



59
29'

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
COPOLIMEROS ACRILATO DE 2-ETIL
HEXILO/ACETATO DE VINILO EN EMULSION

TESIS MANCOMUNADA

Que para obtener el Título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a n :

Nicolás Mirón González

Humberto Rincón Castro

México, D. F.

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

1989



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.

INDICE

| | |
|--|----|
| I- Introducción | 1 |
| II- Objetivos | 5 |
| III- Fundamentos Teóricos | |
| 3.1- Copolimerización | 7 |
| 3.2- Tipos de copolímeros | 7 |
| 3.3- Cinética de la copolimerización | 8 |
| 3.4- Polimerización en emulsión | 10 |
| 3.5- Cinética de polimerización en emulsión | 14 |
| 3.6- Monómeros polares | 18 |
| IV- Copolimerización en emulsión de Acetato de Vinilo/Acrilato de 2-Etil hexilo. | 22 |
| V- Desarrollo y método experimental | |
| 5.1- Descripción del equipo | 28 |
| 5.2- Reactivos | 30 |
| 5.3- Formulaciones y condiciones de trabajo | |
| 5.3.1- Homopolímeros | 31 |
| 5.3.2- Copolímeros estructurados | 31 |
| 5.3.3- Copolímeros homogéneos | 32 |
| 5.4- Método experimental | |
| 5.4.1- Montaje del reactor | 34 |
| 5.4.2- Lavado de monómeros | 34 |
| 5.4.3- Procedimiento | 35 |
| 5.4.4- Recomendaciones y precauciones | 35 |
| 5.4.5- Muestreo | 36 |
| 5.4.6- Análisis gravimétrico | 36 |
| 5.4.7- Diámetro de partícula | 36 |
| 5.4.8- Coagulación de látex y secado | 36 |
| 5.4.9- Purificación de las muestras | 37 |
| 5.4.10- Composición | 37 |
| 5.4.11- Análisis térmico | 37 |
| 5.4.12- Viscosidad intrínseca | 38 |

| | |
|--|-----|
| 5.4.13- Solubilidad del AcV en agua | 38 |
| 5.4.14- Microscopía electrónica de transmisión | 38 |
| VI- Cálculos | |
| 6.1- Conversiones | 40 |
| 6.2- Cálculo del número de partículas | 42 |
| 6.3- Cálculo del inhibidor | 44 |
| 6.4- Cálculo de la solubilidad del AcV | 45 |
| VII- Discusión y resultados | |
| 7.1- Homopolímeros | 47 |
| 7.2- Copolímeros estructurados core-shell | 64 |
| 7.3- Copolímeros homogéneos en semicontinuo | 83 |
| VIII- Conclusiones | 99 |
| APENDICES | |
| Apendice I: Resonancia magnética nuclear | 102 |
| Apendice II: Análisis termico | 116 |
| Apendice III: Viscosidad intrínseca | 122 |
| BIBLIOGRAFIA | 125 |

I-INTRODUCCION

Los polímeros a base de acetato de vinilo en emulsión se emplean en la industria de pinturas y adhesivos. Las características de estos materiales pueden ser alteradas para un uso final específico, por la incorporación de plastificantes u otros aditivos. Para pinturas estos modificadores aun siendo útiles, pierden su efecto por cambios atmosféricos o envejecimiento. Una modificación satisfactoria se logra con la incorporación de otros monómeros, como son los acrilatos; de la proporción con que este acrilato se incorpore con el acetato de vinilo dependerá la obtención de una resina, que satisfaga un uso final en particular. El copolímero acrilato de 2-etil hexilo (AEH)/acetato de vinilo (AcV), es un ejemplo típico de este tipo de resinas.(1)

Hoy día el uso de los plásticos y polímeros en general es tan diverso que ha abierto muchas alternativas en la obtención de polímeros con una gran variedad de propiedades y características para su uso. La repetición de una unidad estructural, que proviene del monómero, forma moléculas de peso molecular variable según el caso. La formación de un sinnúmero de macromoléculas con diferentes estructuras y propiedades, puede ser controlada de acuerdo a un objetivo y necesidad determinada. Así un alto peso molecular favorece las propiedades mecánicas, como se indica en el siguiente cuadro: (2). + = Aumenta , - = disminuye:

| <u>Propiedades mecánicas</u> | <u>Incremento PM.</u> |
|------------------------------|-----------------------|
| Fuerza a la tensión | + |
| Elongación | + |
| Resistencia a la deformación | + |
| Tenacidad | + |
| Dureza | + |
| Resistencia a la abrasión | + |
| Adhesión | - |

Resistencia química

+

Solubilidad

-

La polimerización en emulsión es un sistema heterogéneo en el cual la preparación y la estabilidad del látex son muy importantes. Esto involucra el uso de un surfactante ó emulsificante (aniónico, catiónico ó no iónico) para la formación de micelas, control del tamaño de partícula y su efecto en la velocidad de polimerización; el tipo de monómeros hidrofóbicos ó hidrofílicos dispersos en la fase acuosa; el iniciador, de preferencia un sistema redox, para la formación de radicales libres y partículas coloidales; un agente de transferencia para el control del peso molecular y el regulador en el control del pH.

Otro factor muy importante en este proceso es la agitación. Todos estos parámetros pueden ser modificados para cambiar la estructura, morfología de partículas y propiedades del polímero en emulsión (látex). (3), (4).

La copolimerización en emulsión es muy empleada industrialmente, especialmente se desarrollaron partículas con estructura corazón-coraza (core-shell) y en multicapas.

La alta solubilidad y baja reactividad del acetato de vinilo así como la alta reactividad y poca solubilidad del acrilato de 2-etil hexilo son un factor determinante en el estudio cinético de estos copolímeros.

En este trabajo se sintetizarón los homopolímeros obteniéndose buenos rendimientos, del 85% para el poliacetato de vinilo (PAcV) y del 98% para el poliacrilato de 2-etil hexilo (PAEH), utilizado como semilla. En los copolímeros estructurados core-shell, se lograron también buenos rendimientos de 85% en algunos casos. Por microscopía electrónica de transmisión (MET), se puede observar la presencia de dos fases en las partículas; una que corresponde a la semilla y otra a la coraza de PAcV. La obtención de copolímeros homogéneos en proceso semicontinuo no dió los resultados esperados ya que es difícil obtener una

composición homogénea en este sistema, por las diferencias tan marcadas de solubilidad y reactividad antes mencionadas. Pero si se presenta un diámetro más homogéneo de partículas y se puede observar la formación de dos fases, una que corresponde al PAEH que homopolimeriza primero, debido a su alta reactividad y otra fase de copolímero PAEH/AcV. Esto se demostró por la presencia de dos Tg en el análisis térmico

II- OBJETIVOS

En procesos de polimerización en emulsión, batch y semicontinuo, sintetizar:

- 2.1- *Homopolímeros*: poliacetato de vinilo (PAcV), y poliacrilato de 2-etil hexilo (PAEH).
- 2.2- *Copolímeros estructurados*: núcleo de PAEH y coraza de PAcV.
- 2.3- *Copolímeros de composición homogénea*: P(AEH/AcV).
- 2.4- Determinar la cinética de reacción en cada caso y caracterizar los materiales obtenidos especialmente:
 - *Diámetro y número de partículas*
 - *Viscosidad intrínseca*
 - *Composición*
 - *Comportamiento térmico.*
 - *Estructura.*
- 2.5- Relacionar la síntesis con las propiedades de los polímeros obtenidos.

III- FUNDAMENTOS TEORICOS

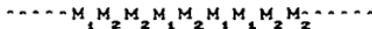
3.1- Copolimerización:

El tipo de polimerización en cadena en el que dos monómeros se unen para formar macromoléculas se llama copolimerización.

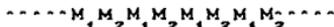
3.2- Tipos de Copolímeros:

Los diferentes tipos de copolímeros definen su estructura de acuerdo a la relación de reactividad. Considerando la estructura estos se clasifican en cuatro grupos importantes:

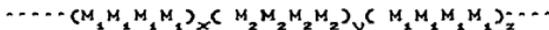
1-*Al azar (copolimerización ideal)*: Un copolímero se llama ideal cuando los dos radicales muestran igual preferencia para la adición de cualquiera de los monómeros, es decir $r_1 = 1/r_2$ ó $r_1 \cdot r_2 = 1$ y obedeciendo a esta relación la estructura del copolímero sería del tipo:



2-*Alternante*: este es el caso en el que el radical prefiere reaccionar exclusivamente con el otro monómero es decir, que $r_1 = r_2 = 0$ ó $r_1 = r_2 = 0$ produciendo estructuras del tipo:



3-*En bloques*: Se forman bloques de uno de los monómeros y después bloques del otro monómero; *dependiendonde* de la relación de reactividad de ambos monómeros $r_1; r_2 >> 1$ formandose un copolímero del tipo:



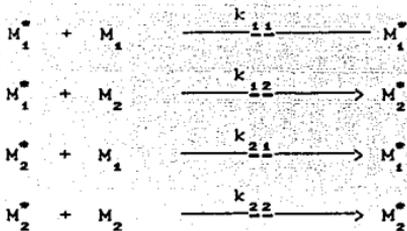
4-Injertado O "Graft": En este caso se hacen crecer ramas de un monómero en un tronco principal de una molécula de polímero previamente formada. Un copolímero de injerto es por ejemplo un copolímero ramificado con una estructura principal de uno de los monómeros que es atacado por una o más cadenas laterales de otro monómero. Las estructuras pueden ser muy variadas, por ejemplo de la siguiente forma:



3.3.- Cinética de la copolimerización:

Tomemos el caso de la polimerización de dos monómeros M_1 y M_2 . La copolimerización de los dos monómeros produce dos tipos de especies propagantes o especies en crecimiento, uno con M_1 final y otro con M_2 . Dichas especies en crecimiento pueden representarse por M_1^* y M_2^* , donde el asterisco representa para ambos un electrón libre.

Como la propagación depende de cada caso particular y toma en cuenta la reactividad de las especies propagantes, la estructura final del copolímero dependerá de la configuración estereoquímica de los monómeros. Para la copolimerización son cuatro las reacciones de propagación posibles. Los monómeros M_1 y M_2 pueden irse adicionando uno a uno a la cadena finalizando en M_1 ó M_2 es decir:



Donde k_{11} es la constante de rapidez de propagación de la cadena terminada en M_1 adicionando M_1 , k_{12} es la constante de propagación de la cadena terminando en M_1 y adicionando M_2 y así sucesivamente. Las velocidades de reacción para cada una de las reacciones de propagación son:

$$r_{11} = k_{11}[M_1^*][M_1]$$

$$r_{12} = k_{12}[M_1^*][M_2]$$

$$r_{21} = k_{21}[M_2^*][M_1]$$

$$r_{22} = k_{22}[M_2^*][M_2]$$

Añadiendo al esquema anterior la condición de estado estacionario aplicada a cada tipo de radical separadamente, las concentraciones de M_1^* y M_2^* deben permanecer constantes. Por lo tanto, la velocidad de propagación M_1^* a M_2 debe ser igual a la de propagación de M_2^* a M_1 :

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (3.1)$$

Las velocidades de desaparición para los dos tipos de monómeros dentro del copolímero están dadas por las siguientes expresiones:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (3.2)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (3.3)$$

Definiendo $r_1 = k_{11}/k_{12}$ y $r_2 = k_{22}/k_{21}$

Las relaciones de reactividad de los monómeros r_1 y r_2 son las relaciones de la constante de la velocidad de un radical dado para la adición del mismo monómero con respecto a la de adición del otro monómero. Así $r_1 > 1$ significa que el radical M_1^* prefiere adicionar M_1 , $r_1 < 1$ significa que prefiere adicionar M_2 . (5),(6). Combinando las ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3 puede llegarse a la ecuación 3.4 que nos da la composición del copolímero en cualquier instante dado:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] [M_1] + r_2 [M_2]} \quad (3.4)$$

A esta ecuación se le conoce como: ecuación de copolimerización.

3.4- Polimerización en Emulsión:

La polimerización en emulsión de monómeros vinílicos y acrílicos es el proceso mas empleado industrialmente, debido a innumerables aplicaciones de la emulsión tales como: bases de pinturas, revestimientos de textiles y de cuero, adhesivos, cera de pisos, refuerzo de concreto, mezclas, etc. Presenta varias ventajas: el estado físico de la emulsión coloidal permite controlar el proceso con mas facilidad, los problemas térmicos y de viscosidad son mucho menos

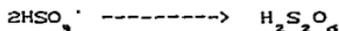
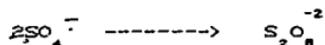
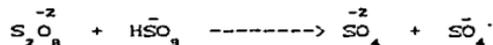
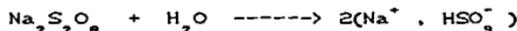
significativos que en la polimerización en masa, el peso molecular puede ser controlado usando un agente de transferencia (Ejem: mercaptanos), simultaneamente se pueden lograr altos pesos moleculares y velocidad de polimerización. En la polimerización en emulsión los componentes son:

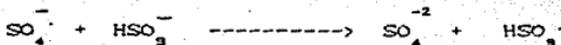
- Monómero
- Agente dispersante
- Iniciadores
- Agente de transferencia
- Emulsificante y;
- Reguladores.

El agente dispersante generalmente agua, debe estar deionizada pues la presencia de iones puede interferir en la etapa de iniciación. El agua es un excelente medio de transferencia de calor permitiendo dispersar rápidamente la gran cantidad de calor exotérmico de la polimerización.

Los iniciadores de radical libre solubles en agua predominan sobre los solubles en aceite, en la preparación de emulsiones acuosas. Los iniciadores se clasifican en dos grandes grupos: 1-Aquellos que se forman por ruptura térmica formando radicales libres.

2-Aquellos generados por mecanismos de transferencia de electrón que requiere un iniciador de radical libre y un agente reductor, sistemas redox. Estos son los mas comunes porque dan velocidades de iniciación moderadas a temperaturas moderadas o bajas (-50 a 50) C. Entre estos se encuentran los persulfatos, hidroperóxido de cumilo ó peróxido de hidrógeno combinados con iones ferroso, sulfito ó bisulfito, en nuestro caso el sistema persulfato-bisulfito:

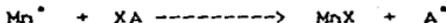




La iniciación incluye varias etapas:

- Formación de radicales
- Reacción con agua para formar radicales
- Reacción con moléculas de monómero disueltas en la fase acuosa.
- Transferencia de radicales o centros propagantes oligoméricos de la fase acuosa hacia el lugar (loci) de la reacción de polimerización.
- Iniciación de centros propagantes dentro del lugar (loci) de la polimerización.

El agente de transferencia se usa para controlar el peso molecular del polímero. Su acción se representa de la siguiente manera:



donde:

XA = agente de transferencia

A[·] = nuevo radical formado que puede reiniciar la polimerización.



En el caso de los mercaptanos:



Emulsificante: Existen tres tipos de tensoactivos: aniónicos, catiónicos y no iónicos. Los aniónicos son los más empleados en copolimerización en emulsión con una concentración de 0.2

a 2.0% en agua. Arriba de la CMC se asegura la formación de micelas. Ejemplos estearatos, lauratos o palmitatos de sodio ó de potasio. En nuestro caso empleamos lauril sulfato de sodio (LSS). Los no iónicos son poco empleados porque no forman emulsiones estables y los catiónicos son poco usuales por su ineficiente acción emulsificante y sus efectos adversos en la iniciación.

La acción del agente emulsificante se debe a que las moléculas tienen un segmento hidrofóbico y uno hidrofílico. Muchas de las propiedades de estas moléculas provienen de la tendencia de la porción hidrofóbica a ser expulsada de la fase acuosa, reduciéndose la energía libre y favoreciendo que las moléculas se adsorban en las interfases aire/agua ó agua/monómero. Este comportamiento de las moléculas permite formar las micelas. La formación de las micelas sucede justo en el punto de la CMC para asegurar que exista una caída en la tensión superficial y minimizar la energía libre de la solución. Las micelas tienen la habilidad de embeber pequeñas cantidades de sustancias no polares, que se absorben en su interior. Este fenómeno se conoce como solubilización, el monómero insoluble pasa al interior hidrofóbico de las micelas. Este fenómeno en el que las moléculas de monómero son solubilizadas en el interior de las micelas constituye el principal locus de la polimerización, siendo esencial en este proceso. El tamaño de las micelas depende de la concentración del tensoactivo, así a baja concentración (entre 1-2%) las micelas son pequeñas y esféricas ($20-100\text{\AA}$), cada micela conteniendo entre 50-150 moléculas de monómero. A mayores concentraciones, las micelas son más grandes y tienen forma de barras. El monómero se dispersa en gotas cuyo tamaño depende de la velocidad de agitación. Las gotas de monómero se estabilizan probablemente por moléculas de tensoactivo adsorbidas en la superficie. En una polimerización en emulsión típica las gotas de monómero son mayores que las micelas que contienen monómero, mientras que el número de micelas que tienen monómero es típicamente $10^{17}-10^{18}/\text{ml}$. hay cuando mucho $10^{10}-10^{11}$ gotas de monómero/ml. las

partículas tienen mayor área superficial total. La formación de radicales es del orden de 10^{18} radicales/ml.seg. La polimerización del monómero en solución se presenta pero no contribuye significativamente porque la concentración de monómero es baja y los radicales precipitan cuando alcanzan tamaños muy pequeños (oligómeros). Por lo anterior decimos que la polimerización se lleva a cabo en el interior de las micelas. El monómero se absorbe en las micelas (parte hidrofóbica). Los radicales podrán penetrar orientando su fracción polar si la tienen, al exterior de la partícula. A medida que la reacción procede, las partículas crecen por el paso de monómero en solución al interior de las micelas. Existen dos procesos posibles en la nucleación de partículas:

- Nucleación micelar: La entrada de radicales primarios o radicales oligoméricos (formados en solución) de la fase acuosa al interior de la micela.
- Nucleación homogénea: Los radicales oligoméricos formados en solución se vuelven insolubles y precipitan. Estos oligómeros se estabilizan adsorbiendo tensoactivo de la solución y posteriormente monómero, llevándose a cabo la polimerización, formando partículas semejantes a la nucleación micelar. (6), (7).

3.5- Cinética de Polimerización en Emulsión:

La podemos dividir en tres intervalos:

1.- *Intervalo I:* Empieza con la generación de radicales libres hasta que el número de partículas ha alcanzado un valor constante. La nucleación de partículas ocurre con un aumento en la velocidad de polimerización a través del tiempo hasta que se forma un cierto número de partículas. Conforme la partículas crecen en tamaño y contienen tanto monómero como polímero adsorben mas y mas tensoactivo de la solución con el fin de mantenerse estables. Disminuye la concentración de emulsificante por abajo de la CMC desapareciendo las

micelas inactivas por disolución del tensoactivo. Antes de iniciarse la etapa de propagación casi todo el emulsificante del sistema ha sido adsorbido por las partículas de polímero-monomero. Como consecuencia las gotas de monómero son relativamente inestables y coalescen si se suspende la agitación.

De acuerdo con la teoría de Harkins y Smith-Ewart, la nucleación se detiene cuando las micelas se han consumido, tanto por absorción de radicales libres, que generan una partícula de polímero ó por adsorción del jabón sobre tales partículas. Cuando se considera que la nucleación es micelar y la generación de partículas (dN/dt) es proporcional a la velocidad de producción de radicales (ρ_1) a partir del iniciador.

$$dN/dt = \rho_1$$

en donde el número de partículas N

$$N = 0.53 (\rho_1/\mu)^{2/5} (a_p S)^{3/5}$$

donde:

N= Número de partículas

ρ_1 = Velocidad de producción de radicales

μ = Velocidad de aumento de volumen de partículas

S = Concentración del emulsificante

$$\mu = dv/dt$$

a_p = Área total de las partículas

v = velocidad de incremento en el volumen de la partícula.

la ecuación anterior considera que la absorción es irreversible (7), sin embargo no es probable que los radicales libres solubles en agua, sean irreversiblemente absorbidos en una micela o partícula ya que la solubilidad en agua es mayor o del mismo orden de magnitud que la solubilidad en la

partícula o micela. Estos radicales pueden escapar nuevamente de las partículas desorbiéndose hasta que hallan adicionado un cierto número de monómeros que los hacen prácticamente insolubles en agua.

Nucleación Homogénea: El modelo de Harkins y Smith-Ewart (8) no es compatible para monómeros solubles en agua como el acetato de vinilo, metil metacrilato y el cloruro de vinilo. Se cree que la nucleación en estos sistemas ocurre por precipitación de cadenas oligoméricas formadas por la adición de monómero en la fase acuosa.

