

781  
22j



# Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

POLIMERIZACION EN EMULSION DE ESTIRENO  
BUTADIENO EN UN REACTOR DE ALTA PRESION

## TESIS MANCOMUNADA

TIBURCIO ELIAS NAVA SUAREZ

INGENIERO QUIMICO

ALICIA DEL REAL LOPEZ

QUIMICA



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.

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA.

EXAMEN DE TITULACION  
FAC. DE QUIMICA

PRESIDENTE.	PROFR. <u>HELIO FLORES RAMIREZ.</u>
VOCAL.	PROFRA. <u>MARIA AMELIA CRUZ ESCARCEGA.</u>
SECRETARIO.	PROFR. <u>LEONARDO RIOS GUERRERO.</u>
1er. SUPLENTE.	" <u>JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA.</u>
2o. SUPLENTE.	" <u>CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS.</u>

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO DE INGENIERIA QUIMICA DE LA DIVISION DE ESTUDIOS  
DE POSTGRADO DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD ---  
NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

SUSTENTANTE:

ALICIA DEL REAL LOPEZ.

Alicia Del Real

MANCOMUNADA CON:

TIBURCIO ELIAS NAVA SUAREZ.

Tiburcio Elias Nava Suarez

ASESOR DEL TEMA:

M. EN C. MARIA AMELIA CRUZ E.

Maria Amelia Cruz E.

SUPERVISOR TECNICO:

DR. LEONARDO RIOS GUERRERO.

Dr. Leonardo Rios Guerrero

## INDICE.

CAPITULO I.	
INTRODUCCION.	1
CAPITULO II.	
OBJETIVOS.	3
CAPITULO III.	
ANTECEDENTES TEORICOS.	4
3.1 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.	4
3.2 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN.	7
3.3 VENTAJAS DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.	14
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	15
3.4.1 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.	15
3.4.2 DISPERSIÓN DE LUZ.	17
3.5 FORMULACIONES COMERCIALES.	20
CAPITULO IV.	
EQUIPO DE POLIMERIZACION.	38
4.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.	38
4.2 MANEJO DEL REACTOR.	43

## CAPITULO V.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.	46
5.1 DISEÑO EXPERIMENTAL.	46
5.2 PROCEDIMIENTO DE COPOLIMERIZACIÓN.	48
5.3 CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO.	52
5.3.1 % DE CONVERSIÓN (GRAVIMETRÍA).	52
5.3.2 DIÁMETRO Y NÚMERO DE PARTÍCULA. (DISPERSIÓN DE LUZ).	53
5.3.3 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA. (ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL).	56

## CAPITULO VI.

CALCULOS.	60
6.1 CÁLCULO DE % DE CONVERSIÓN.	60
6.2 CÁLCULO DE DIÁMETRO DE PARTÍCULA.	63
6.3 CÁLCULO DE NÚMERO DE PARTÍCULA.	63
6.4 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA.	65

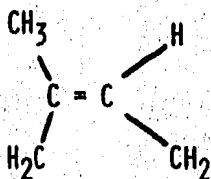
## CAPITULO VII.

RESULTADOS Y DISCUSION.	66
7.1 RESULTADOS.	67
7.1.1. % DE CONVERSIÓN.	67

7.1.2 DIÁMETRO Y NÚMERO DE PARTÍCULA.	71
7.1.3 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA.	75
7.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	77
CAPITULO VIII.	
CONCLUSIONES.	80
ANEXO A.	
PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LAS SUSTANCIAS USADAS.	82
ANEXO B.	
ALGUNOS ASPECTOS DE SEGURIDAD.	85
ANEXO C.	
TABLA PARA EL CÁLCULO DE DIÁMETRO DE PARTÍCULA.	86
BIBLIOGRAFIA.	89

# I INTRODUCCION.

EL HULE NATURAL ES UN HIDROCARBURO DE ALTO PESO MOLECULAR, COMPUESTO ESENCIALMENTE DE UNIDADES DE ISOPROPENO CUYA CONFIGURACIÓN, CIS 1,4.



DA AL HULE NATURAL SUS PROPIEDADES SOBRESALIENTES DE ALTA -- ELASTICIDAD Y FUERZA. EL USO DEL HULE NATURAL ES USUALMENTE DE 30% DEL TOTAL DEL HULE UTILIZADO, EL 70% RESTANTE SON LOS LLAMADOS HULES SINTÉTICOS, SON POLÍMEROS CON PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS SIMILARES A LAS DEL HULE NATURAL. LOS ELASTÓMEROS SON INSATURADOS Y PUEDEN SER VULCANIZADOS O PROCESADOS.

EL HULE ESTIRENO-BUTADIENO ES EL MÁS IMPORTANTE HULE SINTÉTICO USADO POR LA INDUSTRIA LLANERA. ESTE ES EL RESULTADO DE BUENAS PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS AUNADO A UN COSTO FAVORABLE DE PRODUCCIÓN. EL HULE ESTIRENO-BUTADIENO, SBR, REPRESENTA EL 60% DE LA PRODUCCIÓN TOTAL DE HULES SINTÉTICOS. EL SBR ES PRODUCIDO POR POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DE 75% DE BUTADIENO Y 25% DE ESTIRENO.

LOS COPOLÍMEROS DE ESTIRENO-BUTADIENO NO SÓLO SON UTILIZADOS COMO HULES, SINO QUE DEPENDIENDO DE LA RELACIÓN DE MONÓMEROS (ESTIRENO, BUTADIENO), PUEDEN TENER PROPIEDADES INTERMEDIAS ENTRE PLÁSTICOS Y ELÁSTOMEROS. POR EJEMPLO, LOS COPOLÍMEROS QUE CONTIENEN ALREDEDOR DE 60% DE ESTIRENO SON USADOS COMO LÁTEX EN PINTURAS.

EN ESTE TRABAJO SE ANALIZARÁ EL EFECTO DE LA RELACIÓN DE LOS MONÓMEROS SOBRE CIERTAS PROPIEDADES, ASÍ COMO EL PROCESO DE COPOLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO-BUTADIENO EN EMULSIÓN.



## II OBJETIVOS.

- 1.- RECOPIRAR Y ANALIZAR LA INFORMACIÓN SOBRE LAS FORMULACIONES DESARROLLADAS PARA OBTENER ESTIRENO-BUTADIENO EN EMULSIÓN.
- 2.- ESTABLECER LAS CONDICIONES DE TRABAJO EN UN REACTOR DE ALTA PRESIÓN PARA COPOLIMERIZACIÓN CON UN MONÓMERO GASEOSO (BUTADIENO).
- 3.- ESTABLECER LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES ADECUADAS PARA EL ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE COPOLIMERIZACIÓN DEL SISTEMA BUTADIENO-ESTIRENO A NIVEL LABORATORIO.
- 4.- CARACTERIZACIÓN MEDIANTE LAS TÉCNICAS DE DISPERSIÓN DE LUZ Y ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL DE LOS PRODUCTOS SINTETIZADOS.
- 5.- ANALIZAR EL EFECTO DE LA VARIACIÓN EN LA ALIMENTACIÓN DE MONÓMEROS ESTIRENO Y BUTADIENO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DEL COPOLÍMERO.

### III ANTECEDENTES TEORICOS.

#### 3.1 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

LAS FORMULACIONES TÉCNICAS MÁS COMUNES PARA LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN CONTIENEN MONÓMEROS, AGUA, AGENTE EMULSIFICANTE, INICIADOR, ACTIVADOR, ESTABILIZADORES Y -- SUSTANCIAS REGULADORAS DEL pH. (1,3,4).

EL AGENTE EMULSIFICANTE FORMA MICELAS LAS CUALES SE ENCUENTRAN EN UN EQUILIBRIO DINÁMICO CON LAS MOLÉCULAS DE JABÓN INDIVIDUALES DISUELTAS EN EL AGUA. EN LAS MICELAS -- SE SOLUBILIZA AL MONÓMERO, EL CUAL ES TRANSFERIDO A TRAVÉS DE LA SOLUCIÓN ACUOSA DESDE LAS GOTAS DE MONÓMERO.

POR DISOCIACIÓN DEL INICIADOR EN LA FASE ACUOSA SE FORMAN RADICALES LIBRES, QUE PUEDEN REACCIONAR CON LAS MOLÉCULAS DE MONÓMERO QUE ESTÁN SOLVATADOS DEBIDO A SU ÁREA INTERFACIAL MUCHO MAYOR, UN RADICAL FORMADO EN EL AGUA -- TIENE UNA PROBABILIDAD MUCHO MAYOR QUE CHOCAR CON UN MONÓMERO CONTENIDO EN LAS MICELAS QUE CON UNA GOTA DE MONÓMERO. POR ESTA RAZÓN LA POLIMERIZACIÓN TIENE LUGAR DENTRO -- DE LAS MICELAS. AHÍ SE CONSUME MONÓMERO, EL CUAL ES CONSTANTEMENTE ALIMENTADO MEDIANTE DIFUSIÓN A TRAVÉS DE LA FASE ACUOSA.

LAS MICELAS AUMENTAN DE TAMAÑO POR EL POLÍMERO FORMADO Y SE TRANSFORMAN LENTAMENTE EN PARTÍCULAS DE POLÍMERO - (PARTÍCULAS LÁTEX) DE FORMA ESFÉRICA, EN LAS CUALES CONTINÚA EXISTIENDO MONÓMERO EN FORMA DISUELTA.

LAS PARTÍCULAS LÁTEX EN CRECIMIENTO REQUIEREN PARA SU SOLUBILIZACIÓN MÁS Y MÁS EMULSIFICANTES. CON ELLO SE ROMPE EL EQUILIBRIO, LAS MICELAS NO ACTIVADAS SE DESINTEGRAN. FINALMENTE NO EXISTEN MÁS MICELAS VACÍAS. DESDE ESE MOMENTO NO PUEDEN FORMARSE NUEVAS PARTÍCULAS DE LÁTEX, SU NÚMERO - QUEDA CONSTANTE DURANTE TODA LA CONVERSIÓN RESTANTE. A PARTIR DE ENTONCES, CONTINÚA LA POLIMERIZACIÓN CON UNA VELOCIDAD NETA CONSTANTE, HASTA QUE LAS GOTAS DE MONÓMERO SEAN CONSUMIDAS. DESPUÉS QUEDAN ÚNICAMENTE LAS PARTÍCULAS DE LÁTEX, EN LAS CUALES EL MONÓMERO ALMACENADO CONTINÚA POLIMERIZÁNDOSE CON UNA VELOCIDAD SIEMPRE DECRECIENTE. (1,2,3,4).

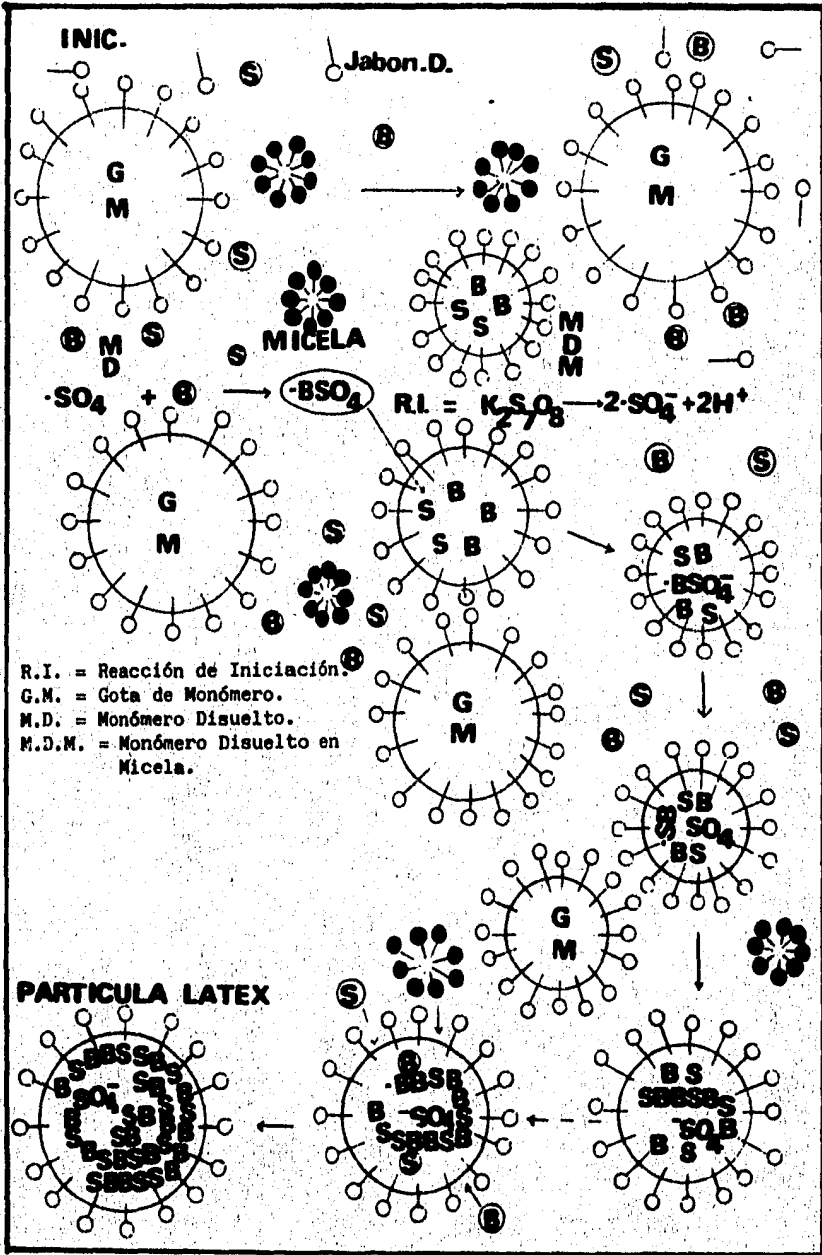


Figura 1 Representación esquemática del mecanismo de copolimerización en emulsión.

### 3.2 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN DEL SISTEMA ESTIRENO-BUTADIENO.

LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES -  
CONSTA DE LOS SIGUIENTES PASOS:

INICIACIÓN.

PROPAGACIÓN.

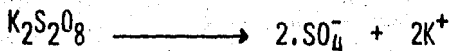
TRANSFERENCIA.

TERMINACIÓN: RECOMBINACIÓN.

DESPROPORCIÓN.

INICIACIÓN:

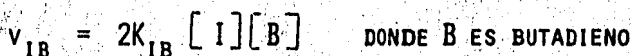
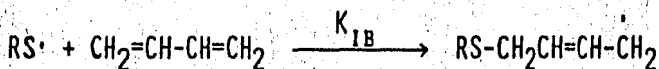
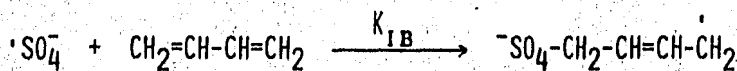
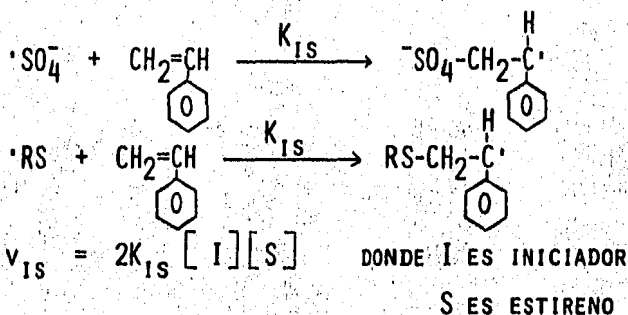
EN LA POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES LA REACCIÓN  
ES INICIADA POR UN GENERADOR DE RADICALES LIBRES, EN ESTE -  
CASO EL  $K_2S_2O_8$ , LA VELOCIDAD DE ESTA REACCIÓN DEPENDE DE LA  
TEMPERATURA:



LA TEMPERATURA NECESARIA PARA ESTA REACCIÓN ES DE 50°C O MÁS.  
PARA EL MONÓMERO BUTADIENO LA POLIMERIZACIÓN INCIADA CON -  
 $K_2S_2O_8$  SE PRODUCE MUY LENTAMENTE, POR ESTA RAZÓN PARA ACELE-  
RAR LA POLIMERIZACIÓN ES NECESARIO AGREGAR UN MERCAPTANO QUE  
REACCIONA CON EL PERSULFATO EN UNA REACCIÓN DE ÓXIDO-RE- -  
DUCCIÓN PRODUCIENDO RADICALES LIBRES AÚN A MENORES TEMPERATU  
RAS:



POR OTRA PARTE, TANTO LOS RADICALES  $RS\cdot$  COMO LOS RADICALES SULFATO FORMADOS REACCIONAN CON LOS MONÓMEROS:



PROPAGACIÓN:

UNA VEZ FORMADO EL RADICAL LIBRE INICIADOR ÉSTE PUEDE REACCIONAR CON CUALQUIERA DE LOS DOS MONÓMEROS. LOS FACTORES QUE DETERMINAN CON CUAL DE LOS DOS REACCIONA PREFERENTEMENTE SON: PRIMERO, LA CONCENTRACIÓN RELATIVA DE LOS MONÓMEROS, CUANTO MAYOR ES LA CONCENTRACIÓN DE UN MONÓMERO DETERMINADO TANTO MAYOR SERÁ LA PROBABILIDAD DE QUE SEA

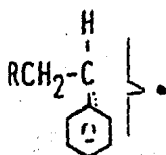
INCORPORADO A LA CADENA Y TANTO MAYOR SERÁ LA ABUNDANCIA DE SUS UNIDADES EN EL PRODUCTO FINAL. SEGUNDO, LAS REACTIVIDADES RELATIVAS DE LOS MONÓMEROS FRENTE A LA ADICIÓN CON RADICALES LIBRES, CUANTO MAYOR SEA LA REACTIVIDAD DEL MONÓMERO, MAYOR SERÁ LA PROBABILIDAD DE INCORPORACIÓN DE ÉSTE AL POLÍMERO (1,2,3,4).

NOTA: LAS REACTIVIDADES RELATIVAS SON LAS REACTIVIDADES DE SUBSTANCIAS ORGÁNICAS DIFERENTES FRENTE A UN MISMO REACTIVO EN LAS MISMAS CONDICIONES. CUANDO SE COMPARAN REACTIVIDADES, ESTAMOS COMPARANDO RAPIDEZ DE REACCIÓN.

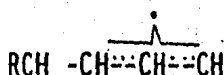
LAS REACTIVIDADES RELATIVAS DEL ESTIRENO Y BUTADIENO FRENTE A UN RADICAL LIBRE SON 0,5 Y 1,4 RESPECTIVAMENTE - (A 50°C).

SABEMOS QUE LA REACTIVIDAD DEL DOBLE ENLACE CARBONO-CARBONO EN LA ADICIÓN DE RADICALES LIBRES ES AFÉCTADA POR LA ESTABILIDAD DEL NUEVO RADICAL. LA ESTABILIDAD DE UN RADICAL LIBRE DEPENDE DEL ACOMODO DEL ELECTRÓN IMPAR (8).

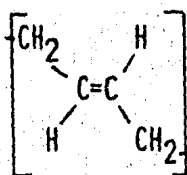
EL GRUPO FENILO DEL ESTIRENO ESTABILIZA AL RADICAL POR DESLOCALIZACIÓN, POR MEDIO DE LA GENERACIÓN DE UN RADICAL BENCÍLICO (8).



EL GRUPO VINÍLICO DEL 1,3 BUTADIENO, A TRAVÉS DE LA FORMACIÓN DE UN RADICAL ALÍLICO (8).

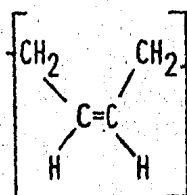


ES IMPORTANTE TAMBIÉN CONOCER QUE EL BUTADIENO TIENE TRES ISÓMETROS ESTRUCTURALES.

