

33  
29



# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

COPOLIMERIZACION EN EMULSION:  
ESTIRENO-ACRILATO DE BUTILO.  
EFECTO DEL INICIADOR.

## T E S I S

Que para obtener el Título de  
INGENIERO QUIMICO  
P r e s e n t a

OSBALDO GARCIA AVILA



México, D. F.

1985



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

## I N D I C E

	PAGINA	
OBJETIVOS	1	
RESUMEN	11	
CAPITULO I	Introducción	1
CAPITULO II	Fundamentos teóricos	4
	A) Copolimerización	6
	B) Emulsión	12
	C) Reacción de iniciación	19
CAPITULO III	Parte experimental	38
	A) Equipo empleado	38
	B) Procedimiento	43
CAPITULO IV	Resultados	51
CAPITULO V	Discusión de resultados	66
CAPITULO VI	Conclusiones y comentarios	108
NOMENCLATURA		112
BIBLIOGRAFIA		115
APENDICE		117

OBJETIVOS.- La realización del presente trabajo se rige mediante el planteamiento de los objetivos siguientes:

- 1.- Obtener el copolímero ESTIRENO/ACRILATO DE BUTILO, usando el proceso de emulsión, para diferentes relaciones de monómero alimentado y con variación en la cantidad de iniciador.
- 2.- Obtener curvas cinéticas para las relaciones de monómeros y cantidades de iniciador empleadas, observando la influencia de este último sobre la conversión global de reacción.
- 3.- Observar la influencia del iniciador empleado sobre la velocidad de polimerización (velocidad de propagación) y obtener el exponente al cual está elevada la concentración de iniciador y del que depende la velocidad de polimerización.
- 4.- Obtener las cantidades, de cada uno de los monómeros, incorporadas al copolímero final (composición del copolímero) empleando técnicas de cromatografía de gases y resonancia magnética nuclear (RMN).
- 5.- Obtener, en algunas corridas, los cromatogramas de permeación en gel y comparar los parámetros de él derivan.

**RESUMEN.**

Como se anota en los objetivos planteados, el presente - trabajo consiste, principalmente, del desarrollo experimental sobre la copolimerización en emulsión de los monómeros acrilato de butilo y estireno.

El proceso se efectúa en forma batch, alimentando al inicio todos los componentes de la formulación, en cada una de - las corridas realizadas, inyectando nitrógeno como atmósfera inerte y manteniendo agitación y temperaturas constantes.

La cinética de la reacción se sigue por extracción de - muestras, a determinados intervalos de tiempo y a lo largo de toda la reacción, que posteriormente se someten a cromatografía de gases y a gravimetría. Los datos generados en esta forma son utilizados para elaborar curvas cinéticas, tanto globales como individuales, que a su vez son empleadas para conocer la influencia del iniciador sobre la velocidad de polimerización y sobre la composición de que consta el copolímero - a lo largo y al final de la reacción. Este último punto se - compara con la composición teórica resultante de la ecuación general de la copolimerización.

El látex final de reacción se coagula, purificando el - producto para poder enviarlo a resonancia magnética nuclear y cromatografía de permeación en gel, observando y discutiendo los resultados así obtenidos, terminando con ello el ciclo experimental.

Además, se realizan corridas para tratar de explicar algunas desviaciones surgidas durante la experimentación.

## CAPITULO I.

### INTRODUCCION.

Los polímeros han estado presentes entre nosotros durante mucho tiempo. La naturaleza sintetiza polímeros, como la celulosa, desde tiempos muy anteriores a la invención de productos sintéticos por el hombre.

El hombre primitivo usó los polímeros naturales para obtener herramientas y armas, pero fue hasta el siglo XIX cuando empezó a modificarlos.

Un polímero es simplemente una molécula muy grande (macromolécula) formada por la unión de muchas pequeñas, llamadas monómeros.

Los polímeros se forman haciendo reaccionar entre sí muchas moléculas de la unidad o unidades repetitivas. En algunos casos las moléculas pueden reaccionar consigo mismas para formar homopolímeros; en otras ocasiones se requieren dos o más entidades monoméricas que polimerizan en forma conjunta, por lo que la macromolécula obtenida contiene como unidades estructurales los monómeros participantes y en cuyo caso resulta un copolímero. En todos los casos, los monómeros reaccionan en serie para formar la macromolécula o macromoléculas diferenciándose, básicamente, en la longitud de la cadena, es decir, en el número de unidades repetidas dentro de la cadena, llamado grado de polimerización.

La unidad repetitiva del polímero es usualmente equivalente o casi equivalente al monómero o monómeros de partida -

del que se forman. En algunos casos la repetición es lineal, en forma semejante a como una cadena la forman sus eslabones. En otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas en retículos tridimensionales.

La ciencia de las macromoléculas se divide en materiales biológicos y no biológicos. Los primeros forman la base misma de la vida y la inteligencia; mientras que los segundos son primordialmente los materiales sintéticos utilizados para fibras, plásticos y elastómeros, perteneciendo a este grupo el copolímero tratado en el presente documento.

Referente a los polímeros sintéticos existe una gran variedad, derivándose, la mayoría de ellos, del petróleo y han pasado a ser materiales de mucha importancia para la humanidad, siendo esenciales para su vestido, habitación, transporte y comunicación, así como para las comodidades de la vida moderna. Una consecuencia de este uso amplísimo de los polímeros es que hoy en día las industrias relacionadas con estos materiales emplean la mayor parte de químicos e ingenieros químicos.

La importancia del presente trabajo experimental radica, primordialmente, en la continua y creciente demanda de los polímeros y en la falta de estudios cinéticos sobre el actual sistema reaccionante, que trata de la copolimerización en emulsión de los monómeros acrilato de butilo y estireno, a temperatura constante de 60 °C, utilizando persulfato de potasio como iniciador y agua como fase continua, facilitando en esta forma el control de temperatura, reduciendo costos al elimi-

nar los medios solventes, obteniéndose altas velocidades de polimerización y elevados pesos moleculares.

Finalmente, se espera que este trabajo pueda ser de utilidad para todas aquellas personas que, de una u otra forma, estén relacionadas o interesadas en el tema, ya sea que continúen y profundicen en el mismo o inicien otro tomando como un primer intento los resultados aquí reportados.

CAPITULO II

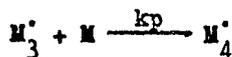
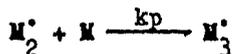
## FUNDAMENTOS TEORICOS.

## GENERALIDADES.

Las polimerizaciones en emulsión iniciadas por radicales libres están compuestas de diferentes reacciones, consistiendo básicamente en:



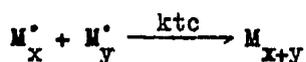
en realidad, esta etapa consta de dos pasos; el primero, genera radicales libres por descomposición térmica del iniciador; el segundo, adiciona una unidad de monómero creando una cadena radical.



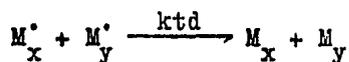
etc.

la cadena inicialmente creada crece al adicionar unidades monoméricas.

**TERMINACION.**- Cuando las cadenas radicales en crecimiento reaccionan entre sí formando un nuevo enlace covalente para dar lugar a una sola cadena, se tiene terminación por adición (o combinación):



ahora bien, si el hidrógeno final y su electrón libre de un radical en crecimiento se fija en el otro, resultando dos cadenas macromoleculares; una con terminación saturada y la otra con un doble enlace. Este tipo de reacción se denomina terminación por dismutación (o desproporción):



### A) COPOLIMERIZACION.

Se denomina así a la polimerización conjunta de dos o más monómeros, resultando una macromolécula que contiene como unidades estructurales los monómeros participantes en la reacción. No implica que el número relativo de los diferentes monómeros será el mismo en las distintas moléculas de copolímero formadas, o igual en las diferentes porciones de una molécula del copolímero.

La cantidad de cada monómero adicionado al copolímero dependerá de las reactividades de cada uno de ellos; es decir, de la facilidad con que un radical  $M_1^{\bullet}$  reaccione consigo mismo o con  $M_2^{\bullet}$ .

Las relaciones de reactividad de los monómeros ( $r_1$  y  $r_2$ ) son las relaciones de la constante de velocidad de un radical dado para la adición del propio monómero a la adición del otro, determinando la secuencia en que las diferentes unidades monoméricas son incorporadas dentro de la cadena en crecimiento. Así, si  $r_1$  es mayor que 1, significa que  $M_1^{\bullet}$  prefiere adicionar  $M_1$ , mientras que, si  $r_1$  es menor que 1, prefiere adicionar  $M_2$ . Además, si el producto  $r_1 r_2 = 1$ , las unidades monoméricas se incorporarán al azar, influenciadas por la relación  $M_1/M_2$  alimentada. Por otro lado, si  $r_1 r_2$  es menor que 1, las unidades  $M_1$  y  $M_2$  serán colocadas en forma más dispuesta a la alternancia.

Estos parámetros son especialmente notorios durante la etapa de propagación, dando la característica especial de la copolimerización: determina completamente la composición del

copolímero. Aquí, el copolímero inicialmente producido puede agotar el monómero, con respecto al otro reactante, ocasionando un desvío en la composición del producto con la conversión.

Con respecto a la copolimerización por radicales libres, generalmente se establece que las reactividades son poco influenciadas por la mayoría de las variables comunes. En el rango de temperatura ambiente a 100 °C hay poca variación de reactividades en copolimerización binaria. Sin embargo, hay una tendencia a que el producto  $r_1 r_2$  se aproxime a 1 con el incremento de la temperatura.

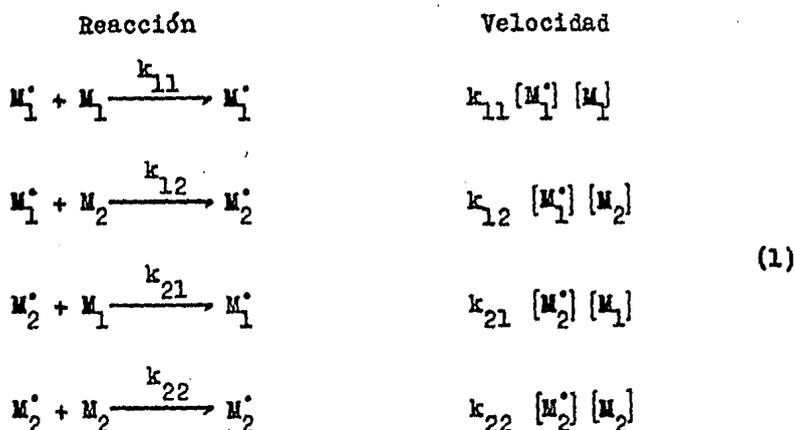
El cambio de solventes tiene poco efecto sobre las reactividades en la copolimerización por radicales libres. También han permanecido inalterables en estudios realizados para copolimerización en emulsión, masa o solución, donde ambos monómeros son insolubles en agua. Por otro lado, cuando uno de los monómeros es parcial o completamente soluble, la variación en las reactividades puede relacionarse, precisamente, a la relación de monómeros existente en la fase no acuosa.

#### A.1) CINÉTICA.

Durante muchos años, el estudio de la cinética de la copolimerización ha ido retrasado respecto al de las propiedades de los mismos, que con frecuencia se mostraron más útiles que los homopolímeros, y fue en 1936 cuando Dostal atacó por vez primera el mecanismo de la copolimerización, suponiendo que la velocidad de adición depende sólo de la naturaleza del grupo terminal en la cadena radical. Así, los monóme-

ros  $M_1$  y  $M_2$  conducen a radicales de los tipos  $M_1^\bullet$  y  $M_2^\bullet$ .

Existen cuatro formas posibles en las que pueden adicionarse los monómeros:



Posteriormente, en 1944, la cinética de la copolimerización fue elucidada por Lewis, Mayo, Alfrey y Wall, añadiendo al esquema de Dostal la hipótesis del estado estacionario, aplicado a cada tipo de radical separadamente, es decir, las concentraciones de  $M_1^\bullet$  y  $M_2^\bullet$  deben permanecer constantes; de ello, la velocidad de conversión de  $M_1^\bullet$  a  $M_2^\bullet$  debe ser igual a la velocidad de conversión de  $M_2^\bullet$  a  $M_1^\bullet$

$$k_{21} [M_2^\bullet] [M_1] = k_{12} [M_1^\bullet] [M_2] \quad (2)$$

las velocidades de consumo de los dos tipos de monómeros son:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1^\bullet] [M_1] + k_{21} [M_2^\bullet] [M_1] \quad (3)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2]$$

definiendo  $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

(4)

combinando las ecuaciones 2, 3 y 4 obtenemos:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}$$

(5)

La ecuación (5) se conoce como la Ecuación del Copolímero. Representa la velocidad de adición de los monómeros  $M_1$  y  $M_2$  sobre las cadenas macromoleculares y, en definitiva, la proporción de los dos monómeros en el copolímero, en las primeras etapas de la reacción. Puesto que las constantes de iniciación y terminación no se incluyen en la ecuación (5), la composición del copolímero es independiente de la velocidad global de reacción y de la concentración del iniciador.

## A.2) TIPOS DE COPOLIMERIZACION.

**IDEAL.**- Se presenta cuando los dos radicales muestran igual - preferencia para la adición de cualesquiera de los monómeros. Generalmente, este es el caso de las copolimerizaciones ini-- ciadas por radicales libres. La distribución de las unidades monoméricas, en el copolímero formado, es completamente al - azar y corresponde a:

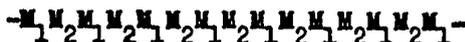
$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}} \quad \text{o} \quad r_1 r_2 = 1$$

El grupo terminal de la cadena creciente no influye so-- bre la velocidad de adición, por lo que rara vez son de compo sición homogénea, aún cuando se formen secuencias más o menos largas de cada monómero dentro del copolímero.

**ALTERNANTE.**- Cada radical prefiere adicionar, exclusivamente, el otro monómero:

$$r_1 r_2 = 0$$

La cadena en crecimiento adiciona regularmente y en for-- ma alternada a  $M_1$  y  $M_2$ , independientemente de la concentra--- ción de la mezcla de monómeros. El grupo terminal de la cade-- na creciente influye determinantemente sobre la adición de - los monómeros, formando una cadena del tipo:





## B) EMULSION.

Una emulsión (también llamada látex) es una dispersión - de una fase A dentro de una fase B. Puede considerarse como - un sistema que contiene dos fases líquidas: una de ellas está dispersa en estado globular dentro de la otra, que es la fase continua y generalmente es agua. Este es el caso de las polimerizaciones en emulsión.

En principio, los dos líquidos que intervienen en una emulsión deben ser insolubles uno en el otro; por tanto, es necesario mantener los glóbulos en estado disperso mediante un agente emulsificante (jabón).

El emulsificante deberá contar con tres características principales:

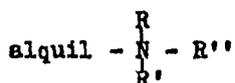
- 1.- Mantener una emulsión estable, evitando la coalescencia - de las gotas de monómero.
- 2.- No debe interferir con el sistema de iniciación o propaga - ción de la reacción.
- 3.- No debe impartir propiedades adversas al producto final - cuando se tengan residuos de emulsificantes en él.

### B.1) TIPOS DE EMULSIFICANTES.

Los emulsificantes utilizados en polimerizaciones en emulsión son de cuatro tipos: Aniónicos, Catiónicos, Anfotéricos y No Iónicos.

**ANIONICOS.**- El pH de la fase acuosa es generalmente básico. - Los más comunes son jabones y sales de sodio de ácidos carboxílicos de cadena larga ( $C_{12}$  a  $C_{14}$ ). Son más efectivos a pH - entre 9 y 11. La emulsión coagula en medio ácido.

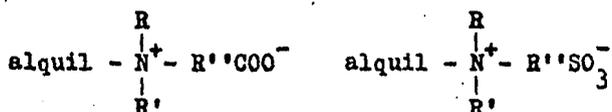
**CATIONICOS.**- El pH de la fase acuosa es generalmente ácido. - Normalmente son aminas de cadena larga, de grupo cloruro o sulfato:  $(RNH_3)Cl$ ,  $(RNH_3)_2SO_4$ , o bién, poseen una estructura del tipo:



Son inestables en medio alcalino. Las velocidades de polimerización obtenidas generalmente son bajas y el látex posee pobre estabilidad. Pueden ser usados en agua dura. La coagulación se efectúa al pasar a pH básico.

**ANFOTERICOS.**- Contienen grupos hidrofílicos, tanto ácidos como básicos. Actúan como emulsificantes catiónicos en medio ácido y como emulsificantes aniónicos en medio básico.

No se han estudiado ampliamente para polimerizaciones en emulsión. Su constitución química es del tipo:



**NO IONICOS.**- Son no iónicos en su carácter de ser insensibles a los cambios de pH. Comprenden éteres o ésteres de polialcoholes. La polimerización procede lentamente, pero mejora considerablemente al usarlo junto con emulsificantes aniónicos.- Con con mejores resultados, se usan como estabilizadores de emulsiones posteriores a la polimerización. La coagulación se efectúa por calentamiento del látex.

## B.2) POLIMERIZACION EN EMULSION.

Es un proceso empleado en polimerizaciones por radicales libres, efectuándose la reacción entre los monómeros que se encuentran emulsificados. Se caracteriza porque el iniciador está disuelto en la fase acuosa, además de que el diámetro de las partículas del polímero producido son del orden de  $0.1\mu\text{m}$ .

El crecimiento de las cadenas tiene lugar en el interior de las gotitas monómero-polímero. También las reacciones de terminación se efectúan dentro de ellas.

Las gotas de monómero emulsificado sirven como reserva y será cedido al medio acuoso o a las gotas monómero-polímero a medida que la reacción avanza, con el consiguiente decremento de volumen, en las primeras, y un incremento, en las segundas.

Las ventajas que presenta este proceso, respecto a los de masa o solución, son:

- En muchas aplicaciones, el mismo látex es una forma de uso ideal, tales como en pinturas y recubrimientos superficiales, adhesivos, impregnado y recubrimiento de papel, tratamiento de pieles y textiles, etc.
- El control de la iniciación, propagación, transferencia de cadena y reacciones de terminación son fáciles, en términos generales, involucrando temperaturas relativamente bajas en la reacción ( $0 - 80^{\circ}\text{C}$ ).
- Puede operarse fácilmente en forma continua.
- Se obtienen altas velocidades de reacción simultáneamente con altos pesos moleculares.
- La viscosidad de un látex prácticamente es independiente del peso molecular del polímero que contiene. Se ve muy po-

co afectada durante la reacción, pudiéndose alcanzar altas concentraciones del polímero a bajas viscosidades, facilitando así la agitación y la transferencia de calor, o bien la transferencia de masa cuando se requiere bombeo a través de tuberías.

- El medio continuo es agua, eliminando los costos que involucran el uso de solventes y reduciendo el riesgo de algún incendio.
- Cuando se necesita el polímero en forma sólida, simplemente se coagula el látex y el producto se lava y seca.

Algunas desventajas son:

- No todos los monómeros insaturados pueden polimerizar por este proceso (v.gr.: propileno e isobutileno).
- El producto obtenido es invariablemente contaminado por el emulsificante o residuos de productos de descomposición.
- La polimerización estereoespecífica rara vez se presenta.

### B.3) MECANISMO.

Antes que la reacción haya empezado, el látex puede dividirse en tres partes:

- i) La fase acuosa contiene: el agua, una pequeña cantidad de monómeros disueltos y el iniciador soluble en el agua.
- ii) La fase orgánica, constituida esencialmente con gotitas de monómero (glóbulos de reserva) de tamaño muy grande - comparadas con las partículas del polímero encontradas - al final de la reacción.
- iii) Unas moléculas de monómero "solubilizado" por el jabón - disperso dentro del agua en micelas y unas moléculas de iniciador solubilizadas, también por el jabón.

#### B.4) MECANISMO DE LA POLIMERIZACION.

Consta de tres pasos:

Primero.- El iniciador se descompone e inicia la reacción en las moléculas aprisionadas dentro de las micelas. No hay iniciación dentro de los glóbulos de reserva; es en el interior del monómero solubilizado (en las micelas) donde empieza la polimerización. Las gotitas de reserva alimentan:

- i) Los nuevos centros de iniciación de las moléculas, es decir, la solubilización de nuevas moléculas.
- ii) Los centros que contienen cadenas en crecimiento para dar partículas de monómero-polímero.

este mecanismo provoca que:

- Las gotitas de monómero vayan disminuyendo.
- Las partículas monómero-polímero y los nuevos centros formados consumen cada vez más jabón.

La primera etapa de la polimerización se caracteriza por que termina hacia 20% de conversión. En este momento sólo quedan:

- Los centros de iniciación del polímero.
- Las partículas monómero-polímero que han alcanzado su tamaño máximo.

Segundo.- La polimerización continúa nada más por crecimiento de las cadenas ya iniciadas. Durante todo este tiempo la conversión es lineal y más rápida que en el primer paso, hasta cerca del 60%.

Tercero.- El monómero sin reaccionar disminuye a un grado tal que la polimerización ya no es lineal. La curva de conversión cambia de pendiente.

## B.5) TEORIA SMITH-EWART.

En un sistema en emulsión típico se generan radicales li bres a una velocidad aproximadamente de  $10^{13}$  p/ml/seg. Exis-- ten alrededor de  $10^{14}$  partículas de polímero/ml. Se ha mostra do que la terminación de los radicales libres en la fase acu sa es despreciable y que las corrientes de difusión son ade-- cuadas para la rápida difusión de los radicales hacia las par tículas de polímero. Prácticamente la totalidad de los radica les libres se introducen en las partículas de polímero, aprox imadamente uno por partícula cada 10 seg. Además, dos radica les libres dentro de la misma partícula de polímero se termi nan en unas milésimas de segundo; por consiguiente, cada par tícula de polímero debe contener la mayoría del tiempo uno o ningún radical libre. En cualquier instante, la mitad de las partículas contienen un radical libre, la otra mitad, ninguno.

La velocidad de polimerización por centímetro cúbico de emulsión es:

$$R_p = k_p [M] \frac{N}{2}$$

Dado que la concentración de monómero es aproximadamente constante, la velocidad depende principalmente del número de partículas presentes y no de la velocidad de generación de ra dicales.

El grado de polimerización también depende del número de partículas:

$$\bar{x}_n = \frac{k_p N [M]}{p}$$

y en función de la velocidad de formación de radicales libres.

En la polimerización en emulsión puede aumentarse la velocidad aumentando el número de partículas de polímero. Si la velocidad de iniciación se mantiene constante, el grado de polimerización aumenta en lugar de disminuir al crecer la velocidad.

Dado que el número de partículas de polímero está determinado por el número de micelas de jabón inicialmente presentes, tanto la velocidad como el peso molecular aumentan con mayores concentraciones de jabón.

La cinética de Smith-Ewart exige que:

$$R_p \propto N, [I]^{0.4}, [E]^{0.6}$$

$$N \propto [I]^{0.4}, [E]^{0.6}$$

$$\bar{x}_n \propto N, [E]^{0.6}, [I]^{-0.6}$$

En polimerización en emulsión, para sistemas homogéneos, se ha comprobado que 20-30% de conversión, la adición de una cantidad de iniciador no tiene ninguna influencia sobre la velocidad de polimerización.

#### B.6) DESVIACIONES DE LA CINÉTICA SMITH-EWART.

El esquema cinético anterior está muy idealizado. Explica sólo una pequeña parte de la literatura sobre la polimerización en emulsión, pero está de acuerdo para monómeros como estireno, butadieno e isopreno, cuya solubilidad en agua es pequeña (menos del 0.1%).

La teoría Smith-Ewart no es aplicable cuantitativamente

cuando se tiene:

- Partículas más grandes ( $>0.1 - 0.15 \mu\text{m}$ ) que pueden contener a más de una cadena creciente simultáneamente.
- Monómeros con superior solubilidad en agua (1-10%).
- Transferencia de cadena al emulsificante.

### C) REACCION DE INICIACION.

Por iniciación se entiende la totalidad de procesos por los cuales un centro de propagación vendría a estar presente en una polimerización. Así, puede comprender varias etapas individuales. Estas pueden incluir:

- i) Formación de radicales dentro de la fase acuosa, por ejemplo, mediante reacciones químicas que implican la adición inicial de sustancias.
- ii) Reacción con moléculas de agua para formar otros radicales.
- iii) Reacción con moléculas de monómero disueltas en la fase acuosa, con la formación de centros oligoméricos de propagación.
- iv) Transferencia de radicales o centros oligoméricos de propagación, de la fase acuosa a los lugares de polimerización.
- v) Iniciación de centros de propagación dentro de los lugares de polimerización.

#### G.1) TIPOS DE INICIADORES.

Convencionalmente, los sistemas de iniciación se dividen en dos tipos: 1) Iniciadores disociativos y 2) Iniciadores redox.

1) Como su nombre lo indica, los iniciadores disociativos son aquellos que funcionan por simple disociación de una molécula o un ion en dos especies radicales, en las cuales tiene lugar la iniciación. Para propósitos prácticos, los iniciadores de este tipo y de importancia en polimerizaciones en emulsión son las sales inorgánicas del ácido persulfúrico. La etapa inicial en el proceso de iniciación, generalmente se considera como disociación homolítica del ion persulfato en dos especies iones-radicales de sulfato:



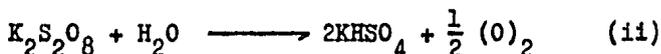
2) Los iniciadores redox son sistemas que comprenden dos o más sustancias, las cuales, por interacción mutua, producen radicales libres capaces de iniciar la polimerización. Su nombre deriva del hecho que estas combinaciones dependen de sus efectividades de la interacción entre un agente reductor y un agente oxidante.

Mientras que la distinción entre iniciadores disociativos y redox puede parecer que está clara a primera vista, en realidad pueden resultar ciertas dudas porque generalmente se cree que el persulfato, en sistemas convencionales de polimerización en emulsión de estireno butadieno, actúa como los iniciadores redox; la otra parte del sistema es proporcionado por el mercaptano, el cual es primordialmente adicionado como un agente de transferencia de cadena para reducir el grado de polimerización del producto.

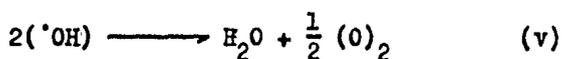
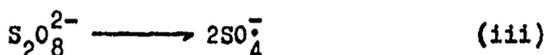
C.2) CINÉTICA Y MECANISMO DE LA DESCOMPOSICIÓN DEL PERSULFATO EN MEDIO ACUOSO.

Estudios sobre la cinética de la descomposición de persulfatos en solución acuosa, primero fueron hechos por Levi y Migliorini<sup>(6)</sup> y después por Green-Masson<sup>(7)</sup> y Kailan y colaboradores<sup>(8)</sup>. En general, ellos concuerdan en que la descomposición del persulfato en solución acuosa es de primer orden respecto a la concentración del ion persulfato, y que la reacción es catalizada por iones hidrógeno.

Todas las reacciones en solución alcalina, neutra y ácida pueden ser escritas como:

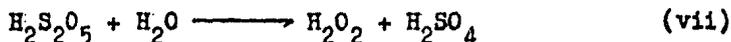
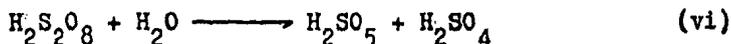


mecanísticamente, sin embargo, los procesos deben tener lugar de acuerdo a esquemas tales como los siguientes:



Uno de los productos de la reacción es el anión bisulfato y, por extensión, este es capaz de ionizarse en iones hidrógeno y sulfato, en ausencia de soluciones buffer. El pH del medio mostrará una caída durante el curso de la descomposición. En soluciones fuertemente ácidas (son de poco interés en polimerizaciones convencionales en emulsión) se cree que

ocurren las siguientes reacciones:



Estudios más recientes sobre la cinética y mecanismo de la descomposición del persulfato (Kolthoff y Miller<sup>(9)</sup>) son de particular interés: el pH se mantiene constante y la descomposición sigue una cinética siempre de primer orden con respecto a la concentración del ion persulfato; además, el coeficiente de velocidad depende fuertemente del pH, especialmente en soluciones ácidas.

