alcanzado. Este evento toma del 10 al 20 % de la conversión. La etapa II, es el estado estacionario, cubre la conversión desde el 20 hasta el 60 ó 70%. La etapa III es no estacionaria y cubre las conversiones altas (arriba de 70%).

En la etapa I sucede la descomposición del iniciador soluble en agua. Los radicales primarios formados por esta descomposición entran a las micelas e inician el crecimiento de la cadena polimérica, por consecuencia disminuye la concentración del emulsificante libre. Al finalizar la etapa el emulsificante libre se consume y se estabiliza el número de las partículas.

Si no hay coalescencia de las partículas: en la etapa II, se mantiene constante el número de las partículas y se observa un aumento en su tamaño. En esta etapa y en la III el sistema de reacción consiste de tres fases: agua, la cual es el medio de la polimerización, las gotas emulsificadas del monómero, y las partículas de monómero/polímero. En la etapa III la mezcla de reacción tiene solo dos fases: la fase acuosa y las partículas de monómero/polímero.

Gardon ha reportado que al principio de la polimerización se presentan cerca de  $10^{17}$  micelas en  $1 \text{ cm}^3$  de agua. Cuando la polimerización está completa, el mismo volumen contiene de  $10^{12}$  a  $10^{14}$  partículas de polímero en promedio. Aunado a que solo una de cada



100 ó 1000 micelas adsorbe un radical y se convierte en una partícula de polímero, las otras micelas sirven solo como reservas de emulsificante. Conformen la polimerización procede, la concentración de micelas disminuye a cero (nucleación de micela completa).

El monómero se encuentra presente en el agua en forma de micelas de diámetro de entre 2 a 5 nm, en gotas emulsificadas de diámetro de  $10^3$  a  $10^4$  nm ( $10^7$  a  $10^9$  gotas de monómero por  $\text{cm}^3$  de agua) y en partículas de monómero/polímero con diámetro de 500 - 300 nm. Se sabe que la velocidad de adsorción de los radicales en las partículas esféricas es proporcional a su área superficial, por lo que la mayoría de los radicales son adsorbidos por las micelas y las partículas de polímero.

Gardon caracteriza la influencia del iniciador en los procesos de polimerización por un parámetro  $R$ , el cual es igual a  $\rho$  en el modelo de Smith - Ewart.  $R$  es el número de radicales producidos en  $1 \text{ cm}^3$  de agua por unidad de tiempo:

$$R = 2 N_A k_{id} [I] \quad (2.11)$$

donde  $k_{id}$  es la constante de velocidad de descomposición del iniciador  $I$ ,  $[I]$  es su concentración molar,  $N_A$  es el número de Avogadro y el coeficiente 2 señala que se forman dos radicales por cada molécula de iniciador.  $R$  es constante para una temperatura dada y una concentración de iniciador.

Durante la reacción y en presencia de un emulsificante micelar el área superficial total de las micelas y las partículas de polímero no cambia, se supone que es un valor constante aun cuando el carácter de las micelas y de las partículas de monómero/polímero sean diferentes.

El área superficial se expresa de manera cuantitativa por:

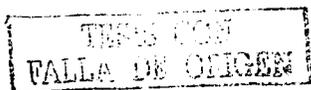
$$S' = N_A a_s \{[S'] - CMC\} \quad (2.12)$$

donde  $a_s$  es el área ocupada por una molécula de emulsificante,  $[S']$  es la concentración de este emulsificante y  $CMC$  es la concentración micelar crítica del mismo.

Otro parámetro usado por Gardon es el incremento del volumen de una partícula de polímero  $K$ :

$$K = 3 \cdot 4 \pi (\rho_m / \rho_p) (k_p / N_A) \phi_m / (1 - \phi_m) \quad (2.13)$$

donde  $\rho_m$  y  $\rho_p$  son las densidades del monómero y el polímero respectivamente,  $k_p$  es la constante de velocidad de la propagación y  $\phi_m$  es la fracción en volumen de el monómero



en las partículas de monómero/polímero (el grado de hinchado de una partícula de polímero por el monómero).

La fracción del volumen del monómero se determina por la cantidad de monómero que hincha al látex al final o bien por el estudio de la cinética de la polimerización.

La conversión en función del tiempo al principio de la polimerización (etapa I) puede ser escrita como:

$$P = 0.351(k_p/N_s)(d_m/d_p)\phi_m R t^2 \quad (2.14)$$

donde el símbolo  $P$  expresa la cantidad de polímero convertido en términos del volumen de este por unidad de volumen de agua. Después de un muy corto periodo inicial, mientras las partículas de polímero se forman, la conversión es proporcional a la concentración del iniciador y a  $t^2$ , y es independiente de la concentración del emulsificante.

La etapa I del modelo Smith - Ewart nos establece que:

$$N = 0.208 S^{0.6} (R/K) \quad (2.15)$$

La masa molecular inicial a partir de un volumen promedio de una partícula con una cadena determinada dentro se puede calcular por medio de la siguiente ecuación:

$$M'_{mcul} = 1.44 k_p \phi_m d_m N/R \quad (2.16)$$

La masa molecular inicial no será significativamente diferente a la masa molecular que prevalece en la etapa II

Durante esta etapa la reacción sucede en una concentración de monómero, casi constante, en las partículas de polímero y el volumen de estas partículas aumenta con el tiempo. En el rango de conversiones  $P_{cr} \leq P \leq P_{2,3}$  la velocidad de polimerización es constante e igual a:

$$r_p = dP/dt = \bar{n}(k_p/N_s)(d_m/d_p)N\phi_m \quad (2.17)$$

A esto se le llama la velocidad de Smith - Ewart y se le asigna el símbolo  $B$ . Aquí  $\bar{n}$  es el número promedio de los radicales por cada partícula,  $N$  es el valor final correspondiente al equilibrio de hinchado independiente del tiempo. Siguiendo las suposiciones de la etapa I, todos los radicales generados en la fase acuosa son adsorbidos por las partículas de polímero hinchadas con el monómero. Si esto no fuese así, se nuclearían a las nuevas partículas. Como se supone que en la etapa I,  $\phi_m$  permanece constante, la ecuación (2.17) puede escribirse en términos de los parámetros  $K$ ,  $S$ , y  $R$ .

$$B = 0.435(1 - \phi_m)(KS)^{0.6} R^{0.4} \quad (2.18)$$

Esta ecuación puede expresarse en términos de la concentración molar del monómero en las partículas en el equilibrio de abultamiento: entonces  $B$ , el número de moles de monómero convertido por  $\text{cm}^3$  de agua por segundo, está dado por:

$$B = \bar{n}(k_p/N_i)N[M] \quad (2.19)$$

la dependencia de la conversión con el tiempo se describe por

$$P = At^2 + Bt \quad (2.20)$$

aquí es  $B$  la velocidad de Smith - Ewart y el parámetro  $A$  está definido como:

$$A = 0.102(k_p^{0.94}/k_t^{0.94})(d_m/d_p)N_i[\phi_m^{1.94}/(1 - \phi_m^{1.94})]R \quad (2.21)$$

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

La ecuación para la polimerización por emulsión puede ser escrita de la siguiente manera:

$$dn_i/dt = R/N - (k_t/N_i)\bar{n}(\bar{n} - 1) \quad (2.22)$$

donde  $R/N$  es la velocidad de entrada promedio de radicales dentro de una partícula. La velocidad de terminación, dada en el segundo término, disminuye al aumentar el volumen de la partícula.

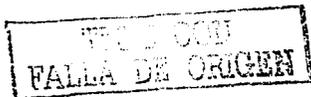
Los parámetros  $B$ ,  $N$ ,  $\phi_m$  y  $k_p$  combinados con los valores de  $A$  y  $R$  definen  $k_t$  a través de la siguiente ecuación:

$$k_t/k_p = 0.158(RB/AN)^{0.62} \phi_m/(1 - \phi_m) \quad (2.23)$$

Garçon reportó que la constante de velocidad de la terminación para los sistemas en emulsión difiere considerablemente de los valores de  $k_t$  determinados para las polimerizaciones homogéneas. La viscosidad interna de las partículas de polímero reduce el movimiento traslacional de los radicales del polímero y por consecuencia la velocidad de terminación.

Los valores del número promedio de radicales por partícula pueden ser calculados de la variable experimental  $P$  y los parámetros  $A$  y  $B$ , usando la siguiente ecuación:

$$\bar{n} = 0.5[1 + (4A/B^2)P^2]^{0.5} \quad (2.24)$$



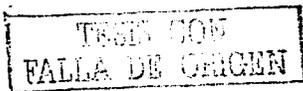
Esta ecuación define los límites de validez de la teoría de Smith - Ewart en la etapa II:  $4A/B^2 \ll 1$ . Si  $A$  es proporcional a  $R$  y  $B$  entonces es proporcional a  $N$ , por lo que la teoría de Smith y Ewart de la etapa II es válida si el tamaño de la partícula de látex es pequeña y la velocidad de iniciación es baja.

La masa molecular promedio de todas las cadenas terminadas en una sola partícula de polímero se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$\bar{M}_n = (4AN_p d_p / BR) P / \left\{ 1 + (4A/B^2) P^2 \right\}^{1/2} \quad (2.25)$$

El caso 2 de Smith y Ewart se basa en la suposición de que los radicales en las partículas se terminan con la entrada de otro radical. Gardon modifica esta suposición y admite una teoría de terminación lenta. Dice que la terminación de dos radicales procede a una velocidad particular y que estos radicales en la partícula coexisten por algún tiempo. Si la velocidad de terminación es mas baja que la velocidad de entrada de los radicales a la partícula, entonces, no solo dos sino mas radicales pueden coexistir en una partícula y el número promedio de estos aumentará cuando aumenta el volumen de la partícula. El despreció la desorción de los radicales de la partícula.

En la etapa III, las gotas de monómero han desaparecido y las reacciones de propagación consumen el monómero de las partículas. El volumen de las partículas abultadas con el monómero se reduce debido a la contracción ocasionada por la polimerización y la concentración del monómero dentro de las partículas disminuye con el incremento de la conversión. La viscosidad interna de las partículas se incrementa y el valor de  $k$ , disminuye de acuerdo al efecto Trommsdorff. El proceso de polimerización parece ser controlado por dos procesos opuestos. Con el incremento de la conversión la masa molecular y la velocidad de conversión deberían disminuir ya que la velocidad de propagación es proporcional a la concentración (que disminuye) del monómero en las partículas de polímero. En contraposición, cuando aumente la conversión, la velocidad de terminación disminuye y esto causa un incremento en la velocidad y en la masa molecular via el efecto gel. A conversiones más altas la velocidad de polimerización y la masa molecular disminuye conforme aumenta la conversión debido a que la propagación lenta predomina.



#### 2.2.4. TEORÍA DE MEDVEDEV.

A partir de los modelos micelares se pudieron describir como sucedían las reacciones de polimerización en emulsión de monómeros lipofílicos, pero no explicaba que sucedía con esta reacción en monómeros hidrofílicos. Las desviaciones fueron también observadas en sistemas donde el polímero formado es insoluble en su propio monómero. Medvedev<sup>131</sup> propone un modelo en el cual la superficie de las partículas de polímero es el sitio donde sucede la propagación de la cadena polimérica. La iniciación, propagación y terminación se llevan a cabo en la interfase de la micela agua/partículas de polímero. La capa de emulsificante adsorbida en la superficie de las partículas de polímero actúa como un estabilizador del látex y al mismo tiempo, es el sitio de la iniciación y propagación de la cadena polimérica.

Se supone que, después de la adsorción de una molécula de iniciador sobre la superficie de las micelas o las partículas de monómero/polímero, el mecanismo de iniciación comienza a ser afectado. Las interacciones entre las moléculas de emulsificante e iniciador llevan a incrementar la concentración de radicales primarios.

En presencia de un iniciador soluble en aceite, la velocidad global de polimerización,  $r_p$ , es proporcional a la concentración de emulsificante  $[S^*]$  a la primera potencia:

$$r_p = k_1 [M] [S^*] [I_{inter}]^{0.5}; \quad \bar{P}_n = k_1' [M] [I_{inter}]^{0.5} \quad (2.26)$$

donde  $k_1$  y  $k_1'$  son constantes,  $[M]$  es la concentración del monómero en el volumen efectivo de las partículas de látex,  $[S^*]$  es la concentración de emulsificante en la fase acuosa,  $[I_{inter}]$  es la concentración del iniciador en la zona de la interfase y  $\bar{P}_n$  es el grado de polimerización promedio. En el caso de los iniciadores solubles en aceite el iniciador entra a las partículas de polímero junto con el monómero.

En las polimerizaciones en emulsión con iniciadores solubles en agua, la velocidad de polimerización es proporcional al orden 0.5 con respecto a la concentración del emulsificante.

$$r_p = k_2 [M] [S^*]^{0.5} [I_{agua}]^{0.5}; \quad \bar{P}_n = k_2' [M] [I_{agua}]^{0.5} \quad (2.27)$$

donde  $k_2$  y  $k_2'$  son constantes y  $[I_{agua}]$  es la concentración del iniciador en la fase acuosa. En este caso los radicales que inician la reacción son generados en el agua.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

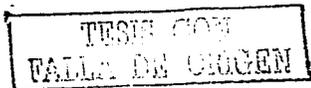
Medvedev encontró un número de discrepancias con respecto a la teoría micelar lo que lo llevo a las siguientes conclusiones: a) La velocidad de la polimerización no depende de la transferencia de emulsificante de las micelas a la superficie de las partículas de polímero abultadas con el monómero; b) durante la polimerización el área superficial total de las partículas de látex permanecen constante; c) la naturaleza de las capas superficiales influye en la estabilidad de las partículas de látex; d) el emulsificante adsorbido influye en la velocidad de iniciación.

Medvedev predice que la nucleación procede en la superficie de las micelas de emulsificante la cuales son hinchadas con monómero o están sobre la superficie de las partículas de polímero emulsificadas. La propagación de una cadena polimérica en la superficie de las micelas o las partículas de polímero es iniciada por la entrada de un radical de la fase acuosa o por un radical formado a través de la descomposición de iniciador adsorbido sobre la superficie de las micelas y partículas de polímero hinchadas de monómero.

Las capas de emulsificante adsorbido determinan no solo la estabilidad de las partículas de látex sino también la velocidad de la formación de radicales y el sitio de la polimerización. La polimerización se lleva a cabo en una zona estrecha dentro de las partículas de polímero hinchadas por el monómero adjunto a la interfase. La velocidad de polimerización es entonces determinada por el área de las partículas de látex y por la concentración y naturaleza del emulsificante. Los radicales de iniciación son formados ya sea en el área superficial de las partículas o emergen de la fase acuosa dentro de las zona de reacción.

El modelo de polimerización en emulsión de Medvedev propone que la partícula de látex en crecimiento consiste de un núcleo de polímero enriquecido rodeado de una coraza de monómero saturada, la cual es el sitio de reacción principal en las partículas de polímero. Medvedev consideró que las partículas de polímero pueden ser heterogéneas incluso bajo condiciones de equilibrio de hinchado de monómero. Aunque, la difusión del monómero no es controlada por la polimerización y cada cadena crece en una zona enriquecida con monómero.

Este modelo de polimerización interfacial describe muy bien polimerizaciones en emulsión que se llevan a cabo bajo condiciones extremas.



## 2.2.5 TEORÍA DE LA NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA.

La teoría de la nucleación homogénea empezó con las ideas de Roe<sup>[19]</sup>, el encontró que no era necesario, en ciertos monómeros vinílicos parcialmente solubles en agua, la presencia de un emulsificante para que la iniciación de la polimerización se llevará a cabo; este emulsificante solo actúa como el estabilizador de las partículas de polímero. La formación de las nuevas partículas, según Roe, es por la interacción entre radicales oligoméricos y moléculas de emulsificante (o las micelas) y esto sucede hasta que el emulsificante libre se consume. La asociación de los radicales oligoméricos y la adsorción de estos generan partículas primarias que se estabilizan por el emulsificante. Los radicales oligoméricos son adsorbidos dentro de las partículas polimérica, donde inician o terminan la propagación de la cadena. Para la cinética de la polimerización en emulsión, Roe aceptó el caso 2 de la teoría desarrollada por Smith y Ewart.

Otra teoría fue desarrollada por Fitch *et al*<sup>[19]</sup>, esta teoría se aplica a la polimerización de monómeros hidrofílicos. Ellos suponen que la iniciación de la polimerización se lleva a cabo en la fase acuosa por la descomposición del iniciador dando radicales primarios siguiendo la adición de moléculas de monómero disueltas en el agua. El crecimiento de los radicales oligoméricos se lleva a cabo en la fase acuosa, arriba de la longitud particular crítica de la cadena. Excediendo esta longitud limitada, los macro radicales precipitan de la solución y forman una nueva fase, un polímero insoluble en agua en forma de partículas esféricas (partículas primarias).

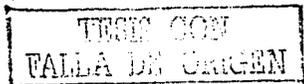
En las etapas de iniciación de polimerización (aprox. conversión de 0%), la velocidad de formación de la partícula es igual a la velocidad de generación de los radicales:

$$dN/dt = r_e = f r_{idw} \quad (2.28)$$

donde  $r_e$  es la velocidad efectiva de formación de radicales,  $f$  es la eficiencia de la iniciación y  $r_{idw}$  es la velocidad de descomposición de iniciador en agua. Si el sistema contiene partículas de monómero/polímero, la ecuación (2.28) se vuelve más complicada:

$$dN/dt = r_e - r_c - r_f \quad (2.29)$$

donde  $r_c$  es la velocidad de adsorción de radicales oligoméricos dentro de las partículas de polímero y  $r_f$  es la velocidad de floculación de las partículas del polímero.



Se nota que al aumentar el número de partículas de polímero lo cual se relaciona a la reducción de la superficie activa de las mismas, su estabilidad es mayor ya que los grupos hidrofílicos migran a la superficie.

Una relación se derivó de la velocidad de adsorción de radicales oligoméricos,  $r_c$ , por medio de la teoría de colisión:

$$r_c = \pi r^2 L r_p N \quad (2.30)$$

donde  $r$  es el radio de la partícula de monómero/polímero y  $L$  es la distancia promedio recorrida por el radical desde el tiempo de su formación a la precipitación en la solución.

Una relación fue propuesta para el número global de partículas:

$$N = \int_0^{t_{max}} r_c \left[ 1 - N\pi \left( \frac{3V}{4} \right)^{2/3} L \right] dt \quad (2.31)$$

donde  $V$  representa el volumen instantáneo de la partícula de monómero/polímero y  $t_{max}$  es el tiempo necesario para que se alcance el punto donde  $dN/dt$  es igual a cero.

El modelo de la nucleación homogénea fue formulado en base a la consideración de que las reacciones de radicales pueden proceder en la fase acuosa. Si no hay emulsificante en el sistema, los radicales que se produjeron por la descomposición de el iniciador pueden: añadirse a un monómero disuelto en agua, ser adsorbidos dentro de las partículas de polímero, terminar con otros radicales en la fase acuosa o precipitarse de la solución como partícula primaria si el radical ha alcanzado el valor crítico de longitud de cadena.

La baja concentración de radicales oligoméricos disueltos en agua es ocasionada por la baja tendencia a coagular de ellos mismos. La terminación bimoleculares lleva a la formación de una molécula inactiva o "muerta". Con el incremento de la longitud de la cadena polimérica, la probabilidad de la precipitación de uno de los polímeros de la solución aumenta. Los radicales oligoméricos precipitando de la solución son estabilizados con moléculas de emulsificante.

Hansen y Ugelstad<sup>(19)</sup> derivaron ecuaciones cinéticas de nucleación homogénea considerando la dependencia de la formación de partículas con el carácter de los componentes y condiciones de la reacción. El crecimiento de los radicales, la adsorción de estos y la formación de las partículas primarias se describen en los pasos iniciales de la polimerización sin "partículas sembradas" como:

ESTE CON  
FALLA DE ORIGEN

$$dR_1/dt = \rho_i - k_{pi} M_w R_1 - k_{ter} R_1 R_{total} \quad (2.32)$$

$$dR_i/dt = k_p M_w R_{j-1} - k_p M_w R_i - k_{ci} N R_i - k_{ter} R_i R_1 - k_{pi} R_i R_{total} \quad (2.33)$$

$$dR_j/dt = k_p M_w R_{j-1} - k_p M_w R_j - k_{cj} N R_j - k_{tr} R_j R_1 - k_{tr} R_j R_{total} \quad (2.34)$$

$$dN_1/dt = k_p M_w R_{jcr-1} \quad (2.35)$$

Aquí  $\rho_i$  es la velocidad de producción de radicales del iniciador,  $R_1$  es el número de radicales formados vía descomposición de un iniciador,  $R_{total}$  es la número total de radicales propagándose en la fase acuosa y es igual a la suma  $R_1 + R_2 + \dots + R_{jcr-1}$ ,  $M_w$  es el número de moles en la fase acuosa,  $k_{pi}$  es la constante para la terminación del radical iniciador y de los radicales propagándose,  $k_{tr}$  es la constante de terminación para la reacción de dos radicales propagándose,  $k_{cj}$  es la constante para la captura de radicales con una longitud de entre 1 y  $j$  en una partícula,  $k_p$  es la constante de velocidad de propagación para un radical con longitud de cadena de 1 a  $j$  y  $N_1$  es el número de partículas primarias precipitadas.

Para el número total de partículas tenemos en general:

$$dN_j/dt = dN_1/dt - r_{ff} \quad (2.36)$$

donde  $r_{ff}$  es la velocidad de auto coagulación de las partículas primarias. Se conoce que las partículas primarias son inestables en un sistema libre de emulsificante y coagula rápidamente con ellas mismas.

Nótese que en cualquier caso la cantidad de emulsificante es menor que la concentración micelar crítica, así que la nucleación es solamente homogénea.

La adición de las ecuaciones (2.32) a (2.34) con  $j = jcr - 1$  da:

$$dR_{total}/dt = \rho_i - k_p M_w R_{jcr-1} - 2k_{tr} R_1 R_{total} - k_{tr} R_{total}^2 - N \sum_{j=1}^{jcr-1} k_{cj} R_j \quad (2.37)$$

Si se supone un estado estable para todos los radicales  $R_j$  a  $R_{jcr-1}$ , incluyendo los radicales  $R_1$  y despreciando la terminación con los radicales iniciadores, entonces obtenemos:

$$dN_1/dt = \rho_i \left[ (1 + k_{ci} N / k_p M_w) + k_{tr} R_{total} / k_p M_w \right]^{jcr-1} \quad (2.38)$$

así que:

$$R_{total} = (\rho_i / k_{tr})^{1/2} \quad (2.39)$$



resolviendo las ecuaciones (2.38) y (2.39), se obtiene una expresión la cual se puede integrar fácilmente:

$$N_{(t)} = (1/k_1) \left[ k_1 \rho_1 t + (k_2 + 1)_{ser} \right] - k_2 - 1 \quad (2.40)$$

donde  $k_1 = k_d/k_p M_w$  y  $k_2 = (k_{iw} \rho_1)^{0.5} / k_p M_w$ .

Suponiendo la adsorción de todos los oligómeros es despreciable excepto para aquellos de longitud de cadena  $j_{er} - 1$ , e incluyendo términos para la pérdida de partículas primarias por la coagulación de ellas mismas y con partículas "sembradas", la expresión para la nucleación de partículas en sistemas libre de emulsificante se vuelve:

$$\frac{dN}{dt} = \rho \frac{k_p M_w}{k_p M_w + k_c N + k_{cs} N_s} - k_f N^2 - k_{fs} N_s N \quad (2.41)$$

donde  $k_f$  y  $k_{fs}$  son las constantes de coagulación para sistemas partículas primaria - primaria y partículas primaria - sembrada y  $N_s$  es el número de partículas sembradas.

Cuando  $N_s = 0$ , la expresión para  $N$  cuando  $k_c N \gg k_p M_w$  es:

$$N = \left( \rho_1 \frac{3\eta k_p M_w W_{11}}{32\eta D_w k T F + F} \right) \quad (2.42)$$

Cuando  $F$  y  $W_{11} = 1.0$ . y con las parámetros usados abajo, la aproximación  $k_c N \gg k_p M_w$  es solo válida cuando  $N \gg 10^{14}$ .

Cuando las partículas sembradas añadidas dominan la captura y coagulación, la expresión  $N$  se vuelve:

$$N = \rho_1 \frac{3\eta k_p M_w r W_{11}}{8\eta D_w k T F_s (N_s r_s)^2} \quad (2.43)$$

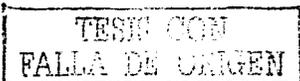
donde  $\eta$  es la viscosidad del agua,  $W_{11}$  y  $W_{1s}$  son las relaciones de estabilidad de Fuchs para partículas primaria - primaria y primaria - sembrada,  $F$  y  $F_s$  son las eficiencias de adsorción de los radicales oligoméricos de longitud de cadena  $j_{er} - 1$ .

La velocidad total de nucleación de partícula en un sistema con emulsificante es:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN_{pm}}{dt} + \frac{dN_h}{dt} \quad (2.44)$$

donde  $dN_{pm}/dt$  es la velocidad de nucleación micelar y  $dN_h/dt$  es la velocidad para la nucleación homogénea.

La velocidad de nucleación micelar está descrita por:



$$\frac{dN_{pm}}{dt} = \rho_1 I_{mp}^* + k_{des} N_1 I^{*m} \quad (2.46)$$

donde  $I_m^*$  es la probabilidad de adsorción de los radicales iniciadores (o, mas correctamente, radicales oligoméricos producidos de los radicales iniciadores) en las micelas,  $I_m^{*m}$  es la probabilidad de desorción de los radicales monoméricos,  $N_1$  es el número total de partículas primarias producidas de las micelas,  $N_1$  es el número de partículas con una radical y  $k_{des}$  es la constante de desorción que se expresa como:

$$k_{des} = 4\pi D_m r / v_p \quad (2.47)$$

donde  $D_m$  es la difusividad efectiva de los radicales monoméricos fuera de las partículas y  $v_p$  es el volumen por partícula.

La velocidad de nucleación homogénea es:

$$\frac{dN_h}{dt} = \rho_1 I_p^* + k_{des} N_1 I^{*h} \quad (2.48)$$

La expresión para el número de partículas con un radical ( $N_1$ ) es:

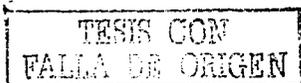
$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN}{dt} \rho_1 I_{p0}^* + k_{des} N_1 I^{*p0} - \rho_1 I_{p1}^* - k_{des} N_1 I^{*p1} - k_{des} N_1 \quad (2.49)$$

donde  $N$  es el número de partículas producidas de las micelas y homogéneamente ( $N = N_{pm} + N_h$ ),  $I_{p0}^*$  y  $I_{p1}^*$  son las probabilidades de adsorción de los radicales iniciador y monómero por partículas con cero radicales (partículas muertas), y  $I_{p1}^*$  y  $I^{*p1}$  son las mismas probabilidades con partículas con 1 radical. Las probabilidades para partículas sembradas son  $I_s^*$  y  $I^{*s}$ , y las probabilidades de nucleación homogénea son  $I_h^*$  y  $I^{*h}$ .

los radicales oligoméricos al tener grupos funcionales polares que provienen de los iniciadores se diferencian de los radicales monoméricos por tener una carga eléctrica parcial, y en algunos casos dependiendo del iniciador pueden tener cargas eléctricas en su estructura, por lo tanto, pueden tener diferentes probabilidades de adsorción. Tenemos que  $I_m^* + I_{p0}^* + I_s^* + I_h^* = 1.0$  y  $I^{*m} + I^{*p0} + I^{*s} + I^{*h} = 1.0$ .