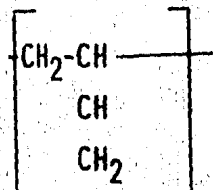


TRANS 1,4

60 - 68%



CIS 1,4



ISÓMETRO 1,2

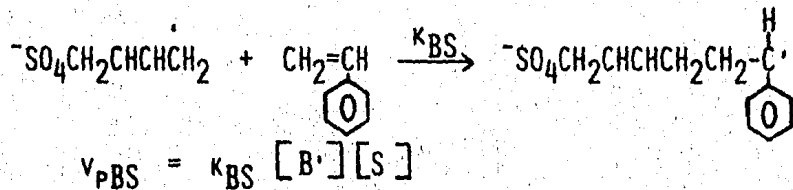
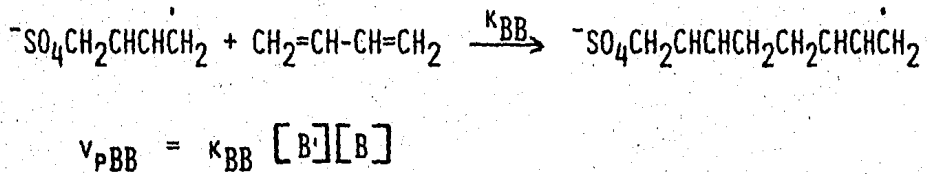
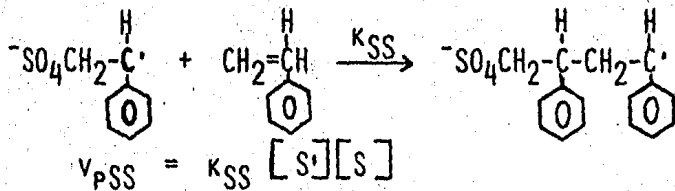
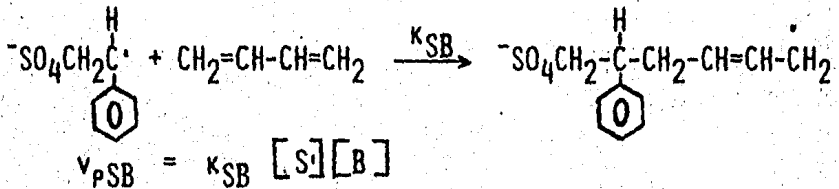
17 - 21%

EN LOS CUALES LOS ISÓMETROS 1,4 FORMAN UN RADICAL LI



BRE PRIMARIO MIENTRAS QUE EL 1,2 FORMA UN SECUNDARIO, SIENDO EL RADICAL LIBRE PRIMARIO MENOS ESTABLE QUE EL SECUNDARIO.

EN LA PROPAGACIÓN SE PRODUCEN LAS SIGUIENTES REACCIONES:

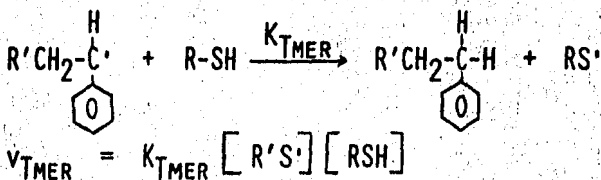


TRANSFERENCIA:

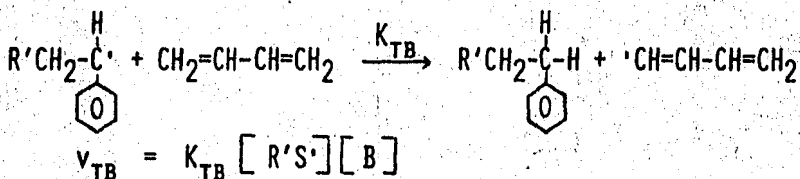
LOS RADICALES LIBRES ORIGINALES SON DESTRUIDOS FORMÁN-

DESE OTROS CUYA REACTIVIDAD PUEDE SER MENOR, MAYOR O EQUIVALENTE. EL RADICAL LIBRE PUEDE SER TRANSFERIDO AL MONÓMERO, AL SOLVENTE, AL POLÍMERO, AL INICIADOR O AL MERCAPTANO, QUE ES EL AGENTE DE TRANSFERENCIA USADO ESPECIALMENTE EN ESTE SISTEMA. ESTA ETAPA CONTROLA EL PESO MOLECULAR -- DEL POLÍMERO FORMADO.

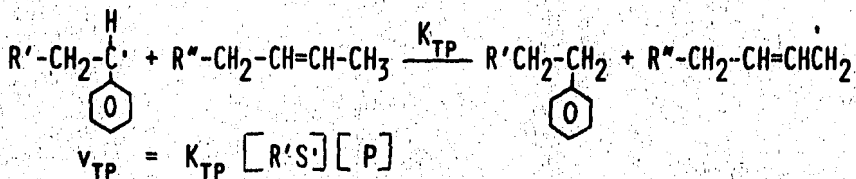
A) AL MERCAPTANO



B) AL MONÓMERO

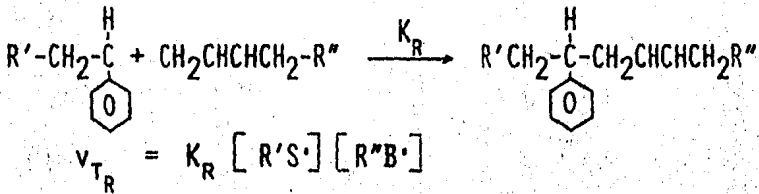


C) AL POLÍMERO

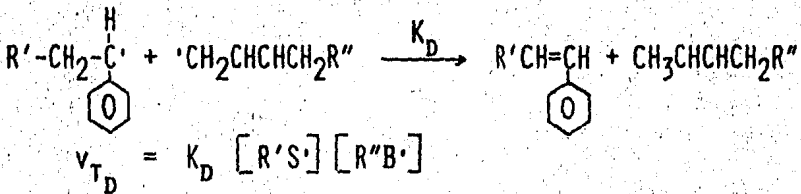


TERMINACIÓN:

A) RECOMBINACIÓN: DOS CADENAS POLÍMICAS EN CRECIMIENTO SE COMBINAN ENTRE SÍ, TERMINÁNDOSE DE ESTA MANERA LOS RADICALES LIBRES.



B) DESPROPORCIÓN: EL ELECTRÓN LIBRE DE UNO DE LOS RADICALES ES CEDIDO A OTRO RADICAL LIBRE.



### 3.3 VENTAJAS DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

LAS VENTAJAS DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN SON:

1.- APLICACIÓN DEL LÁTEX MISMO EN PINTURAS, ADHESIVOS, RECUBRIMIENTOS, TRATAMIENTO DE PIELES Y TEXTILES, ETC.

2.- EL CONTROL DE LAS REACCIONES DE INICIACIÓN, PROPAGACIÓN, TRANSFERENCIA DE CADENA Y TERMINACIÓN ES FÁCIL Y EN LA MAYORÍA DE LOS CASOS SE REQUIEREN TEMPERATURAS DE POLIMERIZACIÓN RELATIVAMENTE BAJAS (ENTRE  $0^{\circ}$  -  $80^{\circ}\text{C}$ ).

3.- ESTO SE PRESTA A UNA FÁCIL OPERACIÓN CONTINUA.

4.- ALTAS VELOCIDADES DE POLIMERIZACIÓN PUEDEN SER OBTENIDAS SIMULTÁNEAMENTE CON ALTOS GRADOS DE CONVERSIÓN.

5.- EN CONTRASTE CON LAS SOLUCIONES DE POLÍMEROS, LA VISCOSIDAD GLOBAL DEL SISTEMA ES INDEPENDIENTE DEL PESO MOLECULAR DEL POLÍMERO QUE CONTIENE, DE ESTA MANERA LAS CONCENTRACIONES DE ALTO POLÍMERO PUEDEN SER OBTENIDAS A BAJA VISCOSIDAD. ESTO FACILITA LA AGITACIÓN, LA TRANSFERENCIA DE CALOR Y LA TRANSFERENCIA DE MASA HACIA LA BOMBA Y LAS LÍNEAS DE TUBERÍA.

6.- YA QUE EL MEDIO INVOLUCRADO ES INVARIABLEMENTE ---

AGUA, EL USO DE SOLVENTES CAROS Y CONSECUENTEMENTE LOS PROBLEMAS DE RECUPERACIÓN SON ELIMINADOS, UN FACTOR SECUNDARIO EN VARIOS CASOS ES QUE EL RIESGO DE FUEGO PUEDE SER REDUCIDO.

7.- CUANDO SE REQUIERE UN PRODUCTO SÓLIDO, EL LÁTEX SE COAGULA EN LA MANERA APROPIADA Y LA PARTE COAGULADA SE LAVA CON AGUA U OTRA SOLUCIÓN ACUOSA, SE PROCESA Y SECA,

### 3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

#### 3.4.1 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIA (DTA).

EL ANÁLISIS TÉRMICO PUEDE DEFINIRSE COMO: "LA MEDICIÓN DE CAMBIOS EN PROPIEDADES FÍSICAS O QUÍMICAS DE LOS MATERIALES EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA".

EN EL ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL, LA DIFERENCIA DE TEMPERATURA ( $\Delta T$ ) ENTRE LA MUESTRA Y LA REFERENCIA (MATERIAL INERTE) SE MIDE EN FUNCIÓN DEL CAMBIO DE TEMPERATURA.

PROBABLEMENTE EL USO MÁS IMPORTANTE DEL ANÁLISIS TÉRMICO ESTÁ EN EL CAMPO DE LOS POLÍMEROS. SI EL POLÍMERO ES AMORFO (ES DECIR NO TIENE CRISTALINIDAD) LO PRIMERO QUE SE OBSERVA AL CALENTAR, ES UN CAMBIO DE LÍNEA BASE CORRESPONDIENTE A LA TRANSICIÓN VÍTREA.

EN ESTA TRANSICIÓN CAMBIAN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UN SÓLIDO RÍGIDO (VISCOSIDAD  $10^{13}$  POIS), A UN LÍQUIDO MUY VÍSCOSO. LA TEMPERATURA DE LA TRANSICIÓN VÍTREA  $T_g$ , DEPENDE DEL PESO MOLECULAR DEL POLÍMERO O DE LA DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES Y POR ESO SE PUEDE USAR  $T_g$  PARA CARACTERIZAR VARIOS POLÍMEROS. ABAJO DE  $T_g$ , A VECES HAY PEQUEÑAS TRANSICIONES DE 1er. ORDEN TERMODINÁMICAMENTE -- MÁS ALTAS, POR EJEMPLO: AL PRINCIPIO DE LA ROTACIÓN EN -- LAS CADENAS LATERALES POLÍMERICAS SE DETECTA ESTE EFECTO COMO UN CAMBIO MUY PEQUEÑO EN  $C_p$  DEL POLÍMERO, PORQUE HAY SOLAMENTE POCOS CAMBIOS EN LOS GRADOS DE LIBERTAD DE ROTACIÓN.

SI EL POLÍMERO ES AMORFO, ARRIBA DE  $T_g$  PERO ABAJO DEL PUNTO DE FUSIÓN, SERÁ INESTABLE COMO UN LÍQUIDO SOBRE ENFRIADO Y A VECES OCURRE LA CRISTALIZACIÓN, DANDO UN --- EVENTO EXOTÉRMICO EN DTA. ES EXOTÉRMICO PORQUE ES UN CAMBIO MONOTRÓPICO, DE UN ESTADO INESTABLE A UN ESTADO ESTABLE, ES DECIR, LA FUSIÓN NO OCURRE NUEVAMENTE POR ENFRIAMIENTO. A MÁS ALTAS TEMPERATURAS, LOS CRISTALES QUE ACABAN DE FORMARSE SE FUNDEN DANDO UN PICO ENDOTÉRMICO. SI EL POLÍMERO ORIGINAL ES CRISTALINO, NO SE VA A OBSERVAR LA TRANSICIÓN VÍTREA O LA EXOTERMA DE CRISTALIZACIÓN, SOLAMENTE LA ENDOTERMA DE FUSIÓN.

LA MAYORÍA DE LOS POLÍMEROS SON ESTABLES POR LO MENOS HASTA EL PUNTO DE FUSIÓN PERO, A TEMPERATURAS SUPERIORES A ÉSTAS SE OXIDAN EN UNA ATMÓSFERA DE OXÍGENO DANDO UN PICO EXOTÉRMICO. A MÁS ALTAS TEMPERATURAS, EL POLÍMERO SE DESCOMPONE Y ESTE EVENTO ES MUY ÚTIL PARA LOGRAR UNA CARACTERIZACIÓN, COMPARANDO LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE DIFERENTES POLÍMEROS. (9).

### 3.4.2. DISPERSIÓN DE LUZ.

EL FENÓMENO BÁSICO QUE SE UTILIZA EN ESTE MÉTODO ES LA DISPERSIÓN DE LA LUZ. ESTE FENÓMENO SE PRESENTA A MENUDO CUANDO SE ENTRA A UNA HABITACIÓN OSCURA ALGO POLVOSA, QUE ESTÁ ILUMINADA POR UN SOLO HAZ DE LUZ SOLAR. EL RAYO APARECE BIEN DEFINIDO AUNQUE SEA OBSERVADO A UN ÁNGULO DE  $90^\circ$  CON RESPECTO A LA DIRECCIÓN DE SU PROPAGACIÓN (EFECTO TYNDALL). LA DESVIACIÓN DE LA LUZ A TRAVÉS DE TODOS LOS ÁNGULOS CON RESPECTO A LA DIRECCIÓN DE PROPAGACIÓN SE DENOMINA "DISPERSIÓN". EN EXPERIMENTOS EXACTAMENTE SIMILARES UTILIZANDO GASES LIBRES DE POLVO, LÍQUIDOS O SOLUCIONES PURAS, SE HA ENCONTRADO QUE PARTE DE LA LUZ INCIDENTE ES DISEMINADA EN TRES DIMENSIONES Y EN TODOS LOS ÁNGULOS CON RESPECTO AL HAZ INCIDENTE.

EN EL CASO DE LAS SOLUCIONES DE POLÍMEROS, EL FLUJO -

DE ENERGÍA DISPERSA EN CADA SEGUNDO PUEDE RELACIONARSE CON EL PESO MOLECULAR PESO PROMEDIO DE LA MUESTRA POLIMÉRICA Y CON UNA DIMENSIÓN CARACTERÍSTICA DE LAS MOLÉCULAS MISMAS, POR EJEMPLO LA RAIZ CUADRADA DE LA DISTANCIA MEDIA DE EXTREMO A EXTREMO DE LAS MOLÉCULAS QUE FORMAN OVILLOS.

UNA PARTE DE LA LUZ PRIMARIA DE DENSIDAD  $I_0$  ES TRANSFORMADA EN LUZ DISPERSA CON INTENSIDAD  $I_D$  DE ACUERDO CON LA LEY DE BEER:

$$I_T = I_0 - I_D = I_0 \exp(-\beta R)$$

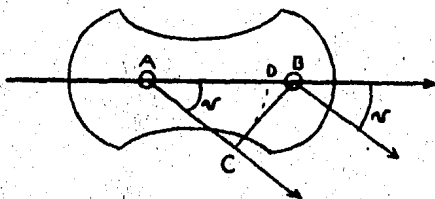
EN DONDE R ES LA DISTANCIA DEL CAMINO Y  $\beta$  ES EL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN DE LA RADIACIÓN DISPERSA. LA INTENSIDAD TOTAL QUEDA CONSTANTE  $I_0 = I_T + I_D$  YA QUE SE TRATA DE UNA EXTINCIÓN CONSERVATIVA Y NO CONSUMATIVA COMO ES EN EL CASO DE LAS SOLUCIONES COLOREADAS. YA QUE  $I_D$  ES MUY PEQUEÑA, NO PUEDE SER DETECTADA POR DIFERENCIA DE MEDIDA SINO QUE SE MIDE DIRECTAMENTE CON CELDAS FOTOELÉCTRICAS Y CON AYUDA DE AMPLIFICADORES ELECTRÓNICOS SECUNDARIOS.

EN LAS MEDIDAS DE DISPERSIÓN DE LUZ ES NECESARIO DIFERENCIAR ENTRE LOS EFECTOS OCASIONADOS POR LOS CORPÚSCULOS GRANDES Y POR LOS CHICOS. LAS PARTÍCULAS PEQUEÑAS SON MENORES QUE 0.05 - 0.1 VECES LA LONGITUD DE ONDA  $\lambda$  DE LA LUZ INCIDENTE.

CUANDO LAS DIMENSIONES SON MAYORES A 0.1 - 0.05  $\lambda$  LA



MOLÉCULA PUEDE PRESENTAR VARIOS CENTROS DISPERSORES. SIN EMBARGO, YA QUE LA LUZ ES COHERENTE, LA RELACIÓN DE LAS FASES QUE PARTEN DE ESTOS CENTROS DISPERSORES ESTÁ DETERMINADA. LAS ONDAS QUE PARTEN DE LOS DIFERENTES CENTROS DISPERSORES PUEDEN INTERFERIR.



$\overline{DB}$  = DESPLAZAMIENTOS DE LAS FASES

$$\overline{DB} = \overline{AB} - \overline{AD} = \overline{AB} (1 - \cos \psi)$$

LA DIFERENCIA DE FASES ES IGUAL A CERO  $\psi = 0$ , -  
LA RELACIÓN Z DE LAS INTENSIDADES DE DISPERSIÓN A DOS ÁNGULOS DISTINTOS, ES UNA MEDIDA DE LA INTERFERENCIA QUE TIENE LUGAR.

A Z SE LE DESIGNA COMO DISIMETRÍA Y EN LA MAYORÍA DE LOS EXPERIMENTOS ES MEDIDA A LOS ÁNGULOS  $45^\circ$  Y  $135^\circ$ .

EN ESE CASO SE DESIGNA A Z COMO:

$$z = \frac{R_{45}}{R_{135}}$$

LA DISIMETRÍA ES UNA MEDIDA DEL TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS, DEPENDEN TAMBIÉN DE LA FORMA DE LAS MOLÉCULAS Y DE LA DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES, LA INFLUENCIA DE LA DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES EN EL CASO DE MOLÉCULAS DEL TIPO DE OVILLO ES DESPRECIABLE (10).

### 3.5 FORMULACIONES COMERCIALES.

LAS FORMULACIONES DE PATENTES ENCONTRADAS EN LA BIBLIOGRAFÍA PARA LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DEL ESTIRENO BUTADIENO CONTIENEN LOS SIGUIENTES COMPONENTES:

**M** MONÓMEROS: ESTIRENO Y BUTADIENO.

**F.C.** FASE CONTINUA: ES LA FASE EN LA CUAL SE FORMA LA EMULSIÓN.

**EMUL.** EMULSIFICANTE: MANTIENE EMULSIONADAS LAS GOTAS DE MONÓMERO, SOLUBILIZA A ÉSTE DENTRO DE LAS MICELAS Y PROTEGE A LAS PARTÍCULAS LÁTEX CREADAS CONTRA LA COAGULACIÓN DURANTE Y DESPUÉS DE LA POLIMERIZACIÓN. LA VELOCIDAD DE POLIMERIZACIÓN ES PROPORCIONAL A LA RAIZ CUADRADA DE LA CONCENTRACIÓN DEL EMULSIVO. CUANDO LA CONCENTRACIÓN DEL EMULSIVO ES BAJA EL NÚMERO DE PARTÍCULAS LÁTEX FORMADAS DECRE

CE, PROVOCANDO UN INCREMENTO EN EL TAMAÑO DE LA -  
PARTÍCULA.

S.I. SISTEMA INICIADOR: SON SISTEMAS DE PRODUCCIÓN DE  
RADICALES LIBRES ACTIVOS. PUEDEN FORMARSE A PAR--  
TIR DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE UN COMPUESTO O  
POR REACCIÓN QUÍMICA DE REACTIVOS.