Fitch y Tsai (9), desarrollaron un modelo para la nucleación homogénea, considerando que los radicales adicionan varias unidades monoméricas en la fase acuosa hasta que alcanza una longitud crítica y precipiten como "partículas de polímero". La velocidad de generación de partículas esta dada por:

$$dN/dt = \rho_i - \rho_a$$

ρ_a = velocidad de absorción de radicales oligoméricos en partículas poliméricas pero no en micelas.

Comprobaron que en principio la polimerización tiene lugar en fase acuosa con una cinética homogénea. La amplitud de este periodo depende de la solubilidad del monómero y polímero en el medio homogéneo.

2-Intervalo II: Empieza cuando ha terminado la formación de partículas y termina cuando el monómero presente como una fase separada desaparece. El volumen de las partículas aumenta proporcionalmente a la conversión, la concentración del monómero se considera constante.

Según la teoría de Smith-Ewart el problema básico en la polimerización en emulsión es la determinación del número promedio de radicales por partícula cuando los radicales se forman en la fase acuosa y son continuamente absorbidas por la partícula.

La velocidad de reacción esta dada por:

$$R_p = -dM/dt = k_p [M]_p \bar{n} N_A$$

R_p = moles de monómero que han reaccionado por dm^3 de agua.

k_p = constante de propagación (en las partículas: $dm^3 mol^{-1} seg^{-1}$)

$[M]_p$ = concentración de monómero en las partículas

N_A = Número de Avogadro

\bar{n} = Número de radicales

\bar{n} = Concentración de radicales libres por partícula

Después de haber terminado la formación de partículas Smith-Ewart propone una fórmula de recursión para el cálculo del número de radicales por partícula en donde en el estado estacionario, la velocidad con que aparecen partículas es igual a la velocidad con que desaparecen.

Smith-Ewart propone 3 casos para los cuales el número de radicales varía con respecto a una partícula:

Caso 1: $\bar{n} \ll 0.5$ en el que el número promedio de radicales por partícula puede ser menor que 0.5, si la desorción de radicales de las partículas y la terminación en la fase acuosa son considerables.

Caso 2: $\bar{n} = 0.5$. Es el caso en que no se presenta desorción de radicales ó ésta es despreciable comparada con la velocidad con la que los radicales entran a la partícula (son absorbidos), y el tamaño de la partícula es lo suficientemente pequeño que no puede acomodar mas de un radical. Bajo estas condiciones un radical que entra a una partícula se propaga hasta que otro radical entra, produciéndose una terminación bimolecular instantánea.

Caso 3: $\bar{n} \gg 0.5$. Este caso ocurre cuando el tamaño de las partículas es suficientemente grande, de tal manera que dos o mas radicales puedan coexistir en una partícula polimérica sin que exista terminación instantánea. Este efecto es mas pronunciado cuando aumenta el tamaño de las partículas con el % de conversión. A altas conversiones el tamaño de la partícula aumenta, \bar{n} disminuye y \bar{n} aumenta. \bar{n} también aumenta a bajas conversiones para partículas muy grandes.

Una expresión general de la velocidad de polimerización es:

$$V_p = K_p [M] N / 2N_a$$

3- *Intervalo III*: Cuando el monómero desaparece como una fase separada empieza el intervalo III. Este está determinado por el grado de conversión. En este intervalo la concentración de monómero decrece y el volumen de la partícula disminuye ligeramente debido a la contracción por polimerización. La disminución de la concentración de monómero va precedida por un aumento de viscosidad. La terminación bimolecular entre los dos radicales poliméricos es una reacción muy rápida, pero que aun en solución es con frecuencia controlada por difusión. La reacción de terminación depende entonces de la viscosidad del medio. La disminución del valor de la constante de terminación a mayor conversión se conoce como efecto gel. (9), (10).

3.6- Monómeros Polares

Hay dos características esenciales que distinguen estos monómeros de los monómeros hidrocarbonados:

a- La solubilidad en agua, que es frecuentemente mucho más grande.

b- Las propiedades interfaciales con el agua, como la tensión interfacial, es en general mucho más débil.

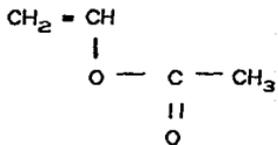
Por otro lado pueden existir fuertes interacciones entre los tensoactivos y estos monómeros, lo mismo que con los polímeros resultantes. Así se ha reconocido que el LSS produce una cierta solubilización de estos polímeros en el agua. Para estos mismos polímeros se ha señalado que la aplicación de la teoría de Smith-Ewart, conduce a valores muy

bajos para el número medio de radicales por partícula y se ha podido proponer una explicación por la teoría de desorción de radicales poliméricos. El comportamiento de los monómeros polares se separa netamente de la teoría clásica, así por ejemplo, el exponente que relaciona el número de partículas a la concentración del emulsificante es inferior a 0.6. Su valor parece ligado a la solubilidad de los monómeros en el agua y es mucho más pequeño a medida que la solubilidad es más grande.

La teoría clásica prevee que el número de partículas aumenta durante el período de nucleación para estabilizarse en un valor que permanece fijo durante el resto de la polimerización. Esto se observa efectivamente en el caso del estireno, pero con los monómeros polares suceden cosas diferentes.

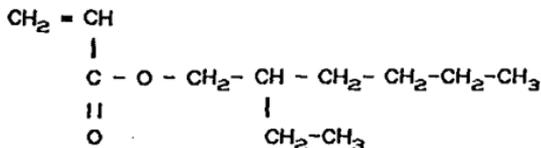
Así, con el acetato de vinilo, Dunn y Chong (11) observan un máximo pronunciado y después una disminución constante del número de partículas. Con el acrilato de etilo, Yeliseyeva y Zuikov (12) observan a baja conversión, un gran número de partículas que tiende a estabilizarse a un valor más bajo, cuando la conversión es alrededor del 40%. En muchos casos se observa que este número pasa por un máximo muy pronunciado. En el caso del acrilonitrilo, por el contrario el número de partículas aumenta continuamente y la velocidad de polimerización no es ya proporcional al número de partículas. Lo anterior nos lleva a pensar que para los monómeros polares polares hay que estudiar más a fondo el mecanismo de nucleación homogénea, completado con un mecanismo de floculación cuya contribución es más importante que para los monómeros hidrocarbonados. Una de las razones de la tendencia a la floculación es la débil tensión interfacial que provoca un gran hinchamiento de las partículas por el monómero y la débil adsorción de emulsificante a la superficie de las partículas.

PROPIEDADES DE LOS MONOMEROS EMPLEADOS



Acetato de Vinilo

| | |
|------------------------------|---------|
| Punto de ebulición. | 72.7 °C |
| Solubilidad a 20°C. en agua. | 2.3 % |
| Peso molecular | 86.088 |



Acrilato de 2-Etil hexilo

| | |
|------------------------------|----------|
| Punto de ebulición | 213.5°C. |
| Solubilidad en agua, a 20°C. | 0.34 % |
| Peso molecular | 184.16 |

IV- COPOLIMERIZACION EN EMULSION DE ACETATO DE VINILO/ACRILATO DE 2-ETIL HEXILO

Danescu, Gosa y Ciupitoiu:(13), trabajaron este sistema en semicontinuo con una relación 80/20 de AcV/AEH en volumen y su objetivo fue ver el efecto de la velocidad de agitación y el agente de transferencia sobre la conversión y propiedades del polímero obtenido. Inicialmente hicieron una semilla en reactor batch comunmente llamada pie de cuba y que llamaremos así en adelante, utilizando el 10% de la mezcla total de monómeros, el 80% de agua y 50% de $K_2S_2O_8$, (persulfato de potasio, psp), como iniciador, el emulsificante (hidroxietil celulosa) y el coemulsificante (sulfosuccinato de sodio), fueron adicionados totalmente en el pie de cuba. El agente de transferencia se agrego disuelto en la mezcla de monómeros. La distribución del ter-Dodecil mercaptano (t-Dm) entre la carga inicial (R) y la carga adicionada continuamente con los monómeros (M) fue variable. La temperatura de polimerización fue de 65°C y el tiempo de polimerización para el pie de cuba de 1 h.. La adición en semicontinuo de la mezcla restante de monómeros y de persulfato de potasio disuelto en agua, duro 6 h.. Finalmente la mezcla de reacción se mantuvo durante 1 h. a 80°C y se enfrió a 25°C neutralizandose con una solución de amoniaco. Para su caracterización prepararon películas de polímero secando la emulsión a temperatura constante. Las películas fueron sometidas a extracciones sucesivas con agua y con benceno, a ebullición durante 8 h. La cantidad de polímero soluble e insoluble en agua y benceno respectivamente fueron calculadas gravimétricamente.

Efecto de la velocidad de agitación: Los autores variaron la velocidad entre 100-800 rpm. y encuentran que la conversión aumenta conforme aumenta la velocidad de agitación, debido a que los fenómenos de transporte de monómero al lorus de la reacción mejoran así como la absorción de radicales. Las películas analizadas por el procedimiento antes mencionado,

mostraron una estructura mas homogénea a velocidades de agitación mayores.

Efecto del agente de transferencia: Donescu, Gosa y Ciupitoiu manejaron una relación de agente agregado en el pie de cuba R y el agregado en semicontinuo M, con la mezcla de monómeros. Cuando la relación de R/M = 5/0, todo el t-Dm es agregado en el pie de cuba y la conversión es muy baja para la primera hora de reacción. Después en la adición en semicontinuo la conversión aumenta bastante. Cuando la relación de R/M = 0/5 no hay t-Dm en el pie de cuba, la conversión es alta, lo que demuestra que los radicales formados por el agente tienen poca actividad. La conversión final para R/M = 0/5 es baja. Finalmente observan que la conversión aumenta cuando la relación de R/M es mínima. La solubilidad del t-Dm no tiene efecto apreciable sobre la rapidez de polimerización, en fase acuosa porque los radicales de monómero se desorben facilmente de las partículas. El efecto del t-Dm sobre las películas de polímero obtenido se manifiesta por las fracciones de polímero soluble e insoluble en agua y benceno. A mayor concentración de t-Dm disminuye la fracción soluble en benceno y aumenta la fracción insoluble. Igual sucede con el agua.

En su tesis de maestría Lagos F. (14), trabajó este sistema teniendo como objetivos obtener: homopolímeros en proceso batch y semicontinuo, copolímeros estructurados core-shell empleando como semilla PACV y PAEH (en proceso batch y semicontinuo), y copolímeros homogéneos PACV/PAEH.

-Homopolímeros: Para el PACV realizó seis corridas en las cuales vario la concentración de iniciador, el tipo de emulsificante, la carga total de monómeros y la velocidad de adición. Para la corrida 1 adicionó AcV a una velocidad muy baja y utilizo unicamente persulfato de potasio (psp) como iniciador (0.054g), emplea LSS como emulsificante (2.5g) en las cuatro primeras corridas. La conversión global final es

de 25.7% y el tiempo de polimerización fue de 8 h., la carga total de AcV fue de 143.8g. En la corrida 2 aumenta la concentración de iniciador y emplea un sistema redox persulfato de potasio y metabisulfito de sodio(mbs), 0.064g y 0.049g respectivamente, aumentando la velocidad de adición para un tiempo total de 4 h. La conversión final global es baja, 47.83%. En la corrida 3 emplea el 60% de la carga total de monómero para un periodo inicial batch de 1.5 h. y el resto lo adiciono en 2.5 h., obtiene una conversión de 52.93%. Para la corrida 4 emplea el 70% de la carga total de monómero para un periodo en batch de 1 h. y el resto por adición durante 3 h. la conversión en este caso es baja y no la reporta. En la corrida 5 emplea polialcohol vinílico (PVAL) como coloides protector, 320g de monómero utilizando el 30% para un periodo inicial en batch, 0.219g de psp y 0.169 de mbs. La conversión final global obtenida es del 85% y el diámetro de partícula(Dp) es de 99 nm.

En la síntesis de PAEH realizó tres corridas utilizando la misma cantidad para todas de LSS 0.252g, 0.06g de psp, 0.06g de mbs, utilizando un periodo inicia batch con el 38, 69 y 20% de la carga total de AEH. el tiempo total de polimerización fue de 240 min. En la corrida 1 la conversión es muy baja, en la corrida 2 la conversión final global es de 68% y Dp de 115 nm. finalmente en la corrida 3 obtiene 98% de conversión final global y un Dp de 138 nm. Todas la síntesis se realizaron a 55°C.

-*Copolímeros estructurados core-shell en proceso batch:* En la corrida 1 utilizo como semilla PACV y agrego AEH, 20.0g y 221.5g respectivamente, 0.06g de psp y 0.04g de mbs, la carga total de emulsión fue de 875g. La conversión final es del 90% y el Dp aumenta de 102 a 192 nm. Para la corrida 2 usó como semilla PAEH con Dp de 136 nm., 26.9g y 13.5g de AcV, observa un crecimiento de partícula de 136.8 a 144.5 nm. no reporta conversión final. La temperatura de polimerización fue de 55°C.

-Copolímeros estructurados core-shell con impregnación de latex semilla: En la corrida 1 utilizó como semilla PACV y se impregnó durante 12 H. agitando a 105 rpm. y a una temperatura de 20°C. al final de la cual se agregaron los demás reactivos. Empleo 11.22g de PACV, 26.6g de comonomero en una relación semilla/comonomero= 0.4218, 0.06g de psp, 0.04g de mbs, velocidad de agitación de 250 rpm. y con un tiempo de 240 min. La conversión final global que obtiene es de 93.8% y el Dp crece de 85.15 a 108.33 nm. Para la corrida 2 utilizo como semilla PAEH y se impregno con AcV durante 13 h. y agitando a 105 rpm. Utilizo 26.9g de PAEH, 13.5g de comonomero con una relación de 1.987, mantuvo constante la concentración de iniciadores, la velocidad de agitación fue de 250 rpm. y el tiempo de polimerización de 240 min. Obtiene una conversión final global de 39.4% y un crecimiento de partícula de 112 a 145.7 nm.

-Copolímeros estructurados core-shell en semicontinuo: Realizo 3 corridas. En la corrida 1 utilizo como semilla PACV sintetizada con LSS 15.3g de esta, 31g de AEH, 0.06g de psp, 0.04g de mbs y una velocidad de adición de 1.1 ml/min. La conversión final global obtenida es de 95.38% y el Dp crece de 85.15 a 112.8 nm. Para este caso obtiene dos Tg, una para el AcV de 34°C y una de -30°C que corresponde al copolímero. La corrida 2 con semilla de PACV sintetizada con PVAL emplea 24.9g de PACV, 58.3g de AEH, una adición de 1.46 ml/min. y la misma concentración de iniciadores. La conversión final es de 35.22% y el Dp crece de 298 a 324 nm. De la corrida 3 no reporta resultados cinéticos.

-Copolímeros homogéneos en semicontinuo: por adición de mezcla de monómeros. Para estas corridas emplea la misma concentración de iniciadores que en el caso anterior. La corrida 1 con una relación de PVAL/LSS = 45.45, 27g de AcV, 56.7g de AEH y 714g de agua y un tiempo de polimerización de 240 min, obtiene una conversión final global de 47.46% y un Dp de 594 nm. La velocidad de adición fue de 1.0234 ml/min. Para la corrida 2 la relación PVAL/LSS = 22.73 y la

velocidad de adición 0.596 ml/min., la misma cantidad de monómeros y 640g de agua, en este caso la conversión final es de 84% con un Dp de 149 nm.

Jean Guillot y Alan Guyot: (15). Trabajaron el sistema acrilonitrilo/acrilato de 2-etil hexilo. Nos referimos a este sistema porque el acrilonitrilo presenta características similares al acetato de vinilo (polaridad, doble ligadura y solubilidad en agua). El objetivo de este trabajo fue observar la composición en el copolímero, conversión y morfología de partículas. Realizaron cuatro corridas, utilizando inicialmente un pie de cuba al 23% de la carga total de monómeros, en la cual variaron la composición en la alimentación (0.8, 0.8, 0.04 de AN), el tiempo de polimerización y el iniciador. Mantuvieron constante la cantidad de H₂O y emulsificante, posteriormente agregaron en semicontinuo simultáneamente monómeros, emulsificante agua e iniciador. La temperatura de polimerización fue de 65°C. Para la primera corrida con una alimentación 80% mol. de AN obtuvieron una conversión superior al 90% y una composición en las partículas superior al 75%. En las corridas II y III con una composición en la alimentación de 80 y 40% mol de AN, respectivamente, redujeron en 66% y 50% la carga de iniciador con respecto a la corrida I, en el pie de cuba y la conversión final fue de 60 y 70%. para las corridas II y III. Encuentran que la polimerización del AN sigue un mecanismo de nucleación homogénea y que depende del número de radicales formados inicialmente y de micelas presentes. Esto se debe a la solubilidad del acrilonitrilo (1.4 ml/g). La polimerización del acrilato va estar controlada por la difusión de éste en la fase acuosa y el número de micelas.

V- DESARROLLO Y METODO EXPERIMENTAL

5.1- Descripción del equipo:

Se utilizó un reactor de vidrio de 1.5 l. enchaquetado para trabajar a altas temperaturas y bajas presiones. En el interior del reactor se colocan cuatro deflectores para asegurar una buena agitación. La tapa del reactor consta de cuatro boquillas A,B,C,y D ver figura 1 .PAG. 29.

a- Boquilla A: Esta ubicada en el centro de la tapa y allí se introduce una flecha con propela ambas de acero inoxidable, un sello de vidrio con cachucha que va colocado en la flecha para asegurar que no haya fugas. La flecha se conecta a un motor de velocidad variable con el cual se regula la velocidad de agitación.

b- Boquilla B: Por esta boquilla se coloca una Y de vidrio en la cual se conecta el refrigerante y por la otra boca, un tapón que sirve para controlar la adición de monómeros y reactivos.

c- Boquilla C: Esta diseñada para colocar el termómetro en el seno de la reacción.

d- Boquilla D: Por esta boquilla se introduce una llave de paso adaptado con un tubo de vidrio y por el cual se alimenta N_2 para crear atmósfera inerte.

A la tapa se le adiciona grasa silicon y se ajusta con una brida. La parte inferior del reactor posee una llave que se utiliza para el muestreo y del producto.

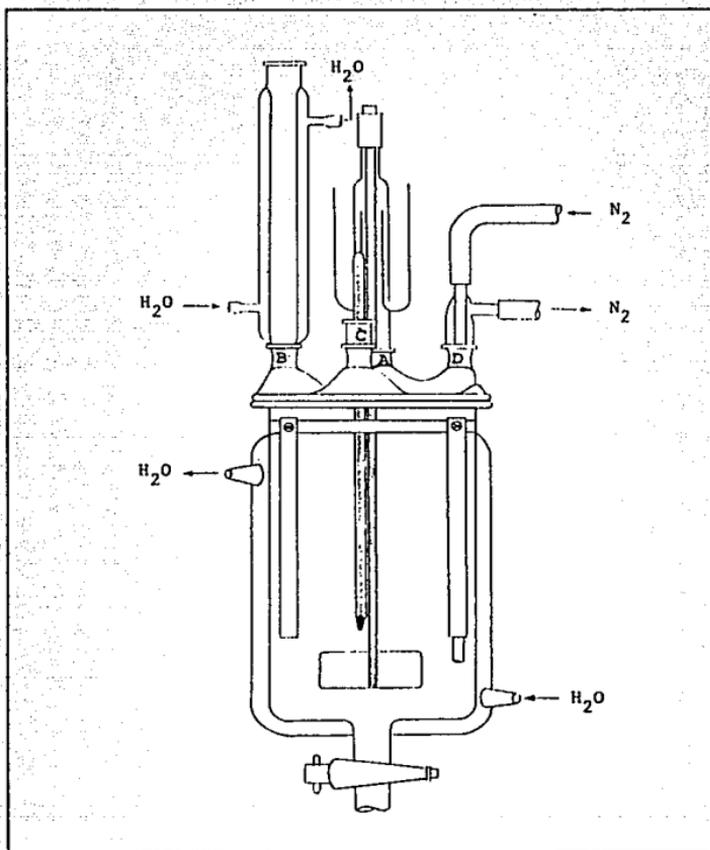


FIG. 1. Reactor de polimerización.

5.2- Reactivos

Monómeros:

Acetato de vinilo y acrilato de 2-etil hexilo.
Celanese Mexicana S.A. (grado comercial).

Emulsificante:

Lauril sulfato de sodio (LSS, $C_{12}H_{25}NaSO_4$),
225 SIGMA Chemical Company. (gdo. reactivo).

