

00571 2

29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE TERPOLIMEROS
A BASE DE ESTIRENO (S) - METACRILATO DE METILO
(MMA)-ACRILATO DE BUTILO (ABu) OBTENIDOS EN
EMULSION”.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)

P R E S E N T A :

I.Q. JAVIER ALEJANDRO DIAZ PONCE

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

1990



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.

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE TERPOLIMEROS A BASE DE
ESTIRENO (S)-METACRILATO DE METILO (MMA)-ACRILATO DE BUTILO (ABU)
OBTENIDOS EN EMULSION.

" EL PROBLEMA DE LA HOMOGENEIDAD
EN COMPOSICION "

INDICE.

INTRODUCCION.....	1
OBJETIVOS.....	2

CAPITULO I.

FUNDAMENTO TEORICO (TERPOLIMEROS EN EMULSION)

A. SISTEMA " POLIMERIZACION EN EMULSION ".....	3
B. SISTEMA " TERPOLIMERIZACION ".....	5
C. SISTEMA " LOS COMPONENTES ".....	11
D. SISTEMA " LOS PROCESOS ".....	14
E. SISTEMA " LA CARACTERIZACION ".....	15
F. SISTEMA " LA SIMULACION ".....	26

CAPITULO II .

EXPERIMENTACION.

A. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A.1. REACTIVOS.....	27
A.2. REACTOR Y PROCESOS.....	27
A.3. CANTIDADES Y CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	28

B. EVALUACION DE LAS TECNICAS DE CARACTERIZACION.

B.1. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.....	35
B.2. CROMATOGRAFIA DE GASES.....	35
B.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA.....	38
B.4. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.....	39
B.5. CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL.....	39

C. PROCESO BATCH.

C.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	40
C.2. ANALISIS CONDICIONES HOMOGENEIDAD	
C.2.1. ENFOQUE CINETICO.....	42
C.2.2. ENFOQUE TERMODINAMICO.....	46
C.3. ANALISIS DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICION.....	51
C.4. ANALISIS DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.....	68
C.5. ANALISIS DE LA INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE AGITACION.....	71
C.6. ANALISIS DE LA INFLUENCIA DE LA DOSIFICACION DE DE INICIADOR.....	73
C.7. ANALISIS DE LA INFLUENCIA DEL AGENTE DE TRANS- FERENCIA.....	76
C.8. ANALISIS DE LA INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE EMULSIFICANTE.....	79
C.9. CONCLUSIONES PROCESO BATCH.....	83

D. PROCESO SEMICONTINUO.

D.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	84
D.2. ANALISIS DE LAS CONDICIONES DE HOMOGENEIDAD.....	87
D.3. ANALISIS DE LA INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE ADICION DE LOS MONOMEROS.....	91
D.4. ANALISIS DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DE LA ALIMENTACION.....	110
D.5. ANALISIS DE LA INFLUENCIA DE LA RELACION AGUA MONOMERO (A / M).....	117
D.6. CONCLUSIONES PROCESO SEMICONTINUO.....	124

E. PROCESO BATCH-SEMICONTINUO.

E.1. 1 ^A ESTRATEGIA PARA OBTENER TERPOLIMEROS HOMOGENEOS EN COMPOSICION.....	125
E.2. 2 ^A ESTRATEGIA PARA OBTENER TERPOLIMEROS HOMOGENEOS EN COMPOSICION.....	130
E.3. CONCLUSIONES BATCH - SEMICONTINUO.....	132

CAPITULO III.

CONCLUSIONES GENERALES	137
------------------------------	-----

CAPITULO IV

PERSPECTIVAS.....	138
ANEXO A. CALCULO AZEOTROPIA.....	141
ANEXO B. LOS COMPONENTES.....	147
ANEXO C. CALCULO CONVERSION ACUMULADA.....	161
ANEXO D. RESULTADOS EN SEMICONTINUO.....	162
BIBLIOGRAFIA.....	171

GLOSARIO DE SIMBOLOS .

ABU	Acrilato de Butilo
α_s	Area Superficial cubierta por el Emulsificante
B	Batch
BS	Batch Semicontinuo
CG	Cromatografía de Gases
Cp	Capacidad Calorífica
C _{ij}	Parametro de Interacción cruzado
CMC	Concentración Micelar Critica
D	Coefficiente de Difusividad
δ	Parametro de Solubilidad de Hildebrand
D _i	Determinante del componente "i"
Dp	Diámetro de Particula
DPH	Distribución de Pesos Moleculares
DSC	Calorimetria Diferencial de Barrido
e	Parámetro de Alfrey Price.
E _a	Energia de Activación para la polimerización
ϕ_i	Fracción Volumetrica monomero "i" en particula de polimero
f	Factor de eficiencia de descomposición del iniciador
f _i	Fracción mol del monómero i en la alimentación
F _i , X _i	Fracción mol en el terpolimero instantáneo formado del componente "i"
ΔG_m	Energía Libre de Mezclado
GPC	Cromatografía de Peneación en Gel
γ	Tensión Superficial
γ_i^∞	Coefficiente de actividad a dilución infinita
ΔH_v	Calor de Vaporización
IP	Indice de Polidispersidad
k _d	Constante de disociación del iniciador
k _p , k _t	Constante de polimerización, terminación
K _p , K _t	Constante Global de Polimerización
LS	Dispersión de Luz
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
[M _i]	Concentración del monómero "i" en la alimentación
MMA	Metacrilato de Metilo
\bar{M}_n, \bar{M}_w	Peso Molecular (Numeral, Peso, "z") Promedio
[M _i] _p	Concentración de monómero "i" en las particulas

m_i	de polímero Masa del monómero "i"
N_A	Número de Avogadro
N_p	Número de Partículas Promedio por Volumen de Látex.
$[\eta]$	Viscosidad Intrínseca
\bar{n}	Número de Radicales Promedio por Partícula
σ_{ij}	Factor atáctico del Copolímero ij
σ	Desviación Estándar
$[P]_i$	Concentración del Polímero del componente "i"
π	3.1416
ρ	Densidad
RMN^1H	Resonancia Magnética Protónica
$RMN^{13}C$	Resonancia Magnética de Carbono 13
Q	Parámetro de Alfrey Price
R_{ai}	Velocidad de adición del monómero "i" en semicontinuo
$R_{i,efec}$	Velocidad de iniciación efectiva
r_{ij}	Relación de reactividad del radical "i" con el monómero "j"
R_p	Velocidad de Polimerización
R_{tr}	Velocidad de reacción con el agente de transferencia
S	Estireno
S_i	Solubilidad del monómero "i"
SC	Proceso semicontinuo
t	Tiempo de adición en semicontinuo
T_b, T_f	Temperatura de ebullición, fusión
Tg_{ij}	Temperatura de Transición Vitrea del copolímero ij
W_i	Fración Peso del componente "i" en el terpolímero
ω	Velocidad de Agitación
X, Y, Z	Picos del protón del grupo metoxi del PMA en RMN^1H
X_a	Composición Molar Acumulada
X_{ac}	Conversión Acumulada Másica
X_{am}	Conversión Global Másica
X_c	Conversión al terminar la etapa II de polimerización
X_g	Conversión Global Acumulada ($x_g \approx x_g$)
X_i	Composición Molar Instantánea Acumulada
χ	Parámetro de Interacción de Flory-Huggins
z	Factor de compresibilidad

I N T R O D U C C I O N .

Los polímeros en la vida moderna vienen a sustituir a materiales naturales como la madera, la piel y el acero, los cuales con el aumento de la población no son suficientes para cubrir su demanda por lo que su precio se incrementa continuamente . El petróleo es la principal fuente de las materias primas para los polímeros y en nuestro país, la existencia de una gran cantidad de yacimientos de este material, ha permitido el desarrollo de una Industria Nacional de Polímeros . En nuestra Facultad el enfoque de las investigaciones es la Polimerización en Emulsión debido a que el dispersante es el agua lo que permite disminuir los costos de operación y control de la reacción con respecto a otros procesos de polimerización , a saber, en solución, en masa, etc.<1>.

Para la obtención de materiales poliméricos sintéticos que sustituyan a los productos naturales comúnmente es necesario polimerizar dos o más monómeros (copolimerización) para obtener las propiedades específicas del producto final. Comúnmente uno de los monómeros está en mayor proporción dando las propiedades generales y los demás monómeros mejoran una propiedad determinada o disminuyen el costo del material para hacerlo " a la medida " de su aplicación final.

El objetivo principal de esta tesis es analizar los problemas que surgen cuando se quiere obtener productos con la menor deriva en composición en la Terpolimerización en Emulsión del Estireno (S) - Metacrilato de Metilo (MMA) - Acrilato de Butilo (ABu) . Este objetivo surge por la necesidad de controlar y reproducir propiedades tales como la Tg, la Distribución de Pesos Moleculares y la Morfología de las Partículas, las cuales son función de la microestructura del terpolímero quien depende asimismo del tipo de proceso utilizado y de la naturaleza de los monómeros. La influencia del proceso se puede analizar y controlar a través del deriva de composición del terpolímero . Para emulsión también es conveniente analizar la influencia de los demás componentes de la reacción : emulsificante, agente de transferencia, etc.

Por último es conveniente aclarar que la motivación de

escoger este sistema se debió a que los copolímeros de S-MMA <2,3>, S-ABu <4,5> y MMA-ABu <6,7> son de los más utilizados en la industria y por tanto de los más estudiados .

En esta investigación primero se efectua un estudio cinético y termodinámico de la azeotropía en polimerización para el sistema S/MMA/ABu. Posteriormente se efectuan reacciones en batch y en semicontinuo. En batch se analizan el efecto de la temperatura, de la composición de la alimentación, de la cantidad de emulsificante, de la dosificación de iniciador y de la cantidad de agente de transferencia. En semicontinuo se estudia el efecto de la velocidad de adición de los monómeros. Posteriormente se establecen una serie de estrategias experimentales para tratar de obtener terpolímeros lo más homogéneos en composición. Se contó con la ayuda de un programa de simulación para profundizar el análisis de los resultados de composición del terpolímero y de la Temperatura de Transición Vitrea.

Las técnicas de caracterización empleadas fueron Resonancia Magnética Protónica (RMN ^1H), Dispersión de Luz (LS), Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

O B J E T I V O S.

- Realizar un estudio de los problemas que resultan al tratar de obtener terpolímeros homogéneos en composición .Se considera :1. Utilizar la condición de azeotropía en polimerización. 2. Encontrar las condiciones de reacción y las políticas de adición de los monómeros para lograr menor deriva en la composición de los terpolímeros.3. Establecer la influencia de la cinética de reacción sobre la Tg, DPM y la Morfología de las partículas de polímero.
- Comprobar que los modelos de copolimerización por radicales libres para emulsión se pueden aplicar a la terpolimerización de monómeros de solubilidad muy diferente ($S_S = 0.07$ g/l, $S_{\text{MMA}} = 16$ g/l) con uno de solubilidad intermedia ($S_{\text{ABu}} = 2$ g/l).
- Extrapolar las técnicas de caracterización a terpolímeros.

C A P I T U L O I .

F U N D A M E N T O T E O R I C O

El marco teórico de esta investigación se ha clasificado en SISTEMAS DE CONOCIMIENTO, los cuales por medio del método científico, permitirán definir un mejor diseño experimental y evaluar los resultados experimentales.

AZ. SISTEMA UNIVERSAL "TERPOLIMEROS EN EMULSION".

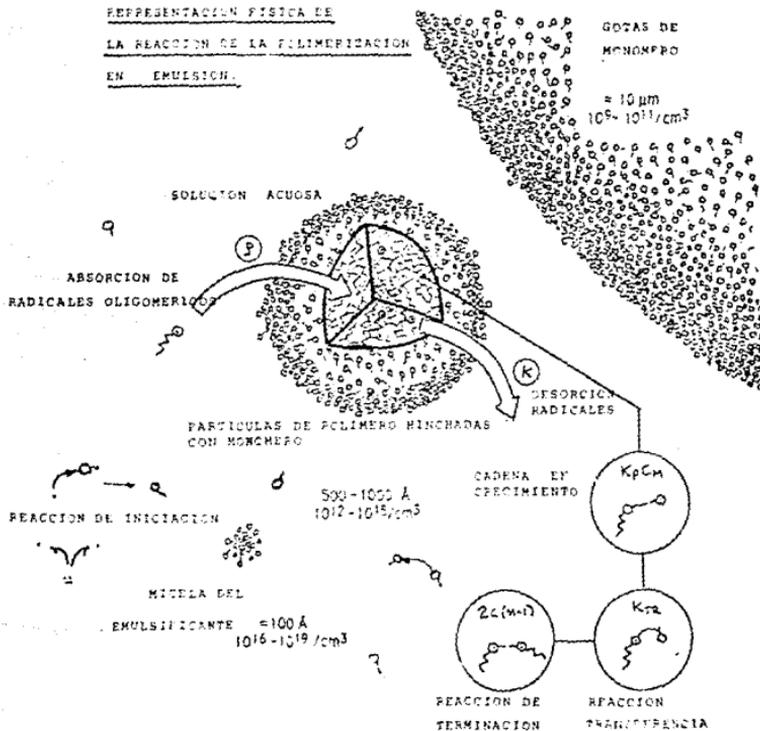
- A. SISTEMA " LA POLIMERIZACION EN EMULSION"
- B. SISTEMA " LA TERPOLIMERIZACION"
- C. SISTEMA " LOS COMPONENTES"
- D. SISTEMA " LOS PROCESOS "
- E. SISTEMA " LA SIMULACION "
- F. SISTEMA " LA CARACTERIZACION "

A. SISTEMA " LA POLIMERIZACION EN EMULSION ".

En la Polimerización en Emulsión se dispersan los monómeros en agua con ayuda de emulsificantes .Se considera que existen dos fases : la fase acuosa y la fase orgánica . En la fase acuosa se encuentra el iniciador de la reacción y una pequeña cantidad de monómero solubilizado .En la fase orgánica se encuentran : el monómero, las micelas y las partículas de polímero.El monómero se encuentra en forma de gotas o se encuentra en las micelas o en las partículas de polímero.

La polimerización se produce cuando el iniciador se descompone en radicales libres que reaccionan con el monómero disuelto en el agua. Estos radicales monoméricos se pueden dirigir a las micelas y formar las partículas de polímero (teoría nucleación micelar)<8>; o también pueden seguirse polimerizando, en la fase acuosa, para formar también partículas de polímero (teoría nucleación homogénea) <9>.Las partículas de polímero son entonces los sitios donde se efectúa principalmente la reacción de polimerización.Las gotas

FIGURA 01 .
REPRESENTACION FISICA DE
LA REACCION DE LA POLIMERIZACION
EN EMULSION.



de monómero sirven de reservorio para el monómero que se consume en las partículas de polímero (Fig. 01).

La Polimerización en Emulsión se puede dividir en tres etapas :

- I. Nucleación. Formación de Partículas de Polímero.
- II. Estabilización de la Velocidad de Polimerización.
- III. Disminución de la Velocidad de Polimerización debido a la desaparición de las gotas de monómero.

Para la etapa II se considera que la velocidad de polimerización en las partículas es $\langle 1 \rangle$ (Ver glosario símbolos) :

$$R_p = K_p [M]_p N_p \bar{n}$$

Se considera que para la etapa I y II la concentración de monómero permanece constante $\langle 10 \rangle$.

En la etapa III desaparecen las gotas de monómero y éste sólo existe en las partículas de polímero, de esta manera la concentración de monómero disminuye con la conversión.

B. SISTEMA " LA TERPOLIMERIZACION "

B.1. LA CINÉTICA.

B.1. ECUACION DE ALFREY-GOLDFINGER.

La composición molar del terpolímero instantáneo formado (F_i) para una composición en la alimentación (f_i) con una concentración de los monómeros $[M_1]$, $[M_2]$ y $[M_3]$ se calcula por la ecuación de Alfrey Goldfinger $\langle 11 \rangle$: (Para el significado de cada variable ver el glosario de símbolos) :

$$F_i = \frac{[P_1]}{[P_1] + [P_2] + [P_3]} ; f_i = \frac{[M_i]}{[M_1] + [M_2] + [M_3]} \quad \forall i = 1, 2, 3$$

Donde :

$$[P_1] = [M_1] \left(\frac{[M_1]}{r_{21} r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_2 r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23} r_{31}} \right) \left([M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right)$$

$$[P_2] = [M_2] \left(\frac{[M_1]}{r_{31} r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_2 r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{13} r_{32}} \right) \left(\frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right)$$

$$[P_3] = [M_3] \left(\frac{[M_1]}{r_{21} r_{13}} + \frac{[M_2]}{r_2 r_{23}} + \frac{[M_3]}{r_{13} r_{23}} \right) \left(\frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + [M_3] \right)$$

con :

$$r_{ij} = \frac{k_{1i}}{k_{1j}} \quad \forall i = 1, 2, 3$$

$[M_i]$ = Concentración de monómero "i" en la alimentación .

$[P_i]$ = Concentración monómero "i" adicionado al terpolimero instantáneo formado.

La ecuación de Alfrey-Goldfinger se grafica en un diagrama triangular <12> por medio de una serie de flechas en donde la composición molar de la mezcla de monómeros en el sitio de reacción (f_i) está en el origen de las mismas y la composición molar instantánea del terpolimero formado (P_i) está al otro extremo (Fig. 1a).

B.2. CONDICION DE AZEOTROPIA .

B.2.1. TIPOS DE AZEOTROPIA.

La azeotropía se presenta cuando la composición de la fase originaria (la fase líquida en destilación , la alimentación de monómeros en polimerización) es la misma que la composición de la fase final (la fase vapor o el terpolimero instantáneo formado). Para los terpolimeros se ha encontrado que pueden existir tres tipos de azeotropía : la azeotropía unitaria, la azeotropía binaria y la azeotropía ternaria <13>.