El efecto del pH sobre los coeficientes de velocidad de primer orden para la descomposición del persulfato de potasio a 50°C pueden observarse en la figura C-1. En ella se ve que el pH tiene relativamente pequeños efectos hasta que la solución es fuertemente ácida (pH > 3).

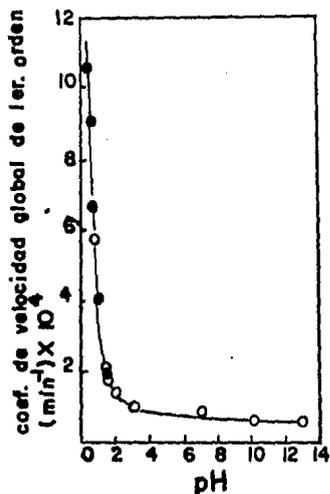


Fig. C-1

Efecto del pH sobre el coeficiente de primer orden para la descomposición térmica del persulfato de potasio en solución acuosa a 50°C.

Los coeficientes de velocidad fueron ajustados a fuerza iónica constante de 0.4. Concentración inicial de persulfato = 0.01 mol/l (puntos o) y 0.1 mol/l (puntos ●).

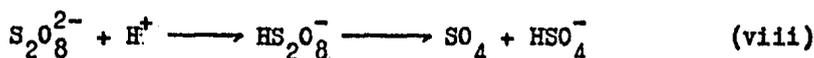
Kolthoff y Miller establecen que la variación de todos los coeficientes de velocidad de primer orden,  $k_0$ , con pH dentro del rango estudiado (1 a 13) puede representarse por la ecuación:

$$k_0 = k_1 + k_2 [H^+]$$

Así, todas las reacciones pueden considerarse que constan de dos reacciones simultáneas; una es de descomposición no catalizada y la otra sigue una catálisis de primer orden por el ion hidrógeno.

El efecto de la temperatura sobre la descomposición podría interpretarse en términos de la energía de activación; -33.5 Kcal/mol para la reacción no catalizada, y de 26.0 Kcal/mol para la reacción catalizada por ácido.

El mecanismo que Kolthoff y Miller propusieron para una descomposición no catalizada es esencialmente el mismo de las ecuaciones iii), iv) y v). Para la reacción catalizada propusieron:

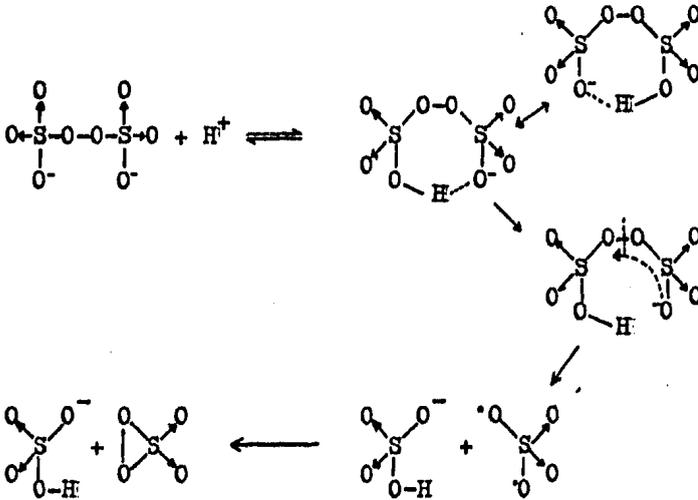


en ácidos fuertes, sugieren que también puede ocurrir la siguiente reacción:

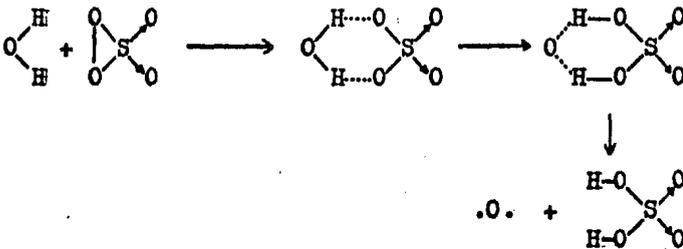


Un posible mecanismo para la reacción (viii) podría involucrar la formación de un estado de transición cíclico para -

las especies  $\text{HS}_2\text{O}_8^-$ , con la subsecuente descomposición por -  
transferencia del electrón:

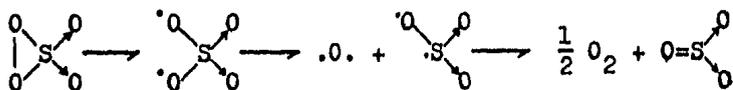


Para la reacción (ix) se tendría:



Este mecanismo está de acuerdo con las observaciones como la formación de  $\text{SO}_3$ . En medio acuoso podría ser indistinguible de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . No obstante, es inconsistente en que predice que el oxígeno liberado viene del agua. El siguiente mecanis-

no alternativo evita esta dificultad:



El mecanismo implicado en las reacciones (iii) a (v) y - (viii) a (x) es consistente con el comportamiento de la cinética observada si se cumplen dos condiciones: 1) que las reacciones catalizadas con ácido y no catalizadas ocurren independientemente una de otra, y 2) que las reacciones (iii) y - (viii) son las etapas respectivas que determinar la velocidad. El mecanismo propuesto también es consistente con la evidencia de que el oxígeno liberado por las reacciones no catalizadas viene del agua, mientras que el  $\text{O}_2$  liberado por reacciones catalizadas con ácido viene del persulfato.

Los resultados de una de las investigaciones más completas sobre la cinética de la descomposición térmica del persulfato han sido publicados por Hakoila<sup>(10)</sup>. En soluciones sin buffer se encontró que la reacción es autocatalítica, de acuerdo a la reducción del pH que acompaña a la descomposición. El coeficiente de velocidad incrementa en forma aproximadamente lineal con el tiempo. Los coeficientes de velocidad estimados por Hakoila se muestran en la tabla C-I.

A cualquier temperatura dada, el coeficiente de velocidad decrece con el incremento de la concentración de persulfato, siendo especialmente notorio a temperaturas mayores. Esto se considera que se debe a un incremento de la fuerza iónica, puesto que la naturaleza del medio en que se realiza la descomposición se altera cuando la concentración inicial del per

sulfato se incrementa. Hakoila también dió un detallado análisis de la cinética basado esencialmente en el esquema de las reacciones dadas por Kolthoff-Miller. Esto le permitió calcular los coeficientes de velocidad de primer orden para la descomposición térmica del anión persulfato ácido, bajo varias condiciones, como se muestra en la tabla C-II.

Tabla C-I. Coeficientes de velocidad para la descomposición térmica del persulfato de potasio en agua pura a varias concentraciones iniciales y varias temperaturas.

<u>Coef. de velocidad de 1er. orden (seg<sup>-1</sup>) x 10<sup>8</sup></u>				
<u>Concentración inicial de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (mol/l)</u>				
<u>T (°C)</u>	<u>0.0200</u>	<u>0.0500</u>	<u>0.100</u>	<u>0.200</u>
25	2.30	1.97	1.70	1.40
35	12.0	11.5	10.7	9.9
45	66	62	58	54
60	578	544	522	499

La tabla C-II muestra que a cualquier temperatura y nivel de bisulfato de potasio dados, el coeficiente de velocidad incrementa marcadamente con el incremento de la concentración inicial del persulfato de potasio, interpretándose como un efecto del incremento en la fuerza iónica del medio. Del mismo modo, la velocidad incrementa cuando la cantidad de bisulfato de potasio aumenta, siendo, igualmente, un efecto de

la fuerza iónica, puesto que el análisis seguido para el efecto puramente catalítico de los iones de hidrógeno derivan de los aniones bisulfato adicionados. Estas observaciones aparentemente están en desacuerdo con aquellas de Kolthoff-Miller, pero es conveniente notar que éstos variaron su fuerza iónica por adición de perclorato de sodio al medio de reacción, mientras que Hakoila lo varió adicionando reactantes.

Tabla C-II. Valores calculados del coeficiente de velocidad para la descomposición térmica del anión persulfato ácido en solución acuosa a varias temperaturas y concentraciones (según Hakoila).

KHSO <sub>4</sub>		Coef. vel. 1er. orden (seg <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>8</sup>		
		Concentración inicial de K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (mol/l)		
T (°C)	(mol/l)	0.05	0.1	0.2
25	0.02	26.1		
	0.04	28.1	46.2	69.8
	0.06		49.6	74.4
35	0.02	107		
	0.04	107	169	223
	0.06		164	233
45	0.02	312		
	0.04	351	445	602
	0.06		490	690
60	0.02	1790		
	0.04	2150	2550	2890
	0.06		2490	2970

### C.3) MECANISMO DE LA INICIACION POR IONES PERSULFATO.

Evans y Baxendale<sup>(1)</sup> han sido los primeros en sugerir que la iniciación de la polimerización en emulsión por sales de persulfato involucra la descomposición del anión en dos iones radicales de sulfato, por medio de los cuales procede la polimerización a través de un mecanismo normal de radicales libres.

La evidencia principal de que los productos de la descomposición del persulfato pueden actuar como radicales primarios de iniciación, viene de la observación de que las moléculas de polímero preparadas, usando este iniciador, frecuentemente tienen azufre combinado.

Kolthoff, O'Connor y Hansen<sup>(2)</sup> concluyeron que, en ausencia de reacciones de transferencia al monómero, los polímeros producidos contienen dos átomos de azufre por molécula. Esto concuerda con la iniciación por radicales-iones sulfato exclusivamente, y con la terminación por combinación de radicales en crecimiento.

Las conclusiones generales que se pueden obtener de los trabajos hechos por Bartlett-Nozaki<sup>(3)</sup>; Smith<sup>(4)</sup>; Kolthoff-O'Connor-Hansen<sup>(2)</sup>; son que, si se hacen las asignaciones en forma debida para el mecanismo de terminación y para reacciones de transferencia, una proporción sustancial de las moléculas tuvieron porciones de azufre contenido como sus especies iniciales. Las especies iniciadoras han sido ampliamente consideradas como iones-radicales sulfato. Además, se mostró que los grupos sulfato vienen combinados químicamente con las cadenas de polímero, cuando la iniciación es efectuada con persulfato de potasio.

La eficiencia del persulfato siempre es menor que 100%, en el sentido que parte de él puede permanecer sin descomponer al final de la reacción o que puede perderse en reacciones secundarias. Además, parece ser que entre el 45% y el 100 de los grupos sulfato combinados están en la superficie, más que estar "enterrados" en las partículas. La contribución de estos grupos superficiales a la densidad de carga superficial, ayuda a la estabilidad coloidal del látex.

El total de grupos sulfato terminales es siempre menor que dos, excepto para partículas muy grandes, y la razón podría ser la ocurrencia de reacciones laterales (como la iv antes citada) conduciendo a radicales hidroxilo y a la posibilidad de iniciación y terminación de esos radicales; una consecuencia sería la presencia de grupos hidroxilo combinados en el polímero.

Ahora, es necesario comparar la velocidad de iniciación y la velocidad de producción de iones-radicales sulfato.

Si pudiera mostrarse que todas las cadenas de polímero son iniciadas por tales iones-radicales, no garantizaría que todos los iones-radicales formados en la fase acuosa son efectivos en la iniciación. Habría una merma considerable de radicales por la reacción con agua (reacción iv), evidenciándose por la caída del pH que acompaña a muchas polimerizaciones iniciadas con persulfato, aunque la eficiencia total de la reacción no necesariamente se verá afectada.

Smith encontró, para polimerizaciones en emulsión de estireno, que las velocidades de formación de iones-radicales sulfato, combinación de azufre e iniciación de cadenas de polímero, son todas iguales en magnitud.

La velocidad de producción de radicales está entre el rango  $5 \times 10^{11}$  a  $2 \times 10^{14}$  por segundo por mililitro de fase acuosa, dependiendo de la temperatura y de la concentración de persulfato, por lo que, al menos en polimerizaciones en emulsión de estireno, la mayoría de las cadenas son iniciadas por iones-radicales sulfato, además de que un número sustancial de esos radicales producidos por descomposición térmica son usados en la iniciación.

La velocidad de formación de partículas de polímero es de la misma magnitud a bajas temperaturas, pero tiende a ser menor a temperaturas mayores.

Kolthoff, O'Connor y Hansen re-examinaron las relaciones entre la velocidad de iniciación de las moléculas de polímero y la velocidad de formación de radicales en fase acuosa, para polimerización en emulsión de estireno, iniciada por persulfato. Concluyeron que la velocidad de iniciación es la misma que la de formación de radicales, cuando se tiene una sustancia formadora de micelas (del tipo ácido graso), y que la primera es alrededor de diez veces mayor que la segunda en ausencia de tal sustancia formadora de micelas. Este efecto lo interpretaron como físico, más que químico, de acuerdo a la reducción de la concentración del monómero presente en la fase acuosa.

Dunn y Taylor<sup>(15)</sup> comprobaron la eficiencia del iniciador: el 60% de los radicales formados son efectivos en la iniciación de la polimerización.

Ahora, sólo queda discutir el mecanismo por el cual las especies de la fase acuosa pasan al interior de las micelas o

de las partículas de polímero.

La teoría de Harkins sólo requiere que las especies radicales activas sean adquiridas por las micelas y partículas; no fija restricciones sobre el mecanismo de adquisición. Si, como es usual en polimerización en emulsión, los radicales son generados en la fase acuosa y, por tanto, externamente a los sitios de polimerización, es una cuestión de interés decidir qué factores causan que un radical o sus derivados, pasen al interior de una micela o partícula.

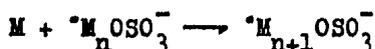
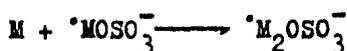
Hasta ahora, los factores que gobiernan esta entrada no son bien entendidos. El problema es que hay pocas razones --obvias para que las entidades, tales como el ion-radical sulfato o el radical hidroxilo, pasarían dentro de las micelas o partículas. En realidad, consideraciones termodinámicas conducirían a creer que el reparto entre la fase acuosa polar y la fase de la micela o partícula, mucho menos polar, estaría fuertemente en favor de lo anterior. Además, si el comportamiento del anión sulfato puede ser tomado como guía, aún la absorción específica del ion-radical sulfato en la interfase agua-partícula es probablemente muy débil, a menos que la densidad superficial de carga sea alta y positiva.

El problema es especialmente crítico en el caso de iniciación por iones-radicales sulfato, cuando la sustancia generadora de micelas es de carácter aniónico; para ello, parece que la iniciación requiere de una especie cargada negativamente y que sea absorbida sobre ella o pase a través de una doble capa cargada negativamente. En tal caso se esperaría que el radical de carácter negativo, y su carga negativa, se muevan frente a la entrada de las micelas o partículas por un -

proceso de difusión al azar.

Por razones como las anteriores, ha sido desarrollado un punto de vista alternativo; esto es, que la iniciación de la polimerización ocurre dentro de la verdadera fase acuosa, por adición de moléculas de monómero disuelto al radical libre - primario.

Si M denota una molécula de monómero, la siguiente secuencia de reacciones puede ser concebida:



cuando n aumenta, hay muchas razones para creer que la especie oligomérica  $\cdot\text{M}_n\text{OSO}_3^-$  adquirirá una doble característica: - hidrofílico e hidrofóbico, que es la diferencia de las sustancias tensoactivas. Si tales especies estuvieran presentes en número suficiente (como podría ser el caso en las polimerizaciones de monómeros relativamente solubles en agua) entonces, ellos tenderían a formar sus propias micelas, y esta tendencia, sin duda, sería reforzada por la terminación mutua de radicales dentro de las micelas recientemente formadas, especialmente si la terminación fue acompañada por combinación más que por desproporción. Además, aunque sóloamente una absorción superficial esté tan lejos como concierne al grupo cabezal - del anión sulfato, sería natural que la cadena oligomérica - llevara el radical libre sobre su otro extremo para encontrar

su camino hacia el interior de la partícula, presentándose como un mecanismo plausible por el cual la actividad de un ion-radical sulfato, generado en la fase acuosa, puede pasar al interior de la micela sin el anión sulfato, teniendo que pasar a través de una doble capa cargada negativamente.

Es cierto que el mecanismo no requiere la absorción de un ion cargado negativamente, a la interfase cargada negativamente, pero ahora una fuerza conductora está disponible para el proceso; esto es, la reducción de energía libre de Gibbs que acompaña la expulsión de la cadena oligomérica hidrofóbica, de la fase acuosa.

Según Dunn<sup>(16)</sup>, el problema de la repulsión electrostática, entre la doble capa eléctrica y el radical, es obvio si la iniciación ocurre por vía de los radicales hidroxilo formados por interacción entre los iones-radicales sulfato y el agua, más que por los mismos radicales -iones sulfato. La polimerización podría comenzar en la fase acuosa, produciéndose oligómeros tensoactivos. Pero esas especies terminadas en hidroxilo probablemente mostrarían una fuerte tendencia a ser absorbidas, que ionizan las especies terminadas en sulfato. Dunn señaló que los resultados de las determinaciones de grupos terminales, en polímeros de emulsión, han mostrado, al menos bajo algunas condiciones, que los radicales hidroxilo son responsables en mucho de la iniciación. También, en aquellos casos donde los polímeros iniciados por persulfato contienen menos azufre del esperado teóricamente, es posible que algunas cadenas de polímero hayan sido iniciadas por radicales hidroxilo.

#### C.4) EFECTO DE LA CONCENTRACION DE PERSULFATO SOBRE LA VELOCIDAD DE POLIMERIZACION.

Smith<sup>(17)</sup> ha proporcionado evidencias experimentales para mostrar que, cuando se fija el número de lugares reactivos -- (látex sembrado), la variación del nivel de persulfato no tiene efectos mensurables sobre la velocidad de polimerización, lo cual está completamente de acuerdo con la teoría de Smith-Ewart; sin embargo, para altas concentraciones de persulfato, hay una tendencia a incrementar la velocidad de polimerización con el incremento de la conversión. Smith consideró esto que se debía a la posibilidad de formar nuevos centros reactivos.

A primera vista podría parecer extraño que un incremento en la concentración de persulfato no afectara la velocidad de polimerización, al menos a baja conversión; pero recordando que las consideraciones teóricas sugieren que, para un número fijo de centros reactivos, solamente la mitad será activo a cualquier tiempo, no importa cuántos radicales estén disponibles, con tal que la terminación sea relativamente rápida en el intervalo entre sucesivas entradas de radicales. La adición posterior de iniciador puede no tener efecto sobre la velocidad de polimerización, en un sistema convencional de emulsión, una vez que el número de centros se fija.

De acuerdo a la teoría Smith-Ewart, la constante de velocidad de polimerización es afectada solamente por la concentración inicial de iniciador, porque afecta el número de centros reactivos durante la etapa de formación de ellos; para esto, recordaremos que esa misma teoría predice que este número, y por tanto la constante de velocidad de polimerización,

sería proporcional a las  $2/5$  partes de la concentración del i niciador, si la iniciación es de primer orden con respecto a la concentración de iniciador.

Hay varias referencias en la literatura publicada que a notan que la velocidad de polimerización en emulsión del esti reno, iniciada con persulfato, es aproximadamente proporcio-- nal a la raíz cuadrada de la concentración inicial del inicia dor. Los datos experimentales no permiten hacer una distin--- ción entre este orden de reacción y el de  $2/5$ , predicho por Smith-Ewart.

Los resultados de Price-Adams<sup>(18)</sup> muestran que la relación de  $k_0$  (coeficiente de velocidad de orden cero con respecto al monómero, a concentración constante del iniciador) y la raíz cuadrada de la concentración inicial de persulfato es aproximadamente constante. Los resultados de Kolthoff-Dale<sup>(19)</sup> también confirman la proporcionalidad aproximada entre la velocidad de polimerización y la raíz cuadrada de la concentración del persulfato, para el caso de estireno.

En algunos casos, como en polimerización en emulsión de butadieno y copolimerización en emulsión de estireno-butadieno, la situación es considerablemente complicada por el hecho de que los persulfatos parecen incapaces de iniciar la polime rización por ellos mismos, haciéndose necesaria la adición de una sustancia promotora para que pueda ocurrir. Tal sustancia usualmente es un mercaptano.

#### **C.5) SISTEMA PERSULFATO-MERCAPTANO.**

Aunque los mercaptanos primero fueron introducidos como modificadores del peso molecular, en las polimerizaciones en

emulsión, pronto se hizo visible que ellos también ejercen activación o "efecto promotor" sobre los iniciadores persulfato.

En realidad, en ausencia de mercaptano, las polimeriza--  
ciones en emulsión de butadieno y estireno-butadieno proceden  
muy lentamente. Por otro lado, las polimerizaciones de estire  
no iniciadas con persulfato proceden con bastante facilidad, -  
igual con mercaptano que en su ausencia. Además, la velocidad  
de polimerización en presencia de mercaptano es ligeramente a  
fectada por la concentración de este. Así, Kolthoff-Dale re-  
portan que variando el nivel de n-dodecil mercaptano para po-  
limerización de estireno, en el rango de 0 a 2 ppm, tiene só-  
lo un ligero efecto sobre la velocidad de conversión, que po-  
dría atribuirse a efectos de dilución.

Los efectos promotores de los mercaptanos usualmente son  
explicados por medio de la formación de un par rédox con el -  
persulfato, representado por las siguientes reacciones:



Es razonable suponer que radicales tales como  $\cdot SR$  o  $\cdot MnSR$  po-  
drían entrar más fácilmente, en las partículas y micelas car-  
gadas negativamente, que los radicales  $SO_4^{\cdot -}$  o  $\cdot MnSO_4$ . En a-  
poyo a este mecanismo pueden citarse los hallazgos de Kolth-  
off-Miller: los mercaptanos que contienen de 8 a 12 átomos de  
carbono, solubilizados en solución acuosa por jabones de áci-

dos grasos saturados, son oxidados por los iones persulfato a disulfuros.

Sin embargo, Kolthoff/O'Connor/Hansen<sup>(12)</sup> difieren en el punto de vista que tales reacciones son importantes en el caso de polimerización en emulsión de estireno, concluyendo que los mercaptanos actúan sólomente como agentes de transferencia de cadena en polimerizaciones en emulsión de estireno, con persulfato como iniciador, y que cualquier reacción química entre persulfato y mercaptano no representa un papel en la polimerización. Su conclusión la basan al observar que la cantidad de azufre por unidad de masa de polímero es independiente de la cantidad de mercaptano en el sistema.

Cualquiera que sea el mecanismo por el cual los mercaptanos ejercen sus efectos promotores sobre los persulfatos, queda por explicar por qué los persulfatos por ellos mismos son ineficaces como iniciadores en polimerizaciones en emulsión de butadieno y de estireno-butadieno, a menos que el estireno esté presente en exceso.

### CAPITULO III

#### PARTE EXPERIMENTAL.

##### A) EQUIPO EMPLEADO.

A.1) REACTOR.- Se usó un reactor de cristal con capacidad de tres litros. Consta de un recipiente cilíndrico y tapa con 4 perforaciones en las que se insertan tubos con uniones esmeriladas. La tapa va sujeta al reactor mediante una abrazadera.

En la perforación central se coloca un agitador de acero inoxidable que está conectado a un motor eléctrico de revoluciones controladas (400rpm), pasando el eje a través de un sello de mercurio, para evitar la evaporación de los monómeros y la entrada del aire al reactor.

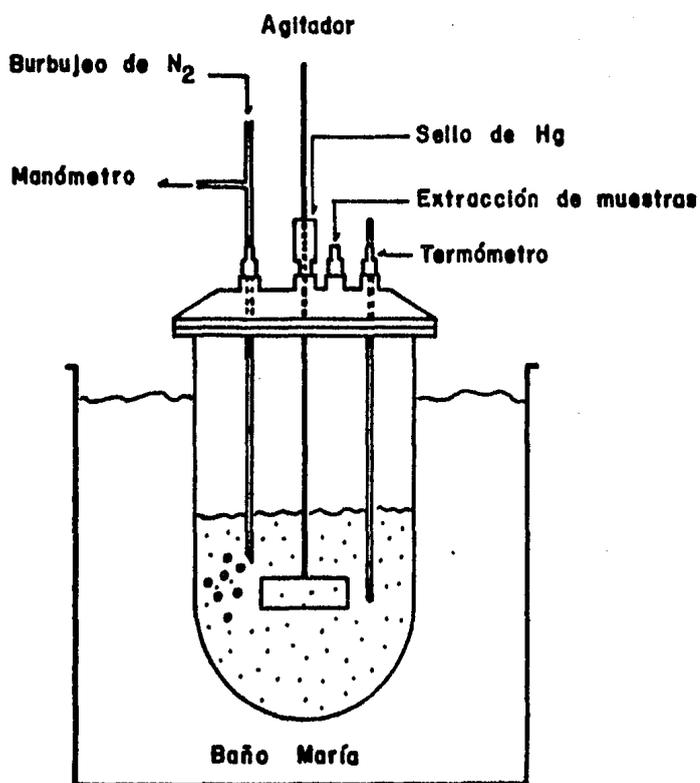
Las tres perforaciones restantes se utilizan como sigue:

- 1.- Burbujear nitrógeno y conectar con un manómetro para controlar la presión dentro del mismo.
- 2.- Introducir un termómetro que registrará la temperatura en el interior del látex.
- 3.- Tomar las muestras mediante una jeringa.

Todas las uniones son selladas con silicón.

El sistema se complementa con un baño María (capacidad de 20 litros) dentro del cual se colocará el reactor. El baño se calienta mediante un reóstato de control automático de temperatura, rango de 0 a 100 °C y variaciones de 0.1 °C, proporcionando así la temperatura requerida para efectuar la polimerización (60 °C).

El reactor se representa en la figura 3.1



**Fig.3.1** Representación esquemática del reactor empleado en la copolimerización de St-AB, mediante el proceso en emulsión y operación batch.

## A.2) CROMATOGRAFO DE GASES.

Para efectuar la cromatografía en fase gaseosa, de las muestras obtenidas en cada corrida, se usó un cromatógrafo de gases GOW-MAC, MODELO 69-750, con Detector de Ionización de Flama, detallándose a continuación la forma de operarlo.

- 1.- Verificar que las válvulas de aguja de los tres tanques ( $N_2$ ,  $H_2$  y aire) estén cerradas. Los rotámetros indicados de flujo deben señalar que no existe flujo alguno.
- 2.- Observar que se encuentre adecuadamente conectado a la instalación eléctrica, revisando las conexiones del registrador acoplado.
- 3.- Prender la fuente de poder del cromatógrafo.
- 4.- Encender el calentador de la columna y del detector. Al mismo tiempo, arrancar el ventilador de la columna.
- 5.- Abrir la válvula de aguja del tanque del gas de arrastre ( $N_2$ ) y ajustar un gasto de 35 ml/min; si es necesario, optimizar para cada corrida en particular. La presión en el manómetro de salida del tanque será de 2 Kg/cm<sup>2</sup> (igual para los tres tanques).
- 6.- Abrir la válvula del tanque de aire y ajustar, con ayuda de la válvula del rotámetro, un flujo de 450 ml/min.
- 7.- Ajustar la temperatura de la columna, con la perilla adecuada, misma que debe ser óptima para el tipo de columna (en este caso se utiliza una columna de carbowax 1500 en cromosorb 60/80, con diámetro externo de 1/4" y longitud de 2.1 m. La temperatura máxima de operación es de 200 °C pero se recomiendan 120 °C, para no dañarla).
- 8.- Igualmente, ajustar la temperatura del detector a 180 °C.