La velocidad de crecimiento total de la partícula, tan grande como el monómero presente, está dado por:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{k_p}{N_1} \frac{\phi_m}{1 - \phi_m} \frac{dI_m}{dt} nN + V_m \frac{dN}{dt} \quad (2.50)$$



Aquí  $v_m$  es el volumen de una micela. El término final cuenta para el volumen de las partículas nuevas nucleadas de las micelas y formadas por el mecanismo homogéneo.

La masa de nuevas partículas formadas ( $g\ dm^{-3}$ ) es calculada de  $V_p$  y  $\phi_m$ :

$$P = V_p(1 - \phi_m)I_p \quad (2.51)$$

donde  $V_p$  es el volumen total de las partículas primarias.

La fracción del monómero,  $\phi_m$ , puede ser calculada de la ecuación

$$\phi_m = -0.0682 \{ \log[r/\gamma F] \} + 0.3375 \{ \log[r/\gamma] \} + 0.505 \quad (2.52)$$

donde  $\gamma$  es la tensión interfacial y  $r$  es el radio de la partícula.

El grado de conversión  $\omega$  (fracción en peso de polímero), es igual:

$$\omega = \left( 1 + \frac{\phi_m}{1 - \phi_m} \frac{d_m}{d_p} \right)^{-1} \quad (2.53)$$

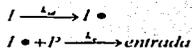
### 2.3. MODELO DE ENTRADA Y SALIDA DE RADICALES.

La complejidad de la polimerización en emulsión tiene que ver con su carácter heterogéneo ya que en esta existen varias fases, así como el medio de la reacción que es sumamente complejo y muchas variantes en las consideraciones cinéticas.

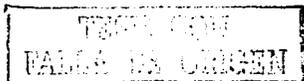
Napper y Gilbert<sup>[3]</sup> introdujeron a los procesos de polimerización en emulsión los procesos de entrada en las partículas de polímero de los radicales generados en la fase acuosa  $\rho$ , la desorción de estos radicales a la misma fase acuosa con una constante  $k$  y la re-entrada de los radicales (con un parámetro  $\alpha$  que puede ser  $-1 \leq \alpha \leq +1$ ), seguido de una desactivación bimolecular de los radicales (con una constante  $c$ ). Se puede ver un esquema de estos procesos en la figura 2.2.

Se supone que los radicales se originan en la fase acuosa por la descomposición del iniciador y antes de entrar a las micelas o a las partículas de monómero/polímero se adicionan varias moléculas de monómero.

El proceso es como sigue:

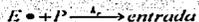


donde  $P$  es una partícula con concentración  $N' = N N_1$  y  $k_r$  es la constante de velocidad de entrada. Siguiendo con el proceso:





donde  $E \bullet$  es un radical saliente y difiere químicamente de los radicales oligoméricos ya que estos generalmente tienen carga eléctrica. La re-entrada se puede escribir:



$\rho$  se puede escribir:

$$\rho = k_p [I \bullet] + k_t [E \bullet] \quad (2.54)$$

siendo  $\rho$  la velocidad global de entrada y se puede escribir de la forma más simple como:

$$\rho = \rho_A + \alpha n \quad (2.55)$$

siendo  $\rho_A$  el coeficiente de velocidad de entrada sin el proceso de salida y  $\alpha$  es un parámetro adimensional de velocidad y puede valer, +1 si la re-entrada es completa y -1 si la terminación cruzada es completa.

Este modelo es importante ya que a partir de este se consideran las suposiciones de Smith y Ewart acerca del modelo de polimerización. Se tiene como un hecho, entonces, que existe la difusión de los radicales y que estos pueden salir o entrar a una partícula nucleada de polímero, haciendo posible la terminación o la transferencia de cadena a especies que están presentes en el medio de la reacción.

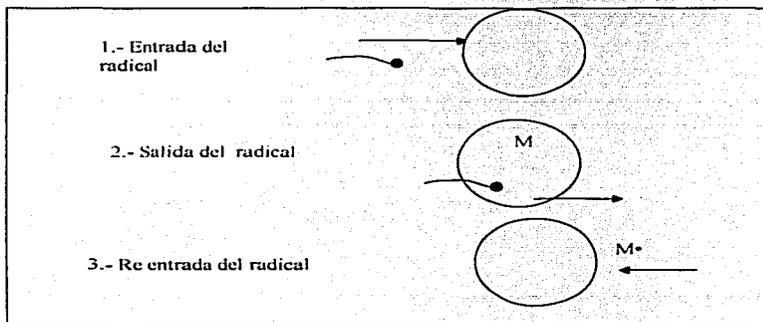


Figura 2.2. Esquema del modelo de entrada salida de radicales de las partículas.<sup>[1]</sup>

## Capítulo 3. REACTORES AGITADOS.

### 3.1. DESCRIPCIÓN Y TIPOS DE REACTORES.

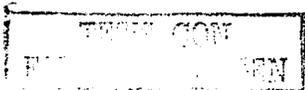
En los procesos de ingeniería química existen diferentes formas de clasificar a los reactores. Esta clasificación depende del patrón de flujo o de alguna variable que hace notoria la diferencia entre estos. Las tres clasificaciones más manejadas son las que siguen:

I) Por el tipo de solución de la ecuación cinética, esto quiere decir que tipo de ecuación o bien que tipo de solución matemática se ajusta a las ecuaciones de velocidad de dicho reactor. Para esta clasificación hay dos tipos, reactores diferenciales o reactores integrales. Los reactores diferenciales son aquellos que su solución matemática, sin importar el orden de reacción, es mediante una diferenciación simple en la ecuación de velocidad. Para que esto se pueda llevar a cabo es necesario que las condiciones del reactor sean iguales en cualquier punto, es decir, que haya una mezcla perfecta sin que estas condiciones cambien a lo largo del tiempo. Este tipo de condiciones se pueden lograr en reactores del tipo de tanque agitado (CSTR).

El otro tipo de reactores es el integral. Estos reactores son diferentes a los reactores diferenciales por que en sus condiciones hay cambios ya sea dentro del volumen del reactor o bien a lo largo del tiempo. La solución matemática de los reactores de este tipo es por medio de una ecuación integral. El tipo más común de este reactor es el reactor tubular de flujo "tapón" (PFR por sus siglas en inglés), aunque también los reactores de procesos intermitentes pueden tener este comportamiento sin importar que su conformación sea de tanques agitados.

II) Por el patrón de flujo dentro del reactor o por el tipo de construcción. Dentro de esta clasificación están los reactores de tanque agitado y los reactores tubulares de flujo tapón. Se puede obviar la razón de esta clasificación con tan solo ver el nombre de los dos tipos de reactores.

III) Por la naturaleza de la carga y descarga. Dentro de esta clasificación se tienen tres tipos. El batch o intermitente tiene por generalidad que la carga y la descarga de los reactivos y productos se hacen cuando el reactor está fuera de operación, se cargan los reactivos hasta que el reactor ha quedado vacío de la carga anterior la cual ha llegado al grado de conversión deseado. Este tipo de reactores se utilizan para diferentes tipos de procesos en los que se puede tener la flexibilidad de usar diferentes reactivos y obtener



diferentes productos usando el mismo reactor, o bien para reacciones en la que solo se involucran pequeñas cantidades de reactivos, tales como en la industria farmacéutica.

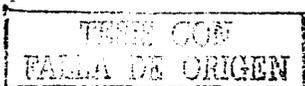
El siguiente tipo en la clasificación son los reactores semibatch en los cuales alguno de los pasos – carga o descarga- es continuo o bien se hacen en varias etapas, se utilizan para reacciones en las cuales se debe tener un control especial en las condiciones de reacción o bien son altamente exotérmicas y al agregar los reactivos poco a poco se logra un mejor control de la temperatura. Cabe mencionar que por lo general estos tipos de reactores tienen una configuración de tanque agitado.

El último tipo de reactores de acuerdo a esta clasificación son los reactores continuos, donde la carga y descarga se hacen en todo momento sin tener que parar el funcionamiento del reactor. En este tipo de reactor no importa la configuración, puede ser del tipo CSTR o PFR.

En el presente trabajo de tesis se enfocará a investigar los procesos de polimerización en reactores de tanques agitados. Estos reactores pueden seguir procesos intermitentes o bien continuos, no se hará más mención de los reactores tubulares, aunque el tratamiento matemático de los reactores tipo batch y PFR resulta ser similar.

### **3.1.1. REACTORES POR LOTES (TIPO BATCH).**

Los reactores intermitentes son los reactores que tienen una forma de alimentación discontinua y que también la salida es discontinua. En general en este tipo de reactores la carga y descarga es un proceso repetitivo que se hace cuando el reactor está fuera de operación. Este tipo de reactores es usado en condiciones donde hay que mantener una suspensión o emulsión con un sólido que bien puede ser un catalizador o aditivo para la reacción, donde hay dos fases líquidas o cuando se debe tener un perfil de concentraciones conocido. Para que pueda operar por lo general se le añade al reactor un agitador mecánico. Cuando este tipo reactor tiene una alimentación intermitente y una salida continua o viceversa se conoce como reactor semibatch o semi intermitente. Aunque para controlar mejor la temperatura se tiene que usar el proceso semibatch, esto es adicionando los reactivos de manera progresiva a la vasija del reactor o retirando una parte de la mezcla reactiva.



Este tipo de reactores es usado en los procesos donde las capacidades de producción son bajas o bien el costo de la operación y tiempo muerto entre carga y carga son pequeños o representan una pequeña fracción del costo por unidad del producto. En términos más exactos, se usa en especialidades químicas, en polímeros, en productos farmacéuticos o bien en plantas donde la variedad de productos a sintetizar es amplia.

### 3.1.1.1. COMPORTAMIENTO GENERAL DE UN REACTOR BATCH.

Los reactores intermitentes se comportan en general como un reactor del tipo integral, se usan donde la temperatura y su control son importantes para la producción. Por lo general tienen dos características: la temperatura y composición son iguales en cualquier punto del reactor (ya que la mayoría está agitado mecánicamente) pero cambian con el tiempo. Es decir, en un momento dado la concentración es igual en el espacio, pero cambia con el tiempo.

El balance de materia queda como sigue:

$$\text{Entrada} - \text{Salida} = \text{Acumulación} + \text{Desaparición}$$

$$0 - 0 = \frac{dN_A}{dt}, \text{ mol}_A/\text{s} + -r_A V, \text{ mol}_A/\text{s}$$

De esta manera la ecuación que rige este tipo de reactores queda como sigue:

$$-\frac{dN_A}{d\theta} = V r_A(C_A) \quad (3.1)$$

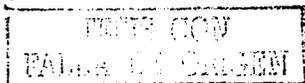
donde  $\theta$  es el tiempo de residencia dentro del reactor. Para conocer tal tiempo es necesario resolver una de las siguientes integrales:

$$\theta = C_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{-r_A(x_A)} \quad (3.2)$$

$$\theta = \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A(C_A)} \quad (3.3)$$

Se tienen dos métodos los cuales son herramientas para encontrar estas soluciones el método integral y el diferencial. Estos métodos son gráficos y se utilizan cuando se necesitan conocer las ecuaciones de velocidad a partir de datos cinéticos

En la figura 3.1 se muestra un ejemplo del método diferencial y el la figura 3.2. se muestra un ejemplo del método integral.



Quando se conoce la ecuación de velocidad se puede tener un valor de  $-r_A$  se pueden resolver las ecuaciones (3.2) y (3.3) de forma analítica.

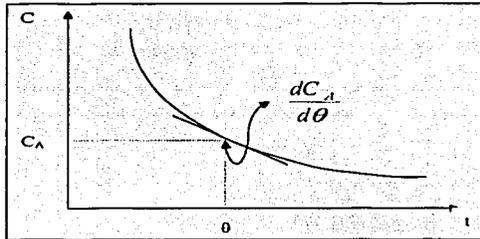


Figura 3.1. Método diferencial.

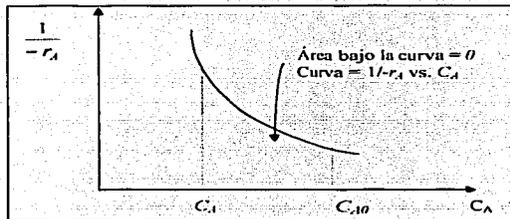


Figura 3.2. Forma de integración gráfica.

Quando el reactor es no isotérmico se tienen variables adicionales en las ecuaciones que puedan describir estos fenómenos, las variables de estas ecuaciones son las involucradas en el balance de energía. Cuando se opera de esta manera la ecuación diferencial de conversión involucra la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{dx_A}{d\theta} = \frac{V(-r_A)(x_A, T)}{N_{A0}} \quad (3.4)$$

La variación de la temperatura se puede obtener a partir del siguiente balance de energía:

$$m_r C_p \frac{dT}{d\theta} = V(-\Delta H)(-r_A)(x_A, T) + qA_K \quad (3.5)$$

donde  $qA_K$  representa la adición o disipación de calor del reactor. En sistemas adiabáticos  $q = 0$ , pero en reactores que operan con intercambio de calor se tiene que:

$$q = U(T_r - T) \quad (3.6)$$

donde  $T_r$  es la temperatura de medio de refrigeración o de intercambio de calor en el sistema y  $U$  el coeficiente global de transferencia de calor. Si se combinan las ecuaciones (3.4) y (3.5) se tiene:

$$m_r C_p \frac{dT}{d\theta} - (-\Delta H)N_{A0} \frac{dx_A}{d\theta} = qA_K = 0 \text{ si es adiabático} \quad (3.7)$$

integrando

$$m_r C_p (T - T_0) - (-\Delta H)N_{A0}(x_A - x_{A0}) = \int_0^{\theta} qA_K = qA_K \text{ si } q \text{ es cte.} \quad (3.8)$$

$= 0 \text{ si es adiabático}$

si es adiabático, entonces el cambio de temperatura es:

$$T - T_0 = \frac{(-\Delta H)N_{A0}}{m_r C_p} (x_A - x_{A0}) \quad (3.9)$$

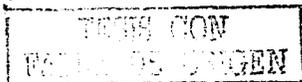
Esto es conocido como el cambio de temperatura adiabático en un reactor.

### 3.1.1.2. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN EN UN REACTOR TIPO BATCH.

Con relación a los procesos de polimerización en emulsión el modelo matemático que explica el comportamiento cinético de la reacción se basa en la teoría de Smith-Ewart. Para explicar mejor este modelo se tiene que explicar antes lo que sucede dentro de la reacción antes de exponer las ecuaciones que lo describen.

La polimerización en emulsión de acuerdo a tal modelo sucede en tres intervalos o etapas. En la figura 3.3. se describirán de manera gráfica lo que sucede en cada etapa.

Esta gráfica se explica de la manera que sigue: cuando las partículas de polímero ya están nucleadas, sin importar como fue el mecanismo ni los medios por los que ocurrió tal nucleación, son capaces de mantener una fracción de volumen de monómero ( $\phi_m$ )



aproximada a la de equilibrio de hinchado del monómero en la partícula. Como las partículas de polímero crecen con el tiempo, éstas requieren una mayor cantidad de emulsificante para mantenerse estables. Las micelas de esta manera se agotan. Al tiempo que éstas se agotan en su totalidad, el sistema se compone de partículas de polímero y de gotas de monómero solamente. Por esta razón la indicación de que la etapa 1 terminó es la desaparición de las micelas dentro de la emulsión. En la primera etapa las partículas de polímero, las micelas y las gotas de monómero coexisten, el tamaño de las partículas crece junto con su número a expensas de las micelas. La conversión a la cual finaliza la etapa 1 disminuye con el incremento de la solubilidad del monómero en el agua y el decremento de la cantidad de surfactante entre otras cosas. Durante la etapa 2 la polimerización ocurre y el número de partículas de polímero se mantiene constante. La polimerización ocurre dentro de las partículas de polímero, el cual mantiene una fracción de volumen de monómero constante.

Las gotas de monómero sirven como reserva para que se puedan utilizar dentro de las partículas de polímero que están hinchadas con el mismo monómero, éstas suplen el monómero que se está consumiendo dentro de las partículas por medio de la fase acuosa. Se llega a un punto donde las gotas de monómero se agotan y los remanentes de monómero están en la fase acuosa, este punto está cerca de completarse la conversión. Al llegar este punto empieza la etapa 3, la cual ocurrirá cuando la fracción de volumen de monómero dentro de las partículas sea la mayor. Esta etapa final comprende el consumo de los remanentes del monómero. Para efectos de cálculo, la división de la polimerización en tres etapas es de gran ayuda.

En la primera etapa las partículas de polímero crecen en número y/o concentración. Dentro de los reactores de polimerización en emulsión la teoría más utilizada es la de Smith-Ewart, de ahí que las ecuaciones resultantes en la mayoría de los trabajos hechos para la polimerización en emulsión en un reactor intermitente están elaboradas haciendo uso de esta teoría. De acuerdo a esta primera etapa tenemos que la velocidad de producción de las partículas de polímero se puede representar de la siguiente manera:

$$\frac{dN}{dt} = \rho_1 \quad (3.10)$$



donde  $\rho_i$  es la velocidad de producción de radicales que inician el proceso. Se había mencionado que esta velocidad es la misma que la velocidad global de producción de radicales en la emulsión  $R_i$ , pero recientemente se ha descubierto que esta velocidad puede ser menor ya que la eficiencia del iniciador  $f$  es menor a 1, con eso la formación de oligómeros será antes de que sea la nucleación micelar dando pie a la posibilidad de que haya terminación antes de que los oligómeros entren a la micela. Siguiendo suposiciones simples se puede tener que:

$$N(t) = \rho_i t \quad (3.11)$$

de esta manera podemos suponer que las partículas crecen de manera lineal con el tiempo.

Este incremento lineal continúa hasta que el área superficial total de las partículas del polímero iguala al área total de las moléculas del surfactante ( $a_s$ ). Hay que tomar en cuenta que el parámetro  $a_s$  no puede ser pensado como una variable propia del surfactante solamente, depende de otros factores tales como de la tensión superficial entre la superficie y el medio, de la polaridad de la superficie en la cual se está adsorbiendo y la interacción entre otras especies superficialmente activas.

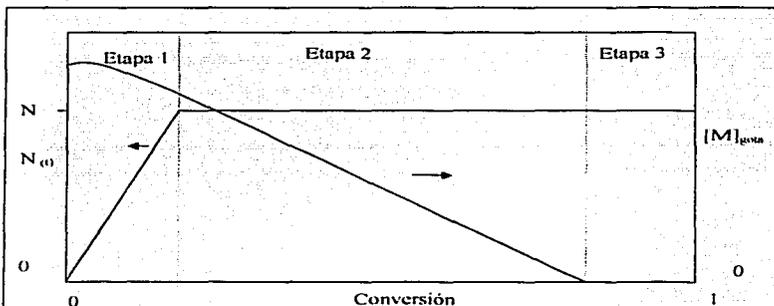


Figura.3.3. etapas de la polimerización en emulsión representada en términos del número de partículas y concentración de monómero en las gotas. <sup>[10]</sup>

ESTO CON  
VALLA DE ORIGEN

Así pues, se toma en cuenta que las partículas una vez nucleadas tienen un crecimiento en volumen, este crecimiento se da en forma constante y se le conoce como  $\mu$ , entonces el área total superficial de la partícula de polímero ( $A_p$ ) se describe con la ecuación que sigue:

$$A_p = \rho (6\pi^{1/2} \mu)^{2/3} \int_0^1 (1-t')^{-2/3} dt' = \rho \cdot \frac{3}{5} (6\pi^{1/2} \mu)^{2/3} t'^{5/3} \quad (3.12)$$

donde  $t'$  es el tiempo que se tarda en formar la partícula de polímero. En esta ecuación se supone que la geometría de las partículas es esférica, y  $\mu$  se relaciona con la velocidad de polimerización y la fracción de volumen del monómero  $\phi_m$  con la siguiente ecuación:

$$\mu = k_p \frac{\rho_m}{\rho_p} \phi_m (1 - \phi_m) \quad (3.13)$$

en la cual  $\rho_m$  y  $\rho_p$  son las densidades del monómero y el polímero respectivamente. En la tabla 3.1 se enlistan las fracciones de equilibrio de volumen del monómero.

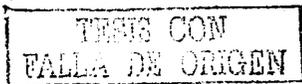
Tabla 3.1. Fracciones de volumen de equilibrio del monómero.<sup>1101</sup>

Monómero.	$\phi_m$
Cloruro de vinilideno.	0.20
Etileno.	0.2
Cloruro de vinilo.	0.3
Butadieno.	0.5
Estireno.	0.6
Cloropreno.	0.7
Metacrilato de metilo.	0.71
Acrilato de etilo.	0.85
Acetato de vinilo.	0.85

Para obtener una ecuación con la que se pueda conocer el tiempo que tomó la etapa 1 dentro de la polimerización se igualan  $A_p$  con  $a_S S^*$ :

$$t = \left( \frac{5}{3(6\pi^{1/2})^{2/3}} \right)^{1/5} \rho^{-1/5} \mu^{-2/5} (a_S S^*)^{1/5} = 0.420 \rho^{-1/5} \mu^{-2/5} (a_S S^*)^{1/5} \quad (3.14)$$

conociendo este tiempo, podemos conocer el número de partículas que fueran formadas en este intervalo.



$$N = N(t) = \left( \frac{5}{3(6\pi^{1/2})^{2/3}} \right)^{3/5} \left( \frac{\rho_1}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S^*)^{3/5} = 0.53 \left( \frac{\rho_1}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S^*)^{3/5} \quad (3.15)$$

En este modelo se tiene un problema, en los sistemas reales no existe alguna barrera física que impida que los radicales existentes entren a una partícula de polímero en lugar de nuclear una nueva partícula. Considerando esto, no se puede conocer de manera exacta la cantidad de partículas existentes, ya que bien puede ser menor a la que se calcula con esta ecuación, las razones son obvias, se debe a la entrada de radicales en las partículas ya existentes, lo que nos deja con una propuesta que puede ser un poco más lógica, esta es la de considerar que la velocidad a la cual entra un radical en una partícula es proporcional al área proyectada o al equivalente de su radio. Para resolver este problema, que presenta una dificultad aparte de las consideraciones ya hechas en este paso de la reacción, se estiman dos límites, uno superior que es la cantidad que se obtiene con la ecuación (3.15) y un límite inferior que se obtiene haciendo la siguiente suposición: la velocidad a la que un micela individual o partícula de polímero es atacada por un iniciador es proporcional a su área superficial. Por esta suposición la ecuación (3.10) queda de la siguiente manera:

$$\frac{dN}{dt} = \rho_1 \left( 1 - \frac{A_p}{a_s S^*} \right) \quad (3.16)$$

Después de seguir el procedimiento matemático igual al expuesto arriba, se tienen las siguientes ecuaciones:

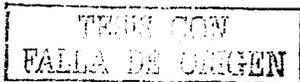
$$t_1 = 0.650 \rho_1^{-3/5} \mu^{-2/5} (a_s S^*)^{3/5} \quad (3.17)$$

$$N = N(t_1) = 0.37 \left( \frac{\rho_1}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S^*)^{3/5} \quad (3.18)$$

donde el valor de 0.53 se usa si se no se toma en cuenta la captura del radical en las partículas de polímero, 0.37 se usa cuando las micelas y las partículas de polímero capturan los radicales y se asume que el área activa de ambas especies de partículas es igual de efectiva.

El parámetro  $\rho_1$  se puede calcular de la ecuación (1.8) encontramos la velocidad a la cual se descompone el iniciador:

$$r_{i1} = 2fk_{i1}[I_2] \quad (1.8)$$



esta velocidad es igual a la cantidad de radicales producidos en el medio acuoso. Si suponemos que estos radicales pueden formar una partícula podemos llegar a la relación entre  $\rho_1$  y  $r_{td}$ :

$$\rho_1 = N_A r_{td} \quad (3.19)$$

En la etapa 2 es donde el modelo de Smith-Ewart tiene tres diferentes casos dependiendo de la cantidad de radicales libres existan en una partícula. Estos tres casos son tratados de forma individual, pero en la práctica general se ha descubierto que el caso 2 es el más cercano a la realidad ó a lo que sucede dentro de la partícula.

Así para conocer el número de radicales dentro de cada partícula, lo cual es la razón de pensar en tres casos distintos de la teoría de Smith-Ewart, se tiene que resolver la ecuación de balance para los radicales dentro de una partícula de polímero ya nucleada. Esta ecuación tiene la siguiente forma:

$$\frac{dN_n}{dt} = \frac{\rho_1}{N} (N_{n+1} - N_n) + k_{des} [(n+1)N_{n+1} - nN_n] + \frac{k_p}{v_{part}} [(n+2)(n+1)N_{n+2} - n(n+1)N_n] \quad (3.20)$$

Se denota en esta ecuación que una partícula puede ganar un radical por adsorción, o la partícula puede perder un radical por desorción o bien un par de radicales por terminación; estos tres términos del lado derecho de la ecuación (3.20) se deben a estos tres procesos. Para llegar a una solución de esta ecuación se hacen algunas suposiciones. Una de estas es que el látex es monodisperso en cuanto a la distribución del tamaño de partículas, lo cual implica partículas con el mismo volumen ( $v$ ). Esta suposición no está dentro de la realidad de lo que pasa en la polimerización, ya que las partículas al ser nucleadas en tiempos diferentes y considerando que la velocidad de crecimiento es constante, las partículas deberán tener un tamaño diferente dependiendo del tiempo de nucleación.

Para resolver estos problemas se puede utilizar la transformación conocida como función generadora  $G(s)$  que conduce a una ecuación diferencial de segundo orden, generando una función llamada "función para la distribución del número de radicales" y se designa como  $G(s)$ , esta ecuación queda de la siguiente manera:

$$(1+s) \frac{\partial^2 G(s)}{\partial s^2} + m \frac{\partial G(s)}{\partial s} + \alpha G(s) = 0 \quad (3.21)$$

donde:



$$\alpha = \frac{\rho_a v_{\text{part}}}{N k_t / 2} \quad (3.22)$$

$$m = \frac{k_{\text{des}} v_{\text{part}}}{k_t / 2} \quad (3.23)$$

El parámetro  $\alpha$  representa la importancia de la adsorción relacionada a la terminación, mientras el parámetro  $m$  la importancia de la desorción debida a la terminación.

La solución reportada para la ecuación (3.21) es la siguiente:

$$N_n = N \frac{2^{(m-1)/2}}{I_{m-1}((8\alpha)^{1/2})} \frac{\alpha^{n-2}}{n!} I_{m-1+n}(2\alpha^{1/2}) \quad (3.24)$$

donde  $I_{m-1}(x)$  es la función de Bessel modificada o hiperbólica. Esta ecuación nos permite calcular el número de radicales promedio por partícula:

$$\bar{n} = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1-2} \frac{I_m((8\alpha)^{1/2})}{I_{m-1}((8\alpha)^{1/2})} \quad (3.25)$$

Esta ecuación no nos da los datos requeridos de forma exacta. Para conocer los valores reales debemos conocer los tres casos en particular.