En el azeótropo unitario la composición molar de uno de los

monómeros (f_i) en la alimentación es la misma que su composición molar en el terpolimero instantáneo formado (F_i):

$$(f_i = F_i, f_j \neq F_j, f_k \neq F_k)$$

En el azeótropo binario la relación entre las composiciones molares de dos monómeros (f_i, f_j) en la alimentación es la misma que sus composiciones molares en el terpolimero instantáneo formado (F_i, F_j):

$$(f_i/f_j = F_i/F_j, f_i \neq F_i, f_j \neq F_j, f_k \neq F_k)$$

En el azeótropo ternario la composición molar de los tres monómeros en la alimentación (f_i, f_j, f_k) es la misma que su composición molar en el terpolimero instantáneo formado (F_i, F_j, F_k):

$$(f_i = F_i, f_j = F_j, f_k = F_k)$$

Los azeótropos unitarios y binarios se pueden mantener a lo largo de la conversión (Fig. 1c, 1d). Es conveniente aclarar que se presenta deriva en la composición del terpolimero, en cambio en el azeótropo ternario la composición permanece constante a todo lo largo de la reacción por lo cual obtendremos un terpolimero homogéneo a todo lo largo de la reacción (Fig. 1. e, f.).

B.2.2. DETERMINACION DE LA AZEOTROPIA.

Para analizar las condiciones de azeotropía hemos considerado el enfoque cinético y el enfoque termodinámico.

B.2.2.1. Enfoque Cinético.

La azeotropía para un copolimero se determina por <7> :

$$f_i = F_i = \frac{2 - r_{ji}}{1 - r_{ij} - r_{ji}}$$

con $(1 - r_{ij})(1 - r_{ji}) > 0$. Como se observa las relaciones de reactividad son las únicas variables que determinan la composición azeotrópica.

Los azeótropos unitarios, binarios y ternarios para un terpolimero se pueden encontrar resolviendo analíticamente la ecuación de Alfrey Goldfinger <13>. El azeótropo unitario se encuentra resolviendo la siguiente ecuación :

FIG. 1a. DIREZIONE STABILIZZAZIONE CONDIZIONI

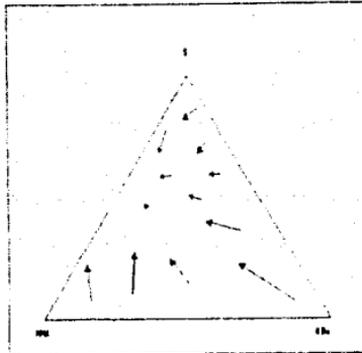


FIG. 1b. ESISTENZA INSTABILE PER TON LUNGEVITÀ

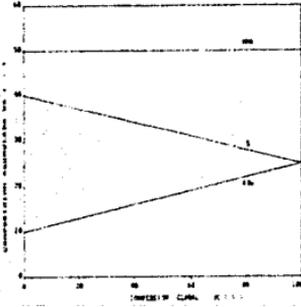


FIG. 1c. ESISTENZA STABILE PER TON CORTEVITÀ

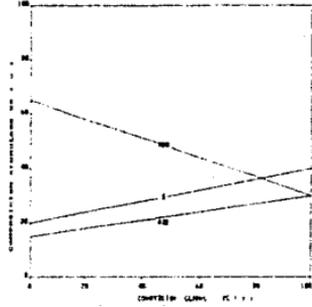


FIG. 1d. ESISTENZA STABILE

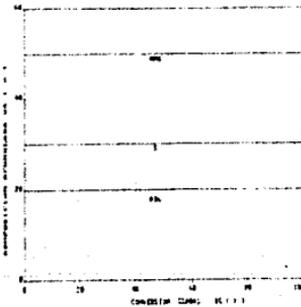
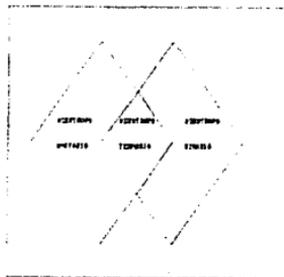


FIG. 1e. IL CAMPO DI ESISTENZA STABILE



$$f_i = \frac{[P_i]}{\sum_{i=1}^3 [P_i]}$$

El azeótropo binario por :

$$[P_i] / f_i = [P_j] / f_j$$

y el azeótropo ternario :

$$\frac{f_i}{f_i + f_j} = \frac{[P_i]}{[P_i] + [P_j]}$$

El azeótropo ternario también se puede encontrar utilizando determinantes <15>. Los coeficientes de los determinantes son las relaciones de reactividad r_{ij} . Las composiciones azeotrópicas se determinan por :

$$f_i = \frac{D_i}{D_{tot}}$$

En donde :

$$S = 1 ; MMA = 2 ; ABu = 3$$

$$D_1 = \begin{vmatrix} 1 & 1/r_{12} & 1/r_{31} \\ 1 & 1 & 1/r_{32} \\ 1 & 1/r_{23} & 1 \end{vmatrix}$$

$$D_2 = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1/r_{31} \\ 1/r_{21} & 1 & 1/r_{32} \\ 1/r_{13} & 1/ & 1 \end{vmatrix}$$

$$D_3 = \begin{vmatrix} 1 & 1/r_{21} & 1 \\ 1/r_{21} & 1 & 1 \\ 1/r_{13} & 1/r_{23} & 1 \end{vmatrix}$$

$$D_{tot} = \begin{vmatrix} 1 & 1/r_{12} & 1/r_{31} \\ 1/r_{21} & 1 & 1/r_{32} \\ 1/r_{13} & 1/r_{23} & 1 \end{vmatrix}$$

El signo de todos los determinantes debe ser el mismo.

B.2.2.2. Enfoque Termodinámico.

Predicción de la Composición Azeotrópica de Copolímeros a través de la Teoría de Solución Regular (Para la Bibliografía ver Sección II.C.2.2.3.)

En esta parte se considera que los dos monómeros al mezclar se llegan a un empaquetamiento en donde existe una menor interacción entre ellos mismos. El orden de este empaquetamiento corresponde a la composición del copolímero instantáneo formado (F_1) al efectuarse la polimerización y puede no corresponder a la composición de la alimentación (f_1). Cuando esto ocurre existe deriva en la composición del copolímero y no se obtiene un producto homogéneo en composición. Si el orden del empaquetamiento corresponde a la composición en la alimentación entonces $f_1 = F_1$ y se tendrá una composición azeotrópica.

Para evaluar esta hipótesis se utilizan conceptos de Solución Regular, dando especial énfasis a la Energía Mínima de Mezclado ΔG_m y al Parámetro de Solubilidad de Hildebrand. Se considera que el orden del empaquetamiento corresponde a un valor de ΔG_m y que en la composición azeotrópica ΔG_m es mínimo (Para la evaluación de esta hipótesis ver sección II.C.2.2.2).

C. SISTEMA " LOS COMPONENTES " (VER ANEXO B).

D. SISTEMA "LOS PROCESOS "

Podemos dividir a los procesos de polimerización por su operación (batch, semicontinuo, continuo, shot, de composición controlada) o por las fases presentes (emulsión, suspensión, solución, masa). Los procesos que consideraremos serán en emulsión: batch, semicontinuo con y sin semilla.

Los procesos de polimerización en emulsión influyen en la cinética de la reacción y en el crecimiento de las partículas del polímero. En el caso de la cinética el proceso influye a través de la Ecuación de Alfrey-Goldfinger por medio de la concentración de los monómeros, la cual es diferente para los procesos batch, semicontinuo, shot. En el caso del crecimiento de las partículas el proceso influye a través de la política de adición de los monómeros.

D.1. PROCESO BATCH EN EMULSION.

En el proceso batch en emulsión todos los monómeros se agregan al inicio de la reacción. El monómero más reactivo estará en mayor proporción en el terpolímero formado al inicio y el monómero menos reactivo estará en mayor proporción al final de la reacción por lo que se obtiene comúnmente un terpolímero no homogéneo. En algunos casos la composición del terpolímero formado en todo momento es igual a la composición inicial de la alimentación (Composición Azeotrópica) (Ver Sección II.B.2). Para el proceso batch en emulsión se presentan tres etapas, a saber:

- I. Formación de las Partículas de Polímero.
- II. Estabilización de la Velocidad de Polimerización.
- III. Disminución de la Velocidad de Polimerización debido a la desaparición de las gotas de monómero.

D.2. PROCESO SEMICONTINUO EN EMULSION.

El proceso semicontinuo o semibatch utiliza un solo reactor donde los monómeros, y posiblemente otros ingredientes, se

adicionan en forma continua durante un cierto periodo de tiempo .

D.2.1. CARACTERISTICAS.

Para semicontinuo se define la conversión global acumulada X_{ac} la cual se define como la relación de monómero convertido a la cantidad de monómero adicionado hasta ese tiempo :

$$X_{ac} = \frac{\eta}{Ra_i t}$$

Yelisseyeva <46> compara los procesos batch y semicontinuo para varios sistemas acrílicos , entre ellos el MMA y el ABu, a fin de evaluar la estabilidad de los látexes carboxílicos, encontrando que para un proceso semicontinuo con un látex de composición fija , la relación emulsificante-monómero es determinante para crecimiento de las partículas, para la masa molecular y la estabilidad del látex. En este proceso se producen a todo tiempo nuevas partículas dependiendo su formación de la solubilidad de los monómeros, de la concentración del iniciador y de la concentración y tipo de emulsificante.

D.2.1. CONDICIONES EN SEMICONTINUO.

Se considera que existen dos tipos de condiciones en semicontinuo <44>:

- Estado de escasez de monómeros .
- Estado de monómeros libre

1. Estado de Escasez de Monómeros .

En este estado de escasez <46,47> (starved conditions) la concentración de monómeros en las partículas de polímero es inferior a su valor máximo de polimerización en batch. Esto se obtiene cuando la velocidad de adición de los monómeros Ra es inferior a la velocidad máxima de polimerización $R_{p,max}$ (Velocidad de polimerización en batch). De esta manera R_p será igual a <44> :

$$\frac{1}{R_p} = \frac{N_A}{k_p [M]_p N_p \bar{n}} + \frac{1}{R_a}$$

Se ha encontrado que las curvas de conversión tiempo son lineales y que :

$$R_p = K R_a$$

comúnmente $K = 0.91$.

Se ha afirmado <34> que en este estado existe un gradiente de concentración de los monómeros dentro de la partícula, gradiente que es mayor en la superficie.

La condición de escasez de monómeros se utiliza para :

- Preparar una distribución estrecha de pesos moleculares aún para monómeros de reactividades muy diferentes <48>.
- Obtener copolímeros más homogéneos a la misma composición de la alimentación si $R_a = R_p$. Se puede obtener este estado si aumentamos el valor de R_a o si aumentamos la reactividad de los monómeros.

2. Estado de Monómero libre .

Si la velocidad de adición R_a es mayor que R_p , max la reacción deviene a ser saturada con lo que aparece un fase de monómeros libre (flooded condition). Los monómeros en exceso forman gotas y son entonces detectables, las curvas de conversión-tiempo no son lineales y R_p es independiente de R_a , pero si depende de la composición inicial de los monómeros <44>.

D.2.2. TIPOS DE PROCESO EN SEMICONTINUO.

Se utilizan cuatro variaciones <3,36,37>:

- Adición de monómeros sin semilla.
- Adición de Monómeros con semilla.
- Adición de Preemulsión sin semilla.
- Adición de Preemulsión con semilla.

En la adición de monómeros sin semilla se agrega al inicio

de la reacción una cierta cantidad de agua, emulsificante e iniciador. Posteriormente se agregan los monómeros junto con el agente de transferencia, si este es necesario.

En la adición de monómeros con semilla se hace reaccionar en batch al sistema hasta comúnmente un 10 % de conversión y se empiezan a adicionar los monómeros junto con el agente de transferencia.

E. SISTEMA " LA CARACTERIZACION ".

En la caracterización de los polimeros en emulsión podemos establecer la siguiente clasificación de las diferentes técnicas de análisis :

- Técnicas de análisis de la emulsión.
- Técnicas de análisis de la conversión y de la composición .
- Técnicas de análisis de las propiedades intrínsecas a los polimeros.

E.1. TECNICAS DE ANALISIS DE LA EMULSION

E.1.1. TECNICAS CUYA FUNCION ES : DETERMINAR EL DIAMETRO DE PARTICULA Y NUMERO DE PARTICULA.

E.1.1.1. *Dispersión de Luz (LZ)*.

- TEORIA

La Técnica de LS se basa en el principio de que al incidir la luz en una solución no homogénea parte de ellas es dispersada . Este medio no homogéneo lo presentan comúnmente las soluciones de macromoléculas debido a que el movimiento browniano de las mismas causa la formación de zonas de concentración diferente. Existen dos tipos de Técnicas de Dispersión de Luz, a saber , la Dispersión de Luz Estática y la Dispersión de Luz Dinámica. Esta última es la que nos interesa por haberla utilizado para el cálculo del diámetro de

es el coeficiente de difusión D el cual se relaciona con el diámetro de partícula a través de la ley de Stokes-Einstein <50> :

$$D = \frac{k T}{6 \pi \eta D_p}$$

- INSTRUMENTAL

El diámetro de partícula de los polímeros se midió por medio de un dispersor "Nanosizer" Coulter N4SD de Coultronics con láser Helio - Neón con una potencia de 2 miliwatts a ángulo de medición de 90 '. Se obtiene el diámetro volumétrico promedio en un minuto y una indicación de su polidispersidad. El rango de medición de esta técnica va desde 3 nm hasta 3,000 nm. En la preparación de la muestra se utiliza agua destilada, deionizada y filtrada . Se debe evitar la presencia de burbujas .

E.1.1.2. *Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)*.

TEORIA.

La formación de las imágenes por MET se debe a la transmisión de electrones acelerados a través del polímero. Para la obtención de las imágenes se pueden utilizar a los electrones que se han difractado o a los electrones que no han sufrido cambio en su dirección .

La Microscopía Electrónica de Transmisión nos permite determinar si existen diferentes distribuciones de tamaño de partícula, principalmente a diámetros de partícula muy pequeños.

Los átomos de carbono de los polímeros dan baja resolución en la imagen por lo que se emplean agentes de contraste para mejorarla.

Las características de un buen agente de contraste son alto peso molecular, propiedad de deposición y posibilidad de unión con los grupos funcionales de los monómeros. Los agentes de contraste pueden dar tinción positiva o tinción negativa.

La tinción negativa la da el ácido fosfotúngstico $H_3 [P(W_3O_{10})_4] \cdot 14 H_2O$ el cual da una capa y su unión al polímero es física y no química. La tinción positiva la dan el OsO_4 y RuO_4 los cuales reaccionan con los grupos funcionales $-C=C-$, $-C=O$, $-C=N-$ y $-N=N-$:

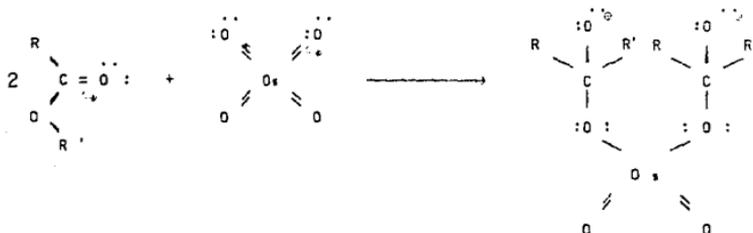


Fig. 2. Reacción del OsO_4 con los grupos funcionales ésteres <51>.

Para los terpolímeros de S/MMA/ABu se ha encontrado que el OsO_4 presenta mayor penetración <52>.

La preparación de la muestra se esquematiza en la siguiente figura:

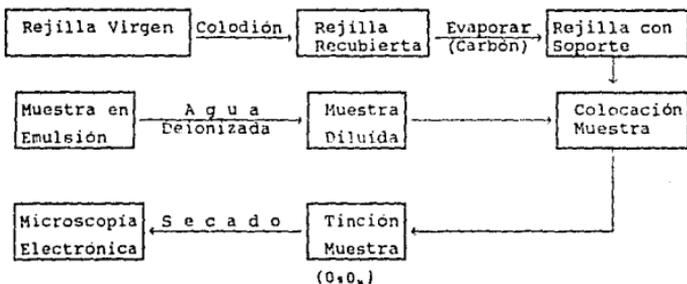


Fig. 3. Esquema de la técnica de la preparación de la muestra para MET <52>.

- INSTRUMENTAL

Para MET se utilizó un microscopio Jeol 100X-CX con 0.2 nm de resolución y voltaje de aceleración de 100 KV. La temperatura es de 100 °C. Se utilizó iluminación axial en campo claro. Las imágenes fueron de bajo contraste para proteger la muestra. Se usó OsO₄ como agente de contraste.

E.2. TECNICAS DE ANALISIS DE LA CONVERSION Y DE LA COMPOSICION.

E.2.1. TECNICA CUYA FUNCION ES : DETERMINAR LA CONVERSION GLOBAL.

E.2.1.1. Gravimetría.

Se tomaron muestras de no más de 3 ml para obtener el % de sólidos. Se secaron las muestras a vacío con 40-50 °C por 72 horas .

E.2.2. TECNICAS CUYA FUNCION ES : DETERMINAR LA COMPOSICION DEL POLIMERO.

E.2.2.1. *Resonancia Magnética Protónica (RMN¹H).*

- TEORIA

En el análisis de RMN¹H el hidrógeno suele denominarse como protón. La rotación del protón genera un momento magnético a lo largo del espín. Si los protones se colocan en un campo magnético externo sus momentos magnéticos pueden orientarse con o contra el espín. El principio en el que se basa RMN¹H es que para cierta radiofrecuencia aplicada se varía el campo magnético y como cada protón se orienta con o contra el campo magnético a una igualdad con la intensidad de campo efectiva el resultado será un espectro de absorción el cual reflejará las diferencias en el ambiente de los electrones y dará una información detallada sobre la estructura molecular.

En RMN¹H <53,55> :

- El número de señales nos indica cuantas clases de protones existen en el polímero.
- La posición de las señales nos indica que tipo de

- La posición de las señales nos indica que tipo de protón existe en el polímero. La posición de la señal se desplaza a un campo más alto si el protón está protegido y a un campo más bajo si el protón no está protegido. En los polímeros puede existir ensanchamiento de la señal debido a la baja movilidad de los mismos.
- La intensidad de las señales nos indica la proporción cada tipo de protón en el terpolímero.
- El desdoblamiento de las señales en varios picos nos indica el efecto pantalla del entorno electrónico del protón.