- 9.- Mantener la columna en operación hasta que se estabilicen las temperaturas y los flujos de gases alcancen el régimen permanente (1 hora).
- 10.- Una vez que el sistema se estabiliza, abrir el tanque de  $H_2$  ajustando un flujo de 30 ml/min; acto seguido, oprimir el botón de ignición, repetidas ocasiones, hasta observar que ha encendido el hidrógeno. Nunca deberá verse directamente con los ojos al tratar de comprobar que el gas encendió; para ello, colocar un trozo de vidrio. La condensación de agua sobre él, indicará que ha encendido.
- Nota: en este cromatógrafo no funciona el botón de ignición, por tanto, el encendido se efectúa en forma manual, usando encendedor de gas y nunca cerillos, ya que la cera del mismo obstruye el detector de ionización de flama y - la tobera por donde salen los gases de combustión.
- PRECAUCIONES respecto al uso del  $H_2$ :
- Límite explosivo inferior (LEL); 4%
- Límite explosivo superior (UEL); 75%
- Cuando en lugar de aire se emplea  $O_2$ , el LEL se mantiene constante, mientras que el UEL se incrementa a 94%.
- Cuando no se emplee el cromatógrafo, cerrar el tanque.
- 11.- Atenuar el cromatógrafo, con la perilla respectiva, haciendo también uso de la de control de rango ( $10^{-9}$  a  $10^{-12}$ ).
- 12.- Mover la palanca de la fuente de poder C.D. de STAND BY - hacia ON.
- 13.- Calibrar con el cero de supresión (el rango óptimo está - entre 50 y 75%).
- 14.- Para prender el registrador (cuando se haya cumplido con todos los pasos anteriores), el atenuador se cambia a la

posición infinito ( $\infty$ ). Una vez que se ha encendido (ON), regresar la la posición original del atenuador.

- 15.- Ajustar el cero de supresión (generalmente a 50%).
- 16.- El registrador de alcance se ajusta en 1 milivolt.
- 17.- Ajustar la velocidad del papel del registrador (en este caso a 40 cm/hr).
- 18.- Ajustar la línea base, tanto para el graficador de área - como para el integrador.
- 19.- Seleccionar la escala para el integrador (en el caso actual, 3000 counts/min).
- 20.- Al terminar de usar el cromatógrafo:
  - a) Apagar el registrador.
  - b) Cerrar la válvula de aguja del  $H_2$  y la del tanque, que mando el  $H_2$  residual.
  - c) Cerrar la válvula del tanque de aire.
  - d) Regresar las perillas de control de temperaturas (de columna y detector) al mínimo, dejando encendido el ventilador.
  - e) Mantener el flujo de nitrógeno hasta que la temperatura de columna alcance la temperatura ambiente.
  - f) Apagar la fuente de poder del cromatógrafo.

## B) PROCEDIMIENTO.

## B.1) TABLA DE FORMULACIONES.

Num. de corrida	% peso de AB	% peso de St	Iniciador (mg)
1	10	90	60
2	10	90	80
3	10	90	105
4	10	90	120
5	50	50	60
6	50	50	80
7	50	50	105
8	50	50	120
9	90	10	80
10	90	10	105
11	90	10	120
12	50	50	90

Las formulaciones incluyen las siguientes sustancias:

n-Dodecil mercaptano	= cte. = 1g
Lauril sulfato de sodio	= cte. = 8g
Carbonato de potasio	= cte. = 4g
Agua	= cte. = 1,200g

Cantidad total de monómeros = 200g

Condiciones de reacción; Temperatura cte. = 60°C

Agitación cte. = 400 rpm

Atmósfera inerte de N<sub>2</sub>

## B.2) ARRANQUE DEL REACTOR.

- 1.- Llenar el baño con agua y empezar el calentamiento, manteniendo la temperatura entre 61 y 62 °C, para equilibrar rápidamente la temperatura dentro del reactor cuando se alimenten los monómeros.
- 2.- Calentar agua destilada, hasta ebullición, para alimentar al reactor. Mantener la ebullición, por lo menos, durante 15 min y así asegurar la eliminación del oxígeno mezclado en el agua. Es conveniente, una vez que se alcanza la condición anterior, mantener la temperatura del agua cerca de la ebullición y tapar el recipiente para evitar la entrada del aire.
- 3.- Pesar las cantidades indicadas de carbonato de potasio, -lauril sulfato de sodio, n-dodecil mercaptano y persulfato de potasio.
- 4.- Lavar monómeros agregando varias porciones de sosa al 5% en un embudo de separación. (tres porciones, en cantidad igual a 2/3 partes del volumen del monómero, cada una). Agitar vigorosamente, dejar reposar y desechar la parte acuosa. El monómero que habrá de lavarse dependerá de la corrida efectuada (ver tabla de formulaciones) por lo que ha de medirse previamente, en cantidad suficiente que no afecte el desperdicio durante la separación de la fase acuosa.
- 5.- Mezclar, en un vaso de precipitados, los monómeros lavados y el n-dodecil mercaptano. Agregar varias porciones de esta mezcla al recipiente donde se pesó el mercaptano y asegurar una total transferencia del mismo. Alimentar al reactor.

- 6.- Mezclar, en un vaso de precipitados con agitación, el carbonato de potasio y el lauril sulfato de sodio. Disolver con agua destilada y hervida. Alimentar al reactor.
- 7.- Empezar a burbujear nitrógeno (15 min).
- 8.- Esperar a que la temperatura dentro del reactor se establezca en  $60^{\circ}\text{C}$ , colocando la del baño medio grado arriba.
- 9.- Etiquetar los frascos en los que se recibirán las muestras y colocar en cada uno de ellos 1.5 ml de hidroquinona. Poner los frascos en un recipiente con hielo. Los frascos deberán lavarse previamente a la corrida secándolos con acetona.
- 10.- Agregar el persulfato de potasio a la mezcla de reacción. Para ello, disolverlo en 20 ml de agua destilada y hervida, de preferencia fría, para evitar la rápida descomposición del iniciador antes de ser alimentado. En este momento se toma una muestra de 15 ml de la emulsión y se considera el tiempo cero de reacción ( $t = 0$ ).
- 11.- Tomar muestras de 15 ml cada 5 min, durante la primera hora de reacción; cada 15 min, durante la segunda hora; y cada 30 min, durante la tercera. Asegurarse de que la hidroquinona se mezcle completamente con la emulsión.
- 12.- Meter las muestras al refrigerador, para detener completamente la reacción.

**NOTA:** Las soluciones de hidróxido de sodio e hidroquinona deben prepararse previamente al experimento, en cantidad suficiente para varias corridas y tratar en esta forma, mantener las condiciones de reacción lo más constantes posibles.

### B.3) GRAVIMETRIA.

- 1.- Etiquetar frascos de 7 ml (tantos como muestras se hayan obtenido) forrando sus respectivas tapas con cinta de teflón y así evitar el ataque de la tapa o la volatilización de los monómeros durante su pesaje. Cerciorarse que estén completamente limpios.
- 2.- Pesar los frascos vacíos y con tapa (usar guantes).
- 3.- Pesar los frascos vacíos y sin tapa.
- 4.- Colocar la muestra correspondiente en el frasco respectivo y taparlo (5 ml, aproximadamente).
- 5.- Pesar todos los frascos conteniendo las muestras.
- 6.- Meter a la estufa. Secar a temperatura constante de 60 °C durante 24 horas.
- 7.- Pesar los frascos conteniendo la muestra ya seca, teniendo la precaución de no tomarlos directamente con los dedos, para evitar impregnarlos con grasa (continuar con el uso de los guantes de hule).
- 8.- Meter nuevamente los frascos con la muestra seca a la estufa (en este caso es necesario una estufa con vacío) y dejarlos ahí otras 24 horas con el fin de asegurar un secado completo.
- 9.- Repetir el paso 7.
- 10.- Si en las dos pesadas se obtienen los mismos valores de muestra seca, empezar los cálculos, de lo contrario, meter de nuevo a secar las muestras hasta obtener pesos constantes.

#### B.4) CROMATOGRAFIA.

- 1.- Después de terminar cada corrida experimental, arrancar - el cromatógrafo, según la explicación dada anteriormente.
- 2.- Inyectar de 0.2 a 0.5 l de la muestra inicial ( $t=0$  min), cumpliendo con lo siguiente:
  - a) Verificar que la cepta esté en buen estado (pocas perforaciones y libre de partículas que puedan introducirse a la hora de inyectar).
  - b) Agitar el frasco con la muestra, 1 min.
  - c) Tomar la muestra con la jeringa, después de 3 a 5 succiones y expulsiones con la misma, en cantidad de 3 l.
  - d) Invertir la jeringa y empujar el émbolo hasta tener la cantidad que ha de inyectarse, para expulsar las burbujas de aire que se hayan atrapado, de lo contrario interferirán con los resultados.
  - e) Efectuar la inyección lo más rápido posible. Tomar en cuenta que los picos del cromatograma dependerán, en gran parte, de la forma en que se inyecte.
  - f) Es preferible que el pico tenga una altura de 2/3 partes del recorrido máximo de la plumilla. Para lograrlo, aumentar o disminuir la atenuación y/o el rango, según se requiera; o bien, aumentar o disminuir la cantidad de muestra inyectada, pero sin rebasar el límite superior de 0.5 l, de lo contrario la columna se ensuciará rápidamente.
  - g) Lavar la jeringa (succionando y expulsando diez veces, aproximadamente) primero con tolueno y después con acetona. Sacar el émbolo y conectarla al vacío para arras

trar toda traza de tolueno y/o acetona (1 min).

h) Cuando se obtenga el segundo pico del que consta el cromatograma, inyectar por segunda vez, teniendo cuidado de efectuar la misma manipulación y obtener picos reproducibles. Además, deberá inyectarse la misma cantidad en ambas ocasiones. Si es necesaria una tercera inyección, efectuarla.

3.- Verificar que la línea base se mantenga constante. Si tiene variaciones, corregir con las perillas del graficador adecuadas.

4.- Repetir el punto 2 para el resto de las muestras. Tener en cuenta que el cromatógrafo detecta monómero remanente en la emulsión; por tanto, las áreas de los picos disminuirán al aumentar el tiempo de reacción, por lo que el inciso f) se ignora para las demás muestras y se modificará sólo en caso de que los picos de las muestras finales sean muy pequeños.

5.- Obtener las áreas de los picos, para cada muestra, mediante la gráfica del integrador de áreas.

6.- Efectuar cálculos.

### B.5) TRATAMIENTO DEL LÁTEX (COAGULACION).

- 1.- Preparar una solución al 5% de sulfato de aluminio en agua destilada, en un vaso de precipitados de 2 litros en cantidad aproximada a  $3/4$  partes del volumen del látex.
- 2.- Pasar el látex a una bureta de un litro.
- 3.- Empezar a agitar la solución de sulfato de aluminio.
- 4.- Agregar, gota a gota, el látex.
- 5.- Separar el polímero coagulado utilizando un vidrio poroso y haciendo vacío.
- 6.- Lavar el polímero con agua destilada, para quitar el jabón y el sulfato de aluminio que haya quedado adherido a él. Agregar el agua dentro del mismo vidrio poroso, las veces necesarias hasta haber agregado un volumen aproximadamente igual al del látex.
- 7.- Retirar el polímero del vidrio y extenderlo sobre una charola forrada con teflón.
- 8.- Meterlo a la estufa y secarlo a  $60^{\circ} \text{C}$  durante 24 horas. - en caso de que aún esté húmedo, repetir la operación.
- 9.- Almacenar el polímero seco y bien identificado.

## B.6) PURIFICACION DEL POLIMERO.

- 1.- Pesar 5g del polímero y colocarlos en un vaso de precipitados de 250 ml.
- 2.- Agregar 50 ml de cloroformo y agitar, con agitador magnético, hasta disolver. Tapar el vaso con papel aluminio.
- 3.- Filtrar en vidrio poroso. En caso que el filtrado sea muy lento, utilizar papel filtro, colocando el kitasato en un recipiente con hielo y evitar la volatilización del cloroformo. Si lo último llega a ocurrir, hacer vacío en forma intermitente.
- 4.- Pasar la solución a un vaso de precipitados y colocarlo en hielo. Tapar con papel aluminio.
- 5.- Agitar y agregar, gota a gota, metanol hasta enturbiar la solución. El metanol debe estar frío y contaminado con unas gotas de solución de cloruro de calcio.
- 6.- Tapar el vaso dejándolo reposar durante 24 horas.
- 7.- Separar el precipitado y colocarlo en una charola de teflón.
- 8.- Meter a la estufa y secar a  $60^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas.
- 9.- Una vez seco, volver a disolver. Repetir el procedimiento. Esta operación, generalmente se efectúa tres veces y se obtiene el polímero puro (transparente).
- 10.- Etiquetar bien el polímero puro y almacenarlo.

CAPITULO IV

## RESULTADOS.

A) GRAVIMETRIA.- Es empleada para encontrar la conversión global de la reacción en cada intervalo de tiempo, es decir, la cantidad de monómeros que han reaccionado, sin especificar - cuánto ha reaccionado de cada uno de ellos.

A continuación se definen los términos empleados en ella:

$\%X_g$	= % de conversión global, en peso	$= (P_{mi}/mon_i)(100)$
WE	= Peso en gramos de la emulsión muestral	$= FTE - FVT$
$ms_i$	= Muestra seca i	$= FVMS - FV$
$Fm_L$	= Fracción de monómeros en el látex	$= 200/P_{tot}$
$Fs_L$	= Fracción de sólidos en el látex	$= ms_o/WE_o$
$SL_i$	= Sólidos en el látex, muestra i	$= (WE)(Fs_L)$
$mon_i$	= Monómeros en la muestra i	$= (WE)(F_{mL})$
$Pm_i$	= Polímero en la muestra i	$= ms_i - SL_i$
FV	= Peso del frasco vacío, gramos.	
FVT	= Peso del frasco vacío con tapa, gramos.	
FVMS	= Peso del frasco con la muestra seca, gramos.	
FTE	= Peso del frasco con tapa y emulsión, gramos.	
$P_{tot}$	= Peso total inicial alimentado al reactor, gramos.	
$ms_o$	= Muestra seca, en gramos, para $t = 0$ min.	
$WE_o$	= Peso en gramos, de la emulsión para $t = 0$ min.	

Para ejemplificar la metodología del cálculo, tomaremos

la muestra No. 10 de la corrida 4, correspondiente al tiempo de reacción igual a 45 min. Así pues, tenemos:

$$F_{s_L} = m_{s_0} / W_{E_0} = (0.0377 / 3.8966) = 0.0097$$

$$P_{tot} = (\text{Agua} + \text{LSS} + \text{Mercaptano} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Monómeros} + \text{I}) \text{ g}$$

$$= 1200\text{g} + 8\text{g} + 1\text{g} + 4\text{g} + 200\text{g} + 0.240\text{g} = 1413.24 \text{ g}$$

$$F_{m_L} = 200 / P_{tot} = 200\text{g} / 1,413.24\text{g} = 0.14152$$

$$W_E = FTE - FVT = 18.4683\text{g} - 14.3726\text{g} = 4.0957\text{g}$$

$$m_{s_1} = FVMS - FV = 13.1500\text{g} - 12.8028\text{g} = 0.3472\text{g}$$

$$SL_1 = (W_E)(F_{s_L}) = (4.0957\text{g})(0.0097) = 0.0397\text{g}$$

$$mon_1 = (W_E)(F_{m_L}) = (4.0957\text{g})(0.14152) = 0.5796\text{g}$$

$$P_{m_1} = m_{s_1} - SL_1 = 0.3472\text{g} - 0.0397\text{g} = 0.3075\text{g}$$

$$\%Xg = (P_{m_1} / mon_1)(100) = (0.3075\text{g} / 0.5796\text{g})(100) = 53.05\%$$

Este procedimiento se aplica a todas las muestras tomadas en cada una de las corridas realizadas.

El valor obtenido para la conversión global se anota en la columna respectiva de las tablas de resultados, reportadas en este capítulo.

En el apéndice, se da una tabla con los valores gravimétricos utilizados en este ejemplo.

B) CROMATOGRAFIA.- Con el fin de obtener las cantidades reaccionadas de cada monómero y observar su comportamiento a lo largo de la reacción, procedemos a calcular el área de los picos del cromatograma. En este caso, podemos emplear las áreas integradas, que el mismo registrador nos da.

Para ejemplificar, de la corrida No. 4, a  $t = 45$  min, obtendremos las cantidades de estireno (St) y acrilato de butilo (AB) reaccionadas.

Se efectuaron dos inyecciones y, por tanto, se emplearán dos áreas para el cálculo:

	a St	a AB	a Total	%a St	%a AB
Inyección 1:	15,660	1,320	16,980	92.23	7.77
Inyección 2:	10,950	600	11,550	94.80	5.20

en donde:  $\%a \text{ St} = (a \text{ St}/a \text{ Total})(100)$

$\%a \text{ AB} = (a \text{ AB}/a \text{ Total})(100)$

promediando los valores del  $\%a$ :  $\%a \text{ St} = 93.51$

$\%a \text{ AB} = 6.49$

porcentajes que corresponden a las cantidades de St y AB sin reaccionar, dentro de la emulsión, que tendrán que relacionarse con la conversión global (obtenida por gravimetría) y con la muestra inyectada a  $t = 0$  min.

Como se dijo, las áreas corresponden a las cantidades de monómeros sin reaccionar, por tanto, debemos calcular primero la cantidad total de monómero presente en la emulsión:

$\%Msr = \% \text{ monómeros sin reaccionar} = 100 - \%Xg$

de la gravimetría tenemos:  $\%Xg = 53.10$ , para  $t = 45$  min.

$$\%Msr = 100 - 53.10 = 46.90\%$$

Ahora podemos calcular el peso sin reaccionar, de cada monómero:

$$ABsr = \left( \frac{\%aAB(\%Msr)}{\%aAB_0} \right) \left( \frac{wABi}{100} \right) = \left( \frac{6.49 \times 46.90}{7.13} \right) \left( \frac{20}{100} \right) = 8.54g$$

donde:  $\%aAB_0 = \%aAB$  a  $t=0$  min = 7.13%

$wABi$  = peso de AB alimentado al reactor = 20g

$ABsr$  = AB sin reaccionar.

$$Stsr = \left( \frac{\%aSt(\%Msr)}{\%aSt_0} \right) \left( \frac{wSti}{100} \right) = \left( \frac{93.51 \times 46.90}{92.87} \right) \left( \frac{180}{100} \right) = 85.00g$$

donde:  $\%aSt_0 = \%aSt$  a  $t=0$  min = 92.87%

$wSti$  = peso de St alimentado al reactor = 180g

$Stsr$  = St sin reaccionar.

De la gravimetría tenemos:

$$Wrea = (Wi)(\%Xg)/100 = 200 \times 53.10/100 = 106.2g$$

$$Wsr = Wi - Wrea = 200g - 106.2g = 93.80g$$

donde:  $Wrea$  = peso en gramos de monómeros reaccionados.

$Wsr$  = peso en gramos de monómeros sin reaccionar.

$Wi$  = peso inicial de monómeros (AB + St) = 200g.

Estos últimos valores se obtienen con el objeto de checar el balance de materia; por tanto:

$(St + AB)_{sr} = 8.54 + 85.00 = 93.54g = Wsr$ , obtenido de la cromatografía y el cual es aproximadamente igual al valor obteni

do por gravimetría (93.80g).

La cantidad reaccionada de cada monómero es:

$$Strea = wSti - Stsr = 180g - 85.00g = 95.00g$$

$$ABrea = wABi - ABsr = 20 g - 8.54g = 11.46g$$

Con las cantidades reaccionadas, podemos conocer la composición, en peso, del copolímero. Continuando con el ejemplo:

$$\%ABc = \frac{ABrea}{(AB+St)_{rea}} (100) = \frac{11.46}{11.46 + 95.00} (100) = 10.76\%$$

$$\%Stc = \frac{Strea}{(AB+St)_{rea}} (100) = \frac{95.00}{11.46 + 95.00} (100) = 89.24\%$$

es decir, el copolímero formado a  $t=45$  min tiene 10.76% de AB y 89.24% de St.

La cromatografía, a diferencia de la gravimetría, nos da información suficiente para conocer las curvas de conversión, tanto para cada monómero como global, efectuándose como sigue:

$$\%X_{mAB} = \frac{gmol ABrea}{gmol ABi} (100) = \frac{0.0894}{0.156} (100) = 57.31\%$$

donde:  $\%X_{mAB}$  = conversión molar del AB.

$$gmol ABi = \text{moles iniciales de AB} = 0.156 \text{ gmol.}$$

$$PM_{AB} = \text{peso molecular del AB} = 128.172 \text{ g/gmol.}$$

$$gmol ABrea = \text{moles de AB reaccionado} = 0.0894 \text{ gmol.}$$

$$\%X_{mSt} = \frac{gmol Strea}{gmol Sti} (100) = \frac{0.9121}{1.728} (100) = 52.78\%$$

donde:  $\%X_{mSt}$  = conversión molar del St.

gmol St<sub>i</sub> = moles iniciales de St = 1.728 gmol.

PM<sub>St</sub> = peso molecular del St = 104.152 g/gmol.

gmol St<sub>rea</sub> = moles de St reaccionado = 0.9121 gmol.

$$\%X_{mg} = \frac{(\text{gmol AB} + \text{gmol St})_{\text{rea}}}{(\text{gmol AB} + \text{gmol At})_i} (100)$$

$$= \frac{0.0894 + 0.9121}{0.156 + 1.728} (100) = 53.16\%$$

De los resultados obtenidos para las conversiones molares, tanto individuales como global, se trazarán las curvas cinéticas características de las polimerizaciones de dos diferentes monómeros. En tales gráficas de  $X_m$  versus tiempo, la curva para conversión global quedará entre las curvas trazadas para cada monómero, acercándose hacia la curva del monómero que inicialmente esté en mayor cantidad. Además, el monómero que se consuma con mayor rapidez, dará una curva que delimitará por la parte superior, como se verá en el siguiente capítulo.

Los parámetros involucrados en esta serie de cálculos se incluyen en las tablas de resultados del presente capítulo, para cada una de las corridas efectuadas.

La tabla con las áreas del cromatograma de la corrida utilizada para ejemplificar los cálculos se incluye en el apéndice.

Tabla 1 Cerrida 2. Resultados de gravimetría y cromatografía de gases.

t (min)	Xg (%)	Wcr (g)	Wrec (g)	Mar (%)	aAB (%)	aSt (%)	ABcr (g)	Star (g)	ABrec (gmol)	Strec (gmol)	XmAB (%)	XmSt (%)	Xmg (%)	ABc (%)	Stc (%)
0	0	200	0	100	955	90.45	20	180	0	0	0	0	0	0	0
5	1.35	1973	2.7	98.65	10.83	89.17	2237	172.69	-0.185	0.0702	-11.85	406	2.74		
10	2.69	1945	5.38	97.31	8.54	91.46	17.40	177.11	.0203	.0278	13.01	161	2.55	42.20	57.80
15	7.92	1842	15.84	92.02	10.25	89.75	19.77	164.46	.0018	.1492	1.15	8.63	8.02	1.19	98.81
20	14.58	1708	29.16	85.42	10.25	89.75	18.34	152.57	.0130	.2672	8.33	15.46	14.87	4.64	95.36
30	17.41	165.2	34.82	82.59	6.77	93.23	11.71	153.23	.0647	.2570	41.47	14.87	17.07	20.11	79.89
40	27.16	145.7	54.32	72.84	6.20	93.80	9.46	135.97	.0822	.4228	52.69	24.47	26.80	16.28	83.72
50	31.07	137.9	62.14	68.93	5.47	94.53	7.90	129.67	.0944	.4832	60.51	27.96	30.66	16.34	83.66
60	55.42	89.2	110.84	44.58	6.76	93.24	6.31	82.72	.1068	.9340	68.46	54.05	55.24	10.26	89.74
70	63.22	73.6	126.44	36.78	5.46	94.54	4.21	69.20	.1232	1.0638	78.97	61.56	63.01	10.38	89.62
80	67.23	65.5	134.46	32.77	6.94	93.06	4.76	60.69	.1189	1.1455	76.22	66.29	67.11	9.40	90.60
90	74.46	51.1	148.92	25.54	11.63	88.37	6.22	44.92	.1075	1.2970	68.91	75.06	74.55	7.65	92.35
120	79.16	41.7	158.32	20.84	10.93	89.07	4.77	36.94	.1188	1.3736	76.15	79.49	79.22	7.96	92.04
150	81.73	36.5	163.46	18.27	20.34	79.66	7.78	28.96	.0953	1.4502	61.09	83.92	82.04	6.17	93.83
180	81.68	36.6	163.36	18.32	19.62	80.38	7.53	29.30	.0973	1.4469	62.37	83.76	81.97	6.30	93.70

Tabla2 Corrida3. Resultados de gravimetría y cromatografía de gases.

t (min)	Xg (%)	Wsr (g)	Wrec (g)	Mer (%)	eAB (%)	eSt (%)	ABer (g)	Str (g)	ABrec (gmol)	Strec (gmol)	XmAB (%)	XmSt (%)	Xmg (%)	St e (%)	ABc (%)
0	0	200	0	100	11.79	88.21	20	180	0	0	0	0	0	0	0
5	3.97	192.1	7.9	96.03	12.71	87.29	20.70	171.1	.0055	.0859	-3.53	4.97	4.27		
10	9.23	181.5	18.5	90.77	11.95	88.04	18.42	163.1	.0123	.1626	7.88	9.41	9.28	92.95	7.05
15	15.76	168.5	31.5	84.24	13.57	86.43	19.39	148.6	.0048	.3018	3.08	17.47	16.27	98.45	1.55
20	22.72	154.6	45.4	77.28	12.19	87.81	15.98	138.5	.0314	.3987	20.13	23.07	22.83	92.71	7.29
25	30.74	138.5	61.5	69.26	12.13	87.87	14.25	124.2	.0449	.5359	28.78	31.01	30.83	92.28	7.72
30	36.96	126.1	73.9	63.04	11.79	88.31	12.61	113.6	.0577	.6375	36.99	36.89	36.90	91.71	8.29
35	42.18	115.6	84.4	57.82	10.72	89.28	10.52	105.3	.0740	.7168	47.44	41.48	41.98	90.65	9.35
40	49.10	101.8	98.2	50.90	12.48	87.52	10.78	90.9	.0719	.8555	46.09	49.51	49.23	92.24	7.76
45	55.33	89.3	110.7	44.67	10.34	89.66	7.84	81.7	.0949	.9435	60.83	54.60	55.12	90.86	9.14
50	59.57	80.9	119.1	40.43	12.11	87.89	8.31	72.5	.0912	1.0321	58.46	59.73	59.62	91.88	8.12
60	65.04	69.9	130.1	34.96	11.00	89.00	6.52	63.5	.1052	1.1187	67.43	64.74	64.95	91.41	8.59
70	68.84	62.3	137.7	31.16	12.97	87.03	6.86	55.3	.1025	1.1969	65.71	69.27	68.97	92.11	7.89
80	72.89	54.2	145.9	27.11	9.70	90.30	4.46	49.9	.1212	1.2487	77.69	72.26	72.72	91.15	8.85
90	73.66	52.7	147.3	26.34	9.25	90.75	4.13	48.8	.1238	1.2599	79.36	72.91	73.44	91.05	8.95
120	75.90	48.2	151.8	24.10	6.87	93.13	2.81	45.8	.1341	1.2885	85.96	74.57	75.51	90.57	9.43
150	77.71	44.2	155.8	22.09	9.84	90.16	3.69	40.6	.1273	1.3380	81.60	77.43	77.77	91.31	8.69
180	80.09	39.8	160.2	19.91	7.14	92.86	2.41	37.7	.1372	1.3660	87.95	79.05	79.79	90.87	9.13