A.T.C. AGENTE DE TRANSFERENCIA DE CADENA: ESTOS COMPUES-  
TOS LIMITAN EL PESO MOLECULAR DEL POLÍMERO YA QUE  
COMPITEN CON EL MONÓMERO PARA REACCIONAR CON EL -  
RADICAL LIBRE, DE ESTA FORMA TERMINAN LA CADENA -  
EN CRECIMIENTO, PERO INICIAN OTRA.

ACT. ACTIVADOR: AYUDA AL INICIADOR PARA QUE SE EFECTÚE  
LA POLIMERIZACIÓN MÁS RÁPIDAMENTE.

E. ELECTROLITO: PRODUCE ESTABILIDAD EN EL LÁTEX, RE-  
DUCE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA MEJORANDO -  
LA ACTIVIDAD SOLUBILIZANTE DEL EMULSIVO, TAMBIÉN  
PROMUEVE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN Y BAJA LA VISCO  
SIDAD DEL LÁTEX POR EFECTO SOBRE EL TAMAÑO DE PAR  
TÍCULA.

A.C. AGENTE COMPLEJANTE: FORMA COMPLEJOS CON ALGUNOS -

IONES FERROSOS O FÉRRICOS QUE SE ENCUENTRAN EN LA EMULSIÓN.

- A.D. AGENTE DISPERSANTE: SEPARA A LAS MICELAS UNA DE OTRA.
- A.P. AGENTE PROTECTOR: EVITA LA ADICIÓN ENTRE UNA CADENA DE POLÍMEROS Y OTRA.
- IN. INHIBIDOR: DETIENE LA POLIMERIZACIÓN, REACCIONANDO CON LOS RADICALES LIBRES.

LAS FORMULACIONES SE DAN EN LAS HOJAS SUBSECUENTES.

Tabla 1 FORMULACIONES DE PATENTES.

Ref.	18	42
M.	Butadieno 122	Butadieno 2500 + 2500
	Estireno 217	Estireno 2300 + 2300
f.c.	Agua 227	Agua 9500 + 500
Emul.	Lauril Sulfato de Sodio 0.6 + 4.4.	Acido Metacrílico 111 + 111 CH <sub>2</sub> :CMeCONHCH <sub>2</sub> OMe 200
S.I.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 3.1	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 120 + 80
a.t.c.		Terdodecil Mercaptano 10 + 30
e	KHCO <sub>3</sub> 3.6 + 3.6	NH <sub>3</sub> (25%) 30 + 40
T	90°	80°
t	5 Hrs.	4 + 11 Hrs.
% Conv.		

Tabla 2 FORMULACIONES DE PATENTES.

Ref.	41	17
M.	Butadieno 2500 + 2500	Butadieno 37
	Estireno 2400 + 2400	Estireno 63
f.c.	Agua 9250 + 500	Agua
Emul.	Acido Metácrilico 111 + 111	Jabón de potasio del Ac. Alifático sintético 0.2 Dibutil- -naftalen sulfonato de sodio 3 Dinaftil metano sulfonato de sodio 0.2
S.I.	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 120 + 30	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.12
e	$\text{NH}_3$ (25%) 30 + 30	$\text{K}_2\text{SO}_4$ 2.0 KOH 0.14 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0.435 $\text{NaHCO}_3$ 0.256
T	80°	70°
t	4 + 10 .5 Hrs.	25 Hrs.
% Conv.		99 ± 1%

Tabla 3 FORMULACIONES DE PATENTES.

Ref.	7	21
M.	Butadieno 50	Butadieno 25
	Estireno 50	Estireno 25
f.c.	Agua 62	Agua 53
Emul.	Laurato dimetilamonium 5 partes en peso	Aerosol MA (dihexilsuccinato de sodio) 1.2 Pluronic 0.6 Acido Metacrilico 0.33 Acido Acrilico 0.69
a.t.c.	Dodecanotiol 0.25	
S.I.	$K_2S_2O_8$ 0.3	$K_2S_2O_8$ 0.2
T	65°	62.77°
t	12 Hrs.	16 - 18 Hrs.
% Conv.	88%	

Tabla 4 FORMULACIONES DE PATENTES.

Ref.	28	29
M.	Butadieno 400	Butadieno 710
	Estireno 600	Estireno 290
f.c.	Agua 900	Agua 200
Emul.	Oleol 18 5	Sulfonato de ácido graso 3
		Rosinato de potasio 45
S.I.	Hidroperóxido de pinane 1	Hidroperóxido de p-mentano 0.44
	$K_2S_2O_8$ 4	Dibutil naftalen sulfoxilato de sodio 5
	Sulfoxilato formaldehido de sodio 0.68	
a.t.c.	Dodecil mercaptano 1	Ter-dodecil mercaptano 2.4
e		$FeSO_4$ 0.22
		$Na_3PO_4$ 10.4
a.c.		NaEDTA 0.32
T	50°	50°
t.		
% Conv.		



Tabla 5 FORMULACIONES DE PATENTES.

Ref.	27	46
M.	Butadieno 75	Butadieno 71
	Estireno 25	Estireno 29
f.c.	Agua 52 + 10	Agua 190
Emul.	Jabón rosínico de sodio 1	Estearato de sodio 5
S.I.	$K_2S_2O_8$ 0.3 + 0.05	$K_2S_2O_8$ 0.3
a.t.c.	Ter-dodecil mercaptano 0.3 + 0.05	Ter-dodecil mercaptano 0.5
e	$ZnSO_4$ 0.02	
a.p.	Polivinil metil éter 0.005	
In.		Hidroquinona 0.1
T	50° + 65°	50°
t	68 Hrs.	
% Conv.	59.5 %	72%

Tabla 6 FORMULACIONES DE PATENTES.

Ref.	9	24
M.	Butadieno 68	Butadieno 75
	Estireno 32	Estireno 25
f.c.	Agua 100.9	Agua 180
Emul.	Acido Linoléico 0.4	Oleato de potasio 1:1 sal de potasio del copolímero anhídrido maléico-dicloropentadieno 0.5
	Isobutil naftalen sulfonato de sodio 2.28 (057)	
	Dodecil bencensulfonato de sodio 0.57 (2.28)	
S. I.	$K_2S_2O_8$ 0.45	$K_2S_2O_8$ 0.45
a.t.c.	Disulfito disipropil xantogen 0.12	N-dodecil mercaptano 0.5
e	NaOH 27.3	
T	50°	50°
t	30 Hrs.	12 Hrs.
% Conv.	60%	75.2%

Tabla 7 FORMULACIONES DE PATENTES.


Ref.	19	22
M.	Butadieno 73	Butadieno 71
	Estireno 27	Estireno 29
f.c.	Agua	Agua 200
Emul.	N-octadecil sulfoxilato de sodio-lauril sulfato de sodio 50:50 3.5 Sal de sodio del copolímero HCHO-ácido naftalen sulfónico 0.8	Alquil aril sulfato de sodio 0.15 Nonil-  -O-CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> K 4.5
S.I.	Hidroperóxido de p-mentano 3.5	Hidroperóxido de p-mentano 0.06 Sulfoxilato formaldehido de sodio 0.15
a.t.c.	Ter-dodecil mercaptano 3.5	Ter-dodecil mercaptano 0.2
e	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.2 KCl	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 0.05 Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O 0.8
a.c.	EDTA	EDTA
a.p.	Poli(etilen glicol) 0.008 Poli(vinil alcohol) 0.05	
T	50°	50°
t	18 Hrs.	6 Hrs.
% Conv.	86%	60%

Tabla 8 FORMULACIONES DE PATENTES.

Ref.	20	45
M.	Butadieno 70	Butadieno 71
	Estireno 30	Estireno 29
f.c.	Agua 200	Agua 110
Emul.	Tamol N 0.15	Sal de potasio del ácido rosínico 2.0
	Acido fenil esteárico 4.5	Sal de sodio del ácido graso 2.0
		Copolímero Ac. HCHO-naftalensulfónico 0.2
S.I.	Hidroperóxido de p-mentano 4.5	Hidroperóxido de p-mentano 0.05
		Agente reductor 0.07 part/h.
a.t.c.	Dodecil mercaptano	Ter-dodecil mercaptano 0.2
e	KOH 0.71	KCl 0.4
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.41	
	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.5	
	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0.167	
a.c.	Versene 0.01	
T	41°	5.5°
t	3 Hrs.	
% Conv.	23.5 % sólidos	

Tabla 9 FORMULACIONES DE PATENTES.

Ref.	36	35
N.	Butadieno 70	Butadieno 71
	Estireno 30	Estireno 29
f.c.	Agua 200	Agua 180
Emul.	Sal de potasio del ácido graso 4.5 N-N bis(carboximetil)lauril amida disódica 0.15	Rosinato de potasio 2 Jabón de sodio de ácido graso 2 Deriv. $C_{10}H_7SO_3H$ 0.1
S.I.	Hidroperóxido de p-mentano 0.1 Sulfoxilato formaldehido de sodio. 0.15	Hidroperóxido de isopropil benceno 0.08 Sulfoxilato formaldehido de sodio 0.12 Hidrosulfito 0.006
a.t.c.	Ter-dodecil mercaptano 0.2	Ter-dodecil mercaptano 0.17
e	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.004 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 0.8	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.005 NaOH 0.006 KCl 0.6
a.c.	EDTA 0.07	EDTA 0.03
T	5 ± 0.5°	5°
t	6 - 8 Hrs.	30 Min.
% Conv.		60%

Tabla 10 FORMULACIONES DE PATENTES.

Ref.	32	47
M.	Butadieno 142	Butadieno 72
	Estireno 58	Estireno 28
f.c.	Agua 400	Agua 180
Emul.	Rosinato de potasio 9	Jabón del Ac. rosínico 4.0
	HCHO - $C_{10}H_7SO_3Na$ 0.3	
	HOC - $H_2SO_3Na$ 0.2	
S.I.	Peróxido bis (1-hidro- peroxiciclohexil) 0.131	Monohidroperóxido de di-isopropil benceno 0.08
a.t.c.	Ter-dodecil mercaptano 0.36	Ter-dodecil mercaptano 0.2
e	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.08	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.14
	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 1	$K_4P_2O_7$ 0.18
T	5°	5°
t	2, 4, 6, 8 Hrs.	
% Conv.	13.8, 55.8, 89.4, 95.9%	60 - 65%

Tabla 11 FORMULACIONES DE PATENTES.

Ref.	46	46
M.	Butadieno 71	Butadieno 71
	Estireno 29	Estireno 29
f.c.	Agua 190	Agua 190
Emul.	Jabón de ácido rosínico 4.5 - 5 Tamol N 0.02 - 0.1	Jabón de ácido rosínico 2.25 Tamol N 0.02 - 0.1 Estearato de sodio 2.5
S.I.	Hidroperóxido de mentano 0.12 Sulfoxilato formaldehido de sodio 0.1	Hidroperóxido de mentano 0.12 Sulfoxilato formaldehido de sodio 0.05
e	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.01 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.7	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.04 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.4
a.c.	Nitrito de sodio 0.05 Ditionito de sodio 0.025	Nitrito de sodio 0.2 Ditionito de sodio 0.025
a.p.	Versene Fe-3 <sup>C</sup> 0.01 Versene Fe-3 0.05	Versene Fe-3 <sup>C</sup> 0.01 Versene Fe-3 0.05
In.	Dimetil dicarbamato de de sodio 0.1 Polisulfito de sodio 0.05	Dimetil dicarbamato de sodio 0.15
T	5°	5°
t		
% Conv.	60 - 65%	60 - 65%

Tabla 12 FORMULACIONES DE PATENTES.

Ref.	10	12
M.	Butadieno 710	Butadieno 70
	Estireno 290	Estireno 30
f.c.	Agua 1875	Agua 180
Emul.	Fenil undecanoato de sodio 49.3 Daxad 1.09	Sal de potasio del Ac. rosínico 2.25 Sal de potasio del Ac. graso 2.25 Tamol N 0.2
S.I.	Hidroperóxido de p-mentano 0.65	Hidroperóxido de p-mentano 0.063 $\text{Na}_2\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.15
a.t.c.	Ter-dodecil mercaptano 2.1	Ter-nonil mercaptano 0.18
e	$\text{FeSO}_4$ 1.4	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.33
	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 1.7	KOH 0.06
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 1.09	KCl 0.3
	KCl 3.42	
a.c.	EDTA 0.22	Questex 45W 0.17
In.	Dimetil ditiocarbamato de sodio	Dimetil ditiocarbamato de sodio 0.16
		Tris(nonil fenil) fosfito de sodio 1.5
T	5°	5°
t	3.3 Hrs.	7 - 8 Hrs.
% Conv.	60%	60%



Tabla 13 FORMULACIONES DE PATENTES.

Ref.	47	31
M.	Butadieno 71	Butadieno 69
	Estireno 29	Estireno 31
f.c.	Agua 200	Agua 80 - 150
Emul.	Jabón del ácido rosínico 4.5	Oleato de potasio 2.7
S.I.	Hidroperóxido de mentano 0.08 Sulfoxilato formaldehido de sodio 0.08	Hidroperóxido de pinane
a.t.c.	Ter-dodecil mercaptano 0.18	Ter-dodecil mercaptano 0.1
e	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.03 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0.5	KCl 2.9
a.c.	EDTA 0.035	
T	5°	7 - 40°
t		
% Conv.	60%	70%

Tabla 14 FORMULACIONES DE PATENTES.

Ref.	15	14
N.	Butadieno 17500	Butadieno 17500
	Estireno 7500	Estireno 7500
f.c.	Agua 47 + 3	Agua 47 + 3
Emul.	Sol. neutra del Ac. rosínico 1100	Jabón del Ac. graso purificado 1100
S.I.	Monohidroperóxido de di-isopropil benceno 91 Sulfoxilato formaldehido dihidratado de sodio 62	Monohidroperóxido de di-isopropil benceno 91 Sulfoxilato formaldehido dihidratado de sodio 62
a.t.c.	Dodecil mercaptano 62	Ter-dodecil mercaptano 62
e	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 8.7 KOH 210 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 120	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 8.7 KOH 210 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 120
a.c.	EDTA 13.8	EDTA 13.8
In.	Dimetil ditiocarbamato de sodio 40	Dimetil ditiocarbamato de sodio 40

Tabla 15 FORMULACIONES DE PATENTES.

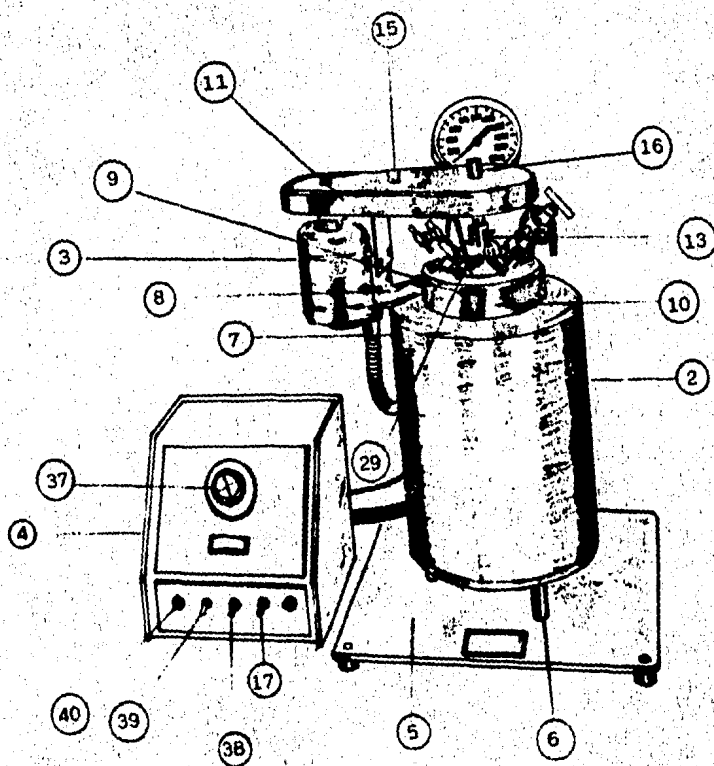
Ref.	3	37
M.	Butadieno 70	Butadieno 75
	Estireno 30	Estireno 30
f.c.	Mezcla agua 192 metanol 48	Agua 195 + 5
Emul.	Tetrahydro abiatato de potasio 3.5 Jabón de potasio de Acido graso 1.5	Resinato de potasio 2.25 Sal de potasio del Ac. graso 2.25 Sal de potasio del aducto anhídrido maleico y -metil estireno 0.15
S.I.	hidroperóxido orgánico (cumeno o di-isopropil benceno) 0.12	Hidroperóxido de p-mentano 0.06 Sulfoxilato formaldehído de sodio 0.044
a.t.c.		Ter-dodecil mercaptano 0.14
e	KCl 0.4	
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.2	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.004
a.c.	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0.32	Agente quelante de Fe
T		
t		10 Hrs.
% Conv.		65%

## IV EQUIPO DE POLIMERIZACION.

### 4.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.

EL REACTOR UTILIZADO ES DE ACERO INOXIDABLE MARCA -- PARR, ESTÁ EQUIPADO PARA TRABAJAR A ALTAS PRESIONES (0 - 2000 PSIG.) Y ALTAS TEMPERATURAS ( 0 - 400°C), PROVISTO DE UN SISTEMA DE ENFRIAMIENTO QUE PERMITE UN CONTROL AUTOMÁTICO DE LA TEMPERATURA. CUENTA CON UN REGISTRADOR DE -- PRESIÓN Y TEMPERATURA QUE NOS INFORMA LAS CONDICIONES REALES A LAS QUE ESTÁ OPERADO EL REACTOR, ASÍ COMO TAMBIÉN - CON UN INDICADOR DE TEMPERATURA, QUE PERMITE SELECCIONAR LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN.

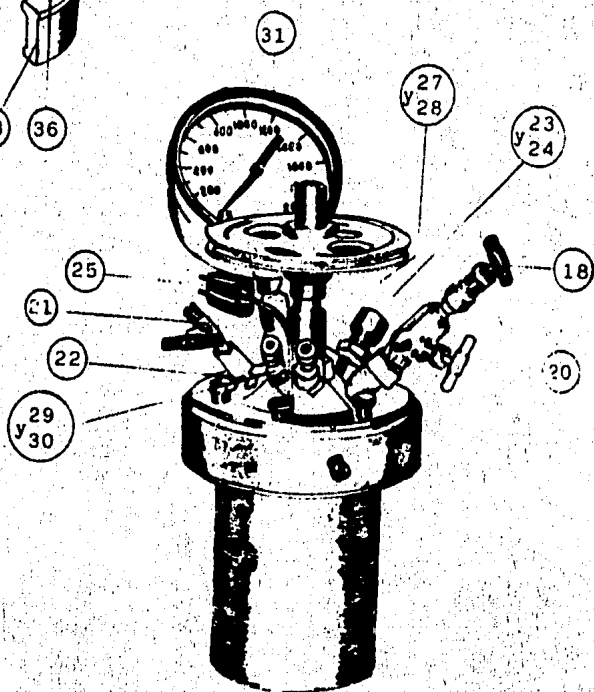
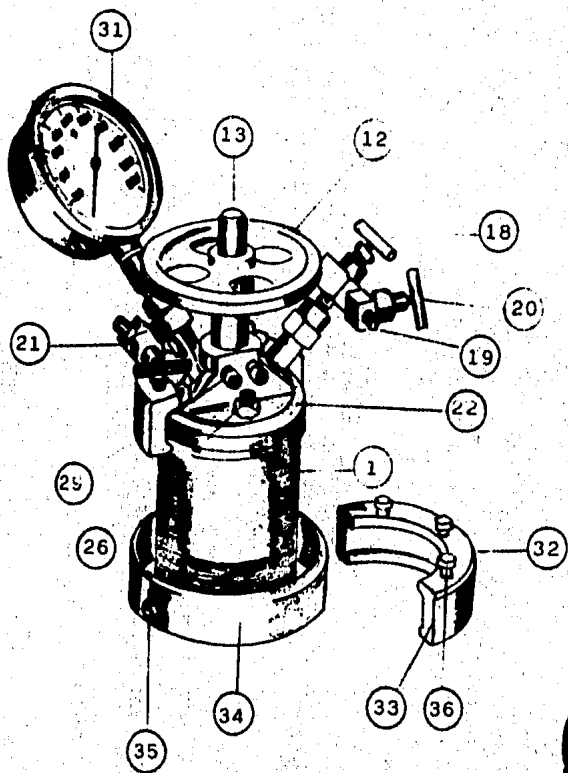
SE ENCUENTRA EQUIPADO CON UN AGITADOR DE DOBLE HÉLICE, DISTRIBUIDAS DE TAL FORMA QUE PERMITA UNA AGITACIÓN - HOMOGÉNEA. EL AGITADOR SE CONECTA A LA FLECHA DE UN MOTOR QUE GIRA A 600 RPM.