Iniciadores:

Persulfato de Potasio ($K_2S_2O_8$, psp.) y
Metabisulfito de sodio (mbs, $Na_2S_2O_5$). Químicos
Monterrey S.A. (gdo. reactivo).

Regulador de pH:

Bicarbonato de sodio (bcs, $NaHCO_3$). J.T. Baker
S.A. (gdo. reactivo).

Agente de transferencia:

n-Dodecil mercaptano (n-Dm, $C_{12}H_{26}S$). Penwalt.
(Gdo. industrial, 95% de pureza).

Medio Dispersante:

Agua destilada y deionizada.

5.3- Formulaciones y Condiciones de Trabajo:

5.3.1- Homopolímeros.

Inicialmente se obtuvieron los homopolímeros: poliacetato de vinilo y poliacrilato de 2-etil hexilo al 20% en peso de la carga total en un proceso por lotes. Las formulaciones empleadas para el poliacrilato de 2-etil hexilo variaron como se indica en la tabla I. Las corridas de PAEH son del tipo F-I (con n-Dm) y de tipo F-II. (sin n-Dm) Estas variaciones se hicieron con el objeto de tener semillas con bajo y alto peso molecular.

| Corrida | PACV | F-I | PAEH | F-II |
|---|------------------------|------------------------|------|------------------------|
| Monómero | 20.0g | 20.0g | | 20.0g |
| LSS | 0.30 | 0.30 | | 0.30 |
| Na ₂ S ₂ O ₅ | 0.03 | 0.03 | | 0.03 |
| K ₂ S ₂ O ₈ | 0.03 | 0.03 | | 0.03 |
| NaHCO ₃ | 0.20 | 0.20 | | 0.20 |
| n-Dm | 0.10 | 0.10 | | ---- |
| H ₂ O | $\frac{79.37}{100.00}$ | $\frac{79.37}{100.00}$ | | $\frac{79.47}{100.00}$ |

Condiciones de trabajo:

| | |
|--|------------------------|
| Temperatura de polimerización (Temp. pol.) | 55 °C. |
| Velocidad de agitación (vel. agit) | 320 rpm |
| Tiempo de polimerización (Tiem. pol.) | 2 h. PAEH 4 h. PACV |

5.3.2-Copolímeros estructurados: Se utilizó como semilla el PAEH tipo F-I y F-II y se adicionó AcV en una segunda etapa en un proceso por lotes. La formulación empleada en la copolimerización varió de acuerdo a la corrida. Las corridas CS-1, CS-2 y CS-6 se sintetizaron con semilla tipo F-I, en las cuales se aumentó la cantidad de iniciador y el tiempo de polimerización. Las corridas CS-3, CS-4 y CS-5 con semilla

tipo F-II, se vario la concentración del n-Dm en la segunda etapa y la velocidad de agitación. en la última corrida, como se indica en la tabla II. La razón por la cual se hicieron estas variaciones, es la de observar cual es el efecto de estos parámetros en la morfología y estructura final del copolímero y la miscibilidad o segregación de fases de los dos polímeros, dentro de la partícula de acuerdo a su grado de polimerización.

TABLA II

| Corrida | CS-1 | CS-2 | CS-3 | CS-4 | CS-5 | CS-6 |
|---|--------------|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Semilla PAEH | 10.00g | 10.00g | 10.00g | 10.00g | 10.00g | 10.00g |
| Ac. vinilo | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 |
| Na ₂ S ₂ O ₈ | 0.03 | 0.06 | 0.12 [*] | 0.12 [*] | 0.12 [*] | 0.12 [*] |
| K ₂ S ₂ O ₈ | 0.03 | 0.06 | 0.12 [*] | 0.12 [*] | 0.12 [*] | 0.12 [*] |
| NaHCO ₃ | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| n-Dm | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | ---- | ---- |
| H ₂ O | <u>79.64</u> | <u>79.58</u> | <u>79.46</u> | <u>79.46</u> | <u>79.56</u> | <u>79.56</u> |
| | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| Temp. pol. | 55°C. | | | | | |
| Tiem. pol. min. | 180 | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 |
| Vel. agit. rpm. | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 | 420 |

* Semilla tipo F-I

** Semilla tipo F-II.

*La adición de los iniciadores en estas corridas se hizo en dos tiempos. Inicialmente 0.06 de persulfato y metabisulfito al inicio y la segunda carga inmediatamente después de la primera hora de polimerización.

5.3.3-Copolímeros homogéneos: En la adición en semicontinuo se utilizó un pie de cuba al 20% de la carga total de monómeros inicialmente en proceso batch durante 1 h. Inmediatamente después se adiciono en semicontinuo la carga

restante de monómeros, durante 3 h. y 1 h. mas se mantuvo en batch para lograr mayor incorporación del AcV. En la tabla III se muestra las variaciones en las formulaciones para los pie de cuba. Para los pie de cuba (PC), PC-I PC-II son la presencia y ausencia de n-Dm. el PC-I con y el PC-II sin. Los PC-III y PC-IV tienen mayor concentración de LSS y se sintetizaron sin y con n-Dm respectivamente. La carga total de emulsificante se adiciono en el pie de cuba en todos los casos.

TABLA III

| Pie de cuba | PC-I | PC-II | PC-III | PC-IV |
|--------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Ac. vinilo | 8.92g | 8.92g | 8.92g | 8.92g |
| AEH | 19.09 | 19.09 | 19.09 | 19.09 |
| LSS | 2.10 | 2.10 | 4.20 | 4.20 |
| $K_2S_2O_8$ | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 |
| $Na_2S_2O_5$ | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 |
| $NaHCO_3$ | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 |
| n-Dm | 0.70 | ---- | 0.70 | ---- |
| H_2O | $\frac{108.95}{140.00}$ | $\frac{108.95}{140.00}$ | $\frac{104.95}{140.00}$ | $\frac{104.25}{140.00}$ |

La siguiente tabla indica la cantidad de monómeros adicionados en semicontinuo y los reactivos que se añadieron en una sola etapa (iniciadores y agua) al inicio de la reacción.

TABLA IV

| Corrida | SC-1 | SC-2 | SC-3 | SC-4 | SC-5 |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Pie de cuba | PC-I | PC-III | PC-IV | PC-II | PC-I |
| Ac. V. | 38.29 | 35.65 | 35.65 | 38.29 | 40.61 |
| A. EH | 82.21 | 76.34 | 76.34 | 82.21 | 86.98 |
| $K_2S_2O_8$ | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 |
| $Na_2S_2O_5$ | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 |
| $NaHCO_3$ | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| H_2O | 448.80 | 444.83 | 444.83 | 446.83 | 446.83 |

| | | | | | |
|-------------------------|-------------|-----|-----|-----|-----|
| Vel. agit. rpm. | 320 | 320 | 320 | 420 | 500 |
| Tiempo adición promedio | 188.0 min. | | | | |
| Velocidad adc. promedio | 0.60 g/min. | | | | |

de la mezcla de monómeros.

Observar que las corridas SC-I y SC-5 tienen el mismo pie de cuba y la única diferencia está en la velocidad de agitación. Las corridas SC-2 y SC-3 se diferencian en el tipo de pie de cuba, el PC-III con n-Dm y el otro PC-IV sin n-Dm. En la corrida SC-IV se utilizó el PC-II para comparar el efecto de una mayor concentración de emulsificante y el efecto del n-Dm en la conversión y estructuras finales.

5.4- Método Experimental

5.4.1- Montaje del reactor:

Previamente lavado el interior del reactor se introducen los deflectores y la flecha con aspa, se coloca la tapa del reactor y se ajusta con una brida. Se introduce la llave de paso adaptada a un tubo de vidrio en la boquilla D hasta que quede bien ajustada. Se coloca la Y de vidrio en la boquilla B, se monta en esta el refrigerante que posee un tapón en la parte superior con salida que va a un baño de agua helada para poder condensar el monómero que se haya volatilizado. En la otra boca de la Y de vidrio se coloca un tapón por el cual se adicionan los reactivos. Se coloca el sello de vidrio, se monta la cachucha en la flecha y se adiciona agua o mercurio en el sello. La flecha se conecta a la broca del motor, se alinea el sistema y se prueba la velocidad de agitación. Se conecta el sistema de calentamiento a 55°C, a la chaqueta del reactor y al mismo tiempo el sistema de enfriamiento a 0°C, lo mismo que la bomba para el refrigerante.

5.4.2- Lavado de monómeros:

Tanto el AcV como el AEH se lavan

dos veces con una solución de NaOH al 10% y tres veces con agua destilada y deionizada para poder eliminar la hidroquinona (inhibidor), el lavado debe realizarse pocos minutos antes de iniciar la reacción, siempre se debe lavar un excedente por si hay pérdidas en el momento de manipular los monómeros.

5.4.3- Procedimiento:

Se pone a hervir agua deionizada durante 15-20 min. para eliminar el oxígeno disuelto. Una vez que este listo el reactor, monómeros, reactivos, agua deionizada y hervida a 55°C, emulsificante, iniciadores y regulador de pH disueltos por separado en pequeños volúmenes de agua, se adicionan en el siguiente orden: agua, emulsificante, regulador, agente de transferencia y monómeros. El flujo de N₂ y la agitación se ponen en funcionamiento en el momento de adicionar el agua. El sistema de enfriamiento debe estar todo el tiempo a 0°C para evitar pérdidas de monómeros. Se deja estabilizar el sistema durante 10 min. aproximadamente controlando la temperatura en el seno de la reacción. Inmediatamente después se adicionan los iniciadores y se cronometra el tiempo de reacción a partir de ese momento. Estos pasos son los mismos tanto en la homopolimerización como en copolimerización.

En proceso semicontinuo los procedimientos son los mismos. El manejo de la bomba dosificadora es sencillo y solo daremos alguna recomendación para su uso.

5.4.4- Recomendaciones y precauciones:

- a- El uso de guantes, mascarilla y bata son indispensables. Se debe evitar al máximo todo contacto con los monómeros cuando se estén manipulando.
- b- No dejar aparatos, equipos o herramientas que puedan producir chispas, cuando se este trabajando con monómeros.
- c- Contar con una buena ventilación.
- d- Calibrar la bomba dosificadora de acuerdo al instructivo y

flujo requerido.

e- Considerar el volumen que ocupan las magueras , que van desde las jeringas hasta el reactor.

f- Lavar las jeringas inmediatamente después de la adición.

g- No deben quedar burbujas de aire en las jeringas cuando estas sean cargadas.

5.4.5- Muestreo:

Las muestras se tomaron en frascos de vidrio limpios y a los cuales se les agregó el inhibidor antes de tomar la muestra al tiempo t. Este muestreo se hace con el objeto de seguir la cinética de reacción y diámetro de partículas a través del tiempo.

5.4.6- Análisis Gravimétrico:

Por este método se determino la cinética de la reacción a través del tiempo. En charolitas de aluminio pesadas se agrego aproximadamente 1 ml. de latex se volvió a pesar y posteriormente se pasaron a la estufa, de vacío a una temperatura de 70°C. durante 15 h. para secado total. Se vuelven a pesar y se hace el cálculo gravimétrico de polímero formado al tiempo t.

5.4.7- Diámetro de Partícula:

Se determinó el diámetro de partícula promedio, de todas las muestras tomadas en cada uno de los experimentos, en un analizador Coulter N4SD Sub-micron, que esta controlado por dos tablas de microprocesadores. El equipo contiene una fuente de luz laser de helio-neón de 4mW, un sistema óptico de enfoque del rayo laser incidente y detecta la luz dispersada por la muestra. Los microprocesadores analizan la luz dispersada de acuerdo al parámetro seleccionado y realiza todos los cálculos. El programa software analiza y correlaciona los datos determinando la distribución de tamaños de partícula.

5.4.8- Coagulación del látex y secado:

La coagulación debe llevarse a cabo mediante un agente que rompa la emulsión. En nuestro caso empleamos metanol, grado reactivo analítico el cual se agregó a un determinado volumen de latex poco a poco, hasta coagulación completa. Posteriormente se filtra al vacío y se lava varias veces con agua destilada, se lleva a la estufa a una temperatura de 70°C. durante 12 h.

5.4.9- Purificación de las muestras:

Después de la coagulación y secado del polímero, se purifica para su caracterización en RMNH⁺ y DSC.

a- Se disuelve el polímero seco en cloroformo, reactivo analítico en una relación sólido/solvente que varía de acuerdo a la viscosidad de este.

b- Se decanta la solución para eliminar materia inorgánica (NaHCO₃, iniciadores etc.) y alguna fracción de tensoactivo insoluble en cloroformo.

c- Se agrega metanol, reactivo analítico lentamente y se agita la solución durante la adición, hasta que precipite por completo el polímero puro, ya que el monómero y LSS residuales quedan solubles en la mezcla cloroformo-metanol. Se separa el polímero, se coloca en una charola de aluminio, se lleva a la estufa a una temperatura de 70°C. durante 12 h. hasta secado completo.

5.4.10- Composición:

La composición final fue determinada por resonancia magnética nuclear de protón RMNH⁺ en un equipo Varian EM-390 de 90 MHz, empleando como disolvente cloroformo deuterado.

5.4.11- Análisis Térmico:

Las T_g se determinaron por DSC en un equipo Dupond modelo 990 a panel abierto y con corriente de nitrógeno.

5.4.12- Viscosidad Intrínseca:

Se determinó en un viscosímetro de Ostwald Kimaz calibre 25 a 25°C. Inicialmente se determinó la viscosidad del cloroformo y después la de las soluciones a diferentes concentraciones para cada polímero obtenido.

5.4.13- Solubilidad del AcV en agua:

A un tubo de ensayo con diámetro de 1.5 cm. y 10 cm de alto se le adicionó 5 g de agua y 2.66g de AcV, se selló el tubo para evitar fugas por evaporación midiéndose la altura correspondiente a cada fase. Posteriormente se agitó fuertemente dejándose en reposo hasta separación completa de fases y se midió de nuevo las alturas de cada fase para hacer los cálculos. Se procedió de la misma manera para el agua con tensoactivo.

5.4.14- Microscopía Electrónica de Transmisión:

Se determinó la microscopía electrónica de transmisión en el Instituto de Física de la UNAM por el Q. Rodrigo Velazquez y el Dr: Victor Castaño, usando como agente de contraste ácido fosfoluínico (ATP).

VI- CALCULOS

B.1- Conversiones:

Método Gravimétrico: En cada uno de los experimentos se determinó la conversión total X_T e instantánea X_I para procesos en semicontinuo, a lo largo de toda la reacción y diferentes intervalos de tiempo, usando las siguientes expresiones matemáticas:

Proceso Batch:

$$X_T = \frac{\% \text{ Polímero } (t)}{\% \text{ Monómero total}}$$

Proceso Semicontinuo:

$$X_I = \frac{\% \text{ Polímero } (t)}{\% \text{ Monómero } (t)}$$

donde:

% Polímero (t): Polímero formado al tiempo t, en %

% Monómero total: Cantidad total de monómero agregado, en %

% Monómero (t): Cantidad de monómero agregado al tiempo t, %.

Estas cantidades se determinaron de la siguiente manera:

1- % Polímero (t):

$$\% \text{ Polímero } (t) = \frac{[p_{cs} - p_{cv} - F \cdot (p_{ch} - p_{cs})] \cdot 100}{(p_{ch} - p_{cs})}$$

en donde:

pcs = peso charolita con muestra seca

pcv = peso charolita vacía

pch = peso charolita con muestra

F = fracción de reactivos no poliméricos

$$F = F_{LSS} + F_{PSP} + F_{MBS} + F_{BCS} + F_{ndm} = \sum F_i$$

F_{LSS} = Fracción de lauril sulfato de sodio

F_{PSP} = Fracción de persulfato de potasio

F_{MBS} = Fracción de metabisulfito de sodio

F_{BCS} = Fracción de bicarbonato de sodio

F_{ndm} = Fracción de n-dodecilmercaptano.

en batch:

$$F_i = \frac{\text{masa del reactivo } i}{\text{masa total de emulsión}} = \frac{W_i}{W_{t.e.}}$$

i = representa la masa de cualquier reactivo no polimérico.

en semicontinuo:

$$F_i = \frac{\text{masa del reactivo } i}{\text{masa de emulsión} + \text{mon. adicionado a } t.} = \frac{W_i}{W_e. + W_{R \times t}}$$

$R \times t$ = masa monómero agregado al tiempo t.

2- % Monómero total:

$$= \frac{\text{masa total de monómeros}}{\text{masa total de emulsión}} = \frac{W_{t.mon.}}{W_{t.e.}} \times 100$$

donde:

Wt. mon. = 140.0 g. fué el mismo valor para todos los procesos batch.

Wt. e. = 700g masa total de emulsión para todas las corridas.

3- % Monómero (t):

Como inicialmente se utilizó un pie de cuba al 20% de la carga total de monómeros (W_{mon.t.}), en proceso semicontinuo tenemos que:

$$= \frac{\text{monómero inicial} + \text{monomero agregado al tiempo t.}}{\text{masa de emulsión} + \text{monómero agregado al tiempo t.}}$$

$$= \frac{W_{\text{mon.t.}} + W_R \times t.}{W_e. + W_R \times t.}$$

$$W_{\text{mon.t.}} = 28 \text{ g.}$$

6.2- Cálculo del Número de Partículas.

Mediante un balance de materia se determinó el número de partículas por centímetro cúbico a cada tiempo y para todos los experimentos, con las siguientes expresiones matemáticas:

$$a- N_p = \frac{\text{volumen de copolímero}}{(\text{volumen de partículas})/(\text{volumen total de fase})}$$

donde:

$$b- \text{Vol. cop.} = \frac{\text{masa del copolímero}}{(\text{densidad})_{\text{PACV}}(\text{fracción})_{\text{PACV}} + (\text{densidad})_{\text{PAEH}}(\text{fracción})_{\text{PAEH}}}$$

$$\text{Vol. cop.} = \frac{X_T \text{ o } X_I}{(1.1 \text{ g/c.c.})F_{\text{PACV}} + (1.2 \text{ g/c.c.})F_{\text{PAEH}}}$$

Vol. cop. = volumen copolímero.

$$c- \text{Vol partícula} = \frac{4\pi D_p^3}{3 (8)} = 0.5236 D_p^3$$

D_p = Diámetro de partícula.

$$d- \text{Vol. total de fase} = \text{vol. fase acuosa} + \text{vol. fase orgánica} \\ = 574 + 126 = 700 \text{ ml aprox.}$$

Integrando las ecuaciones a, b, c y d obtenemos las expresiones matemáticas para cada uno de los procesos:

en batch:

$$N_p = \frac{X_T}{(\rho \times F_{\text{PACV}} + \rho \times F_{\text{PAEH}}) \frac{0.5236 D_p^3}{700}}$$

donde:

ρ = densidad de cada uno de los polímeros en g/cm^3

F = fracción de cada uno de los polímeros

Dp = diámetro de partículas en cm.

en semicontinuo:

$$N_p = \frac{X_I}{\frac{(p^*F_{PACV} + p^*F_{PAEH}) \cdot 0.5236 \cdot D_p^3}{V_e + V_{Rxt}}}$$

donde:

V_e = volumen de emulsión.

V_{Rxt} = volumen de monómero adicionado al tiempo t.

6.3- Cálculo del Inhibidor.

La reacción redox de los iniciadores es mol a mol y el reactivo limitante es el persulfato de potasio (psp).

$$\frac{\text{g. de psp}}{\text{M de psp}} = \frac{0.21\text{g.}}{270.\text{g/mol}} = 7.769 \times 10^{-4} \text{ mol. de } K_2S_2O_8$$

$$\frac{\text{moles de persulfato}}{\text{volumen de emulsión}} = \frac{7.769 \times 10^{-4} \text{ mls}}{700 \text{ ml.}} = 1.11 \times 10^{-6} \text{ mls/ml.}$$

Se preparo una solución al 1% de hidroquinona(hq), por lo tanto:

$$\frac{0.01g \text{ hq.}}{\text{ml.}} \times \frac{1 \text{ ml.}}{25 \text{ gts. hq.}} \times \frac{1 \text{ mol}}{110.1g. \text{ hq.}} = 3.633 \times 10^{-6} \frac{\text{mol hq.}}{\text{gts. sol.}}$$

La hidroquinona posee dos grupos hidroxilo que neutralizan a dos radicales por lo que la reacción de inhibición es mol a mol. Entonces tenemos que:

$$\frac{1.11 \times 10^{-6} \text{ mls. psp.}}{\text{ml. em.}} \times \frac{\text{gts. sol.}}{3.633 \times 10^{-6} \text{ mls. hq.}} = 3.3 \text{ gts. sol/ml. em.}$$

donde:

em. = emulsión.