Para nuestro sistema podemos especificar la posición de los diferentes picos por medio del análisis del entorno electrónico <54,55> :

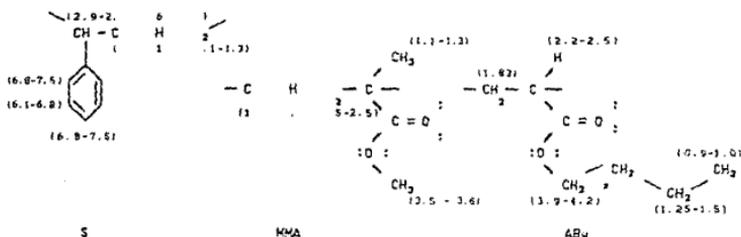
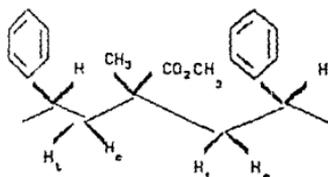


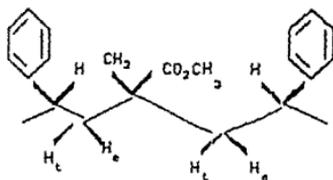
Fig. 4. Posición de las señales de RMN ¹H en ppm (δ) para los monómeros S-MMA-AB₄.

Según Kobayashi <42,43 > existe efecto pantalla del S sobre los hidrogenos metoxi del MMA provocando que su pico que está a 3.6 se desdoble en tres picos (Fig. 5a). Este fenómeno lo comprueba al aumentar la proporción de S en el terpolímero pues el pico del MMA aumenta su desdoblamiento en los tres picos. Para calcular la concentración de S se utilizó la calibración por medio de Infrarrojo utilizando terpolímeros

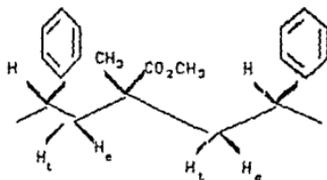
de ABu se usó la relación del proton metoxi del MMA al proton del $-O-CH_2-$ del ABu. Recientemente Bovey <56b> ha explicado que estos tres picos se deben a las tres secuencias de S-MMA siguientes <Fig. 5b>:



COSINDIO (3.35 ppm)



COHETERO (2.85 ppm)



COISO (ca. 2.20 ppm)

Estas figuras nos muestran el efecto pantalla del S sobre el H del grupo metoxi del MMA. Esto se visualizó cuando se obtuvo un copolimero S-MMA completamente alternado usando sesquicloruro de dietil aluminio. Se observó que a pesar de que las secuencias de monómero eran completamente alternadas no

sucedía lo mismo con la estereoquímica la cual era al azar. De esta manera la anterior secuencia táctica estaba en una relación 1:2:1 . Por otra parte se observó (Fig. 5c) que la secuencia coiso se dividía en tres picos debido al efecto pantalla del grupo fenilo sobre los protones del metoxi. De esta manera el efecto pantalla es máximo cuando los grupos fenilo están del mismo lado del plano que el grupo ester .

- INSTRUMENTAL.

La composición del terpolimero se determinó por RMN ¹H en un Varian Modelo EM 390 con 90 Hz de frecuencia con cloroformo deuterado como disolvente y tetrametilsilano como referencia a una temperatura de 25 °C.

E.3. TECNICAS INTRINSECAS A LOS POLIMEROS.

E.3.1. TECNICAS CUYA FUNCION ES : DETERMINAR LA Temperatura de Transición Vitrea T_g .

En la Temperatura de Transición Vitrea las moléculas de los polímeros, en la zona amorfa, empiezan a moverse. Como consecuencia de lo anterior el polímero pasa del estado vítreo al estado viscoelástico ; y cambia su capacidad calorífica, su coeficiente de expansión térmica y su volumen libre.

Considerando que el valor de la T_g depende de la naturaleza, composición y distribución de secuencias de los monómeros en la cadena polimérica, se pueden establecer tres tipos de modelos : El modelo ideal que considera solamente a la T_g como una propiedad extensiva de mezcla ideal :

$$T_{g_{cop}} = \sum X_i T_{g_i} \quad (A)$$

o el modelo que calcula la T_g promedio considerando que existe un efecto en paralelo de las T_g's de los homopolímeros. Este modelo es el de Fox <57> :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g_1}} + \frac{W_2}{T_{g_2}} + \frac{W_3}{T_{g_3}} \quad (B)$$

o los modelos que consideran que la composición del polímero (y en realidad su microestructura) tiene más importancia que la Tg de los homopolímeros. Estos modelos se pueden representar como una serie potencias de la composición.

$$Tg_{cep} = \sum X_i^n Tg_i \quad (C)$$

El modelo de Johnston <58> también considera la influencia de la microestructura, ponderando según la ocurrencia de las diadas :

$$\frac{1}{Tg} = \frac{W_1 P_{11}}{Tg_1} + \frac{W_2 P_{22}}{Tg_2} + \frac{W_3 P_{33}}{Tg_3} + \frac{W_{12} P_{12} \sigma_{12}}{Tg_{12}} + \frac{W_{13} P_{13} \sigma_{13}}{Tg_{13}} + \frac{W_{23} P_{23} \sigma_{23}}{Tg_{23}}$$

La forma esquemática de estos modelos se presenta en la siguiente figura para un copolímero de dos monómeros :

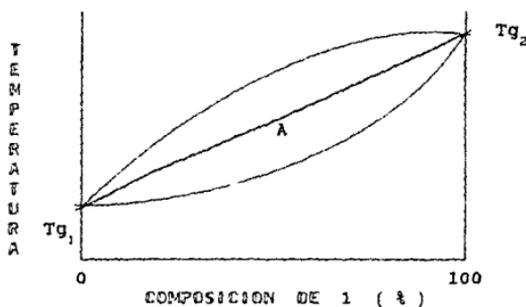


Fig. 6a. Tg predicha por los tres modelos : (A): modelo ideal , (B): modelo Fox , (C): Modelo Potencias.

El modelo de Fox y el modelo de Johnston se utilizaron en el programa de simulación.

Experimentalmente el valor de T_g puede variar <58,59> :

- Si el peso molecular de polímero es bajo o su distribución de pesos moleculares es muy amplia.
- Si se varía la velocidad de calentamiento de la muestra.
- Si se cambia la técnica de caracterización

E.3.1.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .

La técnica de caracterización que utilizamos para determinar la T_g es la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) . En esta técnica se mide la diferencia de adición de energía a una muestra de polímero y a un material de referencia cuando la muestra se sujeta a un programa de calentamiento desde una temperatura inicial T_0 a una final T_f tratando que la diferencia de temperatura entre la celda que contiene el polímero y la que contiene al material de referencia sea despreciable. Una curva estándar de DSC es la siguiente :

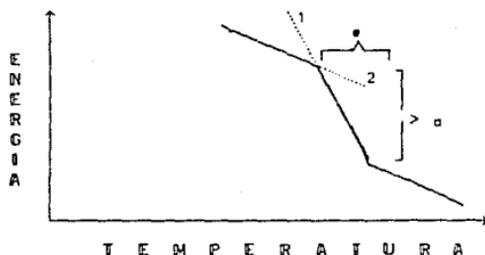


Fig.6b. Curva estándar de DSC <44>.

La T_g se determina tomando la intersección de las tangentes 1 y 2 de la Figura. El intervalo de transición de la T_g (e) y la amplitud del cambio por la T_g (a) son característicos del material y dependen de la historia térmica del polímero <44,58,59>, por otra parte la cinética de síntesis del

copolimero influye en el valor de la Tg y en su intervalo de transición (e). Las condiciones de operación que se recomiendan son <58> :

- La línea base debe ser reproducible.
- Los paneles se colocan en la misma posición para cada experimento y deben ser planos.
- Las interfaces polimero-panel y panel-celda deben presentar el máximo contacto posible, si no se toman las precauciones adecuadas se pueden presentar ruidos. Cardoso, J. <60> recomienda la adición de una solución polimero a los paneles (en nuestro caso era CCl_4H) y permitiendo la evaporación del solvente , produciéndose la formación una película .
- Bajas velocidades de barrido (< 5'C / min). En nuestro laboratorio se ha encontrado que una velocidad de calentamiento óptima es de 10 'C / min. <6>.
- La cantidad de muestra \approx 10 mg.
- La posibilidad de que la muestra se descomponga, se evapore o se sublime puede invalidar los resultados por lo que es conveniente pesar la muestra antes y después de cada experimento.
- Usar masas semejantes en la muestra y en la muestra de referencia.
- Correr por la menos dos veces el DSC para determinar la Tg.

- INSTRUMENTAL

La Temperatura de Transición Vitrea (Tg) se determinó por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en equipo Dupont 4030, efectuando el calentamiento desde -70 'C a una velocidad de 10 'C/ min a panel abierto con flujo de N_2 .

E.3.2. TECNICA CUYA FUNCION ES : DETERMINAR LA *Distribución de los Pesos Moleculares (DPM)*.

Primero se analiza el efecto de la Polimerización en Emulsión sobre la DPM y después se da una descripción de la técnica de GPC.

E.3.2.1. *La Distribución de Pesos Moleculares DPM en la Polimerización en Emulsión* .

Se ha encontrado que la composición de los monómeros y el tipo de proceso utilizado afecta el peso molecular y la DPM <33b,56a> .

La DPM tiene como valores característicos a Mn, Mw y Mw/Mn.

Para la discusión de los resultados se considera que la expresión de DPn (grado promedio de polimerización) se aplica a las reacciones de polimerización :

$$DPn = \frac{R_p}{R_{i,efec} + \sum R_{tr}} = \frac{K_p \bar{n} [M]_p / N_A}{R_{i,efec} + \sum R_{tr}}$$

\bar{n} , $[M]_p$ y N_p dependen de la composición de los monómeros y del proceso utilizado.

$R_{i,efec}$ esta relacionada a la cantidad de radicales en las particulas de polimero :

$$R_{i,efec} = K N_p \bar{n}$$

E.3.2.2. *Cromatografía de Permeación en Sol (GPC)*.

Esta es una técnica cromatográfica que utiliza perlas altamente porosas y no iónicas para la separación de polimeros polidispersos en solución <61-63>. La separación se realiza en base al volumen hidrodinámico de las cadenas del polimero. A medida que la muestra pasa por la columna, las moléculas del polimero son clasificadas por los poros del material del

empaque de la columna. Las cadenas de polimero de mayor peso molecular no pueden ser retenidas por los poros y eluirán primero de la columna. Las cadenas de polimero con menor peso molecular eluirán al final. Se utilizan estándares de poliestireno monodisperso para establecer la correlación entre peso molecular y el tiempo de retención de las cadenas de polímero. Hay que considerar el problema de la reproducibilidad. Las columnas son hechas de acero y tienen de largo 0.3-1.0 m y de diámetro interno 0.6 - 1.0 cm. Los empaques de las columnas están hechas de μ -Styragel (Copolímero de estireno - divinilbenceno) el cual tiene un diámetro de 10 μ m, sirve para solventes orgánicos y su temperatura máxima de trabajo es de 100 °C. Hay que evitar la presencia de aire en la columna pues puede provocar una menor resolución y romper los empaques. Los solventes se escogen de tal manera que eviten los efectos de adsorción del empaquetamiento. Las muestras contienen de 2 mg de polímero por 100 mg de solvente. El detector utilizado es el refractómetro diferencial el cual mide la diferencia entre el índice de refracción de la muestra y el líquido de referencia.

Los parámetros determinados por GPC son \bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z , \bar{M}_v , $[\eta]$ y \bar{M}_w / \bar{M}_n .

De acuerdo con Gúzman C. <64> \bar{M}_n no da información confiable del sistema si existe un sesgo muy marcado hacia los polímeros de bajo peso molecular.

- INSTRUMENTAL

La Distribución de Pesos Moleculares se determinó por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) en un Water 401 con columnas de μ -Styragel con tamaño de poro 10^3 , 10^4 , 10^5 y 10^6 Å. Se utilizó poliestireno como estándar de la curva de calibración.

F. SISTEMA " LA SIMULACION "

Se utilizaron programas de simulación que en base a la velocidad de polimerización global R_p (obtenida del % de polímero formado) y de la velocidad de adición de los monómeros R_a se calcula la composición del terpolímero así como la microestructura (distribución de secuencias) de las cadenas de terpolímero <33,44>.

El programa de simulación :

- Calcula la constante global de la velocidad de propagación la cual es una función compleja de las constantes de propagación de los homopolímeros , de las relaciones de reactividad y de la concentración instantánea de los monómeros en el sistema.
- Considera la polimerización dentro de las partículas y la polimerización en la fase acuosa para lo cual es necesario determinar experimentalmente los coeficientes de reparto de los monómeros entre la fase acuosa y la fase orgánica. Sin embargo debido a la baja solubilidad de los monómeros en el agua y a su constante de propagación relativamente baja el terpolímero generado en la fase acuosa es despreciable.
- Considera para el proceso semicontinuo la influencia de la velocidad de adición sobre la velocidad de polimerización lo cual influye en la acumulación de los monómeros en el sistema.
- Calcula la T_g teórica usando los modelos de Fox y de Johnston considerando la cantidad de polímero formado a cada conversión. Se obtiene para diferentes conversiones el histograma teórico de la T_g junto con su T_g promedio .
- Nos da :
 - A. Conversión Global.
 - B. Conversión Instantánea.
 - C. Composición de los copolímeros.
 - D. Relación R_p/R_a .

C A P I T U L O I I .

EXPERIMENTACION.

A. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A.1. REACTIVOS.

Los reactivos utilizados fueron : Estireno (S) (PEMEX, 99 % de pureza. Grado Industrial); Metacrilato de Metilo (MMA) (CELANESE, 99% de pureza. Grado Industrial); Acrilato de Butilo (ABu) (CELANESE, 99% de pureza. Grado Industrial); Agua deionizada y hervida (A); Lauril Sulfato de Sodio (LSS) (Sigma Chemical Company, Grado Industrial); Persulfato de Potasio ($K_2S_2O_8$) (Productos Químicos Monterrey. Grado Analítico); Carbonato de Sodio (Na_2CO_3) (Técnica Química, Reactivo Analítico); n-DodecilMercaptano (n-DDM) (Penwalt. Grado Industrial, 96 % de pureza).

Se destilaron los tres monómeros a vacío y se guardaron en un frasco ámbar hasta iniciar la reacción.

A.2. REACTOR Y PROCESOS.

Se utiliza un reactor cilíndrico de 1 lt de capacidad con chaqueta de calentamiento, baffles y condensador de reflujo. En una de las entradas al reactor se encuentra la boquilla del refrigerante el cual sirve para condensar al monómero evaporado. En otra boquilla esta la entrada del nitrógeno el cual se burbujea en la parte inferior del reactor. En la tercera boquilla se coloca la línea de adición para

semicontinuo. Las muestras de purgan por la válvula que está en la parte inferior del reactor (Fig. 7a)

La temperatura de la chaqueta se mantiene constante por medio de un baño de agua caliente equipado con un termostato GCA Presición Scientific Portatemp con flujo de recirculación de 2.8 lt/mín.

Se agrega al reactor el agua, el emulsificante y el electrólito. Se burbujea Nitrógeno. Para iniciar la reacción se agrega el $K_2S_2O_8$. Se agregan inmediatamente después todos los monómeros mezclados con el agente de transferencia para el proceso batch y en forma dosificada en proceso semicontinuo por medio de una bomba de jeringa marca Sage Instruments 355 (Fig. 7b). Se calibra la velocidad de adición con la misma proporción de los monómeros. En el proceso semicontinuo al terminar de adicionar los monómeros se deja que el látex siga reaccionando para aumentar la conversión global.

A.3. CANTIDADES Y CONDICIONES EXPERIMENTALES.

Las cantidades y condiciones experimentales para los procesos batch y los procesos en semicontinuo se dan en las tablas I y II, respectivamente. La decisión de considerar las cantidades de agua, iniciador, electrólito y agente de transferencia se basa de los trabajos realizados por L. Ríos y A. Cruz et al. <2,33,34,38>. Para los procesos batch - semicontinuo ver la tabla III, donde también se establece en forma esquemática el modo de operación.

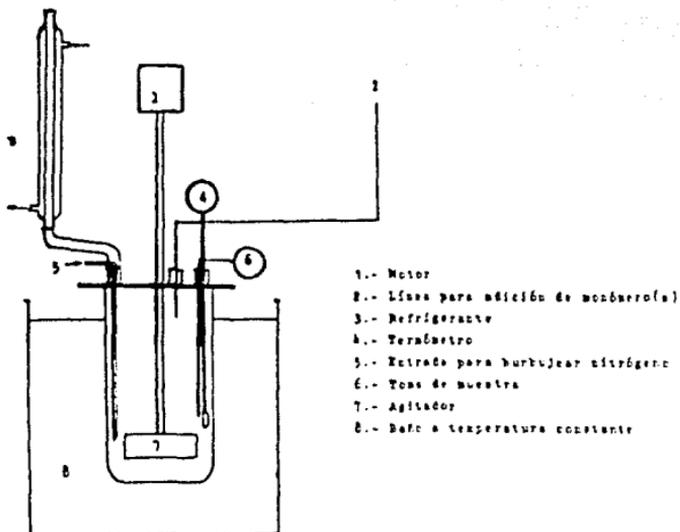


Figura 7a Esquema de: sistema de reacción .

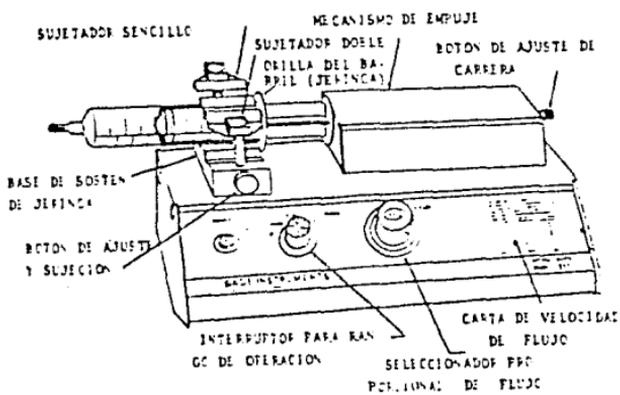


Figura 7b Esquema de la bomba de jeringa (desplazador).