## PARTES DEL REACTOR.

- (1) VASO DE DOS LITROS.
- (2) CALENTADOR.
- (3) MOTOR.
- (4) CONTROL DE TEMPERATURA.
- (5) BASE METÁLICA.
- (6) SOPORTES INFERIORES.
- (7) PLATO SUPERIOR.
- (8) PILAR.
- (9) TUERCA.
- (10) COLLAR.
- (11) BANDA DE PLÁSTICO.
- (12) POLEAS.
- (13) MANGO.
- (14) CINTURÓN PROTECTOR.
- (15) TUERCA VOLADA.
- (16) ARANDELA.
- (17) SWITCH.
- (18) VÁLVULA DE ENTRADA.
- (19) MANGUERAS DE PRESIÓN.
- (20) VÁLVULA DE LÍQUIDO DE PRUEBAS.
- (21) VÁLVULA DE GAS LIBERADO.
- (22) TAPA DEL VASO.
- (23) DISCO DE RUPTURA DE SEGURIDAD.

- (24) TUBERÍA DE SALIDA.
- (25) ENCHUFE DEL TERMOCOPLE.
- (26) TERMOPOZO.
- (27) NIPLE CORTO DE ACERO.
- (28) PRENSAESTOPAS.
- (29) SISTEMA DE ENFRIAMIENTO.
- (30) PRENSAESTOPAS.
- (31) MANÓMETRO.
- (32) RING.
- (33) RANURA ENTRE LAS SECCIONES DEL RING.
- (34) BANDA.
- (35) TORNILLO DE PUNTA CÓNICA.
- (36) TORNILLOS DEL CINTURÓN PROTECTOR.
- (37) CONTROL DUAL DE TEMPERATURA.
- (38) SWITCH.
- (39) SWITCH.
- (40) SELECTOR.





## 4.2 MANEJO DEL REACTOR.

### A.- MONTAJE DEL REACTOR.

1.- PARA MONTAR EL REACTOR SE REQUIERE DE UN ESPACIO DE UN METRO CUADRADO CON UNA BASE METÁLICA (5), UNA ÁREA VENTILADA, ACCESOS A UNA SALIDA ELÉCTRICA, AGUA DE ENFRÍAMIENTO Y DESAGÜE.

2.- FIJAR EL CALENTADOR ATORNILLANDO LOS SOPORTES INFERIORES (6), EN LA BASE METÁLICA (5) TOMANDO EN CUENTA EL ESPACIO PARA LAS CONEXIONES Y TERMINALES ELÉCTRICAS.

3.- FIJAR EL MOTOR (3) EN LA BASE LOCALIZADA EN EL PLATO SUPERIOR (7) DEL CALENTADOR (2), ABRIR EL PILAR (8) Y APRETAR LA TUERCA (9).

4.- DEJAR UN ESPACIO DE 15 Cms. ENTRE EL CONTROL DE TEMPERATURA (4) Y LA BASE METÁLICA (5).

5.- DESLIZAR EL VASO DENTRO DEL CALENTADOR (2) Y APOYARLO EN EL PLATO SUPERIOR (7) DEL CALENTADOR, SIEMPRE USAR DOS MANOS CUANDO SE DESLIZA EL VASO, SUJETÁNDOLO DEL COLLAR (10).

6.- COLOCAR LA BANDA DE PLÁSTICO EN LAS POLEAS (12).

VERIFICAR QUE EL MANGO GIRE LIBREMENTE ANTES DE ARRANCAR - EL MOTOR.

7.- ATAR EL CINTURÓN PROTECTOR (14) Y SUJETAR LA TUERCA VOLADA (15) Y LA ARANDELA (16).

8.- USANDO EL SWITCH (17) DEL MOTOR DEL AGITADOR EN EL CONTROL DE TEMPERATURA (4) ECHAR A ANDAR EL MOTOR.

#### B.- CONEXIÓN DE VÁLVULAS.

1.- LA VÁLVULA DE ENTRADA DE GAS (18) SE CONECTA A LA TUBERÍA QUE SE ENCUENTRA EN EL INTERIOR DEL VASO CON UNA LONGITUD CERCANA AL PISO DEL VASO, ESTA VÁLVULA TIENE UNA CONEXIÓN PARA MANGUERAS DE PRESIÓN (19).

2.- LA VÁLVULA DE LÍQUIDO DE PRUEBAS (20) SE CONECTA A LA MISMA TUBERÍA QUE SE ENCUENTRA EN EL INTERIOR DEL VASO, JUNTO CON LA VÁLVULA DE ENTRADA DE GAS.

3.- VÁLVULA DE LIBERACIÓN DE GAS (21) ESTÁ INSTALADA EN UNA ABERTURA EN LA TAPA DEL VASO (22) ESTA VÁLVULA PERMITE LIBERAR EL GAS A LA ALTURA DEL REACTOR O SUCCIONADO POR UN SISTEMA DE VACÍO. SIRVE PARA REDUCIR LA PRESIÓN EN EL VASO.

4.- DISCO DE RUPTURA DE SEGURIDAD (23) ESTÁ INSTALADO EN LA TAPA DEL VASO CON UNA TUBERÍA DE SALIDA (24).

5.- EL TERMOCOPLE TIPO J (25) SE COLOCA EN EL TERMOPOZO QUE SE ENCUENTRA EN LA TAPA DEL VASO, ÉSTE DEBE SER CONECTADO AL ENCHUFE DEL TERMOCOPLE EN EL PANEL DEL CONTROL DE TEMPERATURA (5).

6.- UN NIPLE CORTO DE ACERO (27) SUJETO DENTRO DEL -- AGITADOR (13) SE INSTALA PARA EVITAR ALGÚN ESCAPE DE GAS EN EL FONDO DEL PRENSAESTOPAS (28). SIRVE PARA DETECTAR LA FUGA DE GAS.

7.- LAS DOS TUBERÍAS DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO (29) SE CONECTAN A DOS MANGUERAS UNA DE LAS CUALES SIRVE PARA EL DESAGÜE MIENTRAS LA OTRA SE CONECTA A LA LLAVE DE AGUA FRÍA.

8.- INSTALAR EL MANÓMETRO (31) EN LA TAPA DEL VASO.

## V

## DESARROLLO EXPERIMENTAL.

## 5.1 DISEÑO EXPERIMENTAL.

PARA ESTABLECER UNA FORMULACIÓN ADECUADA PARA NUESTRO ESTUDIO SE ANALIZARON TODAS LAS PATENTES ENCONTRADAS EN EL CHEMICAL ABSTRACTS DESDE 1953 HASTA 1982 CONSIDERANDO LOS SIGUIENTES CRITERIOS:

A) CUALES SON LOS COMPONENTES EN CADA UNA DE LAS FORMULACIONES.

B) CUAL ES LA COMPOSICIÓN RELATIVA DE CADA UNO DE -- ELLOS.

C) CUALES COMPONENTES SE ENCUENTRAN EN LA MAYORÍA DE LAS FORMULACIONES.

D) A QUE TEMPERATURA SE TRABAJA EN CADA UNA DE ELLAS.

E) CUALES COMPUESTOS SON ACCESIBLES A LAS CONDICIONES DE LABORATORIO.

A PARTIR DE ESTE ANÁLISIS SE DECIDIÓ LA FORMULACIÓN BASE UTILIZADA:

MONÓMEROS	BUTADIENO	70	G
	ESTIRENO	30	G
EMULSIFICANTE	SULFATO LAURIL DE SODIO	3	G
SISTEMA INICIADOR	PERSULFATO DE POTASIO	1	G
AGENTE DE TRANSFERENCIA DE CADENA.	N-DODECIL MERCAPTANO	0.5	G
AGENTE COMPLEJANTE	ETILENDIAMINA TETRAACETICO	0.035	G
ELECTROLITO	FOSFATO TRIPOTÁSICO	0.5	G
MEDIO DISPERSOR	AGUA	433.33	G

ESTA FORMULACIÓN SE TRIPLICÓ YA QUE EL REACTOR TIENE UNA CAPACIDAD DE 2 LITROS.

A PARTIR DE LA FORMULACIÓN BASE SE ANALIZÓ EL EFECTO EN LA VARIACIÓN DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO COMO: LA RELACIÓN INICIAL DE MONÓMEROS, LA TEMPERATURA DE TRABAJO Y LA PRESIÓN FINAL EN EL REACTOR.

1.- RELACIÓN INICIAL DE MONÓMEROS: SE ENSAYARON LAS SIGUIENTES COMPOSICIONES

BUTADIENO 73	ESTIRENO 27
BUTADIENO 65	ESTIRENO 35
BUTADINEO 57	ESTIRENO 43
BUTADIENO 53	ESTIRENO 47
BUTADIENO 45	ESTIRENO 55

2.- TEMPERATURA DEL PROCESO: SE TRABAJÓ A 55°, 60° Y 65°C.

3.- PRESIÓN FINAL EN EL REACTOR: SE DETUVO LA POLIMERIZACIÓN A UNA PRESIÓN DE 40 Y 60 PSIG.

4.- LA PRESIÓN INICIAL EN EL REACTOR DEPENDE DE LA MASA DE BUTADIENO CARGADA.

LAS PRUEBAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO OBTENIDO EN TODAS LAS CORRIDAS EFECTUADAS SON: % DE CONVERSIÓN POR EL MÉTODO GRAVIMÉTRICO, DIÁMETRO Y NÚMERO DE PARTÍCULAS POR EL MÉTODO DE DISPERSIÓN DE LUZ, Y TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA POR ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.

PARA REALIZAR LAS PRUEBAS CORRESPONDIENTES SE TOMARON MUESTRAS DE LA EMULSIÓN CADA 15 MINUTOS DESDE EL INICIO HASTA EL FINAL DE LA POLIMERIZACIÓN.

## 5.2 PROCEDIMIENTO DE COPOLIMERIZACIÓN.

1.- AGREGAR NITRÓGENO AL TANQUE DE BUTADIENO DE 3 KGS. PREVIAMENTE ENFRIADO, PARA AUMENTAR LA PRESIÓN EN ÉSTE Y PODER VACIAR BUTADIENO LÍQUIDO EN EL REACTOR POR DIFERENCIA DE PRESIONES.

2.- LAVAR EL MONÓMERO DE ESTIRENO PUES SE ENCUENTRA INHIBIDO CON TERBUTIL CATECOL 20 PPM. LAVARLO TRES VECES CON NaOH AL 3% PARA ELIMINAR EL INHIBIDOR, DESPUÉS LAVAR LO CON AGUA DESTILADA TRES VECES PARA QUITAR ALGÚN RESIDUO DE NaOH.

3.- COMO EXISTE OXÍGENO DISUELTO EN EL AGUA QUE PUEDE INHIBIR LA REACCIÓN ES NECESARIO HERVIR EL AGUA, SE DEJA ENFRIAR Y SE AGREGA AL VASO DEL REACTOR.

4.- SE PESAN LOS REACTIVOS Y SE MIDE EL VOLUMEN DE ESTIRENO.

5.- SE AGREGAN LOS REACTIVOS AL VASO DEL REACTOR Y SE CIERRA. VERIFICAR QUE LA JUNTA, SUPERFICIES DE UNIÓN Y TAPA DEL VASO ESTÉN LIMPIAS. ALZAR LA BANDA (34) CERCANDO LAS DOS SECCIONES DEL RING (32) PARA QUE EL TORNILLO DE PUNTA CÓNICA (35) ENTRE EN LA RANURA (33). APRETAR EL TORNILLO DE PUNTA CÓNICA CON LA LLAVE 9/16 PARA QUE LAS DOS SECCIONES DEL RING QUEDEN FIRMES CON EL INTERIOR DE LA BANDA. CON LA LLAVE 9/16 APRETAR CADA TORNILLO (36) PARA SELLAR EL VASO.

6.- MONTAR EL VASO EN EL CALENTADOR. AJUSTAR LA POLEA DEL MOTOR CON LA POLEA DEL AGITADOR POR MEDIO DE LA BANDA DE PLÁSTICO.

7.- CONECTAR EL TANQUE DE BUTADIENO A LA VÁLVULA DE ENTRADA DE GAS.

8.- REVISAR LAS CONEXIONES.

9.- CONECTAR UNA MANGUERA DE PLÁSTICO AL SISTEMA DE VACÍO Y A LA VÁLVULA DE GAS LIBERADO (21). HACER VACÍO - HASTA OBTENER UNA PRESIÓN DENTRO DEL REACTOR DE 0 PSIG. Y CERRAR LA VÁLVULA.

10.- PARA INTRODUCIR EL MONÓMERO GASEOSO SE ABRE LA VÁLVULA DEL TANQUE Y DESPUÉS LA VÁLVULA DE ENTRADA DE -- GAS EN EL REACTOR (20). CONTROLANDO CON UN RELOJ EL TIEMPO CALCULADO PREVIAMENTE PARA TENER LA CANTIDAD ADECUADA DE MONÓMERO.

11.- FIJAR EL DUAL DEL CONTROL (37) A LA TEMPERATURA REQUERIDA, GIRAR EL SWITCH (38) DEL SELECTOR DEL CALENTADOR A LA POSICIÓN LOW. LA LUZ DEL SELECTOR (40) SE PRENDERÁ CUANDO LA TEMPERATURA DISMINUYA Y SE APAGARÁ -- CUANDO LA TEMPERATURA SUBA O LLEGUE AL PUNTO FIJADO.

LA POSICIÓN HIGH ES USADA PARA TEMPERATURAS DE OPERACIÓN ARRIBA DE 150°C. LA POSICIÓN LOW REDUCE EL RENDIMIENTO DE CALOR UN 50% Y ES USADA PARA SOSTENER TEMPERATURAS CERCANAS A 150°C Y NO REBASAR LOS LÍMITES FIJADOS. ES CON



VENIENTE FIJAR EL DUAL DEL CONTROL 5 O 10° ABAJO DE LA TEMPERATURA DESEADA, PARA DESPUÉS HACER EL AJUSTE FINAL. EN NUESTRO SISTEMA ES PREFERIBLE PONER EL DUAL DEL CONTROL EN 0°C PARA PODER CONTROLAR LA TEMPERATURA, RECORDAR QUE UN INCREMENTO DE TEMPERATURA ELEVÁ O INCREMENTARÁ DEMASIADO LA PRESIÓN.

12.- ENCENDER EL MOTOR DEL AGITADOR MOVIENDO EL ---- SWITCH A LA POSICIÓN ON.

13.- PARA TOMAR MUESTRAS CADA 15 MINUTOS, APAGAR EL MOTOR DEL AGITADOR Y EL CONTROL DE TEMPERATURA, ABRIR LA VÁLVULA DEL LÍQUIDO DE PRUEBAS (20), PURGAR UNA CIERTA -- CANTIDAD DE POLÍMERO, TOMAR LA MUESTRA EN UN FRASCO PRE-- VIAMENTE PESADO Y CON INHIBIDOR. CERRAR LA VÁLVULA Y ENCENDER EL MOTOR DEL AGITADOR Y EL CONTROL DE TEMPERATURA.

14.- AL TERMINAR EL TIEMPO REQUERIDO PARA LA PRIMERA POLIMERIZACIÓN (TENER LA PRESIÓN FINAL DESEADA) APAGAR EL MOTOR DEL AGITADOR, Y EL CALENTADOR. HACER VACÍO ABRIENDO LA VÁLVULA DEL GAS LIBERADO PARA DESCARGAR LA PRESIÓN INTERNA.

15.- SACAR EL VASO DEL CALENTADOR, QUITAR LA TUERCA VOLADA Y ARANDELA, TAMBIÉN EL CINTURÓN PROTECTOR Y LA --

BANDA DE PLÁSTICO DE LAS POLEAS, DESCONECTAR LA TUBERÍA DE SALIDA A DESAGÜE.

16.- AFLOJAR EL TORNILLO DE PUNTA CÓNICA Y QUITAR LA BANDA DE PROTECCIÓN (37) AL VASO DEL REACTOR. AFLOJAR LOS SEIS TORNILLOS QUE ESTÁN EN LA PARTE SUPERIOR DE LAS DOS SECCIONES DEL RING, Y QUITAR DICHAS SECCIONES, ALZAR LA TAPA DEL VASO SIN DAÑAR LAS CONECCIONES INTERIORES.

17.- VACIAR EL POLÍMERO A UN VASO DE PRECIPITADOS Y COAGULAR CON UNA SOLUCIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO-ETANOL --- 1:5, AGREGÁNDOLE GOTA A GOTA HASTA OBTENER UN PH = 1, FILTRAR A VACÍO Y LAVAR CON AGUA DESTILADA, SECAR EL POLÍMERO EN UNA ESTUFA A UNA TEMPERATURA MENOR DE 60°C.

### 5.3 CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO.

#### 5.3.1 SECUENCIA PARA CALCULAR % DE CONVERSIÓN POR EL MÉTODO GRAVIMÉTRICO.

A) PREPARAR LAS CHAROLAS, ETIQUETARLAS Y PESARLAS.

B) AGREGAR A LAS CHAROLAS CINCO GOTAS DE INHIBIDOR (HIDROQUINONA) Y PESARLAS.

C) TOMAR 2 ML. DE MUESTRA DE LOS INTERVALOS DE TIEM-

PO REQUERIDO, AGREGÁRSELOS A LAS CHAROLAS Y PESARLOS.

D) PONER LAS CHAROLAS EN UNA ESTUFA A UNA TEMPERATURA DE 45°C, Y DEJARLAS SECAR DURANTE UNAS 4 HORAS.

EL PESO DE LOS 2 ML. SE EFECTUARÁ RÁPIDAMENTE PARA NO TENER DIFERENCIAS EN EL PESO, PORQUE EL BUTADIENO AL EVAPORARSE NOS PUEDE DAR MARCADAS DIFERENCIAS.

SE OBTIENE CON ÉSTO EL PESO DEL POLÍMERO SÓLIDO EN LA MUESTRA QUE CORRESPONDE AL COPOLÍMERO CON ALGUNOS AGENTES SÓLIDOS DEL LÁTEX QUE NO SE EVAPORAN.

### 5.3.2. SECUENCIA PARA CALCULAR EL DIÁMETRO DE PARTÍCULA Y NÚMERO DE PARTÍCULA POR DISPERSIÓN DE LUZ.

EL ESPECTROFOTÓMETRO DE LUZ UTILIZANDO MARCA BRICE-PHOENIX ESTÁ CONSTITUÍDO DE LOS SIGUIENTES ACCESORIOS:

- 1.- UNA FUENTE DE LUZ (LÁMPARA DE HIDRÓGENO).
- 2.- DOS FILTROS DE LUZ: VERDE  $\lambda = 546.1 \text{ Nm.}$ , AZUL ---  $\lambda = 435,6 \text{ Nm.}$
- 3.- UN RECEPTOR GIRATORIO DE LUZ, QUE TRANSMITE Y --

TRANSFORMA LA INTENSIDAD EN SEÑAL ELÉCTRICA AL GRAFICADOR.

4.- UN DISCO GIRATORIO O SELECTOR DEL ÁNGULO DE DISPERSIÓN.

5.- TABLERO DE CONTROL DE PRECISIÓN, CON BOTONES DE AJUSTE DE ESCALA FINO, MEDIO Y GRUESO.