Tabla 3. Corrida 4. Resultados de gravimetría y cromatografía de gases.

t (min)	Xg (%)	Wgr (g)	Wrec (g)	Mgr (%)	aAB (%)	aSt (%)	ABgr (g)	Stgr (g)	ABrea (gmol)	Strea (gmol)	XmAB (%)	XmSt (%)	Xmg (%)	ABc (%)	Stc (%)
0	0	200	0	100	7.13	92.87	20	180	0	0	0	0	0	0	0
5	3.14	193.7	6.3	96.86	6.72	93.28	18.26	175.1	.0134	.0469	8.59	2.71	3.20	22.22	77.78
10	11.75	176.5	23.5	88.25	6.67	93.33	16.51	159.6	.0273	.1955	17.50	11.31	11.83	12.25	87.75
15	18.54	162.9	27.1	81.46											
20	25.70	148.6	51.4	74.30	9.20	90.80	19.17	130.8	.0065	.4729	4.17	27.37	25.45	1.36	98.64
25	30.00	140.0	60.0	70.00	6.78	93.22	13.31	126.5	.0522	.5139	33.46	29.74	30.05	9.22	90.78
30	37.70	124.6	75.4	62.30	7.08	92.92	12.37	112.2	.0595	.6510	38.16	37.67	37.71	8.37	91.63
35	43.70	112.6	87.4	56.30	6.08	93.92	9.60	102.5	.0811	.7442	51.99	43.07	43.81	9.83	90.17
40	48.12	103.8	96.2	51.88	5.95	94.05	8.66	94.6	.0885	.8202	56.73	47.47	48.24	9.74	90.26
45	53.10	93.8	106.2	46.90	6.49	93.51	8.54	85.0	.0894	.9121	57.31	52.78	53.16	8.93	91.07
50	63.70	72.6	127.4	36.30	5.25	94.75	5.35	66.7	.1143	1.0882	73.27	62.97	63.83	9.51	90.49
60	71.30	57.4	142.6	28.70	5.59	95.41	4.50	53.1	.1209	1.2187	77.50	70.53	71.11	9.03	90.97
70	75.60	48.8	151.2	24.40	2.53	97.47	1.73	46.1	.1425	1.2856	91.35	74.40	75.80	9.98	90.02
80	76.81	46.4	153.6	23.19	3.22	96.78	2.10	43.5	.1397	1.3106	89.55	75.85	76.98	9.63	90.37
90	80.54	38.9	161.1	19.46	3.16	96.84	1.73	36.5	.1425	1.3776	91.35	79.72	80.68	9.37	90.63
120	82.30	35.4	164.6	17.70	0	100	0	34.3	.1560	1.3989	100	80.96	82.53	10.03	89.97
150	83.40	33.2	166.8	16.60	0	100	0	32.2	.1560	1.4194	100	82.14	83.64	9.90	90.10
180	83.60	32.8	167.2	16.40	0	100	0	31.8	.1560	1.4230	100	82.35	83.81	9.88	90.12

Tabla 4. Corrida 6. Resultados de gravimetría y cromatografía de gases.

t (min)	Xg (%)	Ww (g)	Wwcc (g)	Msr (%)	aAB (%)	aSt (%)	ABar (g)	Ster (g)	ABrea (gmol)	Strea (gmol)	XmAB (%)	XmSt (%)	Xmg (%)	ABc (%)	Stc (%)
0	0	200	0	100	41.19	58.81	100	100	0	0	0	0	0	0	0
5	3.51	193.0	7.0	96.49	42.26	57.74	98.99	94.73	.0079	.0506	1.01	5.27	3.36	13.50	86.50
10	9.34	181.3	18.7	90.66	42.99	57.12	94.62	87.89	.0420	.1163	5.38	12.11	9.10	26.53	73.47
15	18.17	163.7	36.3	81.83	43.77	56.23	86.96	78.24	.1017	.2089	13.04	21.76	17.85	32.74	67.26
20	24.70	150.6	49.4	75.30	44.41	55.59	81.19	71.18	.1468	.2767	18.82	28.82	24.34	34.66	65.34
30	38.26	123.5	76.5	61.74	48.12	51.88	72.13	54.47	.2174	.4372	27.87	45.54	37.62	33.21	66.79
40	51.07	97.9	102.1	48.93	48.65	51.35	57.79	42.72	.3293	.5500	42.21	57.29	50.53	37.45	62.55
50	59.16	81.6	118.4	40.81	51.90	48.10	51.42	33.38	.3790	.6396	48.58	66.62	58.53	37.21	62.79
60	62.20	75.6	124.4	37.80	54.12	45.88	49.67	29.49	.3927	.6770	50.33	70.51	61.47	36.71	63.29
70	66.67	66.7	133.3	33.33	56.75	43.25	45.92	24.51	.4219	.7248	54.08	75.49	65.90	36.79	63.21
80	71.91	56.2	143.8	28.09	61.45	38.55	41.91	18.41	.4532	.7834	58.09	81.60	71.06	36.65	63.35
90	73.99	52.0	148.0	26.01	61.09	38.91	38.58	17.21	.4792	.7949	61.42	82.79	73.21	37.61	62.39
120	68.02	64.0	136.0	31.98	66.93	33.07	51.97	18.33	.3747	.7841	48.03	81.67	66.59	32.34	67.66
150	80.08	39.8	160.2	19.92	67.69	32.31	32.85	6.44	.5239	.8983	67.15	93.56	81.72	36.84	63.16
180	80.54	38.9	161.1	19.46	73.68	26.32	34.81	8.71	.5086	.8762	65.19	91.26	79.57	36.73	63.27

Tabla 5. Corrida 7. Resultados de gravimetría y cromatografía de gases.

t (min)	Xg (%)	War (g)	Wreo (g)	Mar (%)	a AB (%)	a St (%)	ABar (g)	Star (g)	ABreo (gmol)	Streo (gmol)	XmAB (%)	XmSt (%)	Xmg (%)	ABc (%)	Stc (%)
0	0	200	0	100	51.64	48.36	100	100	0	0	0	0	0	0	0
5	5.04	189.9	10.1	94.96	51.93	48.07	95.49	94.39	.0352	.0539	4.51	5.61	5.12	39.51	60.49
10	10.82	178.4	21.6	89.18	55.54	44.46	95.92	81.99	.0319	.1729	4.09	18.01	11.77	15.58	84.42
15	20.77	158.5	41.5	79.23	57.78	42.21	88.65	69.15	.0886	.2962	11.36	30.85	22.11	23.03	76.97
20	29.26	141.5	58.5	70.74	56.48	43.52	77.37	63.66	.1766	.3489	22.64	36.34	30.20	33.61	66.39
25	35.40	129.2	70.8	64.60	58.97	41.03	73.77	54.81	.2047	.4339	26.24	45.19	35.08	32.05	67.95
30	43.40	113.2	86.8	56.60	54.76	45.24	60.02	52.95	.3119	.4517	39.98	47.05	43.88	40.85	59.15
35	50.69	98.6	101.4	49.31	57.19	42.81	54.61	43.65	.3541	.5410	45.39	56.35	51.44	39.56	60.44
40	55.04	89.9	110.1	44.96	58.52	41.48	51.21	38.29	.3807	.5925	48.80	61.71	55.94	39.12	60.88
45	58.82	82.4	117.6	41.18	59.41	40.59	47.38	34.56	.4105	.6283	52.62	65.44	56.59	39.52	60.48
50	64.68	70.5	129.4	35.32	57.39	42.61	39.25	31.12	.4740	.6613	60.75	68.88	65.24	41.75	58.25
60	68.00	64.0	136.0	32.00	66.29	33.71	41.08	22.31	.4597	.7459	58.92	77.69	69.28	38.13	61.87
70	72.38	55.2	144.8	27.62	58.14	41.86	31.10	23.91	.5375	.7306	68.91	76.10	72.89	42.39	57.61
80	76.64	46.7	153.3	23.36	71.43	28.57	32.31	13.80	.5281	.8276	67.69	86.20	77.91	38.95	61.05
90	75.85	48.3	151.2	24.15	77.06	22.94	36.04	11.46	.4990	.8501	63.96	88.54	77.52	36.99	63.01
120	81.86	36.3	163.7	18.14	84.62	15.38	29.73	5.77	.5483	.9047	70.28	94.23	83.49	37.74	62.26
150	82.90	34.2	165.8	17.10	85.64	14.36	28.36	5.08	.5589	.9114	71.64	94.93	84.49	38.01	61.99
180	82.67	34.7	165.3	17.33	87.61	12.39	29.40	4.44	.5508	.9175	70.60	95.56	84.37	37.51	62.49

Tabla 6. Corrido 8. Resultados de gravimetría y cromatografía de gases.

t (min)	Xg (%)	Ww (g)	Wro (g)	Mar (%)	aAB (%)	aSt (%)	ABer (g)	Star (g)	ABro (gmol)	Stro (gmol)	XmAB (%)	XmSt (%)	Xmg (%)	ABc (%)	Stc (%)
0	0	200	0	100	37.10	62.90	100	100	0	0	0	0	0	0	0
5	5.44	189.1	10.8	94.56	36.72	63.28	93.59	95.13	.0500	.0468	6.41	4.88	5.56	51.65	48.35
10	16.48	167.0	33.0	83.52	39.14	60.86	88.11	80.81	.0920	.1843	11.89	19.20	15.92	33.49	66.51
15	25.55	148.9	51.1	74.45	38.98	61.02	78.22	72.23	.1699	.2666	21.78	27.78	25.08	38.92	61.08
20	36.29	127.4	72.6	63.71	43.73	56.27	75.10	57.00	.1943	.4129	24.90	43.01	34.88	32.00	68.00
25	46.23	107.5	92.5	53.77	42.17	57.83	61.12	49.44	.3033	.4854	38.88	50.56	45.32	38.46	61.54
30	52.20	95.6	104.4	47.80	46.30	53.70	59.65	40.81	.3148	.5683	40.35	59.19	50.75	35.65	64.35
35	53.64	92.7	107.3	46.36	45.59	54.31	56.97	40.10	.3357	.5751	43.03	59.90	52.34	36.86	63.14
40	60.95	78.1	121.9	39.05	48.16	51.84	50.69	32.18	.3847	.6512	49.31	67.83	59.53	37.14	62.86
45	64.76	70.5	129.5	35.24	53.98	46.02	51.27	25.78	.3802	.7126	48.73	74.22	62.80	34.79	65.20
50	67.10	65.8	134.2	32.90	57.05	42.95	50.59	22.47	.3855	.7444	49.41	77.53	64.92	34.12	65.88
60	70.47	59.1	140.9	29.53	58.93	41.07	46.91	19.28	.4142	.7750	53.09	80.72	68.33	34.83	65.17
70	74.05	51.9	148.1	25.95	75.00	25.00	52.46	10.31	.3709	.8612	47.54	89.70	70.80	30.10	69.90
80	78.06	43.9	156.2	21.94	77.03	22.97	45.55	8.01	.4248	.8832	54.45	91.99	75.16	32.48	67.52
90	79.74	40.5	159.5	20.76	77.42	22.58	43.32	7.45	.4422	.8886	56.68	92.55	76.47	33.23	66.77
120	82.68	34.6	165.4	17.32	88.24	11.76	41.20	3.24	.4588	.9290	58.81	96.76	79.74	33.06	66.94
150	86.48	27.0	173.0	13.52	89.14	10.86	32.48	2.33	.5268	.9378	67.52	97.68	84.16	35.97	64.03
180	85.03	29.9	170.1	14.97	100	0	40.35	0	.4656	.9601	59.68	100	81.92	32.66	67.34

Tabla 7. Corridos 10. Resultados de gravimetría y cromatografía de gases.

t (min)	Xg (%)	Ww (g)	Wres (g)	Mar (%)	aAB (%)	aSt (%)	ABer (g)	Star (g)	ABrea (gmol)	Strea (gmol)	XmAB (%)	XmSt (%)	Xmg (%)	ABc (%)	Stc (%)
0	0	200	0	100	81.57	18.43	180	20	0	0	0	0	0	0	0
5	10.73	178.5	21.5	89.27	80.38	19.62	158.3	19.01	1690	.0095	12.03	4.95	11.18	94.68	5.32
10	12.67	174.7	25.3	87.33	82.15	17.85	158.3	16.92	1692	.0296	12.05	15.42	12.45	85.11	14.89
15	22.41	155.2	44.8	77.59	87.49	12.51	149.8	10.53	2356	.0909	16.78	47.34	20.45	72.16	27.84
20	37.25	125.5	74.5	62.75	91.70	8.30	127.0	5.65	4137	.1378	29.46	71.77	34.55	75.01	24.99
25	44.92	110.2	89.8	55.08	95.32	4.68	115.9	2.80	5008	.1651	35.63	85.99	41.69	75.19	24.81
30	60.48	79.0	121.0	39.52	97.51	2.49	85.0	1.07	7409	.1818	52.76	94.69	57.80	80.30	19.70
35	74.46	51.1	148.9	25.54	100	0	56.4	0	9646	.1920	68.68	100	72.45	83.40	16.60
40	81.77	36.5	163.5	18.23	100	0	40.2	0	10905	.1920	77.65	100	80.34	85.03	14.97
45	84.21	31.6	168.4	15.79	100	0	34.8	0	11325	.1920	80.64	100	82.97	85.50	14.50
50	85.38	29.2	170.8	14.62	100	0	32.3	0	11482	.1920	81.76	100	83.95	85.67	14.33
60	82.17	35.7	164.3	17.83	100	0	39.4	0	10974	.1920	78.14	100	80.77	86.11	14.89
70	86.24	27.5	172.5	13.76	100	0	30.4	0	11675	.1920	83.13	100	85.16	85.88	14.12
80	87.07	25.9	174.1	12.93	100	0	28.5	0	11818	.1920	84.15	100	86.06	86.02	13.98
90	88.58	22.8	177.2	11.42	100	0	25.2	0	12078	.1920	86.00	100	87.69	86.28	13.72
120	87.17	25.7	174.3	12.83	100	0	28.3	0	11835	.1920	84.27	100	86.16	86.04	13.96
150	87.88	24.2	175.8	12.12	100	0	26.8	0	11957	.1920	85.14	100	86.93	86.16	13.84
180	88.14	23.7	176.3	11.86	100	0	26.2	0	12002	.1920	85.46	100	87.21	86.21	13.79

Tabla 8. Corridos II. Resultados de gravimetría y cromatografía de gases.

t (min)	Xg (%)	Wsr (g)	Wre (g)	Mar (%)	aAB (%)	aSt (%)	ABer (g)	Star (g)	ABrea (gmol)	Strea (gmol)	XmAB (%)	XmSt (%)	Xmg (%)	ABc (%)	Stc (%)
0	0	200	0	100	77.78	22.22	180	20	0	0	0	0	0	0	0
5	10.94	178.1	21.9	89.06	78.59	21.41	162.0	17.16	1406	.0273	10.01	14.22	10.52	83.74	16.26
10	11.68	176.6	23.4	88.32	78.96	21.04	161.4	16.73	1452	.0314	10.34	16.35	11.06	82.22	17.78
15	19.20	161.6	38.4	80.80	84.06	15.94	157.2	11.59	1780	.0808	12.68	42.08	16.21	68.78	31.22
20	31.78	136.4	63.6	68.22	88.03	11.97	139.0	7.35	3200	.1215	22.79	63.28	27.66	72.48	27.52
25	46.15	107.7	92.3	53.85	91.27	8.73	113.8	4.23	5168	.1514	36.80	78.85	41.86	77.34	22.66
30	60.01	79.9	120.0	39.99	92.45	7.55	85.6	2.72	7368	.1659	52.46	86.41	56.55	81.62	18.38
35	76.36	47.3	152.7	23.64	97.24	2.76	53.2	0.59	9893	.1864	70.44	97.08	73.65	84.15	15.85
40	82.82	34.4	165.6	17.18	100	0	39.8	0	10946	.1920	77.94	100	80.59	85.08	14.92
45	85.44	29.1	170.9	14.56	100	0	33.7	0	11414	.1920	81.27	100	83.53	85.60	14.40
50	86.37	27.3	172.7	13.63	100	0	31.5	0	11583	.1920	82.48	100	84.58	85.78	14.22
60	87.60	24.8	175.2	12.40	100	0	28.7	0	11805	.1920	84.06	100	85.98	86.01	13.99
70	88.81	22.4	177.6	11.19	100	0	25.9	0	12023	.1920	85.61	100	87.34	86.23	13.77
80	87.98	24.0	176.0	12.02	100	0	27.8	0	11873	.1920	84.54	100	86.40	86.08	13.92
90	92.42	15.2	184.8	7.58	100	0	17.5	0	12673	.1920	90.24	100	91.41	86.84	13.16
120	89.88	20.2	179.8	10.12	100	0	23.4	0	12216	.1920	86.98	100	88.55	86.42	13.58
150	88.75	22.5	177.5	11.25	100	0	26.0	0	12013	.1920	85.54	100	87.28	86.22	13.78
180	90.56	18.9	181.1	9.44	100	0	21.9	0	12339	.1920	87.86	100	89.32	86.53	13.47

Tabla 9, Corrida 12. Resultados de gravimetría y cromatografía de gases.

t (min)	Xg (%)	Wsr (g)	Wreo (g)	Msr (%)	aAB (%)	aSt (%)	ABsr (g)	Star (g)	ABreo (gmol)	Streo (gmol)	XmAB (%)	XmSt (%)	Xmg (%)	ABc (%)	Stc (%)
0	0	200	0	100	37.59	62.41	100	100	0	0	0	0	0	0	0
5	0.10	198.1	1.9	99.04	34.95	65.05	92.08	103.2	.0618	.0318	7.92	-3.22	1.77		
10	3.68	192.6	7.4	96.32	38.36	61.64	98.29	95.13	.0133	.0469	1.70	4.88	3.45	22.09	77.91
15	5.63	188.7	11.3	94.37	37.74	62.26	94.75	94.14	.0410	.0563	5.26	5.86	5.60	42.14	57.86
20	10.31	179.4	20.6	89.69	37.55	62.45	89.60	89.75	.0811	.0984	10.39	10.25	10.31	45.18	54.82
25	12.06	175.9	24.1	87.94	37.91	62.09	88.69	87.49	.0881	.1201	11.31	12.51	11.97	42.34	57.66
30	13.85	172.3	27.7	86.15	37.41	62.59	85.74	86.40	.1113	.1306	14.27	13.60	13.90	46.01	53.99
40	17.27	165.5	34.5	82.73	38.23	61.77	84.14	81.88	.1237	.1740	15.85	18.12	17.11	41.55	58.45
50	20.48	159.0	41.0	79.52	41.21	58.79	87.18	74.91	.1000	.2409	12.83	25.09	19.59	29.33	70.67
60	22.62	154.8	45.2	77.38	40.60	59.40	83.58	73.65	.1281	.2530	16.42	26.35	21.90	33.61	66.39
70	24.22	151.6	48.4	75.78	40.00	60.00	80.64	75.78	.1511	.2326	19.37	24.23	22.05	39.38	60.62
80	25.24	149.5	50.5	74.76	39.73	60.27	79.02	72.20	.1637	.2669	20.98	27.80	24.75	38.02	61.98
90	26.57	146.9	53.1	73.43	40.27	59.73	78.67	70.28	.1664	.2854	21.33	29.73	25.96	36.83	63.17
120	27.80	144.4	55.6	72.20	41.33	58.67	79.38	67.87	.1609	.3085	20.62	32.13	29.98	34.28	65.72
150	28.92	142.2	57.8	71.08	40.33	59.67	76.26	67.96	.1852	.3076	23.74	32.04	28.32	37.58	62.42
180	28.04	143.9	56.1	71.96	40.96	59.04	77.98	67.70	.1718	.3101	22.02	32.30	27.69	35.65	64.35
210	29.19	141.6	58.4	70.81	40.64	59.36	77.16	67.35	.1782	.3135	22.84	32.65	28.25	36.24	63.76

## CAPITULO V

### DISCUSION DE RESULTADOS.

En las gráficas de  $X_g$  versus tiempo de reacción (figs. 1, 2 y 3) podemos observar la influencia de la cantidad de iniciador presente en la emulsión, sobre la velocidad de reacción. A mayor cantidad de iniciador, la pendiente y, por ende la velocidad de reacción aumentan; además, la conversión final también es mayor en el mismo sentido.

La relación de monómeros inicialmente alimentados, juega un papel importante sobre la velocidad de propagación de la reacción, aumentando en forma proporcional a la cantidad de AB. Mientras mayor sea el AB en la mezcla inicial, las curvas tienden a seguir la misma cinética, para diferentes cantidades de iniciador, quedando más juntas unas de otras. Lo anterior es particularmente notorio en la fig.3, cuyo nivel inicial de AB fue del 90%. En ella, la etapa de propagación sigue una misma curva (independiente de la cantidad de iniciador) para finalmente separarse en las tres correspondientes a los tres niveles de iniciador, resultando en una conversión final mayor, para el nivel más alto de persulfato. Además, el tiempo que tarda en efectuarse la segunda etapa es de 40-50 min, comparado contra 60-70 min para los casos en que se tiene 10% o 50% de AB alimentado.

Otro punto que podemos hacer notar (figs. 1 y 2) resulta cuando se tienen 60 mg de persulfato. La reacción de copolimerización es casi nula (3.49% de conversión para alimentación de 10%AB, y 5.55%, para 50%AB alimentado).

Si comparamos con el nivel inmediato superior (80 mg) vemos que existe una gran diferencia, ya que en este último, la reacción se lleva a cabo sin dificultad, pudiéndolo atribuir a que nos encontramos cerca de los límites mínimos en los cuales el iniciador realmente funciona; o bien que, aún cuando - los lavados de monómeros se efectuaron en las mismas condiciones experimentales, quede una cantidad de inhibidor suficiente para impedir que la reacción se lleve a cabo en forma normal.

En apoyo a lo dicho anteriormente, se efectuó la corrida No. 12 (90 mg de persulfato y alimentación de 50%AB/50%St) - con los monómeros sin lavar (no se quitó el inhibidor). La curva cinética sufrió grandes cambios, en comparación con las corridas en las que se eliminó el inhibidor; tanto la velocidad de polimerización como la conversión final decrecieron. - Por ejemplo, la conversión global decreció de 83.22% hasta el 29.19%, una diferencia de 54.03% (la comparación se hace con corridas adicionales, también con 90 mg de iniciador e igual relación de monómeros alimentados, pero no se reportan las tablas respectivas, solamente sus curvas cinéticas). La figura número 15 muestra la corrida con monómeros sin lavar.

El lavado de los monómeros es de suma importancia. Si se hace en forma indebida, repercutirá en los resultados finales de las reacciones.

En la fig. 1, observamos una caída en la curva correspondiente a 105 mg de iniciador, durante la última etapa (termi-

nación), que podría tener su origen en un mal lavado de monómeros, tratándose de una cantidad pequeña remanente de inhibidor que no afecte en forma apreciable la velocidad de propagación, pero si la conversión final, tal como lo indica la teoría de polimerización en emulsión por radicales, que postula que arriba del 20% de conversión, cualquier cantidad de iniciador adicionado no influye, determinantemente, sobre la velocidad de propagación; es decir, en el caso presente en particular, durante la primera etapa de la reacción ya se tenían fijos todos los lugares propagantes de la reacción, por lo que la inhibición se manifestó hacia el final de la misma.

Finalmente, en base a las figs. 1 y 2, cabe la posibilidad que sólo una parte del iniciador agregado esté funcionando realmente como tal. Esta parte sería muy cercana (o igual) a la diferencia entre los 60 mg utilizados en los casos que no se presentó reacción apreciable, y las cantidades mayores empleadas.

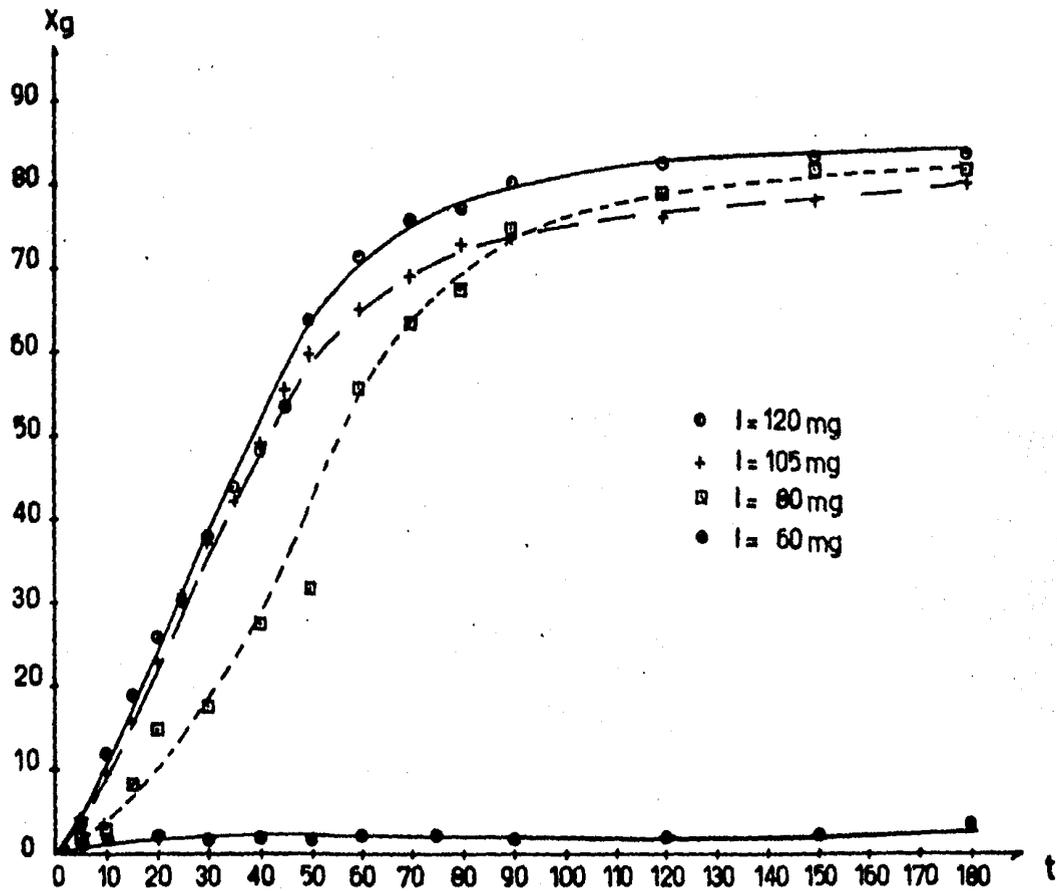


Fig.1. Conversión global en peso vs. tiempo de reacción. Alimentación: 90%St-10%AB y diferentes niveles de iniciador.