**TABLA I. POLIMERIZACION EN EMULSION EN PROCESO BATCH
 PARA EL S-MMA-ABu . CONDICIONES Y COMPOSICIONES
 EXPERIMENTALES.**

	B-1	B-2 ^a	B-3	B-4	B-5 ^a	B-6	B-7	B-8
S	43.03	43.03	25.68	25.00	25.00	25.68	25.68	25.68
MMA	31.42	31.42	53.44	58.32	58.32	53.44	53.44	53.44
ABu	25.55	25.55	20.88	16.68	16.68	20.88	20.88	20.88
(% mol)								
ω (rpm)	500	500	250	500	500	700	900	700
T (°C)	55	55	55	55	55	55	55	60
n-DDM (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1

	B-9	B-10	B-11	B-12 ^b	B-13	B-14	B-15 ^c
S	25.00	25.00	25.68	25.68	40.00	18.60	25.00
MMA	50.00	50.00	53.44	53.44	50.00	37.21	50.00
ABu	25.00	25.00	20.88	20.88	10.00	44.19	25.00
(% mol)							
ω (rpm)	700	700	700	700	700	700	700
T (°C)	65	65	70	55	55	55	55
n-DDM (g)	0.5	0.0	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5

1. Se agrega al inicio de la reacción :

- LSS = 2.5 g ; Na CO = 2.0 g ; K S O = 0.4 g ;
- Masa Monómeros (M) = 100 g ; Agua (A) = 600 g.

2. Variaciones experimentales :

- a. Cantidad adicional de K S O = 0.4 g a los 60 min.
- b. LSS = 5.0 g.
- c. Monómeros (M) = 200g ; Agua (A) = 500 g.

TABLA II. POLIMERIZACION EN EMULSION EN PROCESO SEMI-CONTINUO PARA EL S-MMA-ABu. CONDICIONES Y COMPOSICIONES EXPERIMENTALES.

	SC-1	SC-2	SC-3 ^a	SC-4	SC-5
Composición					
Monómeros (% Mol)					
S	26	19	28	26	26
MMA	53	37	49	53	53
ABu	21	44	23	21	21
Velocidad de Adición (g / min)	0.27	0.34	0.35	0.48	0.84
Tiempo (min) ^b					
Semicontinuo	336	281	255	185	114
Batch	30	124	140	60	0

1. $K_2S_2O_8 = 0.4 \text{ g}$; $Na_2CO_3 = 2.0 \text{ g}$; $n\text{-DDM} = 0.5 \text{ g}$, $LSS = 2.5 \text{ g}$.
2. Temperatura (T) = 55 °C ; Velocidad de Agitación (ω) = 700 rpm.
 - a. A = 400 g.
 - b. Después de agregar los monómeros en proceso semicontinuo se continúa la reacción en proceso batch.

**TABLA III. POLIMERIZACION EN EMULSION EN PROCESO
 BATCH-SEMICONTINUO PARA EL S-MMA-ABU.
 CONDICIONES Y COMPOSICIONES EXPERIMENTALES.^a
 P R O C E S O S BATCH - SEMICONTINUO.**

1. PARTE EN BATCH^b

	BS-1	BS-2 ^c
COMPOSICION S	25.47	25.68
ALIMENTACION MMA	53.61	53.44
(% mol) ABu	20.52	20.88
TEMPERATURA (°C)	55.0	60.0
n-DDM (g)	0.5	0.1
TIEMPO (min)	40.00	40.0
MASA MONOMEROS (g)	99.69	100.0
CONVERSION FINAL (% peso) (Antes de Semicontinuo)	40.50	84.20
COMPOSICION S	39.89	29.88
FINAL MMA	45.84	48.25
(% mol) ABu	14.25	23.87
% DE SOLIDOS (Antes del Semicontinuo)	6.48	16.61

- a. La polimerización se efectúa en dos etapas :
1. Proceso batch .
 2. Proceso semicontinuo .
- b. 1. ISS = 2.5 g ; $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2.0 \text{ g}$; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.4 \text{ g}$
 Agua (A) = 600 g.
2. Velocidad de Agitación (w) = 700 rpm.
- c. Se destiló el látex obtenido en el proceso batch para cambiar de 530 g de látex con 14.2 % de sólidos a 380 g de látex destilado con 16.65 % de sólidos.

2. PARTE EN SEMICONTINUO.

	BS - 1 ^a	BS - 2 ^a
MASA DEL LATEX DEL BATCH AL EMPEZAR (g)	611.25	150.0
AGUA ADICIONADA AL EMPEZAR (g)	0.00	434.0
LSS ADICIONADO AL EMPEZAR (g)	0.00	1.5
K ₂ S ₂ O ₈ ADICIONADO AL EMPEZAR (g)	0.00	0.2
n-DDM ADICIONADO AL EMPEZAR (g)	0.00	0.1
MASA MONOMERO ADICIONADO EN SEMICONTINUO (g)	77.00	115.0
COMPOSICION (% MOL)		
S	53.17	30.0
MMA	46.83	45.0
ABu	----	25.0
VELOCIDAD ADICION Ra (g / min)	0.77	0.5
MASA LSS ADICIONADO EN SEMICONTINUO (g)	0.00	1.00
VELOCIDAD DE ADICION (g / min)	0.00	0.01
TIEMPO REACCION (min)		
EN SEMICONTINUO (min)	100.00	230.0
BATCH POSTERIOR (min)	100.00	90.0
TEMPERATURA DE REACCION (° C)	55.00	70.0

- d. Al obtenerse la conversión de 40.54 % (w) se empezó a adicionar los monómeros de S-MMA en una proporción tal que con los monómeros residuales se tuviera la misma composición del terpolímero formado hasta ese momento.
- e. Se consideró que todo el monómero residual se había destilado y se empezó la adición de los monómeros en una proporción semejante a la composición del terpolímero formado en la etapa en batch.

B. EVALUACION DE LAS TECNICAS DE CARACTERIZACION.

Las técnicas de caracterización aplicadas a la terpolimerización en emulsión del S/MMA/ABu consideraron ciertos criterios para el análisis de sus resultados.

B.1. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN¹H).

Existe incertidumbre en los calculos de la concentración de MMA y ABu por existir un traslape entre sus picos y además como habia observado Kobayashi <42>, una mayor proporción de S provoca una disminución en el área del pico X del grupo metoxi del MMA con respecto a los otros dos picos Y y Z (Fig. 8) .

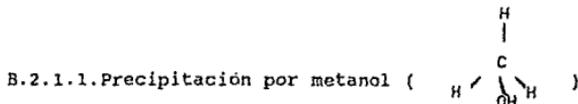
B.2. CROMATOGRAFIA DE GASES (CG).

Para analizar la concentración de monómero residual se consideran dos métodos de análisis cromatográfico :

- Precipitación del Polimero e Inyección del Líquido Sobrenadante
- Inyección directa de la muestra.

B.2.1. PRECIPITACION DEL POLIMERO .

Por la adición de un agente apropiado se precipita el polímero de la emulsión . El análisis de los monómeros residuales del líquido sobrenadante se efectua por CG. Se utilizan metanol y tetracloroetileno como agentes precipitantes.



Para la técnica de precipitación con MeOH se utiliza columna de Carbowax 20 M (10%) con soporte de Chromosorb WHP

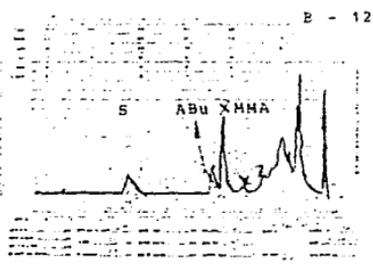
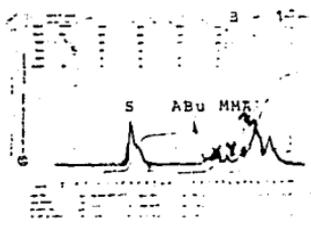


Fig. 8. Espectros de RMN ¹H para los procesos batch B - 1 y B - 12 en los cuales se presenta una mayor y menor proporción de S, respectivamnete.

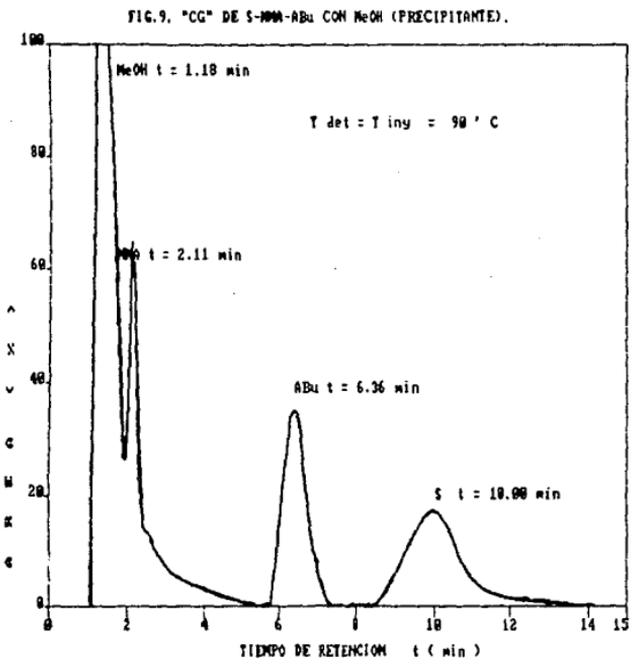


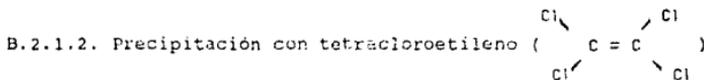
FIG. 9. "CG" DE S-1000-ABu CON MeOH (PRECIPITANTE).

100-120, longitud de 3 ft y DI de 20 mm. El detector fue de ionización de flama con $P_{H_2} = P_{Air} = 30$ psia y flujo de nitrógeno de $30 \text{ cm}^3\text{-min}$. La temperatura de la columna fue de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y las temperaturas del detector y del inyector fueron de $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

Resultados: Los tiempos de retención obtenidos fueron para cada uno de los monómeros y el MeOH :

	Tiempo Retencion (min)
MeOH	1.16
MMA	2.06
ABU	6.15
S	9.75

De la Figura 9 se observa que el pico del MMA está en la cola del MeOH no encontrándose buena exactitud. Los resultados obtenidos mostraron una rápida conversión de los monómeros más de la conversión global encontrada por gravimetría. Se considera que el monómero no sólo estaba en el suero del látex sino también se quedaba en la partícula del polímero, por lo que al tomar la muestra del suero del látex se estaba tomando una parte de todo el monómero residual y así se obtenía una mayor conversión de la real. Por esto no se sigue esta técnica.



Para la precipitación con tetracloroetileno se utiliza una columna no polar de Apiezon L malla 100, con longitud de 3 ft y DI de 2 mm. El detector fue de ionización de flama con $P_{H_2} = P_{Air} = 30$ psia y flujo de $N_2 = 30 \text{ cm}^3\text{/min}$. La temperatura de la columna fue de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y las temperaturas del detector y del inyector fueron de $150 \text{ }^\circ\text{C}$. El método fue propuesto por Horna et al <66> para el Acrilato de Etilo (AE) y el MMA . Para el sistema de S-MMA-ABU el pico del S

y el del tetracloroetileno se traslapaban por lo que no se pudo seguir con esta técnica.

B.2.2. INYECCION DIRECTA DE LA MUESTRA DE LATEX.

Se dispersa la muestra de látex con agua deionizada, se agita fuertemente y se inyecta al cromatógrafo de gases <55>.

Se utiliza una columna de Carbowax 20 M (10%) con soporte de Chromosorb WHP 100-120, longitud de 3 ft y DI de 20 mm. El detector fue de ionización de flama con $P_H = P_{AFC} = 30$ psia y flujo de nitrógeno de $30 \text{ cm}^3\text{-min}$. La temperatura de la columna fue de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y las temperaturas del detector y del inyector fueron de $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Para hacer más cuantitativo el análisis se usa el método de estándar interno el cual da más reproducibilidad y menor por ciento de error. Se encontró que los mejores estándares internos son la acetona y el ácido acético, aunque el pico de la acetona se traslapa con el pico del monómero MMA.

	Tiempo de Retención (min)
Acetona	0.95
MMA	1.3
ABu	2.13
S	4.24
AcOH	11.31

Para disminuir el pico de AcOH hemos considerado utilizar programación de temperatura. También falta hacer la calibración. Por falta de tiempo para continuar con este análisis sólo proporcionamos información para que se continúe en una investigación posterior.

B.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (MET).

Es conveniente considerar que el MMA se puede evaporar cuando se tome la fotografía de la muestra <66> y puede provocar en las partículas exista una floculación aparente.

Hemos pseudocoloreado los diferentes tonos de gris de las fotografías obtenidas por MET con el objetivo de poder definir

si existen fases de composición diferente en las partículas de polímero. Nos hemos basado en el hecho de que en MET los electrones interactúan con el volumen total de la muestra y un punto en las fotografías no da información puntual sino integral las partículas de polímero para definir si existen diferentes fases. Esto lo efectuamos con la ayuda del Dr. V. Castaño y del Q. R. Velázquez <52,67> y fue nada más para semicontinuo y concluimos lo siguiente :

- El proceso SC-3 es aquel que presenta la mejor homogeneidad de composición en las partículas de polímero.
- Se observan comúnmente tres fases presentes, nosotros lo hemos relacionado con las tres zonas de variación de composición en el proceso semicontinuo (Ver Sección II.D. IV).

Las fotografías se dan en <52>.

B.4. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Se encontró que es importante reportar tanto el valor de la Tg como el valor de su intervalo de transición.

B.5. CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL (GPC).

La caracterización de la DPM por GPC utiliza estándares de Poliestireno para la curva de calibración del Método Universal. El análisis de los resultados debe considerar que los terpolímeros pueden presentar diferentes composiciones de S/MMA/ABu y que los valores de \bar{M}_w , \bar{M}_n , etc. se calculan como si la cadena de terpolímero fuera la de una cadena de Poliestireno. De esta manera los valores de \bar{M}_n y \bar{M}_w no son absolutos, por lo que sólo se pueden comparar entre sí los resultados obtenidos en batch y/o en semicontinuo.

C. PROCESO BATCH.

C.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

TABLA IV. DIAMETRO Y NUMERO DE PARTICULA FINAL PARA LOS PROCESOS BATCH.

Proceso Batch	B-1	B-2 ^a	B-3	B-4	B-5 ^a	B-6	B-7	B-8
S	43	43	26	25	25	26	26	26
MMA	31	31	53	58	58	53	53	53
ABu	26	26	21	17	17	21	21	21
(% mol)								
Conversion (% mol)	78	79	96	87	94	95	98	97
D _p (nm)	76	77	82	80	85	88	78	80
N _p × 10 ¹⁴ (part/cm ³)	4.2	4.6	4.0	4.2	3.8	3.5	5.0	4.4

Proceso Batch	B-9	B-10	B-11 ^b	B-12	B-13	B-14 ^c	B-15
S	25	25	26	26	40	19	25
MMA	50	50	53	53	50	37	50
ABu	25	25	21	21	10	44	25
(% mol)							
X (% Mol)	95	91	97	95	91	95	72
D _p (nm)	74	71	62	68	80	88	95
N _p × 10 ¹⁴ (part/cm ³)	4.9	6.3	8.7	7.3	4.4	3.5	4.0

1. Se utilizó en batch : Agua (A) = 600g ; Monómero (M) = 100 g ;
 $K_2S_2O_8 = 0.4$ g ; LSS = 2.5 g ; n-DDM = 0.4 g.
- a. Se agregó otra cantidad de $K_2S_2O_8 = 0.4$ g a los 60 min.
- b. LSS = 5.0g.
- c. A = 500 g ; M = 200.

TABLA V. TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA PARA LOS PROCESOS BATCH.

	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8
{°C}								
Rango	(16-54)	(25-55)	(54-73)	(24-57)	(35-55)	(19-70)	(51-67)	
Tg	16	25	54	24	35	19	51	

TABLA V. TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA PARA LOS PROCESOS BATCH (CONTINUACION).

	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15
{°C}							
Rango	(56-76)	(34-75)		(25-55)	(71-85)	(20-44)	(16-54)
Tg	56	34		25	71	20	16

TABLA VI. DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES PARA LOS PROCESOS BATCH OBTENIDOS POR GPC.

Proceso Batch	\bar{M}_n	\bar{M}_w	IP
B-1	80,000	180,000	2.2
B-2	78,000	195,000	2.5
B-3	46,000	115,000	2.0
B-4	93,000	192,000	2.5
B-5	103,000	190,000	1.9
B-6	45,000	102,000	1.9
B-7	30,000	60,000	2.5
B-8			
B-9	28,000	50,000	2.1
B-10	703,000	1,996,000	1.8
B-11	98,000	299,000	3.1
B-12	31,000	57,000	1.8
B-13	28,000	68,000	2.4
B-14	34,000	52,000	1.5
B-15	29,000	59,000	2.1

TABLA VII. DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES EN FUNCION DE LA CONVERSION < 32 >.

Proceso Batch	Composición Alimentación (% Mol)	Conversión Global (% Peso)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
DH-9	S 25.69	54.64	49,000	87,000	1.8
	MMA 53.44	74.42	42,000	60,000	1.9
	ABu 20.87	78.41	37,000	65,000	1.5
		79.17	30,000	58,000	1.9
DH-10	S 46.08	49.66	97,000	163,000	1.8
	MMA 37.28	66.06	75,000	128,000	1.9
	ABu 16.64	74.09	75,000	136,000	2.0
		75.19	71,000	149,000	2.2

C.2 . CONDICIONES PARA HOMOGENEIDAD EN COMPOSICION.

OBJETIVO. Analizar el comportamiento cinético y termodinámico del sistema de S/MMA/ABu con el fin de evitar lo más posible la deriva en composición del terpolímero.

C.2.1. ENFOQUE CINETICO.