En el caso 1, se da cuando hay una velocidad de desorción alta y por eso los valores de  $\bar{n}$  son:

$$\bar{n} = \frac{\rho_a}{k_{\text{des}} N} = \frac{\alpha}{m} \quad (3.26)$$

El caso 2 es el más usado. Este caso se da bajo la suposición de que la terminación ocurre inmediatamente de la entrada de un segundo radical en la partícula que contiene un radical libre ( $\alpha$  es pequeña), y que la desorción es despreciable ( $m \rightarrow 0$ ), en este caso se tiene que:

$$\bar{n} = 1/2 \quad (3.27)$$

Para este caso se tiene que los radicales entran a una velocidad constante  $\rho_a / N$ . Debido a que la terminación se da instantáneamente al entrar un segundo radical dentro de la partícula, la partícula tiene un radical la mitad del tiempo y la otra mitad no tiene ninguno.

ESTE CON  
FALLA DE ORIGEN

En el caso 3 la terminación no es instantánea, por eso la partícula puede tener varios radicales al mismo tiempo. Debido a que la partícula aumenta en tamaño y disminuye en  $\phi_m$ , la suposición de la terminación instantánea se vuelve menos razonable. En el extremo, la cinética dentro de las partículas puede ser considerada como un equivalente a las que hay en polimerizaciones en masa. Es este caso:

$$n = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/2} \quad (3.28)$$

Se puede encontrar el número promedio de radicales por un balance macroscópico.

$$\frac{\rho_r}{N} = \frac{k_t \bar{n}^2}{v} \quad (3.29)$$

Debido a que el balance puede ser algo complejo se tiene una ayuda para cuando se quiera evaluar la cantidad de  $\bar{n}$  en función de  $\alpha$  y  $m$ . En la figura 3.4. se muestra la solución gráfica a este problema. Hay que considerar que esta gráfica correlaciona los valores de los parámetros  $\alpha$  y  $m$  cuando la terminación en la fase acuosa es despreciable. Se tiene un problema en el uso de tal gráfica, en esta se supone que los parámetros  $\alpha$  y  $m$  son totalmente independientes. Debido a que estos valores tienen cierta dependencia entre sí, bajo determinadas condiciones, hace que la solución al problema del valor promedio de radicales dentro de la partícula se haga sumamente compleja.

En la etapa 2, los tres casos de la teoría de Smith-Ewart tienen aplicación bajo determinadas características del sistema y de los componentes de la polimerización. El caso 1 es aplicable a monómeros que tienen una solubilidad en agua alta, el caso 2 es para polímeros que tienen una solubilidad en agua baja y el caso 3 es aplicable a partículas más grandes.

En la tabla 3.2. podemos ver las solubilidades de los principales monómeros en agua.

Para obtener las ecuaciones de velocidad de reacción en los diferentes casos se tiene que hacer un tratamiento, el cual depende del caso que se esté tratando. A continuación se ven las ecuaciones para los dos primeros casos de la teoría de Smith-Ewart. En los dos casos se tiene que el látex es monodisperso y que hay una terminación instantánea en la entrada de un segundo radical a la partícula, así que por definición  $N_2 = N_3 = 0$ . Se considera también que la terminación en la fase acuosa es despreciable y que  $\rho^1$  es igual a

TRIS CON  
FALLA DE ORIGEN

la velocidad de entrada de radicales total por litro de látex, cuando se aplica la hipótesis de estado estacionario queda:

$$R_i = 2\rho^1(N_i/N_p) \quad (3.30)$$

donde  $R_i$  es la velocidad de producción de radicales en la fase acuosa,  $N_i$  es la cantidad de partículas de polímeros que contienen un radical.

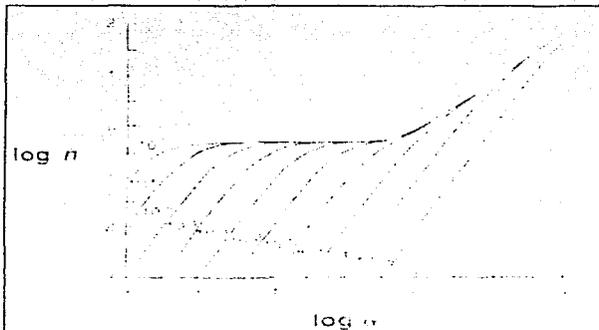


Figura 3.4. Solución gráfica al caso 3 de la teoría de Smith - Ewart. <sup>[10]</sup>

Tabla 3.2. Solubilidades en agua de los principales monómeros. <sup>[10]</sup>

Monómero	Solubilidad en agua, g/L
Estireno	0.07
Butadieno	0.8
Cloropreno	1.5
Cloruro de vinilo	7
Cloruro de vinilideno	7
Etileno	15
Acrilato de etilo	15
Metacrilato de metilo	16
Acetato de vinilo	25

Así cuando una desorción de radicales muy rápida se presenta:

$$\rho^1 = k_{des}N_i \quad (3.31)$$

por lo tanto:



$$N_i = (R_i N_p / 2k_{des})^{1/2} \quad (3.32)$$

quedando

$$R_p = (k_p [M_p] N_i) (R_i N_p / 2k_{des})^{1/2} \quad (3.33)$$

para calcular  $k_{des}$  se tiene una ecuación que puede ser útil.

$$k_{des} = (1/2 D_w / m \varphi_p^2 \delta) [k_{trc} / k_p] \quad (3.34)$$

donde  $\varphi_p$  es el diámetro de la partícula de polímero,  $k_{trc}$  es la constante de velocidad de transferencia de cadena al monómero,  $D_w$  es el coeficiente de difusión de transferencia de radicales monómeros en la fase acuosa,  $k_p$  es la constante de velocidad de propagación en las partículas de polímero y  $\delta$  es un parámetro que se calcula con la siguiente ecuación:

$$\delta = (1 + D_w / m D_p) \quad (3.35)$$

de donde  $D_p$  es el coeficiente de transferencia de radicales monómero en las partículas de polímero.

Como estas ecuaciones son para un caso ya determinado, fue formulada una ecuación que es más general por Ugelstad y colegas<sup>171</sup>:

$$R_p = \left( \frac{k_p [M_p]}{N_A} \right) R_i^{1/2} \left( \frac{V_p N_A^2}{2k_p} + \frac{N_p}{2k_{des}} \right)^{1/2} \quad (3.36)$$

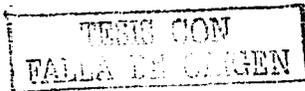
donde  $k_p$  es la constante de velocidad de terminación dentro de la partícula de polímero,  $[M_p]$  es la concentración de monómero dentro de la partícula y  $N_A$  es al número de Avogadro. Para conocer la concentración de monómero a conversiones mayores a la que marca el final de la etapa I dentro de la partícula se tiene la siguiente ecuación:

$$[M_p] = (1 - X) \rho_m / (1 - X + X \rho_m / \rho_p) M_R \quad (3.37)$$

donde  $\rho_m$  y  $\rho_p$  son las densidades del monómero y polímero respectivamente,  $M_R$  es el peso molecular del monómero y  $X$  es la conversión del monómero que se define a su vez por:

$$X = \frac{N_{m0} - N_m}{N_{m0}} \quad (3.38)$$

donde  $N_{m0}$  es la cantidad de moles de monómero al inicio, y  $N_m$  es la cantidad de moles de monómero en un tiempo dado. De manera general podemos describir a la conversión con la siguiente ecuación:



$$\frac{dX}{dt} = \frac{VR_p}{N_{pm}} \quad (3.39)$$

donde  $V$  es el volumen del reactor.

Para el caso 2 se considera que la terminación en la fase acuosa y la desorción de radicales son despreciables, la terminación es instantánea cuando entra un segundo radical a la partícula de polímero. Por definición se tiene que dentro de las partículas solo existe un radical a la vez, y que la entrada total de radicales por litro de látex es igual a  $R_i$ . Hay que considerar también que la velocidad de terminación de radicales es igual al doble de la velocidad a la cual los radicales entran a las partículas de polímero que contienen un radical (quiere decir que dos radicales son consumidos por cada entrada de radical). Para esto se obtiene al aplicar la hipótesis de estado estacionario:

$$R_i = 2R_t N_1 / N_p \quad (3.40)$$

lo que es igual a:

$$N_1 = N_0 = 1/2 N_p \quad (3.41)$$

por lo tanto

$$\bar{n} = 1/2 \quad (3.42)$$

quedando la ecuación de velocidad del caso 2:

$$R_p = k_p [M_p] N_p / 2N_1 \quad (3.43)$$

hay que mencionar que  $[M_p]$  es la concentración del monómero en la partícula y esta se obtiene con la ecuación (3.37) o relacionando con  $\phi_m$ .

Debido a la complejidad del caso 3 y de las circunstancias que son tan especiales para cada tipo de polimerización se tiene que saber cual es la relación de  $\bar{n}$ . Por esta razón no se hace un estudio generalizado para este caso.

En la etapa 3 de la polimerización ocurre que se terminan las gotas de monómero que quedan remanentes. Esta etapa inicia cuando desaparece la fase del monómero separada en la emulsión. La duración de tal etapa puede variar de acuerdo al monómero, especialmente si este monómero hincha a su polímero, tal es el caso del metacrilato de metilo, el acrilato de etilo y el acetato de vinilo. A pesar de esto, y aun cuando el entendimiento de la etapa 3 es directa en forma cualitativa, la mayor parte del tiempo es ignorada.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La complicación de esta etapa viene de la poca comprensión de polimerización de alta conversión y la cinética de esta polimerización en radicales libres en general. Esta reacción continúa con el aumento en la partícula de la fracción del polímero y de la disminución de la fracción del monómero. Con esto, para monómeros que tienen una alta  $\phi_m$  el incremento en la fracción del polímero puede ser grande, y pueden existir grandes conversiones semejantes a las que existen en reactores en masa, esto sucede en su mayor parte en la etapa 3. En un principio se debe de tomar en cuenta que las condiciones en tal etapa son diferentes a las condiciones de una polimerización en masa, esta acotación se hace debido a que la tendencia general es suponer que el tratamiento de esta etapa puede ser similar al de un reactor batch con un proceso en masa. La razón por la cual no se puede hacer esta semejanza es por la desorción de los radicales y la presencia de monómero en la fase acuosa.

Aunque se tiene cierta complejidad se pueden conocer las variaciones en las velocidades de propagación y terminación en esta etapa. Para calcular  $\phi_m$  cuando  $X$  es mayor a la conversión final de la etapa 2 se puede usar la siguiente ecuación:

$$\phi_m = \frac{(1-X)/\rho_m}{[X/\rho_p + (1-X)/\rho_m]} \quad (3.44)$$

Las ecuaciones y gráficas aquí mencionadas no son los únicos trabajos hechos para describir la reacción de polimerización en emulsión llevada a cabo en un reactor intermitente, pero de acuerdo a las evidencias experimentales reportadas en estos procesos son los que representan de manera más cercana lo que sucede en la realidad.

### 3.1.2. REACTORES DE FLUJO CONTINUO CON AGITACIÓN (CSTR).

Los reactores de flujo continuos con agitación (CSTR por sus siglas en inglés) son los reactores que tienen una agitación dentro de la vasija que hace que los reactivos y productos estén en íntimo contacto. Se trata de reactores que son agitados mecánicamente con una propela que puede tener diferentes características, cuya función es la de hacer un mezclado perfecto dentro de la vasija del reactor. En términos generales se trata de un reactor en el cual se pueden tener todos los aditamentos para que exista una mezcla perfecta, para simplificar con esto el control de la temperatura y la conversión dentro del reactor. La mayoría de las veces se tiene que usar una batería de estos reactores para lograr

los resultados que se tienen en un reactor del tipo batch. Los reactores de este tipo presentan varios comportamientos dependiendo del proceso y de la parte del proceso en la que se encuentren. Otro problema que presentan, al menos en la polimerización, es que no hay tiempo o espacio para la nucleación, lo que hace que a veces se necesite un reactor como preparador del proceso donde se realice esta etapa del mecanismo de reacción.

### 3.1.2.1. COMPORTAMIENTO GENERAL DE UN REACTOR CSTR.

Los reactores de este tipo se comportan como reactores diferenciales, ya que como se había escrito arriba la composición y la temperatura es igual en todos los puntos del reactor cuando este se comporta en una forma ideal. Debido a esto el balance de materia en estos reactores queda como sigue:

$$\begin{aligned} \text{Entrada} - \text{Salida} &= \text{Acumulación} + \text{Desaparición} \\ F_{i0} - F_{iF} &= F_{i0}(1 - x_i) = 0 + (-r_i)V \end{aligned} \quad (3.45)$$

Como el reactor está perfectamente mezclado, la conversión y la temperatura se mantienen constantes en todo punto del mismo. Esta conversión es un punto en una curva similar a la que se describe en la figura 3.2. lo que significa que la operación del reactor se simplifica. Debido a las condiciones del reactor este tipo se usa para procesos donde el control de la temperatura es parte primordial del mismo. Aunque de forma ideal se puede tener un mezclado perfecto, en la realidad esto es muy difícil lograr ya que la alimentación continua de este tipo de reactores tiene que incorporarse a la mezcla de forma instantánea para que se logre tal condición.

Las ecuaciones que describen en forma general el comportamiento de un CSTR son las que siguen:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{i0}V}{F_{i0}} = \frac{C_{i0}x_F}{-r_{iF}} \quad (3.46)$$

$$\frac{V}{F_{i0}} = \frac{x_F}{-r_{iF}} \quad (3.47)$$

De forma gráfica se puede ver en la figura 3.5.

Se entiende que las ecuaciones arriba escritas son solo para estado estable del reactor. De acuerdo al orden de reacción de la misma, la relación de  $-r_i$  se cambia en la

ecuación de operación del reactor y en la curva que describe el mismo comportamiento de este reactor.

Al igual que todos los reactores, en estos se pueden presentar reacciones que no son isotérmicas. Cuando sucede este tipo de reacciones se tiene que realizar a parte del balance de materia un balance de energía. El balance de energía se puede hacer usando la siguiente ecuación:

$$m_i c_p \frac{dT}{dt} = \sum_j F_{j,0} (H_{j,0} - H_{j,e}) + V \sum_i (-\Delta H_i) r_i + Q(T) \quad (3.48)$$

donde  $Q(T)$  representa la cantidad de calor que se le remueve o se le añade al reactor. Este calor se puede calcular como  $A_q U (T_R - T)$ ; donde  $A_q$  es el área de transferencia de calor en el reactor,  $U$  es el coeficiente global de transferencia de calor y  $T_R$  y  $T$  son las temperaturas de la reacción y la del medio respectivamente. Si se toma en cuenta los calores específicos medios, el balance se reescribiría como:

$$V c_p \rho_f \frac{dT}{dt} = F_0 \rho_f c_p (T_0 - T) + V \sum_i (-\Delta H_i) r_i + Q(T) \quad (3.49)$$

donde  $V$  es el volumen del reactor,  $c_p$  es el calor específico medio de la reacción,  $\rho_f$  es la densidad de los reactivos al tiempo de la alimentación.

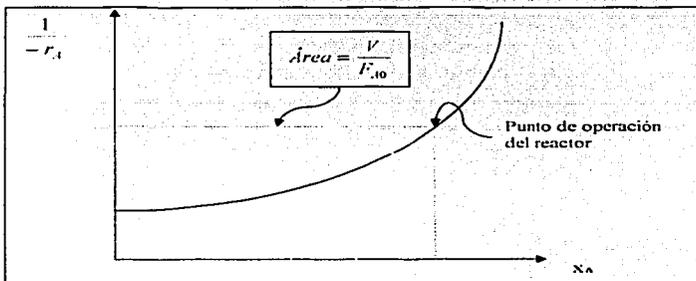


Figura 3.5. Punto de operación del un reactor continuo de mezcla perfecta.

TESIS CON  
EVALUACIÓN DE RIESGOS

Se debe de mencionar que en la mayoría de las ocasiones los reactores de este tipo son utilizados en baterías para lograr una mejor conversión en el proceso. Si tenemos una reacción de primer orden la ecuación que predice la conversión en una serie de  $n$  reactores es:

$$x_1 = 1 - \frac{1}{[1 + (kC_{10}V/F_{10})]^n} \quad (3.50)$$

donde  $n$  es el número de reactores de tanque agitado que están conectados en serie.

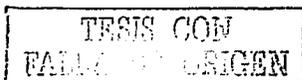
### 3.1.2.2. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN EN UN REACTOR CONTINUO DEL TIPO CSTR.

Los pasos del mecanismo de reacción de la polimerización en emulsión son en términos generales los mismos. Solo que las ecuaciones de velocidad de reacción cambian en forma sustancial. Estas ecuaciones se ven también afectadas de acuerdo a la cantidad de reactores utilizados en serie, que es una de las aplicaciones más comunes de este tipo de reactores. Cabe mencionar que el caso que más se presenta en este tipo de reacción llevadas a cabo en reactores CSTR es el caso 2 de la teoría de Smith – Ewart, tal y como sucede en los reactores intermitentes.

Empezando con la formación de la partícula la ecuación (3.51) muestra el modelo estudiado por Smith y Ewart en 1948:

$$dN/dt = r_i N_i [A_f / (a_s S^* N_i)] \quad (3.51)$$

donde  $N$  es la concentración de las partículas en número por litro de fase acuosa,  $t$  es el tiempo,  $r_i$  es la velocidad de iniciación de oligómeros de polímero en la fase acuosa (asumiendo que no hay terminación en la fase acuosa),  $N_i$  es el número de Avogadro,  $A_f$  es el área que puede ser cubierta por el emulsificante que no es adsorbido en la superficie de las partículas de polímero,  $a_s$  es el área ocupada por una molécula de emulsificante adsorbido y  $S^*$  es la concentración total del emulsificante. Nótese que el término  $a_s S^* N_i$  representa la superficie total que probablemente pueda cubrir el emulsificante. La ecuación (3.51) se basa en la siguiente suposición: la formación de la partícula está en relación directa con la fracción del emulsificante no absorbido en las partículas de polímero. Si en el principio de la reacción no hay partículas de polímero, la velocidad de formación queda



como  $dN/dt = r_i N_A$ . Entonces la formación de las partículas se detiene cuando  $A_f = 0$ , en este punto la superficie total de la partícula es  $(a_N S' N_A)$ .

Para un reactor CSTR sencillo el número de partículas no cambia con el tiempo, debido a las características mismas del reactor, y una ecuación para el número de partículas que sea análoga a la ecuación (3.51) puede ser:

$$N = r_i \theta N_A [A_f / (a_N S' N_A)] \quad (3.52)$$

donde  $\theta$  es el tiempo de residencia medio de el reactor, es decir, el volumen dividido entre la velocidad de flujo del efluente volumétrico. En esta ecuación se tiene que encontrar una relación para determinar  $A_f$ , esto se hace usando ecuaciones de distribución del tamaño de la partícula. Aunque se puede evitar usando otra ecuación basada en la siguiente integral:

$$[S']_0 - [S'] - (4\pi N / a_N) \int_0^{\infty} R^2 F(R') dR' = 0 \quad (3.53)$$

donde  $R'$  y  $F(R')$  son el radio de la partícula de polímero y la distribución de frecuencia de los radios de las partículas de polímero. Resolviendo la ecuación anterior se tiene:

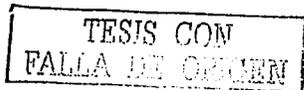
$$N = \theta R_i N_A \left( \frac{a_N [S']}{A_p + a_N [S']} \right) = \theta R_i N_A \frac{[S']}{[S']_0} \quad (3.54)$$

la ecuación (3.54) se obtiene igualando la velocidad de las partículas salientes de reactor con la velocidad de la nucleación de las partículas dentro del mismo reactor utilizando la teoría de las colisiones. En el caso 2 es más utilizada la ecuación que sigue:

$$N = \frac{\theta R_i N_A}{1 + N_u R_i (4\pi / a_N [S']_0)^{2/3} (3K/2)^{2/3} \Gamma(5/3)} \quad (3.55)$$

donde  $K$  está definida por  $K = k_p [M_p] M_R / 4\pi N_A \rho_p$ , siendo  $[M_p]$  la concentración del monómero dentro de la partícula del polímero,  $M_R$  el peso molecular del monómero,  $R_i$  es la velocidad de iniciación de polímeros oligoméricos en la fase acuosa (suponiendo que no hay terminación en la fase acuosa) y  $\rho_p$  es la densidad del polímero;  $\Gamma$  es una función matemática que se basa en series y se le conoce como "función gamma". Para resolver esta ecuación se tiene una forma gráfica que se muestra en la figura 3.6.

Otra opción para conocer el número de partículas es una ecuación del mismo tipo que la ecuación (3.55) partiendo de la velocidad de expansión de la partícula ( $\mu$ ) y esto hace que se simplifique un poco esta ecuación. Se tiene primero la siguiente integral:



$$\frac{A_p}{N} = (36\pi\mu^2)^{1/3} \frac{1}{\theta} \int_0^{\infty} t^{2/3} e^{-t/\theta} dt = \Gamma(5/3)(36\pi\mu^2)^{1/3} \theta^{2/3} \quad (3.56)$$

suponiendo que  $A_p \leq a_N S'$  y que todas las partículas crecen a la misma velocidad promedio.

En tiempos de residencia muy largos con micelas presentes en la emulsión se tiene que el número de partículas está dado por:

$$N = \frac{a_N S'}{\Gamma(5/3)(36\pi\mu^2)^{1/3} \theta^{2/3}} \quad (3.57)$$

La ecuación (3.57) tiene la misma estructura que la ecuación (3.55). La ecuación (3.57) incluye en las variables el término de velocidad de expansión de la partícula. Esta velocidad se puede calcular con la ecuación (3.13). Aun teniendo en cuenta este cálculo adicional, el uso de esta ecuación hace más simple el estimado del número de partículas en un reactor del tipo CSTR.

La ecuación de velocidad de reacción de un reactor del tipo CSTR es igual a la de un reactor batch (3.43). Esta ecuación se relaciona con la ecuación de velocidad  $R_{pp}$  que es la velocidad de polimerización por partícula. Esta se designa con la ecuación que sigue:

$$R_{pp} = k_p [M] (\bar{n}/N_A) \quad (3.58)$$

Para que exista un crecimiento de las partículas debe de existir un exceso de monómero en forma de gotas, debido a esto la concentración en las partículas se mantiene relativamente constante. El crecimiento de las partículas ocurre cuando el monómero se convierte en polímero y se difunde monómero adicional para hinchar las mismas partículas. Esta difusión se da desde las gotas de monómero a las partículas de polímero.



Figura 3.6. Solución gráfica a la ecuación (3.55). [17]

### 3.1.2.3. ESTADOS POSIBLES DE UN CSTR.

Dentro de los problemas que se tienen al usar en un proceso un reactor del tipo CSTR es que estos reactores tienen varios estados posibles dependiendo de las condiciones de alimentación de los reactivos. Estos problemas se ven estudiados en un estado llamado estado transiente. En este estado las condiciones de entrada varían de tal manera que el reactor cambia completamente de condiciones, lo que lleva a un cambio en los productos de tal reacción. En la figura 3.7 podemos ver una gráfica que describe como se pueden dar los cambios de condiciones en un reactor CSTR.

En la gráfica 3.7. se puede notar que hay puntos donde con una pequeña variación de temperatura de alimentación se puede tener más de una temperatura del reactor.

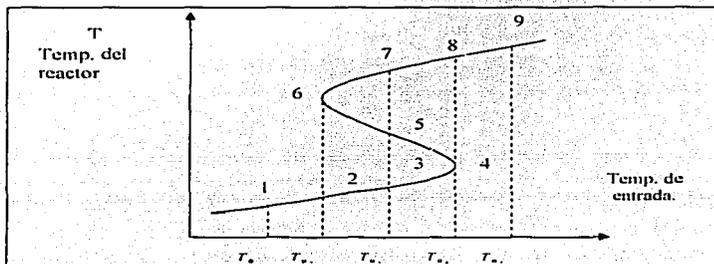


Figura 3.7. Histéresis de la temperatura estable de un reactor contra variaciones en la temperatura de alimentación.

Cuando existe la posibilidad de encontrar más de un estado posible a las mismas condiciones en un reactor CSTR se dice que está en estado transiente. Existen diversos modelos para poder predecir el comportamiento de un reactor CSRT en estado transiente, pero debido a la complejidad de la mayoría no se hará ningún tratamiento. Lo que se pretende es mencionar la existencia de tales estados en la operación de un reactor continuo de tanque agitado

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.1.2.4. DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RESIDENCIA EN UN CSTR.

En los reactores del tipo Batch los tiempos de residencia de las partículas y de los productos en general se pueden tomar como iguales, debido a que el tiempo que se lleva en la reacción es igual para todos los componentes, dado que en la vasija del reactor se tiene un tiempo igual para todos estos componentes.

El problema de esta variable se puede dar en los reactores del tipo CSTR, ya que estos reactores pueden presentar desviaciones del estado estable y aunque se consideren que operan en este estado no se puede asegurar que las partículas estén todas un tiempo igual dentro de la vasija del reactor. Para calcular el tiempo de residencia promedio de un reactor se tiene:

$$\theta = \frac{V}{F_{10}} \quad (3.59)$$

donde  $V$  es el volumen del reactor,  $F_{10}$  es el flujo de los reactivos y  $\theta$  es el tiempo de residencia promedio.

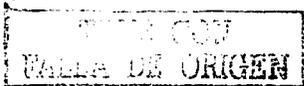
En forma general se tiene que la relación de tiempos de residencia de un reactor del tipo CSTR está determinada por:

$$F(t)dt = \frac{1}{\theta} e^{-t/\theta} dt \quad (3.60)$$

esta relación exponencial se aplica a reactores homogéneos de tanque agitado, esto no solo implica que los materiales estén en condiciones similares o iguales dentro de la vasija del reactor, sino que cualquier estado que pueda ser heterogéneo es despreciable dentro del mismo reactor. Lo que quiere decir que en cualquier punto del reactor existe una uniformidad en la composición. Aunque esto no siempre es posible, lo cual es debido a la dinámica del reactor o bien a que el reactor no es en realidad un reactor del tipo homogéneo sino del segregado. En relación con esto la función de tiempos de residencia en un reactor del tipo CSTR está ligada con la frecuencia de distribución de los radios de las partículas de tal manera que:

$$F(R) dR = F(t) dt \quad (3.61)$$

Esta relación es válida cuando no hay partículas de polímero fluyendo dentro del reactor con todas las partículas nucleadas dentro del reactor, se supone también que los cambios de densidad son despreciables y que las partículas siguen las corrientes dentro del



reactor. Esta suposición es viable por el tamaño pequeño de las partículas y de las pequeñas diferencias de densidad que existen entre el agua y las partículas. Cuando se tiene que utilizar más de un reactor del tipo CSTR, lo que se llaman cascadas de reactores, existe una ecuación que nos describe la relación de tiempos de residencia:

$$F(t) = \left(\frac{1}{\theta}\right) \left(\frac{1}{(n-1)!}\right) \left(\frac{t}{\theta}\right)^{n-1} e^{-(t/\theta)} \quad (3.62)$$

esta relación es para  $n$  reactores CSTR en cascada. En esta relación se puede decir que a mayor número de reactores en cascada la distribución se hace más estrecha. Debido a la relación de la distribución de tiempos de residencia con el crecimiento de las partículas se tratará estas relaciones más profundamente en los siguientes puntos del capítulo.