6.4- Cálculo de la solubilidad del AcV:

h_1 = altura fase acuosa emulsificada inicial

h_2 = altura fase acuosa emulsificada final con AcV solubilizado.

$V_{AcV} = \pi r^2 (h_2 - h_1) = \text{volumen de AcV solubilizado}$

$$V_{AcV} = \pi (0.75 \text{ cm.})^2 (4.23 \text{ cm} - 4.08 \text{ cm}) = 0.2651 \text{ cm}^3$$

$$g_{AcV} = V_{AcV} \cdot \rho_{AcV} = 0.2651 \text{ cm}^3 \cdot 0.8863 \text{ g/cm}^3 = 0.2349 \text{ g}$$

Como en la literatura se reporta un valor de solubilidad de 2.3% para el AcV tenemos que:

$$2.66g_{AcV} \cdot 0.023 = 0.0612g \text{ solubles teóricos.}$$

$$0.0612g \cong 0.0626g \text{ dato experimental.}$$

por lo tanto:

$$\frac{0.2349g_{AcV}}{0.0626g_{AcV}} = 3.75 \text{ veces más soluble en LSS.}$$

VII-DISCUSSION Y RESULTADOS

7.1- Homopolímeros.

Los resultados finales para el homopolímero de acetato de vinilo se presentan en la siguiente tabla:

TABLA V (Corrida PAcV)

| Conversión % | Dp (nm) | Np ($\times 10^{-14}$) | $[\eta]$ | Tg ($^{\circ}\text{C}$) |
|-----------------|------------|-----------------------------|----------|------------------------------|
| 85.48 | 136 | 1.90 | .3665 | 32 |

La curva cinética para el poliacetato de vinilo (PAcV) presenta un aumento gradual de conversión conforme transcurre el tiempo y tiende a estabilizarse al alcanzar una conversión máxima de 85.48%. Cabe señalar que la alta solubilidad y volatilidad del AcV son factores que tienen efectos sobre el rendimiento. La solubilidad del AcV y el uso del emulsificante aumenta esta, quedando gran parte de monómero soluble en agua sin reaccionar y que fué demostrado experimentalmente encontrándose que la solubilidad del AcV aumenta 3.7 veces con el emulsificante. Durante la síntesis la volatilidad del monómero fue controlada usando un sistema de refrigeración para poder condensar el AcV volatilizado durante el proceso.

El PAcV presenta un crecimiento uniforme de las partículas con respecto a la conversión estabilizándose cuando ésta es máxima. El número de partícula presenta un aumento uniforme respecto a la conversión, presentándose al final de ésta una ligera caída del Np debido probablemente a una floculación parcial al finalizar la reacción. Ver figuras 2, 3 y 4 pgs 48-50 y tabla VI pg. 51.

La viscosidad intrínseca ($[\eta]_0$) para este homopolímero fue de 0.3665, mucho menor que para el PAEH. Ver tabla VII pg. 52. En su trabajo Lagos F. obtiene bajos rendimientos 25 y 50% en

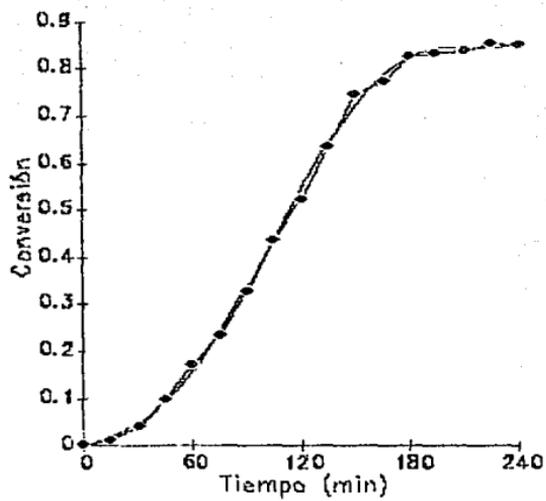


Fig. - 2- Curva cinética conversión vs tiempo para el PACV.

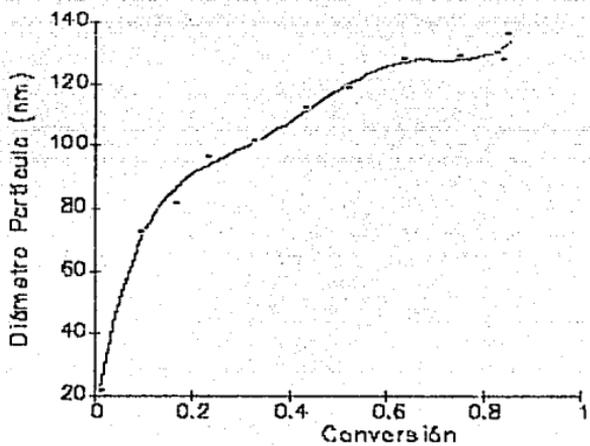


Fig. - 3- Crecimiento de partículas a través del tiempo, para el PACV.

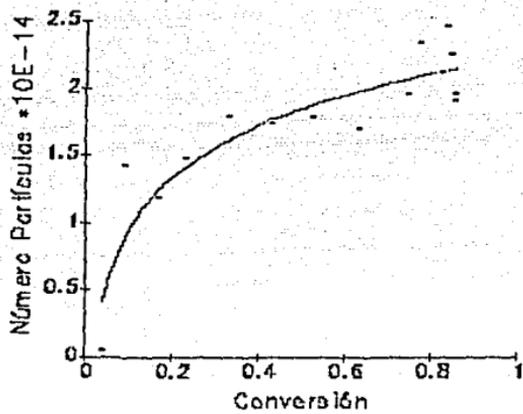


Fig.4- Formación de partículas a través del tiempo para el PAcV.

TABLA VII
 CORRIDA PAcV-1

| Tiempo (min) | X_T % | Dp (nm) | Np $\times 10^{-14}$ |
|-----------------|------------|------------|-------------------------|
| 0 | .0000 | 000 | 0000 |
| 15 | 1.02 | 21 | 6.21 |
| 30 | 3.97 | 95 | 0.26 |
| 45 | 9.40 | 72 | 1.42 |
| 60 | 16.79 | 81 | 1.75 |
| 75 | 23.02 | 96 | 1.46 |
| 90 | 32.62 | 101 | 1.78 |
| 105 | 43.40 | 112 | 1.73 |
| 120 | 52.24 | 118 | 1.79 |
| 135 | 63.43 | 128 | 1.70 |
| 150 | 74.71 | 129 | 1.95 |
| 165 | 77.34 | 123 | 2.33 |
| 180 | 82.51 | 130 | 2.11 |
| 195 | 83.35 | 124 | 2.46 |
| 210 | 84.13 | 128 | 2.25 |
| 225 | 85.48 | 135 | 1.95 |
| 240 | 85.18 | 136 | 1.90 |

TABLA VII (Corrida PACV)

| Solución | C (g/dl) | t (seg) | $(t/t_0 - 1)$ $\eta_{rel.}$ | $(t/t_0 - 1)/C$ $\eta_{red.}$ |
|------------|-------------|------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Disolvente | | 97.1 | | |
| 1 | 1.34 | 229.4 | 1.3631 | 1.0171 |
| 2 | 1.10 | 191.3 | .9759 | .8872 |
| 3 | 1.00 | 181.6 | .8705 | .8705 |
| 4 | .75 | 149.9 | .5439 | .7252 |
| 5 | .50 | 126.6 | .3043 | .6086 |

$[\eta] = .3665$

la síntesis del AcV por adición en semicontinuo usando una concentración de iniciador 0.064 de persulfato y 0.049 de metabisulfito. En cambio obtiene una conversión semejante a la nuestra de 85% contra 83% cuando utiliza 0.219g de persulfato y 0.169g de metabisulfito.

Resultados de homopolímeros de PAEH.

De acuerdo con la tabla I de formulaciones se realizaron varias corridas para ver el error experimental. Las corridas 1, 2 y 6 corresponden a la formulación F-I y las corridas 3, 4 y 5 corresponden a la formulación F-II

TABLA VIII

| Corrida | X_T % | Dp (nm) | Np $\times 10^{-14}$ | $[\eta]$ | Tg (°C) |
|---------|------------|------------|-------------------------|----------|------------|
| PAEH-1 | 91.90 | 120 | 3.23 | .9938 | -50 |
| PAEH-2 | 90.01 | 103 | 5.16 | 1.1330 | -50 |
| PAEH-3 | 98.20* | 106 | 5.77 | 1.9987 | -50 |
| PAEH-4 | 97.84* | 120 | 3.44 | 2.9783 | -50 |
| PAEH-5 | 96.00* | 92 | 8.14 | 2.3108 | -50 |
| PAEH-6 | 93.33 | 100 | 6.26 | 1.1195 | -50 |

Las curvas cinéticas muestran que la velocidad de polimerización es mas rápida para los homopolímeros de PAEH que para los PAcV, lo cual concuerda con lo esperado, dada la diferencias de reactividades AcV $r_1 = 0.28$ y AEH $r_2 = 2.1$ (17). ver figuras 2 y 5 pags 48 y 54. Las corridas de PAEH 3, 4 y 5 con formulación F-II (sin n-Dm) presentan una mayor velocidad de polimerización y una mayor conversión final, de 97% en promedio con respecto a las corridas PAEH 1, 2 y 6 con formulación F-I (con n-Dm), en esta se llega a una conversión final en promedio del 91%. Ver tabla VIII. Para los PAEH se logra la conversión máxima en la primera hora de reacción. En las tablas IX a XIV pgs 57 a 63. se puede observar el comportamiento de la cinética de reacción, así como del Dp y

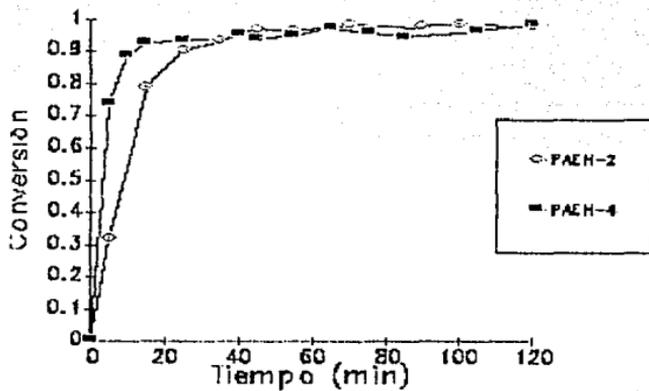


Fig.5- Curvas cinéticas para las semillas PAEH-2 y PAEH-4, con y sin n-Dm respectivamente.

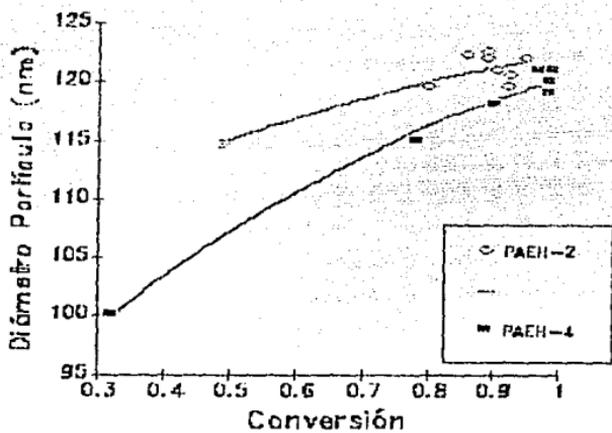


Fig.6- Crecimiento de partículas pra las semillas PAEH-2 y PAEH-4.

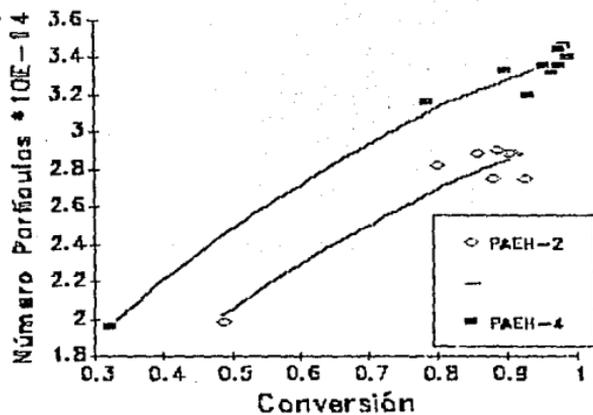


Fig. 7- Formación de partículas para las semillas PAEH-2 y PAEH-4. con y sin n-Dm. respectivamente.

TABLA IX (Corrida PAEH-1)

| Tiempo (min) | X_T % | Dp (nm) | Np $\times 10^{-14}$ |
|-----------------|------------|------------|-------------------------|
| 0 | 0000 | 00 | 1.00 |
| 15 | 49.63 | 115 | 1.98 |
| 30 | 79.93 | 120 | 2.81 |
| 45 | 85.80 | 122 | 2.87 |
| 60 | 88.12 | 125 | 2.74 |
| 75 | 88.08 | 125 | 2.74 |
| 90 | 90.43 | 124 | 2.88 |
| 105 | 88.81 | 122 | 2.97 |
| 120 | 90.15 | 124 | 2.87 |
| 135 | 89.79 | 123 | 2.93 |
| 150 | 90.63 | 123 | 2.96 |
| 165 | 94.76 | 122 | 3.17 |
| 180 | 88.79 | 123 | 2.90 |

TABLA X (Corrida PAEH-2)

| Tiempo (min) | X_T | Dp (nm) | Np $\times 10^{-14}$ |
|-----------------|-------|------------|-------------------------|
| 0 | 0000 | 000 | 0.00 |
| 10 | 8.56 | 65 | 1.89 |
| 20 | 41.51 | 96 | 2.85 |
| 30 | 69.60 | 98 | 4.49 |
| 40 | 88.07 | 103 | 4.89 |
| 50 | 89.33 | 99 | 5.59 |
| 60 | 98.52 | 102 | 5.64 |
| 70 | 95.69 | 103 | 5.32 |
| 80 | 88.79 | 101 | 5.23 |
| 90 | 93.30 | 102 | 5.34 |
| 100 | 94.82 | 103 | 5.27 |
| 110 | 89.01 | 104 | 4.80 |
| 120 | 90.09 | 102 | 5.16 |

TABLA XI (Corrida PAEH-3)

| Tiempo (min) | X _T % | Dp (nm) | Np *10 ⁻¹⁴ |
|-----------------|---------------------|------------|--------------------------|
| 0 | 0000 | 000 | 1.00 |
| 10 | 88.75 | 97 | 5.90 |
| 20 | 90.00 | 95 | 6.37 |
| 30 | 89.60 | 101 | 5.28 |
| 40 | 94.95 | 100 | 5.76 |
| 50 | 99.45 | 105 | 5.22 |
| 60 | 98.00 | 106 | 5.00 |
| 65 | 97.30 | 104 | 5.46 |
| 75 | 95.61 | 106 | 5.48 |
| 85 | 94.30 | 109 | 4.42 |
| 95 | 93.30 | 103 | 5.18 |
| 105 | 96.30 | 105 | 5.26 |
| 120 | 98.20 | 106 | 5.77 |

TABLA XII (Corrida PAEH-4)

| Tiempo (min) | X _T % | Dp (nm) | Np *10 ⁻¹⁴ |
|-----------------|---------------------|------------|--------------------------|
| 0 | 0000 | 000 | 1.00 |
| 10 | 80.00 | 115 | 3.19 |
| 20 | 87.21 | 115 | 3.48 |
| 30 | 94.11 | 117 | 3.63 |
| 40 | 96.73 | 121 | 3.31 |
| 50 | 94.41 | 122 | 3.16 |
| 60 | 98.41 | 119 | 3.56 |
| 70 | 98.91 | 121 | 3.39 |
| 80 | 100.00 | 118 | 3.74 |
| 90 | 97.64 | 121 | 3.35 |
| 100 | 98.43 | 120 | 3.46 |
| 110 | 95.28 | 120 | 3.35 |
| 120 | 97.84 | 120 | 3.44 |

TABLA XIII (Corrida PAEH-5)

| Tiempo (min) | X _T % | Dp (nm) | Np *10 ⁻¹⁴ |
|-----------------|---------------------|------------|--------------------------|
| 0 | 0000 | 000 | 1.000 |
| 5 | 81.51 | 89 | 5.77 |
| 10 | 85.55 | 89 | 6.03 |
| 15 | 86.61 | 90 | 6.23 |
| 20 | 91.94 | 90 | 6.43 |
| 25 | 91.87 | 91 | 6.37 |
| 30 | 91.36 | 90 | 6.67 |
| 60 | 87.88 | 90 | 7.09 |
| 90 | 92.32 | 92 | 6.56 |
| 120 | 95.56 | 93 | 6.99 |

TABLA XIV (Corrida PAEH-6)

| Tiempo (min) | X _T % | Dp (nm) | Np *10 ⁻¹⁴ |
|-----------------|---------------------|------------|--------------------------|
| 0 | 0000 | 000 | 1.00 |
| 10 | 58.80 | 114 | 2.41 |
| 20 | 83.94 | 120 | 2.95 |
| 30 | 84.15 | 121 | 2.89 |
| 40 | 83.50 | 117 | 3.16 |
| 50 | 90.26 | 117 | 3.42 |
| 60 | 91.50 | 117 | 3.47 |
| 70 | 94.31 | 119 | 3.45 |
| 80 | 92.49 | 119 | 3.33 |
| 90 | 93.58 | 119 | 3.37 |
| 100 | 93.43 | 117 | 3.54 |
| 110 | 93.67 | 117 | 3.55 |
| 120 | 94.68 | 118 | 3.50 |

N_p a través del tiempo, y en la figura 5 pg 54. se puede compara el efecto del n-Dm en la velocidad de polimerización de una semilla con formulación F-I y F-II.

La tendencia general en los PAEH es la estabilización del D_p y N_p cuando se alcanza la conversión máxima y se observa una relación inversa entre D_p y N_p Ver fig. 6 y 7. pgs. 55 y 56. Los resultados viscosimétricos indican que los PAEH 3,4, y 5 que fueron sintetizados en ausencia de n-Dm tienen $[\eta]$ muy elevada, de mas del doble con respecto a los PAEH 1, 2 y 6. Debido logicamente a su mayor masa molecular.

Se reporta unicamente la $[\eta]$ y no la masa viscosimétrica por carecer de los valores de k y α para la ecuación de Staudinger. Los resultados obtenidos a diferentes concentraciones y para cada una de las corridas se presentan en las tablas XV a XX pgs. 61-63.

La T_g experimental coincidio con la reportada en la Literatura para el PAEH -50°C y para el PAcV 32°C . (17).

RESULTADOS VISCOSIMÉTRICOS

TABLA XV (Corrida PAEH-1)

| Solución | C (g/dl) | t (seg) | $(t/t_0 - 1)$ $\eta_{rel.}$ | $(t/t_0 - 1)/C$ $\eta_{red.}$ |
|------------|-------------|------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Disolvente | | 104.6 | | |
| 1 | .50 | 183.1 | .7506 | 1.5009 |
| 2 | .45 | 173.3 | .6567 | 1.4595 |
| 3 | .40 | 162.9 | .5573 | 1.3934 |
| 4 | .35 | 154.3 | .4751 | 1.3575 |
| 5 | .30 | 145.3 | .3891 | 1.2970 |

$[\eta] = .99382$

TABLA XVI (Corrida PAEH-2)

| Solución | C (g/dl) | t (seg) | $(t/t_0 - 1)$ $\eta_{rel.}$ | $(t/t_0 - 1)/C$ $\eta_{red.}$ |
|------------|-------------|------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Disolvente | | 104.6 | | |
| 1 | .45 | 211.9 | 1.0250 | 2.2795 |
| 2 | .40 | 194.5 | .8594 | 2.1486 |
| 3 | .35 | 178.7 | .7084 | 2.0240 |
| 4 | .30 | 164.0 | .5678 | 1.8928 |
| 5 | .25 | 150.6 | .4398 | 1.7590 |

$[\eta] = 1.1330$

TABLA XVII (Corrida PAEH-3)

| Solución | C (g/dl) | t (seg) | $(t/t_0 - 1)$ $\eta_{rel.}$ | $(t/t_0 - 1)/C$ $\eta_{red.}$ |
|------------|-------------|------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Disolvente | | 104.6 | | |
| 1 | .40 | 230.0 | 1.1988 | 2.9971 |
| 2 | .33 | 203.0 | .9407 | 2.8250 |
| 3 | .29 | 185.7 | .7753 | 2.7138 |
| 4 | .25 | 173.5 | .6586 | 2.6348 |
| 5 | .22 | 163.0 | .5583 | 2.5378 |

[η] = 1.9983

TABLA XVIII (Corrida PAEH-4)

| Solución | C (g/dl) | t (seg) | $(t/t_0 - 1)$ $\eta_{rel.}$ | $(t/t_0 - 1)/C$ $\eta_{red.}$ |
|------------|-------------|------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Disolvente | | 104.6 | | |
| 1 | .25 | 234.7 | 1.4175 | 5.6760 |
| 2 | .20 | 199.4 | 1.0543 | 5.2038 |
| 3 | .17 | 177.4 | .8279 | 4.7306 |
| 4 | .12 | 150.3 | .5488 | 4.3902 |
| 5 | .07 | 124.5 | .2828 | 3.7705 |

[η] = 2.9783

TABLA XIX (Corrida FAEH-5)

| Solución | C (g/dl) | t (seg) | $(t/t_0 - 1)$ $\eta_{rel.}$ | $(t/t_0 - 1)/C$ $\eta_{red.}$ |
|------------|-------------|------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Disolvente | | 104.6 | | |
| 1 | .3 | 235.0 | 1.2466 | 4.1555 |
| 2 | .25 | 205.2 | .9598 | 3.8393 |
| 3 | .21 | 186.5 | .7829 | 3.6588 |
| 4 | .19 | 170.8 | .6328 | 3.3754 |
| 5 | .15 | 156.5 | .4914 | 3.2759 |

$[\eta] = 2.3108$

TABLA XX (Corrida PAEH-6)

| Solución | C (g/dl) | t (seg) | $(t/t_0 - 1)$ $\eta_{rel.}$ | $(t/t_0 - 1)/C$ $\eta_{red.}$ |
|------------|-------------|------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Disolvente | | 104.6 | | |
| 1 | .9 | 222.0 | 1.1223 | 1.2470 |
| 2 | .8 | 207.0 | .9789 | 1.2237 |
| 3 | .7 | 193.8 | .8527 | 1.2182 |
| 4 | .6 | 180.0 | .7208 | 1.2014 |
| 5 | .5 | 166.8 | .5946 | 1.1893 |

$[\eta] = 1.1195$

6.2-Copolímeros estructurados core-shell.