C.2.1.1. Tipos de Azeotropía en la composición instantánea del Terpolímero (F_i).

Para el análisis de la azeotropía hemos utilizado la ecuación de *Meyer-Saldinger* y los siguientes valores de las relaciones de reactividad r_{ij} <3,4,18>.

Figura 10

Diagrama Triangular de Composición Instantánea F_i para el terpolimero S/MMA / ABU.

El punto A corresponde al azeotropo de S-MMA y el punto B al azeotropo de S-ABU. La composición Instantánea del Terpolimero se calcula a partir de la ecuación de Alfrey-Goldfinger.

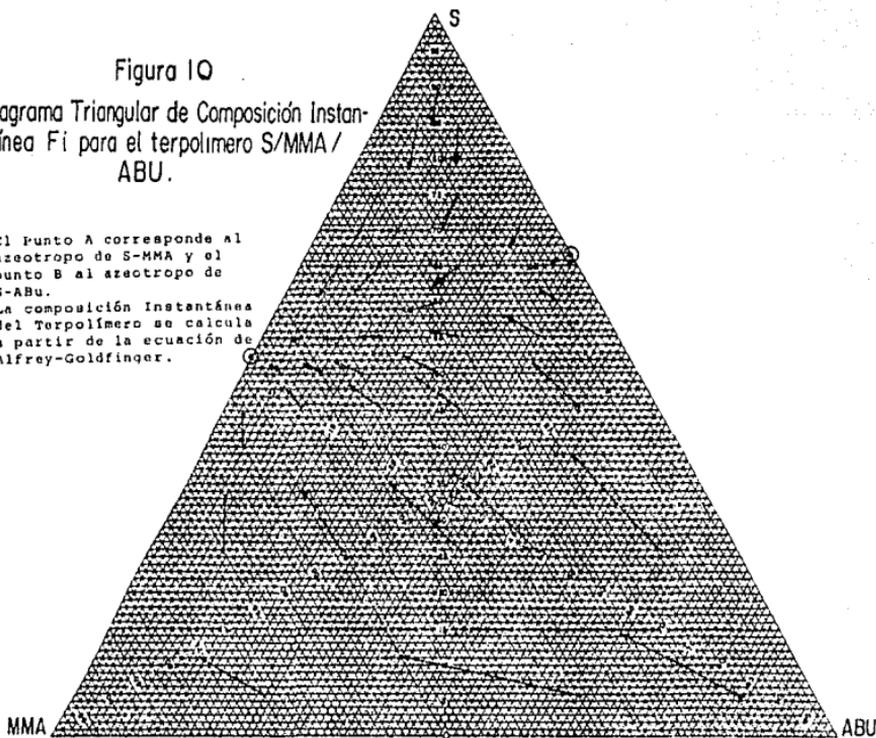


Figura 11a
Azeotropos Unitarios del Terpolimero
S / MMA / ABU

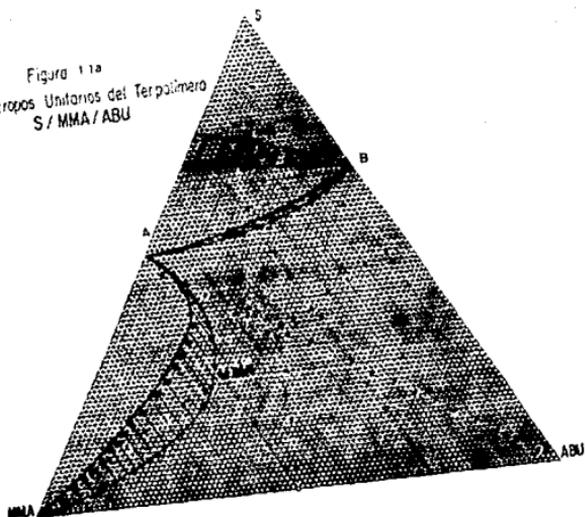


Figura 11b
Azeotropos Binarios del Terpolimero
S / MMA / ABU

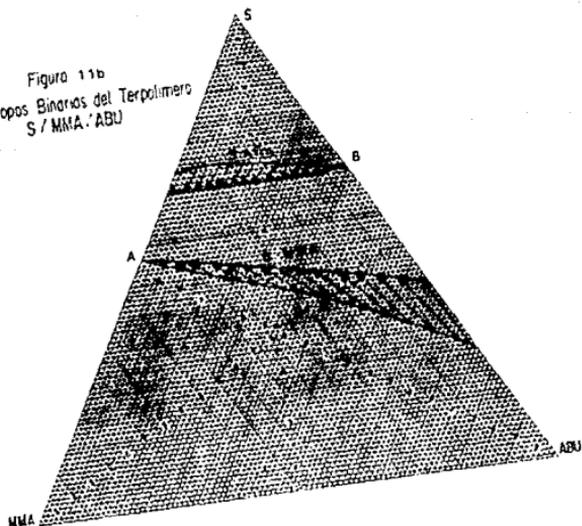


TABLA VIII .RELACIONES DE REACTIVIDAD r_{ij} PARA LOS MONOMEROS DE S - MMA - ABU.

	$r_{S, MMA} = 0.5$	$r_{S, ABu} = 0.62$
$r_{MMA, S} = 0.45$		$r_{MMA, ABu} = 1.8$
$r_{ABu, S} = 0.24$	$r_{ABu, MMA} = 0.3$	

Utilizando la ecuación de Alfrey-Goldfinger hemos graficado en un diagrama triangular <12> una serie de flechas en donde la composición de la mezcla inicial de monómeros (f_i) esta en el origen de las mismas y la composición del terpolimero formado (F_i) está al otro extremo (Fig.10).Se observa que la deriva en la composición puede ser muy importante. Nuestro objetivo es minimizar este fenómeno. En el mismo diagrama se observa una zona pseudoazeotrópica rica en S y MMA a la cual tienden todas las flechas . Ademas utilizando el método propuesto por L. Rios <13> encontramos composiciones azeotrópicas unitarias y binarias (Sección I.B. y Figura 11).En la figura 11a se observa que para los tres monómeros existe azeotropía unitaria .La composición azeotrópica binaria sólo existe para los copolímeros de S-MMA y S-ABu(Fig. 11b) . Para el caso de la azeotropía ternaria hemos utilizado el sistema de de determinantes propuesto por Walling en 1945 <15> (Sección I.B.). Hemos corroborado que no existe posibilidad de punto azeotrópico para este sistema debido a que cuando se evaluaron los determinantes usando los valores de r_{ij} dados anteriormente nos dió : $D_1 = 1.96$, $D_2 = 2.65$, $D_3 = -0.81$ y $D_{tot} = 3.81$.Como se observa el determinante del ABu es el que tiene diferente signo por lo que no hay punto azeotrópico.

Hemos evaluado la composición instantánea (F_i) del terpolimero formado a partir de composiciones en la alimentación (f_i) que están en la línea recta que une a los puntos azeotrópicos de los copolímeros de S - MMA (Punto A) y de S -ABu (Punto B) (Ver Fig. 10) .Se encontró que la

composición del terpolimero es muy cercana a los puntos de la recta de unión azeotrópica. De todo esto podemos decir que el comportamiento cinético de este sistema se asemeja al comportamiento de un azeótropo en destilación y es por esto que en la sección II.C.2.2.1. efectuamos un análisis termodinámico de la azeotropía en copolimerización, como primer intento para analizar termodinámicamente la azeotropía en copolimerización.

C.2.1.1. Resultados experimentales donde existe menor deriva en la composición del terpolimero para el proceso batch.

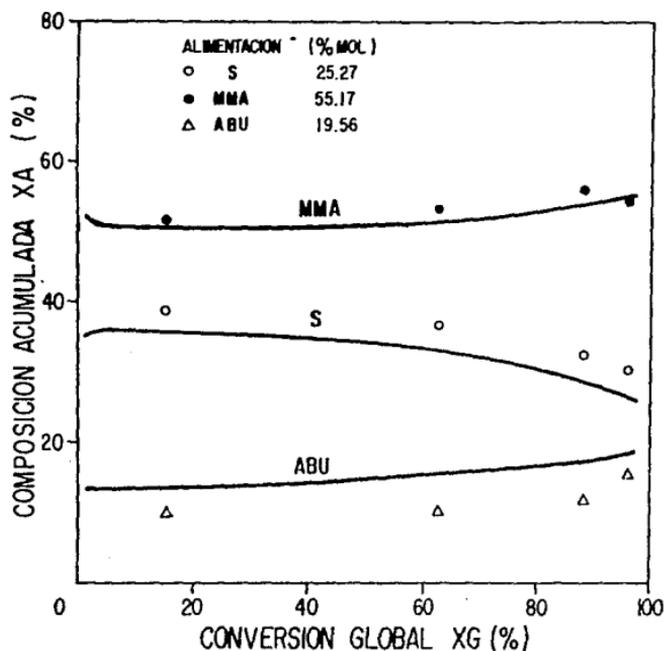
Experimentalmente se encontró en el proceso batch B - 6 que la composición acumulada del MMA en el terpolimero es muy cercana a su composición en la alimentación (azeotropía unitaria) por lo que permanece casi constante a todo lo largo de la polimerización (Fig.12). Por otra parte se encontró que para el proceso batch B - 6 la deriva en la composición acumulada de S, MMA y ABu en el terpolimero es menor al 5 % hasta el 50 % de conversión global. En este intervalo de conversión, la proporción de S en el terpolimero es mayor que su composición en la alimentación y la proporción de ABu es menor, por lo que se espera una deriva pronunciada de S y ABu al final de la polimerización.

C.2.2. ENFOQUE TERMODINAMICO.

C.2.2.1. Idealidad Termodinámica.

Para determinar el grado de idealidad de nuestro sistema hemos determinado el coeficiente de actividad a dilución infinita (r_i^m) <68> de los monómeros calculando para ello el parámetro de interacción de Flory Huggins (χ). Se usaron datos de la literatura <17-19,69>. Estos cálculos se realizaron con la asesoría del Dr. Jesús Gracia, de la Facultad de Química de la UNAM (El desarrollo de los cálculos se da en la siguiente sección).

Figura 12. Composición Acumulada XA del Terpolímero S/ MMA / ABU, proceso Batch B-6



NOTA : LAS LINEAS CONTINUAS CORRESPONDEN A LOS RESULTADOS DE LA SIMULACION, EN TODAS LAS GRAFICAS POSTERIORES LAS LINEAS CONTINUAS COPRESPONDERAN A EL AJUSTE DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES O A LOS RESULTADOS DE LA SIMULACION.

TABLA IX. VALORES DEL PARAMETRO DE INTERACCION DE FLORY-HUGGINS (χ) Y EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD A DILUCION INFINITA (γ^{∞}) PARA LOS PARES DE MONOMEROS DEL SISTEMA S-MMA-ABU.

i	j	χ_i	γ_i^{∞}	χ_j	γ_j^{∞}
S	- MMA	8.8373 E-7	1.0000009	7.9918 E-7	1.0000
S	- ABu	0.0960 E-7	1.1008	0.1197 E-7	1.1272
MMA	- ABu	0.0873 E-7	1.0913	0.1204 E-7	1.1279

Hay que hacer notar que la desviación de la idealidad se calcula a partir de la desviación de la unidad del coeficiente de actividad a dilución infinita (γ_i^{∞}). Suponemos que el sistema tiende al copolímero de S-MMA debido a que existe una menor interacción entre sus monómeros (Sección II.C.2.1.1.).

C.2.2.2. Predicción de Composición Azeotrópica de copolímeros a través de la *Energía Mínima de Mezclado* (ΔG_m).

En esta parte se maneja el concepto de que los monómeros al mezclarse presentan un orden en el empaquetamiento en donde se existe una menor interacción entre los mismos, este orden no necesariamente corresponde a la composición en la alimentación (Ver sección I.B.2.2.2.).

Establecemos la hipótesis de que este orden se mantiene en el copolímero al efectuarse la polimerización y que en la composición azeotrópica el orden que le corresponde a esta composición es igual al de los monómeros al mezclarse <70>. Se considera que el mínimo de ΔG_m ocurre en la composición azeotrópica, es decir, será el mínimo de todos los valores posibles de ΔG_m para cualquier composición <68>.

Para evaluar esta hipótesis se utiliza la teoría de solución regular <71> junto con el concepto de parámetro de solubilidad δ_i . Este parámetro se calcula a través de datos experimentales de presión de vapor o calores de vaporización

En seguida se establece la forma en que utilizamos estos conceptos para evaluar nuestra hipótesis.

La función de la Energía Libre de Mezclado de Gibbs <68,69> es :

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= \Delta G_{m,1} + \Delta G_{m,e} \\ &= RT \sum x_i \ln x_i + RT \sum x_i \ln \gamma_i \end{aligned}$$

Para la evaluación del coeficiente de actividad γ_i utilizamos :

$$\ln \gamma_i = (1 - x_i)^{-2} \chi_1$$

(A dilución infinita $\ln \gamma_i^\infty = \chi_1$ <68.a>)

donde el parámetro de interacción de Flory-Huggins está dado por :

$$\chi_1 = \frac{V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}$$

Sustituyendo lo anterior en la expresión de ΔG_m :

$$\Delta G_m = RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i \frac{V_1 (\delta_i - \delta_j)^2}{(1 - x_i)^2}$$

Para evaluar parámetro de solubilidad δ_1 a los 55' C consideraremos la fórmula <69> :

$$\delta_1 = \frac{Z^{0.5} (\Delta H_v - RT)^{0.5}}{\rho^{0.5} / PM^0.5}$$

Para la determinación de la densidad ρ a los 55'C se utilizaron datos de la literatura y se hizo la extrapolación correspondiente <18,19,30> :

	Densidad (g/cm ³)	Coefficiente Correlación
S	$\rho_1 = 0.92371 - 0.00889 T$	0.998
MMA	$\rho_2 = 0.96667 - 0.001075 T$ $+ 0.00001333 T^2$	0.978
ABu	$\rho_3 = 0.92257 - 0.001075 T$	0.955

De ahí que la densidad a los 55°C será :

$$\rho_1 = 0.8748 \quad , \quad \rho_2 = 0.9299 \quad \text{y} \quad \rho_3 = 0.8635.$$

Para la determinación del Calor de Vaporización ΔH_v utilizamos los datos de calor de vaporización para el S y MMA <19>, en cambio para el ABu utilizamos datos de presión de vapor <30> y haciendo un ajuste por medio de la ecuación de Antoine obtuvimos ΔH_v <17>. De esta manera encontramos que el calor de vaporización será :

	ΔH_v (cal/mol)
Estireno	10,187
MMA	9,279
ABu	9,003

Con estos valores encontramos que el parámetro de solubilidad es :

	δ ([cal/cm ³] ^{0.5})
Estireno	8.9495
MMA	8.9517
ABu	8.2243

Aplicando la fórmula de ΔG_c e iterando para todas las composiciones se encontró que para el sistema S-MMA el mínimo ΔG_c se presentaba a una composición molar de $x_1 = 0.500$ y para S-ABu $x_1 = 0.502$.

En la fórmula de ΔG_c se considera que la interacción mutua entre los monómeros es la media geométrica de sus parámetros de solubilidad y de esta manera se puede definir al parámetro de interacción cruzada como :

$$C_{ij} = \frac{\delta_i^2 + \delta_j^2}{2} = \delta_i \delta_j \quad <70>$$

este parámetro se puede sustituir en la fórmula de ΔG_c

considerando que

$$(\delta_1 - \delta_2)^2 = \delta_1^2 + \delta_2^2 - 2 C_{12}$$

de esta manera $C_{12} = 80.1246$ y $C_{13} = 78.9323$.

Se consideró entonces cual debería de ser el valor del parámetro de interacción cruzado C_{1j} para que el mínimo se encontrara en la composición azeotrópica de los copolímeros de S-MMA y S-ABu. Se consideró que las relaciones de reactividad para el S-MMA son $r = 0.50$ y $r_{21} = 0.45$ <24> ; y para el S-ABu son $r_{13} = 0.62$ y $r_{31} = 0.24$ <18> de ahí que nuestras composiciones azeotrópicas serán (Ver sección II.B.2.2.1.) para S-MMA $x_1 = 0.5238$ y para S-ABu $x_1 = 0.6667$. Considerando estas composiciones y que el mínimo de ΔG_m permanecía constante se despejó el parámetro de interacción cruzado C_{1j} de la ecuación de ΔG_m . Se encontró que :

	C_{1j} (cal/cm ³)
S-MMA	80.3219
S-ABu	80.3175

Como se observa el valor del parámetro de interacción cruzado C_{1j} utilizando las composiciones azeotrópicas de S-MMA y S-ABu presenta una variación menor al 1% con respecto a los valores de C_{ij} encontrados cuando se considera que este parámetro se relaciona a la media geométrica de los parámetros de solubilidad. Se concluye entonces que se necesita una mayor exactitud en los cálculos de Calor de Vaporización o Presión de Vapor para poder corroborar nuestra hipótesis pues estos valores de presión de vapor o de calor de vaporización presentan una incertidumbre de $\pm 5\%$.

C.3. ANALISIS DEL EFECTO DE LA COMPOSICION EN LA ALIMENTACION.

C.3.1. CINETICA.

C.3.1.1. Conversión Global Molar (Xg).