### 3.1.2.5. BALANCE DE MATERIA EN UN CSTR.

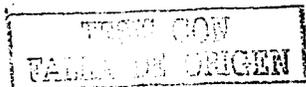
Uno de los aspectos más complejos de toda reacción química es la de predecir los resultados de esta. Si a esto le agregamos que la complejidad de la misma reacción, hace todavía más complicado el asunto. Resulta que el predecir los resultados de una reacción de polimerización en emulsión es más complicado que los de otro tipo de reacción química.

Las ecuaciones que se tratarán en esta parte de capítulo son en su mayoría para un reactor HCSTR (reactor continuo de tanque agitado homogéneo). Existe otro tipo de reactor CSTR, el SCSTR (reactor de tanque agitado continuo segregado), en este tipo de reactor es difícil de predecir o de obtener ecuaciones que puedan predecir su comportamiento, por esta razón es que no se presentan ecuaciones para este tipo de reactor ya que depende de cada caso en particular.

Para empezar este estudio se debe de tener que definir una nueva función denominada función de generación de crecimiento de cadena. Esta función se escribe como sigue (despreciando transferencia al monómero u otros agentes):

$$H_0(s) - H(s) = 2fk_{td}s - k_p M(1-s)H(s) - k_t H(s)H(1) \quad (3.63)$$

siendo  $H(s)$  la llamada función de crecimiento,  $s$  es una variable ficticia para la función de generación ( $G(s)$ ), se define dentro de la unidad circular en el plano complejo. De forma similar se puede hacer un balance para el monómero:



$$-\frac{M_0 - M}{\theta} = -2fk_d I - k_p M H(1) \quad (3.68)$$

teniendo en cuenta la condición de entrada  $H_0(s) = 0$ , de tal manera que la iniciación ocurre solo dentro del reactor, resolviendo en relación a la concentración del iniciador, tenemos que la ecuación (3.68) queda de la siguiente manera:

$$H(1) = \frac{\sqrt{1 + 8fk_d I / k_i \theta^2} - 1}{2k_i \theta} \quad (3.69)$$

esta ecuación se desarrolla sin tener en cuenta el agotamiento del iniciador.

La solución para la ecuación (3.68) es de la manera siguiente:

$$\frac{M}{M_0} = 1 - x = \frac{1 - 2fk_d I \theta / M_0}{1 + k_p H(1) \theta} \quad (3.70)$$

Para simplificar la ecuación (3.69), se puede tener la siguiente expresión:

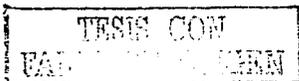
$$H(1) = H(1)_{\theta \rightarrow \infty} \left\{ \left( 1 + \frac{1}{8fk_d I / k_i \theta^2} \right)^{1/2} - \left( \frac{1}{8fk_d I / k_i \theta^2} \right)^{1/2} \right\} \quad (3.71)$$

donde el término  $H(1)_{\theta \rightarrow \infty}$ , se define como la función evaluada en un reactor batch,  $(\theta = \tau)$ , cuya ecuación es:

$$H(1)_{\theta \rightarrow \infty} = \left( \frac{2fk_d I}{k_i} \right)^{1/2} \quad (3.72)$$

Sabiendo que el resultado de la diferencia en la ecuación (3.72) no puede ser significativo si  $k_i H(1) \theta \gg 1$ . Esta desigualdad asegura que el tiempo de salida no sea mucho mayor que el tiempo de vida media de un radical, si esto no ocurriera de esta forma, no habría una cantidad significativa de polímero convertido, ya que, las conversiones altas requieren la condición  $k_p H(1) \theta > 1$  y en los experimentos se ha notado que  $k_i$  es mucho mayor que  $k_p$ . Por esto podemos asumir que la concentración de radicales se ajusta a la de un reactor batch a la misma conversión. Entonces  $H(1)$  depende implícitamente del tiempo de residencia  $\theta$  a través de la conversión, el cual afecta las constantes de velocidad,  $k_p$ , de manera particular.

De esta manera la distribución queda:



$$H(s) = \frac{\left( \frac{2fk_d I}{k_p M + k_r H(I) + 1/\theta} \right)^s}{1 - \left( \frac{k_p M}{k_p M + k_r H(I) + 1/\theta} \right)^s} = H(I) \frac{(1-q)^s}{1-qs} \quad (3.73)$$

la cual es una distribución geométrica. El parámetro  $q$  está definido por:

$$q = \frac{k_p M}{k_p M + k_r H(I) + 1/\theta} \quad (3.74)$$

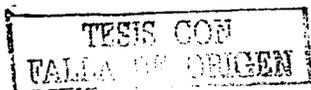
Para evaluar la conversión dentro de un reactor CSTR homogéneo se tiene la siguiente ecuación:

$$x = (1+d) \frac{Da}{1+Da} \quad (3.75)$$

donde  $Da$  es el número de Damköhler, definido en este caso por  $Da = k_p H(I) \tau_{res} \theta$  el cual es un factor adimensional que es la relación entre la velocidad de reacción y la velocidad de salida del reactor, o de manera equivalente, es la relación entre el tiempo de residencia y la escala de tiempo de la reacción;  $d$  está definido por  $d = k_r H(I) / k_p M_0$ . En la aproximación de la cadena larga podemos despreciar el factor  $d$  ya que esta relación ignora el término relacionado con el consumo en la etapa de iniciación. En términos generales, la conversión en un reactor HCSTR es menor que un reactor batch al mismo  $Da$ , pero cuando el efecto Trommsdorff es muy severo la conversión en un HCSTR es mayor del mismo modo que el grado de polimerización es más grande en este tipo de reactores. Esto se debe a que un HCSTR no ha pasado por tiempos de baja velocidad de reacción, (por un bajo  $H(I)$ ) y bajos grados de polimerización (por una mayor  $k_t$ ).

A pesar de todo existen dificultades en los reactores HCSTR, la más significativa de todas es la multiplicidad de estados estables; la cual consiste en que un reactor homogéneo de tanque agitado puede exhibir varios estados estables a diferentes temperaturas de operación, debido a que el término de calor removido es lineal a diferentes temperaturas mientras que el término de generación de calor tiene una forma sigmoidal. Para aclarar un poco esto se hace un balance bajo la hipótesis de la cadena larga:

$$-M_0 - M = -k_p M H(I) = k_p M_0 (1-x) H(I) \quad (3.76)$$



$$\frac{1}{\theta} x = k_p H(1-x) = \frac{R_p}{M_0} \quad (3.77)$$

La ecuación escrita arriba solo tiene solución si  $k_p$  y  $H(1)$  son independientes de  $x$ , pero se conoce que esto ocurre muy raramente, en especial debido al efecto de Trommsdorff. La física detrás de esta multiplicidad es debida únicamente al polímero: se da una caída rápida de la constante de velocidad de difusión causada por el enredamiento de la cadena lo que hace que la velocidad de reacción aumente.

En el caso de un reactor de tanque agitado del tipo segregado no es fácil obtener una relación que nos sea útil en todos los casos, más bien se tiene que evaluar el caso concreto que hace que el reactor se comporte de esta forma. No hay ecuaciones que de manera analítica nos hagan predecir el comportamiento de tal reactor, por lo que el tratamiento se omite.

Omitiendo el tratamiento matemático se tiene que la concentración de monómero en el primer reactor de la cascada es:

$$M_1 = \frac{1}{1 + kI_0(\theta/n)} M_0 \quad (3.78)$$

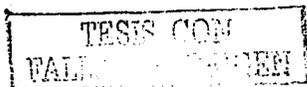
donde  $\theta/n$  es el tiempo de residencia promedio de cada reactor. Teniendo que para el  $m$ -ésimo reactor la concentración será:

$$M_m = \frac{1}{1 + kI_0(\theta/n)} M_{m-1} \quad (3.79)$$

siendo reformulada para las condiciones de entrada:

$$M_n = M_0 \left\{ \frac{1}{1 + kI_0(\theta/n)} \right\}^n \quad (3.80)$$

Estas relaciones están hechas en base a la corriente de salida del último reactor de la cascada. Se pueden hacer otras ecuaciones basadas en las condiciones de las corrientes intermedias y el resultado no varía. Cuando el número de reactores en cascada en muy grande ( $n \rightarrow \infty$ ), la distribución tiende a ser muy parecida a una distribución de Poisson, y la conversión es mas cercana a la que se puede obtener en un reactor Batch en el mismo tiempo. Por esta razón es que se usan las cascadas de HCSTR, ya que el uso de este arreglo de reactor produce que la dispersión estadística sea más restringida mientras se da una operación continua. En las polimerizaciones de radicales libres cada CSTR produce una



población de cadenas teniendo una distribución igual que la obtenida de forma instantánea en un reactor Batch a la misma conversión que el reactor CSTR opera. Para completar el balance de materia se presentan en la tabla 3.4. las ecuaciones de cálculo de conversión y volumen del reactor en reactores Batch, HCSTR y cascada de HCSTR. En la tabla 3.5. encontramos como calcular el número de Damköhler, la conversión y los grados de polimerización en base  $Du$  o la conversión, esto en diferentes tipos de reactores (intermitentes, SCSTR y HCSTR)

Tabla 3.3. Ecuaciones de conversión y volumen de reacción. <sup>[27]</sup>

Tipo de reactor	Conversión	Volumen de reacción
Batch	$x = 1 - \exp\{-Du\}$	$V_R = \frac{m_p(t-t_{muerto})}{M_R[M]_0 x}$
HCSTR	$x = 1 - \frac{1}{1+Du}$	$V_R = \frac{m_p}{k_p H(1)_{n_{max}} M_R [M]_0 (1-x)}$
Cascada de HCSTR	$x = 1 - \left(\frac{1}{1+Du}\right)^n$	$V_R = \frac{m_p n [(1-x)^{-1/n} - 1]}{k_p H(1)_{n_{max}} M_R [M]_0 x}$

Tabla 3.4. Ecuaciones para el cálculo de grados de polimerización en diferentes tipos de reactores. <sup>[10]</sup>

	Reactor batch	HCSTR	SCSTR
$\mu_n(x)$	$\frac{x}{(1-x)2} \ln\left[\frac{1+x}{1-x}\right]$	$\frac{1+d-x}{d(1-x)2}$	$\frac{1+d-x}{d(1-x)2}$
$\mu_n(Du)$	$\frac{(1+d)(1-e^{-Du})}{(1-x)2} Du$	$\frac{1+d}{d(1-x)2} 1+Du$	$\frac{1+d}{d(1-x)2} 1+Du$
$\mu_w(x)$	$1+x + \frac{1+x^2}{d} (2-x)$	$1+x + \frac{1}{d} (2+x)(1-x)$	$1+x + \frac{2+x}{d} \frac{1+d(1-x)}{1+d+x}$
$\mu_w(Du)$	$1+x + \frac{1+x^2}{d} (1-d+(1+d)e^{-Du})$	$1+x + \frac{2+x}{d} \frac{1-dDu}{1+Du}$	$1+x + \frac{2+x}{d} \frac{(1-d)Du}{1+2Du}$

Donde  $m_p$  es la cantidad de polimero producida en  $\text{kg s}^{-1}$ , y  $\epsilon$  es la fracción de radicales que termina por combinación.

### 3.2. PROBLEMAS DE CONTROL.

Dentro de los procesos de polimerización, en general, la configuración de los reactores en donde se lleva a cabo la reacción no solo se determina por el producto que se tiene pensado obtener, sino también la calidad tal producto —se dice que los polimeros son



"productos del proceso". Es bastante común encontrarse con que un polímero que se produce por polimerización en emulsión cambia sus características principales por el simple hecho de que se obtiene mediante procesos diferentes, es decir, por tipos de reactores diferentes o por tipos de polimerización diferentes; y también es posible encontrar que el mismo polímero tiene características diferentes debido a un cambio en las condiciones del mismo reactor o arreglo de reactores. Por estos posibles cambios en las características del producto se hace necesario tener un control efectivo dentro del reactor. Es pues, bastante importante para el ingeniero que opera el reactor tener las herramientas necesarias para que los productos tengan las especificaciones que son requeridas para la comercialización del mismo. Esta es la razón principal por la que se hace necesario controlar los procesos de polimerización. Ya que lograr un control en las condiciones del reactor es vital, se presentan algunas estrategias de control para reactores intermitentes y continuos.

### 3.2.1. CONTROL EN UN REACTOR BATCH.

A pesar de que en los reactores de este tipo existe una flexibilidad para la operación que se traduce en una cantidad mínima de controles, se debe de tomar en cuenta que existen ciertos problemas en la operación de los mismos. Por lo general, estos reactores son escogidos por que se pueden utilizar para más de un proceso, lo que hace que se tengan problemas para la instrumentación y generación de estrategias de control efectivas en todos los procesos llevados a cabo en el mismo equipo. Más aún, aunque un reactor sea utilizado exclusivamente para la producción de un polímero existe la posibilidad de que se varíen las cantidades de los reactivos por las mismas necesidades de producción en la planta.

El principal problema de control que se tiene en los reactores batch es la remoción de calor. Aunque se lleve a cabo en una emulsión, que de hecho es la primera estrategia para evitar que haya efecto gel debido a la temperatura, la temperatura tiene que controlarse de manera efectiva para obtener el polímero con las especificaciones deseadas. Pero no solo se tiene este problema de control. Como se ha explicado, el número de partículas producidas en la etapa 1 de la polimerización son determinantes para la reacción, de hecho es la parte del proceso que limita al mismo. Para poder predecir el número de partículas ya hemos hecho un tratamiento en la sección 3.1.1.2. que trata de la cinética de los reactores

intermitentes, las ecuaciones (3.14), (3.15), (3.17) y (3.18) predicen el tiempo y el número de partículas que se forman a este tiempo en un reactor tipo batch, de hecho la efectividad del control de un reactor intermitente depende de el tiempo de nucleación y este tiempo depende de la velocidad de formación de los radicales y de la concentración de el emulsificante. De esta manera teniendo el control de la formación de los radicales, que depende de la concentración del iniciador, y conociendo como afecta la concentración del emulsificante a la reacción se puede controlar la misma. Ya que las ecuaciones antes mencionadas están diseñadas para un sistema en donde se cumpla el caso 2 de la teoría de Smith - Ewart es solo válida para monómeros poco solubles en agua como el estireno. Para los casos restantes se tiene que hacer el tratamiento correspondiente al que se hizo en la sección 3.1.1.2. del presente trabajo. Cuando se conoce la distribución del tamaño de las partículas se puede establecer un tiempo para la nucleación de las partículas, a partir de la siguiente ecuación se puede determinar este tiempo con las distribuciones acumuladas del tamaño de partícula.

$$F(v)_{acum} = \frac{V}{\mu_f} = \frac{v}{0.53 \mu^{2/5} (a_{s_1} [S^*] / R_f N_A)^{2/5}} \quad (3.81)$$

donde  $t_f$  es el tiempo en el cual se nuclean todas las partículas y que corresponde al fin de la etapa 1 de la polimerización en emulsión, y  $F(v)_{acum}$  son las distribuciones acumuladas de tamaño de partículas en el reactor en función del volumen de la partícula,  $v$  es el volumen de la partícula de látex.

Otra variable a controlar dentro de las reacciones que se llevan a cabo en un reactor batch es la temperatura, esto debido a que las reacciones de polimerización son exotérmicas y al igual que la producción de partículas en la emulsión afecta la velocidad de la reacción. A aparte de que se afectan las constantes de reacción involucradas en la polimerización, hemos hablado de las particularidades que provoca el efecto gel o de Trommsdorf en la misma reacción de polimerización. Por lo mismo se hace importante este control y este se logra con una remoción efectiva del calor dentro de la vasija del reactor. La forma más fácil de controlar la temperatura por la remoción de calor es la de tener una chaqueta para enfriar la vasija del reactor. Se tiene que el balance de energía de un reactor intermitente se describe como:

$$V(-\Delta H_r)R_p = UA_c(T - T_c) + Q_c \quad (3.82)$$



donde  $A_w$  es el área de transferencia de calor de la chaqueta,  $Q_R$  es la cantidad de calor que se retira por medio de la chaqueta,  $T_c$  es la temperatura del agua de enfriamiento o del refrigerante,  $R_p$  es la velocidad de polimerización en el reactor,  $U$  es el coeficiente de transferencia de calor global,  $(-\Delta H_p)$  es el cambio de entalpía de la reacción y  $V$  es el volumen de la vasija del reactor.

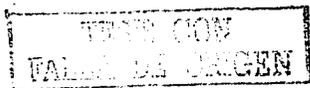
En algunas ocasiones se utilizan intercambiadores de calor por separado del reactor, la emulsión se bombea a una batería de intercambiadores de calor o a uno solo dependiendo del tamaño del mismo reactor, este arreglo tiene un efectividad buena para reactores de tamaño grande ya que se tiene una mejor transferencia de calor con estos intercambiadores que solo teniendo una chaqueta que no hace que la temperatura sea uniforme en toda la vasija del reactor. Para reactores de cierto tamaño se pueden adicionar serpentines y mamparas para aumentar el área de transferencia de calor, lo que hace que la temperatura se mantenga uniforme en toda la vasija.

Para minimizar el tiempo de la reacción se debe de tener la capacidad de remover la cantidad de calor asociada con la reacción química en todo tiempo que dura el proceso. La forma más fácil de mantener este proceso en forma isotérmica es limitando la reacción de iniciación mediante un sistema redox. El tiempo de reacción más pequeño es cuando se mantienen condiciones de polimerización adiabática. El aumento de temperatura se puede reducir controlando el tamaño de la distribución del peso molecular. La velocidad de generación de calor en una reacción de polimerización en emulsión no debe de exceder las 220 unidades arbitrarias para optimizar la misma reacción. El tiempo de un lote se reduce en forma significativa usando una velocidad mayor de iniciación en la parte temprana de la reacción y dejándola caer con el tiempo para no exceder la barrera de las 220 unidades arbitrarias. En forma similar se puede lograr la reducción del tiempo cuando se hace una alimentación del monómero en forma semi-intermitente limitando la cantidad de monómero para dar una velocidad de reacción igual a  $R_{pmax}$ , si a esto le agregamos que el monómero se alimenta a una temperatura mucho menor a la del reactor se añade un control de la temperatura. En resumen, el tiempo de reacción más corto se obtiene con una alimentación del monómero semi-intermitente y dejando que este aumente su temperatura dentro del reactor.



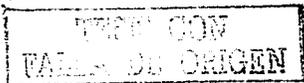
### 3.2.2. CONTROL EN UN REACTOR CSTR.

El principal problema dentro del control de un reactor continuo de tanque agitado es la facilidad con la que en estos sistemas se da la multiplicidad de estados estables y la gran cantidad de oscilaciones es estos estados. Este problema hace que la dinámica de un reactor sea diferente en este tipo de reactores que en los reactores batch y semibatch. Es por eso que se debe de tener especial cuidado en la dinámica del ó los reactores que están siendo usados. Hay dos tópicos en particular que se tienen en el comportamiento de un reactor CSTR. Primero, el efecto de las variables de control en la conversión del monómero y el tamaño promedio de la partícula es interactiva. Segundo, la mayoría de los sistemas de polimerización en emulsión presentan comportamientos cíclicos, lo cual representa un reto para el control y optimización del proceso. Cabe mencionar que los reactores intermitentes y semi intermitentes son los que predominan en la industria, los reactores continuos son los que se ven con mayor futuro debido a las ventajas económicas que representa el tener un proceso que sea continuo. Las ventajas derivan de los costos de operación bajos y de una calidad de los productos que está mejorando de acuerdo a la experiencia que se está ganando en la implementación de estos sistemas de polimerización. Esta mejora en los productos se enlaza en el mejoramiento de las políticas de control y en el desarrollo de procesos operacionales más eficientes. La clave del control en este tipo de reactores es controlar las oscilaciones, que son muy frecuentes, en la conversión y en el número de las partículas y en otras variables que se relacionan con estas. Para mejorar la conversión por lo regular se utilizan trenes de estos reactores con un volumen igual y que están conectados en serie. Se ha notado que las oscilaciones en las condiciones del látex nos llevan a concentraciones de emulsificante que son tan bajas que nos llevan a propiedades de coloide en la emulsión que no resultan estables, lo que lleva a la aglomeración de las mismas partículas desencadenando la falla del reactor. La práctica común es la de tener un sistema simple de control estándar de dos o tres términos. El problema con este tipo de control es que se tienen que mantener de constante vigilancia para lograr un desempeño de circuito cerrado. Los controles fallan también en asociar con los tiempos muertos que aparte son muy variables en los trenes de CSTR, lo que provoca el mismo problema de multiplicidad de estados estables.



Para evitar estos estados transientes se tienen varios métodos. Uno de los más comunes es usar un pre-reactor, que es un pequeño reactor donde la etapa 1 de la polimerización se lleve a cabo. Este reactor de preparación bien puede ser un reactor tubular o bien un reactor CSTR. La razón por la que es necesario este reactor de preparación es por que se atribuye el fenómeno de las oscilaciones a una generación de las partículas de forma intermitente y se asocia con una dilución lenta. Como los reactores PFR tienen condiciones cambiantes a lo largo del tiempo se puede garantizar que el tamaño de las partículas es más homogéneo, más bien, que la distribución del tamaño de las partículas ahí formadas es más estrecha debido a que de manera ideal todas las partículas tienen un tiempo de residencia parecido. De igual manera, cuando se usa un CSTR para este fin tiene los mismos problemas que hemos estado planteando anteriormente. De esta manera al usar en reactor tubular se está haciendo menor este problema debido a la misma naturaleza del este tipo de reactores, y al usar en reactor de tanque agitado solo se retrasa el mismo problema, o con mucha suerte, este problema solo se presenta en el reactor de preparación. La razón de que este arreglo tenga éxito es que la segregación de las partículas en su crecimiento y nucleación previene la aparición de oscilaciones. Desde luego existen arreglos y formas de alimentación que funcionan mejor y que previenen las fallas debidas a este problema. En la figura 3.8, podemos ver el arreglo que tiene más éxito en la polimerización en emulsión. Con este arreglo se tienen varios puntos para controlar la reacción y la calidad de los productos.

Con este arreglo se pueden tener varios puntos de control y aun mejorar la operación del mismo. Para explicar como funciona se tiene que saber que la mayoría del emulsificante, todo el iniciador y la parte del agua y del monómero son alimentados al reactor tubular. Los sobrantes del emulsificante, monómero y agua son alimentados directamente sin pasar por el reactor tubular. La velocidad del flujo del iniciador por el PFR nos sirve para controlar la conversión del monómero, el agua que es alimentada directamente al CSTR funciona como control de la nucleación de la partícula y por lo tanto de su tamaño. Con la variación del flujo de agua, que es separado, produce fluctuaciones en la concentración del emulsificante en el reactor, lo que resulta en cambios en el número de las partículas y en consecuencia permiten el control del tamaño de la partícula.



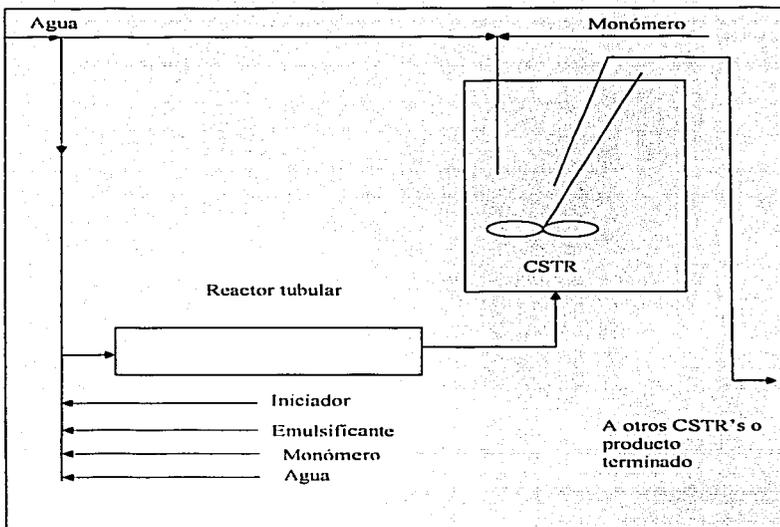
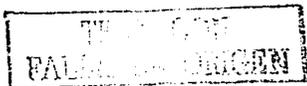


Figura 3.8. Arreglo de un reactor continuo de tanque agitado con un reactor de preparación.<sup>[27]</sup>

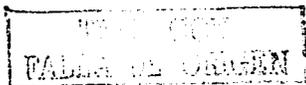
Aún teniendo un control efectivo, los reactores continuos de tanque agitado tienden a presentar varios problemas por diversos problemas de control. Este problema aumenta con el uso de trenes de reactores, lo que hace que la posibilidad de estados transientes en la operación sea mayor.

Dentro de los procesos de polimerización la calidad de los productos es importante, de hecho, la calidad de los productos es lo que hace importante estos procesos. La mayoría de los productos de polimerización deben tener ciertas características que los definen – peso molecular, dureza, etc.–, y estas características hacen que su valor comercial se eleve o bien que cumpla con las especificaciones para las cuales son elaborados. Estas



características son logradas solamente cuando se controlan de una manera escrupulosa. Para lograr este control se debe de tener sumo cuidado en la instrumentación del reactor y en las variables que se miden con tal instrumentación, por esta razón, la instrumentación es una parte importante dentro de los procesos de polimerización. Una de las más importantes consideraciones del control son las variables que son las más importantes y por ende se deben de medir de una manera precisa. Aparte de conocer las variables se deben de tener las condiciones del proceso y como se afectan las características del producto por la variación de estas condiciones. Para lograr tal control se agrupan las variables y sus efectos en el producto en tres categorías. Estas categorías se establecen de la siguiente manera: propiedades finales de producto, variables controlables que afectan la calidad del producto y las variables controlables que especifican las condiciones de operación. Las propiedades finales del producto no son mas que las especificaciones que hacen que el producto tenga una determinada utilidad o capacidad para sea utilizado en alguna función específica. Estas especificaciones bien pueden ser medibles o estar bien definidas (como el esfuerzo a la tensión) o pueden ser empíricas o bien ser definidas por una aplicación específica; y son las que le dan el valor comercial a determinados productos, pero se tiene el problema de que estas propiedades no son medibles en el proceso.

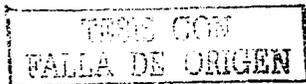
Debido a esto, se deben tener condiciones que de manera indirecta puedan relacionar estas variables con las propiedades finales del producto. Estas variables que relacionan las condiciones que anteriormente estábamos tratando son las variables controlables que afectan el producto y su calidad, de estas variables las más importantes son: el peso molecular y la distribución de este, la conversión del monómero; si es el caso de copolimerización se tiene la distribución de la composición del copolímero, la distribución de la secuencia del copolímero y el grado de ramificación. El problema con estas variables es que no se pueden medir en línea dentro del proceso de polimerización y la práctica común es solo medir las variables que son medibles, estimar las variables que se pueden estimar y basar el control en estas estimaciones. La siguiente categoría es la que realmente impone los criterios de instrumentación *in situ* dentro del proceso, esta categoría es la que realmente involucra el funcionamiento de instrumentos ya que al ser la categoría de las variables que se pueden medir - temperatura, presión, flujos, etc.- se pueden tener políticas de control donde se planea la instrumentación necesaria para estas variables. Las



políticas de control se pueden establecer, en el caso de polimerización, tomando en cuenta dos tipos de problemas o condiciones que se pueden tener en consideración de las variables medibles.