Comparando los CS-1, CS-2 y CS-3 se observa que al aumentar la cantidad de iniciador de .03 a .06 y finalmente .12g, la conversión final no varía practicamente, lo cual nos indica que la concentración inicial de iniciadores es suficiente para el sistema, pero si aumentan el diámetro y disminuye el número de partículas. Durante la síntesis del CS-4 la agitación se suspendió por fallas eléctricas por un tiempo de 40 minutos aproximadamente. El efecto de ésta falla se reflejó en la conversión ya que permaneció constante después de que se suspendió la agitación. Dejamos los resultados de ésta corrida para mostrar la influencia de la agitación en la polimerización en emulsión. Los resultados finales para cada una de las corridas de core-shell se muestran en la tabla XXI.

TABLA XXI

| Corrida | X_T % | Dp (nm) | Np $\times 10^{-14}$ | $[\eta]$ |
|---------|------------|------------|-------------------------|----------|
| CS-1 | 75.00 | 147 | 1.56 | 1.2680 |
| CS-2 | 73.00 | 245 | .33 | .8803 |
| CS-3 | 78.00 | 255 | .31 | 2.1100 |
| CS-4 | 63.00 | 245 | .28 | 3.6299 |
| CS-5 | 85.00 | 257 | .24 | 2.7257 |
| CS-6 | 86.00 | 200 | .66 | 1.3435 |

Si comparamos el CS-3 y CS-5 ambos con semilla tipo F-II, con y sin n-Dm respectivamente en la coraza encontramos que hay mayor conversión en el CS-5 (78 y 85% respectivamente), observandose que la velocidad de polimerización es más rápida. El CS-6 se sintetizó en la segunda etapa en ausencia de n-Dm y a mayor velocidad de agitación que los anteriores, obteniéndose una conversión final del 86%. La conversión final de los CS-5 y CS-6 muestran un aumento de más del 10%

con respecto a los core-shells anteriores y se observa que la velocidad de polimerización es mayor en el CS-5 (sin n-Dm); sin embargo la conversión final es semejante para ambos casos. Por lo que podría afirmarse que la ausencia del n-Dm aumenta la velocidad de polimerización y la conversión final. Lo cual ésta de acuerdo con los resultados obtenidos por Donescu, Gosa y Ciupitolu (13). Este comportamiento lo podríamos explicar por una reacción redox entre el persulfato y el n-Dm generando radicales con poca actividad. En la figura 8 pg 86. puede apreciarse el comportamiento de las curvas cinéticas para los core-shells y en las tablas XXII a XXVII pgs.69-71, se puede observar el comportamiento cinético, de D_p y N_p a través del tiempo.

Lagos Flavio (14) presenta bajas conversiones (del 80 %) empleando como semilla PAEH y una carga de iniciadores de 0.06g de persulfato y 0.04 g de metabisulfito, para un tiempo de polimerización de 4 h. en proceso batch. En nuestro caso empleamos 0.21, 0.42 y 0.84g de cada uno de los iniciadores para las tres primeras corridas core-shell y el efecto sobre la conversión es bastante notable, ya que obtuvimos rendimientos del 75%. La concentración de LSS fue similar en ambos estudios.

El diámetro de partícula se hace constante al llegar a la conversión máxima para todos los casos. En aquellos core-shell en que se partio de una semilla de menor diámetro, como el caso de los CS-2, CS-3 y CS-5, cuyas semillas tenían diámetros de 103, 108 y 92 nm respectivamente se obtienen resultados finales de 245, 255 y 257 nm. y se observa también que en estos casos, con semillas de diámetro menor, el aumento de la conversión es alto, del 85% en nuestro caso contra el 20% en los resultados de Lagos en un caso similar. Ver figura 9 y comparar tablas VIII y XXI pgs. 67,63 y 84.

El crecimiento de partículas en el CS-1 es constante pero no homogéneo. En el estudio realizado por Rodrigo Velazquez y Victor Castaño sobre estos core-shells muestran para el CS-1, partículas con diámetro heterogéneo observándose ligeramente

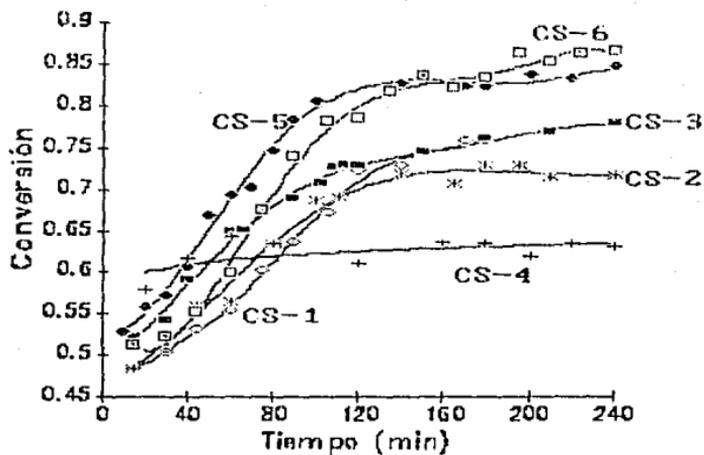


Fig.8- Comportamiento de la cinética de reacción a través del tiempo para los core shells.

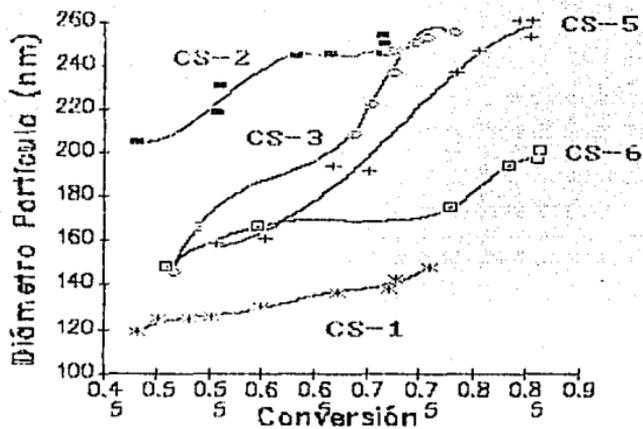


Fig.9- Tendencia general en el crecimiento de partículas para los core shells.

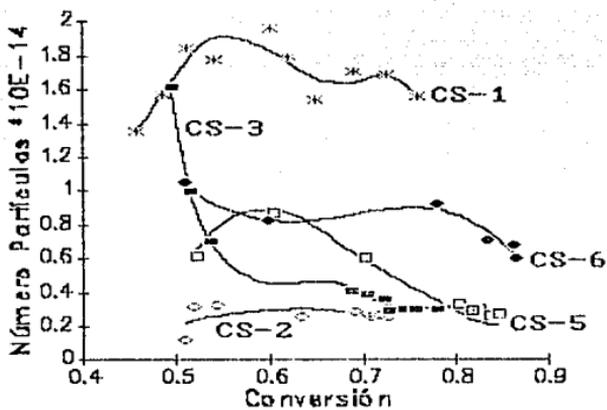


Fig.10- Formación de partículas para los core-shells en función de la conversión.

TABLA XXII (Corrida CS-1)

| Tiempo (min) | X _T % | X _{AcV} % | Dp (nm) | Np *10 ⁻¹⁴ |
|-----------------|---------------------|-----------------------|------------|--------------------------|
| 0 | 0000 | 0000 | 000 | 1.00 |
| 15 | 48.16 | 5.8 | 118 | 1.90 |
| 30 | 50.22 | 9.4 | 124 | 1.69 |
| 45 | 53.16 | 14.8 | 124 | 1.80 |
| 60 | 55.24 | 18.6 | 125 | 1.84 |
| 75 | 59.99 | 27.3 | 130 | 1.76 |
| 90 | 63.56 | 33.6 | 140 | 1.50 |
| 105 | 67.12 | 40.4 | 136 | 1.73 |
| 120 | 72.16 | 50.0 | 137 | 1.82 |
| 140 | 72.69 | 50.7 | 142 | 1.65 |
| 160 | 75.89 | 55.5 | 149 | 1.49 |
| 180 | 75.70 | 54.0 | 147 | 1.55 |

TABLA XXIII (Corrida CS-2)

| Tiempo (min) | X _T % | X _{AcV} % | Dp (nm) | Np *10 ⁻¹³ |
|-----------------|---------------------|-----------------------|------------|--------------------------|
| 0 | 0000 | 0000 | 000 | 1.00 |
| 10 | 52.00 | 2.87 | 140 | 10.85 |
| 20 | 49.30 | | 201 | 3.54 |
| 30 | 52.14 | 5.21 | 196 | 4.30 |
| 40 | 53.39 | 7.70 | 197 | 4.07 |
| 50 | 56.10 | 13.77 | 248 | 2.14 |
| 60 | 56.20 | 13.90 | 230 | 2.69 |
| 80 | 63.33 | 29.10 | 244 | 2.54 |
| 100 | 68.53 | 40.28 | 240 | 2.89 |
| 120 | 68.45 | | 244 | 2.77 |
| 140 | 71.65 | 46.90 | 249 | 2.71 |
| 180 | 72.73 | 49.30 | 258 | 2.47 |
| 240 | 71.58 | 52.00 | 251 | 2.58 |

TABLA XXIV (Corrida CS-3)

| Tiempo (min) | X _T % | X _{Acv} % | Dp (nm) | Np *10 ⁻⁴⁹ |
|-----------------|---------------------|-----------------------|------------|--------------------------|
| 0 | 0000 | 0000 | 000 | 1.000 |
| 10 | 46.53 | | 132 | 11.80 |
| 20 | 51.65 | 5.00 | 145 | 9.89 |
| 40 | 58.78 | 19.60 | 165 | 8.41 |
| 60 | 64.70 | 32.40 | 165 | 8.30 |
| 80 | 56.80 | 16.58 | 201 | 4.11 |
| 100 | 70.53 | 46.78 | 222 | 3.81 |
| 120 | 72.80 | 46.90 | 245 | 2.84 |
| 150 | 72.30 | 47.20 | 244 | 2.90 |
| 180 | 74.50 | 51.60 | 248 | 2.70 |
| 210 | 75.65 | 53.20 | 250 | 2.75 |
| 240 | 78.10 | 55.60 | 255 | 2.60 |

TABLA XXV (Corrida CS-4)

| Tiempo (min) | X _T % | X _{Acv} % | Dp (nm) | Np *10 ⁻⁴⁹ |
|-----------------|---------------------|-----------------------|------------|--------------------------|
| 0 | 0000 | 0000 | 000 | 1.00 |
| 20 | 57.68 | 12.11 | 129 | 15.60 |
| 40 | 61.44 | 21.38 | 148 | 11.00 |
| 60 | 66.22 | 30.81 | 177 | 6.97 |
| 80 | 63.38 | 27.84 | 207 | 4.17 |
| 100 | 56.52 | 13.14 | 203 | 3.94 |
| 120 | 63.66 | 22.41 | 223 | 3.35 |
| 140 | 68.66 | 38.09 | 244 | 2.75 |
| 160 | 68.60 | 83.08 | 228 | 4.33 |
| 180 | 63.60 | 26.66 | 231 | 3.01 |
| 200 | 61.64 | 23.63 | 238 | 2.66 |
| 220 | 63.29 | 26.51 | 245 | 2.51 |
| 240 | 62.90 | 25.65 | 246 | 246 |

TABLA XXVI (Corrida CS-5)

| Tiempo (min) | X _T % | X _{Acv} % | Dp (nm) | Np *10 ⁻¹⁸ |
|-----------------|---------------------|-----------------------|------------|--------------------------|
| 0 | 00.00 | 00.00 | 000 | 1.00 |
| 20 | 55.70 | 8.43 | 158 | 8.25 |
| 40 | 60.44 | 17.36 | 160 | 8.61 |
| 60 | 69.22 | 34.41 | 204 | 4.76 |
| 80 | 74.58 | 47.59 | 187 | 6.71 |
| 100 | 80.45 | 58.97 | 246 | 3.15 |
| 120 | 83.38 | 68.43 | 252 | 3.11 |
| 140 | 82.69 | 64.59 | 256 | 2.87 |
| 160 | 81.80 | 61.88 | 257 | 2.81 |
| 180 | 82.31 | 63.12 | 260 | 2.78 |
| 200 | 83.71 | 66.09 | 272 | 2.55 |
| 220 | 83.15 | 65.78 | 280 | 2.30 |
| 240 | 84.71 | 73.46 | 288 | 2.15 |

TABLA XXVII (Corrida CS-6)

| Tiempo (min) | X _T % | X _{Acv} % | Dp (nm) | Np *10 ⁻¹⁸ |
|-----------------|---------------------|-----------------------|------------|--------------------------|
| 0 | 00.00 | 00.00 | 000 | 1.00 |
| 15 | 51.02 | 2.63 | 148 | 10.47 |
| 30 | 52.04 | 4.61 | | |
| 45 | 54.96 | 10.20 | | |
| 60 | 59.74 | 20.00 | 166 | 8.21 |
| 75 | 67.26 | 26.00 | | |
| 90 | 73.69 | 38.66 | | |
| 105 | 77.89 | 46.89 | 174 | 9.17 |
| 120 | 78.34 | 47.70 | | |
| 135 | 81.70 | 54.32 | | |
| 150 | 83.40 | 57.72 | 194 | 6.99 |
| 195 | 86.24 | 63.20 | 197 | 6.72 |
| 240 | 86.40 | 63.80 | 200 | 5.92 |

la estructura core-shell dentro de las mismas. La foto no da buena información por el tipo de papel empleado. Ver foto 1 pg. 73. El CS-2 presenta partículas con estructuras core-shell pero las partículas no son perfectamente esféricas y su núcleo no está totalmente centrado. Se observa también que la coraza es más grande que el núcleo. Ver foto 2 pg. 74. El CS-3 presenta mejor morfología con partículas más esféricas y el núcleo más centrado. Ver foto 3 pg. 75. En el CS-6 el núcleo no queda perfectamente centrado y se observa que se dirige hacia la periferia como si fuera a abortar, indicando que hay segregación de fases. Ver foto 4 pg. 76. Se observa en general que hay coalescencia de partículas de PACV formadas en fase acuosa sobre la semilla e interacción de fases entre las partículas. El comportamiento del número de partícula en todos los casos a excepción del CS-3 es aumentar al inicio, disminuir y estabilizarse. La disminución puede deberse a coalescencia de las partículas durante la síntesis de estos compuestos. El CS-3 presenta una disminución bastante grande del número de partículas que, puede ser atribuida también a fenómenos de coalescencia. Ver figura 10 pg. 69.

Los resultados de viscosimetría se comparan en el siguiente cuadro:

| | | [η] | | [η] _f |
|------|--------------------------|------------|----------------|-------------------------|
| CS-1 | Semilla tipo FI con nDm | .9938 | coraza con nDm | 1.2680 |
| CS-2 | Semilla tipo FI con nDm | 1.1330 | coraza con nDm | .8803 |
| CS-3 | Semilla tipo FII sin nDm | 1.9983 | coraza con nDm | 2.1100 |
| CS-4 | Semilla tipo FII sin nDm | 2.9783 | coraza con nDm | 3.6299 |
| CS-5 | Semilla tipo FII sin nDm | 2.3100 | coraza sin nDm | 2.7253 |
| CS-6 | Semilla tipo FI con nDm | 1.1195 | coraza sin nDm | 1.3435 |

[η] = Viscosidad intrínseca de la semilla

[η]_f = Viscosidad intrínseca del latex final

La [η] de las semillas de los CS-1, CS-2 y CS-6 del tipo F-I (con n-Dm) presentan valores similares, pero en la coraza los CS-1 y CS-2 con n-Dm, presentan valores de [η]_f diferentes.



Foto 1- Copolímero estructurado CS-1



Foto 2- Copolímero estructurado CS-2

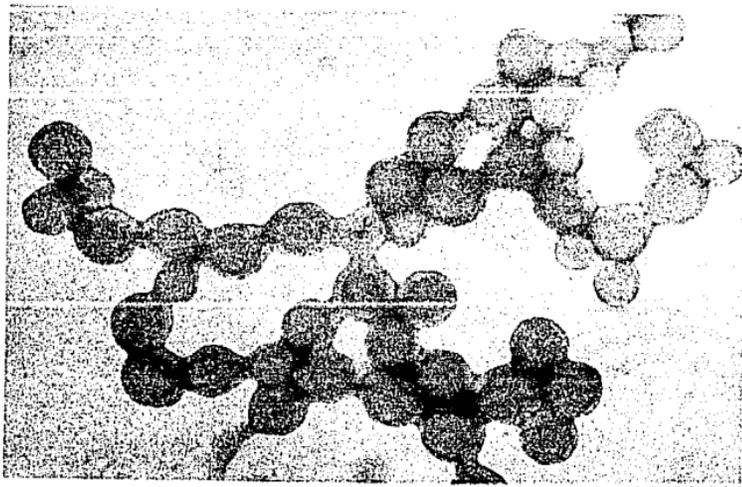


Foto 3- Copolímero estructurado CS-3



Foto 4- Copolímero estructurado CS-6

La disminución de la $[\eta]_f$ en el CS-2 se puede explicar porque la concentración de iniciador fué del doble con respecto al CS-1. En el caso del CS-6 sin n-Dm en la coraza, esperaríamos una alta masa molecular y por consiguiente un valor de $[\eta]_f$ alto, sin embargo el valor obtenido es aproximado al del CS-1 y esto es debido a que la concentración de iniciador fue cuatro veces mayor que en el CS-1. Los CS-3, CS-4 y CS-5 con semilla tipo F-II (sin n-Dm), presentan valores diferentes de $[\eta]$ en la semilla y se observa claramente el efecto del n-Dm sobre la masa molecular con respecto a los valores de las semillas del tipo F-I. El CS-4 presenta un valor alto y creemos que se debió a la suspensión de la agitación por 40 min. durante la síntesis, ya que se abatió la conversión y prácticamente la $[\eta]_f$ debería corresponder a la de la semilla, por lo que no es explicable el valor de 3.62. El CS-3 con n-Dm en la coraza, presenta un valor de $[\eta]_f$ similar al valor de $[\eta]$ de la semilla, no hay un aumento en la masa molecular de este. El CS-5 sin n-Dm en la coraza presenta un valor de $[\eta]_f$ superior al CS-3, lo cual es lo esperado por el efecto del n-Dm sobre la masa molecular. Los valores obtenidos para cada uno de los core-shell se pueden observar en las tablas XXVIII a XXXIII pgs 78-80.