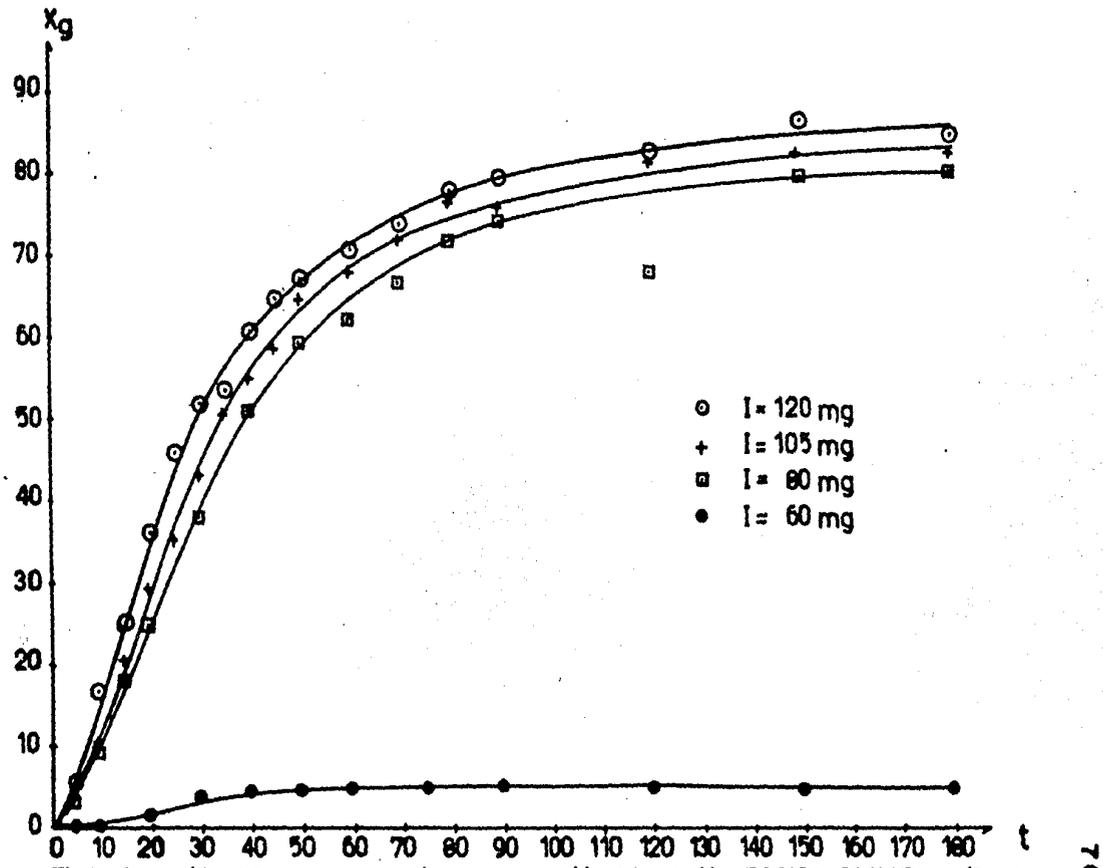


Fig.2. Conversión global en peso vs. tiempo de reacción. Alimentación: 50%St-50%AB y diferentes niveles de iniciador.

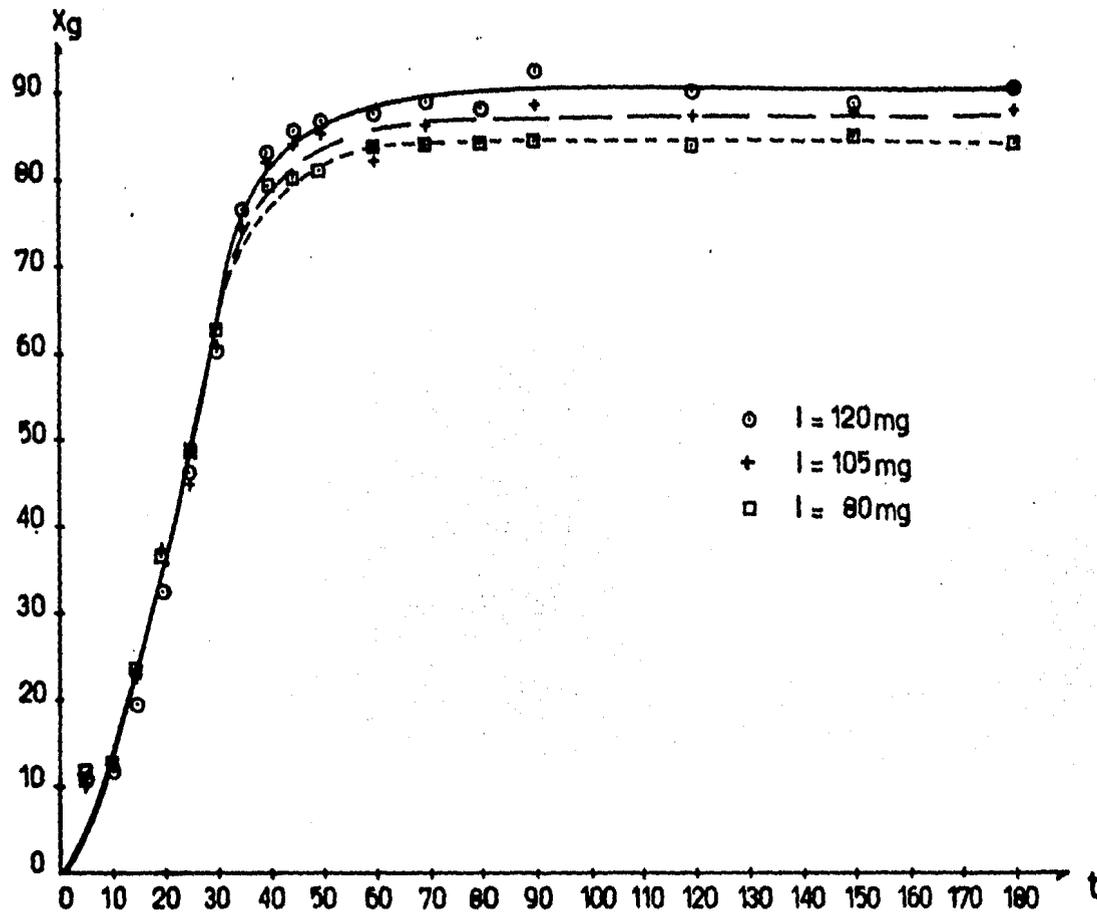


Fig.3. Conversi3n global en peso vs. tiempo de reacci3n. Alimentaci3n: 10% St-90% AB y diferentes niveles de iniciador.

Las figs. 4, 5 y 6, presentan una comparación de las curvas cinéticas, tomando como constante la cantidad de persulfato y variando la relación de monómeros alimentados.

En términos generales, observamos los tres pasos que constituyen y caracterizan a las polimerizaciones en emulsión. El primer paso (formación de radicales e iniciación de la polimerización) comprende los primeros 10-15 min, disminuyendo el tiempo al aumentar el AB alimentado. El segundo paso (propagación) termina alrededor de 45-65 min, también dependiendo del AB alimentado. Durante toda esta etapa, la velocidad de reacción se mantiene constante, manifestándose por la linealidad de la gráfica, y de mayor magnitud que en el primer paso. Finalmente, se tiene la tercera etapa o terminación, mostrando un cambio brusco en la pendiente de la curva. A partir de este punto, la curva se hace asintótica hasta el final de la reacción (180 min).

Dependiendo de la relación de monómeros alimentados, el 75% de conversión se alcanza, en promedio, durante la primera mitad del tiempo de reacción (90 min), en los casos de 10% AB y 50% AB alimentado; mientras que para 90% AB, el tiempo disminuye hasta 45 min. Este hecho demuestra que al aumentar la proporción de AB también aumenta la independencia de la velocidad de propagación, con respecto a la cantidad de persulfato empleado.

Por otro lado, cabe mencionar que el pH de la emulsión inicialmente fue de 10 y al final, de 8, para 10% y 50% de AB; y de 9 a 8, para 90% de AB.

El  $\Delta T$  fue de  $\pm 1^\circ\text{C}$ , para los dos primeros casos; y de  $\pm 1.5^\circ\text{C}$ , para el segundo.

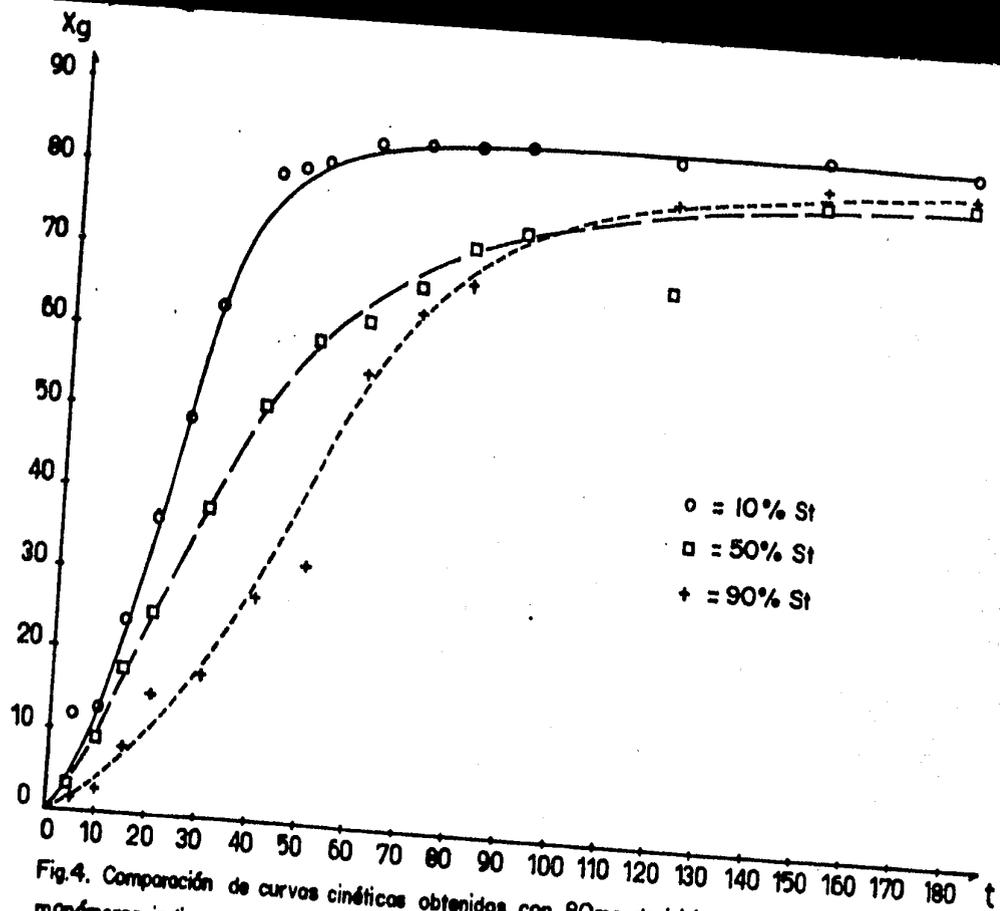


Fig.4. Comparación de curvas cinéticas obtenidas con 80mg de iniciador y las alimentaciones de monómeros indicadas.

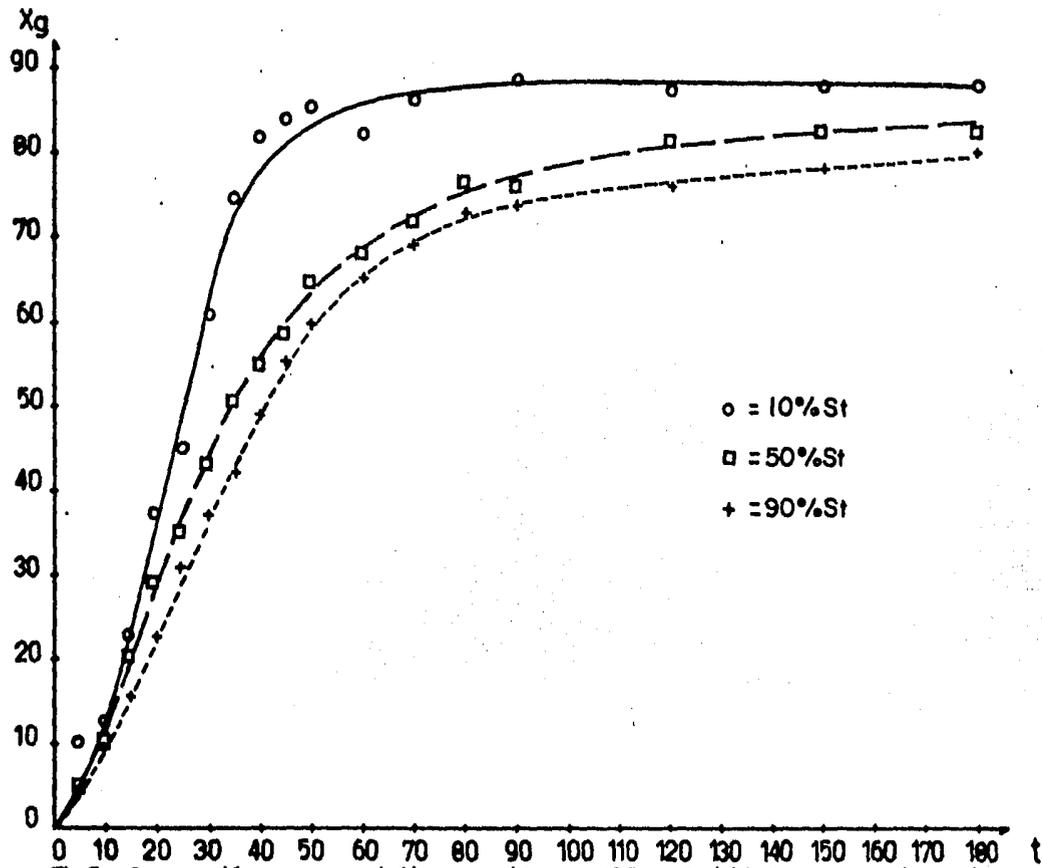


Fig.5. Comparación de curvas cinéticas obtenidas con 105mg de iniciador y las alimentaciones de monómeros indicadas.

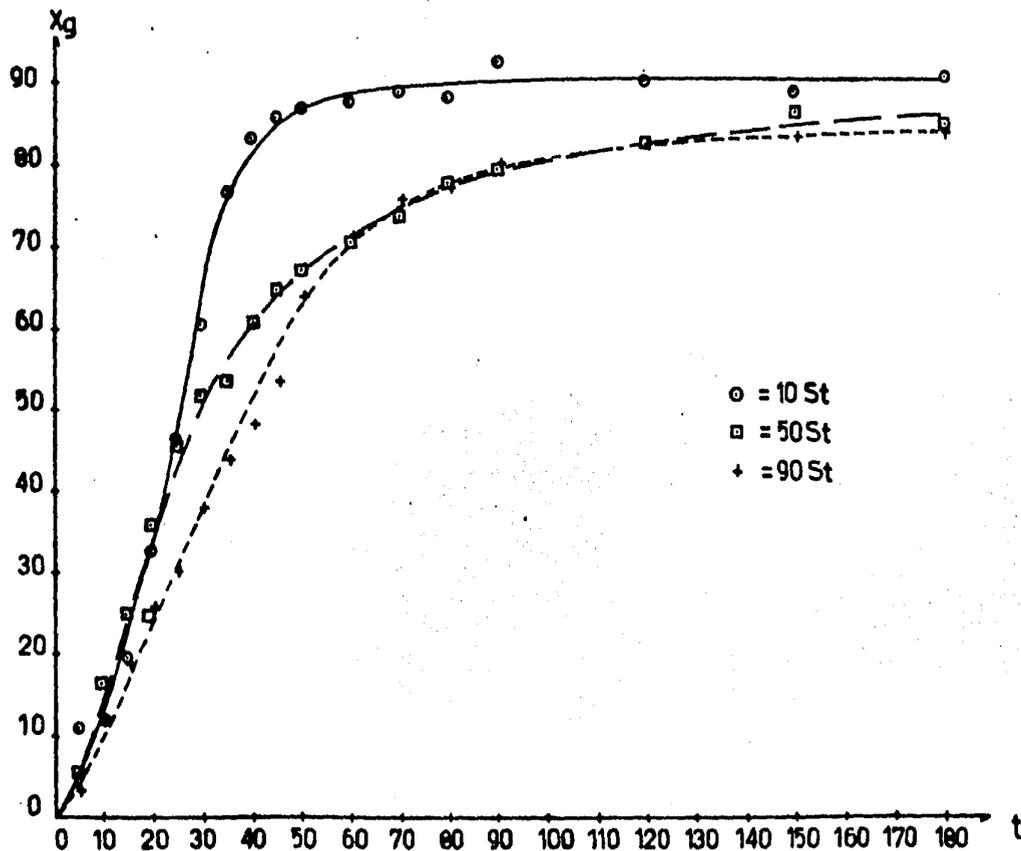


Fig.6. Comparación de curvas cinéticas obtenidas con 120mg de iniciador y las alimentaciones de monómeros indicados.

Las figs. 7 a 16 se construyen graficando la conversión molar, tanto individual como global, contra el tiempo de reacción. En ellas se observa que la curva de conversión global queda delimitada por las de conversión individual.

La curva de conversión global está más cerca a la individual del monómero que está en mayor proporción. Así, vemos - en las figuras 7, 8 y 9, que la curva global y del estireno - tienen valores muy similares, mientras que la del acrilato de butilo está muy separada de ella, por haberse alimentado 10% de AB e indicando que es el monómero más rápidamente consumido.

Al aumentar la cantidad de AB hasta el 50%, la curva de conversión global tiende a ser central entre las individuales (figs.10, 11, 12, 15 y 16) quedando la del estireno por arriba y la del acrilato de butilo, por abajo. En las mismas gráficas, apreciamos que el estireno, como era de esperarse de acuerdo a sus reactividades y la mayor proporción de AB, se consume más rápido que el acrilato de butilo, aún cuando se alimenten en igual proporción.

Al llegar al 90% de AB alimentado, nuevamente se presenta el caso en que los valores global y del acrilato de butilo son muy similares, mientras los del estireno quedan alejados (figs. 13 y 14).

Este conjunto de gráficas, además de lo anotado, nos dan a conocer cuando uno de los monómeros llega a terminarse an-

tes de concluir la reacción, siendo particularmente notorio - en las figuras 13 y 14, terminándose el estireno a los 45 min de reacción.

Las corridas 13 y 14 se efectuaron con el fin de observar la reproducibilidad de los experimentos. Los resultados, de conversión global contra tiempo de reacción, están graficados en la figura 17.

Aún cuando las curvas no tienen los mismos valores numéricos, las pendientes de la etapa de propagación son aproximadamente iguales (1.5038 para la corrida 13 y 1.4489 para la corrida 14).

La conversión global final para la corrida 13 fue de -- 83.22%, y de 78.71%, para la corrida 14, existiendo una diferencia de 4.51%.

Mientras que la corrida 14 muestra no haber tenido problemas para iniciarse, la 13 presenta un período de retarda-- ción, debido, probablemente, a que se tuvo una diferencia de 1.5 °C durante este período (iniciación); además, la presen-- cia de oxígeno en el seno de la emulsión al igual que los lavados de monómeros, también podrían ser responsables del comportamiento particular de cada experiencia.

Si atribuímos las diferencias anteriores al error experi-- mental, podemos decir que los experimentos pueden reproducir-- se con buenos resultados.

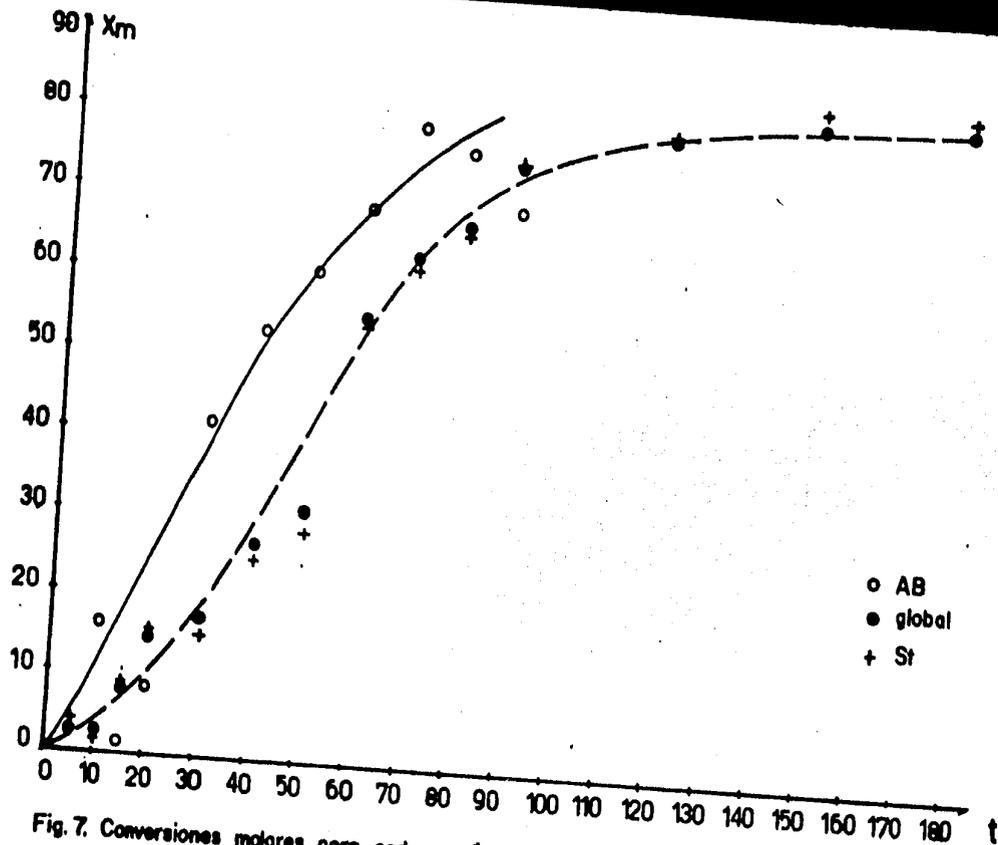


Fig. 7. Conversiones molares, para cada monómero y global vs. tiempo de reacción.  
Corrida 2.

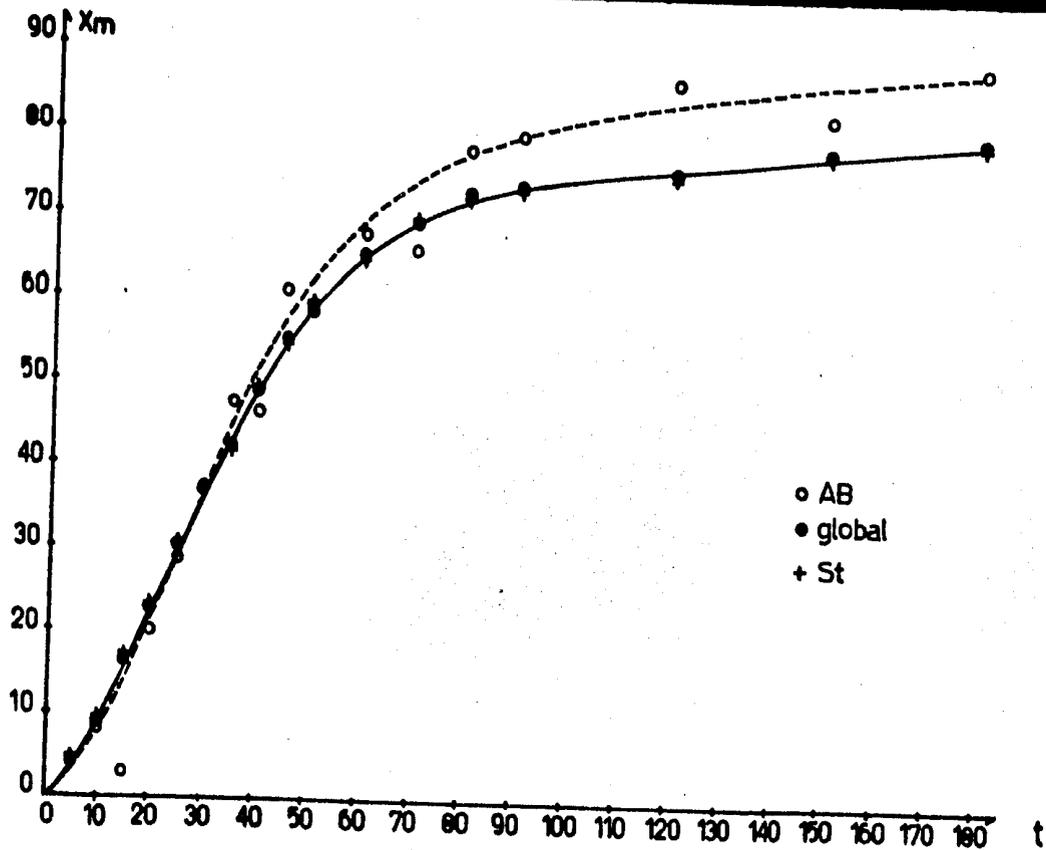


Fig.8, Corrida 3. Conversiones molares, para cada monómero y global vs. tiempo de reacción.

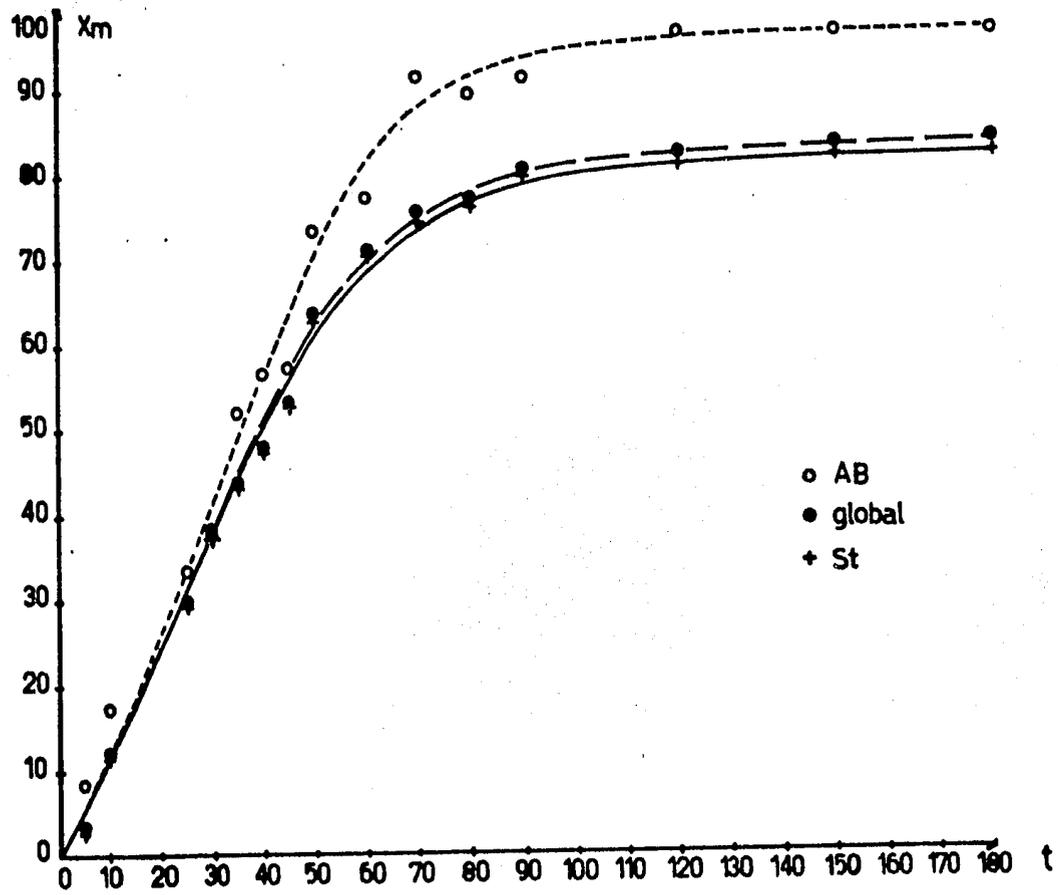


Fig.9. Corrida 4. Conversiones molares, para cada monómero y global vs. tiempo de reacción.