6.- UN GRAFICADOR QUE RECIBE LA SEÑAL DE LA DISPERSIÓN DE LUZ.

7.- UNA CELDA DE VIDRIO TIPO (STANDARD 40 X 40 MM, SEMI-OCTAGONAL), FABRICADA DE VIDRIO ÓPTICO, DONDE SE COLOCA LA MUESTRA.

8.- UN DISPOSITIVO DE PASO DE LUZ.

PRECAUCIONES PARA MANEJAR EL APARATO.

A).- NUNCA OPERAR CON EL PASO DE LUZ ABIERTO, CON EL ÁNGULO DE DISPERSIÓN COLOCADO EN  $0^\circ$  Y  $145^\circ$ , YA QUE SE PUEDE QUEMAR LA CELDA DE RECEPCIÓN DE LUZ.

B).- NO ABRIR LA COMPUERTA CUANDO ESTÉ ABIERTO EL PA

SO DE LUZ, YA QUE EL APARATO SE PUEDE DESAJUSTAR.

c).- NUNCA UTILIZAR AGITADOR DE VIDRIO YA QUE SE PUEDE RAYAR LA CELDA, USAR UNO DE MADERA.

PROCEDIMIENTO PARA UTILIZAR EL ESPECTROFOTÓMETRO DE LUZ.

1.- CALENTAR Y DEJAR ESTABILIZAR EL APARATO POR ESPACIO DE 20 MINUTOS, CONECTAR AL MISMO TIEMPO EL GRAFICADOR.

2.- PREPARAR LA MUESTRA DE LA SIGUIENTE FORMA: LLENAR LA CELDA CON AGUA DESTILADA HASTA DOS TERCERAS PARTES DE SU CAPACIDAD, AGREGAR UNA GOTA DE LÁTEX POR ANALIZAR, HOMOGENEIZAR CUIDANDO DE NO FORMAR BURBUJAS, ELIMINAR LAS QUE SE FORMEN CON LA ESPÁTULA DE MADERA.

3.- COLOCAR LA CELDA EN LA BASE DEL APARATO Y CERRAR LA COMPUERTA.

4.- SELECCIONAR EL FILTRO DESEADO, POR MEDIO DEL SELECTOR DE FILTROS.

5.- PONER EL SELECTOR DEL ÁNGULO DE DISPERSIÓN A 45°

PARA AJUSTAR LA ESCALA A  $80^\circ$  CON LA AYUDA DEL GRAFICADOR Y TABLERO DE CONTROL, CERRANDO EL DISPOSITIVO DE PASO DE LUZ PARA AJUSTAR A  $0^\circ$  Y ABRIENDO PARA  $80^\circ$ .

6.- UNA VEZ AJUSTADA LA ESCALA HACER LAS MEDIDAS PARA UN ÁNGULO DE  $45^\circ$  Y PARA  $135^\circ$ . DESPUÉS DE CADA MEDIDA DEBE CERRARSE EL DISPOSITIVO DE PASO DE LUZ PARA EVITAR EL DESAJUSTE. LAVAR PERFECTAMENTE LA CELDA CON AGUA DESTILADA DEJÁNDOLA SECA Y LIBRE DE POLVO PARA LA SIGUIENTE MUESTRA.

7.- CON LAS MEDIDAS DE INTENSIDAD OBTENIDAS POR EL GRAFICADOR SE CALCULA LA DISIMETRÍA, UTILIZANDO LAS TABLAS DEL APÉNDICE C SE OBTIENE EL DIÁMETRO DE PARTÍCULA Y CON ESTE DATO SE CALCULA EL NÚMERO DE PARTÍCULAS.

5.3.3. SECUENCIA PARA OBTENER LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA POR ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.

EL APARATO DE ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL ESTÁ ILUSTRADO EN LA FIGURA Y CONSISTE DE:

A) UN HORNO O DISPOSITIVO DE CALENTAMIENTO.

B) UN AMPLIFICADOR DE CORRIENTE (DC).

- c) UN PORTA MUESTRAS.
- d) UN DETECTOR DE DIFERENCIA DE TEMPERATURA.
- e) UN PROGRAMADOR DE TEMPERATURA PARA EL HORNO.
- f) UN REGISTRADOR.
- g) UN EQUIPO DE CONTROL DE ATMÓSFERA EN EL HORNO.

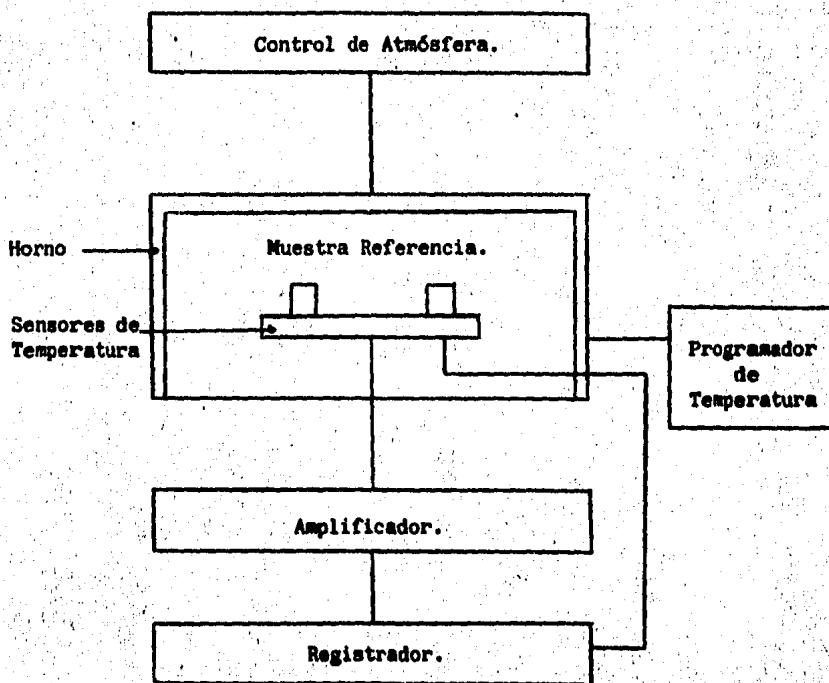


FIGURA 4 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL APARATO DE ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.

PROCEDIMIENTO PARA USAR EL APARATO DE ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.

1.- SUBIR EL SWITCH DE CORRIENTE, OPRIMIR EL BOTÓN DE POWER Y DEJAR CALENTAR EL APARATO POR 10 MIN.

2.- ESCOGER LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO, LA ESCALA Y EL CORRIMIENTO, VERIFICAR EL CERO DE LA ESCALA.

3.- TOMAR UNA MUESTRA DE 20 MG. DEL POLÍMERO PURIFICADO Y SECO Y COLOCARLA EN UN PANEL INERTE ( $Al_2O_3$ ).

4.- COLOCAR EL PANEL CON LA MUESTRA Y EL DE REFERENCIA (VACÍO) EN LA CELDA DEL HORNO.

5.- CUBRIR LA CELDA CON EL ENFRIADOR, AGREGAR EL NITRÓGENO LÍQUIDO, OPRIMIR EL BOTÓN ISO Y BAJAR LA TEMPERATURA A  $-100^{\circ}C$  (PARA NUESTRO ESTUDIO).

6.- UNA VEZ ALCANZADA LA TEMPERATURA DESEADA QUITAR EL ENFRIADOR, TAPAR LA CELDA, OPRIMIR EL BOTÓN HEAL, PONER LA PLUMA DEL GRAFICADOR EN DOWN Y PERMITIR QUE LA TEMPERATURA AUMENTE HASTA  $60^{\circ}C$ .

7.- QUITAR LA PLUMA DEL GRAFICADOR Y PONER EN LOAD.



ENFRIAR CON LA AYUDA DEL ENFRIADOR A TEMPERATURA AMBIENTE USANDO EL BOTÓN ISO, UNA VEZ A ESTA TEMPERATURA SACAR LA MUESTRA.

8.- SE SIGUEN LOS PUNTOS DEL 3 AL 7 PARA TODAS LAS MUESTRAS, VERIFICANDO ANTES EL CERO DE LA ESCALA.

9.- APAGAR EL APARATO PONIENDO EL GRAFICADOR EN POSICIÓN LOAD, APRETAR EL BOTÓN STAND BY DEL APARATO Y EL DE POWER Y POR ÚLTIMO BAJAR EL SWITCH DE LA CORRIENTE.

VI  
CALCULOS.

6.1 % DE CONVERSIÓN: MÉTODO GRAVÍMETRICO.

$$\% \text{ DE CONVERSIÓN} = \frac{M_s - M_{HQ} - (F_c \times M_1) \times 100}{P_M}$$

DONDE:

$M_s$  = PESO DE LA MUESTRA SÓLIDA Y SECA.

$M_{HQ}$  = PESO DE LA HIDROQUINONA.

$F_c$  = FRACCIÓN QUE NO SE EVAPORA,  $F_{K_2S_2O_8}$ ,  $F_{EDTA}$ ,  $F_{K_3PO_4}$ ,  
 $F_{LSS}$ ,  $F_{N-DM}$

$M_L$  = PESO DE LA MUESTRA LÍQUIDA.

$P_M$  = PESO MONÓMEROS.

EJEMPLO CORRIA NO. 1: PARA LA MUESTRA 1.

BUTADIENO	213.000 g
ESTIRENO	<u>78.820 g</u>
PESO TOTAL DE MONÓMEROS	291.820 g
$K_2S_2O_8$	3.000 g
$H_2O$	1.300.000 g
L.S.S.	9.000 g
EDTA	0.105 g
N-D.M.	1.500 g
$K_2PO_4$	<u>1.500 g</u>
PESO TOTAL	1.606.925 g

PESO CHAROLA	(A)	0.7148 g
PESO CON HIDROQUINONA	(B)	0.8463 g
PESO HIDROQUINONA	(B - A)	0.1315 g
PESO CHAROLA CON EMULSIÓN	(C)	2.7825 g
PESO EMULSIÓN CON HQ	(C - A)	2.0677 g
PESO EMULSIÓN SIN HQ	(C - B)	1.9362 g
PESO CHAROLA CON POLÍMERO SECO (D)		0.7349 g
PESO POLÍMERO SECO	(D - A)	0.0201 g

$$M_s = \text{PESO POLÍMERO SECO} = 0.0201 \text{ g}$$

PESO DE HIDROQUINONA.

$$\text{CONCENTRACIÓN DE HIDROQUINONA} = 524 \text{ mg/L} = 0.524 \text{ g/L}$$

$$\text{DENSIDAD DE HQ} = 1.33 \text{ g/ML}$$

$$V = \frac{M}{P}$$

$$M = \text{PESO HIDROQUINONA EN LA CHAROLA} = 0.1315 \text{ g}$$

$$V = \frac{0.1315 \text{ g}}{1.33 \text{ g/ML}} = 0.0989 \text{ ML}$$

$$\begin{array}{r} 0.524 \text{ g} - 1000 \text{ ML} \\ x \quad - \quad 0.0989 \text{ ML} \end{array} \quad x = 0.000052 \text{ g}$$

$$M_{HQ} = 0.000052 \text{ g}$$

FRACCIÓN QUE NO SE EVAPORA  $F_c = \sum F$

$$F = \frac{\text{PESO}}{\text{PESO MOLECULAR}}$$

	PESO		PM	F
$K_2S_2O_8$	3 g		270.33	0.0111 g MOL
L.S.S.	9 g		288.38	0.0312 g MOL
EDTA	0.105 g		373.2	0.0003 g MOL
N-D.M.	1.5 g		202.4	0.0074 g MOL
$K_2PO_4$	1.5 g		212.28	<u>0.0071</u> g MOL
			$F_{c\text{TOTAL}}$	0.0571 g MOL

Fc		Peso
0.0571	-	1,606.925
x	-	1.9362

$$F_c = 0.000069$$

$$M_1 = \text{PESO EMULSIÓN SIN HQ} = 1.9362$$

$$\text{PESO MONÓMEROS} = \frac{\text{PESO MONÓMEROS TOTAL}}{\text{PESO TOTAL}} \cdot M_1$$

$$\text{PESO MONÓMEROS} = \frac{291.82}{1,606.925} \cdot 1.9362 = 0.3516$$

$$\% \text{ DE CONVERSIÓN} = \frac{0.0201 - 0.000052 - (0.000069)(1.9362)}{0.3516} \times 100$$

$$\% \text{ DE CONVERSIÓN} = 5.66 \%$$

## 6.2 CÁLCULO DEL DIÁMETRO DE PARTÍCULA.

CON LAS LECTURAS OBTENIDAS A  $I_{45}$  E  $I_{135}$  SE OBTIENE LA RELACIÓN  $I_{45}/I_{135}$ . ESTE RESULTADO SE BUSCA EN LA TABLA DEL APÉNDICE C, EN LA COLUMNA PARA PARTÍCULAS ESFÉRICAS - (EN NUESTRO SISTEMA LAS PARTÍCULAS SON ESFERAS). SE TOMA EL VALOR CORRESPONDIENTE DE LA COLUMNA  $D/\lambda$  (DIÁMETRO DE PARTÍCULA ENTRE LONGITUD DE ONDA UTILIZADA). MULTIPLICANDO ESTE VALOR POR LA LONGITUD DE ONDA SE OBTIENE EL DIÁMETRO DE PARTÍCULA.

POR EJEMPLO: 5A, CORRIDA MUESTRA 1

$$I_{45} = 11.7 \quad I_{135} = 3.8 \quad \frac{I_{45}}{I_{135}} = 3.1$$

$D/\lambda$	$I_{45}/I_{135}$
0.425	3.021 (MÁS APROXIMADO)

←

LA LONGITUD DE ONDA UTILIZADA ES 4360 Å

$$\text{DIÁMETRO PROMEDIO DE PARTÍCULA} = (0.425)(4360) = 1853 \text{ Å}$$

## 6.3 CÁLCULO DEL NÚMERO DE PARTÍCULAS.

$$N_p = \frac{(\text{MASA DE MONÓMEROS})(\% \text{ DE CONVERSIÓN})}{(\text{VOL. PROM. DE PARTÍCULA})(\text{VOL. TOTAL})(\rho_{PB}F_B + \rho_{PS}F_S)}$$

DONDE F ES EL % DE MONÓMERO INICIAL

$\rho$  ES LA DENSIDAD DEL POLIESTIRENO O BUTADIENO

EJEMPLO: CORRIDA 4

MASA DE ESTIRENO 181.2 G

MASA DE BUTADIENO 202.3 G

MASA DE MONÓMEROS 383.5 G

$$\text{VOLUMEN PROMEDIO DE PARTÍCULA} = \frac{4 \text{TTD}_p^3}{3 \times 8} = 0.523 \text{ D}_p^3$$

VOL. DE ESTIRENO 200  $\text{cm}^3$

VOL. DE BUTADIENO 325.76  $\text{cm}^3$

VOL. DE AGUA 1,300.00  $\text{cm}^3$

VOL. TOTAL 1,825.76  $\text{cm}^3$

(SE DESPRECIAN LOS VOLÚMENES DE LOS SÓLIDOS COMO  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  Y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  YA QUE SUS CANTIDADES RELATIVAS SON MUY PEQUEÑAS)

$$\rho_{\text{POLIBUTADIENO}} = 0.97 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{POLIESTIRENO}} = 1.15 \text{ g/cm}^3$$

$$F_B = 0.53$$

$$F_S = 0.47$$

$$N_p = \frac{383.5 \text{ (\% CONVERSIÓN)}}{0.523 \text{ D}_p^3 (1,825.76) [1.15 (0.47) + 0.97 (0.53)]}$$

$$N_p = \frac{0.3808 \text{ \% CONV.}}{\text{D}_p^3}$$

PARA LA MUESTRA 5

$$DP = 2147 \text{ \AA} = 2.147 \times 10^{-5} \text{ CM.}$$

$$\% \text{ CONV.} = 11.3\%$$

$$N_p = \frac{0.3808 (0.113)}{(2.147 \times 10^{-5})} = 4.34 \times 10^{12} \text{ PARTÍCULAS /ML.}$$

#### 6.4 DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA.

LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA SE OBSERVA EN LA GRÁFICA EN EL PUNTO EN EL CUAL LA PENDIENTE DE LA CURVA CAMBIA.

EJEMPLO MUESTRA 1

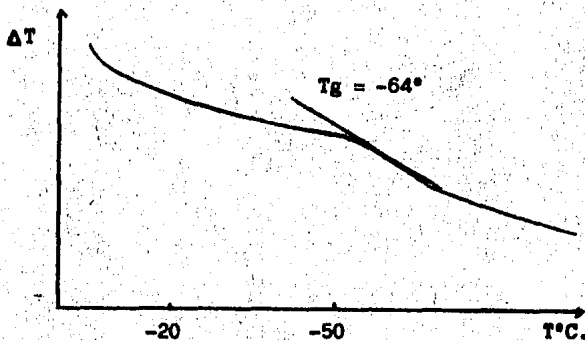


FIGURA 5 REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE UNA CURVA T VS T EN EL ANÁLISIS TÉCNICO DIFERENCIAL.

## VII RESULTADOS Y DISCUSION.

EN ESTA PARTE SE DARÁN PRIMERO LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES EN FORMA DE TABLAS Y GRÁFICAS Y POSTERIORMENTE SE ANALIZARÁN LOS RESULTADOS.

A CONTINUACIÓN DAREMOS UNA TABLA DE CONDICIONES EXPERIMENTALES GENERALES QUE NOS PERMITAN RELACIONAR CADA CORRIDA CON CADA UNO DE LOS PARÁMETROS EXPERIMENTALES VARIADOS.

C.	B g	S g	E. g	$K_2S_2O_8$ g	RSH g	EDTA g	$K_3PO_4$ g	T °C	Pi Psia	Pf Psia	$t_T$ Min.
1	73	27	3	1	0.5	0.035	0.5	55	110	20	285
2	65	35	3	1	0.5	0.035	0.5	55	120	40	285
3	57	43	3	1	0.5	0.035	0.5	60	100	60	180
4	53	47	3	1	0.5	0.035	0.5	60	110	60	180
5	45	55	3	1	0.5	0.035	0.5	60	60	40	210

**TABLA 16** CONDICIONES EXPERIMENTALES.



## 7.1 RESULTADOS.

## 7.1.1 RESULTADOS DE % DE CONVERSIÓN.

	73B/27S	65B/35S	57B/43S	53B/47S	45B/55S
	T 55°C	55°C	65°C	60°C	60°C
TIEMPO	% CONV.	% CONV.	% CONV.	% CONV.	% CONV.
15'	5.66	5.10	4.33	4.33	3.67
30'	6.89	5.24	5.14	5.02	4.22
45'	9.75	5.75	8.57	6.57	5.49
60'	9.54	5.01	13.50	8.99	7.19
75'	18.25	8.32	21.57	11.28	9.69
90'	21.43	9.74	29.25	13.97	12.00
105'	24.95	11.92	40.57	17.25	13.91
120'	29.11	14.49	53.69	24.44	16.22
135'	33.09	17.08	68.82	36.46	19.94
150'	37.66	18.03	80.95	52.20	27.40
165'	43.46	22.85	88.11	71.89	36.27
180'	47.99	28.57	92.95	83.99	50.21
195'	56.80	36.71			64.62
210'	62.09	45.75			79.31
225'	70.13	54.87			
240'	74.57	70.02			
255'	78.92	71.72			
270'	84.42	80.01			
285'	87.52	85.24			

TABLA 17 EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA RELACIÓN INICIAL DE MONÓMEROS SOBRE EL % DE CONVERSIÓN.

FIGURA 6 EFECTO DE LA RELACIÓN INICIAL DE MONÓMEROS SOBRE EL PORCIENTO DE CONVERSIÓN.