El punto de partida de los controles deben de tomar en cuenta dos categorías dentro de las condiciones del proceso: las variables que son manipulables y las que ocasionan disturbios dentro del proceso. Las primeras no hay necesidad de abundar en ellas debido a que en su nombre llevan la explicación, las segundas en cambio son las que mayor problema ocasionan al ingeniero de operación dentro de una planta. Las variables que son las que provocan disturbios o perturbaciones en el proceso son las que no tienen alguna forma de control, y estas pueden ser estocásticas (al azar) o determinísticas. Las perturbaciones estocásticas son aquellos que se presentan por la naturaleza cambiante del proceso mismo, como ejemplo, las variaciones que se tienen debido a mediciones inexactas de alguna variable determinada del proceso. Las perturbaciones determinísticas se deben a razones que pueden ser conocidas, y por lo regular ocurren en periodos prolongados, como ejemplo la variación de la calidad del producto por condiciones entre lotes que se debe a los cambios de las condiciones de producción que a su vez se deben a cambios en los flujos de determinadas corrientes o bien al cambios de especificaciones de determinado material usado como reactivo, solvente o aditivo y que hace variar la calidad del producto. El problema con estas perturbaciones son que a pesar de que las causas son bien conocidas, no se pueden resolver o eliminar dentro de un proceso. De alguna manera estas perturbaciones pueden ser medidas pero como regla general no se pueden eliminar. Sin embargo, con la ayuda de un control bien definido, las consecuencias dentro de la calidad del producto debidas a las perturbaciones -ya sean estocásticas o determinísticas- se pueden eliminar o atenuar. Esto se logra por medio de una compensación en determinadas variables que hacen que los problemas debidos a tales perturbaciones sean menores. Esta es la razón por la que el control dentro de los proceso de polimerización es importante. Cabe mencionar que este control no puede ser llevado a cabo de manera óptima sin la presencia de instrumentos de medición para las variables involucradas dentro del mismo.

En las reacciones químicas las composiciones de los materiales y de las mezclas reactivas son importantes para el desempeño de las mismas. Aunque se han desarrollado una gran cantidad de instrumentos lo cuales miden con precisión estas variables, se tiene

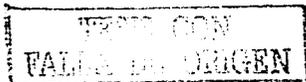


muchos problemas en la medición, tal vez debido a la dinámica del mismo proceso. Por esta razón se sigue teniendo como principal medio de medición los análisis hechos en un laboratorio mediante muestras del reactor. Esta forma representa problemas en varios sentidos. El primero es el de asegurarse que la muestra es representativa del sistema. Otro de los grandes problemas es el de tratar con toda la "paja" que se pueda encontrar en el mismo sistema que hace que el análisis se vea obstaculizado. Aunado a esto está el problema de generar técnicas en línea para la variable que debe ser medida, aparte de los problemas que se generan al tener que valorar los parámetros de control de la misma variable. Las técnicas en línea más usadas son la espectroscopia, colorimetría, índice de refracción, densidad, conductividad térmica, cromatografía y presión de vapor.

De toda la información encontrada para la medición de variables en reacciones de polimerización se concuerda, en forma unánime, que la medición en línea de las variables de composición y conversión en los reactores presenta grandes dificultades más que cualquier otra variable a medir en el mismo proceso. A pesar de todo análisis lo que representa más problemas es el muestreo y las interferencias que se pueden tener en esa muestra. Se encuentran que los problemas de medición se pueden resumir en:

1. Cualquier medición de la composición del polímero involucra una propiedad de toda la masa reaccionante que no puede ser constante ya que cambia con el grado de polimerización de la reacción.
2. En la mayoría de las mediciones de composición se requiere de mucho tiempo para tener un muestro confiable. Lo que quiere decir que en el caso de tener el personal suficiente para este muestreo, las mismas limitaciones del equipo pueden que se hagan difíciles estas mediciones.
3. En la mayoría de las técnicas de medición se requiere un pre tratamiento para la muestra que hace que sea aún más difícil la medición.

En conclusión, se debe de tener bastante cuidado en la medición de estas variables, y tener presente que hay una gran posibilidad de que las mediciones sean erróneas o no representativas del sistema y se debe desarrollar una política de control no basada en la instrumentación sino en las variables que si son medibles y relacionar en la medida de lo posible esta variable medible con la composición o la conversión.

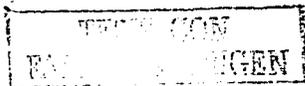


### 3.3. SELECCIÓN DEL REACTOR.

En general, los productos de la polimerización, ya sea en emulsión o en cualquier otro medio de reacción, son llamados productos del proceso. En esta sección solo haremos una comparación breve para los dos tipos de reactores que hemos tratado. Los factores más tomados en cuenta para la selección de un reactor son los siguientes:

1. Economía: los reactores de tanque agitado son más baratos en la operación de grandes cantidades de producto, pero el problema es que tienen una conversión menor que los reactores batch; estos son más baratos para la producción de productos con características más especiales. El problema con los reactores continuos es que se deben de usar en trenes de más de dos reactores y en la mayoría de las ocasiones se tienen que usar un pre reactor para el control de la polimerización, lo que aumenta el costo de operación y de instalación así como de mantenimiento. La desventaja de los reactores batch es el tiempo y la cantidad de producto obtenido en cada carga.
2. Calidad del producto: hasta el momento los más recomendados para tener un producto con unas especificaciones más comerciales son los reactores intermitentes. Así que en algunos casos el uso de reactores continuos es prácticamente imposible, aunque existen copolímeros que tienen una mejor calidad cuando son hechos en reactores continuos.
3. La práctica común: la mayoría de la información de polimerización fue obtenida en reactores batch, lo que hace que la inercia sea la de usar estos reactores. Además, que la mayoría de los ingenieros dedicados a la polimerización no han trabajado en plantas con reactores continuos, lo que hace que al momento de elegir el tipo de reactores sean escogidos los reactores intermitentes, más por costumbre y experiencia en el manejo de estos, que basados en datos técnicos en avances tecnológicos.

Aunque no son solo estos los factores que se toman en cuenta para la selección del tipo de reactor, estas son las más importantes desde el punto de vista del diseño. Cabe hacer mención que desde el punto de vista del ingeniero químico son las que más peso pueden tener, pero se no puede dejar de lado las opiniones de otra parte del diseño como la parte mecánica, eléctrica, de control, etc.



## Capítulo 4. CARACTERÍSTICAS DE LOS PRODUCTOS, REACTIVOS Y ADITIVOS.

### 4.1. DISTRIBUCIONES DE PESO MOLECULAR.

En los procesos de polimerización en emulsión se tiene que tomar en cuenta que el producto resultante no es un producto de características homogéneas. Debido a la misma naturaleza del proceso, el peso molecular del polímero no es homogéneo ya que sigue una distribución estadística y dependiendo del monómero y de las condiciones de la reacción se puede tener diferentes tipos de distribución. Esta distribución es completamente diferente o sigue un patrón distinto dependiendo del tipo de reactor, por eso para hacer el estudio de esta debemos tener en cuenta el reactor, ya sea intermitente o continuo.

Para conocer como varían las distribuciones de peso molecular en una reacción de polimerización en emulsión hay que conocer las propiedades que están involucradas dentro de tal distribución. Para tal efecto se hace una lista de las principales propiedades de la distribución de peso moleculares. Estas propiedades tienen una relación entre si que hace que no sean independientes. Se muestra a continuación la lista de tales propiedades.

Los momentos de la distribución, que son valores que están relacionados con propiedades estadísticas del polímero. En forma general se definen como:

$$\lambda_n = \sum_{j=1}^{\infty} j^n IM_j \quad (4.1)$$

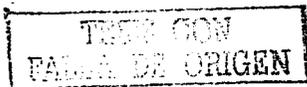
donde  $\lambda_n$  es el momento  $n$ -ésimo de la distribución,  $j$  es la longitud de la cadena del polímero -el número de unidades monoméricas-,  $IM_j$  es la concentración del polímero con longitud  $j$ .

Existen varios tipos de momentos. Dependiendo de la variable con la que se relaciona se tiene un momento diferente de distribución.

El momento cero es la concentración total del polímero y se representa con la ecuación:

$$\lambda_0 = \sum_{j=1}^{\infty} IM_j = IM \quad (4.2)$$

El primer momento está relacionado con el número total de unidades de monómero, es decir, la masa. Se calcula con la siguiente ecuación:



$$\lambda_1 = \sum_{n=1}^{\infty} jIM_j \quad (4.3)$$

El segundo momento da la preponderancia a las cadenas más largas. Se calcula con la siguiente ecuación:

$$\lambda_2 = \sum_{n=1}^{\infty} j^2 IM_j \quad (4.4)$$

Relaciones entre los momentos, estas propiedades se encuentran con la relación de los momentos. La primera relación es la longitud de cadena media numérica (NACL, por sus siglas en inglés), se define por:

$$NACL = \mu_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} = \frac{\sum jIM_j}{\sum IM_j} \quad (4.5)$$

también conocido como grado de polimerización. Esta longitud está relacionada con el peso molecular promedio numérico del polímero con:

$$\bar{M}_n = \mu_n M_R \quad (4.6)$$

donde  $M_R$  es el peso molecular del monómero y si es una copolimerización se trata del peso promedio de las unidades monoméricas involucradas.

Otra relación importante es la longitud de cadena promedio por masa (WACL por sus siglas en inglés *weight-average chain length*), esta es el cociente del momento 2 entre el momento 1. Se define por la siguiente ecuación:

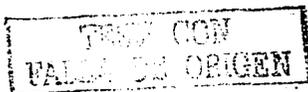
$$\mu_w = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{\sum j^2 IM_j}{\sum jIM_j} \quad (4.7)$$

De esta relación se puede deducir el peso molecular promedio por peso por la siguiente ecuación:

$$M_w = \mu_w M_R \quad (4.8)$$

De todas estas relaciones se puede obtener dos variables que son estadísticas. La primera es la varianza numérica definida por:

$$\sigma_n^2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_0} - \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right)^2 \quad (4.9)$$



La última relación enlistada en esta sección es la polidispersidad, que nos dice que tan amplia es la distribución de los pesos moleculares producidos en el reactor y está definida por:

$$D = \frac{\mu_w}{\mu_n} = \frac{\lambda_0 \lambda_2}{\lambda_1^2} \quad (4.10)$$

Una polidispersidad de 1 nos indica que todos los polímeros tienen la cadena con la misma longitud, una polidispersidad de 3 nos indica que la distribución es muy amplia.

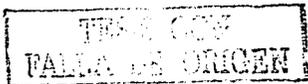
Otra cosa que hay que decir es que la mayoría de los procesos de polimerización tienen la tendencia a tener una polidispersidad de más de 1.0, y aunque tengan una polidispersidad cercana a 1.0 no implica que la distribución sea cercana al promedio de peso molecular (un polímero de 100 unidades monoméricas mezclado con 20% de polímeros con 50 unidades monoméricas da como resultado una polidispersidad de 1.05). Debido a esto se tienen que conocer las posibles distribuciones que pueden representar la producción de polímeros. En esta sección de este capítulo se va a revisar estas posibles distribuciones.

#### 4.1.1. DISTRIBUCIÓN DE FLORY O MÁS PROBABLE.

Una herramienta muy útil dentro del manejo de la estadística de pesos moleculares es la llamada Distribución de Flory, también llamada la distribución más probable. Paul Flory, ganador del premio Nobel, desarrolló esta teoría basada en la teoría de la probabilidad. Esta herramienta nos sirve para predecir cierto comportamiento de las cadenas poliméricas, esta teoría reduce la complejidad que se tiene en las ecuaciones de balance de las velocidades de reacción de la polimerización, sin importar que mecanismo de reacción sea el que utilizan las mismas; ni el proceso que se está utilizando. En términos generales, esta no es la única distribución que se cumple en los polímeros, pero es la más probable. Por esa razón la distribución de Flory es conocida como la distribución al azar o la más probable. La distribución de Flory en base fracción molar es:

$$y_j = (1-q)q^{j-1} \quad (4.11)$$

donde  $y_j$  es la fracción molar de un polímero con longitud de cadena  $j$  y  $q$  es la variable que se define en la sección 3.1.2.5. que es la probabilidad de distribución. En términos de



concentración del polímero y de fracción del peso del polímero la ecuación (4.11) queda respectivamente:

$$IM_j = y_j M = M_0 (1-q)^2 q^{j-1} \quad (4.12)$$

$$w_j = j(1-q)^2 q^{j-1} \quad (4.13)$$

donde  $IM_j$  es la concentración de un polímero con longitud  $j$ ,  $M$  es la concentración de monómero,  $M_0$  es la concentración inicial del polímero,  $w_j$  es la fracción en peso del polímero que tiene una longitud  $j$ .

Cabe mencionar que las ecuaciones que se han presentado anteriormente solo sirven para reacciones de polimerización en las que la terminación es por desproporción o por transferencia de la cadena. Si la polimerización termina por combinación no se pueden utilizar estas ecuaciones, pero existen otras que son similares a las que arriba se escriben, quedando:

$$y_j = (j-1)(1-q)^2 q^{j-2} \quad (4.14)$$

$$w_j = \frac{1}{2} j(j-1)(1-q)^2 q^{j-2} \quad (4.15)$$

con las mismas variables que las ecuaciones (4.11) y (4.13).

Aunque las distribuciones no dependen solo de la cinética de la reacción se tiene que relacionar para encontrar la forma de predecir la distribución que se tiene en una determinada reacción de polimerización. Las ecuaciones (4.16), (4.17) y (4.18) muestran la relación existente entre el parámetro  $q$  que se define en la sección 3.1.2.5.

$$\mu_n = \frac{1}{1-q} \quad (4.16)$$

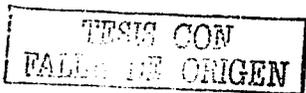
$$\mu_w = \frac{(1+q)}{(1-q)} \quad (4.17)$$

$$\mu_z = \frac{(1+4q+q^2)}{(1-q)(1+q)} \quad (4.18)$$

este parámetro  $q$  está definido por la ecuación (3.74) para una reacción sin transferencia de cadena de ningún tipo.

Este factor  $q$  se puede relacionar con la distribución de Flory como se describe en las siguientes ecuaciones:

$$\mu_n = \frac{1}{(1-q)} \approx -\frac{1}{\ln q} \quad (4.19)$$



$$y_j \mu_n = \exp(-1/\mu_n) \quad (4.20)$$

$$w_j \mu_n = (j/\mu_n) \exp(-1/\mu_n) \quad (4.21)$$

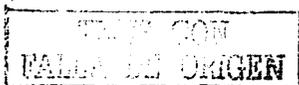
debido a esta relación la distribución de Flory es también conocida como la distribución exponencial.

Hay que hacer la mención que aunque se traten otras distribuciones que puedan seguir los polímeros que se producen en emulsión, la distribución de Flory – conocida también como distribución de Schulz-Flory -, es aplicable a todo sistema no importando el tipo de reactor – los reactores CSTR cumplen con esta distribución de forma casi exacta, los del tipo batch siguen una distribución más estrecha pero con todas las características de la misma distribución-, ni a que conversión se está llevando la reacción, siempre y cuando esté en estado estacionario o cuasi estacionario.

#### 4.1.2. DISTRIBUCIÓN DE POISSON O POLIMERIZACIÓN PERFECTA.

Esta distribución es la distribución que con menos probabilidad existe dentro de los polímeros, no solo en la polimerización en emulsión sino en todo polímero obtenido sin importar el proceso y el mecanismo de reacción. La razón por la que esta distribución es llamada perfecta es por que se debe de tener ciertas condiciones que hacen que la polimerización se haga la más simple, lo cual no solo es difícil de encontrar, sino que cinéticamente es muy difícil probar que hay polímeros que sigan esta vía de polimerización.

La característica principal de esta distribución es que se presenta cuando hay polimerizaciones "vivas". Esto es, cuando una polimerización se lleva a cabo sin transferencia de la cadena de ningún tipo y sin terminación, lo que sucede es que el monómero simplemente se va consumiendo sin que haya nada que inicie un radical nuevo y no hay ningún mecanismo que desactive el radical que se forma hasta que el monómero se agote completamente. Hay algunos ejemplos de esta polimerización en polímeros que se obtienen vía polimerización aniónica pero en polimerización en emulsión por radicales libres hay muy pocos por no decir que ninguno. Se dice pues que es la polimerización más simple pero la más difícil de lograr. Se explica de la siguiente manera, cuando se genera un centro activo – puede ser un radical libre- en un evento de iniciación, la propagación sigue sin que haya nada que transfiera la cadena activa hasta que el monómero se consume. Esto ocurre cuando toda la iniciación toma lugar de manera simultánea, como cuando un



monómero es mezclado instantáneamente con el iniciador que rápidamente se descompone. Con esto se tiene que todos los centros activos se generan al mismo tiempo con una probabilidad de propagación idéntica. Junto con esto, si se tiene que la conversión es alta y que la propagación es irreversible, obtenemos una distribución de pesos moleculares en la cual un gran número de polímeros estarán dentro de una categoría similar a las demás, es decir, se tiene un gran número de objetos en una categoría que además es muy parecido al número de objetos de otra categoría y que además estas categorías son pequeñas y muy cercanas entre sí. Como resultado se tiene una distribución estadística que cumple con las características de una distribución de Poisson, las ecuaciones que la describen se escriben a continuación.

$$y_j = e^{-\gamma} \gamma^{j-1} / (j-1)! \quad (4.22)$$

$$w_j = j e^{-\gamma} \gamma^{j-1} / (j-1)! (\gamma + 1) \quad (4.23)$$

$$\mu_n = 1 + \gamma \quad (4.24)$$

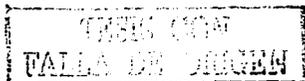
$$\mu_w = 1 + \gamma + \gamma / (1 + \gamma) \approx 1 + \mu_n \quad (4.25)$$

$$D = \mu_w / \mu_n = 1 + 1/\gamma \quad (4.26)$$

en estas ecuaciones se incluyen el parámetro  $\gamma$ , que es el número promedio de unidades monoméricas unidas a un centro activo. En todos los casos la distribución es en número y en peso idéntica en su forma. En el caso de que se tenga esta polimerización hay ciertas características que son constantes el parámetro  $\gamma$  es idéntico para todas las moléculas de polímero en el sistema, por lo que es el mismo en cada molécula del sistema. Cuando la reacción es iniciada el número de centros activos es constante y no cambia a lo largo de la reacción. Si el monómero es consumido en un reactor intermitente el parámetro  $\gamma$  aumenta para la distribución permanece sin cambios.

#### 4.1.3. DISTRIBUCIONES EMPÍRICAS.

Dentro de las distribuciones de peso molecular en una polimerización se pueden tener ciertos casos en los que las distribuciones anteriormente tratadas no representan el comportamiento de estos mismos casos. Se han desarrollado diferentes distribuciones en las que se pueden predecir el comportamiento de determinados polímeros y que han sido encontradas por tratamiento matemático basado en las observaciones de distintos



investigadores. En esta sección se tratará solo algunas de estas distribuciones como ejemplo.

#### 4.1.3.1. LA DISTRIBUCIÓN EXPONENCIAL DE SCHULZ.

Esta distribución es un caso límite de la distribución binomial, se tiene una distribución que es función de dos parámetros que son empíricos y son especiales dependiendo del caso, los parámetros  $\psi$  y  $n$  son estos parámetros. Las ecuaciones que la representan son:

$$y_j = e^{-\psi} \psi^{n-1} j^n / \Gamma(n) \quad (4.27)$$

$$w_j = e^{-\psi} \psi^{n-1} j^n / \Gamma(n-1) \quad (4.28)$$

$$\mu_n = n/\psi \quad (4.29)$$

$$\mu_{n-1} = (n+1)/\psi \quad (4.30)$$

$$D = \mu_n / \mu_{n-1} = 1 + 1/n \quad (4.31)$$

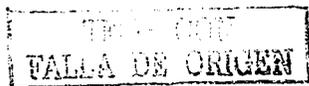
Existe un caso límite para esta distribución, si  $n$  se incrementa la distribución se estrecha hasta que cuando  $n$  tiende al infinito esta distribución adquiere el comportamiento de una distribución de Poisson.

#### 4.1.3.2. DISTRIBUCIÓN LOGARITMICA.

Esta distribución tiene la tendencia del comportamiento de una distribución gaussiana, lo que provoca que no sea muy exacta, ya que para tener la simetría que es necesaria en el caso de esta distribución, sería indispensable tener longitudes de cadena negativas. Pero es usada como una aproximación de la distribución de Poisson o de otras distribuciones que son más estrechas. Existen ecuaciones que representan esta distribución, pero al ser muy inexacta se omite la escritura de las mismas.

#### 4.1.4. CONTROL DE LA DISTRIBUCIÓN DEL PESO MOLECULAR.

Aunque en el capítulo pasado se dieron algunas estrategias de control, y en estas se hace mención de cómo controlar la distribución de peso molecular, en esta parte se hará un análisis de las posibles formas de controlar esta distribución con aditivos. Estos aditivos



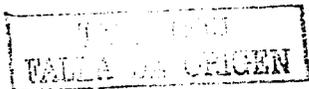
son, en general, agentes de transferencia de cadena y su acción es evitar que las cadenas de los polímeros crezcan demasiado.

Las diferencias que pueda haber en la distribución de pesos moleculares hacen que los materiales poliméricos tengan una propiedad distinta. Es por esta razón que se deben de generar estrategias de control dentro de los procesos de polimerización en emulsión. Se debe de tener en cuenta que, no importando que en el reactor o dispositivo en el que se produzca el polímero cuente con una estrategia de control para tal efecto, la mayoría de las acciones que pueden hacer que este control se dé de manera efectiva es con un modificador de la cadena, y por regla general este modificador es un aditivo que se agrega a la mezcla reactiva. La adición de modificadores que actúan como agentes de transferencia de cadena, no solo modifican la estructura – la longitud – del polímero, sino en algunas ocasiones la cinética de la reacción y la velocidad de la reacción.

Para encontrar el peso molecular promedio cuando se utiliza un modificador se tiene la siguiente ecuación:

$$\bar{M}_n = \left( \frac{k_p}{k_{tr}} \right) \frac{N_m}{N_E} = \left( \frac{1}{C_r} \right) \frac{N_m}{N_E} \quad (4.32)$$

donde  $N_E$  es la cantidad de moles del modificador o agente de transferencia de cadena,  $k_{tr}$  es la constante de transferencia de cadena, y  $C_r$  es la relación entre la constante de propagación y la constante de transferencia de cadena. Hay que decir que en las reacciones de polimerización en emulsión se debe de tener cuidado con los datos que se manejan ya que la relación entre los moles de monómero y modificador se debe cambiar por la relación de concentraciones en las partículas de polímero, teniendo especial cuidado con monómeros y agentes de transferencia de cadena que son solubles en agua. Si el monómero y el modificador no son solubles en agua o tienen poca solubilidad se puede decir que no hay problema en usar la ecuación (4.32) tal como está. Una de las condiciones para que un control de distribución sea más efectivo es la de tener condiciones de reactivo limitante del monómero, lo que se llama "starved polymerization" – traduciendo de forma literal polimerización en inanición. La idea es la de tener el monómero controlado en la cantidad que se presenta en la reacción, para evitar que se tengan problemas en la formación de las partículas debido al monómero.



En diversos trabajos se han encontrado resultados en sistemas donde se usan diferentes sustancias como modificadores de la distribución de la cadena. En el caso del estireno, se ha encontrado que los mercaptanos de cadenas de 9 a 12 átomos de carbono son los que mejor han funcionado con este fin, se ha encontrado también que estos compuestos funcionan igual no solo en la homopolimerización del estireno, sino también en la copolimerización de estireno butadieno para formar el elastómero SBR y en la polimerización de butadieno<sup>133</sup>.

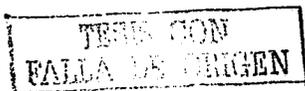
#### 4.2. SISTEMAS INICIADORES.

En las reacciones de polimerización en emulsión via radicales libres es necesario tener la presencia de especies químicas que inicien la reacción, es decir, que formen radicales libres. Estos radicales libres tienen que tener ciertas características, la más importante es que sean solubles en agua.

La reacción de iniciación, o dicho más correctamente la etapa de iniciación, en la polimerización en emulsión se lleva a cabo en la fase acuosa del sistema. Así pues, los iniciadores deben de ser solubles en agua y los radicales producidos deben ser también solubles en agua. El problema es que también deben de tener cierta afinidad con el polímero, ya que los radicales de monómero iniciador entran en las partículas de polímero donde la reacción de propagación, según la teoría de Harkins.

Existen diferentes tipos de iniciadores químicos -últimamente se han desarrollado procesos en los que la iniciación es llevada a cabo por diversos medios no químicos, tales como: radiación, elevación de temperatura, estímulos luminosos, etc.-, los que más son utilizados son los azocompuestos, peróxidos, y sistemas de oxido-reducción.

Los sistemas iniciadores aquí presentados no son los únicos que son usados en las reacciones de polimerización via radicales libres, pero sí son los más representativos y usados en este tipo de reacciones. Se omite el comentario de iniciadores con más de un grupo funcional en su estructura ya que son utilizados en laboratorio y en producción de polímeros que no son hechos via polimerización en emulsión, debido a estas razones se omite cualquier explicación o mención más detallada. En la polimerización en emulsión los iniciadores más usados son los sistemas redox y debido a que en la introducción se hace



mención de los iniciadores peróxidos y azo solo se tratará los sistemas redox que son los de interés en este tipo de polimerización

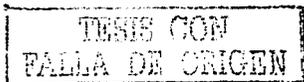
#### 4.2.1. SISTEMAS REDOX.

Como ya se había comentado, los peróxidos y los azocompuestos eran los principales sistemas iniciadores dentro de las polimerizaciones vía radicales libres. Hasta la década de los años 40's eran las únicas especies usadas para tal efecto, sin embargo, con estudios posteriores, se han notado que sistemas del tipo redox aumentaban la velocidad de iniciación en procesos de polimerización por radicales libres. Cuando se empieza a desarrollar la polimerización en emulsión fue muy conveniente el desarrollo de dichos sistemas ya que la iniciación en este proceso de polimerización es en la fase acuosa, lo que hace que los sistemas redox sean mas apreciados, debido a que la mayoría de estos son sistemas solubles en agua.

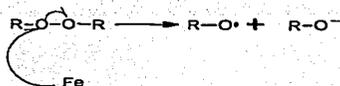
Hay una cantidad enorme de "recetas" de polimerización en emulsión donde se incluyen sistemas redox como iniciadores. La razón por la que estos sistemas generan radicales libres es por la transferencia de un electrón con lo cual hay suficiente actividad para iniciar la reacción, por lo regular la transferencia es entre dos especies, pero hay casos en los que esta transferencia es intramolecular. La forma en la que se cataloga a los sistemas iniciadores que involucran reacciones de óxido- reducción puede ser por diferentes propiedades, pero en general se catalogan por la solubilidad en agua o bien en solventes orgánicos. La siguiente es una revisión de los tipos de iniciadores redox con relación a su solubilidad con diferentes solventes.