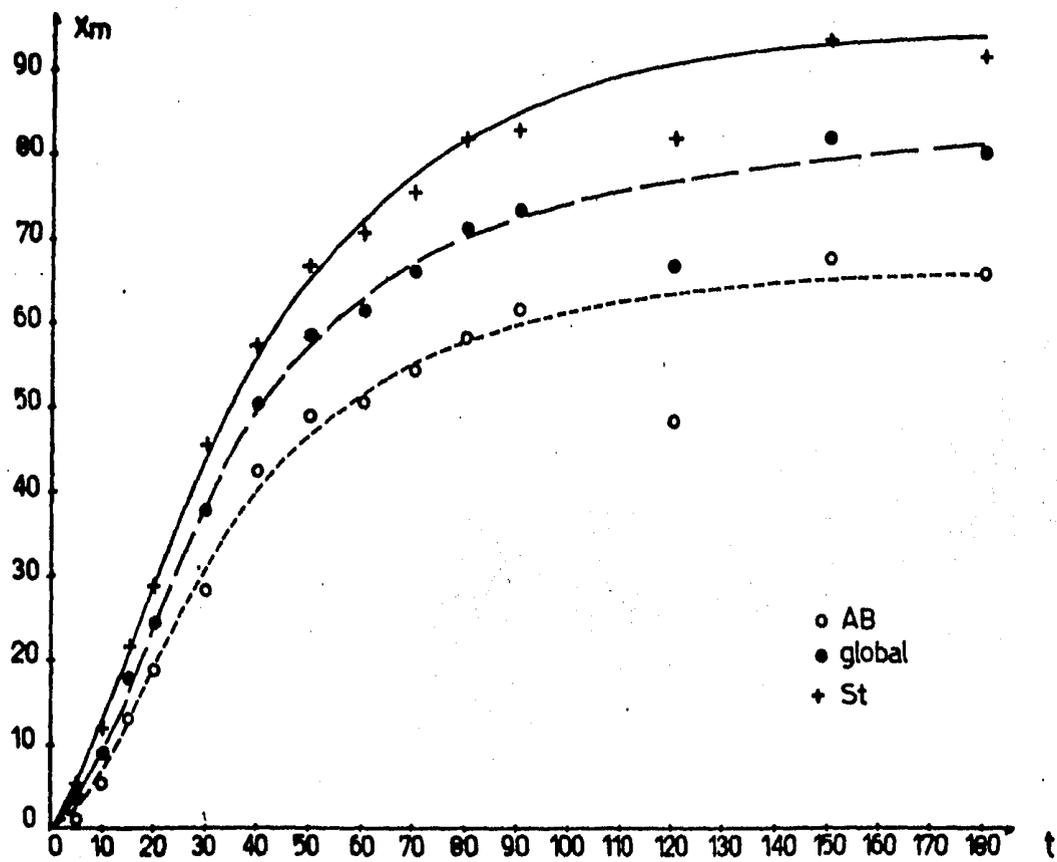


Fig.10. Corrido 6. Conversiones molares, para cada monómero y global vs. tiempo de reacción.

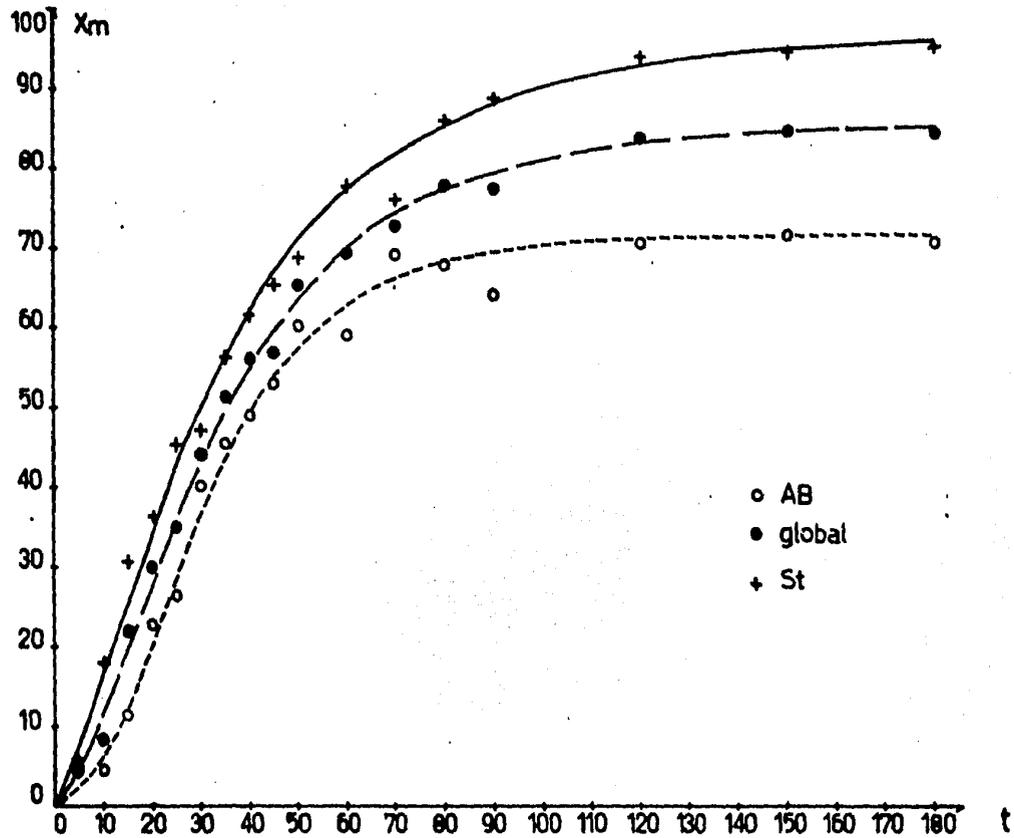


Fig.II. Corrida 7. Conversiones molares, para cada monómero y global vs. tiempo de reacción.

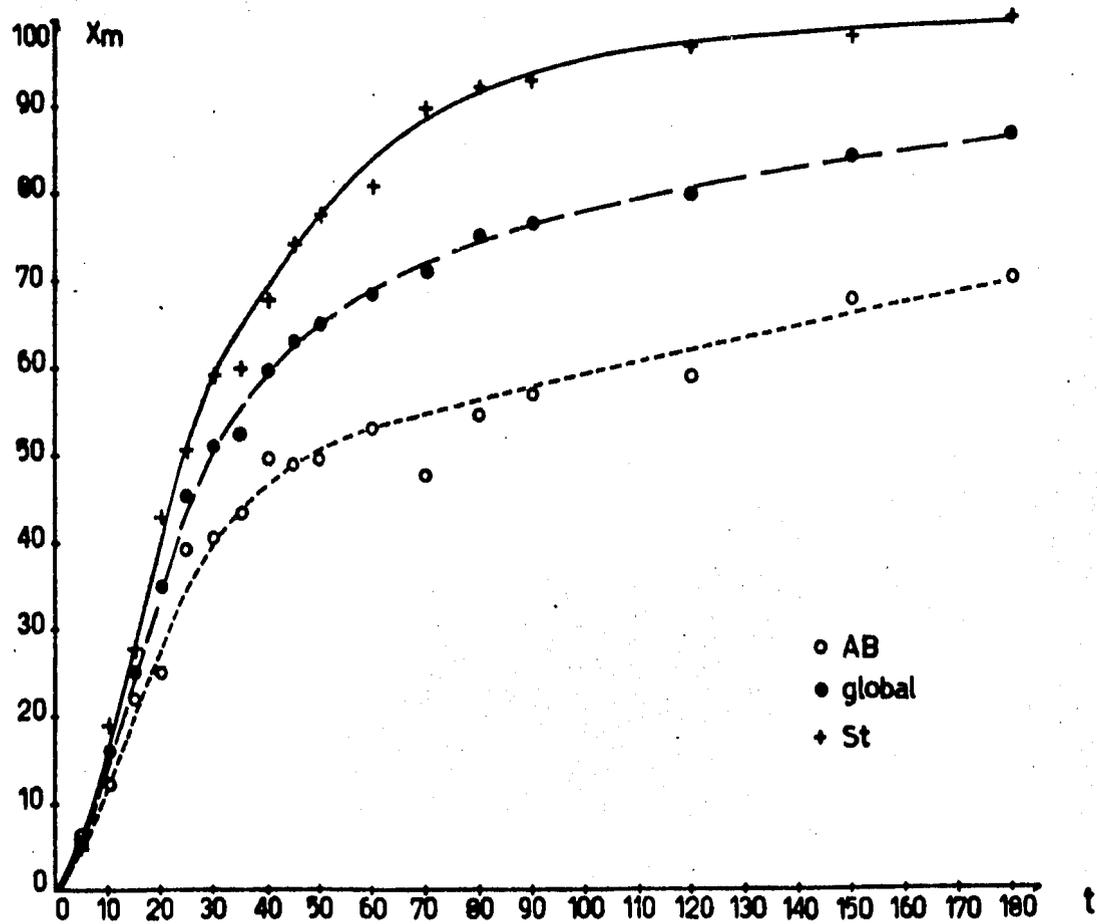


Fig.12.Corrída 8. Conversiones molares, para cada monómero y global vs. tiempo de reacción.

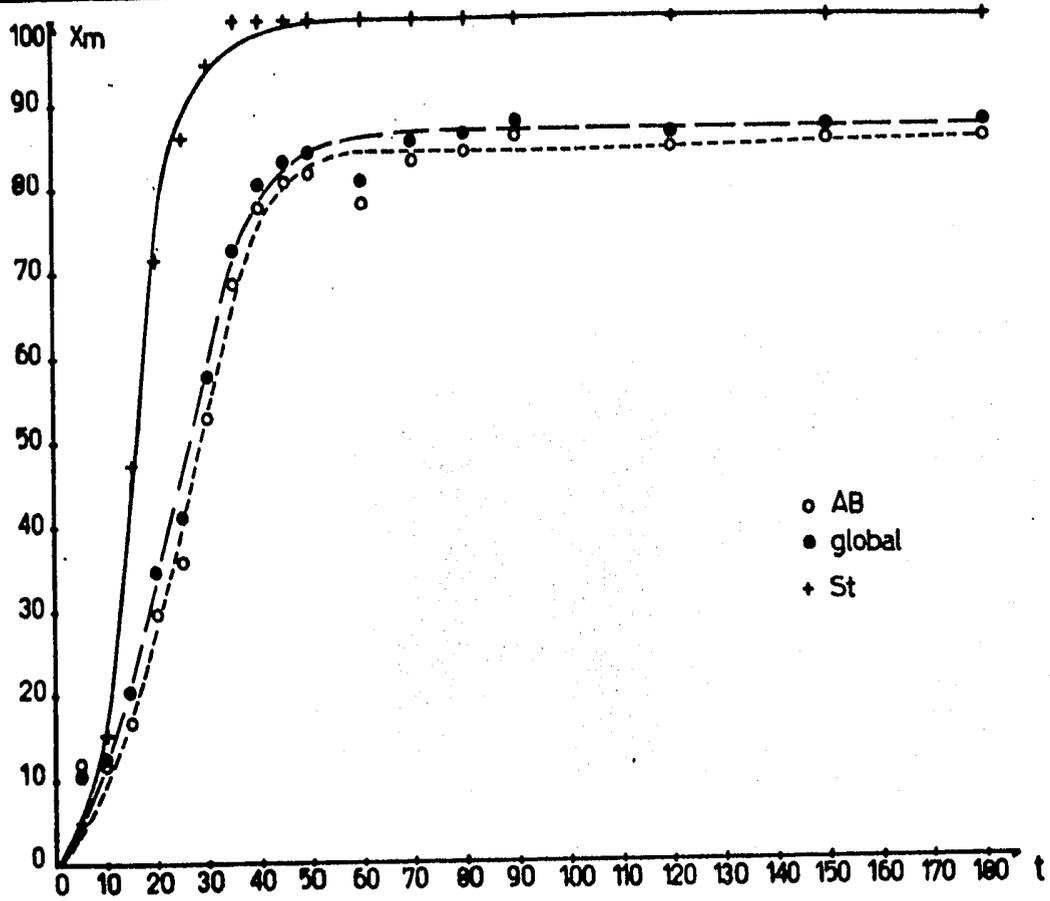


Fig.13. CorridaIQ. Conversiones molares, para cada monómero y global vs. tiempo de reacción.

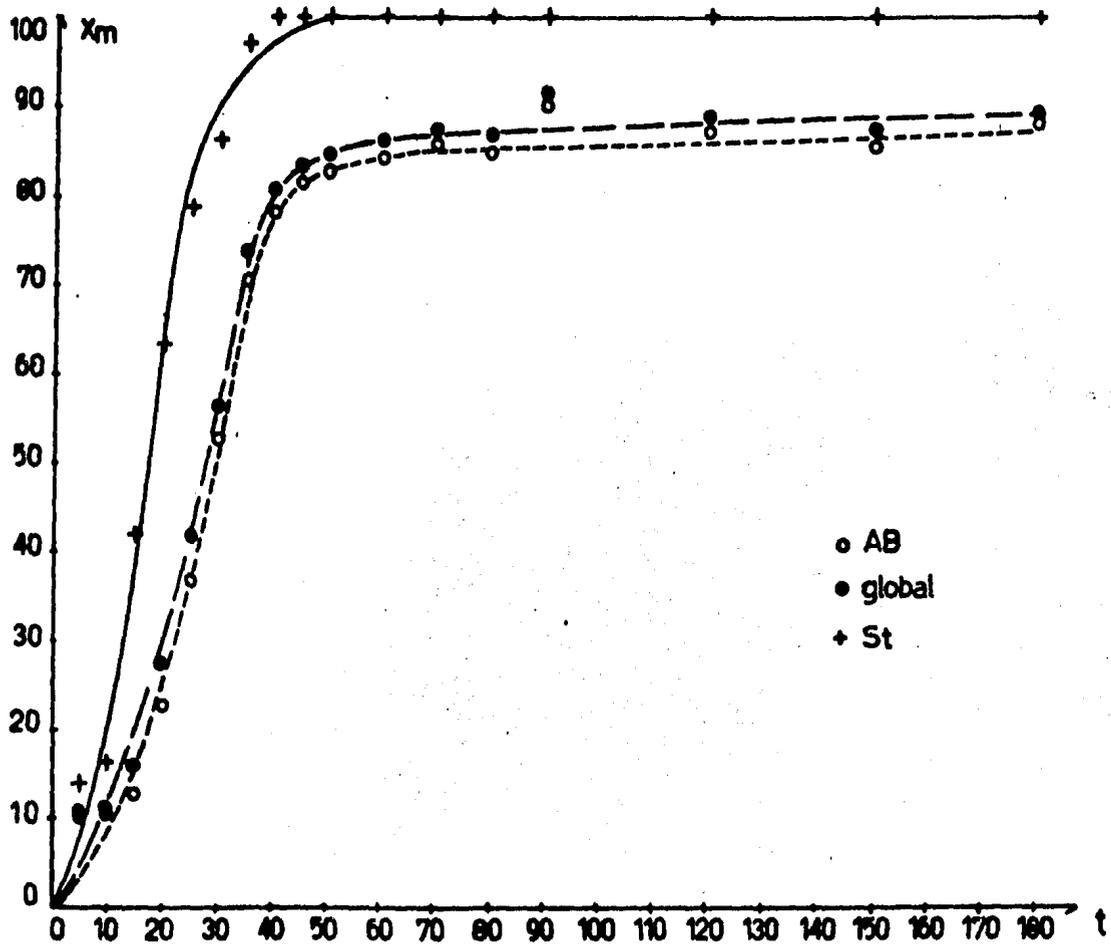


Fig.14. Corridoll. Conversiones molares, para cada monómero y global vs. tiempo de reacción.

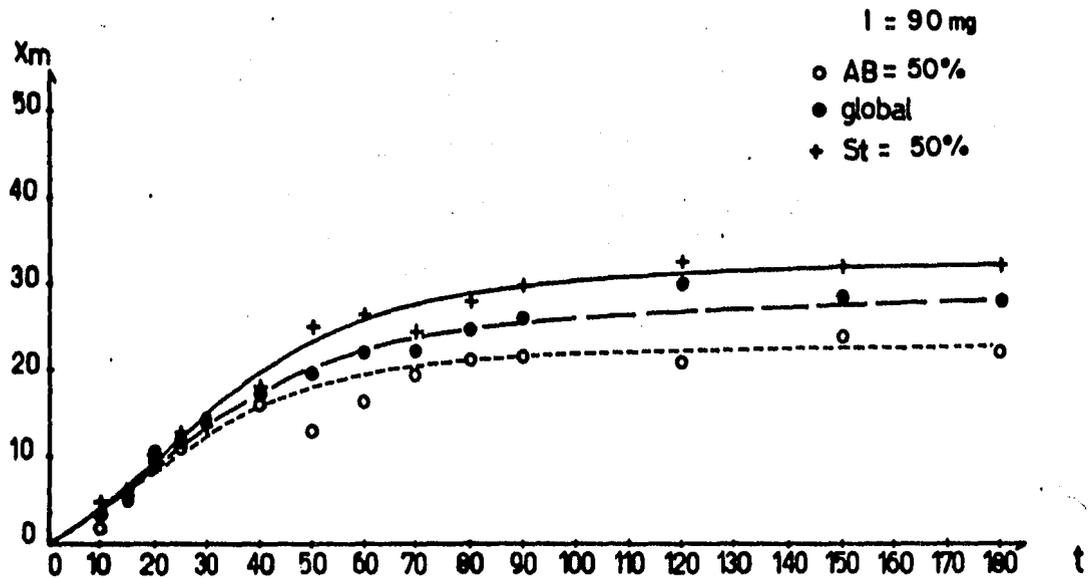


Fig.15. Corrida 12. (monómeros sin lavar). Conversiones molares, para cada monómero y global vs. tiempo de reacción.

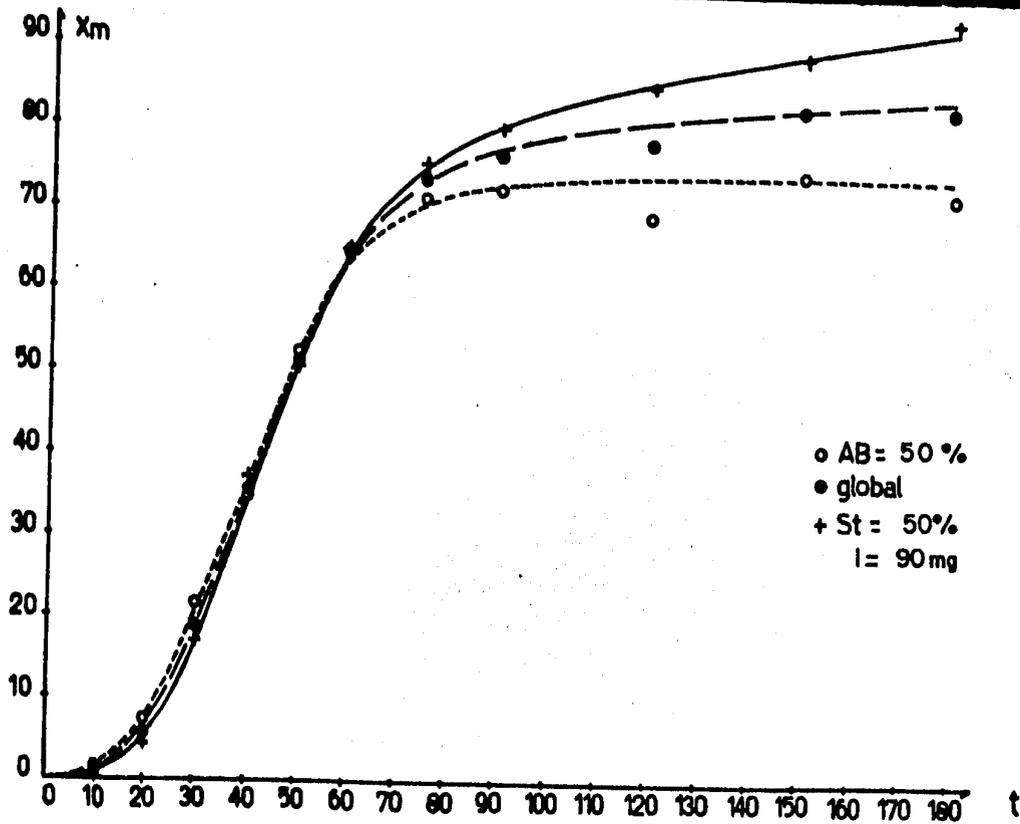


Fig.16.Corrída 13. Conversiones molares, para monómero y global vs. tiempo de reacción.

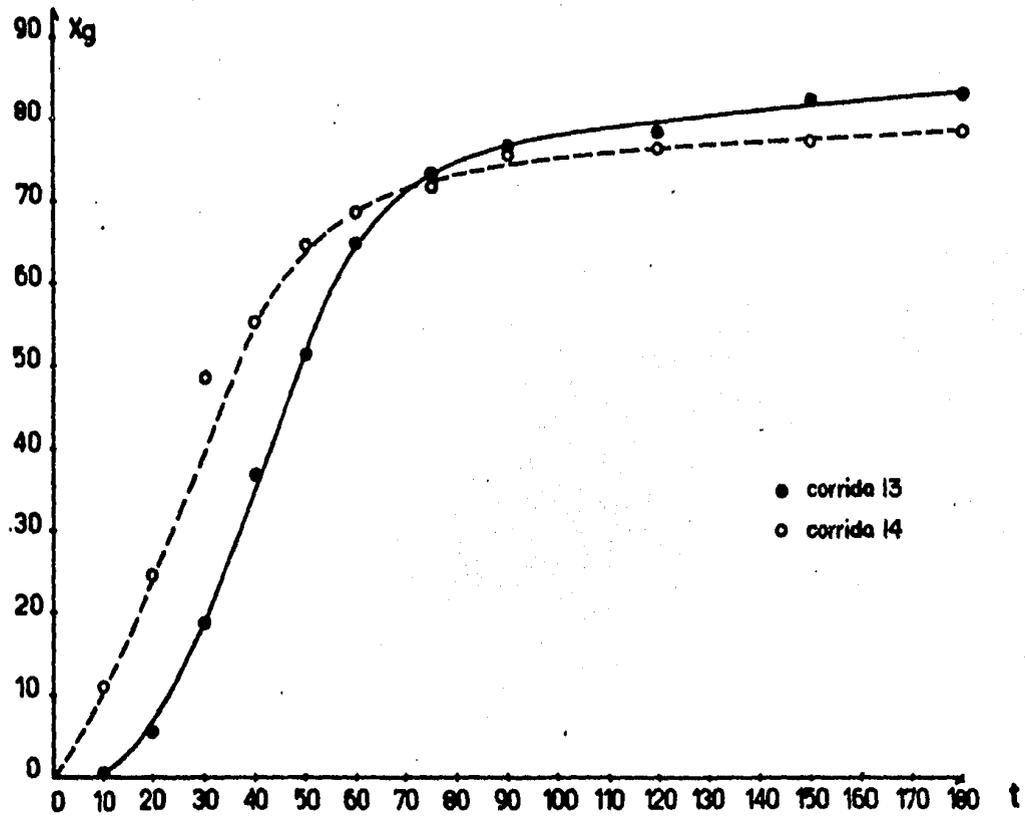


Fig.17. Corridas, con 90mg de iniciador y alimentación de 50%St-50%AB, realizadas para observar la reproducibilidad experimental.

## COMPOSICION DEL COPOLIMERO.

Para encontrar la composición experimental del copolímero contra la teórica, esta última se calcula a partir de la ecuación general de la copolimerización:

$$\frac{\Delta M_1}{\Delta M_2} = \frac{1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}}$$

La resolución se llevó a cabo mediante incrementos totales ( $\Delta M_{\text{tot}} = \Delta M_1 + \Delta M_2$ ) del 5% de conversión molar global, - partiendo de la cantidad total de moles inicialmente alimentados al reactor y de acuerdo a las diferentes relaciones de mo números utilizadas (50%AB/50%St, 10%AB/90%St o 90%AB/10%St).

Las concentraciones iniciales están en gmol/l, tomando - el volumen total de reacción igual a 1.442 litros.

Los valores de reactividades de los monómeros se toman como 0.18 para AB y 0.69 para St.

Los puntos posteriores de las curvas son calculados por medio de las ecuaciones:

$$[M_1]_{n+1} = [M_1]_n - \Delta[M_1]_n$$

$$[M_2]_{n+1} = [M_2]_n - \Delta[M_2]_n$$

Para la composición del copolímero teórico, a una deter-

minada conversión molar global, tomamos la suma de los incrementos individuales, hasta el punto requerido; así, tendremos:

$$[M_1]_n = \sum^n \Delta[M_1]$$

$$[M_2]_n = \sum^n \Delta[M_2]$$

y finalmente la composición del copolímero será:

$$\% [M_1]_n = \frac{[M_1]_n}{[M_1]_n + [M_2]_n}$$

$$\% [M_2]_n = \frac{[M_2]_n}{[M_1]_n + [M_2]_n}$$

De la forma descrita anteriormente, se obtienen los puntos teóricos reportados al final, en las tablas correspondientes del apéndice. Además, estos mismos puntos se grafican junto con los valores experimentales (figs. 18 a 26) para una mejor comparación.

Por inspección de las gráficas para composición del copolímero (18 a 26), podemos ver que:

- Los puntos experimentales siguen la misma forma que los teóricos, en la mayor parte del transcurso de la reacción.
- Las desviaciones mayores se presentan al iniciar la reacción, pero sólo en algunos cuantos puntos que, no obs-

tante que están fuera de la curva teórica, siguen la misma forma.

- La composición final del copolímero presenta valores prácticamente iguales, tanto para la experimental como para la teórica.
- La composición final del copolímero (y la instantánea, presente a cualquier tiempo de reacción) es aproximadamente igual a la proporción de monómero alimentado inicialmente, cuando alguno de los dos monómeros está en mayor cantidad; esto es, para alimentaciones 90/10, ya sea AB/St o viceversa, hecho que concuerda ampliamente con la teoría, pues en estos casos el monómero presente en mayor cantidad impondrá su cinética, y por tanto la composición, durante el transcurso de la reacción.
- Para las alimentaciones 50/50, la composición final varía significativamente en relación a la proporción inicialmente alimentada. Esta situación era de esperarse si se toma en cuenta la diferencia existente en las reactividades de los monómeros y porque así lo predice la teoría; además, tanto la curva experimental como la teórica, siguen una misma tendencia. Por otro lado, y como recordatorio, se anota que la composición para las muestras 50/50 fueron analizadas mediante RMN, obteniéndose una desviación del 5% en relación a la cromatografía de gases, pero comparando la composición obtenida por cromatografía contra la teórica, la desviación es menor al 1%.

Como se anotó en los párrafos precedentes, las mayores - desviaciones se tienen al inicio de todas las corridas y posiblemente se deba a la etapa de iniciación en sí, en la cual - la velocidad de consumo de los monómeros (individual y global) aún no ha alcanzado el punto en que llega a ser constante; además, debemos tener en mente que el iniciador tiene especial influencia sobre las velocidades de reacción durante la primera etapa; desde el inicio hasta el 15-20% de conversión global, intervalo en el cual se presentan las desviaciones de las composiciones.

Arriba del 20% de conversión global, una vez alcanzada - la etapa de propagación, las desviaciones son mínimas, en términos generales, mientras se controla adecuadamente la reacción, consumiéndose cada uno de los monómeros en forma constante, para las tres proporciones alimentadas, atribuyendo - las desviaciones al error experimental.