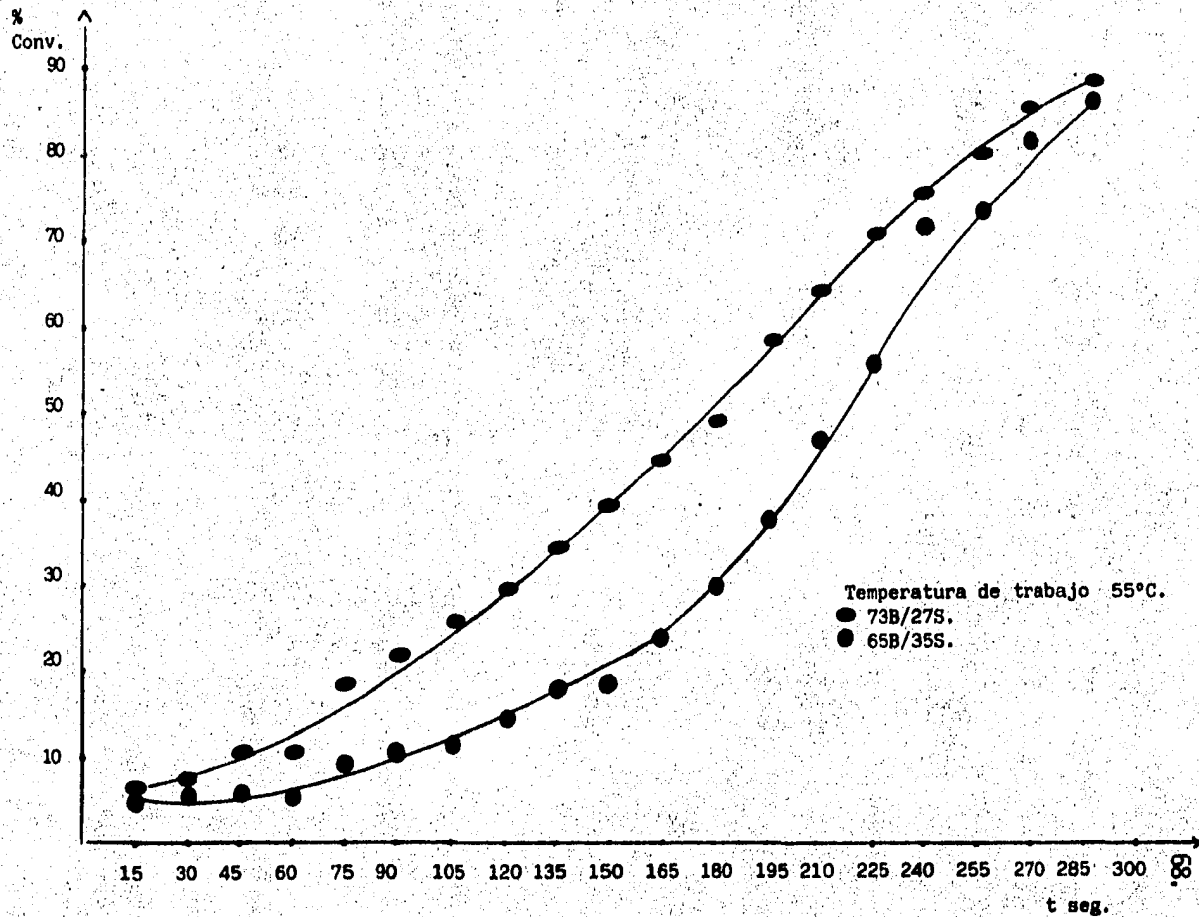


FIGURA 7 EFECTO DE LA RELACIÓN INICIAL DE MONÓMEROS SOBRE EL PORCIENTO DE CONVERSIÓN.

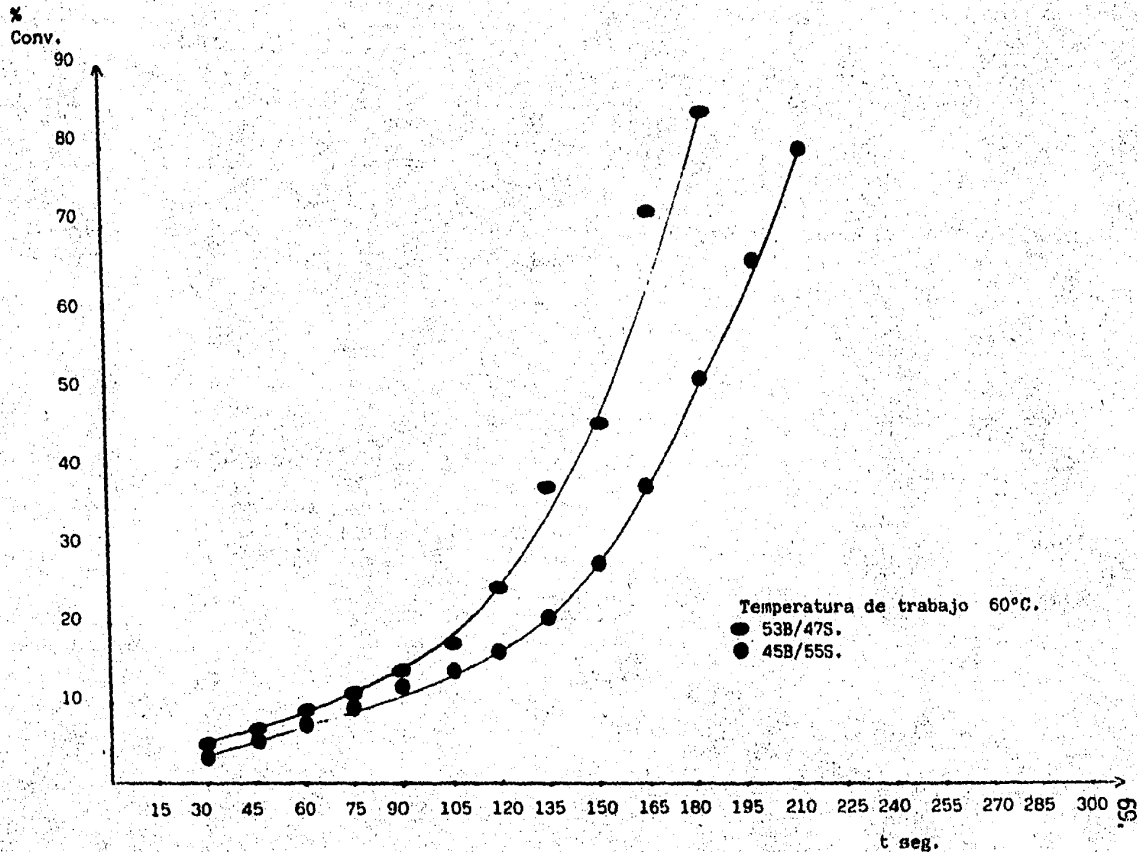
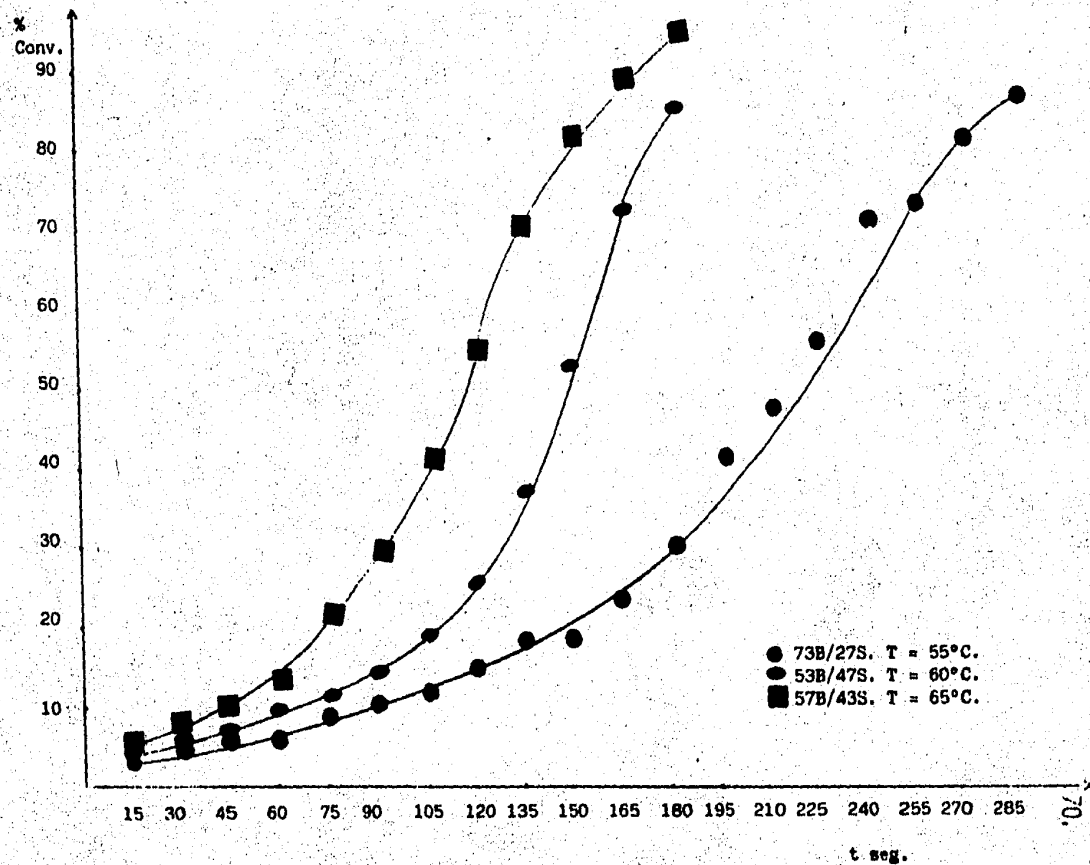


FIGURA 8 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE POLIMERIZACIÓN SOBRE EL PORCIENTO DE CONVERSIÓN.



## 7.1.2 RESULTADOS DE DIÁMETRO Y NÚMERO DE PARTÍCULAS.

TIEMPO	65B/35E	53B/47E	45B/55E	65B/35E	53B/47S	45B/55S
	T 55°C	60°C	60°C	55°C	60°C	60°C
	Dp A	Dp A	Dp A	Np X 10 <sup>12</sup>	Np X 10 <sup>12</sup>	Np X 10 <sup>12</sup>
15'	1613	2006	1835	4.3	1.9	2.0
30'	1809	2049	1835	3.1	2.2.	2.2
45'	1482	2049	1853	4.6	2.9	2.9
60'	1526	2115	2104	5.0	3.6	2.6
75'	1526	2147	2115	8.3	4.3	3.5
90'	1570	2115	2115	8.9	5.6	4.3
105'	1395	2104	2115	15.5	7.1	5.0
120'	1788	1918	2115	9.0	13.2	5.8
135'	1853	2158	2136	9.5	13.8	6.9
150'	1875	2071	2126	9.7	22.4	9.6
165'	2027	2136	2158	9.7	28.1	12.2
180'	2158	2158	2158	10.1	31.8	16.9
195'	2006		2189	16.1		20.8
210'	1962		2198	21.3		25.5
225'	2115			20.5		
240'	2049			28.8		
255'	2027			30.5		
270'	2049			32.9		
285'	2071			33.9		

TABLA 18 EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA RELACIÓN INICIAL DE MONÓMEROS SOBRE EL DIÁMETRO Y NÚMERO DE PARTÍCULAS.

FIGURA 9. EFECTO DE LA RELACIÓN INICIAL DE MONÓMEROS SOBRE EL DIÁMETRO DE PARTÍCULA.

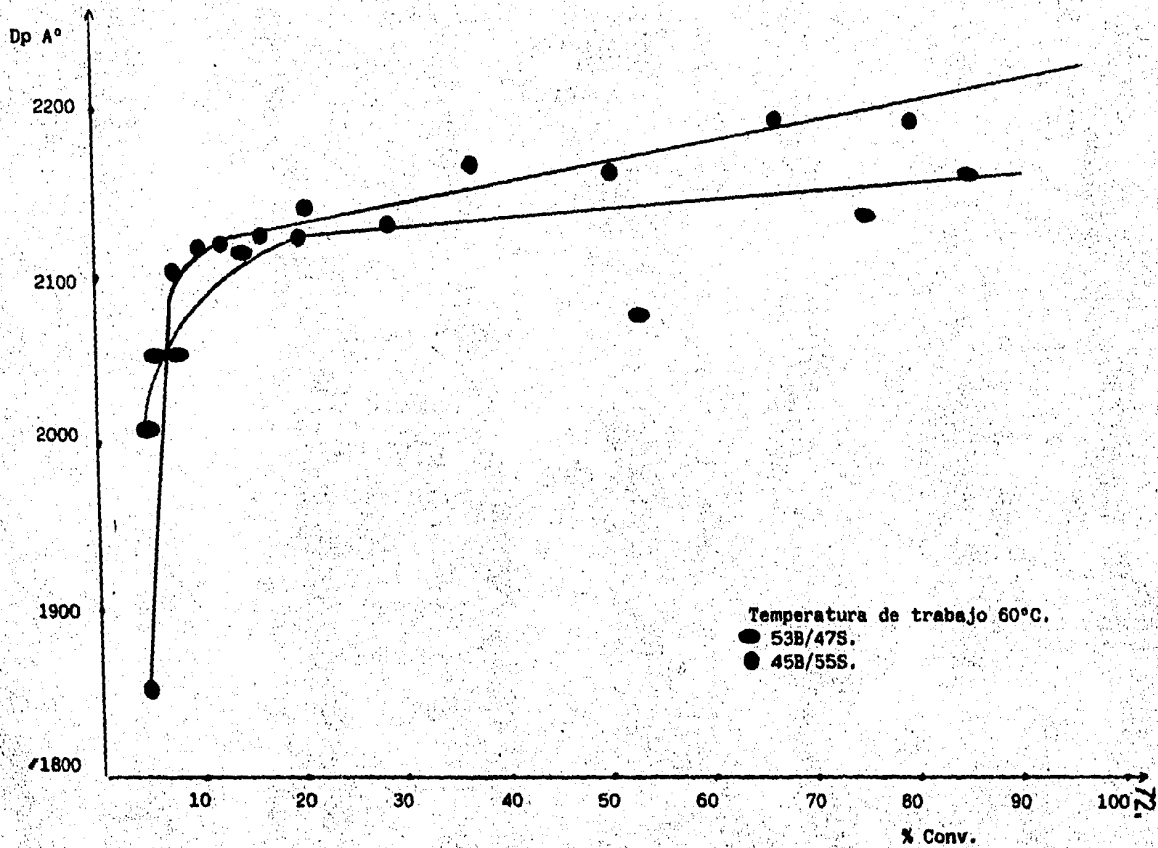


FIGURA 10 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE POLIMERIZACIÓN SOBRE EL DIÁMETRO DE PARTÍCULA

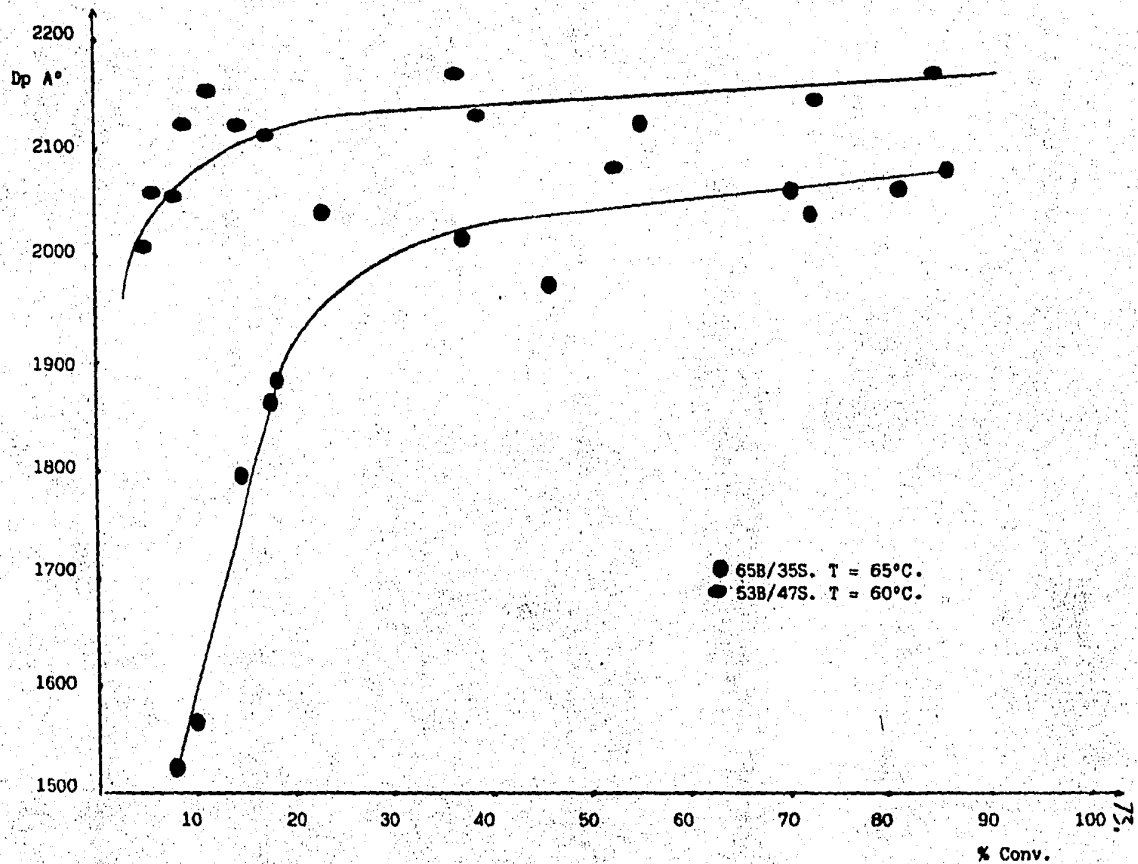
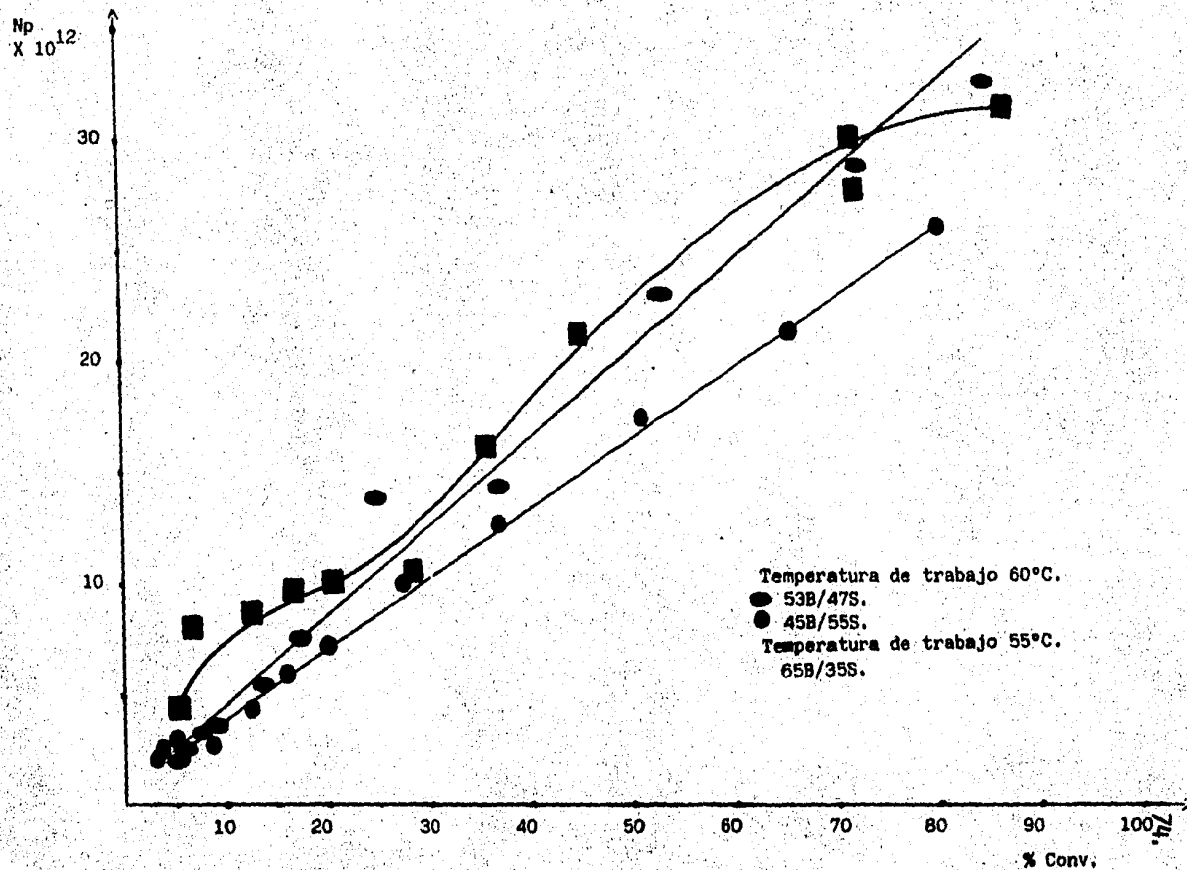


FIGURA 11 EFECTO DE LA RELACION INICIAL DE MONÓMEROS SOBRE EL NÚMERO DE PARTÍCULAS.