Para este análisis se consideran al proceso batch B - 1,

E - 6, B - 13 y B - 14. Para el primer proceso existe una mayor proporción de S, para el segundo una mayor proporción de MMA, para el tercero una composición que se supone es más cercana a la azeotropía unitaria del MMA y la última presenta una mayor proporción de ABu. Para B - 1 y B - 2 (Fig. 13a) existe una baja conversión (78 %) .Para los demás procesos se observa que la conversión llega hasta un 95 % (Fig. 13b). Esto indicaría que existen conversiones límites para los procesos donde existiera una mayor proporción de S. Esto mismo ocurre para el sistema S-AN-AMe <38,40> pues al consumirse en mayor proporción el S, debido a su gran reactividad y a su mayor reparto en las micelas, existe al final de la reacción una mayor cantidad de los monómeros más solubles en el agua por lo que la velocidad de polimerización disminuye y la conversión límite también. Según Emelie <6,11> hay conversiones límites debido a fenómenos de interacción en las partículas de polímero. Hemos calculado la interacción del ABu con los homopolímeros de S y MMA es considerable por lo que el parámetro de Flory-Huggins (χ) presenta un valor cercano 0.5. Por otra parte Emelie <6> considera que, para el MMA y ABu, al consumirse primero el MMA queda como residuo el ABu el cual se reparte en el interior de la partícula y no en la fase acuosa por lo que la reacción de iniciación no se puede efectuar y por tanto la velocidad de polimerización disminuye drásticamente. A esto hay que agregar que Makgawinata <7> considera que la zona de polimerización del MMA y del ABu es la superficie exterior de las partículas de polímero, indicando que existe efecto de la morfología de las partículas en la cinética de polimerización. Para verificar estas hipótesis se recomienda digitalizar las imágenes de las partículas que se obtienen por MET para determinar si existe una capa externa de MMA-ABu y además evaluar el área de la partícula cubierta por molécula de emulsificante para corroborar que corresponde a los monómeros acrílicos y no al S.

FIG. 13a. CONVERSION GLOBAL PARA B - 1 Y B - 2

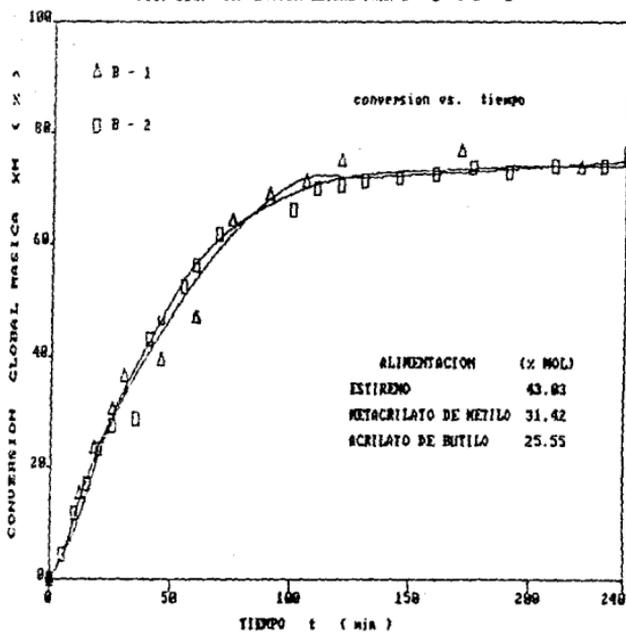
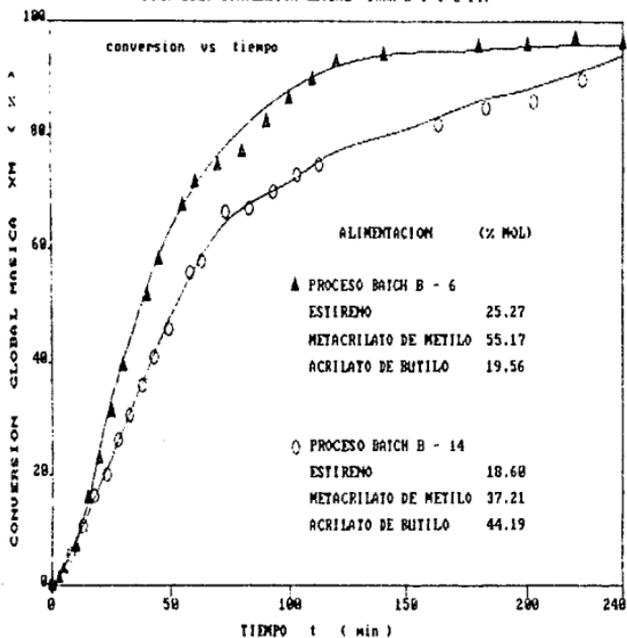


FIG. 13b. CONVERSION GLOBAL PARA B-6 Y B-14.



C.3.1.2. Conversión Molar Individual (C_i).

El valor de la conversión experimental (Ver Anexo C) y el obtenido por la simulación de B - 6 no concuerdan (Fig. 14). Se observa una mayor conversión experimental del S a expensas de la conversión del ABu. El error de RMN 1H por el traslape de los picos de ABu y MMA puede ser la causa de esta variación. A esto hay que agregar el error de la gravimetría. Sería conveniente usar otra técnica para determinar la composición del terpolímero vg. Analisis Elemental. A pesar de esto se concluyo que la conversión de ABu a todo lo largo de la reacción es menor que la de S y MMA indicando que este monómero es el menos reactivo de los tres.

En la simulación del proceso batch B - 1 (Fig. 15) hasta un 60 % de conversión se presenta una azeotropía binaria para el MMA-ABu. De acuerdo a la ecuación de Alfrey Goldfinger este azeótropo no existía. Es así como en la emulsión podemos encontrar condiciones en donde podemos presentar azeotropía aunque no lo prediga la teoría.

En la simulación del proceso B - 14 (Fig. 16) se observa que el comportamiento de la conversión es similar a la del proceso B - 6 (Fig. 14), con una ligera disminución de la conversión de ABu y un ligero aumento de la conversión de S.

C.3.2. COMPOSICION.

C.3.2.1. Composición Global Acumulada (X_{ac}).

Experimentalmente se encontró en los procesos batch B - 6, B - 8 y B - 11 que la composición global del MMA en el terpolímero es muy cercana a su composición en la alimentación (azeotropía unitaria) por lo que dicha composición permanece casi constante a todo lo largo de la polimerización (Figura 12). Por otra parte se encontró que para el proceso batch B - 6 la composición acumulada del terpolímero permanece casi constante hasta el 50 % de conversión global, presentando un enriquecimiento en la proporción de S a costa de la proporción de ABu por lo cual podríamos utilizar esta zona de composición casi constante para obtener terpolímeros homogéneos por medio

FIG. 14. CONVERSION INDIVIDUAL "ci" PARA B - 6

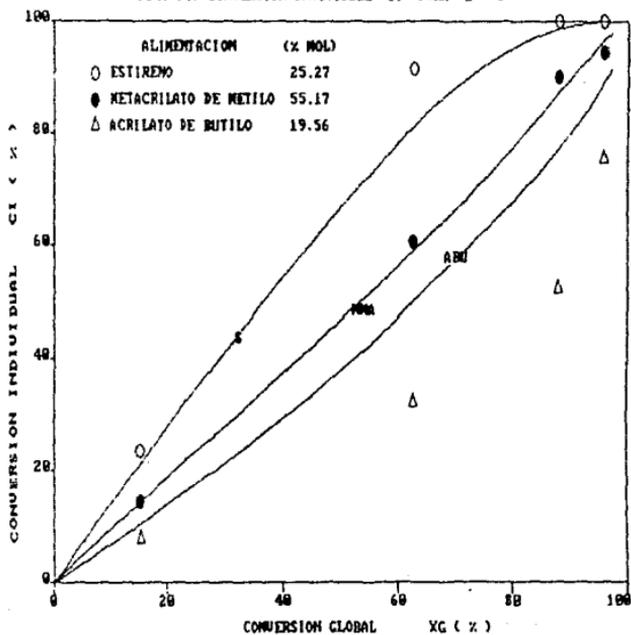


FIG. 15. CONVERSION INDIVIDUAL PARA B - 1 Y B - 2

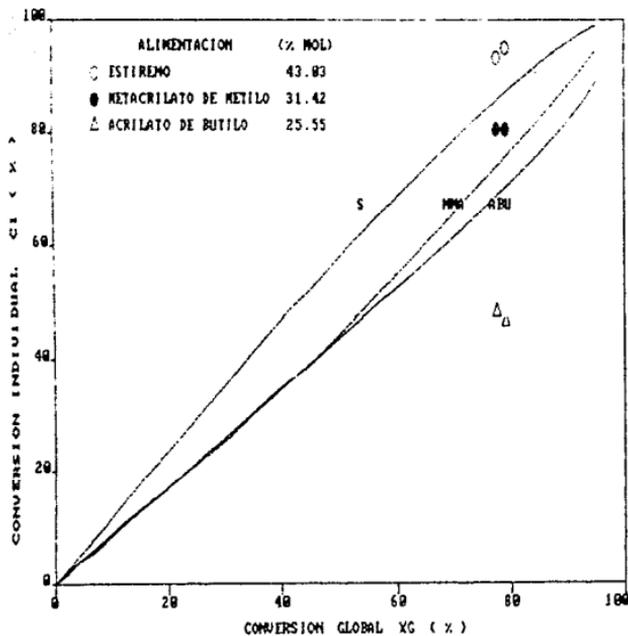
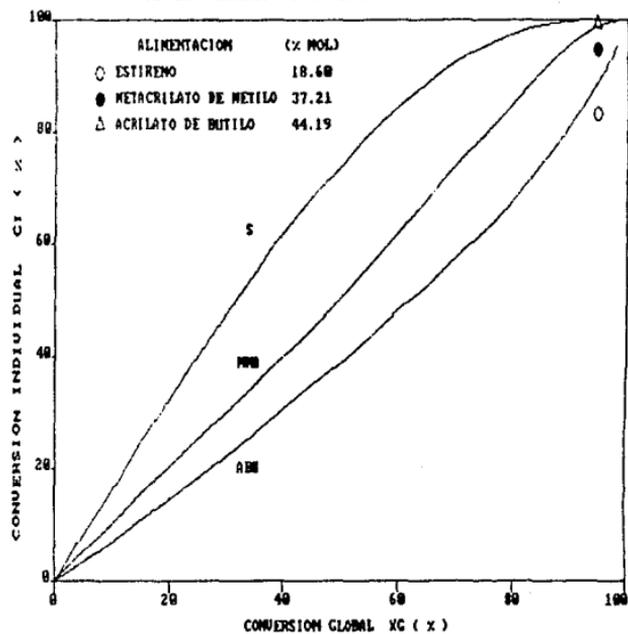


FIG. 16. CONVERSION INDIVIDUAL "ci" PAM B -14



de adiciones en proceso shot o en proceso semicontinuo. Por otra parte se realizó la simulación con otros valores de las relaciones de reactividad dadas por el Dr. L. Rios <25> y no se observa una variación apreciable en la composición del terpolímero a cualquier conversión lo cual indica que es dependiente de coeficiente de reparto de los monómeros.

En B - 6 existe concordancia entre la simulación y los datos experimentales. Esto sirve para verificar tanto la simulación como la composición obtenida experimentalmente (Fig. 12).

Para el proceso B - 14 el MMA presenta la menor deriva de composición (Fig. 17).

C.3.2.2. Composición Molar Instantánea (Fi).

En la simulación del proceso batch B - 1 se observa la presencia de máximos y mínimos en la conversión instantánea F_i (Fig. 18a.) esto lo asociamos a que también la constante de polimerización global presenta oscilaciones (18b.)

Para el proceso batch B - 6 existe una composición casi azeotrópica para el MMA pues la composición disminuye de 55% a 51 % y permanece constante hasta casi el 70 % de conversión global molar (Fig . 19) el inicio de la deriva en la composición del terpolímero lo asociamos al agotamiento del S en las gotas de monómero (Fin de la etapa II de polimerización).

Para el proceso batch B - 14 existe una composición casi constante del MMA hasta un 50 % de conversión , en donde empieza una gran deriva en la composición (Fig. 20). Esto no se observa en la conversión acumulada (Fig 17) .Al final de la reacción la deriva de composición es muy pronunciada, de esta manera se obtiene un terpolímero rico en MMA-ABU y una infima cantidad de S. Esto provocará como veremos después una disminución en la T_g de los terpolímeros y posiblemente la formación de un copolímero ABU-MMA. Sería conveniente hacer el análisis de secuencias por RMN ^{13}C para corroborar estos resultados.

FIG. 17. COMPOSICION ACUMULADA "xa" PARA B - 14

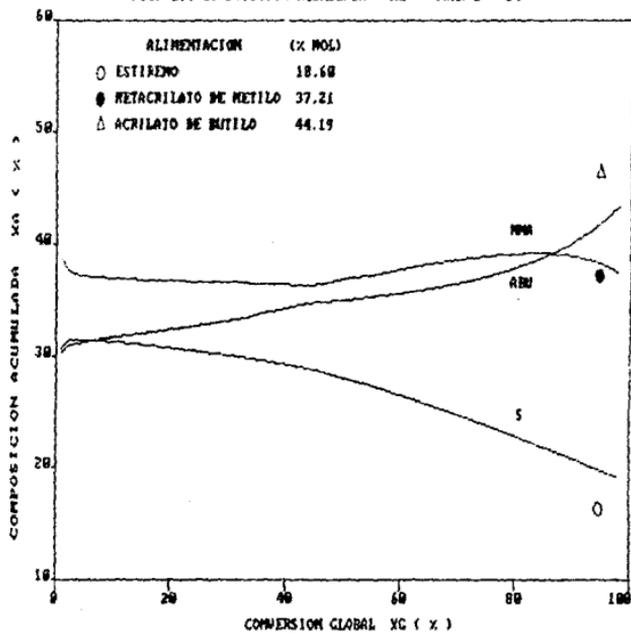


FIG. 18a. COMPOSICION INSTANTANEA (xi) PARA B - 1

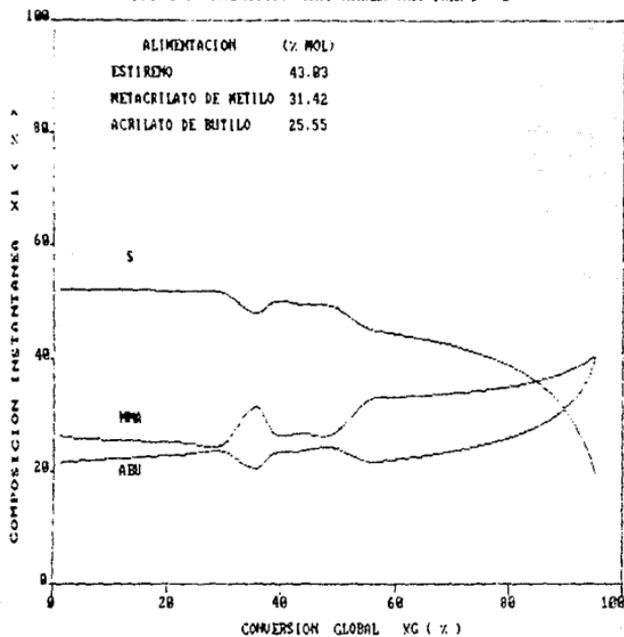


FIG. 1BB. CONSTANTE PROPAGACION KP PARA B - 1.

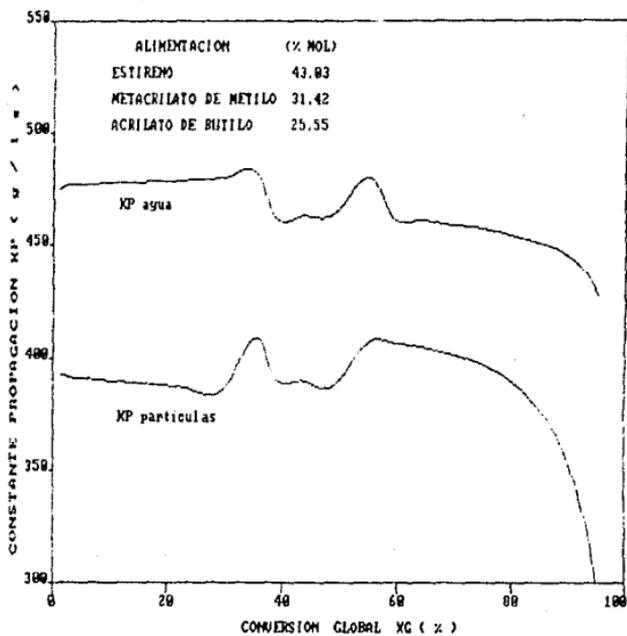


Figura 19. Composición Instantánea F_i del Terpolímero S / MMA / ABU .Proceso batch B-

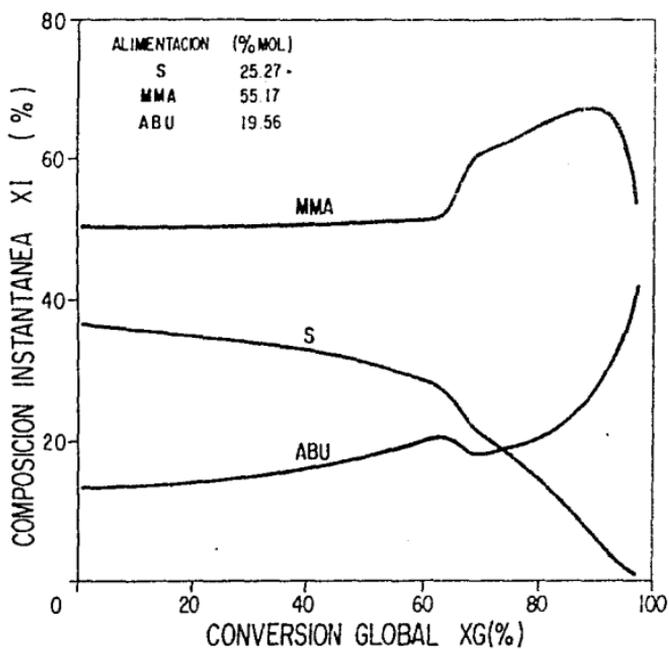
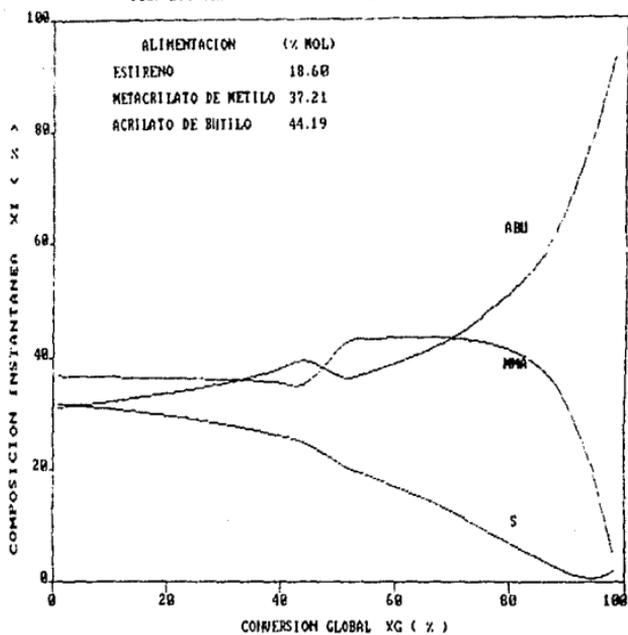


FIG. 20. COMPOSICION INSTANTANEA "xi" PARA B - 14



C.3.3. DIAMETRO Y NUMERO DE PARTICULA (D_p y N_p).