Tanto las figuras de composición experimental como la - ecuación general de la copolimerización, nos muestran un comportamiento de la composición, independiente de la cantidad - de iniciador pero marcadamente dependiente de las proporciones de monómeros alimentadas.

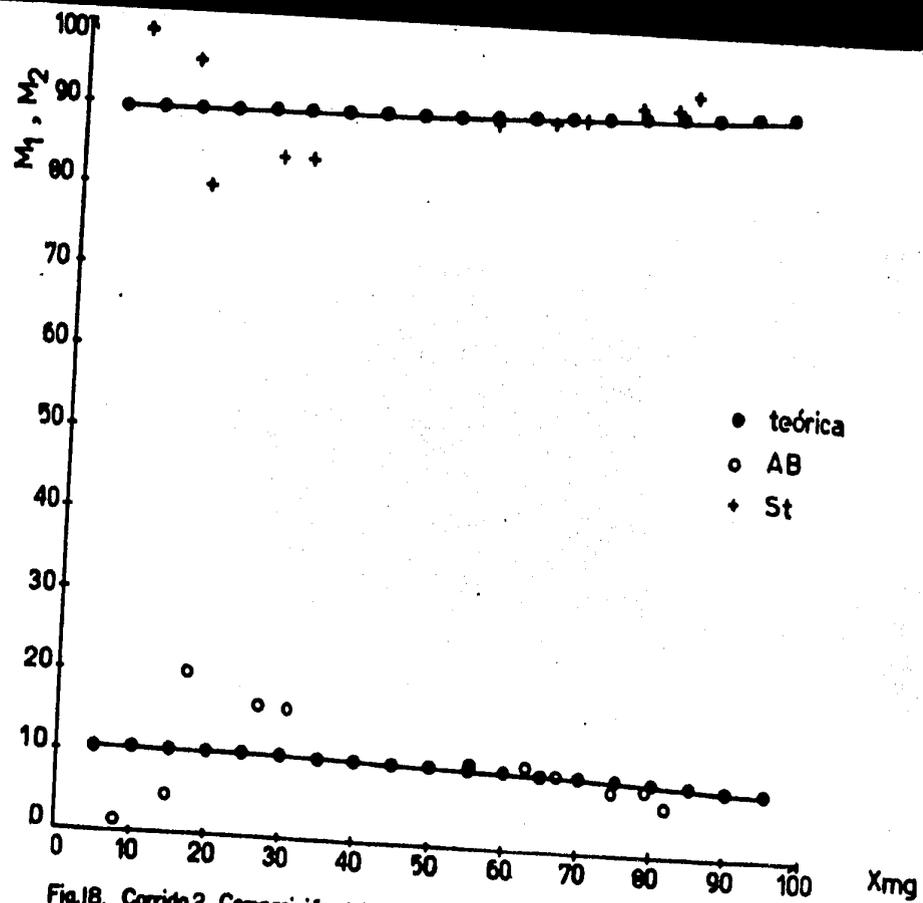


Fig.18. Corrida 2. Composición del copolímero. Comparación teórica vs. experimental.

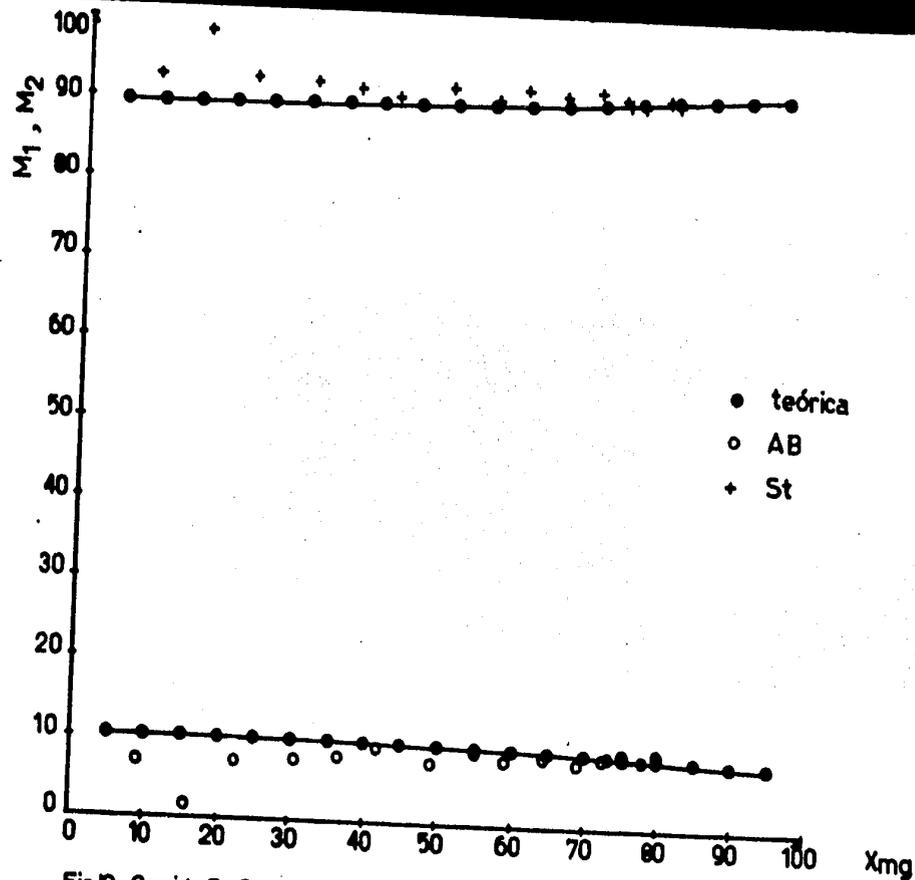


Fig.19. Corrida 3. Composición del copolímero. Comparación teórica vs. experimental.

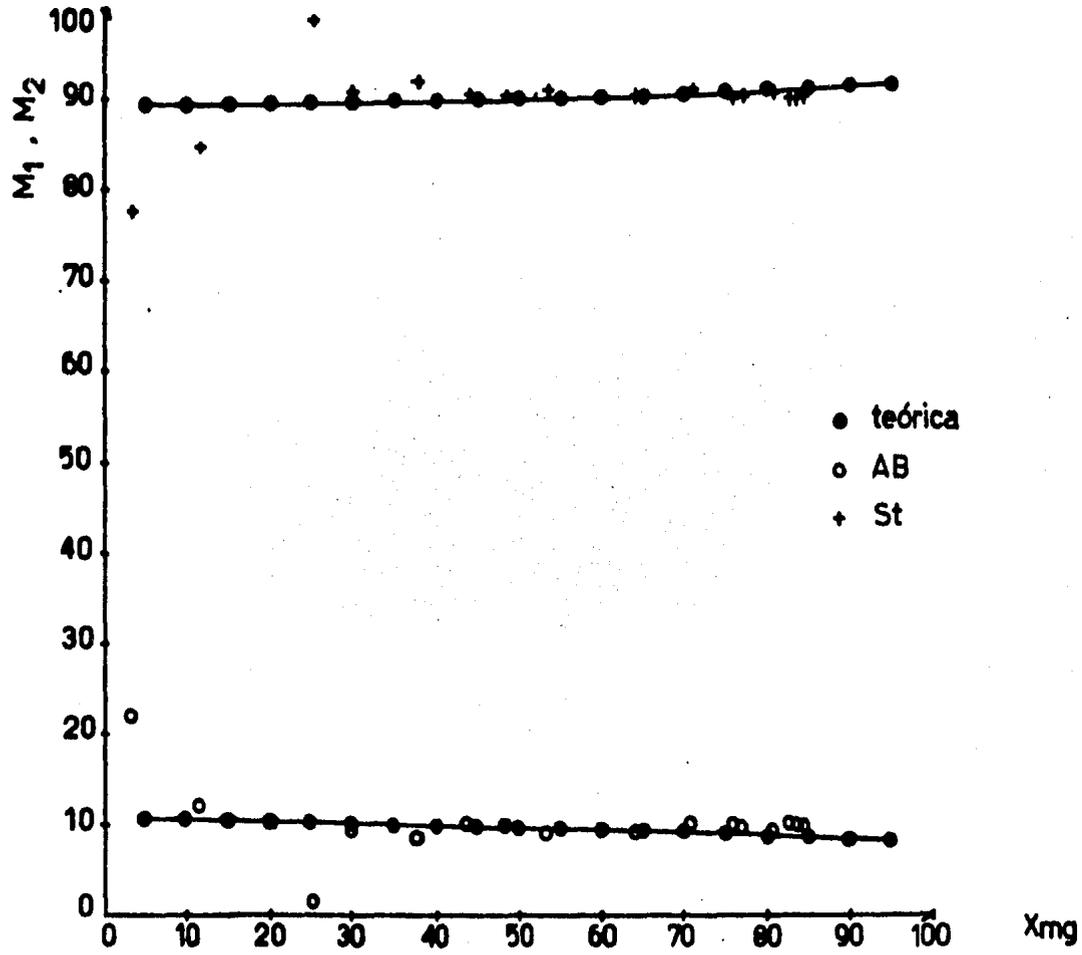


Fig.20. Corrida 4. Composición del copolímero. Comparación teórica vs. experimental.

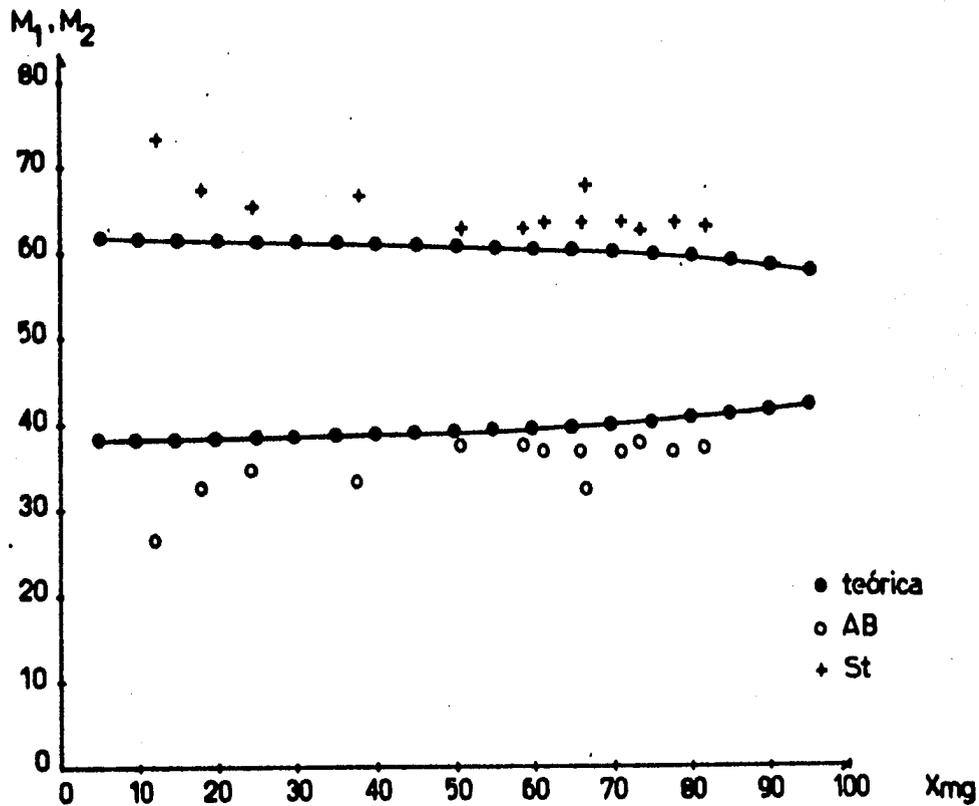


Fig.21. Corrida 6. Composición del copolímero. Comparación teórica vs. experimental.

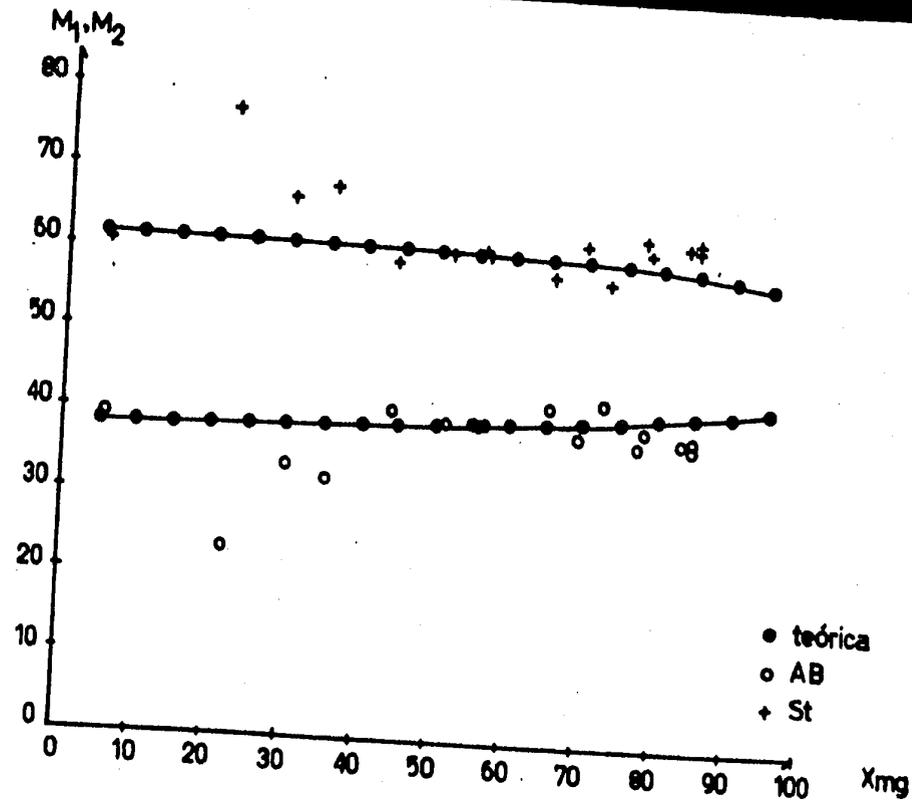


Fig.22.Corrída 7. Composición del copolímero. Comparación teórica vs. experimental.

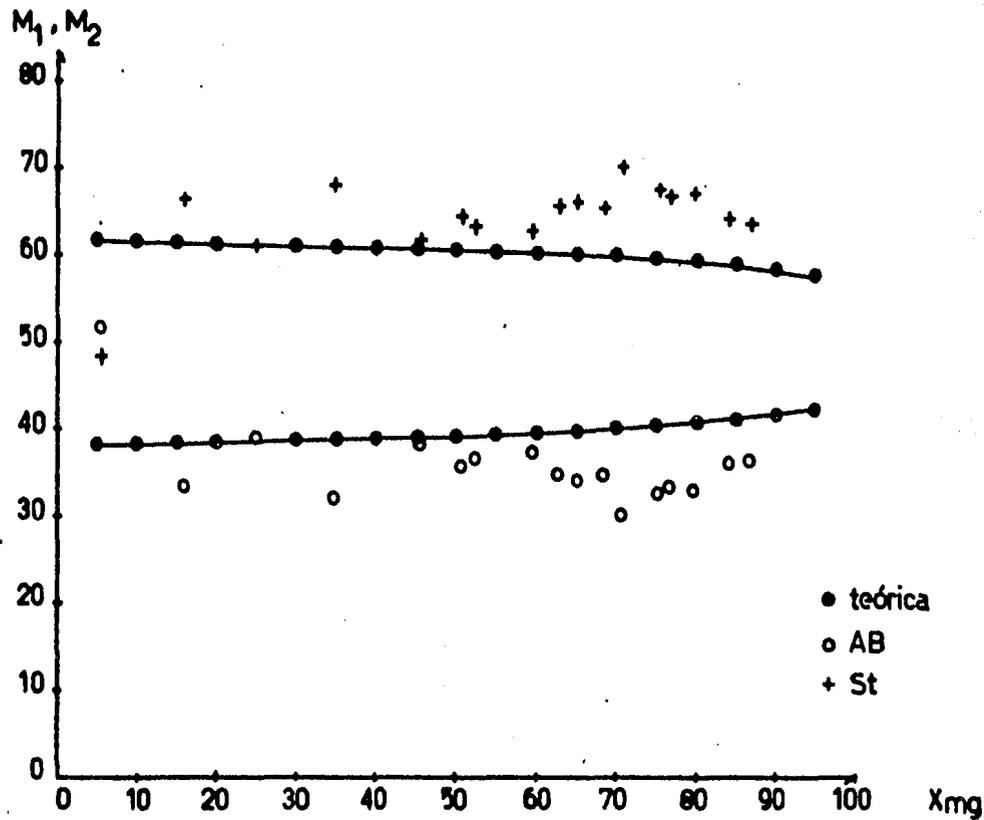


Fig.23 Corrida B. Composición del copolímero. Comparación teórica vs. experimental.

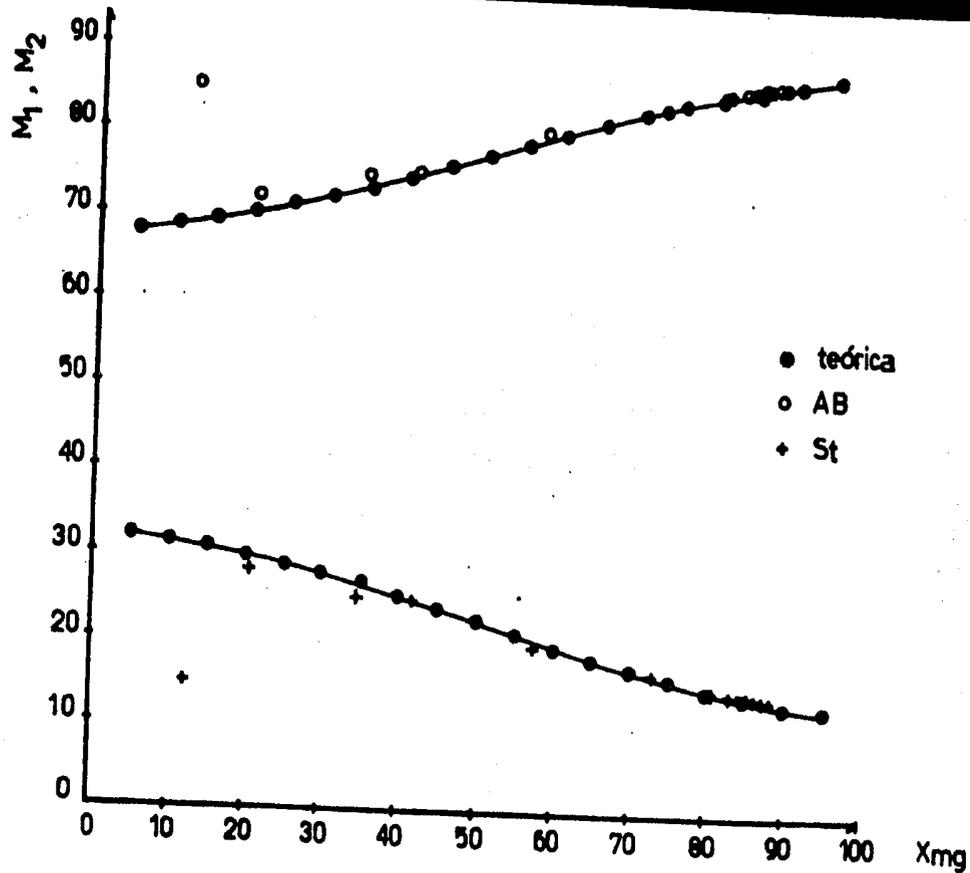


Fig.24. Corrida 10. Composición del copolímero. Comparación teórica vs. experimental.

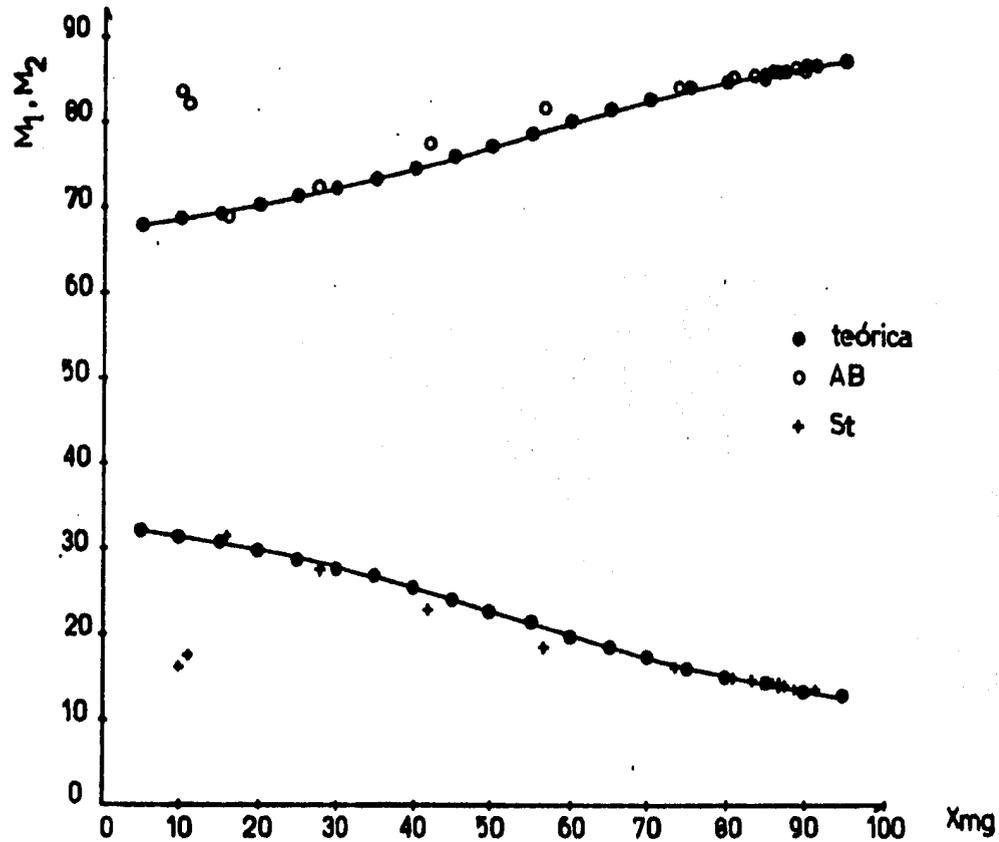


Fig. 25. Corrido II. Composición del copolímero. Comparación teórica vs. experimental.

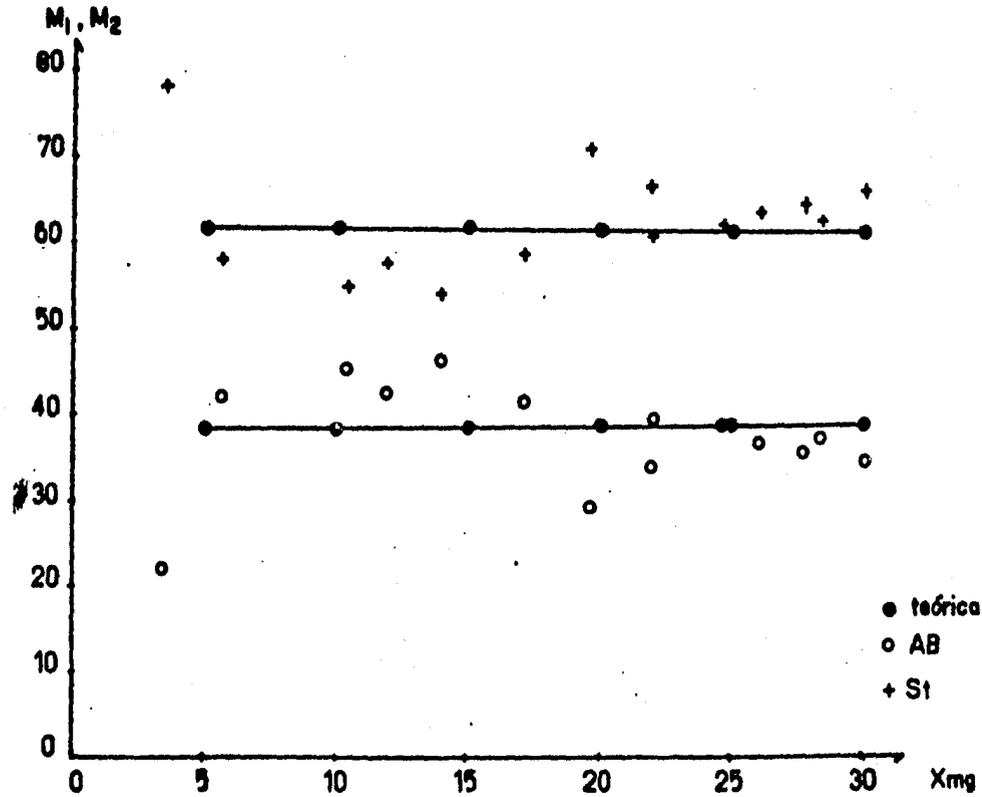


Fig.26. Corrida 12 (sin lever monómeros). Composición del copolímero. Comparación teórica vs. experimental.

GRAFICA  $\ln R_p$  versus  $\ln I$  .

La fig. 27 muestra los puntos obtenidos del  $\ln$  de la velocidad de propagación contra la concentración del iniciador.

De cada composición alimentada se obtiene el gráfico y su pendiente respectiva, representando el exponente al cual está elevado la concentración de iniciador y, por tanto, del que depende la velocidad de propagación en la copolimerización, objeto del presente trabajo.

Para la alimentación 90%St-10%AB, el exponente es igual a 0.66. La copolimerización se efectúa como si correspondiera a una homopolimerización, en cuyo caso el exponente es 0.5, con respecto a la concentración de iniciador. En la medida que aumenta la cantidad de iniciador, se afectará la velocidad de propagación de la reacción, pero limitado por el exponente 0.66.

En las corridas con 50%St-50%AB el exponente obtenido fue de 0.53, comportándose la reacción, más aún que en el caso anterior, como una homopolimerización, pero en las cuales la mayor cantidad de acrilato de butilo juega un papel importante sobre la dependencia del exponente del iniciador.

Finalmente, para las alimentaciones de 10%St-90%AB el exponente decrece significativamente hasta un valor de 0.10, indicando que la influencia de la concentración del iniciador sobre la velocidad de propagación prácticamente es nula, determinándose únicamente por la reactividad del acrilato de butilo. Aquí la reacción se efectúa tan rápidamente que es difícil apreciar la exacta influencia de la concentración del iniciador.

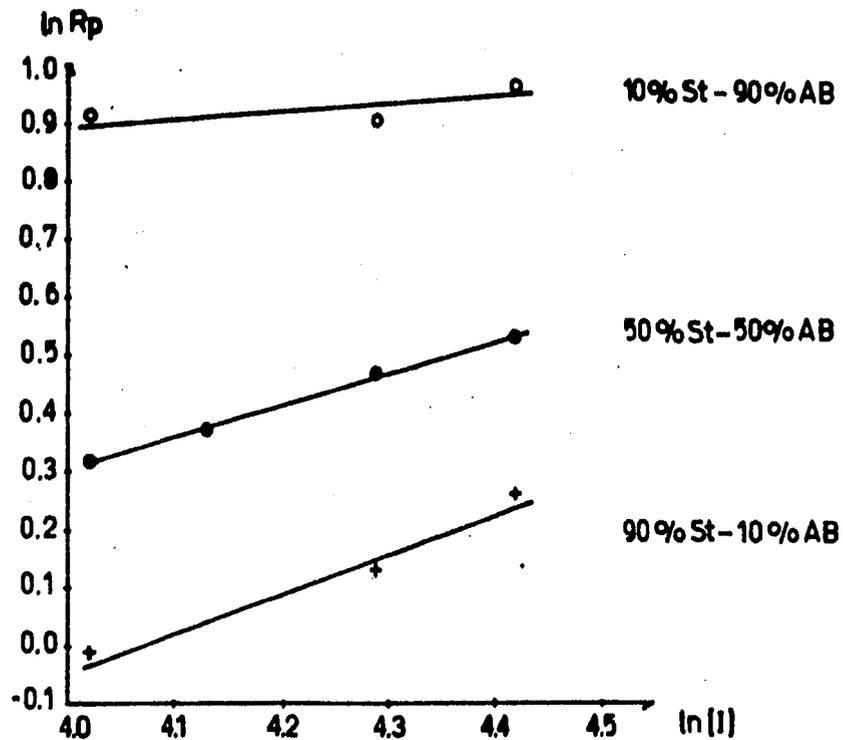


Fig.27.  $\ln$  velocidad de polimerización vs.  $\ln$  concentración del iniciador. Obtención del exponente del iniciador, para las diferentes composiciones de monómeros.