### 7.1.3. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA TEORICO.

	BUTADIENO.			ESTIRENO
FOX:	CIS	TRANS	ATAC	
	68%	15%	17%	
T <sub>G</sub>	171	215	373	353

$$\frac{1}{T_g} = W_B \left( \frac{X_{CIS}}{T_{GCIS}} + \frac{X_{TRANS}}{T_{GTRANS}} + \frac{X_{ATAC}}{T_{GATAC}} \right) + \frac{W_S}{T_{GS}}$$

B/S

73/27 T<sub>G</sub> = 221.73°K = -51.76°C

65/35 T<sub>G</sub> = 231.15°K = -41.84°C

57/43 T<sub>G</sub> = 239.28°K = -33.71°C

53/47 T<sub>G</sub> = 246.89°K = -26.10°C

45/55 T<sub>G</sub> = 258.63°K = -14.37°C

A DIFERENTES RELACIONES BUTADIENO/ESTIRENO SE PUEDE  
TENER DIFERENTE RELACIÓN DE CIS, TRANS Y ATAC.

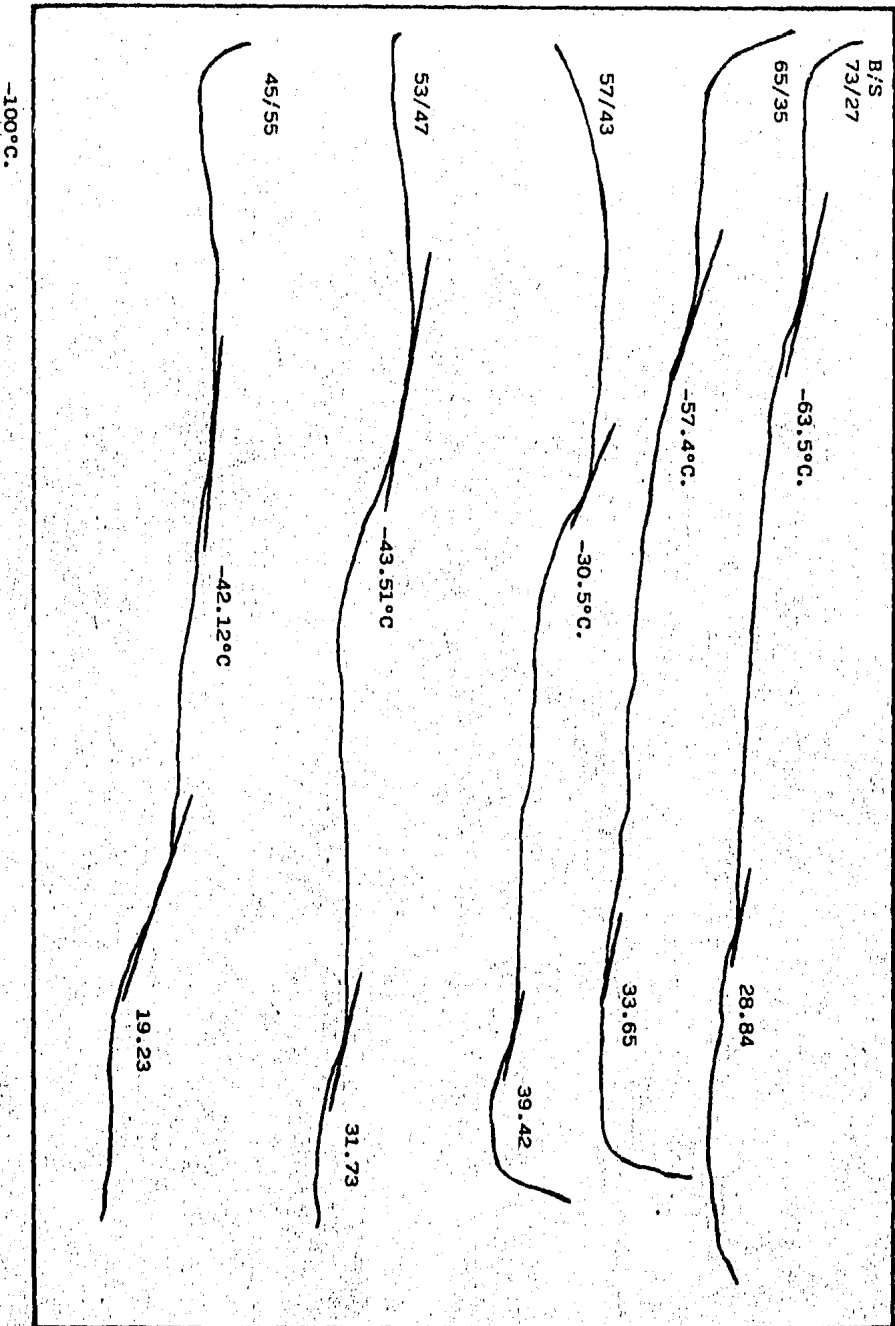


FIGURA 12. EFECTO DE LA RELACIÓN INICIAL DE MONÓMERO SOBRE EL Tg.

## 7.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

### 7.2.1 % DE CONVERSIÓN.

AL ANALIZAR LOS RESULTADOS OBTENIDOS SE QUE:

- A) AL AUMENTAR LA TEMPERATURA DE REACCIÓN LA POLIMERIZACIÓN SE EFECTÚA EN UN TIEMPO MENOR, ES DECIR SE OBTIENEN % DE CONVERSIÓN MÁS ALTOS EN MENOS TIEMPO. ESTO OCURRE PORQUE AL AUMENTAR LA TEMPERATURA LA PRODUCCIÓN DE RADICALES LIBRES AUMENTA, LA VELOCIDAD DE DIFUSIÓN DE LOS MONÓMEROS A LA PARTÍCULA LÁTEX Y LA CANTIDAD CONTENIDA POR HINCHAMIENTO DE ÉSTA AUMENTAN FAVORABLEMENTE Y LA RELACIÓN DE FLUJO DE RADICALES POR DIFUSIÓN HACIA LAS PARTÍCULAS DE LÁTEX AUMENTA.
- B) A UNA MISMA TEMPERATURA, AL AUMENTAR LA CANTIDAD DE BUTADIENO SE OBTIENE UN % DE CONVERSIÓN MAYOR EN MENOR TIEMPO, YA QUE AL SER EL BUTADIENO MÁS REACTIVO QUE EL ESTIRENO, REACCIONA MÁS RÁPIDAMENTE.
- C) LA PRESIÓN FINAL EN EL REACTOR SÓLO AFECTA AL % DE CONVERSIÓN FINAL. A UNA PRESIÓN FINAL MENOR SE OBTIENE UN % DE CONVERSIÓN MAYOR.
- D) EL EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL % DE CONVERSIÓN

ES MAYOR QUE EL PRODUCIDO POR LA RELACIÓN INICIAL DE BUTADIENO/ESTIRENO, YA QUE EL EFECTO DE LA TEMPERATURA AFECTA A LA PRODUCCIÓN DE RADICALES Y A SU DIFUSIÓN, MIENTRAS QUE LA RELACIÓN DE MONÓMEROS SÓLO AFECTA LA REACTIVIDAD RELATIVA DE DICHS RADICALES.

### 7.2.2 DIÁMETRO PROMEDIO DE PARTÍCULAS.

A) EL DIÁMETRO DE PARTÍCULA AUMENTA RÁPIDAMENTE EN LOS PRIMEROS MINUTOS DE LA POLIMERIZACIÓN Y DEPUÉS MÁS LENTAMENTE. ESTE RESULTADO VA EN CONTRA DE LO QUE PREDICEN LAS TEORÍAS DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN, ÉSTO SE PUEDE EXPLICAR BASÁNDOSE EN QUE EN NUESTRO MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE DIÁMETRO DE PARTÍCULA NO SE TOMA EN CUENTA QUE A CIERTO TAMAÑO DE PARTÍCULA SE PRESENTAN AGLOMERACIONES Y FLOCULACIONES, PERMITIENDO SÓLO MEDIR LAS PARTÍCULAS NO FLOCULADAS.

B) AL AUMENTAR LA CANTIDAD DE BUTADIENO DISMINUYE EL DIÁMETRO PROMEDIO DE PARTÍCULAS. EL BUTADIENO ES MÁS REACTIVO QUE EL ESTIRENO Y POR ÉSTO TIENDE A FORMAR NUEVAS PARTÍCULAS, EN LUGAR DE REACCIONAR CON LAS YA EXISTENTES.

### 7.2.3 NÚMERO PROMEDIO DE PARTÍCULAS.

- A) EL NÚMERO DE PARTÍCULAS AUMENTA CASI LINEALMENTE DURANTE TODA LA POLIMERIZACIÓN A EXCEPCIÓN DE LOS PRIMEROS MINUTOS EN LO QUE SE EFECTÚA LA INDUCCIÓN (FORMACIÓN DE RADICALES LIBRES).
- B) AL AUMENTAR LA CANTIDAD DE BUTADIENO EL NÚMERO DE PARTÍCULAS AUMENTA. POR TENER EL BUTADIENO UNA REACTIVIDAD RELATIVA MAYOR QUE LA DEL ESTIRENO, EL BUTADIENO TIENDE A REACCIONAR MÁS CON EL INICIADOR PARA FORMAR MÁS PARTÍCULAS QUE A REACCIONAR CON LAS PARTÍCULAS YA FORMADAS.

## VIII CONCLUSIONES.

LAS FORMULACIONES MÁS COMUNES ENCONTRADAS EN LA LITERATURA DE 75% DE BUTADIENO Y 25% DE ESTIRENO DAN COMO PRODUCTO UN ELASTÓMERO EMPLEADO EN LA FABRICACIÓN DE LLANTAS BÁSICAMENTE, SIN EMBARGO UNA FORMULACIÓN CON 60% DE BUTADIENO Y 40% DE ESTIRENO DA UN LÁTEX QUE SE USA EN PINTURAS. SI SE TRABAJA CON 45% DE BUTADIENO Y 55% DE ESTIRENO NOS DA COMO RESULTADO UN LÁTEX QUE PUEDE SER USADO EN PINTURAS Y EN ADHESIVOS.

TOMANDO EN CUENTA EL DISEÑO EXPERIMENTAL SE LOGRÓ LLEGAR A UNA FORMULACIÓN EN LA CUAL SUS COMPONENTES SE ENCUENTRAN FÁCILMENTE EN EL MERCADO MEXICANO. ASÍ COMO LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES DE TEMPERATURA, PRESIÓN DE TRABAJO Y TIEMPO DE POLIMERIZACIÓN FUERON DEFINIDAS Y GARANTIZAN LA OBTENCIÓN DE LOS PRODUCTOS EN EL LABORATORIO.

EL USO DEL REACTOR, ASÍ COMO EL ARMARLO Y ADAPTAR LAS CONEXIONES NECESARIAS PARA TRABAJAR CON ÉL, FUERON DESCRITAS EN ESTE TRABAJO.

AL TENER UN % DE CONVERSIÓN SUPERIOR AL 80% Y UN -

TAMAÑO DE PARTÍCULA MAYOR DE 800 - 1000 Å, SE PRODUCEN CAMBIOS EN LA ESTRUCTURA DEL POLÍMERO, PUDIÉNDOSE OBTENER POLÍMEROS GEL O POLÍMEROS RAMIFICADOS, ÉSTO SUCEDE PORQUE AL TENER UNA PARTÍCULA DE GRAN TAMAÑO SE TIENEN MUCHOS SITIOS DE REACCIÓN Y AL TENER UN % DE CONVERSIÓN MAYOR DEL 80% LA RELACIÓN MONÓMERO/POLÍMERO DISMINUYE Y SE FAVORECEN LAS REACCIONES DE TRANSFERENCIA AL POLÍMERO DENTRO DE LA MISMA PARTÍCULA, PRODUCIENDO ENTRECruzAMIENTOS Y FORMANDO UN POLÍMERO TRIDIMENSIONAL.

## APENDICE A

### PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LAS SUSTANCIAS USADAS. MONÓMEROS.

**1,3 BUTADIENO,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , VAPOR INCOLORO INFLAMABLE, OLOR AROMÁTICO. A ALTAS TEMPERATURAS SE AUTOPO-**  
**LIMERIZA. POCO TÓXICO PERO A ALTAS CONCENTRA-**  
**CIONES CAUSA ASFIXIA, FORMA PERÓXIDOS CON EL -**  
**AIRE. INSOLUBLE EN AGUA, SOLUBLE EN ALCOHOL Y**  
**ÉTER. DENSIDAD ESPECÍFICA A 20° = 0.621 g/cm<sup>3</sup>**  
**PM = 54.09 P<sub>F</sub> = -108.9°C P<sub>EB</sub> = 4.4°C**  
**T<sub>c</sub> = 161.8°C P<sub>c</sub> = 42.7 ATM. D<sub>c</sub> = 0.486 g/cm<sup>3</sup>**  
**VOLUMEN ESPECÍFICO 6.9 FT/LB (700°F).**  
**TEMPERATURA DE AUTOIGNICIÓN 428.8°C.**  
**PRESIÓN DE VAPOR 17.65 PSIA (0°C.)**  
**PUNTO DE INFLAMACIÓN - 76°C.**

**ESTIRENO,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ , AUTOPOLIMERIZA A ALTAS TEMPERATURAS,**  
**PUDIENDO ROMPER EL RECIPIENTE QUE LO CONTIENE.**  
**IRRITA LOS OJOS Y LAS VÍAS RESPIRATORIAS, ES -**  
**ANESTÉSICO. INSOLUBLE EN AGUA, SOLUBLE EN ALCO-**  
**HOL Y ÉTER. LÍQUIDO INCOLORO.**  
**PM = 104.14 P<sub>F</sub> = -30.6°C P<sub>EB</sub> = 145.6°C**  
**DENSIDAD ESPECÍFICA A 20° = 0.903 g/cm<sup>3</sup>**  
**TEMPERATURA DE AUTOIGNICIÓN 914°F**  
**PUNTO DE INFLAMACIÓN 38°C.**



## DISPERSANTE

AGUA,  $H_2O$ , LÍQUIDO INCOLORO, SOLUBLE EN ALCOHOL Y LIGERAMENTE EN ÉTER. DENSIDAD RELATIVA 1.0 G/ML.

PM = 18.016  $P_F = 0^\circ C$   $P_{EB} = 100^\circ C$

$T_c = 374.2^\circ C$   $P_c = 218$  ATM.

INDICE DE REFRACCIÓN A  $20^\circ C = 1.333$

## INICIADOR

PERSULFATO DE POTASIO,  $K_2S_2O_8$ . SÓLIDO BLANCO, TÓXICO, -- IRRITA LA PIEL, NO ES COMBUSTIBLE, ES UN MATERIAL OXIDANTE QUE INCREMENTA LA INFLAMABILIDAD DE COMBUSTIBLES ADYACENTES YA SEAN ORGÁNICOS U OXIDABLES. INSOLUBLE EN ALCOHOL, SOLUBLE EN -- AGUA.

PM = 270.31  $P_F = 100^\circ C$

DENSIDAD ESPECÍFICA 2.477 G/ML.

## EMULSIFICANTE

LAURIL SULFATO DE SODIO,  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ . SÓLIDO CRISTALINO LIGERAMENTE AMARILLENTO. SOLUBLE EN AGUA FORMANDO SOLUCIÓN OPACA. TOXICIDAD BAJA.

PM = 288.38

## AGENTE DE TRANSFERENCIA DE CADENA.

N-DODECIL MERCAPTANO,  $C_{12}H_{25}SH$ . LÍQUIDO INCOLORO. COMBUSTIBLE TÓXICO E IRRITANTE. INSOLUBLE EN AGUA, - SOLUBLE EN ÉTER Y ALCOHOL. OLOR SUAVE.

$P_{EB} = 143^\circ C$   $P_F = 7.5^\circ C$

DENSIDAD ESPECÍFICA 20° = 0.85 G/ML.

PUNTO DE INFLAMACIÓN 99°C.

#### REGULADOR DE PH

FOSFATO TRIPOTÁSICO,  $K_3PO_4$ , POLVO GRANULAR BLANCO HIGROSCÓPICO, SOLUBLE EN AGUA DANDO UNA SOLUCIÓN BÁSICA FUERTE. MUY SOLUBLE EN ALCOHOL.

PM = 212.27  $P_F$  = 1340°C.

DENSIDAD ESPECÍFICA A 17°C = 2.564

#### AGENTE COMPLEJANTE

ETILEN DIAMINA TETRAACÉTICO, EDTA

SÓLIDO CRISTALINO INCOLORO, SE DESCOMPONE A 240°C, SOLUBLE EN AGUA, INSOLUBLE EN DISOLVENTES ORGÁNICOS. LO NEUTRALIZAN LOS HIDRÓXIDOS DE LOS METALES ALCALINOS. POCO TÓXICO.

#### INHIBIDOR

HIDROQUINONA,  $C_6H_6O_2$ . SÓLIDO CRISTALINO, MUY SOLUBLE EN ALCOHOL Y ÉTER. DENSIDAD ESPECÍFICA A 15°C = 1.332.  $P_F$  = 170.3°C  $P_{EB}$  = 730°C

## APENDICE B

## ALGUNOS ASPECTOS DE SEGURIDAD.

- 1.- PONER UNA BARRICADA DE LÁMINA ACRÍLICA DE 2.5 CMS. GRUESO, CUBRIENDO TODO EL REACTOR.
- 2.- COLOCAR UNA TUBERÍA ACOPLADA AL DISCO DE RUPTURA - DE SEGURIDAD DEL REACTOR, POR SI ÉSTE SE ROMPE, EL LÁTEX SEA DESALOJADO AL DESAGÜE.
- 3.- HACER LA PRUEBA HIDROSTÁTICA AL TANQUE PARA ALMACENAR EL BUTADIENO SIN RIESGO.
- 4.- PONER ANUNCIOS EN TODO EL "LABORATORIO" QUE DIGAN "NO FUMAR, TRABAJANDO CON BUTADIENO". "EXPLOSIVO".
- 5.- TENER TODA EL ÁREA VENTILADA.
- 6.- COLOCAR UNA MANGUERA AL TUBO QUE SE ENCUENTRA EN EL MANGO DEL REACTOR Y SUMERGIR EL OTRO EXTREMO - EN EL ALCOHOL, PARA VERIFICAR DURANTE TODA LA CORRIDA SI NO HAY FUGAS DE BUTADIENO Y SI LAS HUBIERA SE DISOLVER A ÉSTE EN EL ALCOHOL.

## APENDICE C

TABLA QUE RELACIONA LA DISIMETRIA/LONGITUD DE ONDA

Y EL TAMAÑO DE PARTICULA DEPENDIENDO DE SU FORMA. 12), 13).