##### 4.2.1.1. INICIADORES REDOX ACUOSOS CON DERIVADOS DE METALES DE TRANSICIÓN INCORPORADOS.

La mayoría de los iniciadores que son de este tipo involucran sales ferrosas, los más estudiados son los sistemas que incluyen peróxido de hidrógeno y alguna sal ferrosa. La forma de cómo se forma el radical ( $\cdot\text{OH}$ ) se presenta en la siguiente serie de reacciones:



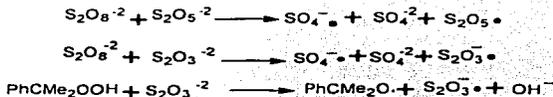
Los peróxidos orgánicos reaccionan de una manera similar como se muestra a continuación:



La reacción se puede llevar a cabo también con iones de otros metales (por ejemplo  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) llevando como resultado los mismos radicales libres. Los sistemas redox incluyen también a los peroximonosulfatos, hidroperóxidos y persulfatos. Los radicales producidos por esta vía tienen una peculiaridad, se forman preferentemente radicales alcohoxi que los hidroxilos, lo que es importante para ciertas especies de copolímeros sobre todo los que son injertados o en bloques. Se han probado estas reacciones usando compuestos que son similares a los peróxidos solo que con azufre y se han tenido resultados similares a los que se han presentado con peróxidos.

#### 4.2.1.2. INICIADORES ACUOSOS SIN LA PRESENCIA DE METALES DE TRANSICIÓN.

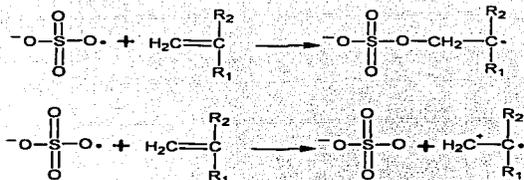
Este tipo de iniciadores son los más utilizados por la industria dedicada a la polimerización en emulsión, siendo los más utilizados los compuestos de azufre con algún metal alcalino o alcalino terreo. En la polimerización en emulsión del estireno el iniciador utilizado es el  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (persulfato de sodio), aunque se utilizan sistemas combinados de tiosulfato-persulfato, persulfatos con metabisulfitos y tiosulfatos con peróxido de cumeno, los cuales se muestran en las siguientes reacciones:



En el caso de usar el persulfato de sodio solo — como en el caso del estireno— se tienen dos mecanismos de reacción que pueden explicar el como los iniciadores de radicales sulfato se pueden ligar con el monómero para formar un radical para la

TESIS CON  
FALLA EN EL PROCESO

polimerización. Este caso se puede extrapolar a todos los monómeros que tienen una doble ligadura en su estructura (compuestos vinilos):



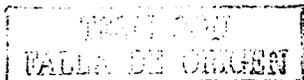
Lo que arriba se muestra son dos de los posibles mecanismos que ocurren dentro de la reacción de iniciación de un ion sulfato con un monómero vinilo. Se pueden tener otras opiniones de como es que se lleva a cabo la reacción de iniciación con el ion sulfato, que es el sistema redox más usado en la polimerización en emulsión como se había dicho antes, pero estas dos reacciones son las que más se aceptan de acuerdo a los datos cinéticos existentes.

#### 4.2.1.3. INICIDORES REDOX NO ACUOSOS.

Se tienen dos tipos de iniciadores no acuosos: los sistemas de aminas terciarias con peróxidos orgánicos y los iniciadores basados en complejos de metales de transición. Estos al no ser utilizados en la polimerización en emulsión, ya que esta se lleva a cabo en medio acuoso y la iniciación es en la fase acuosa, solo se mencionan.

El hacer interactuar un peróxido orgánico con una amina terciaria lleva a la producción de radicales benzoiloxi, en sistemas de peróxido de benzoilo y alguna amina terciaria, y estos radicales son los que reaccionan con el monómero.

Los complejos de metales de transición, carbonilos, isocianuros, trifenilfosfatos, etc., son los ejemplos de este tipo de iniciadores. Aunque no son lo más comunes y se utilizan para productos especializados. Pueden ser activados de manera térmica o por foto iniciación. En general, no son usados en forma individual, casi siempre están acompañados de un coiniciador que puede ser o un haluro orgánico o una especie insaturada como un alqueno con grupos de atracción de electrones, un acetileno o bien un acetileno sustituido.



### 4.3. CARACTERÍSTICAS DEL SURFACTANTE.

Desde que se estableció la primera patente de polimerización en emulsión se ha tenido una lucha para encontrar el emulsificante ideal para cada proceso de polimerización. Existen diferentes razones por las cuales la selección de este emulsificante es difícil, una de ellas es la dificultad de separar el producto del agente surfactante si es que se necesita un producto puro. Esta operación se realiza casi siempre por diálisis, lo que añade un costo extra a los costos del proceso. Por si esto fuera poco, la cantidad de emulsificante también tiene un papel primordial en lo que concierne al tipo de emulsión y a las características del sistema reaccionante, es decir, no importa que se tenga la elección correcta de emulsificante, la cantidad del mismo hace que las condiciones de la reacción varíen.

La primera patente de polimerización en emulsión data de 1909 en Alemania, y a partir de entonces se tiene una lista enorme de recetas donde se establecen procesos para obtener polímeros vía emulsión. En un principio no se tenía una idea exacta del papel del emulsificante dentro de la reacción de polimerización, se creía que su función era solamente como agente de superficie, es decir, que solo hacía posible la emulsión con las sustancias involucradas en la reacción. No fue sino hasta que Harkins estableció su modelo de polimerización en emulsión y a los trabajos posteriores de Smith y Ewart que se pudieron plantear las funciones del emulsificante dentro del proceso de polimerización en emulsión.

A pesar de que su función primordial es la formar un emulsión estable, existen variables que dependen ya sea directa o indirectamente de las acciones del emulsificante. Dentro de estas se pueden enlistar:

1. Estabilización del monómero dentro de la emulsión.
2. Solubilización del monómero en las micelas.
3. Estabilización de las partículas de látex del polímero.
4. Solubilización del polímero.
5. Catálisis de la reacción de iniciación.
6. La acción de los retardantes o de los agentes de transferencia de cadena que se adiciones a la emulsión.

Aparte de esto hay características del medio de reacción que son afectadas por la acción del emulsificante. El número de partículas de látex y la rapidez de la polimerización



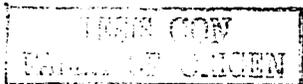
están determinados por el tipo del surfactante y por la concentración del mismo y, en conjunto con la velocidad de iniciación, el peso molecular del polímero. Por la concentración del emulsificante se ven afectados tanto el tamaño promedio de las partículas de látex y la distribución de este tamaño, así como la viscosidad de la fase acuosa.

Para lograr la dispersión en la polimerización en emulsión se utilizan varios tipos de emulsificantes. Los más utilizados son los emulsificantes iónicos, ya sea del tipo aniónico o catiónico; se utilizan también emulsificantes no iónicos y últimamente se han utilizado emulsificantes poliméricos con buenos resultados en la polimerización de estireno. Otra característica que pueden tener los surfactantes es la de ser inertes en la reacción o bien ser reactivos (a los emulsificantes reactivos se les conoce como "surfémers"). Cuando se utilizan emulsificantes reactivos se han logrado altas conversiones de monómero con concentraciones más bajas a la CMC del surfactante, dando como resultado una menor cantidad de emulsificante utilizado en la polimerización.

La estabilidad se debe a fuerzas de Van der Waals que generan atracción y repulsión, estas fuerzas se deben a varios efectos electrónicos entre los que se encuentran las fuerzas de Keesom que se da entre dipolos que son permanentes y las fuerzas de Debye que son entre dipolos permanentes e inducidos, estas dos tienen la característica de ser interacciones de corto alcance. La tercera fuente de fuerzas de Van der Waals pueden ser las fuerzas de dispersión de London que son interacciones de largo alcance. Estas fuerzas de London son fuerzas que tienen que ver con los efectos de las fluctuaciones electrónicas en los átomos y no depende de dipolos que se forman en las estructuras de las moléculas como las anteriormente enlistadas. La forma de cómo calcular las fuerzas en una dispersión fue introducida por Hamaker encontrando una ecuación en la que es una sumatoria de las fuerzas de atracción en todos los átomos, esta ecuación está dada como sigue:

$$V_d = (A' / 12)(x^2 + 2x)^{-1} + (x^2 + 2x + 1)^{-1} + 2 \ln(x^2 + 2x / (x^2 + 2x + 1)) \quad (4.33)$$

donde  $V_d$  es la energía de atracción por  $\text{cm}^3$  de dispersión,  $A'$  es la constante compuesta de Hamaker para las partículas en el medio y se define como:  $(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2$  donde  $A_{11}$  es una constante para las partículas y  $A_{22}$  es para el medio, y  $x$  está definido como  $x = h / 2a$  donde  $h$  es la distancia de separación de superficies y  $a$  es el radio de las partículas.



Los materiales que son usados como emulsificantes deben cumplir con ciertos requerimientos, estos son:

- a) Estabilidad de floculación y en la estructura.
- b) Modo de adsorción.
- c) Tipo de emulsión.

La estabilidad de un coloide de látex de una polimerización en emulsión depende de la estructura química del emulsificante y de la naturaleza de los grupos que están en la superficie. La respuesta de esta estabilidad a diversos factores que añaden tensión al coloide son una medida indirecta a la misma estabilidad. Los factores son: ciclo de fusión-congelamiento, calor, estabilidad mecánica y adición de solventes o electrolitos al medio. La estabilidad de los coloides depende de un efecto electrónico, basado en la repulsión que se da con grupos con cargas eléctricas diferentes o aun solo con parciales de diferente polaridad.

Aunque los resultados son mejores con emulsificantes poliméricos el hecho de que presentan mayor dificultad en la etapa de separación hace que su uso sea limitado. En general se han utilizado emulsificantes iónicos, estos son más baratos y al ser usados durante mucho tiempo hay mayor cantidad de datos con respecto a estos. Los emulsificantes más usados son:

- SDS, dodecil sulfato de sodio.
- SLS, lauril sulfato de sodio.
- TREM LF- 40, dodecilañil sulfosuccinato de sodio.

Existen otros agentes surfactantes que se usan en la polimerización en emulsión pero estos están bajo patentes y no son de uso generalizado ya que son especiales para ciertos procesos y para obtener ciertos polimeros con características especiales. Estos emulsificantes no solo se utilizan para la polimerización en emulsión, son utilizados también para otros procesos y productos en los que son requeridos agentes de superficie. El SDS y SLS son utilizados muy ampliamente en la industria de los detergentes domésticos y limpiadores.



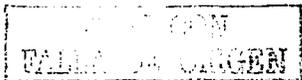
#### 4.3.1. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN CON EMULSIFICANTES IÓNICOS.

Como se había descrito anteriormente los agentes de superficie más utilizados son los que tienen características iónicas. De estos los que son basados en sulfatos y sulfanatos de compuestos orgánicos son en su mayoría compuestos que contienen metales alcalinos como sodio y potasio lo que ayuda a tener una mejor solubilidad en agua.

La importancia de este tipo de emulsificantes radica en que la teoría de Smith-Ewart fue concebida con el uso de estos surfactantes. Suponiendo que los emulsificantes no iónicos actuaran de diferente manera en la emulsión no sería aplicable la teoría que ellos propusieron, como hecho, ni siquiera sería aplicable a las emulsiones que se hacen con una combinación de un emulsificante iónico y otro no iónico.

Dentro de la teoría de Smith-Ewart existe un parámetro que es el área ocupada por una molécula de emulsificante,  $a_s$ , la cual está muy ligada al mecanismo mismo de la polimerización en emulsión. Se cree que esta área es la misma cuando el emulsificante es parte de las micelas- etapa I de la polimerización en emulsión-, que cuando es parte de las partículas de polímero, de hecho se piensa que el crecimiento de las partículas es gradual hasta que el emulsificante de las micelas se agota por completo, lo que hasta el momento no ha sido explicado de una manera convincente. Aunque con ciertas objeciones, el modelo planteado por Smith y Ewart funciona correctamente para la polimerización del estireno. No obstante ninguno de los postulados de tal teoría parece ser estrictamente verdadero. Aunque es factible suponer la nucleación de nuevas partículas una vez que el emulsificante de las micelas ha desaparecido, no existen pruebas fehacientes de que los postulados de la teoría sean incorrectos. Se ha llegado a hacer polimerización en emulsión libre de emulsificante, lo que ha demostrado que las micelas no son indispensables para la nucleación de las partículas- sin emulsificante no hay micelas formadas en la fase acuosa-, lo que nos lleva a pensar que el emulsificante puede ser omitido, bajo ciertas condiciones, de las recetas para la polimerización en emulsión. A pesar de la conveniencia de este proceso se tienen algunos problemas en la obtención de productos con características especiales, que solo se pueden lograr a partir de la polimerización en emulsión convencional.

Usando el parámetro  $a_s$  se puede tener el efecto del emulsificante en el número de las partículas que se han nucleado. La relación de acuerdo a la teoría de Smith-Ewart es:



A pesar de que se tienen muchos estudios que tratan de explicar o de refutar tal aseveración, como regla general, se ha seguido utilizando este postulado como parte del modelo de los procesos de polimerización en emulsión.

También se ha establecido en capítulos anteriores que el tamaño de la partícula está relacionado con el emulsificante. A pesar de la considerable cantidad de retractores a la teoría de Smith-Ewart se sigue utilizando tal modelo como el más cercano a la realidad.

Los ejemplos de sustancias usadas como emulsificantes iónicos son los que siguen:

1. Sulfatos de alquilo.
2. Etoxilatos o sulfatos de alquilarilo.
3. Sulfonatos alquilbencénicos.
4. Fosfatos orgánicos.
5. Etoxilatos o sulfatos de alquilo.
6. Sulfosuccinatos.

#### 4.3.2. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN CON EMULSIFICANTES NO IÓNICOS.

Debido a la difusión de los trabajos de Harkins, Smith y Ewart<sup>[11]</sup> en modelos de polimerización en emulsión y a que el uso de emulsificantes no iónicos fue desarrollado después, se ha marginado el uso de estos en la polimerización en emulsión. Donde se generó la mayoría de la información de este tipo de agentes de superficie fue en la antigua Unión Soviética, donde un grupo de científicos encabezados por Medvedev<sup>[11]</sup> descubrieron las características de estos emulsificantes. Actualmente el uso de emulsificantes no iónicos ha tomado cierta fuerza pero mezclado con emulsificantes iónicos, lo que hace que las suposiciones de la teoría dominante no sean aplicables para este tipo de agentes. De hecho, el uso de emulsificantes no iónicos tiene poca aceptación ya que el mecanismo de polimerización es diferente en ciertos aspectos al propuesto por Harkins, Smith y Ewart. Los trabajos del grupo de Medvedev han sido determinantes para el entendimiento del uso de los surfactantes no iónicos.

Las diferencias en el mecanismo de polimerización al usar emulsificantes no iónicos son: las partículas se forman en un intervalo pequeño de la etapa I y se mantienen en

crecimiento en toda la etapa II. Este crecimiento sigue hasta que todo el monómero es adsorbido por las partículas de látex. Durante toda la reacción el tamaño de las partículas es constante pero su número va aumentando conforme aumenta la conversión. Esta es una de las características de la polimerización en emulsión libre de emulsificantes, por esa razón se cree que la polimerización con emulsificantes no iónicos es más parecida a la polimerización libre de emulsificantes, donde las partículas de látex finales están formadas por partículas primarias que coalescen hasta que un tamaño estable es alcanzado. Cuando se notó este fenómeno, se dedujo que, al menos en el caso del estireno, el lugar de la polimerización era exclusivamente la fase acuosa. Dentro de los estudios realizados en la polimerización con surfactantes no iónicos se han encontrado ciertas discrepancias a los estudios hechos por los soviéticos y hay ciertos estudios – por ejemplo los realizados por Piirma y Chang <sup>[11]</sup>, donde se tiene que la velocidad de reacción aumenta al traspasar la barrera del 40% de conversión, fenómeno no notado en las trabajos de Medvedev. Las mediciones hechas – por medio de microscopía electrónica- demuestran que la aceleración de la reacción no está relacionada al efecto Trommsdorff sino al aumento de los lugares activos de reacción debido a una segunda formación de partículas de látex. Esto ocurrió cuando se estudió la polimerización de estireno, explicando que quizá se deba a que el emulsificante es soluble en el monómero y la concentración de emulsificante aumenta al consumirse las gotas de monómero durante la reacción y el monómero queda en las partículas de látex hinchadas. Pese a todo, el uso de estos agentes de superficie no es generalizado, por lo que se tiene un amplio campo de estudio de estos.

#### 4.3.3. EMULSIFICANTES POLIMÉRICOS.

Otro tipo de agentes de superficie que han sido utilizados recientemente para la polimerización en emulsión son los emulsificantes poliméricos. Aunque presentan varias ventajas sobre los emulsificantes de cadena corta, su uso no ha sido ampliamente difundido. Las razones pueden ser varias, pero las más importantes son: los emulsificantes iónicos de cadena corta permiten obtener una buena estabilidad de la emulsión debido a que proveen una doble capa a las partículas del coloide; y no han tenido problemas en su desempeño, tanto que la mayoría de las compañías que producen polímeros no han sentido la necesidad de desarrollar nuevos emulsificantes. También se puede añadir que la mayoría de los



emulsificantes poliméricos son productos de patente que hace que se añadan costos a su utilización y estos costos aumentan debido a que no tienen una disponibilidad como los emulsificantes de cadena corta.

A pesar de esto existen numerosos trabajos que tienen como propósito descubrir las ventajas del uso de tales sustancias. Las ventajas descubiertas para estos emulsificantes son: tienen la capacidad de estabilizar el medio sin importar las fluctuaciones e incrementos de la concentración de electrolitos, son igual de efectivos en sistemas con contenidos altos y bajos de sólidos, no son afectados por ciclos de congelamiento-descongelamiento, pueden estabilizar dispersiones acuosas y no acuosas de la misma manera. En gran parte la estabilidad de estos se debe a efectos estéricos aparte de los efectos normales dentro de los agentes de superficie y una baja concentración micelar crítica.

Los emulsificantes poliméricos que más se han utilizado son los polioles, y los vinílicos que tienen grupos funcionales polares –como los alcoholes y los acetatos-. El hecho de que contengan una parte polar hace que estos tengan una parte lipofílica y otra hidrofílica, característica indispensable para ser agente de superficie además del efecto estérico que ayuda a la estabilización. La estabilización que proveen los emulsificantes poliméricos es una estabilización del tipo electroestérica, que utiliza tanto estabilización electrónica como por efectos de volumen de la molécula.

#### **4.3.4. EMULSIFICANTES REACTIVOS.**

Otro tipo de emulsificantes que tienen un desarrollo reciente son los emulsificantes que pueden ser reactivos. Estos emulsificantes pueden ser parte del polímero final o bien catalizar la iniciación de la polimerización.

Se ha puesto énfasis en el problema que se suscita al tener un emulsificante que sea adsorbido en las partículas de polímero, esto provoca problemas en la separación y en el producto final de la polimerización. Los emulsificantes convencionales pueden provocar problemas al ser adsorbidos por las partículas de látex, pero pueden provocar también inestabilidad por que desorben en ciertas condiciones. El problema se puede aminorar empleando emulsificantes que reaccionen durante la polimerización y que forman parte de algunos de los aditivos necesarios para la polimerización. Los emulsificantes reactivos pueden ser parte del sistema iniciador (inisurf) y al mismo tiempo tener capacidad para ser

agente de transferencia de cadena (transurf) o bien tener un grupo que pueda copolimerizarse durante la polimerización vía radicales libres (súrfmeros). Donde se tiene más posibilidad de desarrollo es en los súrfmeros, los cuales pueden ser aniónicos -con grupos sulfato o sulfonato-, catiónicos, o no iónicos. Ejemplos de este tipo de emulsificantes han sido aplicados a procesos de polimerización en emulsión teniendo buenos resultados.

El uso de estos emulsificantes es más bien nuevo, razón por la que no son usados en la industria de manera amplia. El desarrollo de estos emulsificantes tiene un gran campo de investigación, y presenta ventajas sobre el uso de emulsificantes convencionales. El problema es que el mecanismo de reacción con este tipo de agentes es diferente, se puede manejar como un agente de transferencia de cadena o como un iniciador, pero cuando se tiene un surfactante que puede copolimerizarse hay problemas en el modelo matemático lo que hace que no sea viable cuando se tienen procesos que han funcionado de manera eficiente desde hace tiempo y no hay una necesidad de cambios fundamentales. Aunado a la renuencia al cambio por la inercia que se tienen en los procesos y en que los sistemas que han sido utilizados como agentes de superficie tienen ya un uso globalizado en la industria.

#### **4.3.5. SELECCIÓN DE EMULSIFICANTES.**

Analizando los tipos de emulsificantes que se han visto en la presente sección es notorio que hay variedad en el uso de estas sustancias. Existen muchos parámetros que son puestos en consideración para la selección de un emulsificante pero a pesar de todos estos parámetros el que más peso tiene es la capacidad de este para poder ser separado. La mayoría de los agentes de superficie tienen el problema de ser muy afines a las mezclas y esto hace muy difícil la separación. Para evitar estos problemas se han utilizado emulsificantes en etapas, es decir, se utiliza un tipo de emulsificante para empezar la polimerización -especializado en la nucleación de las partículas-, y otro para el final de la reacción.

Los otros parámetros son relacionados con el medio o dispersión lograda por el surfactante, si tenemos un surfactante que no logra la dispersión requerida o bien ésta se logra con una cantidad alta del mismo es una selección no muy buena desde el punto de vista económico y práctico. Aunque los actuales sistemas de polimerización en emulsión

TRABAJO CON  
FALLA DE ORIGEN

son seleccionados con el mayor cuidado, los problemas asociados a la selección de un emulsificante tienen gran importancia dentro de los procesos de polimerización. Existen herramientas que nos ayudan a la selección de tal emulsificante. Una de estas herramientas es el balance hidrofílico lipofílico<sup>[11]</sup> (HLB son sus siglas en inglés *hydrophile lipophile balance*), esta escala fue introducida por la compañía Atlas (hoy conocida como I.C.I. América), fue desarrollada por W. C. Griffin en los años 40's como ayuda para el uso de surfactantes no iónicos en la industria de los cosméticos. Como esta escala solo era para el uso de polióxido de etileno, lo que se hace es dividir entre 5 el porcentaje del óxido de etileno en la mezcla. La escala de HLB fue modificada para el uso de otros surfactantes por Davies<sup>[11]</sup> mediante una ecuación y constantes para ciertos grupos funcionales que son comunes en las formulas, y se desarrollaron ciertos parámetros para tener una selección de emulsificantes que se puedan usar en la polimerización en emulsión de estireno y acetato de vinilo. Estos parámetros fueron desarrollados por otros miembros de Atlas (Greth y Wilson<sup>[11]</sup>) en 1961, teniendo ciertos valores de HLB para la estabilización óptima de los látex con mezclas de emulsificantes y emulsificantes a una temperatura ambiente. Los mejores resultados para poliestireno estuvieron entre 13 - 16 y para poliacetato de vinilo entre 14.5 - 17.5. En la tabla 4.1. se muestran los valores de las constantes usadas para determinar el HLB y la ecuación (4.35) es la usada para el cálculo del mismo.

$$HLB = 7 + \sum(C_{gh}) - \sum(C_{gl}) \quad (4.35)$$

donde  $C_{gh}$  significa constantes de grupo hidrofílico y  $C_{gl}$  son las constantes de grupo lipofílico.

Aunque esta es una herramienta muy útil para la selección del emulsificante, no es del todo confiable debido a que no toma en cuenta ciertos parámetros dentro de la estructura química del mismo. Estos parámetros son: la efectividad del emulsificante (la estabilidad de la emulsión hecha), la eficiencia del mismo (la concentración utilizada para lograr la estabilidad deseada). Esta escala tampoco toma en cuenta el efecto de la variación de la temperatura en la hidratación de los grupos hidrofílicos. El otro parámetro es la concentración micelar crítica, y esto está relacionado con la efectividad y eficiencia de emulsificante, si se tiene un emulsificante que tiene una C.M.C. alta entonces para lograr la dispersión se necesita una cantidad mayor y eso repercute en la economía.

TRIPS CON  
FALLA DE ORIGEN

La inercia de usar emulsificantes iónicos de cadena corta hace que ésta sea la opción primordial para la polimerización en emulsión y estos son llamados emulsificantes primarios

Tabla 4.1. constantes para el cálculo de HLB<sup>(11)</sup>

Grupos hidrofílicos	Constante	Grupos lipofílicos	Constante
-SO <sub>3</sub> Na	38.7	-CH <sub>2</sub> -	0.475
		-CH=	
		-CH <sub>3</sub>	
-COOK	21.1	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)-	0.15
-COONa	19.1		
-SO <sub>3</sub> Na	11.0		
-COOH	2.1		
-OH	1.9		
-O-	1.3		
-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)-			

TESTEADO  
FALTA DE ORIGEN

## Capítulo 5. EJEMPLO DE APLICACIÓN EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DEL ESTIRENO.

### 5.1 EJEMPLO DE APLICACIÓN EN UN REACTOR BATCH.

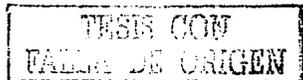
Para realizar los cálculos necesarios para ejemplificar esta aplicación, se recopilan los datos necesarios en la tabla 5.1. Para controlar el peso molecular se adiciona un agente de transferencia de la cadena, que es el ter-nonilmercaptano, cuyos datos están incluidos en la tabla.

Tabla 5.1. Valores de parámetros útiles.

Variable.	Valor.	Referencia.
$d_S$	$52 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$	[11]
$f$	0.6	[33]
$k_p$	$1.88 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	[33]
$k_t$	$1.30 \cdot 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	[33]
$k_{tr}$	$3.64 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	[33]
C.M.C. (emulsificante)	$9.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	[33]
$k_{td}$	$1.30 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	[33]
$R^*$	113 nm	[15]
$P_p$	$1.04 \text{ g cm}^{-3}$	[7]
$\rho_m$	$0.9059 \text{ g cm}^{-3}$	[7]

Se tienen las siguientes suposiciones para efecto del cálculo:

- a) El sistema cumple con el caso 2 de la teoría de Smith-Ewart, esto es por que el estireno es un monómero poco soluble en agua, haciendo que se cumplan los postulados del caso 2 de la teoría de Smith- Ewart. De hecho este monómero es uno de los casos típicos de esta teoría. La baja solubilidad de estireno en agua permite la suposición de que la desorción de los radicales es despreciable por la que hay muy poca probabilidad de la migración de los radicales a la fase acuosa y con esto tener valores de  $n$  bajos descartando el caso 1. Por otra parte la velocidad de terminación (ver tabla 5.1.) es lo suficientemente alta como para considerar que la terminación es prácticamente instantánea y que la terminación de ambos radicales ocurre a la entrada de un segundo radical en una partícula, con lo que el caso 3 queda descartado.
- b) El iniciador que se usa es el persulfato de potasio.
- c) El emulsificante será el dodecilsulfato de sodio (SDS).