En la tabla 5.1 se comparan los resultados de la composición del copolímero, obtenidos por RMN y cromatografía de gases, contra la alimentación inicial de las corridas con 50% de monómeros. Podemos observar, dentro de los márgenes de error experimental, que se obtiene una composición global final independiente de la cantidad de persulfato utilizado, en forma aproximadamente igual y constante a la proporción de monómeros alimentados al reactor.

Los resultados de cromatografía de gases difieren más que los de RMN, probablemente debido a que las condiciones de operación del cromatógrafo varían más que en RMN; así mismo, la emulsión inyectada al cromatógrafo está expuesta a más posibles fuentes de error (separación de las fases, inyección de burbujas de aire, depósito de polímero en las paredes del recipiente contenedor de la emulsión, etc.), mientras que en resonancia magnética nuclear estos puntos no están presentes.

De la misma tabla, la cantidad final del St en el copolímero es mayor que la de AB debido a su diferencia en valores de reactividades, siendo el St el que se agrega en mayor proporción.

La tabla 5.2 muestra los resultados de GPC. Los valores  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$ , Viscosidad Promedio, Dispersidad y Viscosidad Intrínseca, para cantidades iguales o mayores a 80 mg de iniciador, son aproximadamente constantes e independientes del nivel de persulfato empleado, indicando que, tanto el número de cadenas como su longitud no se ven afectadas por el iniciador en forma apreciable. Por otro lado, cuando se tienen 60 mg, -

los parámetros anteriores son afectados significativamente. - Vemos, por ejemplo, que los pesos moleculares promedio difieren considerablemente, sobre todo el  $\bar{M}_z$ . Esto indica que se obtiene un número bajo de cadenas que adicionan más monómero al no haber tanta competencia entre el menor número de centros reactivos, por el monómero libre. Este razonamiento es a poyado, además, por el alto valor de viscosidad, la cual au- menta con el incremento del peso molecular, y es básicamente la medida o extensión en el espacio de las moléculas de polímero.

En la misma tabla, observamos que los valores de dispersidad son aproximadamente iguales para alimentaciones iguales o mayores a 80 mg, mientras que para 60 mg es el doble, signi- ficando que se tienen pocas cadenas del copolímero con un alto peso molecular, afectando así, en forma directa, los valores de  $\bar{M}_w$  y  $\bar{M}_z$ .

El mayor crecimiento de las cadenas resulta de la menor disponibilidad de centros reactivos, determinado por el tiempo durante el cual la cadena crece antes de difundirse hacia un segundo radical libre, siendo este tiempo mayor antes de - que una cadena determinada se transfiera a otro radical o se termine por la unión de una cadena en crecimiento o radical - libre, que particularmente se obtiene en el caso de una baja conversión cuando se agregan 60 mg de iniciador (5% de conver- sión máxima, aproximadamente).

TABLA 5.1.- Comparación de las composiciones molares del copolímero obtenidas por RMN y cromatografía de gases contra la alimentación inicial, para corridas con alimentación de 50% de monómeros.

I (mg)	Alimentación		RMN		Cromatografía	
	%mol AB	%mol St	%mol AB	%mol St	%mol AB	%mol St
60	44.83	55.17	41.18	58.82	42.23	57.77
80	44.83	55.17	42.26	57.74	36.73	63.27
105	44.83	55.17	41.49	58.51	37.51	62.49
120	44.83	55.17	42.26	57.74	35.97	64.03

TABLA 5.2.- Resultados de Cromatografía de Permeación en Gel, para corridas con alimentación de 50% en peso de monómeros.

I (mg)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$	Visc. prom.	Dispersidad.	Viscosidad intrínseca
60	14,292	97,577	415,375	73,243	6.827	0.435
80	12,172	38,769	87,776	33,210	3.185	0.249
105	13,095	42,646	95,710	36,561	3.257	0.266
120	13,396	40,116	84,039	34,849	2.994	0.258

**TABLA 5.3.- Valores para la obtención de los exponentes a los cuales se eleva la concentración de iniciador. - (figura 27).**

Corrida	Rp	ln Rp	I (mg/l)	ln I
2	0.9904	-0.00965	55.48	4.016
3	1.1380	0.12927	72.82	4.290
4	1.3065	0.26735	83.22	4.422
6	1.3709	0.31547	55.48	4.016
14	1.4489	0.37081	62.41	4.134
7	1.5958	0.46738	72.82	4.290
8	1.6909	0.52526	83.22	4.422
9	2.5004	0.91645	55.48	4.016
10	2.4619	0.90093	72.82	4.290
11	2.6297	0.96687	83.22	4.422

De las pendientes de la gráfica, resultan los siguientes valores para los exponentes, de acuerdo a las alimentaciones de monómeros:

<u>Monómero alimentado</u>	<u>Exponente</u>
10% AB - 90% St	0.66
50% AB - 50% St	0.53
90% AB - 10% St	0.10

## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES Y COMENTARIOS.

El proceso de polimerización en emulsión es una técnica adecuada para la obtención del copolímero Estireno-Acrilato - de butilo, mediante una operación sencilla que permite obtener altos pesos moleculares a bajas viscosidades, y grandes - velocidades de reacción, con pocas variantes en las condiciones de reacción, basadas principalmente en la relativa facilidad de transferencia de calor. Además, las altas velocidades de reacción permiten disminuir los tiempos requeridos para la operación, resultando conversiones de 80-90% en tiempos de - reacción relativamente cortos (90 min), que en un momento dado serían determinantes en el caso de una operación a nivel - industrial.

La relación de St-AB inicialmente alimentada al reactor tiene una influencia muy marcada en el desarrollo de la reacción, principalmente en la velocidad.

Basándonos en las reactividades, ambos monómeros prefieren adicionar al radical contrario, acentuándose por parte - del AB.

Para alimentaciones iguales de ambos monómeros, la cinética del St tiene un ligero predominio sobre la conversión - global final, como lo muestra la mayor adición de este a la - cadena polimérica. Por otro lado, cuando uno de los monómeros se alimenta en mayor proporción, él será quién imponga la cinética de la reacción total.

En el caso en el cual se obtuvo el copolímero con 90% - de AB alimentado, la influencia del iniciador prácticamente - es nula, durante la etapa de propagación, influyendo sólo sobre la conversión global final, siendo mayor cuanto más per sulfato sea usado.

Las curvas cinéticas obtenidas están de acuerdo a la teoría de la polimerización en emulsión, mostrándonos claramente las tres etapas características de que constan: Iniciación, - Propagación y Terminación.

En términos generales, la primera etapa comprende los - primeros 10-15 min; la segunda, de 10-15 min a 50-70 min; y - la tercera, después de 50-70 min. Estos tiempos relativos a - la ejecución de cada etapa, se ven afectados por la cantidad de AB presente en la reacción; mientras mayor sea, el tiempo empleado en cada etapa disminuye.

La forma de las curvas cinéticas también depende de la - cantidad de persulfato. A mayor cantidad de iniciador, la pen diente aumenta y, por tanto, la conversión global final aumen ta.

Las desviaciones que se tienen, referentes a una ligera pero mayor conversión, se atribuyen, en esos casos, al mal - control de temperatura y al lavado incompleto de monómeros.

El exponente al cual están elevadas las concentraciones de iniciador concuerdan con la teoría de polimerización en emulsión, para alimentaciones de 90% de St, y se aproxima para alimentaciones de 50% de St, mientras que para alimentación -

de 10% de St, está muy distante de lo teórico.

En el último caso, el comportamiento es atribuido a la alta velocidad de reacción, la cual, por ser muy rápida, no da cabida para apreciar la influencia del persulfato durante las dos primeras etapas, notándose únicamente en la conversión global final, actuando en forma directamente proporcional.

La técnica de cromatografía de gases es una forma propia para obtener la composición del copolímero. A través de ella, se observó la cinética individual de los monómeros, a lo largo de la reacción. Los resultados mostraron que el copolímero final consta de proporciones similares a las inicialmente alimentadas e independientes de la concentración de iniciador empleado; es decir, dependiendo de la composición final que queramos, será la alimentación de monómeros.

Por otro lado, la composición obtenida a partir de RMN también nos muestra la composición global final del copolímero, y se efectuó como una técnica más confiable, para reforzar los resultados de cromatografía de gases.

Ambas técnicas arrojaron datos similares a los esperados por la teoría.

La curva cinética de conversión individual puede emplearse como un indicador en el caso que se desee un copolímero de composición controlada, agregando más monómero limitante en el instante que llegue a terminarse.

Los cromatogramas de permeación en gel, de las corridas

con 50%AB-50%St alimentados, indican que resultó un polímero de alto peso molecular y polidisperso, como era de esperarse. A partir de ellos, concluimos que el iniciador influye sólo-- mente hasta ciertas conversiones.

Si la reacción se lleva a cabo lentamente, resulta un polímero muy disperso y de alto peso molecular; ahora, si la reacción se efectúa rápidamente, tanto el número como la longitud de las cadenas son afectadas en menor grado, por el inciador.

Finalmente, concluimos que el presente trabajo de tesis se ha realizado con el propósito de iniciar las bases para futuros trabajos sobre el tema.

Podría emplearse posteriormente para desarrollos de tipo industrial, teniendo en cuenta que en ningún momento puede -- considerarse como un trabajo exhaustivo, sin olvidar las limitaciones propias del equipo empleado.

## NOMENCLATURA.

- AB Acrilato de Butilo.
- aAB Area en el cromatograma del acrilato de butilo.
- ABc Acrilato de butilo en el copolímero formado.
- ABrea Acrilato de butilo reaccionado (gravimetría).
- ABsr Acrilato de butilo sin reaccionar (gravimetría).
- aSt Area en el cromatograma del estireno.
- E Concentración de emulsivo.
- I Iniciador.
- [I] Concentración de iniciador.
- $k_a$  Constante de velocidad en la etapa de iniciación.
- $k_d$  Constante de velocidad de disociación del iniciador.
- $k_p$  Constante de velocidad en la etapa de propagación.
- $k_{tc}$  Constante de velocidad de terminación por acoplamiento.
- $k_{td}$  Constante de velocidad de terminación por desproporción.
- $k_o$  Constante de velocidad de descomposición térmica del iniciador.
- $k_1$  Constante de velocidad de descomposición del iniciador.
- $k_2$  Constante de velocidad de descomposición del iniciador.
- $k_{11}$  Constante de velocidad de reacción del radical del monómero 1 con respecto al monómero 1.
- $k_{22}$  Constante de velocidad de reacción del radical del monómero 2 con respecto al monómero 2.
- $k_{12}$  Constante de velocidad de reacción del radical del monómero 1 con respecto al monómero 2.
- $k_{21}$  Constante de velocidad de reacción del radical del monómero 2 con respecto al monómero 1.

$M$	Monómero.
$M_1$	Monómero 1.
$M_2$	Monómero 2.
$M_1^\cdot$	Radical libre del monómero 1.
$M_2^\cdot$	Radical libre del monómero 2.
$\Delta M_1$	Incremento de concentración del monómero 1 (ec. de copo- limerización).
$\Delta M_2$	Incremento de concentración del monómero 2 (ec. de copo- limerización).
$[M_1]$	Concentración del monómero 1, en el sitio de reacción.
$[M_2]$	Concentración del monómero 2, en el sitio de reacción.
$[M_1^\cdot]$	Concentración del radical libre del monómero 1, en el sitio de reacción.
$[M_2^\cdot]$	Concentración del radical libre del monómero 2, en el sitio de reacción.
$M_n$	Especie enésima.
$M_x$	Especie con x unidades monoméricas.
$M_y$	Especie con y unidades monoméricas.
$M_x^\cdot$	Especie radical con x unidades monoméricas.
$M_y^\cdot$	Especie radical con y unidades monoméricas.
$M_{x+y}$	Especie polimérica con x+y unidades monoméricas.
$\bar{M}_n$	Peso molecular promedio en número.
$\bar{M}_w$	Peso molecular promedio en peso.
$\bar{M}_z$	Peso molecular promedio en peso.

<b>Msr</b>	Monómero sin reaccionar (gravimetría).
<b>N</b>	Número de partículas.
<b><math>r_1</math></b>	Reactividad del monómero 1.
<b><math>r_2</math></b>	Reactividad del monómero 2.
<b>R<sup>•</sup></b>	Especie radical libre.
<b>P</b>	Extensión de reacción.
<b><math>R_p</math></b>	Velocidad de propagación.
<b>St</b>	Estireno.
<b>Stc</b>	Estireno en el copolímero formado.
<b>Strea</b>	Estireno reaccionado (gravimetría).
<b>Star</b>	Estireno sin reaccionar (gravimetría).
<b>t</b>	Tiempo de reacción.
<b>Wrea</b>	Peso de monómeros reaccionados (gravimetría).
<b>Wsr</b>	Peso de monómeros sin reaccionar (gravimetría).
<b>Xg</b>	Conversión global, en peso.
<b>XmAB</b>	Conversión molar global del acrilato de butilo.
<b>Xmg</b>	Conversión molar global.
<b>XmSt</b>	Conversión molar global del estireno.
<b><math>\bar{X}_n</math></b>	Grado de polimerización.

## BIBLIOGRAFIA.

- (1) FRED W. BILLMEYER; Ciencia de los polímeros; Reverté, 1978.
- (2) FERDINAND RODRIGUEZ; Principles of Polymer Systems; Mc Graw-Hill, 1970.
- (3) Encyclopedia of Polymer Science and Technology Plastics, Resins, Rubbers, Fibers; Vols. 1, 5; Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons Inc.
- (4) M. URIBE V./P.Y. MEHRENBARGER; Los Polímeros, Síntesis y Caracterización; Limusa, 1980.
- (5) ROBERT W. LENZ; Organic Chemistry of Synthetic High Polymers; Interscience, 1967.
- (6) M. G. LEVI/E. MIGLIORINI, Gazz. Chim. Ital., 1906, 36II, 599.
- (7) L. GREEN/O. MASSON, J.Chem. Soc., 1910, 97, 2083.
- (8) A. KAILAN/E. LEISEK, Monatsh., 1928, 50, 403.
- (9) I. M. KOLTHOFF/I.K. MILLER, J.Am. Chem. Soc., 1951, 73, 3055.
- (10) E. HAKOILA, Annales Universitatis Turfuensis, Ser.A, - 1963, 66, 7.
- (11) M. G. EVANS/J. H. BAXENDALE, Trans. Faraday Soc., 1946, 42, 195.
- (12) I. M. KOLTHOFF/P. R. O'CONNOR/J. L. HANSEN, J. Polym. - Sci., 1955, 15, 459.
- (13) P. D. BARTLETT/K. NOZAKI, J. Polym. Sci., 1948, 3, 216.

- (14) W. V. SMITH, J. Am. Chem. Soc., 1965, 83, 207.
- (15) A. S. DUNN/P. A. TAYLOR, Makromolek. Chem., 1965, 83, 207.
- (16) A. S. DUNN, Chem. Ind., 1971, 1406.
- (17) W.V. SMITH, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 3695.
- (18) C. C. PRICE/C. E. ADAMS, J. Am. Chem. Soc., 1945, 67, 1674.
- (19) I. M. KOLTHOFF/W. J. DALE, J. Am. Chem. Soc., 1945, 67, 1672.
- (20) P. J. FLORY; Principles of Polymer Chemistry; Cornell University Press, 1981.
- (21) W. E. DIVER; Química y Tecnología de Los Plásticos; CEC SA, 1892.
- (22) M.J.R. CANTOW; Polymer Fractionation; Academic Press, - 1967.
- (23) CHARLES R. MARTENS; Emulsion an Water-Soluble Paints - and Coatings; Chapman & Hall, 1965.
- (24) LYLE F. ALBRIGHT; Processes for Major Addition-Type -- Plastics and their Monomers; Ma Graw-Hill, 1974.
- (25) Polymerization and Polycondensation Erocesses Advances in Chemistry Series; Am. Chem. Soc., Vol. 34, 1962.
- (26) Emulsion Paints; Industrial and Engineering Chemistry, vol.45, 710-748, 1953.
- (27) W. D. HARKINS; J. Am. Chem. Soc., Vol.69, 1428, 1947.

APENDICE

TABLA No. I

COMPOSICION TEORICA DEL COPOLIMERO. ALIMENTACION 90%St-10%AB.

Xg	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>tot</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	%M <sub>1</sub>	%M <sub>2</sub>
0	.1082	1.1985	.0069	.0584	.0653	.0069	.0584	10.57	89.43
5	.1013	1.1401	.0068	.0585	.1306	.0137	.1169	10.49	89.51
10	.0945	1.0816	.0067	.0586	.1959	.0204	.1755	10.41	89.59
15	.0878	1.0230	.0066	.0587	.2612	.0270	.2342	10.34	89.64
20	.0812	.9643	.0065	.0588	.3265	.0335	.2930	10.26	89.74
25	.0747	.9055	.0064	.0589	.3918	.0399	.3519	10.18	89.82
30	.0683	.8466	.0063	.0590	.4571	.0462	.4109	10.11	89.89
35	.0620	.7876	.0062	.0592	.5225	.0524	.4701	10.03	89.97
40	.0558	.7284	.0060	.0593	.5878	.0584	.5294	9.94	90.06
45	.0498	.6691	.0059	.0594	.6531	.0643	.5888	9.85	90.15
50	.0439	.6097	.0057	.0596	.7184	.0700	.6484	9.74	90.26
55	.0333	.5501	.0049	.0604	.7837	.0749	.7088	9.56	90.44
60	.0284	.4897	.0047	.0606	.8490	.0796	.7694	9.38	90.62
65	.0237	.4291	.0045	.0608	.9143	.0841	.8302	9.20	90.80
70	.0192	.3683	.0043	.0610	.9796	.0884	.8912	9.02	90.98
75	.0149	.3073	.0041	.0612	1.0449	.0925	.9524	8.85	91.15
80	.0108	.2461	.0037	.0616	1.1102	.0962	1.0140	8.67	91.33
85	.0071	.1845	.0033	.0620	1.1755	.0995	1.0760	8.46	91.54
90	.0038	.1225	.0027	.0626	1.2408	.1022	1.1386	8.24	91.76

M<sub>1</sub> = ABM<sub>2</sub> = St

TABLA No. II

COMPOSICION TEORICA DEL COPOLIMERO. ALIMENTACION 50%St-50%AB.

$X_g$	$M_1$	$M_2$	$M_1$	$M_2$	$M_{tot}$	$M_1$	$M_2$	$\%M_1$	$\%M_2$
0	.5411	.6658	.0231	.0373	.0604	.0231	.0373	38.3	61.7
5	.5180	.6285	.0233	.0371	.1208	.0464	.0744	38.4	61.6
10	.4947	.5914	.0234	.0370	.1812	.0698	.1114	38.5	61.5
15	.4713	.5544	.0235	.0369	.2416	.0933	.1483	38.6	61.4
20	.4478	.5175	.0236	.0368	.3020	.1169	.1851	38.7	61.3
25	.4242	.4807	.0238	.0366	.3626	.1407	.2219	38.8	61.2
30	.4004	.4441	.0240	.0364	.4230	.1647	.2583	38.9	61.1
35	.3764	.4077	.0242	.0362	.4834	.1889	.2945	39.1	60.9
40	.3522	.3715	.0244	.0360	.5438	.2133	.3305	39.2	60.8
45	.3278	.3355	.0246	.0358	.6042	.2379	.3663	39.4	60.6
50	.3032	.2997	.0249	.0355	.6646	.2628	.4018	39.5	60.5
55	.2783	.2642	.0252	.0352	.7250	.2880	.4370	39.7	60.3
60	.2531	.2290	.0257	.0347	.7854	.3137	.4717	39.9	60.1
65	.2274	.1943	.0261	.0343	.8458	.3398	.5060	40.2	59.8
70	.2013	.1600	.0267	.0337	.9062	.3665	.5397	40.4	59.6
75	.1746	.1263	.0275	.0329	.9666	.3940	.5726	40.8	59.2
80	.1471	.0934	.0285	.0319	1.0270	.4225	.6045	41.1	58.9
85	.1186	.0615	.0301	.0303	1.0874	.4526	.6348	41.6	58.4
90	.0886	.0312	.0332	.0272	1.1478	.4858	.6620	42.3	57.7

 $M_1 = AB$  $M_2 = St$

TABLA No. III

COMPOSICION TEORICA DEL COPOLIMERO. ALIMENTACION 10%st-90%AB.

Xg	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>tot</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	%M <sub>1</sub>	%M <sub>2</sub>
0	.9739	.1332	.0376	.0178	.0554	.0376	.0178	67.87	32.13
5	.9363	.1154	.0384	.0170	.1108	.0760	.0348	68.59	31.41
10	.8979	.0984	.0394	.0160	.1662	.1154	.0508	69.43	30.57
15	.8585	.0824	.0404	.0150	.2216	.1558	.0658	70.31	29.69
20	.8181	.0674	.0416	.0138	.2770	.1974	.0796	71.26	28.74
25	.7765	.0536	.0429	.0125	.3324	.2403	.0921	72.29	27.71
30	.7336	.0411	.0444	.0110	.3878	.2847	.1031	73.41	26.59
35	.6892	.0301	.0461	.0093	.4432	.3308	.1124	74.64	25.36
40	.6431	.0208	.0479	.0075	.4986	.3787	.1199	75.95	24.05
45	.5952	.0133	.0498	.0056	.5540	.4285	.1255	77.35	22.65
50	.5454	.0077	.0516	.0038	.6094	.4801	.1293	78.78	21.22
55	.4938	.0039	.0532	.0022	.6648	.5333	.1315	80.22	19.78
60	.4406	.0017	.0543	.0011	.7202	.5876	.1326	81.59	18.41
65	.3863	.0006	.0549	.0005	.7756	.6426	.1331	82.85	17.15
70	.3314	.0001	.0553	.0001	.8310	.6978	.1332	83.97	16.03
75	.2761	0	.0554	0	.8864	.7532	.1332	84.97	15.03
80	.2208	0	.0554	0	.9418	.8086	.1332	85.86	14.14
85	.1654	0	.0554	0	.9972	.8640	.1332	86.64	13.36
90	.1100	0	.0554	0	1.0526	.9194	.1332	87.35	12.65

M<sub>1</sub> = ABM<sub>2</sub> = St

Tabla IV.- Datos cromatográficos para el ejemplo de cálculo de conversiones. (cap. IV).

t (min)	a <sub>1</sub> AB	a <sub>1</sub> St	a <sub>1</sub> Total	a <sub>2</sub> AB	a <sub>2</sub> St	a <sub>2</sub> Total	a <sub>1</sub> AB (%)	a <sub>1</sub> St (%)	a <sub>2</sub> AB (%)	a <sub>2</sub> St (%)	$\bar{a}$ AB (%)	$\bar{a}$ St (%)
0	1920	26940	28860	2940	35700	38640	6.65	93.35	7.61	92.39	7.13	92.87
5	1620	22500	24120	-	-	-	6.72	93.28	-	-	6.72	93.28
10	1050	14700	15750	-	-	-	6.67	93.33	-	-	6.67	93.33
15	2760	25140	27900	4500	38700	43200	9.89	90.11	10.42	89.58	10.16	89.85
20	2250	23250	25500	2640	24960	27600	8.82	91.18	9.57	90.43	9.20	90.80
25	-	-	-	1200	16500	17700	-	-	6.78	93.22	6.78	93.22
30	-	-	-	1020	13380	14400	-	-	7.08	92.92	7.08	92.92
35	780	9120	9900	450	10080	10530	7.88	92.12	4.27	95.73	6.08	93.92
40	540	9960	10500	960	13260	14220	5.14	94.86	6.75	93.25	5.95	94.05
45	1320	15660	16980	600	10950	11550	7.77	92.23	5.20	94.80	6.49	93.51
50	450	10080	10530	900	13560	14460	4.27	95.73	6.22	93.78	5.25	94.75
60	450	8880	9330	360	7920	8280	4.82	95.18	4.35	95.65	5.59	95.41
70	150	5100	5250	120	5340	5460	2.86	97.14	2.20	97.80	2.53	97.47
80	120	5820	5940	360	7800	8160	2.02	97.98	4.41	95.59	3.22	96.78
90	180	5520	5700	0	-	-	3.16	96.84	-	-	3.16	96.84
120	0	1	-	0	1	-	0	100	0	100	0	100
150	0	1	-	0	1	-	0	100	0	100	0	100
180	0	1	-	0	1	-	0	100	0	100	0	100

Tabla V:- Datos gravimétricos para el cálculo de conversiones (ejem. cap. IV).

t (min)	ΔT (°F)	pH	FV (g)	FVT (g)	FTE (g)	FVMS (g)	WE (g)	m <sub>s</sub> (g)	SLi	mon <sub>i</sub> (g)	Pm <sub>i</sub> (g)	X <sub>g</sub> (%)
0	0	10	12.82	14.53	18.43	12.85	3.897	.0377	.0377	.5515	0	0
5	0	10	13.71	15.20	19.14	13.77	3.937	.0557	.0382	.5573	.0175	3.14
10	0.5	10	13.72	15.23	19.21	13.82	3.979	.1048	.0386	.5632	.0662	11.75
15	1.5	10	12.80	14.37	18.33	12.44	3.956	.1422	.0384	.5599	.1038	18.54
20	1.5	9	13.66	15.37	19.23	13.84	3.853	.1775	.0374	.5453	.1401	25.70
25	1.5	9	13.73	15.23	18.99	13.92	3.763	.1960	.0365	.5325	.1595	30.00
30	1.5	9	12.84	14.43	18.37	13.08	3.943	.2484	.0383	.5580	.2101	37.70
35	1.0	9	12.83	14.32	18.50	13.13	4.179	.2988	.0405	.5915	.2583	43.70
40	0.5	9	12.82	14.39	18.40	13.13	4.007	.3120	.0389	.5675	.2731	48.12
45	0	8	12.80	14.37	18.47	13.15	4.096	.3472	.0397	.5796	.3075	53.10
50	0	8	12.81	14.43	18.48	13.21	4.047	.4042	.0393	.5728	.3649	63.70
60	0	8	12.83	14.45	18.23	13.25	3.789	.4191	.0368	.5362	.3823	71.30
70	0	8	13.83	14.50	18.71	13.33	4.210	.4912	.0408	.5958	.4504	75.60
80	0	8	13.57	15.24	19.36	14.06	4.119	.4877	.0400	.5829	.4477	76.81
90	0	8	12.83	14.35	18.55	13.35	4.198	.5192	.0407	.5941	.4785	80.54
120	0	8	13.68	15.27	19.37	14.20	4.096	.5167	.0397	.5796	.4770	82.30
150	0	8	13.69	15.23	19.39	14.23	4.155	.5305	.0403	.5880	.4902	83.40
180	0	8	13.75	15.44	19.39	14.27	3.955	.5063	.0384	.5598	.4679	83.60