Dissymetries and correction factors for basic particle shapes.

D/	Coils		Rods		Spheres		Dises	
	$\frac{P(45)}{P(135)}$	$P^{-1}(90)$	$\frac{P(45)}{P(135)}$	$P^{-1}(90)$	$\frac{P(45)}{P(135)}$	$P^{-1}(90)$	$\frac{P(45)}{P(135)}$	$P^{-1}(90)$
0.04	1.009	1.007	1.005	1.004	1.009	1.006	1.009	1.005
0.06	1.022	1.016	1.011	1.008	1.020	1.014	1.017	1.012
0.08	1.040	1.028	1.020	1.014	1.037	1.026	1.030	1.021
0.10	1.063	1.044	1.031	1.022	1.058	1.040	1.048	1.033
0.12	1.090	1.064	1.045	1.032	1.084	1.059	1.069	1.049
0.14	1.124	1.088	1.061	1.043	1.117	1.081	1.095	1.067
0.16	1.162	1.115	1.080	1.057	1.156	1.107	1.126	1.038
0.18	1.206	1.147	1.102	1.072	1.202	1.138	1.163	1.112
0.20	1.255	1.183	1.126	1.090	1.257	1.173	1.204	1.141
0.22	1.310	1.223	1.153	1.109	1.320	1.214	1.252	1.173
0.24	1.370	1.268	1.183	1.131	1.395	1.260	1.307	1.208
0.26	1.436	1.317	1.216	1.154	1.481	1.313	1.368	1.249
0.28	1.507	1.371	1.250	1.180	1.582	1.373	1.438	1.294
0.30	1.583	1.430	1.288	1.207	1.700	1.440	1.516	1.344
0.32	1.663	1.495	1.328	1.237	1.838	1.517	1.604	1.400
0.34	1.743	1.564	1.370	1.269	2.000	1.604	1.703	1.461
0.36	1.838	1.639	1.414	1.304	2.192	1.702	1.813	1.529
0.38	1.931	1.720	1.460	1.341	2.420	1.814	1.936	1.605

0.40	2.027	1.806	1.503	1.379	2.692	1.941	2.073	1.688
0.42	2.126	1.898	1.556	1.424	3.021	2.086	2.224	1.780
0.44	2.227	1.996	1.606	1.464	3.420	2.251	2.391	1.881
0.46	2.329	2.100	1.656	1.510	3.912	2.441	2.574	1.992
0.48	2.433	2.210	1.705	1.558	4.522	2.660	2.775	2.115
0.50	2.538	2.325	1.754	1.608	5.292	2.912	2.991	2.249
0.52	2.642	2.447	1.802	1.660	6.272	3.205	3.224	2.397
0.54	2.747	2.575	1.848	1.714	7.559	3.543	3.472	2.560
0.56	2.850	2.709	1.892	1.770	9.266	3.949	3.732	2.738
0.58	2.953	2.849	1.933	1.827	11.59	4.423	4.000	2.932
0.60	3.054	2.995	1.972	1.886			4.273	3.145
0.62	3.154	3.148	2.007	1.946			4.544	3.376
0.64	3.251	3.306	2.040	2.006			4.808	3.627
0.66	3.347	3.469	2.069	2.068			5.059	3.899
0.68	3.440	3.639	2.095	2.130			5.291	4.192
0.70	3.530	3.815	2.118	2.193			5.498	4.506
0.72	3.618	3.996	2.139	2.256			5.678	4.841
0.74	3.703	4.183	2.156	2.318			5.829	5.196
0.76	3.785	4.376	2.172	2.380			5.951	5.570
0.78	3.864	4.574	2.185	2.442			6.045	5.961
0.80	3.940	4.778	2.197	2.503			6.114	6.366
0.82	4.014	4.988	2.207	2.563			6.162	6.783
0.84	4.084	5.203	2.216	2.622			6.195	7.208
0.86	4.152	5.424	2.225	2.681			6.215	7.637
0.88	4.217	5.650	2.232	2.738			6.227	8.066

0.90	4.279	5.881	2.239	2.795	6.235	8.492
0.92	4.338	6.118	2.246	2.850	6.243	8.911
0.94	4.395	6.361	2.252	2.905	6.252	9.321
0.96	4.449	6.609	2.258	2.958	6.265	9.719
0.98	4.501	6.862	2.264	3.012	6.281	10.10
1.00	4.551	7.121	2.270	3.664	6.304	10.48

## BIBLIOGRAFIA.

- 1) ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL. 5, PÁG. 801-56. EDITORIAL BOARD, COPYRIGHT 1965. U.S.A.
- 2) BURNETT, G. M., CAMERON, G. G., AND THORAT, P. L. COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND BUTADIENE IN - - - EMULSION. I. COMPOSITION OF THE LATEX PARTICLES. J. POLYMER SCI. 3, 3435-3442 (1970).
- 3) ALBRIGHT, L. F. "PROCESSES FOR MAYOR ADITION-TYPE PLASTICS AND THEIR MONOMER. ED, Mc. GRAW-HILL BOOK COMPANY. PÁG. 218-220, 370-371.
- 4) IBID 1, VOL. 2, PÁG. 695-703.
- 5) IBID 1, VOL. 13, PÁG. 398.
- 6) HATCH, L. F., AND MATAR, S. FROM HIDROCARBONS TO PETROCHEMICALS. HYDROCARBON PROCESSING. MAY 1980, 207-13.
- 7) IBID 6, MARCH 1979, 165-72.

- 8) MORRISON, R. T. AND BOYD, R. N. QUÍMICA ORGÁNICA. DIC. 1976, FONDO EDUCATIVO INTERAMERICANO, S. A. MÉXICO. REVISIÓN EN ESPAÑOL FJELDER, P. PÁG. 1057-1061.
- 9) PORTILLA, M. Y WEST, A. R. ANÁLISIS TÉRMICO. PRINCIPIOS Y APLICACIONES. REV. SOC. QUÍM. MEX. 21 - -  
6 335-341 (1977).
- 10) BELLIDO, V. J. MACROMOLÉCULAS. CUADERNOS DEL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES 2. U.N.A.M., PÁG. 41-48, 103-04.
- 11) WENDLONDT, W. W. M., THERMAL METHODS OF ANALYSIS - SECOND EDITION. CHEMICAL ANALYSIS VOL. 19. JOHN WILEY & SONS. PÁG. 202-204
- 12) KOLBOVSKIJ, YU. YA. (1960A). VYSOKOMOLEKUL. SOEDIN. 2. 85-87.
- 13) KOLBOVSKIJ, YU. YA. (1960B). VYSOKOMOLEKUL. SOEDIN. 2. 825-827.



## BIBLIOGRAFIA DE PATENTES.

- 1) HARRISON, S. A., AND BROWN, W. E. (TO B. F. GOODRICH CO.), MIXTURES OF ELASTIC BUTADIENE-STYRENE COPOLYMER WITH A HARD, RESINOUS COPOLYMER OF STYRENE, U. S. 2,643-987, JUNE 30, 1953.
- 2) KOLTHOFF, I. M., MEEHAN, E. J., AND CARR, C. V. - RATE OF EMULSION POLYMERIZATION OF BUTADIENE-STYRENE (75:25) AS A FUNCTION OF AMOUNT AND KIND -- EMULSIFIER USED WITH PERSULFATO AS ACTIVATOR, IV, ADDITION OF EMULSIFIER DURING REACTION, SEEDING EFFECTS., J. POLYMER SCI. 7, 577-86, (1951).
- 3) FRYLING, C. F. AND FOLLETT, A. E. (PHILLIPS PETROLEUM CO.), POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF SYNERGISTIC EMULSIFIER COMBINATIONS WITH TRISUBSTITUTED HYDROPEROXYMETHANES, U. S. 2,686-165, AUG. 10, -- 1954.
- 4) FRYLING, C. F. AND FOLLETT, A. E. (PHILLIPS PETROLEUM CO.), LOW-TEMPERATURE EMULSION-POLYMERIZATION PROCESS, U. S. 2,685-576, AUG. 3, 1954.
- 5) HOAG, E. H. (TO PHILLIPS PETROLEUM CO.), INCREASING THE POLYMERIZATION SYSTEMS, U. S. 2,706-192,

APR. 12, 1955.

- 6) BOWELL, S. R., RUSH, I. C. AND WATSON, W. H. (TO - POLYMER CORP. LTD.). BUTADIENE-STYRENE LATEXES OF IMPROVED STABILITY. U. S. 2,734-883, FEB. 14, 1956.
- 7) RUMBOLD, J. S. (TO DOMINION RUBBER CO., LTD.). - - SYNTHETIC-RUBBER LATEXES CONTAINING VOLATILE ABIE-TATE SOAP-FATTY ACID SOAP MIXTURES. CAN 467-392, AUG. 15, 1950.
- 8) FARBENFABRIKEN BAYER AKT.-GES. (BY VIKTOR GARTEN - AND HEINO LOGEMANN). RUBBERLIKE PRODUCTS BY EMUL-SION POLYMERIZATION. GER. 968-233, JAN. 30, 1958.
- 9) KAHANEK, H., FRANKE, W. AND HEINRICH, E. (TO - - - CHEMISCHE WERKE HÜLS AKT.-GES.). BUTADIENE-STYRENE RUBBER. GER. 1,082-413, MAY 25, 1960.
- 10) KAHANEK, H., FRANKE, W. AND STUERZENHOFECKER, F. - (TO CHEMISCHE WERKE HÜLS A.-G.). SYNTHETIC RUBBER. GER. 1,121-812, JAN. 11, 1962; OCT. 3, 1959.
- 11) PUTRAM, S. T., SPECK, R. M. AND WEISGERBER, C. A. (TO HERCULES POWDER CO.). POLYMERIC FATTY ACID - - COMPOSITIONS. U. S. 3,251-869, MAY 17, 1966; DEC. 31, 1962.

- 12) PHILLIPS PETROLEUM CO. ELASTOMER PREPARATION BY -  
EMULSION POLYMERIZATION. FR. 1.452-064, SEPT. 9,  
1966; MAY 14, 1965.
- 13) HAJEK, J. ROSIN SOAP. CZECH. 123-294, JUNE 15, --  
1967; NOV. 27, 1964.
- 14) EHRHARDT, H., FUCHS, H. G., HERTE, P., WEBER, L. -  
EMULSION POLYMERIZATION OF UNSATURATED COMPOUNDS  
USING TALL OIL SOAPS. GER. (EAST) 60-647, MAR 5, -  
1968; AUG. 23, 1966.
- 15) VEB. CHEMISCHE WERKE BUNA. EMULSION POLYMERIZATION  
OF UNSATURATED COMPOUNDS BY LIQUID RESIN SOAPS. FR.  
1,529-462, JUN. 14, 1968; JUN. 29, 1967.
- 16) WHEELUS, C. G. (ARIZONA CHEMICAL CO.) SYNTHETIC --  
PREPARED IN THE PRESENCE OF DISPROPORTIONATED TALL  
OIL RESIN. GER., OFFEN. 1.816-782, JUL. 10, 1969;  
U. S. DEC. 22, 1967 - NOV. 27, 1969.
- 17) KONECNY, D. CONCENTRATED LATEXES. CZECH. 133-440,  
OCT. 15, 1969; DEC. 11, 1964.
- 18) MILLER, F. A., PUESCHNER, R. J., DIBERT, C. L., --

- KEE, D. A. (DOW CHEMICAL CO.) BUTADIENE-STYRENE - RUBBER LATEX. GER. OFFEN. 2,061-444, JUN. 29, - - 1972; DEC. 14, 1970.
- 19) XANTHOPOULO, V. G. (POLYMER CORP. LTD.) LATEX --- COMPOSITIONS. FER. OFFEN. 2,222-176, NOV. 16, --- 1972; U. S. 141-433, MAY 7, 1971.
- 20) KINNEY, L. F., (ARMOUR INDUSTRIAL CHEMICAL CO.), POLYMERIZATION OF ETHYLENICALLY UNSATURATED COM-- POUNDS WITH SALTS OF ARYLALIPHATIC CARBOXYLIC - - ACIDS. U. S. 3701-744, OCT. 31, 1972; 682-996, -- Nov. 14, 1967.
- 21) STEINWAND, P. J. (UNION OIL CO. OF CALIFORNIA)/ - EMULSION COPOLYMERIZATION. U. S. 3,759-859, SEPT. 18, 1973; DEC. 10, 1969.
- 22) MORITA, I., SHIMODA, H., NISHIZAWA, I. (DAIICHI - KOGYO SEIYAKU CO. LTD.), EMULSION POLYMERIZATION TO GIVE SYNTHETIC RUBBERS. JAPAN KOKAI 74, 15-792, FEB. 12, 1974; JUN. 1ST., 1972.
- 23) MINEKAWA, S., YAMAGUCHI, K., FUJIMOTO, E., NAKAMURA, Y. (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) COPOLYMER,

JAPAN 74, 28-033, JUL 23, 1974; AUG. 23, 1965.

- 24) KATANOSAKA, A., KOSU, R., SUMITANI, M., KAWAMURA, A. (ARAKAWA FOREST CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) - - EMULSIFIER FOR EMULSION POLYMERIZATION OF SYNTHETIC RUBBER. JAPAN 74, 31-628, AUG. 23, 1974; DEC. 19, 1970.
- 25) GONSOVSKAYA, G. F., OBRAZTOVA, K. I., YABKO, -- B. M. HIGH-STYRENE LATEX. U.S.S.R., 448-183, OCT. 30, 1974; DEC. 15, 1972.
- 26) INAZUKA, S., TAKEHARA, M., YOSHIDA, R. (AJINIMOTO Co. Inc.), EMULSION POLYMERIZATION OF VINYL COMPOUNDS. JAPAN 73, 43-661, DEC. 20, 1973; DEC. 29, 1970.
- 27) ARAI Y., HAYASHI H. (NIPOON OIL Co., LTD.), LARGE PARTICLE SIZE SYNTHETIC RUBBER LATEX WITH HIGH SOLIDS CONTENT AND LOW VISCOSITY. FEB. 18, 1974; DEC. 29, 1970.
- 28) RAJKIEWICZ, M., TOKARZEESKI, L., KUSNIERZ, T., -- KRAJEWSKI, B., SACHAJDAK, J., STARZAK, M., GRYWA, E. (ZAKLADY CHEMICZNE "OSWIECIM"). LATEX WITH - -

LARGE PARTICLES IN THE RANGE FROM 1,500 TO 5,000 -  
ANG. POL. 72-600, OCT. 26, 1974; OCT. 30, 1968.

- 29) MIKI, T., AOSHIMA, M., HATAMI, R. (SUMITOMO CHEMICAL Co., LTD.), EMULSIFIERS TO GIVE BUTADIENE - - RUBBERS. JAPAN. KOKAI, 76, 13-880, FEB. 3, 1976; JUL. 25, 1974.
- 30) SHIMIZU, K., ORI, M., OSETO, O. (ARAKAWA FOREST -- CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), AMIDO-CONTAINING - - - RESINS AND COMPOSITIOS CONTAINING THE SAME. U. S. 3,951-896, APR. 20, 1976; Nov. 11, 1974.
- 31) SCHULUETER, H. FAST EMULSION POLYMERIZATION AT - - HIGH SOLIDS. IND. ENG. CHEM., PROD. RES. DEV. 16, (2) 163-8, (1977).
- 32) OOSTERWIJK, H., HARM, J. (AKZO G.M.B.H). STYRENE-BUTADIENE RUBBER. GER. OFFEN. 2,733-153, FEB. 23, 1978; 76/9,074, AUG. 16, 1976.
- 33) KOYANAGI, S., HASEGAWA, N., SHIMIZU, T., KANEKO, I., KATSUSHIMA, S. (SHIN-ETSU CHEMICAL INDUSTRY -- Co., LTD.), POLYMERIZATION OF DIENE MONOMERS. GER. OFFEN. 2,732-411, FEB. 2, 1978; JAPAN. 76/91,068.

JUL. 30, 1976.

- 34) YOKOCHI, T., ONO, M., TADASHI, K (ASAHI-DOW LTD.),  
EMULSION POLYMERIZATION. JAPAN. KOKAI 77, 111-984,  
SEPT. 20, 1977; 76/28,425, MAR. 16, 1976.
- 35) SUZUKI, S., SATO, H., SUZUKI, T., SAITO, Y., - -  
SAITO, M. (NIPOON ZEON Co., LTD.). MANUFACTURE OF  
SYNTHETIC RUBBER BY EMULSION POLYMERIZATION. - -  
JAPAN. KOKAI, 78, 31-786, MAR. 25, 1978; 76/106,-  
383, SEPT. 6, 1976.
- 36) ISHIKAWA, Y., OGATA, Y., WAWAGUCHI, T. (KAO SOAP  
Co., LTD.), DISPERSING AGENTS FOR EMULSION POLY--  
MERIZATION. JAPAN. KOKAI, TOKYO, KOHO, 78, 125- -  
281, Nov. 1st., 1978; Apr. 7, 1977.
- 37) SANDSTROM, P. H. (DOODYEAR TIRE AND RUBBER Co.),  
SYNTHESIS OF EMULSION POLYMERS. GER. OFFEN. 2.812-  
349, Oct. 26, 1978, U. S. 90-113, Apr. 22, 1977.
- 38) VOELZ, L., LEHMANN, H, D., SINGER, H., SCHMIDT,  
H., ANTON, E., URBAN, O. (VEB CHEMISCHE WERKE - -  
BUNA). RADICAL EMULSION POLYMERIZATION OF DIENE  
HYDROCARBONS. GER. (EAST) 134-532, MAR. 7, 1979;

FEB. 8, 1978.

- 39) ISMAILOV, T. I. (SCIENTIFIC-RESEARCH AND DESIGN - INSTITUTE OF COMPLEX AUTOMATION IN THE PETROLEUM AND CHEMICAL INDUSTRY). REGULATION OF EMULSION -- POLYMERIZATION OF BUTADIENE WITH STYRENE. U.S.S.R. 679-594, AUG. 15, 1979; FEB. 13, 1978.
- 40) HUEHN, G., SINGER, H., COPOLYMERIZATION OF BUTADIENE-STYRENE WITH ANIONIC EMULSIFIERS. ACTA -- POLYM. 30, (4) 194-8, (1979).
- 41) HEINS, F., MATNER, M. (BAYER A.-G.). EMULSIFIER-FREE RUBBER LATEXES. GER. OFFEN 2,830-470, JAN. 31, 1980; JUL 11, 1978.
- 42) HEINS F., MATNER, M. (BAYER A.-G.). EMULSIFIER-FREE, SELF-CROSSLINKING RUBBER LATEXES. GER. OFFEN, 2,830-455, JAN. 24, 1980; JUL. 11, 1978.
- 43) MATSUO, K., TOSHINE, T., KAWAMURA, S. (ARAKAWA -- CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.). DISPROPORTIONATION OF ROSIN AND/OR MULTIPLE UNSATURATED FATTY ACIDS. -- GER. OFFEN, 2,942-599, MAY 8, 1980; JAPAN, OCT. - 23, 1978.



- 44) DAVIDSON, M. J., KOSKI, A. A. (POLYSAR LTD.), - -  
ASCORBATE SHORT STOPS FOR THE EMULSION, FREE - -  
RADICAL POLYMERIZATION OF BUTADIENE AND STYRENE,  
U. S. 4,242-477, DEC. 30, 1980; CAN. AUG. 1ST.,  
1979.
- 45) MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD. MULTIS--  
TAGED EMULSION POLYMERIZATION PROCESS. JAPAN. ---  
KOKAI, TOKYO KOHO 81, 16-502, FEB. 17, 1981; JUL.  
19, 1979.
- 46) ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, -  
VOL. 2, PAG. 840-41, EDITORIAL BOARD, COPYRIGHT  
1965, U. S. A.
- 47) ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, -  
VOL. 2, PAG. 699, EDITORIAL BOARD, COPYRIGHT 1965.  
U. S. A.