- d) Se establece que la base de cálculo es de 1000 kg/min de polímero. Aunque la base de cálculo para resolver el problema sea de 1000 kg en la carga.
- e) Se hace la suposición de que los componentes son químicamente puros. Y la reacción se lleva a 70° C, lo que significa que la operación del reactor es isotérmica. En la práctica se ha encontrado que esto no es rigurosamente cierto, las reacciones de polimerización en general son altamente exotérmicas.
- f) La terminación es por la transferencia de cadena al retardante y no por combinación. El agente de transferencia a la cadena es el ter-nonilmercaptano.
- Los pesos moleculares de las sustancias están en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Pesos moleculares de las especies involucradas.

Compuesto.	P. molecular (g/gmol).	Simbología.
Estireno	104.149	M
Persulfato de sodio	270.324	I
Ter-nonilmercaptano	160.321	E
Dodecilsulfato de sodio	272.381	S'
Bicarbonato de sodio (amortiguador)	84.007	-

Las cantidades que se necesitan de cada uno de los compuestos se presentan en la tabla 5.3. Las cantidades no tienen unidad solo es la cantidad relativa de cada compuesto en peso con respecto al total.

Tabla 5.3. Cantidades de los componentes de la polimerización en emulsión. (En partes por peso).

Compuesto.	Cantidad.
Estireno (monómero)	100.0
Ter-nonilmercaptano	1.0
Persulfato de potasio (iniciador)	0.15
Dodecilsulfato de sodio (emulsificante)	2.0
Bicarbonato de sodio (amortiguador)	0.15
Agua	397.7
Total	501

El valor de la densidad del agua utilizado fue consultado en la siguiente bibliografía:

Tablas de vapor; ED. Alfaomega; 1988; México.  $\rho_{\text{agua}} = 0.9779 \text{ g cm}^{-3}$ .



### Cálculos de las alimentaciones.

$$F_{M0} = \frac{1000kg}{0.99} = 1010.1kg$$

$$F_{E0} = \frac{F_{M0} * 1.0}{100} = \frac{1010.1 * 1.0}{100} = 10.1kg$$

$$F_{I0} = \frac{F_{M0} * 0.15}{100} = \frac{1010.1 * 0.15}{100} = 1.515kg$$

$$F_{S0} = \frac{F_{M0} * 2.0}{100} = \frac{1010.1 * 2.0}{100} = 20.22kg$$

$$F_{S0,0} = \frac{F_{M0} * 0.15}{100} = \frac{1010.1 * 0.15}{100} = 1.515kg$$

$$F_{H_2O} = \frac{F_{M0} * 397.7}{100} = \frac{1010.1 * 397.7}{100} = 4017.16kg$$

$$F_{total} = 1010.1 + 10.1 + 1.515 + 20.22 + 1.515 + 4017.16 = 5061.51kg$$

$$V_{H_2O} = \frac{F_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{4017.16}{0.9779} = 4107.945dm^3$$

### Cálculo de concentraciones.

$$C_{M0} = \frac{1000F_{M0}}{PM_{M0}V_{H_2O}} = \frac{1000(1010.1kg)}{(104.149 \frac{g}{mol})(4107.945dm^3)} = 2.36 \frac{mol}{dm^3}$$

$$C_{E0} = \frac{1000F_{E0}}{PM_{E0}V_{H_2O}} = \frac{1000(10.1kg)}{(160.321 \frac{g}{mol})(4107.945dm^3)} = 1.533 * 10^{-2} \frac{mol}{dm^3}$$

$$C_{I0} = \frac{1000F_{I0}}{PM_{I0}V_{H_2O}} = \frac{1000(1.515kg)}{(270.324 \frac{g}{mol})(4107.945dm^3)} = 1.364 * 10^{-3} \frac{mol}{dm^3}$$

$$C_{S0} = \frac{1000F_{S0}}{PM_{S0}V_{H_2O}} = \frac{1000(20.22kg)}{(272.381 \frac{g}{mol})(4107.945dm^3)} = 1.807 * 10^{-2} \frac{mol}{dm^3}$$

$$C_{S0,0} = \frac{1000F_{S0,0}}{PM_{S0,0}V_{H_2O}} = \frac{1000(1.515kg)}{(84.007 \frac{g}{mol})(4107.945dm^3)} = 4.39 * 10^{-4} \frac{mol}{dm^3}$$

Los resultados de las concentraciones y las alimentaciones al inicio se enlistan en la tabla 5.2.

Hay que notar que la concentración del emulsificante es dos veces mayor a la C.M.C. lo que asegura que la emulsión es estable.

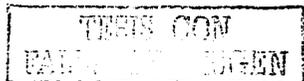


Tabla 5.4. Concentraciones de los reactivos y aditivos.

Compuesto	Alimentación (kg)	Concentración (mol/dm <sup>3</sup> )
M	1010.1	2.36
I	1.515	1.364 * 10 <sup>-3</sup>
E	10.1	1.533 * 10 <sup>-2</sup>
S <sup>*</sup>	20.22	1.805 * 10 <sup>-2</sup>
NaHCO <sub>3</sub>	1.515	4.39 * 10 <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> O	4017.16	

### Cálculo de la velocidad de reacción ( $R_p$ ).

Los datos que se necesitarán para este paso se obtienen de la tabla 5.1.

Primero calculamos  $\mu$  con la ecuación (3.13) y para tener unidades consistentes se calcula el crecimiento por cada partícula.

$$\mu = k_p \frac{\rho_m}{\rho_p} \phi_m (1 - \phi_m) = 1.88 * 10^4 \left( \frac{0.9059}{1.04} \right) [0.6(1 - 0.6)] = 3.93 * 10^3 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$

$$\mu = 3.93 * 10^3 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{min}} / 6.023 * 10^{23} \frac{\text{partículas}}{\text{mol}} = 6.525 * 10^{-21} \frac{\text{dm}^3}{\text{partícula} \cdot \text{min}}$$

luego se obtiene  $r_{ad}$  con la ecuación (1.8) y después  $\rho_I$  con la ecuación (3.19)

$$r_{ad} = 2fk_{ad}[I_2] = 2(0.6)(1.3 * 10^3)(1.364 * 10^{-3}) = 2.128 * 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}$$

$$\rho_I = N_A r_{ad} = (2.128 * 10^{-6})(6.023 * 10^{23}) = 1.282 * 10^{18} \frac{\text{partículas}}{\text{dm}^3 \cdot \text{min}}$$

para tener consistencia en las unidades se tiene que convertir  $a_{S^*}$  a unidades de dm<sup>3</sup>/mol, esto se hace con la siguiente conversión:

$$a_{S^*} = \frac{52 * 10^{-18} \text{ dm}^3}{1 \text{ molécula}} * \frac{6.023 * 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} = 3.132 * 10^7 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$$

Se calcula  $N_p$  con la ecuación (3.18). Se escoge esta ecuación por que se supone que los radicales son adsorbidos por las partículas nucleadas y las micelas<sup>[3]</sup>. Otra razón por la cual escoger esta ecuación es por que es la que describe más certeramente el caso 2 de la teoría de Smith-Ewart.

$$N_p = N_p(t_1) = 0.37 \left( \frac{\rho_I}{\mu} \right)^{2.5} (a_{S^*} N^*)^{1.5}$$

$$N_p = 0.37 \left( \frac{1.282 * 10^{18}}{6.524 * 10^{-21}} \right)^{2.5} \left[ (3.132 * 10^7)(1.805 * 10^{-2}) \right]^{1.5} = 2.172 * 10^{18} \frac{\text{partículas}}{\text{dm}^3}$$

se calcula el tiempo de nucleación con la ecuación (3.17)



$$t_1 = 0.650 \rho_1^{-1/3} \mu^{-2/3} (a_{gs} S)^{1/3}$$

$$t_1 = 0.650 (1.282 * 10^{18})^{-0.6} (6.524 * 10^{-21})^{-0.4} [(3.132 * 10^7) (1.805 * 10^{-2})]^{1/3} = 2.9768 \text{ min}$$

Una vez que se tiene el número de partículas máximo (final de la etapa 1), se calcula la concentración del monómero dentro de las partículas. Esto se hace a partir del valor de la fracción molar del monómero en las partículas (de la tabla 3.1.).

$$\phi_m = 0.6$$

$$R' = 113 \text{ nm}$$

$$V_p = \frac{4}{3} \pi R'^3 = \frac{4}{3} \pi (113 * 10^{-9} \text{ dm})^3 = 6.044 * 10^{-18} \text{ dm}^3$$

$$v_{mp} = V_p \phi_m = 6.044 * 10^{-18} * 0.6 = 3.626 * 10^{-18} \text{ dm}^3$$

$$[M]_p = \frac{v_{mp} * \rho_m}{M_p V_p} = \frac{(3.626 * 10^{-18}) (0.9059)}{(104.149) (6.044 * 10^{-18})} = 5.21 * 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 = 5.21 \text{ mol/dm}^3$$

donde  $V_p$  es el volumen total de la partícula,  $v_{mp}$  es el volumen ocupado por el monómero dentro de la partícula y  $R'$  es el radio promedio de la partícula de látex.

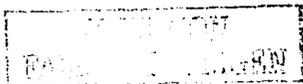
A continuación se calcula la velocidad de reacción con la ecuación (3.43).

$$R_p = k_p [M_p] N_p \bar{n}$$

$$R_p = (1.88 * 10^4) (5.21) (2.172 * 10^{18})^2 * 6.023 * 10^{23} = 0.1766 \text{ mol/min dm}^3$$

Después de esto se calcula el reactor tomando en cuenta lo siguiente:

1. La velocidad de reacción de acuerdo al modelo de Smith-Ewart depende del número de partículas nucleadas, por lo que se supone que la velocidad de reacción cambia solo de acuerdo a la variación de las partículas dentro del sistema.
2. Debido a que la formación de las partículas dependen de la cantidad de radicales formados y que se puede considerar que esta formación sigue un esquema lineal. Se considera que la velocidad de nucleación de las partículas puede seguir esta relación.
3. No se toma en cuenta que las partículas pueden tener diferentes concentraciones a lo largo del tiempo. Se hace la suposición de que las partículas tienen siempre la misma concentración de monómero aún sabiendo que al terminarse las gotas del mismo, la proporción de este dentro de las partículas hinchadas va a bajar. Esta consideración se hace debido a que se supone que la velocidad de reacción



no varía mucho en la etapa 3 de la polimerización debido a que el número de partículas es el mismo y que la fracción del monómero en la partícula no varía considerablemente a pesar de que no hay más monómero que hinche a estas, aparte la cantidad de monómero total que hay dentro de las partículas en un momento dado es menor al 1%. Por esta razón no hay etapa 3 en este caso.

En la tabla 5.5 se enlistan los resultados del procedimiento de cálculo seguido para el reactor batch.

Los resultados se obtuvieron mediante el siguiente procedimiento:

- Se calcula la velocidad de polimerización con la ecuación (3.43).
- Se hace la estimación del número de moles que se convierten en el reactor multiplicando la velocidad de reacción por el volumen de agua y al tiempo estimado (antes de la conversión del fin de etapa 1  $x_c$  se hace teniendo en cuenta el tiempo de nucleación y estimando la cantidad de partículas en fracciones de este tiempo, después de esta conversión se hace en intervalos de un minuto) hasta llegar a la conversión de 0.99.
- Cuando se tiene el cálculo del número de moles se calcula la conversión con la ecuación (3.38) que se muestra abajo para relacionar la conversión con la velocidad de reacción.

$$X = \frac{N_{m0} - N_m}{N_{m0}}$$

El cálculo termina cuando se llega a la conversión de 0.99 que es la conversión deseada.

A partir de esta velocidad se calcula el reactor calculando primero el volumen del reactor con una de las ecuaciones de la tabla 3.3. para un reactor batch:

$$V_R = \frac{\dot{m}_0 (t - t_{movera})}{M_R [M]_{1,x}} = \frac{1000(13.1923)}{(104.149)(2.36 \cdot 10^{-3})(0.99)} = 54214.84 dm^3$$

en el numerador de la ecuación se usa la carga de monómero por que esa es la relación existente entre el tiempo de residencia y el flujo másico del reactor. Este flujo se toma como si el reactor fuese continuo, es decir, la cantidad producida por cada unidad de tiempo.

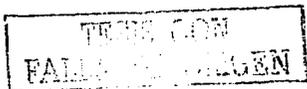


Tabla 5.5. Resultados de la polimerización en emulsión en un reactor batch.

$[M_p]$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$N_p$	$R_p$ (mol/mindm <sup>3</sup> )	$t$ (min)	$N_m$	$x$
5.21	0	0	0	9.69E+03	0
5.21	1.09E+17	8.83E-03	0.14934	9.69E+03	0.0005589
5.21	2.17E+17	1.77E-02	0.29868	9.67E+03	0.0022355
5.21	3.26E+17	2.65E-02	0.44802	9.64E+03	0.0050298
5.21	4.34E+17	3.53E-02	0.59736	9.61E+03	0.008942
5.21	5.43E+17	4.41E-02	0.7467	9.56E+03	0.0139718
5.21	6.52E+17	5.30E-02	0.89604	9.50E+03	0.0201194
5.21	7.60E+17	6.18E-02	1.04538	9.43E+03	0.0273847
5.21	8.69E+17	7.06E-02	1.19472	9.35E+03	0.0357678
5.21	9.77E+17	7.94E-02	1.34406	9.25E+03	0.0452686
5.21	1.09E+18	8.83E-02	1.4934	9.15E+03	0.0558872
5.21	1.19E+18	9.71E-02	1.64274	9.04E+03	0.0676235
5.21	1.30E+18	1.06E-01	1.79208	8.91E+03	0.0804776
5.21	1.41E+18	1.15E-01	1.94142	8.78E+03	0.0944494
5.21	1.52E+18	1.24E-01	2.09076	8.63E+03	0.1095389
5.21	1.63E+18	1.32E-01	2.2401	8.47E+03	0.1257462
5.21	1.74E+18	1.41E-01	2.38944	8.31E+03	0.1430713
5.21	1.85E+18	1.50E-01	2.53878	8.13E+03	0.161514
5.21	1.95E+18	1.59E-01	2.68812	7.94E+03	0.1810746
5.21	2.06E+18	1.68E-01	2.83746	7.74E+03	0.2017528
5.21	2.17E+18	1.77E-01	2.9868	7.53E+03	0.2235489
5.21	2.17E+18	1.77E-01	3.9868	6.79E+03	0.2991864
5.21	2.17E+18	1.77E-01	4.9868	6.07E+03	0.3742307
5.21	2.17E+18	1.77E-01	5.9868	5.34E+03	0.4492749
5.21	2.17E+18	1.77E-01	6.9868	4.61E+03	0.5243192
5.21	2.17E+18	1.77E-01	7.9868	3.88E+03	0.5993634
5.21	2.17E+18	1.77E-01	8.9868	3.16E+03	0.6744077
5.21	2.17E+18	1.77E-01	9.9868	2.43E+03	0.7494519
5.21	2.17E+18	1.77E-01	10.9868	1.70E+03	0.8244962
5.21	2.17E+18	1.77E-01	11.9868	9.74E+02	0.8995404
5.21	2.17E+18	1.77E-01	12.9868	2.46E+02	0.9745847
5.21	2.17E+18	1.77E-01	13.1923	9.69E+01	0.9900063

En las figuras 5.1 y 5.2 se muestra como varía la velocidad de reacción con respecto el tiempo y a la conversión del monómero respectivamente.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

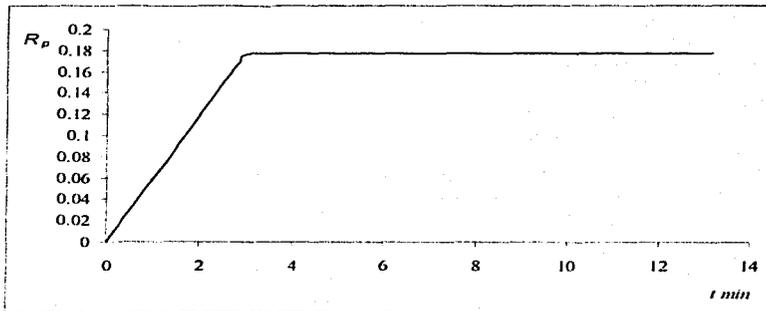


Figura 5.1. Variación de la velocidad de reacción con el paso del tiempo.

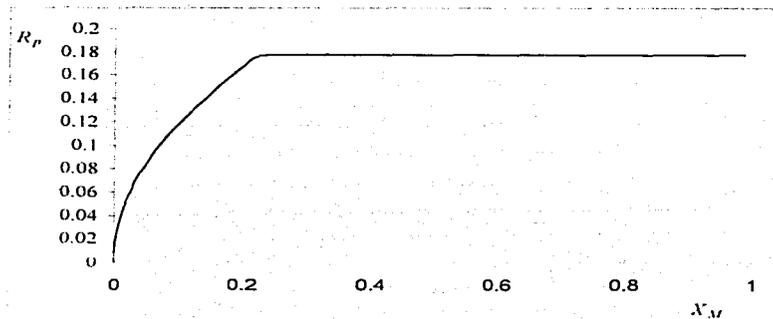
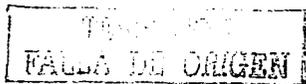


Figura 5.2. Variación de la velocidad de reacción con respecto a la conversión del monómero.

#### Cálculo de los parámetros estadísticos.

Lo primero es calcular el número de Damköhler, a partir de la siguiente ecuación, que aparece en la tabla 3.3:



$$x = 1 - \exp(-Da)$$

$$Da = -\ln|1-x| = -\ln(1-0.99) = 4.605$$

y  $H(I)_{0.99}$  se calcula con la ecuación (3.72)

$$H(I)_{0.99} = \left( \frac{2fk_d I}{k_t} \right)^{1/2} = \left( \frac{2.128 \cdot 10^{-6}}{1.3 \cdot 10^7} \right)^{1/2} = 4.045 \cdot 10^{-7}$$

se calcula  $d$  y para tal efecto se tienen que calcular  $H(I)$  con la ecuación (3.71)

$$H(I) = H(I)_{0.99} \left\{ \left( 1 + \frac{1}{8fk_d I k_p O^2} \right)^{1/2} - \left( \frac{1}{8fk_d I k_p O^2} \right)^{1/2} \right\}$$

$$H(I) = 4.0454 \cdot 10^{-7} \left\{ \left( 1 + \frac{1}{4 \cdot 2.128 \cdot 10^{-6} \cdot 1.3 \cdot 10^7 \cdot (13.1923)^2} \right)^{1/2} - \left( \frac{1}{4 \cdot 2.128 \cdot 10^{-6} \cdot 1.3 \cdot 10^7 \cdot (13.1923)^2} \right)^{1/2} \right\}$$

$$H(I) = 4.016 \cdot 10^{-7}$$

y  $d$  queda:

$$d = k_p H(I) / k_p M_0 = (1.3 \cdot 10^7 \cdot 4.016 \cdot 10^{-7}) / (1.88 \cdot 10^4 \cdot 2.36) = 0.000117$$

Se debe de recordar que el número adimensional llamado número de Damköhler está definido por la siguiente ecuación:

$$Da = k_p H(I)_{0.99} \theta \quad (5.1)$$

Esta ecuación es explicada en la definición de la ecuación (3.75).

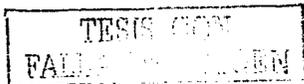
Calculamos los grados de polimerización a partir de las ecuaciones (4.16) y (4.17) y se necesita calcular  $q$  que para una polimerización un reactor batch con transferencia a la cadena queda como sigue:

$$q = \frac{k_p [M]}{k_p [M] + k_t H(I) + k_{tr} [E]} =$$

$$q = \frac{1.88 \cdot 10^4 \cdot 2.36}{1.88 \cdot 10^4 \cdot 2.36 + 1.3 \cdot 10^7 \cdot 4.016 \cdot 10^{-7} + 3.64 \cdot 10^4 \cdot 1.533 \cdot 10^{-2}} = 0.987464$$

$$\mu_n = \frac{1}{1-q} = \frac{1}{1-0.987464} = 79.77$$

$$\mu_w = \frac{1+q}{1-q} = \frac{1+0.987464}{1-0.987464} = 158.54$$



A partir de estas se calculan los pesos moleculares promedios con las ecuaciones (4.6) y (4.8)

$$\bar{M}_w = \mu_w M_n = 158.54 * 104.149 = 16,511.78 \text{ kg/kmol}$$

$$\bar{M}_n = \mu_n M_n = 79.77 * 104.149 = 8,307.965 \text{ kg/kmol}$$

se calculan también la polidispersidad y la varianza con las ecuaciones (4.9) y (4.8) respectivamente:

$$D = \frac{\mu_w}{\mu_n} = \frac{158.54}{79.77} = 1.987$$

$$\sigma_n^2 = \mu_n \mu_w - (\mu_n)^2 = (158.54)(79.77) - (79.77)^2 = 6,283.483$$

$$\sigma_n = 79.27$$

Para finalizar se obtiene la distribución de pesos moleculares a partir de las ecuaciones (4.13) y (4.11) y se muestra en la figura 5.3.

Todos los resultados del cálculo del reactor se presentan en la tabla 5.6.

Tabla 5.6. Resultados del cálculo de un reactor tipo batch.

$t_{\text{mic}}(\text{min})$	2.9768	$x$	0.99	$M_w$ (kg/kmol)	16,511.78
$\tau(\text{min})$	13.1923	$D$	1.9874	$Da$	4.605
$V(\text{dm}^3)$	54,214.84	$M_n$ (kg/kmol)	8,307.965	$N_p$	$2.17 * 10^{18}$

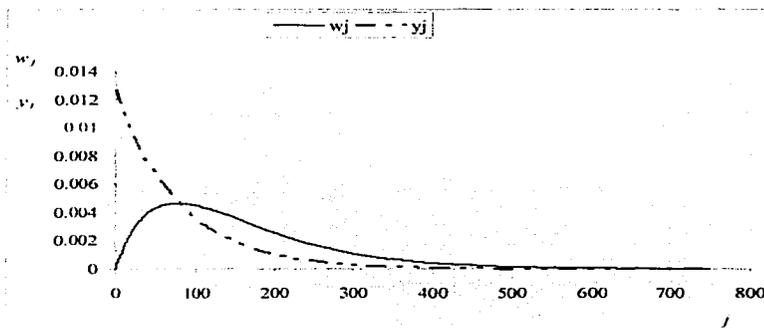


Figura 5.3. Distribución de pesos moleculares en el reactor batch.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 5.2. EJEMPLO DE APLICACIÓN EN UN CSTR.

Para el cálculo del reactor CSTR se establecen las siguientes suposiciones:

- Los parámetros que se usaron en el reactor batch (tabla 5.1) son los mismos para el cálculo del reactor CSTR así como toda la receta y las proporciones a las que son alimentados los compuestos involucrados en la reacción.
- Se establece una conversión del 0.99 y una terminación por transferencia de la cadena usando como agente al ter-nonilmercaptano.
- Se tiene una base de cálculo de 1000 kg/min de polímero y a partir de esta se hacen los cálculos.
- No hay interferencias debidas a impurezas en los reactivos y en los aditivos.
- El modelo usado está basado en el caso 2 de la teoría de Smith-Ewart, por lo que se considera que el valor promedio de radicales dentro de la partícula es de 0.5 ya que al ser estireno el monómero utilizado se tienen las mismas consideraciones hechas en el cálculo anterior ya que los reactivos, aditivos y emulsificante no varían, y se tienen las mismas proporciones de estos.
- Se supone una operación isotérmica, pero como se he explicado en el caso del reactor batch esto no es rigurosamente cierto.
- Este modelo también supone que es un reactor HCSTR y que opera en estado estable. Esto también es poco probable ya que los reactores de este tipo tienen la tendencia a presentar multiplicidad de estados. (sección 3.1.2.3)

### Cálculo de las alimentaciones.

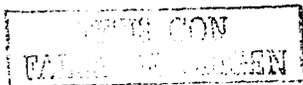
$$F_{M_0} = \frac{1000 \text{ kg}_{\text{min}}}{0.99} = 1010.1 \text{ kg}_{\text{min}}$$

$$F_{I_0} = \frac{F_{M_0} * 1.0}{100} = \frac{1010.1 * 1.0}{100} = 10.1 \text{ kg}_{\text{min}}$$

$$F_{S_0} = \frac{F_{M_0} * 0.15}{100} = \frac{1010.1 * 0.15}{100} = 1.515 \text{ kg}_{\text{min}}$$

$$F_{S_0} = \frac{F_{M_0} * 2.0}{100} = \frac{1010.1 * 2.0}{100} = 20.22 \text{ kg}_{\text{min}}$$

$$F_{S_0} = \frac{F_{M_0} * 0.15}{100} = \frac{101.01 * 0.15}{100} = 0.1515 \text{ kg}_{\text{min}}$$



$$F_{H_2O} = \frac{F_{M_{H_2O}} * 397.7}{100} = \frac{1010.1 * 397.7}{100} = 4017.16 \frac{kg}{min}$$

$$F_{total} = 1010.1 + 10.1 + 1.515 + 20.22 + 1.515 + 4017.16 = 5061.51 \frac{kg}{min}$$

$$V_{H_2O} = \frac{F_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{4017.16}{0.9779} = 4107.945 dm^3$$

#### Cálculo de concentraciones.

$$C_{M_0} = \frac{1000 F_{M_0}}{PM_{M_0} V_{H_2O}} = \frac{1000(1010.1 kg)}{(104.149 \frac{g}{mol})(4107.945 dm^3)} = 2.36 \frac{mol}{dm^3}$$

$$C_{E_0} = \frac{1000 F_{E_0}}{PM_{E_0} V_{H_2O}} = \frac{1000(10.1 kg)}{(160.321 \frac{g}{mol})(4107.945 dm^3)} = 1.533 * 10^{-2} \frac{mol}{dm^3}$$

$$C_{I_0} = \frac{1000 F_{I_0}}{PM_{I_0} V_{H_2O}} = \frac{1000(1.515 kg)}{(270.324 \frac{g}{mol})(4107.945 dm^3)} = 1.364 * 10^{-3} \frac{mol}{dm^3}$$

$$C_{S_0} = \frac{1000 F_{S_0}}{PM_{S_0} V_{H_2O}} = \frac{1000(20.22 kg)}{(272.381 \frac{g}{mol})(4107.945 dm^3)} = 1.807 * 10^{-2} \frac{mol}{dm^3}$$

$$C_{S_{ARCO,0}} = \frac{1000 F_{S_{ARCO,0}}}{PM_{S_{ARCO,0}} V_{H_2O}} = \frac{1000(1.515 kg)}{(84.007 \frac{g}{mol})(4107.945 dm^3)} = 4.39 * 10^{-3} \frac{mol}{dm^3}$$

Debido a que las concentraciones son iguales que el caso del reactor batch se omite una lista donde se reporten estos datos solo se reporten en la tabla 5.7 los flujos de alimentación de las sustancias involucradas.

Tabla 5.7. Cantidades alimentadas al reactor CSTR.