Como la $[\eta]$ ésta relacionada con el peso molecular $[M]$ podemos hablar de 4 tipos de estructuras

| | | |
|-------------|-------------------|-------------------|
| CS-1 y CS-2 | núcleo $[M]$ baja | coraza $[M]$ baja |
| CS-3 y CS-4 | núcleo $[M]$ alta | coraza $[M]$ baja |
| CS-5 | núcleo $[M]$ alta | coraza $[M]$ alta |
| CS-6 | núcleo $[M]$ baja | coraza $[M]$ alta |

Si analizamos las fotos por MET se observa que en el CS-1 no se distingue núcleo y coraza, esto podría explicarse porque la masa molecular de ambas especies es baja produciéndose un fenómeno de difusión de fases destruyéndose la estructura core-shell. Ver foto 1 pag. 73. En el CS-2 se presenta el mismo fenómeno en algunas partículas, en la foto 2 pag. 74 se observa que el core va disminuyendo de tamaño y llega a

RESULTADOS VISCOSIMETRICOS

TABLA XXVIII (Corrida CS-1)

| Solución | C (g/dl) | t (seg) | $(t/t_0 - 1)$ $\eta_{rel.}$ | $(t/t_0 - 1)/C$ $\eta_{red.}$ |
|------------|-------------|------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Disolvente | | 97.1 | | |
| 1 | .72 | 196.9 | 1.0284 | 1.4352 |
| 2 | .65 | 185.9 | .9156 | 1.4194 |
| 3 | .59 | 177.0 | .8250 | 1.4068 |
| 4 | .54 | 169.8 | .7489 | 1.3934 |
| 5 | .46 | 158.6 | .6337 | 1.3754 |

$[\eta] = 1.2680$

TABLA XXIX (Corrida CS-2)

| Solución | C (g/dl) | t (seg) | $(t/t_0 - 1)$ $\eta_{rel.}$ | $(t/t_0 - 1)/C$ $\eta_{red.}$ |
|------------|-------------|------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Disolvente | | 97.1 | | |
| 1 | .39 | 213.9 | 1.2032 | 3.0529 |
| 2 | .36 | 200.0 | 1.0695 | 2.9115 |
| 3 | .34 | 184.9 | .9044 | 2.6773 |
| 4 | .29 | 168.2 | .7323 | 2.4772 |
| 5 | .26 | 157.3 | .6205 | 2.3619 |

$[\eta] = .8803$

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

TABLA XXX (Corrida CS-3)

| Solución | C (g/dl) | t (seg) | $(t/t_0 - 1)$ $\eta_{rel.}$ | $(t/t_0 - 1)/C$ $\eta_{red.}$ |
|------------|-------------|------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Disolvente | | 104.6 | | |
| 1 | 1.0 | 474.4 | 3.5354 | 3.5354 |
| 2 | .83 | 392.5 | 2.7519 | 3.3024 |
| 3 | .72 | 339.2 | 2.2428 | 3.1403 |
| 4 | .55 | 277.8 | 1.6558 | 2.9835 |
| 5 | .42 | 219.8 | 1.1028 | 2.6471 |

$[\eta] = 2.1100$

TABLA XXXI (Corrida CS-4)

| Solución | C (g/dl) | t (seg) | $(t/t_0 - 1)$ $\eta_{rel.}$ | $(t/t_0 - 1)/C$ $\eta_{red.}$ |
|------------|-------------|------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Disolvente | | 97.1 | | |
| 1 | .40 | 342.6 | 2.5290 | 6.3225 |
| 2 | .35 | 303.2 | 2.1239 | 6.0684 |
| 3 | .30 | 263.3 | 1.7129 | 5.7096 |
| 4 | .25 | 226.9 | 1.3372 | 5.3487 |
| 5 | .20 | 193.6 | .9941 | 4.9706 |

$[\eta] = 3.6299$

TABLA XXXII (Corrida CS-5)

| Solución | C (g/dl) | t (seg) | (t/t_0-1) $\eta_{rel.}$ | $(t/t_0-1)/C$ $\eta_{red.}$ |
|------------|-------------|------------|------------------------------|--------------------------------|
| Disolvente | | 97.1 | | |
| 1 | .43 | 306.8 | 2.1607 | 4.9901 |
| 2 | .38 | 266.5 | 1.7458 | 4.6074 |
| 3 | .30 | 223.6 | 1.3033 | 4.2999 |
| 4 | .25 | 195.8 | 1.0176 | 4.0286 |
| 5 | .22 | 177.7 | .8312 | 3.8390 |

$[\eta]=2.7257$

TABLA XXXIII (Corrida CS-6)

| Solución | C (g/dl) | t (seg) | (t/t_0-1) $\eta_{rel.}$ | $(t/t_0-1)/C$ $\eta_{red.}$ |
|------------|-------------|------------|------------------------------|--------------------------------|
| Disolvente | | 104.6 | | |
| 1 | .70 | 351.4 | 2.3595 | 3.3707 |
| 2 | .65 | 326.8 | 2.1243 | 3.2681 |
| 3 | .60 | 300.1 | 1.8693 | 3.1155 |
| 4 | .55 | 276.1 | 1.6398 | 2.9814 |
| 5 | .50 | 250.8 | 1.3977 | 2.7954 |

$[\eta]=1.3435$

presentarse partículas sin ninguna estructura. En el CS-3 y CS-4 por el contrario se esperaría una mejor estructura core-shell ya que las moléculas del núcleo son de elevado masa molecular y difícilmente permiten la difusión de la segunda capa a pesar de que esta es de menor masa molecular. Ver foto 3 pag. 75 para el CS-3. El CS-5 teóricamente debería dar la mejor estructura core-shell por su elevada masa molecular en el núcleo y coraza que dificultan la difusión. En el CS-6 el núcleo de PAEH tiene baja masa molecular y la coraza elevada, también en éste caso esperamos una estructura core-shell definida porque el carácter hidrofílico de la coraza favorece que el polímero se mantenga en la parte externa presentándose inclusive fenómenos de segregación de fases como se observa en la foto 4 pag. 76. en la que la coraza y el núcleo se han segregado de tal manera que no hay una distribución concéntrica de las dos fases.

En el análisis térmico encontramos 3 valores de Tg. El primer valor corresponde al PAEH, que coincidió con el valor reportado (17). Una Tg intermedia que ésta en función del AcV copolimerizado con el monómero residual de AEH de la semilla. A mayor cantidad de AcV copolimerizado mayor valor de Tg. El tercer valor corresponde al del homopolímero de PACv que también ésta muy cercano al reportado en la literatura.

TABLA XXXIV

Composición por RMN H^+ y Tg.

| Corrida | Composición (RMN H^+) | | Tg (°C) | | |
|---------|--------------------------|------------------|------------|-------|----|
| | X _{AcV} | X _{AEH} | | | |
| CS-1 | .64 | .36 | -51 | 2.0 | 30 |
| CS-2 | .46 | .54 | -52 | -12.0 | 32 |
| CS-3 | .61 | .39 | -53 | -9.0 | 29 |
| CS-4 | -- | -- | -45 | 2.0 | 30 |
| CS-5 | .54 | .46 | -49 | 0.0 | 32 |
| CS-6 | .55 | .45 | -50 | -8.0 | 32 |

La composición por RMN H¹ para cada uno de los core-shell debe analizarse considerando que la composición en la alimentación fué de 10g de AcV y 10g de AEH lo que corresponde a una relación molar de 0.68 de AcV y 0.32 de AEH pero que el AcV que se agregó en la segunda etapa no reacciono totalmente. Si analizamos los resultados de acuerdo con la conversión podemos obtener para cada caso los resultados teóricos de la composición esperada en el los cuales comparados con los datos experimentales reflejan un acuerdo dentro de los límites del error experimental. Los datos del CS-4 no se obtuvieron por presentar poca solubilidad en cloroformo. los datos obtenidos se muestran en el siguiente cuadro:

| X _T % | CS # | X _{AcV} % | X _{AEH} % | RMN Calculado | | RMN experimental | |
|---------------------|---------|-----------------------|-----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | | | X _{AcV} | X _{AEH} | X _{AcV} | X _{AEH} |
| 75.0 | 1 | 54.0 | 100.0 | 54.0 | 46.0 | 64.0 | 36.0 |
| 73.0 | 2 | 52.0 | 100.0 | 52.0 | 48.0 | 45.0 | 54.0 |
| 78.0 | 3 | 55.0 | 100.0 | 54.0 | 46.0 | 61.0 | 39.0 |
| 63.0 | 4 | 26.0 | 100.0 | 35.0 | 65.0 | ---- | ---- |
| 85.0 | 5 | 73.4 | 100.0 | 61.0 | 39.0 | 54.0 | 46.0 |
| 86.0 | 6 | 73.8 | 100.0 | 61.0 | 39.0 | 55.0 | 45.0 |

Comparando los valores de T_g de los CS-1 y CS-2 observamos que cuando la incorporación del acetato de vinilo en el copolímero es mayor el valor de la T_g intermedia aumenta, para este caso de -12°C en el CS-2 a 2.0°C en el CS-1. Los CS-4, CS-5 y CS-6 presentan un comportamiento similar.

6.3-Copolímeros homogéneos en semicontinuo.

El comportamiento que presentan las curvas cinéticas durante el tiempo de adición indican que hay una conversión mayor a la cantidad de monómero alimentado y esto se debe al monómero residual que quedo en el pie de cuba. El comportamiento seguido por el SC-5 que va por abajo de la recta de adición lo podríamos explicar por un efecto de baja concentración de monómero ya que con respecto a las otras corridas en este caso la conversión, en el prepolímero fué mas alta (75%) y la adición de la mezcla de monómeros en semicontinuo fué mas lenta, lo que dio lugar a una concentración baja de monómeros en el momento de la adición en semicontinuo. En ésta corrida la conversión final fue del 77%. Ver fig 11 pg 84.

Proceso Semicontinuo:

La siguiente tabla muestra los resultados finales obtenidos para cada uno de las corridas:

TABLA XXXV

| Corrida | X_i | Dp (nm) | Np 1×10^{-14} | $[\eta]$ |
|---------|-------|------------|---------------------------|----------|
| SC-1 | 75.00 | 115 | 3.37 | 1.0585 |
| SC-2 | 60.00 | 71 | 11.50 | .7479 |
| SC-3 | 54.00 | 60 | 17.20 | ----- |
| SC-4 | 77.00 | 82 | 9.27 | ----- |
| SC-5 | 76.00 | 90 | 7.20 | 1.7066 |

Comparando SC-1 y SC-2 este último con mayor concentración de emulsificante, observamos que el aumento en la concentración de este disminuye la conversión, efecto no esperado sobre la velocidad de polimerización, ya que la velocidad de polimerización depende directamente de la concentración del emulsificante, esto es $V_p \propto [E]^{0.6}$, $[I]^{0.4}$, N.(6). Este

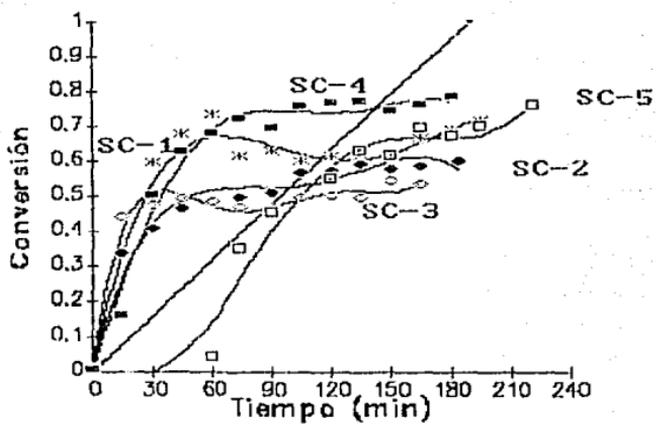


Fig.11- Conversión vs tiempo de adición para los semicontinuos.

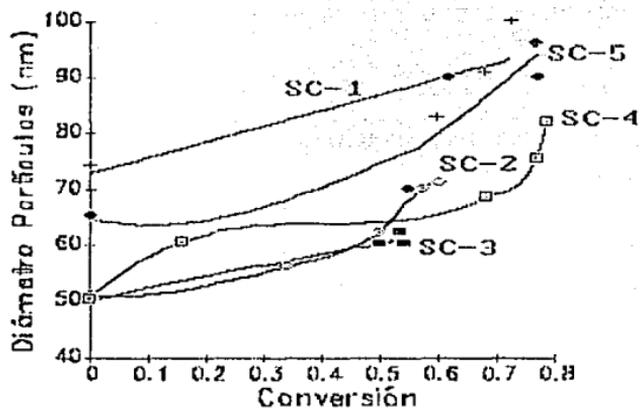


Fig.12- Crecimiento de partículas durante el tiempo de adición para los semicontinuos.

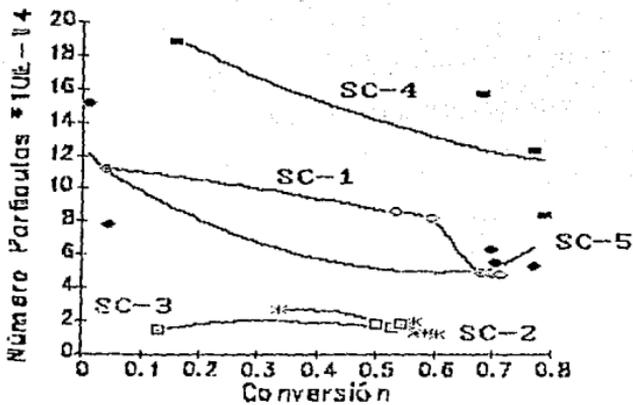


Fig.13- Formación de partículas durante la adición de monómeros en proceso semicontinuo.

problema podría explicarse por la alta solubilidad del AcV en agua, aumentada con la concentración de emulsificante y que determinamos experimentalmente encontrando que la aumenta 3.7 veces a una concentración de 0.03g. de LSS, sin embargo el aumento de LSS explica que el diámetro de las partículas sea menor y el número de ellas mayor en el SC-2. (Ver tabla III pg 33). Los SC-2 y SC-3 bajo las mismas condiciones excepto que al SC-3 no se le adiciono n-Dm, reflejan que la conversión final también es baja (59.0% y 54.0% respectivamente), lo que nos hace pensar que una gran parte de AcV queda solubilizado en fase acuosa sin reaccionar totalmente, lo que si se observa es un aumento en el número y una disminución en el diámetro de partículas. Este efecto tendra que verificarse. Ver fig.12 y 13 pgs. 85 y 86. Comparando nuestros resultados con los obtenidos por Guillot y Guyot (15), esperaríamos un comportamiento similar del AcV y del acrilonitrilo. Ellos sugieren un mecanismo de nucleación homogénea en la reacción que dependería de la cantidad de radicales libres presentes en la fase acuosa, parece ser que el AcV no sigue este mecanismo y habría que comprobar si requiere una mayor concentración de radicales para que éste mecanismo en fase acuosa aumente la conversión del AcV solubilizado. Los SC-1 y SC-4 tienen una conversión final similar (75. y 77.% respectivamente). No se observa efecto negativo del n-Dm sobre la conversión final como en el caso de los homopolimeros de AEH. La velocidad de agitación fue mayor en el SC-4 pero no hay efecto en la conversión final, pero si en el diámetro de las partículas. Comparando los SC-4 y SC-5 a una velocidad de agitación de 420 y 500 rpm, respectivamente no se observaron cambios en la conversión final y el efecto mas notable es el de que a mayor velocidad de agitación el diámetro de partícula disminuye y el número aumenta. Los resultados de conversión, diámetro y número de partículas a través del tiempo se muestran en las tablas XXXVI A XXXX pgs. 88-90. Comparando estos resultados con los de Donescu, Gosa y Ciopitoiu (13), si bien nosotros no trabajamos en un rango tan amplio como el de ellos

TABLA XXXVI (Corrida SC-1)

| Tiempo (min) | X _I % | Dp (nm) | Np *10 ⁻⁴⁴ |
|-----------------|---------------------|------------|--------------------------|
| 0 | 0000 | 000 | 1.00 |
| 30 | 68.20 | 74 | 11.20 |
| 60 | 68.60 | | |
| 90 | 72.28 | 83 | 8.54 |
| 120 | 74.07 | | |
| 150 | 68.68 | 90 | 8.10 |
| 180 | 66.40 | | |
| 210 | 66.18 | | |
| 240 | 74.65 | 101 | 4.87 |
| 270 | 76.46 | | |
| 315 | 76.89 | 115 | 3.37 |

TABLA XXXVII (Corrida SC-2)

| Tiempo (min) | X _I % | Dp (nm) | Np *10 ⁻⁴⁴ |
|-----------------|---------------------|------------|--------------------------|
| 0 | 0000 | 000 | 1.00 |
| 30 | 68.00 | 50 | 1.01 |
| 60 | 69.43 | | |
| 90 | 64.90 | 56 | 26.33 |
| 120 | 67.81 | 62 | 19.00 |
| 150 | 61.08 | | |
| 180 | 62.98 | 70 | 12.40 |
| 210 | 61.24 | | |
| 240 | 60.76 | 71 | 12.00 |
| 270 | 60.55 | 71 | 11.50 |
| 300 | 60.58 | 71 | 11.56 |

TABLA XXXVIII (Corrida SC-3)

| Tiempo (min) | X_i % | Dp (nm) | Np $\times 10^{-14}$ |
|-----------------|------------|------------|-------------------------|
| 0 | 0000 | 000 | 1.00 |
| 30 | 63.00 | 50 | 1.34 |
| 60 | 70.48 | | |
| 90 | 60.74 | 55 | 1.45 |
| 120 | 58.21 | | |
| 150 | 51.61 | | |
| 180 | 53.00 | 60 | 1.67 |
| 210 | 54.16 | | |
| 240 | 54.21 | 62 | 1.52 |
| 300 | 54.58 | 60 | 1.72 |

TABLA XXXIX (Corrida SC-4)

| Tiempo (min) | X_i % | Dp (nm) | Np $\times 10^{-14}$ |
|-----------------|------------|------------|-------------------------|
| 0 | 0000 | 000 | 1.00 |
| 30 | 25.55 | | |
| 60 | 41.84 | 60 | 18.70 |
| 90 | 67.99 | | |
| 120 | 74.47 | 68 | 15.60 |
| 150 | 74.46 | | |
| 180 | 78.33 | 75 | 12.20 |
| 210 | 75.29 | | |
| 240 | 77.42 | 86 | 8.27 |
| 270 | 78.31 | | |
| 300 | 76.50 | 82 | 9.27 |

TABLA XXXX (Corrida SC-5)

| Tiempo (min) | X _I % | Dp (nm) | Np *10 ⁻¹⁴ |
|-----------------|---------------------|------------|--------------------------|
| 0 | 0000 | 000 | 1.00 |
| 30 | 72.90 | 65 | 15.10 |
| 60 | 75.04 | | |
| 90 | 49.24 | | |
| 120 | 45.33 | 70 | 7.74 |
| 150 | 65.22 | | |
| 180 | 63.07 | | |
| 210 | 65.91 | | |
| 240 | 68.77 | 90 | 6.27 |
| 255 | 70.08 | | |
| 300 | 74.19 | 96 | 5.40 |
| 360 | 76.97 | 90 | 7.20 |

(200-800 rpm), no encontramos un cambio apreciable ya que ellos reportan que hay una relación directa entre la velocidad de agitación y la conversión (a mayor velocidad de agitación mayor conversión).

La viscosidad de los SC-1 y SC-2 (1.0585 y .7449 respectivamente) son menores que la del SC-3 (1.7086), y esto se puede atribuir a que el n-Dm se adiciono 10 min. después de haberse iniciado el pie de cuba en el SC-3, lo cual provoco que al principio la masa molecular de los polímeros formados fuera mayor.