En los procesos batch B - 1, B - 6, B - 13 se presenta una similitud en los diámetros finales de partícula (Fig. 21).

En los procesos batch B - 6 y B - 14 el diámetro final de las partículas de polímero fue muy cercano entre sí, a pesar de presentar composiciones diferentes (Ver Tabla V). Esto comprueba lo encontrado por Cruz <41> quien observó que el diámetro final de las partículas de polímero no depende de la composición en la alimentación y lo mismo podríamos decir de su crecimiento con respecto a la conversión global.

C.3.4. TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (T_g).

Para el proceso batch B - 1 se encontró un rango amplio en de la T_g (16-54 °C) , igual que para B - 6 (19-70 °C) y que para B - 14 (34-75 °C) indicando una gran variación en la composición del terpolímero. La T_g que predice la simulación es mayor que el obtenido experimentalmente (Fig. 22) y para B-(1,6) presenta el mismo análisis que en semicontinuo (Ver II.D.3.4). Los valores de T_g de homopolímeros y copolímeros se dan en la Tabla X. La $T_{g,1}$ de los copolímeros alternados se calcularon por Fox <57> considerando que estaban en una proporción 50:50 en peso. Para S-MMA el valor experimental era 97 °C <55>.

TABLA X . VALORES DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA T_g (°C) DE LOS HOMOPOLIMEROS Y COPOLIMEROS ALTERNADOS UTILIZADOS PARA EL CALCULO DE LA T_g DEL TERPOLIMERO DE S-MMA-ABU <25,37>.

	S	MMA	ABu
S	112	97	-7
MMA	97	117	12
ABu	-7	12	-44

C.3.5. DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES (DPM).

Se encontró que para el Peso Molecular \bar{M}_w del terpolímero final de los procesos batch B - 1 y B - 6 es mayor que \bar{M}_w para

FIG. 21. DP VS. XG VARIAS COMPOSICIONES EN BATCH.

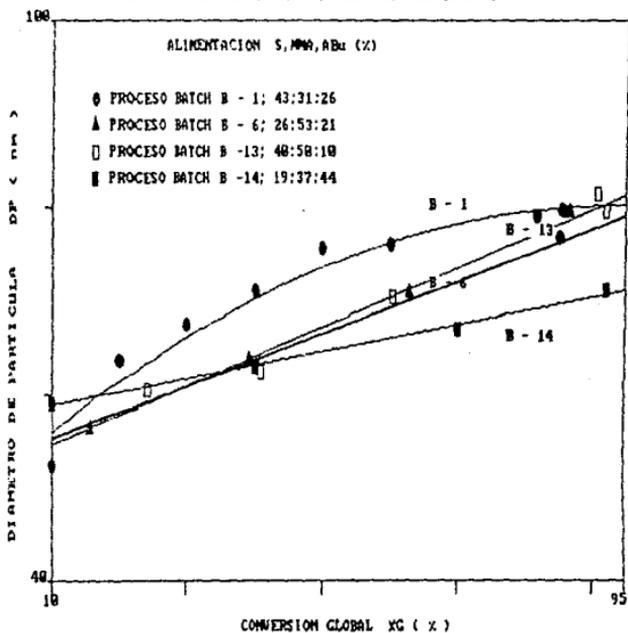
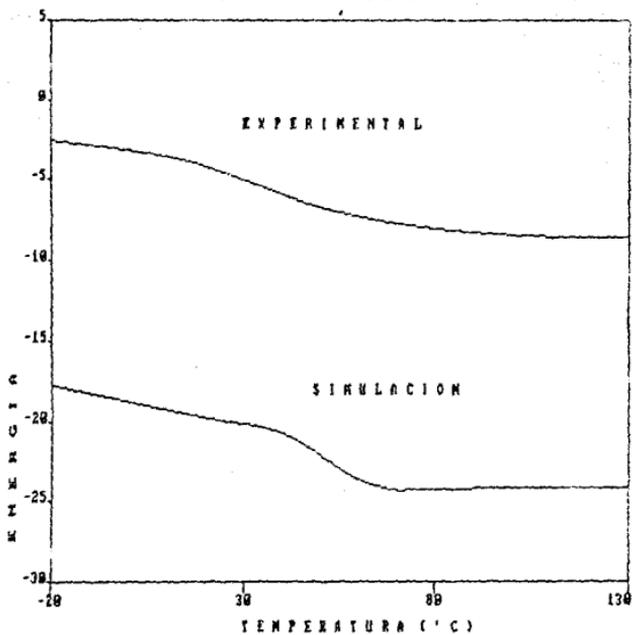


FIG.22 TERMOGRAMA DEL PROCESO B - U



el proceso B - 14 (Tabla VI) . La temperatura de reacción de los tres procesos es de 55 °C y la única diferencia es que en B - 1 y B - 6 tenemos una mayor proporción de S en la alimentación. Por otra parte M_w en el proceso DM-9 (Tabla VII) disminuye con la conversión , presentado su valor máximo al inicio de la reacción. Lo mismo ocurre con la composición molar del S en el terpolimero (Ver sección II.C.3.2.1.). De ahí se concluye que una mayor proporción de S en la alimentación de los monómeros produce un mayor Peso Molecular M_w . Esto ocurre debido a que el S termina por acoplamiento <1,33a>. En B - 9 se encontró que, a pesar de tener una composición semejante a B - 6 y una temperatura de reacción de 65 °C , el peso molecular M_w era menor que en B - 14. Se considera que el aumento de temperatura incrementa la proporción de MMA y ABu en el terpolimero por lo que disminuye el peso molecular M_w (Ver II.C.4.5.).

C.4. ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA.

Objetivo. Análisis de la influencia de la temperatura en la cinética de la reacción y en la obtención una mayor homogeneidad en la composición del terpolimero.

C.4.1. CINÉTICA.

C.4.1.1. Velocidad de Polimerización (R_p).

En las corridas B - 6, B - 8, B - 9 y B - 11 se varía la temperatura desde 55°C hasta 70 °C. Se observa que la velocidad de polimerización se incrementa con la temperatura (Fig. 23).

C.4.2. COMPOSICION.

El terpolimero presenta poca variación en su composición al variar la temperatura por lo que ésta servirá para obtener solamente con mayor rapidez al terpolimero (Fig. 24).

Esto ocurre debido a que las relaciones de reactividad r_{1j} varían poco con la temperatura <1> por lo cual al calcular la composición con la ecuación de Alfrey-Goldfinger para la misma

FIG. 23. ANALISIS DEL EFECTO DE "T" SOBRE "x_g".

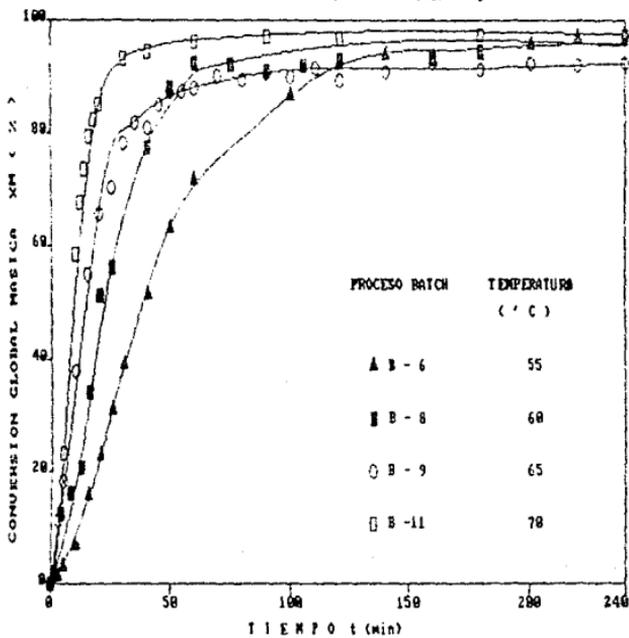
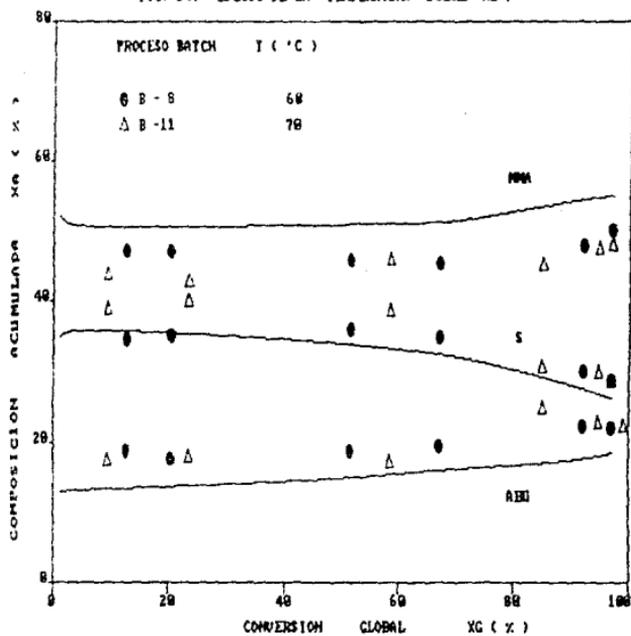


FIG. 24. EFECTO DE LA "TEMPERATURA" SOBRE "x_a".



conversión global a cualquier temperatura esta casi no sufre ningún cambio.

C.4.3. DIAMETRO Y NUMERO DE PARTICULA (D_p y N_p).

No existe variación del D_p para B - (6, 8). Para B - 11 ($T = 70'$) se obtiene una disminución de 5 nm del D_p (Fig.25) con respecto a los anteriores batch. Se supone que esto se debe a mayor solubilización de los monómeros en el agua , lo cual provoca nucleación homogénea. Además según Emelie <6> a mayor temperatura se necesita una menor cantidad de emulsificante para formar las micelas y también el área cubierta /molécula de emulsificante se incrementa . En otras palabras a mayor temperatura, mayor número de partículas y menor diámetro de partícula promedio.

C.4.4. TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (T_g).

El incremento de la temperatura de reacción de 55 'C (B - 6) a 65 'C (B - 9 y B - 10) aumenta la T_g (Tabla V). Se necesitaría conocer con exactitud los valores de las constantes de propagación k_p a 55 y 65 'C para explicar este comportamiento a través de la distribución de secuencias obtenidas por la simulación . Otra alternativa es determinar la distribución de secuencias por RMN¹³C.

C.4.5. DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES (DPM).

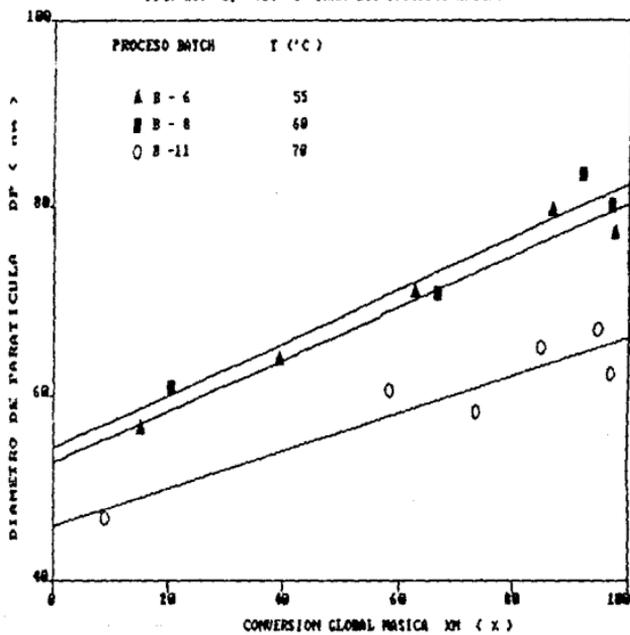
Sí se comparan los procesos batch B - 6 y B - 9 se observa que el peso molecular \bar{M}_w disminuye al aumentar la temperatura. Se considera que al incrementar la temperatura se produce una mayor solubilización de los monómeros de MMA y ABu en el agua, lo cual produce polímeros con menor peso molecular (Ver Sección II.C.3.5.).

C.5. ANALISIS DEL EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACION.

Conocimiento previo :

Snaparek <37> encontró que para el sistema S/AN/ABu la

FIG. 25. "Dp" vs. "T" PARA LOS PROCESOS BATCH.



velocidad de agitación influye en los valores de las relaciones de reactividad y por tanto en la cinética de reacción .L. Ríos no encontró este efecto para el sistema S/AN/AMe <38>. El sistema S/MMA/ABu se parece al sistema S/AN/ABu cambiando el MMA por el AN, por esta razón se analiza el efecto de la velocidad de agitación en la cinética de reacción y en la composición del terpolímero.

Diseño Experimental :

Se analiza el efecto de la velocidad de agitación, (250,500,700 y 900 rpm) para la composición en la alimentación de monómeros que presentó la menor deriva en la composición del terpolímero.Los procesos batch correspondientes fueron B - 2, B - 4, B - 6 y B - 7.

C.5.1. CINETICA.

C.5.1.1. Velocidad de Polimerización.

No existe diferencia apreciable.

C.5.2. COMPOSICION.

No existe influencia en la composición.

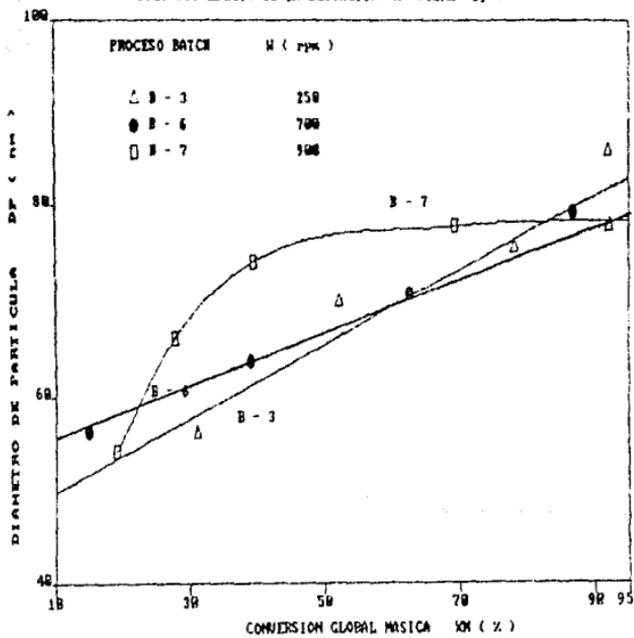
C.5.3. DIAMETRO Y NUMERO DE PARTICULA (Dp y Np).

No existe una variación apreciable del Diámetro Final de las Partículas para los procesos batch B - (2,4,6) (Fig. 26). En cambio para B - 7 se observó un incremento del diámetro de partícula al inicio de la reacción para obtenerse al final el mismo diámetro que los procesos B - (2,4,6). El incremento del diámetro al inicio puede deberse a que el esfuerzo de corte a 900 rpm puede provocar la floculación de las partículas como también encontró Snuharek <72 >.La igualdad del mismo diámetro final comprueba lo encontrado por A. Cruz <41> (Ver sección II.C.3.3.).

C.6. ANALISIS DEL EFECTO DEL INICIADOR.

Objetivo. Analizar la influencia de la

FIG. 26. EFECTO DE LA AGITACION "H" SOBRE "Dp".



dosificación del iniciador en la conversión final del terpolímero , como lo observa A. Cruz <33a> para el S-MMA , con el fin de obtener un mayor incremento en la conversión (Ver sección II.C.1.1.2.). Además de analizar su influencia en las demás propiedades del polímero.

C.6.1. CINÉTICA.

C.6.1.1. Velocidad de Polimerización (R_p).

Si se compara a los procesos batch B - 1 y B - 2 ; y B - 4 con B - 5 observaremos que su cinética es semejante no afectando la segunda adición de iniciador (al 70 % de conversión) en la velocidad de polimerización ni en la conversión final (Fig. 13). Lo que ocurre es que la cantidad de $K_2S_2O_8$ agregada al inicio está en exceso <6> y una segunda dosificación no aumenta la velocidad de polimerización ni la conversión.

C.6.2. COMPOSICION ACUMULADA (X_a).

Sólo se obtuvo la muestra del terpolímero final y no se encontró variación en la composición.

C.6.3. DIAMETRO DE PARTICULA (T_g).

No existe una variación considerable en el diámetro pues la segunda adición se efectúa cuando ya se han formado las partículas de polímero .

C.6.4. TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (T_g).

Se observa un incremento en la T_g al agregar una mayor cantidad de iniciador (Ver Tabla VI) desde 16 hasta 25 para B - 1 y B - 2 respectivamente; y desde 24 hasta 35 para B - 4 y B - 5 respectivamente. Todavía no tenemos una explicación convincente.

C.6.5. DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES (DPM).

No existen diferencias apreciables.

C.7. ANALISIS DEL EFECTO DEL AGENTE DE TRANSFERENCIA.

Se ha encontrado que el agente de transferencia puede disminuir la velocidad de polimerización (Ver Anexo B), por lo que se evalua su efecto en B - 9 y en B - 10.

C.7.1. CINETICA.

C.7.1.1. Velocidad de Polimerización (R_p).

Se encontró que el n-DDM no influye en la velocidad de polimerización ni en la conversión final para estas condiciones (Fig.27). Se sabe que el n-DDM reacciona con el iniciador <44> y esto disminuye la velocidad de polimerización, pero como el $K_2S_2O_8$ está en exceso <6> la velocidad de polimerización no disminuye.

C.7.2. COMPOSICION.

No se obtuvo.

C.7.3.. DIAMETRO DE PARTICULA (D_p).

La influencia del n-DDM en el crecimiento del diámetro de partícula no es importante (Fig.28).