Compuesto	Alimentación (kg/min)	Compuesto	Alimentación (kg/min)
M	1052.63	S <sup>+</sup>	21.0526
I	1.579	NaOH (O <sub>2</sub> )	1.579
E	10.1	H <sub>2</sub> O	4186.309
Total			5274.126

#### Cálculo de la velocidad de reacción.

Se calcula el volumen de la reacción con las ecuaciones de la tabla 3.3.



$$V_R = \frac{m_p}{k_p H(1) a_{\text{ext}} M_R [M]_i (1-x)}$$

$$V_R = \frac{1000}{(1.88 \cdot 10^{-4})(4.04 \cdot 10^{-2})(104.149)(2.36)(1-0.99)} = 53500.33 \text{ dm}^3$$

Con la ecuación (3.59) se calcula el tiempo de residencia promedio

$$\theta = \frac{V_R}{F_{i0}} = \frac{53500.33 \text{ dm}^3 (0.9059 \text{ kg/dm}^3)}{(1010.1 \text{ kg/min})} = 47.98 \text{ min}$$

Con este tiempo de residencia se calcula  $N_p$  con la ecuación (3.57)

$$N_p = \frac{a_{\text{ext}} S^2}{\Gamma(5/3) (36\pi\mu^2)^{1/3} \theta^{2/3}}$$

antes de calcular necesitamos el valor de  $\Gamma(5/3)$ , para tal efecto se usa la siguiente ecuación matemática.

$$\Gamma\left(n + \frac{2}{3}\right) = \frac{1}{3^n} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \prod_{k=1}^n (3k-1)$$

siendo

$$\Gamma\left(\frac{2}{3}\right) = 1.35412 \text{ y } n = 1$$

$$\Gamma\left(1 + \frac{2}{3}\right) = \frac{1}{3} (1.35412)(3-1) = 0.902746$$

$$N_p = \frac{(3.132 \cdot 10^7)(1.807 \cdot 10^{-2})}{(0.902746)(36\pi(6.524 \cdot 10^{-2})^2)^{1/3} (47.98^{2/3})} = 2.80 \cdot 10^{18} \text{ partículas/dm}^3$$

se calcula la velocidad de reacción:

$$R_r = k_p [M_p] N_p n \theta$$

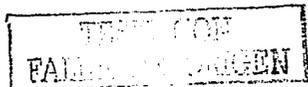
con  $x = 0.99$  la concentración en la partícula es de 5.21.

Quedando la velocidad de reacción:

$$R_r = (1.88 \cdot 10^{-4})(5.21)(2.8 \cdot 10^{18}) \cdot 2 \cdot 6.023 \cdot 10^{23} = 0.228 \text{ mol/min}$$

**Cálculo de los parámetros estadísticos.**

El número de Damköhler se calcula de acuerdo a la tabla 3.3.



$$x = 1 - \frac{1}{1 + Da}$$

quedando:

$$Da = \frac{1}{1-x} - 1 = \frac{1}{1-0.99} - 1 = 99$$

y calculando después  $H(1)$  a partir del valor de  $H(1)_{0 \rightarrow \infty}$  obtenido en el caso anterior.

Este valor no cambia por que de hecho está definido para un reactor batch.

$$H(1) = H(1)_{0 \rightarrow \infty} \left\{ \left[ 1 + \frac{1}{8/k_{td} k_p \theta^2} \right]^{1/2} - \left[ \frac{1}{8/k_{td} k_p \theta^2} \right]^{1/2} \right\}$$

$$H(1) = 4.04 * 10^{-5} \left\{ \left[ 1 + \frac{1}{4 * 2.128 * 10^{-6} * 1.3 * 10^7 * (47.98)^2} \right]^{1/2} - \left[ \frac{1}{4 * 2.128 * 10^{-6} * 1.3 * 10^7 * (47.98)^2} \right]^{1/2} \right\}$$

$$H(1) = 4.037 * 10^{-5}$$

$$d = \frac{(1.3 * 10^7)(4.037 * 10^{-5})}{(1.88 * 10^7)(2.36)} = 0.000118$$

A partir del valor de  $q$  para un reactor CSTR se calculan los grados de polimerización del reactor:

$$q = \frac{k_p M}{k_p M + k_t H(1) + k_{tr} E + V/O}$$

$$q = \frac{1.88 * 10^4 * 2.36}{1.88 * 10^4 * 2.36 + 1.3 * 10^7 * 4.037 * 10^{-5} + 3.64 * 10^4 * 1.533 * 10^{-2} + 1/47.98}$$

$$q = 0.987463$$

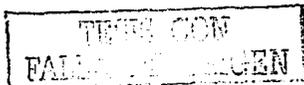
Con este valor calculamos los valores de grado de polimerización usando las ecuaciones de la tabla 3.4.:

$$\mu_n = \frac{1+d}{d(1-\epsilon/2)} \frac{1}{1+Da} = \frac{1+0.000118}{0.000118} \frac{1}{1+99} = 84.75$$

$$\mu_w = 1 + \epsilon + \frac{2 + \epsilon(1-d)Da}{d} \frac{1}{1+Da} = 1 + \frac{2}{0.000118} \frac{1 - (0.000118 * 99)}{1+99} = 168.511$$

Se calculan los pesos moleculares promedio

$$M_w = \mu_w M_n = 168.51 * 104.149 = 17,550,306^{g/mol}$$



$$\bar{M}_n = \mu_n M_R = 84.75 * 104.149 = 8,826.627 \text{ g/mol}$$

Se calcula la polidispersidad y la varianza.

$$D = \frac{\mu_w}{\mu_n} = \frac{168.51}{84.75} = 1.988$$

$$\sigma_n^2 = \mu_n \mu_w - (\mu_n)^2 = (168.51)(84.75) - (84.75)^2 = 7,098.66$$

$$\sigma_n = 84.25$$

Se calculan las distribuciones de peso molecular con las ecuaciones (4.11) y (4.13) y se muestra en la Fig. 5.4.

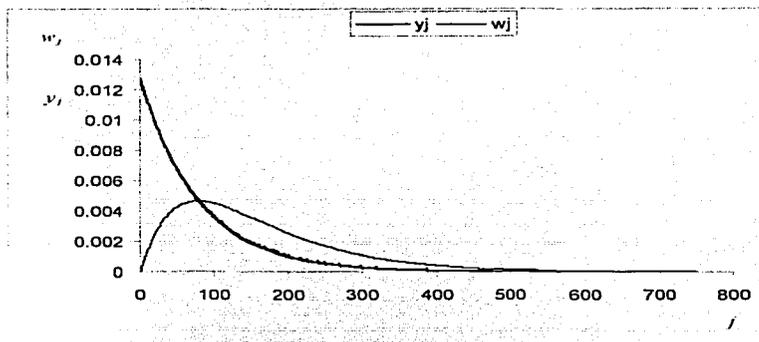


Figura 5.4. Distribución de pesos moleculares del reactor CSTR.

Conocidos todos los datos se obtiene la distribución de tiempos de residencia con la ecuación (3.60) y se muestra en la Fig. 5.5.

$$F(t)dt = \int_0^t e^{-t-\theta} dt$$

Los datos principales del reactor se enlistan en la tabla 5.8 de la misma manera que se hizo con el ejemplo anterior.

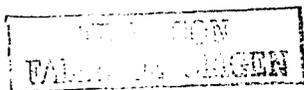


Tabla 5.6. Resultados del cálculo de un reactor tipo CSTR.

$t_{nuc}(min)$	-----	$X$	0.99	$\bar{M}_w$ (kg/kmol)	17,550.306
$\theta(min)$	47.98	$D$	1.988	$D\alpha$	99
$V(dm^3)$	53500.33	$\bar{M}_n$ (kg/kmol)	8,826.627	$N_p$	$2.80 \cdot 10^{18}$

donde  $t_{nuc}$  es el tiempo de nucleación de las partículas.

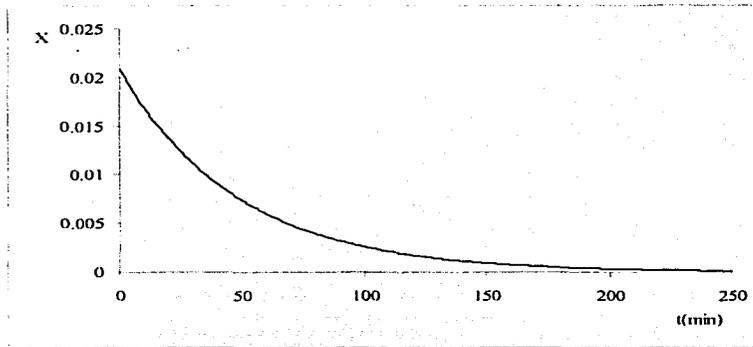
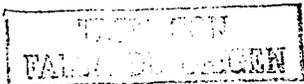


Figura 5.5. Distribución de tiempo de residencia.

### 5.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

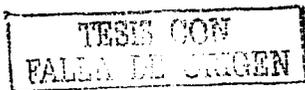
Encontrando las diferencias que se pueden notar en los resultados se puede hacer una comparativa como sigue:

- Al revisar los principales parámetros de los dos reactores nos podemos dar cuenta que estos siguen las predicciones que se presentan en la bibliografía para estos tipos de reactores. El volumen es muy similar lo que es de suponerse al tener la misma base de cálculo. En el caso de número de Damköhler, este parámetro es menor en el reactor batch lo que está previsto en la bibliografía, siendo este número menor para un reactor batch que para uno del tipo CSTR a la misma conversión. Por consecuencia la relación entre tiempos de residencia tiene la misma tendencia, el tiempo de residencia debe ser menor en un reactor batch que para uno continuo ya que el número de

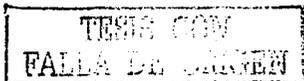


Damköhler es una medida de la relación entre el tiempo de residencia del reactor y los tiempos de la reacción (ver sección 3.1.2.5. del presente trabajo). En cuanto al tiempo de nucleación en los dos reactores no se puede hacer una comparación. En este modelo se hace la suposición de que en el reactor continuo la etapa 1 no ocurre dentro del reactor. Esto se debe a que la velocidad de reacción en este tipo de procesos depende del número de partículas nucleadas y de la concentración dentro de las partículas la cual en este caso se mantiene constante a lo largo del tiempo (esto se explicó en las suposiciones hechas en el cálculo hecho para el reactor batch). En un reactor continuo de tanque agitado las condiciones de reacción se presentan siempre iguales a lo largo tiempo y dentro del volumen del reactor, lo cual hace que las partículas estén siempre nucleadas dentro del mismo y que el número de estas sea siempre igual (en el capítulo 3 se explica la forma de cómo se pueden nuclear partículas para un reactor CSTR mediante un pre-reactor).

- b) En cuanto a los parámetros estadísticos la polidispersidad y la distribución de pesos moleculares son prácticamente iguales. Esto sucede en los casos de polimerización en compartimientos. La polimerización en emulsión es de este tipo, ya que la reacción se lleva a cabo dentro de las partículas. Si esta comparación se hiciera con procesos de polimerización en masa o en solución los parámetros serían muy diferentes. Se supuso que la distribución de pesos moleculares que existe en un reactor batch es la de Flory. Esto no sucede al menos que se cumplan dos condiciones; 1) que no haya etapa 3 en la polimerización, y 2) que tampoco haya efecto gel. Estas dos condiciones se pueden cumplir en este caso. En el caso de la primera condición, las razones ya se han explicado en los párrafos anteriores. El efecto gel o efecto Trommsdorf no es común que se presente en la polimerización en emulsión. La viscosidad del medio en este tipo de reacciones no varía de una manera significativa y la temperatura de transición vítrea del estireno es mucho mayor a la temperatura a la que se efectúa esta reacción en el caso de los reactores. Siguiendo con esto, los pesos moleculares promedio son muy similares así como la longitud promedio de la cadena. La razón para que esto suceda es que en los cálculos para los dos reactores se hacen tendiendo en consideración el uso de un agente de transferencia de cadena para controlar la longitud de la misma.

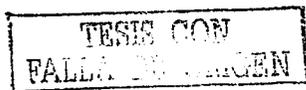


c) Dentro de las ventajas que se tiene al usar un reactor del tipo intermitente está la del tiempo de residencia menor para una misma conversión que si se usara un reactor del tipo continuo. La tendencia que se sigue en este tipos de procesos es la de usar reactores batch, lo que hace que la información y formulaciones existentes en la industria sean diseñadas para este tipo de reacciones. La flexibilidad en este tipo de reactores es otra ventaja que tienen sobre los reactores continuos. Se puede tener una conversión y calidad de producto iguales alimentando el reactor con diferentes cantidades y condiciones, sin que esto varíe significativamente la operación del mismo reactor. En las operaciones de polimerización en emulsión los reactores más usados a nivel industrial son los reactores intermitentes lo que hace que la tendencia en cuanto a la construcción y diseño de procesos de polimerización sea tomando en cuenta este tipo de reactores sobre los continuos, lo cual los pone en ventaja sobre los reactores continuos. Se puede utilizar también para obtener diferentes sustancias que son producidas por reacción química sin que estas sean necesariamente polímeros. Pero se tienen ciertas desventajas y estas pueden ser: la existencia de tiempos muertos para la operación de este tipo de reactores. Hay que cargar los reactivos en este reactor y después, cuando la reacción se ha completado, se para y se descarga, lo que hace que se tengan pérdidas de tiempo y cierta incomodidad de operación debido a estos tiempos; a pesar de que el tiempo de residencia es menor se debe de tener cuidado en la medición de tiempo en el que se lleva a cabo la reacción, ya que la operación es intermitente y aún teniendo un sistema de medición de tiempo muy exacto, no se puede dejar de lado que puede haber diferencias sustanciales en los polímeros debido a diferencias de tiempos de residencia y a errores humanos en la operación. Los reactores CSTR tienen la ventaja de ser continuos y por eso no hay maniobras adicionales en la carga y descarga. El producto que se obtiene no tiene diferencias significativas entre lotes como las que pueden tener en los reactores batch cuando se ha logrado una operación en estado estable. En la operación se presentan desventajas comenzando por la cantidad de controles necesarios para una operación segura y sin fluctuaciones. Los reactores continuos tienen la tendencia a presentar multiplicidad de estados lo que hace que la operación sea más compleja. En los reactores continuos son usados en menor escala a nivel industrial lo que en



consecuencia, hace que considerarlos en los procesos de polimerización en emulsión se mas difícil y que la tendencia sea usar reactores intermitentes. Para tener una operación similar a un reactor batch se usan trenes de reactores continuos lo cual encarece la operación. Los reactores continuos necesitan de equipo adicional para la operación lo que hace que estos todavía sean más caros y complejos.

- d) Dentro del presente trabajo se tiene que mencionar que los resultados obtenidos son para un caso idealizado. El modelo de Smith-Ewart es un modelo complejo pero en el que se hacen suposiciones que simplifican el cálculo de la velocidad de reacción dentro de un sistema de polimerización en emulsión. El caso del estireno es uno de los más simples dentro del modelo mencionado, los casos 1 y 3 presentan factores que pueden hacer que el cálculo matemático de la velocidad de reacción tenga más variables y por tanto se haga más complicado. En los trabajos más recientes acerca de polimerización en emulsión del estireno se han encontrado que a pesar de que presenta poca solubilidad en agua, la polimerización en emulsión del estireno puede tener un comportamiento como el descrito en el caso 1 del modelo de Smith-Ewart a ciertas condiciones de reacción. Estos resultados muestran que no se puede tener la seguridad de que el sistema se comporte siempre de forma predecible, es decir, que la polimerización de un monómero siempre este dentro de uno de los tres casos de la teoría y que la polimerización de este monómero se haga siempre siguiendo las condiciones de este caso y sea asumido como cierto siempre. Otro problema que se puede tener al usar un modelo simplificado es el de omitir efectos que pueden llegar a ser determinantes dentro de un proceso, las reacciones de polimerización en general son altamente exotérmicas, debido a esto, considerar que una reacción de este tipo no tiene cambios en la temperatura dentro del reactor puede hacer que haya desviaciones importantes, más aún, el efecto de la transferencia de calor es importante para el diseño de un reactor de polimerización, lo que hace pensar que por ahí se pueden tener diferencias importantes en los valores reales. La influencia de los fenómenos de difusión es otro factor importante y en este caso se pone poco énfasis a este aspecto, pero para tener una mejor aproximación a la realidad se deben de tener en cuenta dichos fenómenos.



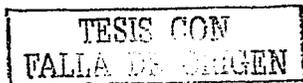
## CONCLUSIONES.

La polimerización en emulsión es un proceso complejo que involucra diversos fenómenos químicos y fisicoquímicos. En el esquema básico de una polimerización en emulsión se considera que la iniciación tiene lugar en la fase acuosa, la propagación dentro de las partículas de polímero-monomero solubilizadas con el emulsificante; se considera asimismo que la función de las gotas de monómero es la de almacén de monómero y que las reacciones de terminación y transferencia ocurren dentro de la partícula ó en su superficie. A partir de este esquema básico existen una gran cantidad de mecanismos posibles en cuanto a la nucleación, entrada y salida de radicales, reacciones en la superficie de la partícula, entre otros aspectos.

Debido a la complejidad del tema el objetivo principal del trabajo de tesis fue presentar una guía accesible y que resumiera la extensa bibliografía que trata sobre los mecanismos y modelos de polimerización en emulsión. Se presenta también un modelo matemático para el cálculo de reactores tanto del tipo continuo de tanque agitado así como uno del tipo intermitente. Este modelo usa las diferentes teorías expuestas en este trabajo y está propuesto como una simplificación de modelos matemáticos rigurosos. Se presentan las suposiciones que se hicieron los investigadores que desarrollaron partes este modelo y cuales son las limitaciones del mismo. Este modelo no es el único y se presenta como un modelo desarrollado por varios investigadores y es recopilado en el presente trabajo. Las suposiciones están basadas tanto en observaciones hechas en esta reacción así como en polimerizaciones que se llevan a cabo en medios homogéneos.

Se puede concluir que se este trabajo puede ser una guía útil para la comprensión de este tema ya que contiene la información necesaria, no solo para estudiantes sino para cualquier persona que quiera introducirse al tema. Esto aunado a la ventaja de tener esta información en español, idioma en el cual no hay mucha información al respecto.

Al demostrar, mediante un ejemplo, cual es el uso del modelo y las diferencias que existen en éste cuando se utiliza para el cálculo de un reactor intermitente o para un reactor del tipo continuo, se pude notar la utilidad de disponer de un modelo simplificado. Los resultados obtenidos están dentro de las predicciones hechas por la teoría de Smith -Ewart, lo que nos hace concluir que el modelo se puede usar aproximación para el cálculo de reactores de polimerización en emulsión. De acuerdo con esto, se puede ver que la

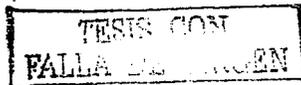


polidispersidad y las distribuciones de peso molecular calculadas se encuentran dentro de los valores típicos reportados. Hay que subrayar que estos resultados no pudieron ser comparados contra datos obtenidos de reactores comerciales debido a la naturaleza confidencial de los mismos. Debido a esto se recomienda hacer trabajos relacionados a este tema, tratando de comprobar experimentalmente los resultados de esta tesis. Se recomienda asimismo el desarrollo de programas para el cálculo del reactor utilizando modelos más rigurosos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Athey, Robert D. jr.; *Emulsion Polymer Technology*; Marcel Dekker, Inc.; USA; 1991.
2. Bamford, Clement H.; Redox Initiators; en Eastmond, Geoffrey; Ledwith, Anthony; Russo, Saverio; Sigwalt, Pierre (edited by); *Comprehensive Polymer Science*; vol. 3; *Chain Polymerization I*; Pergamon Press; Great Britain; 1989
3. Bartoň J., Capek, I.; *Radical Polymerization in Disperse Systems*; Ellis Horwood; Eslovaquia; 1994.
4. Billingham, Norman C.; Molecular Weight Distribution; en Eastmond, Geoffrey; Ledwith, Anthony; Russo, Saverio; Sigwalt, Pierre (edited by); *Comprehensive Polymer Science*; vol. 3; *Chain Polymerization I*; Pergamon Press; Great Britain; 1989
5. Billmeyer, Fred W. Jr.; *Textbook of Polymer Science*; John Wiley & son; 3<sup>ra</sup> edition; USA; 1984
6. Bischoff, Kenneth B.; Froment, Gilbert F.; *Chemical Reactor Analysis and Design*; John Wiley & son; 2<sup>nd</sup> edition; USA; 1990.
7. Brandup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A.; *Polymer Handbook*; John Wiley & Sons; 4ta. Ed.; U.S.A; 1999
8. Brooks, B. W.; Why Are Polymerization Reactors Special? *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1158 - 1162.
9. Cochin, D.; Laschewsky, A.; Emulsion Polymerization of Styrene Using Conventional, Polymerizable, and Polymeric Surfactants. A Comparative Study; *Macromolecules*; **1997**; *30*; 2278 - 2287.
10. Dotson, Neil A.; Galván, Rafael; Laurence, Robert; Tirrel, Matthew; *Polymerization Process Modeling*; VCH; U.S.A. 1996.
11. Dunn, A.S; Effects of the Choice of Emulsifier in Emulsion Polymerization, en Piirma, Irja (edited by); *Emulsion Polymerization*; Academic Press; U.S.A; 1982.
12. Duerksen, J.H.; Hamielec, A.E.; Hodgins, J.W.; Polymer Reactors and Molecular Weight Distribution: part I. Free Radical Polymerization in a Continuous Stirred-Tank Reactor; *AIChE J.* **1967**; *13*, 6, 1081-1086.
13. Flory, Paul; *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press; USA; 1953.
14. Fogler, H Scott.; *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*; Pearson Education; México; 2001.
15. Fried, Joel R.; *Polymer Science and Technology*; Prentice Hall; USA; 1995.



16. Gilbert, Robert G.; Napper, Donald H.; Polymerization in Emulsion; en Eastmond, Geoffrey; Ledwith, Anthony; Russo, Saverio; Sigwalt, Pierre (edited by); *Comprehensive Polymer Science*; vol. 3; *Chain Polymerization I*; Pergamon Press; Great Britain; 1989.
17. Hamielec A. E. & MacGregor, J. F.; Latex Reactor Principles: Design, Operation, and Control; en Piirma, Irja (edited by); *Emulsion Polymerization*; Academic Press; U.S.A; 1982.
18. Hamielec, A.E.; Hodgins, J.W.; Tebbens, K; Polymer Reactors and Molecular Weight Distribution; part II. Free Radical Polymerization in a Batch Reactor; *AIChE J.*; 1967; 13, 6, 1089-1091.
19. Hansen, F. K. & Ugelstad, J.; Particle Formation Mechanisms; en Piirma, Irja (edited by); *Emulsion Polymerization*; Academic Press; U.S.A; 1982.
20. Kee-Youn Yoo, Boong-Goon Jeong, Hyun-Ku Rhee, Molecular Weight Distribution control in a Batch Polymerization Reactor Using the On-Line Two-Step Method; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 1999, 38, 12, 4805 - 4814.
21. Kine, Benjamin B.; Redlich, George H.; The Role of Surfactants in Emulsion Polymerization; en Wasan, Darsh T.; Gin, Martin E.; Shah, Dinesh O. (edited by) *Surfactants in Chemical/Process Engineering*; Marcel Dekker Inc.; Surfactant Science Series Vol. 28; U.S.A; 1988.
22. Levenspiel, Octave; *El Omnilibro de los Reactores Químico*; editorial Reverté; España; 1986.
23. Levenspiel, Octave; *Ingeniería de las Reacciones Químicas*; Reverté; 2<sup>nd</sup> edición; México; 1990.
24. McGrath, James E.; Chain Reaction Polymerization; *J. Chem. Ed.*; 1981; 58; 11; 844 - 862.
25. Moad, Graeme; Solomon, David H.; Azo and Peroxy Initiators; en Eastmond, Geoffrey; Ledwith, Anthony; Russo, Saverio; Sigwalt, Pierre (edited by); *Comprehensive Polymer Science*; vol. 3; *Chain Polymerization*; Pergamon Press; Great Britain; 1989.
26. Monteiro, Michael J.; de Barbeyrac, Jean; Free - Radical Polymerization of Styrene Emulsion Using a Reversible Addition - Fragmentation Chain Transfer Agent with a Low Transfer Constant: Effect on Rate, Particle Size, and Molecular Weight, *Macromolecules*; 2001; 34, 4416 - 4423.
27. Moritz, Hans-Ulrich; Reichert, Karl-Hans; Polymer Reaction Engineering; en Eastmond, Geoffrey; Ledwith, Anthony; Russo, Saverio; Sigwalt, Pierre (edited by); *Comprehensive Polymer Science*; vol. 4; *Chain Polymerization II*; Pergamon Press; Great Britain; 1989.
28. Nauman, E. B.; Polymerization Reactor Design; en McGreavy (edited); *Polymer Reactor Engineering*; Blakie Academic & Professional; USA; 1994
29. Nauman, E.B.; *Chemical Reactor Design*; John Wiley & son; USA; 1987.



30. Piirma, Irja; *Polymeric Surfactants*; Marcel Dekker Inc.; Surfactant Science Series vol. 42; U.S.A.; 1992.
31. Poehlein, Gary W.; *Emulsion Polymerization in Continuous Reactors*; en Piirma, Irja (edited by); *Emulsion Polymerization*; Academic Press; U.S.A.; 1982.
32. Rudin, Alfred; Molecular Weight Distribution; en Eastmond, Geoffrey; Ledwith, Anthony; Russo, Saverio; Sigwalt, Pierre (edited by); *Comprehensive Polymer Science*; vol. 4; *Chain Polymerization II*; Pergamon Press; Great Britain; 1989.
33. Salazar, Annia; Gugliotta, Luis M.; Vega, Jorge R.; Meira, Gregorio R.; Molecular Weight Control in a Starved Emulsion Polymerization of Styrene; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **1998**; **37**; 3582 – 3591.
34. Schmidt, Lanny D.; *The Engineering of Chemical Reactors*; Oxford University Press; USA; 1998.
35. Schork, F. J.; Reactor Operation and Control, en McGreavy (edited); *Polymer Reactor Engineering*; Blakie Academic & Professional; USA; 1994.
36. Schuler, Hans, Suzhen Zhang; Real Time Estimation of the Chain Length Distribution in a Polymerization Reactor; *Chem. Eng. Sci.*, **1985**, **40**, 10, 1891 – 1905.
37. Tirrel, Matthew; Galvan, Rafael; Laurence, Robert L.; *Polymerization Reactors*; en Carberry, James J.; Vanna, Arvind; (edited); *Chemical Reaction and Reactor Engineering*; Marcel Dekker Inc; USA; 1987.
38. Wang, Xiaoru; Boya, Bito; Sudol, David E.; El-Aasser, Mohamed S.; Effect of a Reactive Surfactant and Its Polymeric Counterpart on the Kinetics of Seeded Emulsion Polymerization of Styrene; *Macromolecules*; **2001**; **34**; 8907 – 8912.
39. Wang, X.; Sudol, E. D.; El – Aasser; Emulsion Polymerization of Styrene Using the Homopolymer of a Reactive Surfactant; *Langmuir*; **2001**; **17**; 6865 – 6870.
40. Wang, X.; Sudol, E. D.; El – Aasser; Emulsion Polymerization of Styrene Using a Reactive Surfactant and Its Polymeric Counterpart: Kinetic Studies; *Macromolecules*; **2001**; **34**; 7715 – 7723

Sitios web consultados

<http://numbers.computation.free.fr/Constants/Miscellaneous/gammaFunction.html>

<http://functions.wolfram.com/gamma/06.05.03.0011.01>

<http://www.clarkson.edu/subramanian/ch490/supplem/gamma.pdf>