Por MET se observa para el SC-1 partículas con estructura core-shell en las cuales se pueden apreciar partículas agrupadas de PAEH rodeadas por una capa de copolímero PAEH/AcV y partículas con núcleo definido y coraza de copolímero PAEH/AcV. El agrupamiento de partículas se debe a que inicialmente en el pie de cuba, se formaron partículas tanto de PAEH (por su alta reactividad), como de copolímero PAEH/AcV y que durante la adición en semicontinuo se siguieron formando partículas que se agruparon con las preformadas en el prepolímero. Este mismo comportamiento presenta el SC-3. Ver fotos 5 y 7 pgs. 92 y 94. Se puede apreciar para estos dos casos, al igual que en los core-shells que la coraza es bastante grande comparada con el núcleo. En el SC-2 las fotos no nos dan una información completa por exceso de ATP. En esta corrida se aumento la concentración de LSS y las partículas presentan una apariencia mas homogénea en composición y partículas ricas en AcV incrustadas en las partículas ricas en AEH, dando una estructura tipo confeti y no son esféricas como se puede apreciar en la foto 6 pg. 93. Estas partículas ricas en AcV incrustadas en las ricas de AEH se debieron haber formado por nucleación homogénea en fase acuosa, ya que el aumento en la concentración de LSS incrementa la solubilidad del AcV. No se realizó el análisis viscosimétrico a las corridas SC-3 y SC-4 por tener poca solubilidad. Las síntesis se realizaron en ausencia de n-Dm y de ahí su alto peso molecular que hizo practicamente insoluble el polímero. Esta fue también la

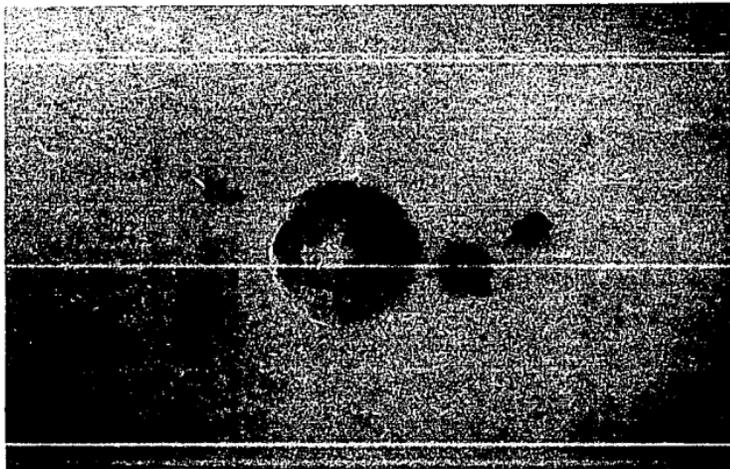


Foto 5- Copolimero en semicontinuo SC-1



FOTO 6 - Copolímero en semicontinuo SC-2

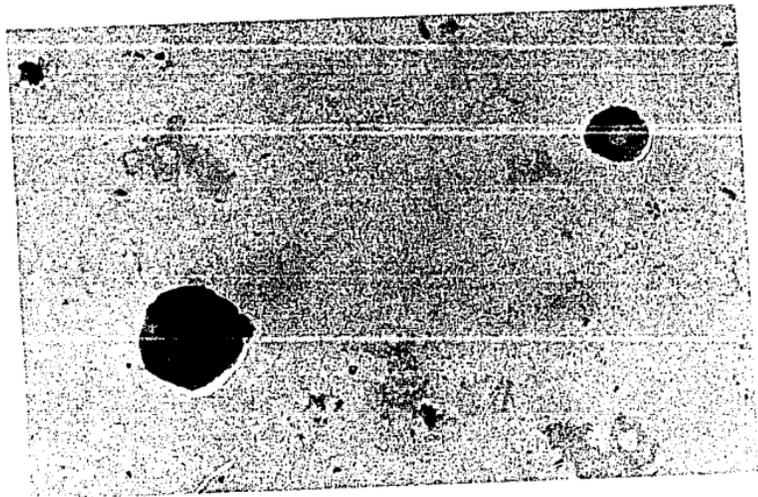


Foto 7 - Copolímero en semicontinuo SC-5

causa de que no se realizará análisis de composición por RMN H⁺. Este alto peso molecular no es el esperado ya que en procesos en semicontinuo el peso molecular no es tan grande. También se podría explicar por fenómenos de reticulación. Ver tabla XXXV pg.83. o los resultados a diferentes concentraciones en las tablas XXXII a XXXIV pgs 96-97.

TABLA XXXXI

Composición por RMN H⁺ y Tg.

| Corrida | Composición (RMN H ⁺) | | Tg (°C.) | |
|---------|-----------------------------------|------------------|-------------|----------------------|
| | X _{AcV} | X _{AEH} | PAEH | C/Límero PAEH/AcV |
| SC-1 | .2857 | .7141 | -49 | -8 |
| SC-2 | .1724 | .8276 | -49 | -16 |
| SC-3 | | | -50 | -19 |
| SC-4 | | | -50 | -14 |
| SC-5 | .2857 | .7143 | -50 | -2 |

La tabla anterior nos muestra que a pesar de que se adicionó la mezcla de monómeros en el pie de cuba y durante la adición se siguió formando el homopolímero de PAEH, lo cual es aceptable dada la alta reactividad y poca solubilidad del AEH. Se observa que al aumentar la proporción de acetato de vinilo en el copolímero se tiene un valor de Tg intermedio mayor, por ejemplo al comparar el SC-1 o SC-5 que tienen una mayor composición de acetato, presentan valores de Tg, -8°C y -1°C respectivamente, con respecto al valor del SC-2 -16°C. Los SC-2 y SC-3 en los que la conversión final fue de 55.0% aproximadamente presentaron valores de Tg para el copolímero de -16 y -19°C, respectivamente, lo cual indica mayor concentración de AEH en el copolímero debido a que el aumento en el LSS aumenta la solubilidad del AcV en agua y disminuye su concentración en las partículas y por lo tanto disminuye su incorporación en el copolímero.

RESULTADOS VISCOSIMETRICOS

TABLA XXXXII (Corrida SC-1)

| Solución | C (g/dl) | t (seg) | $(t/t_0 - 1)$ $\eta_{rel.}$ | $(t/t_0 - 1)/C$ $\eta_{red.}$ |
|------------|-------------|------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Disolvente | | 104.6 | | |
| 1 | 1.23 | 248.3 | 1.3738 | 1.1133 |
| 2 | 1.03 | 223.2 | 1.1338 | 1.1026 |
| 3 | .88 | 205.7 | .9665 | 1.0966 |
| 4 | .68 | 182.7 | .7467 | 1.0892 |
| 5 | .56 | 168.1 | .6071 | 1.0823 |

$[\eta] = 1.0585$

TABLA XXXXIII (Corrida SC-2)

| Solución | C (g/dl) | t (seg) | $(t/t_0 - 1)$ $\eta_{rel.}$ | $(t/t_0 - 1)/C$ $\eta_{red.}$ |
|------------|-------------|------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Disolvente | | 104.6 | | |
| 1 | 1.52 | 265.5 | 1.4519 | 1.0125 |
| 2 | 1.27 | 232.5 | 1.2228 | .9660 |
| 3 | 1.08 | 210.1 | 1.0086 | .9296 |
| 4 | .95 | 195.5 | .8690 | .9253 |
| 5 | .84 | 183.4 | .7533 | .8928 |

$[\eta] = .7449$

TABLA XXXXIV (Corrida SC-5)

| Solución | C (g/dl) | t (seg) | $(t/t_0 - 1)$ $\eta_{rel.}$ | $(t/t_0 - 1)/C$ $\eta_{red.}$ |
|------------|-------------|------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Disolvente | | 104.6 | | |
| 1 | .78 | 263.9 | 1.5232 | 1.9330 |
| 2 | .66 | 235.2 | 1.2488 | 1.9016 |
| 3 | .56 | 214.9 | 1.0545 | 1.8733 |
| 4 | .49 | 200.0 | .9120 | 1.8519 |
| 5 | .44 | 188.4 | .8011 | 1.8299 |

$[\eta] = 1.7066$

VIII- CONCLUSIONES

1- En éste trabajo se demostró que se pueden sintetizar homopolímeros de de PAcV y PAEH en emulsión encontrándose que la velocidad de polimerización del AEH es mucho mayor que la del AcV, trabajando a las mismas condiciones. Analizando las variables del proceso encontramos que la presencia del agente de transferencia , tipo n-Dm disminuye la velocidad de polimerización debido a que sus radicales formados presentan menor actividad, disminuyendo también la viscosidad y por lo tanto la masa molecular. Siendo el AcV muy soluble en agua es muy probable que se presenten fenómenos de nucleación homogénea, lo cual se demuestra porque el número de partículas fué aumentado durante todo el proceso. Además su alta solubilidad explica que la conversión sea mas baja con respecto al AEH cuya solubilidad es menor y que presenta principalmente nucleación micelar haciendo que el número de partículas se haga constante.

2- Se sintetizaron copolímeros estructurados con un núcleo de PAEH y una coraza de PAcV en proceso batch en emulsión, observándose la formación de una interfase de copolímero PAEH coAcV debido a que no se eliminó el PAEH residual al sintetizar la semilla. La presencia de esta interfase se demostró al determinar el comportamiento térmico ya que se observaron tres valores de Tg correspondientes a los homopolímeros y copolímeros, observándose además en las diferentes corridas que la cantidad de AcV incorporado en el copolímero ejercía un efecto en la Tg que aumenta al aumentar la concentración de AcV en dicha interfase. Corroborando lo que ya se había observado en los homopolímeros por separado, la presencia del n-Dm en general disminuye la conversión final. Cuando se añadió agente de transferencia en el núcleo o la coraza se observó una disminución de la viscosidad de la semilla o de la viscosidad final del polímero. En general observamos por MET que las estructuras son mas claras cuando

no se usa agente de transferencia lo cual se explica debido a que cuando los polímeros son de mayor masa molecular se evita la difusión de las moléculas dentro de la estructura. La presencia de la interfase ayuda a disminuir la segregación de fases. La RMN H^+ confirma la composición final de los copolímeros.

3- La síntesis de los copolímeros homogéneos no dió los resultados esperados. Se sintetizó un prepolímero para tratar de establecer un número fijo de partículas y se continuó la adición de monómeros en semicontinuo sin que se pudiera evitar la formación de homopolímero de PAEH, debido a la alta reactividad de este monómero comparado con el AcV. Esto se demostró por la presencia de dos T_g , una correspondiente al homopolímero de PAEH y otra al copolímero.

En estas corridas se observa un aumento ligero pero progresivo del diámetro de partículas durante la reacción pero el número de partículas primero aumenta y después disminuye, lo cual confirma la nucleación homogénea para el caso del AcV que polimeriza en solución acuosa llegando a longitudes críticas precipitando y formando muchas pequeñas partículas que finalmente se colapsan sobre otras.

La microscopía electrónica nos confirma que se forma el PAEH y un copolímero de PAEH/AcV para las corridas en las que se trabajó con una concentración de LSS mas baja. Para los casos en los que la concentración de LSS es mas alta la MET nos muestra que en el prepolímero se formó una semilla de PAEH y de copolímero AEH/AcV, esto unido al hecho de que se tenga una nucleación homogénea hace que la estructura final de las partículas sea de tipo confeti, mostrando varias fases ocluidas dentro la matriz del copolímero.

En general observamos en el estudio realizado que hay una relación directa entre el procedimiento de síntesis, la morfología y las propiedades finales del polímero.

APENDICE-I

Resonancia Magnético Nuclear

La resonancia magnético nuclear (RMN) es una técnica espectroscópica que estudia los núcleos en resonancia en presencia de un campo magnético, no desde el punto de vista físico, sino en términos de la estructura molecular.

Los métodos espectroscópicos son clasificados de acuerdo con la longitud de onda del espectro electromagnético con la que absorbe o emite energía una muestra de material, o de acuerdo con el mecanismo involucrado en la absorción de energía.

La RMN se sitúa en el espectro electromagnético en la zona de la radio frecuencia (ondas de radio y televisión), y proporciona información sobre la situación relativa de los átomos de hidrógeno en una molécula.

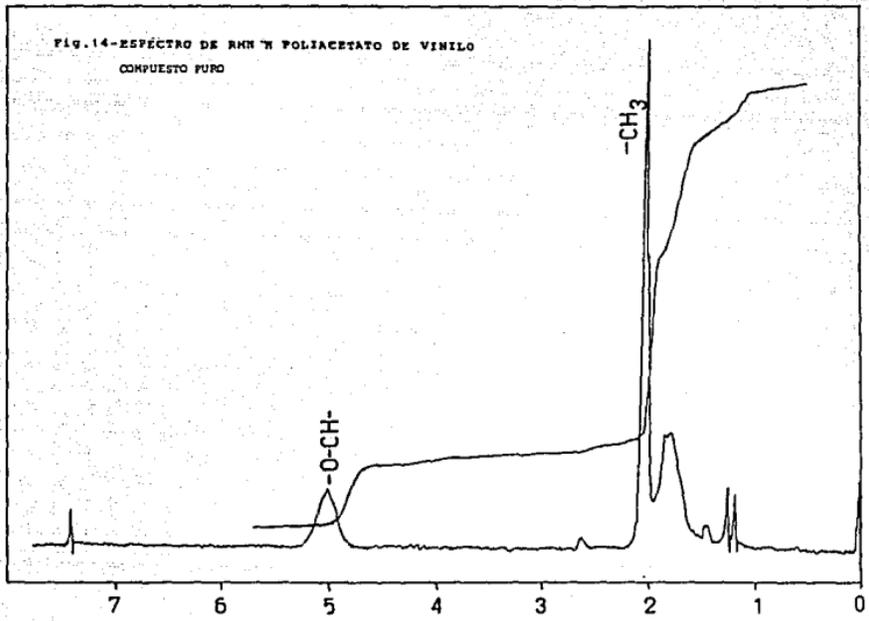
Como el espectro de RMN es una gráfica, es posible medir el área bajo la curva o integral de cada uno de los picos de éstas señales, ya que la absorción es proporcional al número de núcleos magnéticamente activos que la ocasiona. La integral se registra electrónicamente como una señal separada, después de obtenido el espectro de absorción.

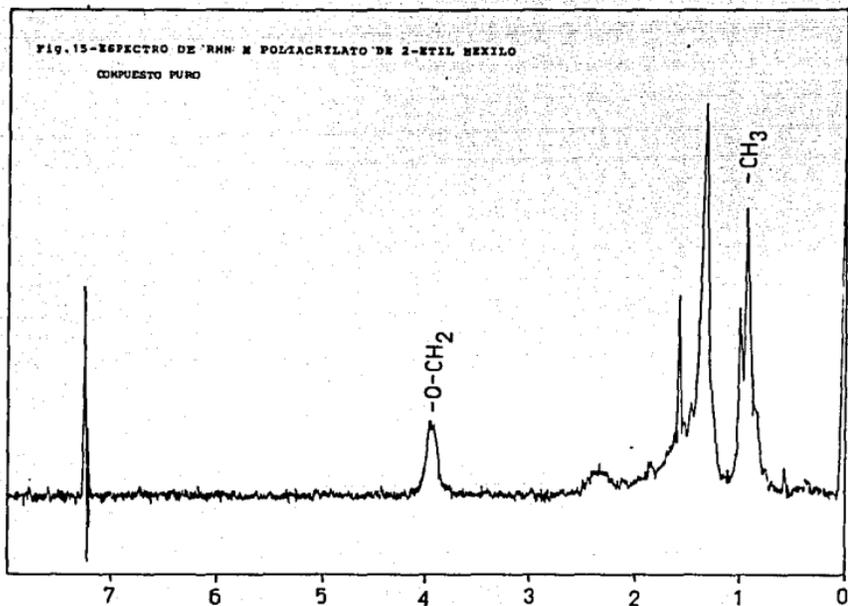
En un espectro de RMN de hidrógeno de un compuesto puro es posible estimar el número de protones en la molécula.

En el caso del espectro de una mezcla de dos o tres compuestos conocidos, es posible calcular la composición molar de los constituyentes por medio de la integral.

Los espectrómetros de RMN de rutina son de 60MHz, 80 MHz, 90 MHz o 100 MHz de radiofrecuencia. La muestra para estos equipos es un líquido puro o una solución que contenga una concentración mínima de 20 mg de sustancia en 0.5 ml de disolvente. Los disolventes empleados no deben contener protones, como el tetracloruro de carbono, o usar disolventes deuterados (uno de los isótopos del hidrógeno), con el fin de evitar la interferencia de la señal del disolvente con la señal de la muestra. La solución se coloca en un tubo de vidrio de 5 mm de diámetro externo y se adiciona la sustancia

de referencia (generalmente TMS en solución del disolvente escogido). El tubo con la muestra se coloca en la sonda del instrumento, y se hace girar para promediar las inhomogeneidades del campo magnético, y se determina el espectro de absorción. Generalmente el disolvente empleado es el cloroformo deuterado (la mayoría de los espectros y valores de desplazamiento químico reportados en la literatura están determinados en cloroformo-d). Ver figuras 14-24 pgs 104-114 para cada una de las corridas realizadas. (17)





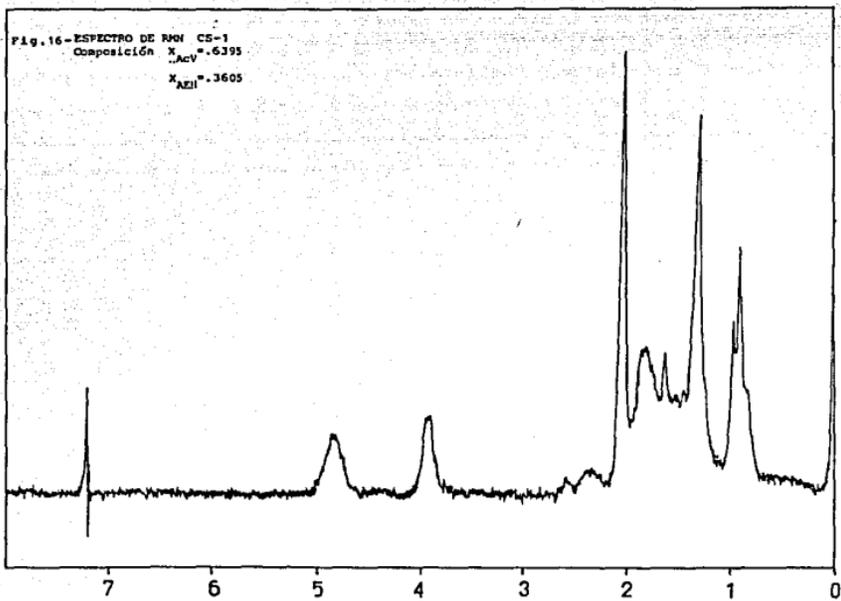


Fig. 17 - ESPECTRO DE RMN CS-2

COMPOSICION $X_{AcV} = .4545$

$X_{ADZ} = .5454$

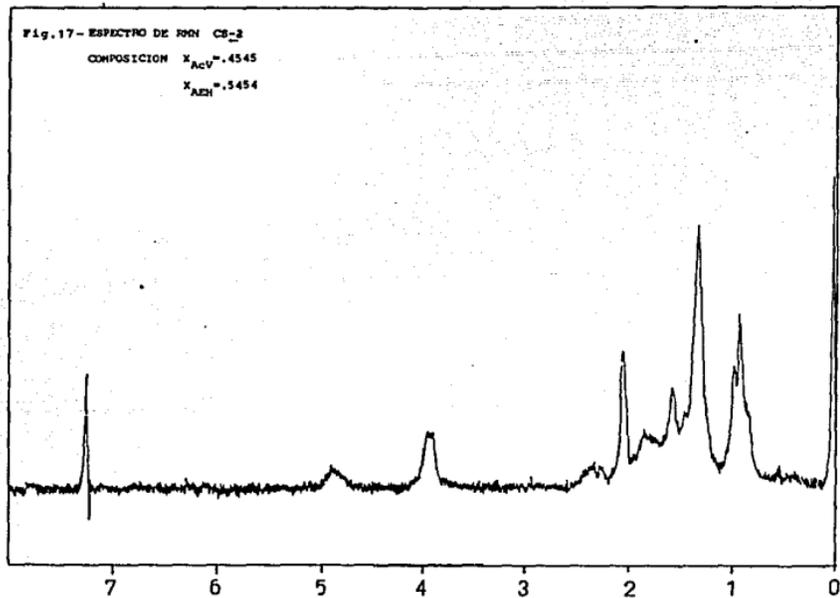
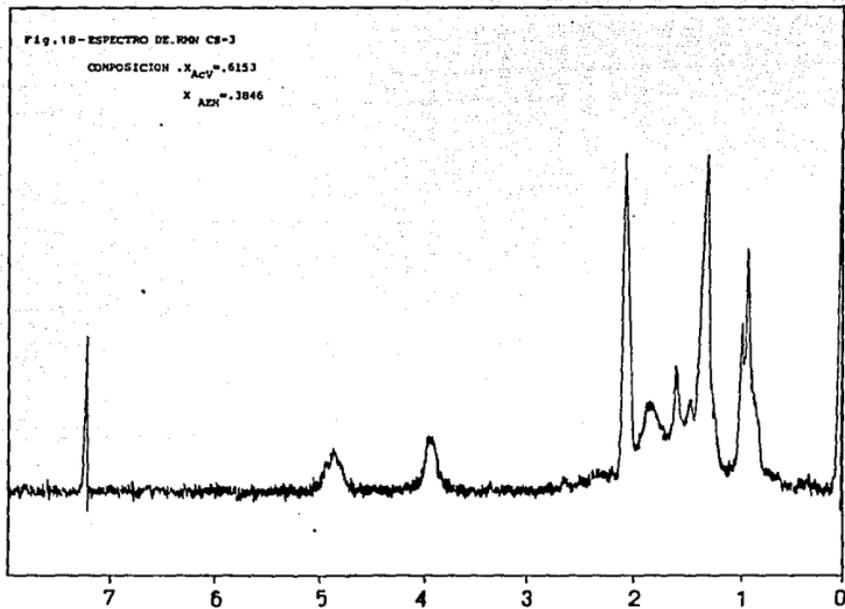
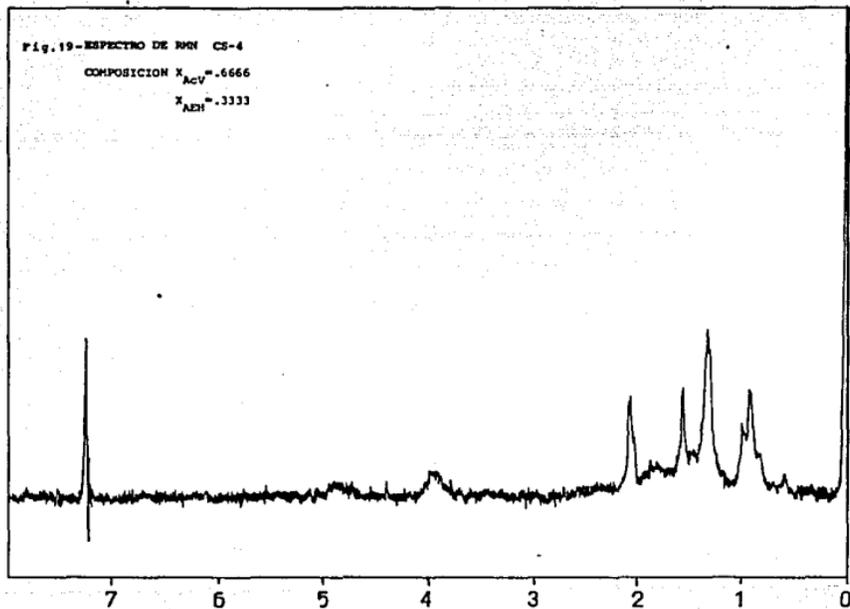


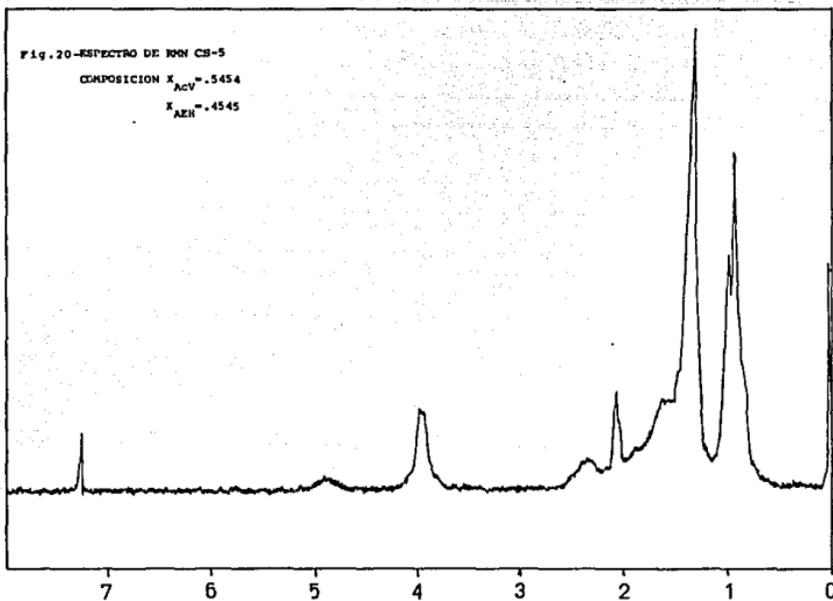
Fig. 18 - ESPECTRO DE RMN CS-3

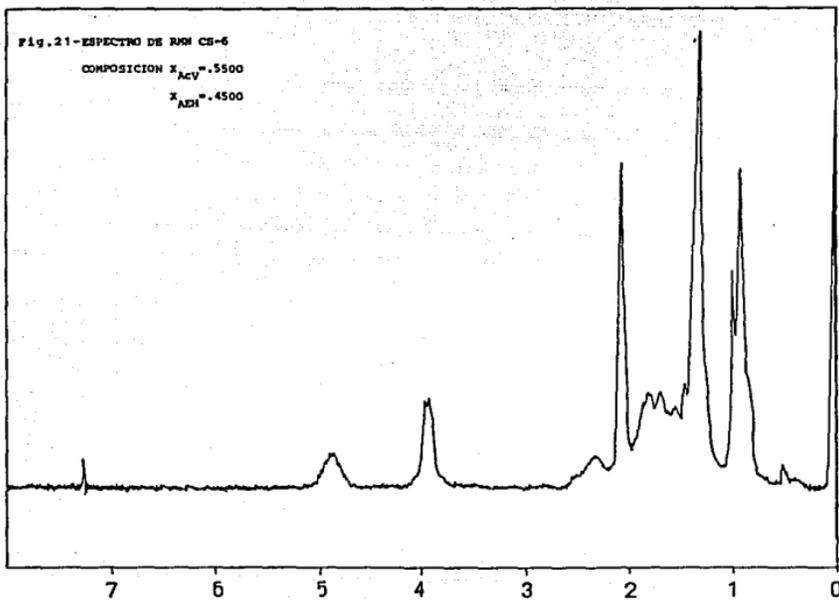
COMPOSICION $X_{AcH} = 0.6153$

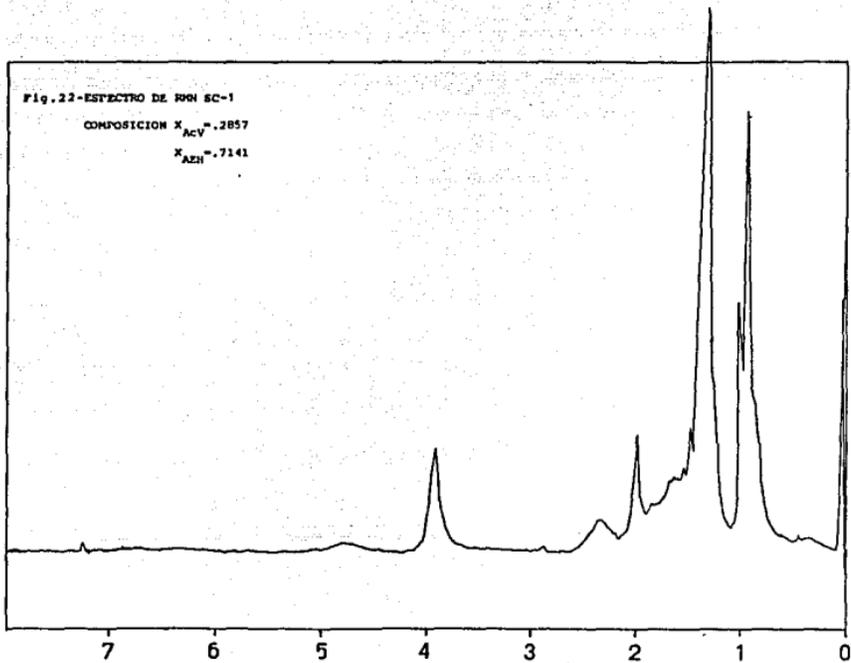
$X_{AEH} = 0.3846$











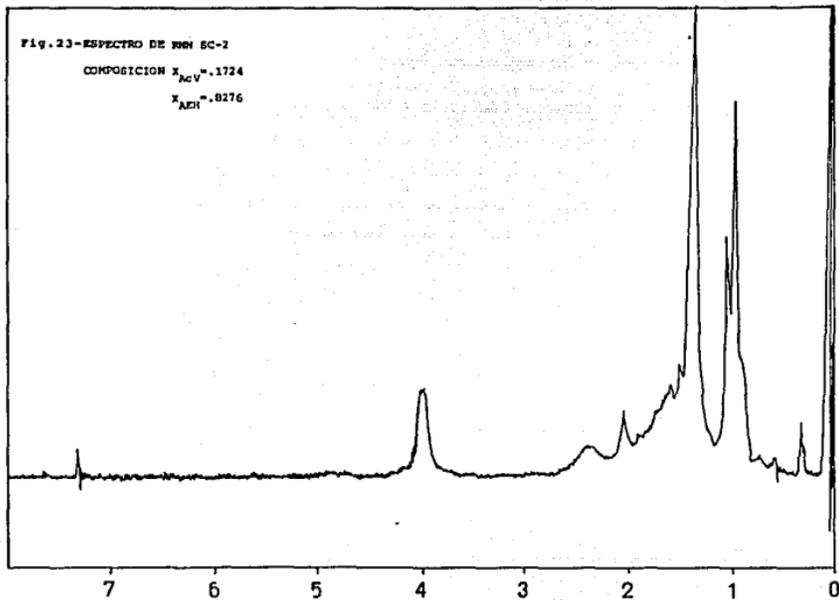
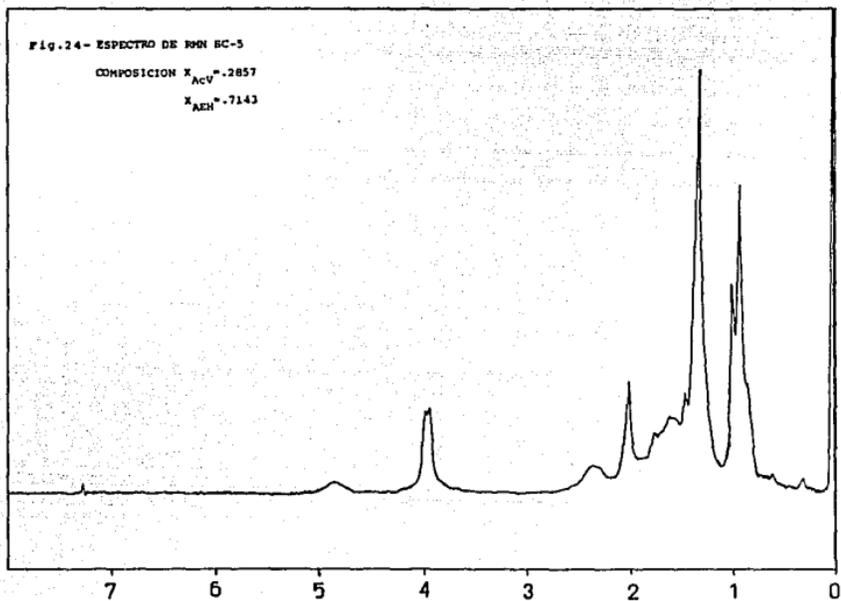


FIG. 24- ESPECTRO DE RMN BC-5

COMPOSICION $X_{AcV} = .2857$

$X_{AcH} = .7143$



APENDICE-II

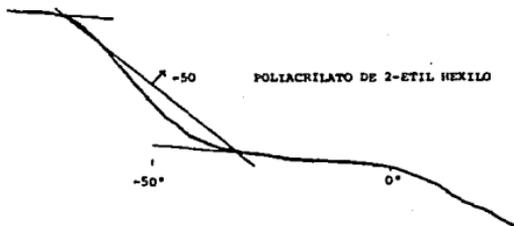
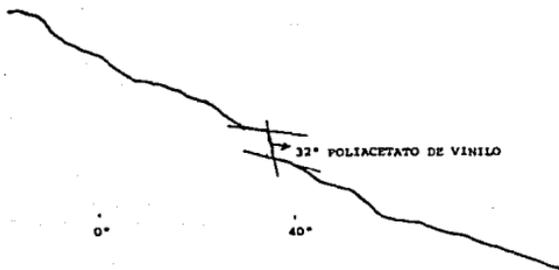
Análisis Térmico

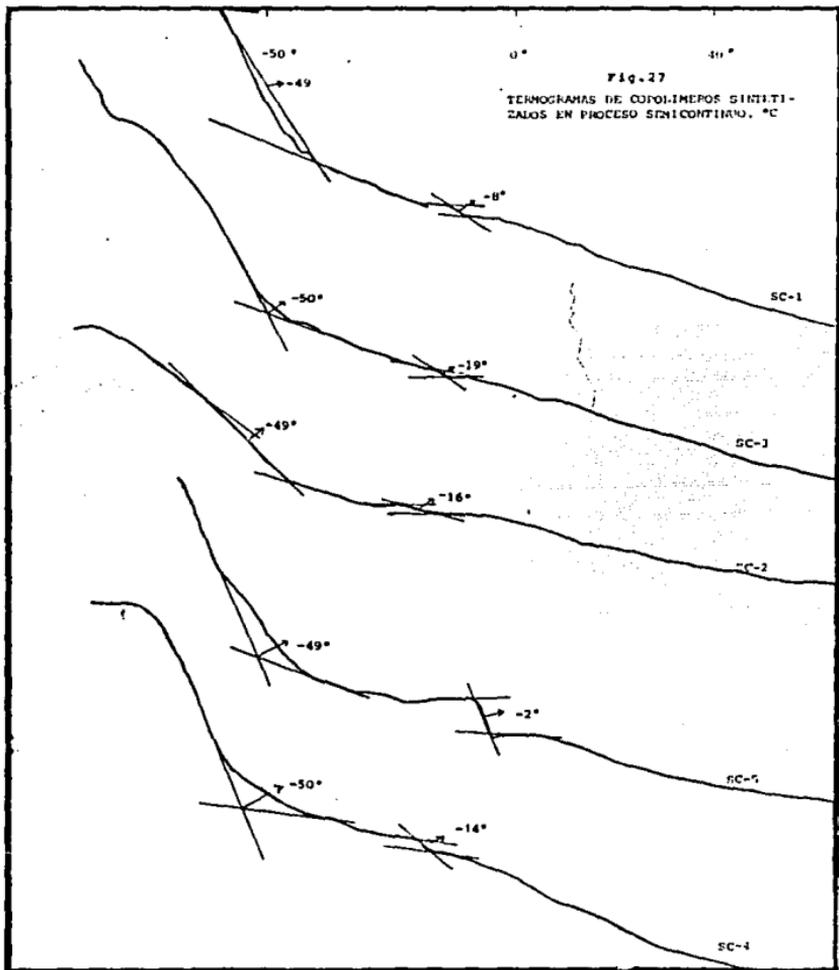
Por este análisis se pueden estudiar los cambios de templado, cristalización, punto de fusión y degradación y otras respuestas de los polímeros a diferentes tratamientos térmicos. El estudio de la transición vítrea T_g , por calorimetría diferencial de barrido DSC, se realiza en modernos equipos de la Dupont, Perkin-Elmer, etc. los cuales constan de un circuito de temperaturas medias, que mide y controla la temperatura en dos recipientes; uno de referencia y el de la muestra, los cuales se ajustan a un programa predeterminado de tiempo-temperatura. Esta temperatura se representa sobre uno de los ejes de un registrador x-y. Al mismo tiempo un circuito que diferencia las temperaturas, compara las temperaturas de los recipientes de la muestra y el de referencia suministrando energía para calentar la resistencia situada en cada recipiente hasta que las temperaturas se mantengan iguales. Cuando la muestra experimente una transición térmica, la potencia de las dos resistencias se ajusta para mantener sus temperaturas, y entonces se registra sobre el segundo eje del registrador una señal proporcional a la diferencia de potencia. El área situada bajo la curva resultante es una medida directa del calor de transición.

Las muestras se deben correr entre 50 a 80 °C antes de la T_g esperada y la velocidad de calentamiento dependerá de la naturaleza de la muestra y el valor de T_g esperado. Esto con el fin de que se estabilice la línea base del equipo que debe ser horizontal. Cuando se llega a la región de transición vítrea, tiene lugar la cristalización y hay un descenso en la curva y después vuelve a estabilizarse. Para fines de cálculos, lo que se hace es, trazar tangentes en los cambios de pendientes pronunciadas, en la curva, (antes y después del descenso), se traza una recta entre los puntos de las tangentes, y el punto intermedio se toma como referencia

y se lee en el eje x el valor correspondiente. Ver figs.25-27 pgs. 118-120. y termogramas obtenidos para cada una de las corridas realizadas. (17)

Fig. 25
TERMOGRAMA DE LOS HOMOPOLIMEROS PUROS
°C





APENDICE- III

Viscosidad Intrínseca

La viscosidad de una disolución como medida del peso molecular fué demostrada por Staudinger. La viscosidad de una disolución es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero. Esta se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales; la simplicidad en la medida y utilidad de la correlación viscosidad-peso molecular son tan buenas, que las medidas de viscosidad constituyen una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización de moléculas polímeras.

Experimentalmente la viscosidad de las disoluciones se realiza por comparación de l tiempo t , tiempo de flujo, requerido para que un volumen determinado de disolución de polímero pase a través de un tubo capilar con el correspondiente tiempo de flujo, t_0 , para el disolvente. A partir de t , t_0 y de la concentración de soluto, se obtienen varias magnitudes cuyas ecuaciones son:

| Nombre | Símbolo y ecuación |
|-----------------------|--|
| Viscosidad relativa | $\eta_{rel} = \eta/\eta_0 \cong t/t_0$ |
| Viscosidad específica | $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 \cong (t - t_0)/t_0$ |
| Viscosidad reducida | $\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ |
| Viscosidad intrínseca | $[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c=0}$ |

La concentración c se expresa en gramos por decilitro g/dl. , g/100 ml.

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ es independiente de la concentración en virtud de la extrapolación a $c = 0$, pero es

función del; disolvente utilizado. La viscosidad de una disolución diluida se mide corrientemente en viscosímetros capilares del tipo de Ostwald-Fenske o Ubbelohde.

Para lograr una precisión muy elevada, se deben observar las siguientes precauciones: las medidas de viscosidad deben realizarse en un baño a temperatura constante, regulado por lo menos entre ± 0.02 °C; el tiempo de flujo para el disolvente debe estar entre los 100 seg. y para las disoluciones entre 1.2 a 2.4 veces el tiempo de flujo del disolvente. Para precisar en la extrapolación a $c = 0$, la concentración de la disolución se restringe al rango en el que las viscosidades relativas están situadas entre 1.1 y 1.5. Para la obtención de la viscosidad intrínseca se grafica los valores obtenidos de viscosidad reducida vs concentración de las disoluciones. Los puntos obtenidos deben estar sobre una línea recta, y por medio de una regresión lineal se extrapola a $c = 0$ y el valor obtenido nos da la viscosidad intrínseca. (17)

BIBLIOGRAFIA

- (1)- Celanese Mexicana S.A. 1985. Monómeros, Manual de monómeros. pgs. 26-29.
- (2)- Yau W. Size Exclusion Liquid Chromatography. 1st Edition, John Wiley & Sons 6 1979.
- (3)- J. Guillet- Polimerización heterogénea "Avances Recientes". Capítulos) 1986.
- (4)- Cruz E. Amelia. Polimerización en Emulsión (Capítulos). 1986.
- (5)- F. W. Billmeyer- Textbook of Polymerization- Second Edition, John Wiley and Sons- New York- 1971.
- (6)- G. Odian- Principles of Polymerization- Second Edition, John Wiley and Sons- New York- 1981.
- (7)- W.D. Harkins- J. Chem. Phys- 13, 381- 1945.
- (8)- H.V. Smith et R.H. Ewart- J. Chem. Phys- 16, 592- 1948.
- (9)- R.M. Fitch- British Polym. J.- 5, 467- 1973.
- (10)- R.M. Fitch et CID Tsai dans R.M. Fitch- Polymer Coloids Plenum Press.- N.Y. - 73, 103- 1971.
- (11)- A.S. Dunn et E.C.H. Chong. British Polymer J. 2, 40, 1970.
- (12)- V.I. Veliseeva and A.V. Zulkov A.C.S. Chem. Ser. 24, 62, 1970.

- (13)- Dorescu, Gosa y Ciupitaru. Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate with 2 Ethyl Hexyl Acrylate. J.J. Macromol Sci. In press.
- (14)- Lagos Flavio. Tesis Maestria- Fac de Quimica- UNAM-1987
- (15)- Guillot y Guyot- Copolimeres de L Acrylonitrile avec L Acrylate de Ethyl 2Hexile.- Makromol Chem Suppl. 10/11. 489-497-1985
- (16)-Coulter electronics Inc. Technical Communications.
- (17)-D. W. Von Krevelen - Properties of Polymers. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam. 1978.