C.7.4. TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (T_g).

En B - 9 la T_g fue de 56 °C con un intervalo de transición entre (56 - 76) °C y en B - 10 la T_g fue de 34 °C con un intervalo de transición de (34 -75) °C. No se tiene una hipótesis convincente para explicar este comportamiento, sólo se observó que el extremo superior del intervalo de transición es casi igual para los dos procesos. Se considera que un análisis de la distribución de secuencias del terpolímero explicaría este comportamiento.

C.7.5. DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES (DPM).

Se observa que el n-DDM disminuye en un factor de 20 veces el valor de \bar{M}_w del polímero a $T = 65$ °C. Si se considera la

FIG 27. EFECTO DEL AGENTE DE TRANSFERENCIA

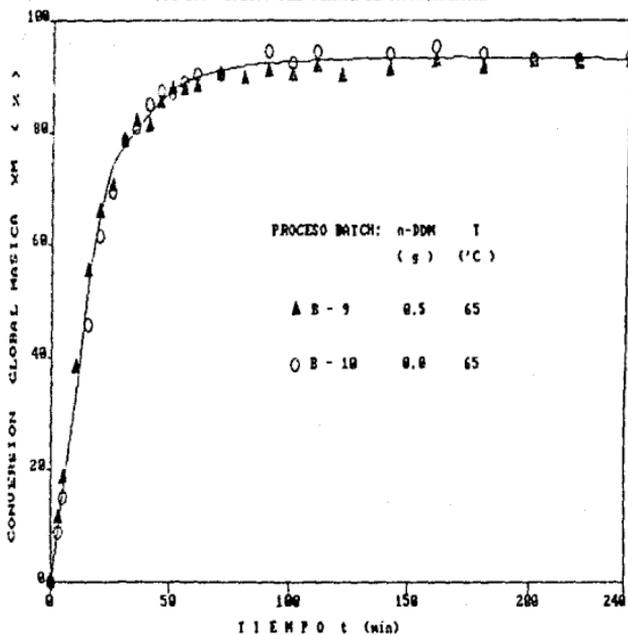
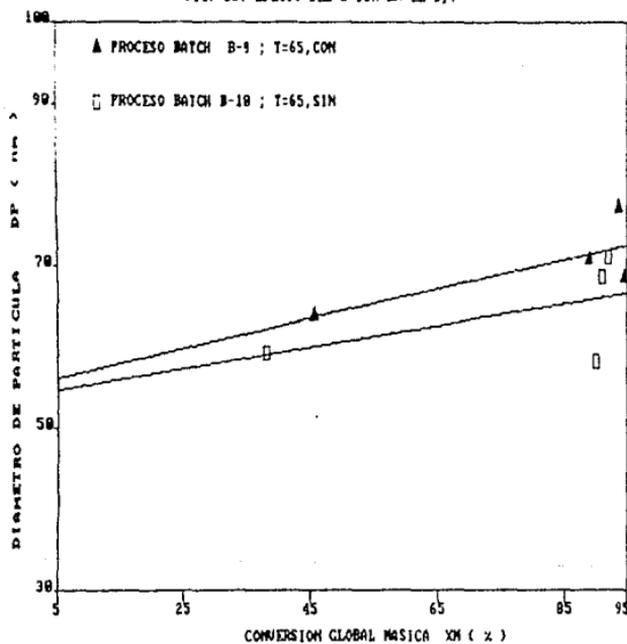


FIG. 28. EFECTO DEL n-DDM EN EL Dp.



fórmula de grado de polimerización (Ver Sección I.E.3.2.1.) :

$$DP = \frac{\bar{n} N_p [M]_p / N_A}{K \bar{n} N_p + \sum R_{tr}}$$

se encuentra que cuando no existe n-DDM y R_{tr} es despreciable el peso molecular aumenta 20 veces con respecto a añadir 0.4 g de n-DDM al inicio de la reacción .Se concluye que el agente de transferencia tiene gran importancia en el valor de la DPM.

C.8. ANALISIS DEL EFECTO DEL EMULSIFICANTE.

Objetivo. Analizar la influencia del emulsificante en la composición y en la morfología de las partículas de polímero.

C.8.1. CINETICA.

Se observa un incremento en la velocidad de polimerización a 55°C y el efecto es similar a incrementar la temperatura a 65°C (Fig. 29). Si consideramos la fórmula de velocidad de polimerización en emulsión para las partículas de polímero :

$$R_p = K_p [M]_p \bar{n} N_p$$

veremos que la K_p se incrementa por la temperatura <1> y que el N_p por la cantidad de emulsificante (Ver Tabla V). Se concluye que el N_p y la temperatura incrementan R_p en 2.4 veces , es decir, de 1.4 g/min en B - 6 a 3.3 g/min en B - 9 y B - 12.

C.8.2. COMPOSICION.

No se obtuvo.

C.8.3. DIAMETRO DE PARTICULA (D_p).

Hubo una disminución en el diámetro de las partículas a mayor cantidad de emulsificante (Fig. 30) debido a que éste provocó una mayor cantidad de partículas de polímero (Ver Tabla IV) con la misma cantidad de monómeros por lo cual se

FIG. 29 EFECTO DEL "LSS" Y DE "T" SOBRE XG.

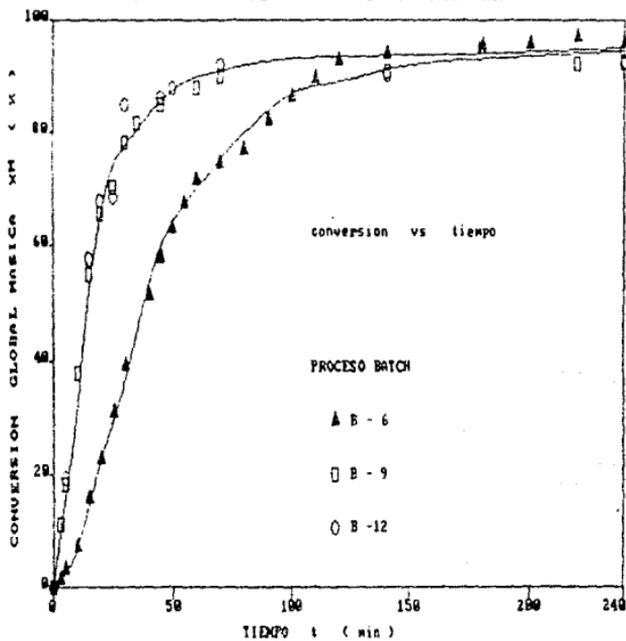
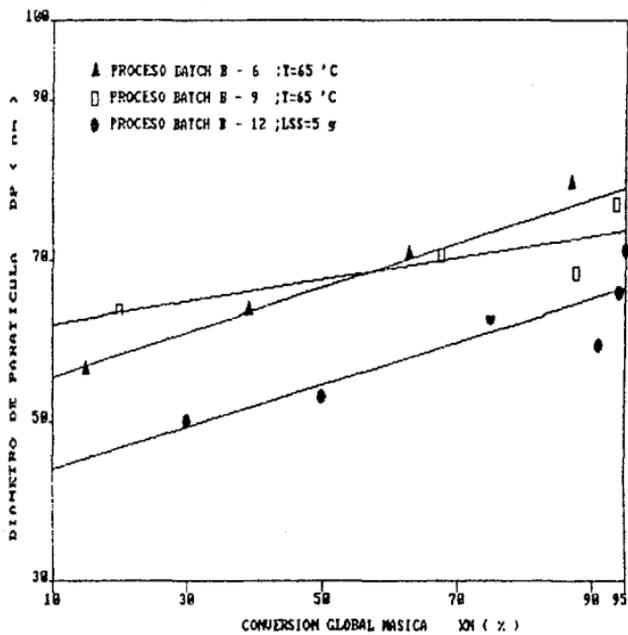


FIG. 30. EFECTO DE "T" Y "LSS" COM RESPECTO AL Dp



disminuyó el tamaño de las mismas, esto concuerda con la idea de que el emulsificante influye en la velocidad de crecimiento de las partículas y que una cantidad mayor a su CMC provoca una nucleación micelar homogénea <6,31>. Por otra parte es interesante notar que se obtuvo un diámetro homogéneo para B-12 semejante al de B-9 en donde existe una mayor temperatura de reacción (65 °C).

C.8.4. TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (Tg).

La Tg del proceso B - 6 y de B - 12 es semejante por lo que consideramos que la cantidad de emulsificante no influye en la variación de la Tg.

C.8.5. DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES (DPM).

Una mayor cantidad de emulsificante, y el aumento correspondiente en el número de partículas, no afecta al Peso Molecular .Recurriendo a la fórmula de grado de polimerización (Sección I.E.3.2.1.) :

$$DP = \frac{\bar{n} N_p [M]_p / N_A}{K \bar{n} N_p + \sum R_{tr}}$$

podemos considerar que las reacciones de transferencia son proporcionales al número de partículas y de esta manera el emulsificante no influye en los pesos moleculares debido a que aparece tanto en el numerador como en el denominador de la expresión anterior.

C.3. CONCLUSIONES PROCESO BATCH.

HOMOGENEIDAD EN COMPOSICION.

1. Casi se obtiene un azeótropo unitario para el MMA a 25/50/25 (% en peso) de S/MMA/ABU. Lo cual permite obtener menor deriva de composición al inicio del proceso batch.
2. La mayor reactividad del S con respecto al MMA y ABU produce que los terpolímeros formados al inicio de la reacción presenten un incremento en la proporción de S con respecto a la composición en la alimentación.
3. La deriva de composición al inicio del proceso batch en emulsión es menor , que por ejemplo en masa, debido a que permanece casi constante la concentración de los monómeros en las partículas de polímero [M]_p en las etapas I y II. Esta deriva se hace más apreciable al desaparecer las gotas de monómero y al consumirse el monómero más reactivo, en este caso el S.
4. La composición instantánea del terpolímero da mayor información sobre la deriva en composición.
5. El efecto de la temperatura y de la velocidad de agitación en la composición del terpolímero no es apreciable.
6. Para las cantidades utilizadas de iniciador , una dosificación del iniciador después de la etapa de nucleación no influye en la composición ni en la DPM.
7. El programa de simulación predice la variación de la composición acumulada con la conversión global con una variación no mayor al 15 % .

LA AZEOTROPIA EN POLIMERIZACION

8. El comportamiento del diagrama de composición para el terpolímero, obtenida a través de la ecuación de Alfrey-Goldfinger, con su línea de unión azeotrópica nos

permite visualizar que existe correspondencia entre la azeotropía en polimerización con la azeotropía en destilación.

9. El análisis termodinámico de la interacción entre los monómeros a través de la Energía Libre de Mezclado ΔG_m permite acercarnos a las causas de la azeotropía en la polimerización.

DIAMETRO DE PARTICULA (Dp).

10. El diámetro final de las partículas no depende de la composición de los monómeros en la alimentación.
11. La temperatura y la cantidad de emulsificante afectan el valor de Dp.

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (Tg).

12. El programa de simulación predice un mayor valor de Tg para el terpolímero y un intervalo de transición más estrecho que los valores experimentales. La explicación de esta variación es posible a través del análisis de secuencias del terpolímero por RMN¹³C.

DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES (DPM).

13. Una mayor proporción de S en la alimentación produce un mayor valor de Mn y Mw debido a que el S termina por acoplamiento.
14. No existe un efecto apreciable de la cantidad de emulsificante en la Distribución de Pesos Moleculares.
15. El n-DDM tiene un efecto importante en la DPM.

D. PROCESO SEMICONTINUO.

D.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

TABLA XI. DIAMETRO Y NUMERO DE PARTICULA PARA LOS PROCESOS EN SEMICONTINUO.¹

Proceso Semicontinuo	SC - 1	SC - 2	SC - 3	SC - 4	SC - 5
S	26	19	28	26	26
HNA	53	37	49	53	53
ABu (% mol)	21	44	23	21	21
Ra (g/min)	0.27	0.34	0.35	0.48	0.84
Rp / Rp _{max} ²	0.21	0.32	0.28	0.38	0.66
X _{ac} al 10 % de X ₁	58	70	61	55	45
X _{g,r} (%mol) ³	91	86	85	93	83
D _p (nm)					
LS ⁴	56	50	70	55	56
MET ^{5,6}	a. 66 ⁷ b. 27	55	60	46	40
N _p x 10 ¹⁴ (part/cm ³) [Por LS]	17	22	13	155	13

1. Ver Tabla II para condiciones de reacción. El significado de las variables verlas en el glosario. La clasificación se establece según la velocidad de adición de los monómeros.
2. Para SC-(1,3,4,5) se considera la velocidad máxima de polimerización en B-6 en Rp,max = 1.2 g/min y para SC-2 el de B-7 Rp,max = 0.8 g/min.
3. Ver Anexo C.
4. LS = Dispersión de Luz.
5. MET = Microscopía Electrónica de Transmisión.
6. El número de la muestra para tomar el promedio fue de * 700 partículas.
7. Se presentó una distribución bimodal.

FIG. 31. DISTRIBUCION DE DIAMETROS DE PARTICULA ENCONTRADOS EN SEMICONTINUO (MET).

SC - 1
Número de Partículas (N)



Fig. 31 a.

DISTRIBUCION ESTADISTICA
MICROSCOPIA ELECTRONICA

$D_p = 26.9 \text{ nm}$ $\sigma = 5.57 \text{ nm}$

SC - 1
Número de Partículas (N)



Fig. 31 b.

DISTRIBUCION ESTADISTICA
MICROSCOPIA ELECTRONICA

$D_p = 65.90 \text{ nm}$ $\sigma = 10.2 \text{ nm}$

N SC - 2



Fig. 31 c.

DISTRIBUCION ESTADISTICA
MICROSCOPIA ELECTRONICA

$D_p = 55.2 \text{ nm}$ $\sigma = 6.4 \text{ nm}$

N SC - 3



Fig. 31 d.

DISTRIBUCION ESTADISTICA
MICROSCOPIA ELECTRONICA

$D_p = 53.15 \text{ nm}$ $\sigma = 4.5 \text{ nm}$

N



Fig. 31 e.
DISTRIBUCION ESTADISTICA
MICROSCOPIA ELECTRONICA

$D_p = 46.5 \text{ nm}$ $\sigma = 5.20 \text{ nm}$

N

SC - E



Fig. 31 f.
DISTRIBUCION ESTADISTICA
MICROSCOPIA ELECTRONICA

$D_p = 39.8 \text{ nm}$ $\sigma = 4.73 \text{ nm}$

Para las partículas grandes :

Intervalo 1) 0 - 18 nm

Intervalo 2) 18 - 36 nm

Intervalo 3) 36 - 54 nm

Intervalo 4) 54 - 72 nm

Intervalo 5) 72 - ∞

Para el caso en el que se encontró distribución bimodal, los intervalos para las partículas pequeñas son :

Intervalo 1) 0 - 8 nm

Intervalo 2) 8 - 16 nm

Intervalo 3) 16 - 24 nm

Intervalo 4) 24 - 32 nm

Intervalo 5) 32 - ∞

TABLA XII. TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA Tg (' C)
PARA LOS PROCESOS EN SEMICONTINUO.

	SC-1	SC-2	SC-3	SC-4	SC-5
Tg Experimental (' C)					
I. Rango	(29-61)	(12-23)	(24-41)	(27-69)	(27-63)
II. Tg	29	12	24	27	27
Tg Simulación (' C)					
I. Rango	(41-67)	(16-30)	(46-64)	(42-64)	(41-66)
II. Tg	41	16	49	42	41

TABLA XIII. DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES PARA LOS PROCESOS
EN SEMICONTINUO.

PROCESO SEMICONTINUO	\bar{M}_n	\bar{M}_v	IP
SC-1	28,000	47,000	1.7
SC-2	9,000	31,000	3.2
SC-3	66,000	102,000	1.5
SC-4	34,000	65,000	1.7
SC-5	43,000	72,000	1.7

D.2 ANALISIS DE CONDICIONES DE HOMOGENEIDAD EN COMPOSICION.

Experimentalmente se encontró al inicio de los procesos semicontinuo SC - (1,4,5) (Fig.32a) una mayor proporción de S en el terpolímero que en B - 6 (Fig. 12) , el cual presenta la misma composición en la alimentación que los procesos en semicontinuo. Suponiendo que B - 6 es un proceso semicontinuo con tiempo de adición igual a cero se observa que la única diferencia es la relación agua / monómero (A/M). Se considera que

Figura 32 a Composición Acumulada XA del Terpolímero S/ MMA / ABU, proceso semicontinuo SC-1 con $R_a = 0.27$ g/min.

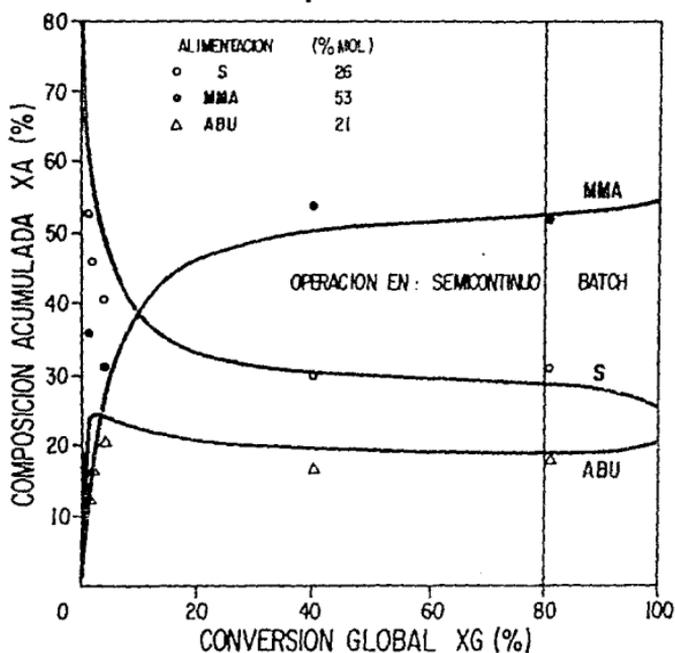


FIG. 32b. COMPOSICION ACUMULADA "XA" EN SC - 4

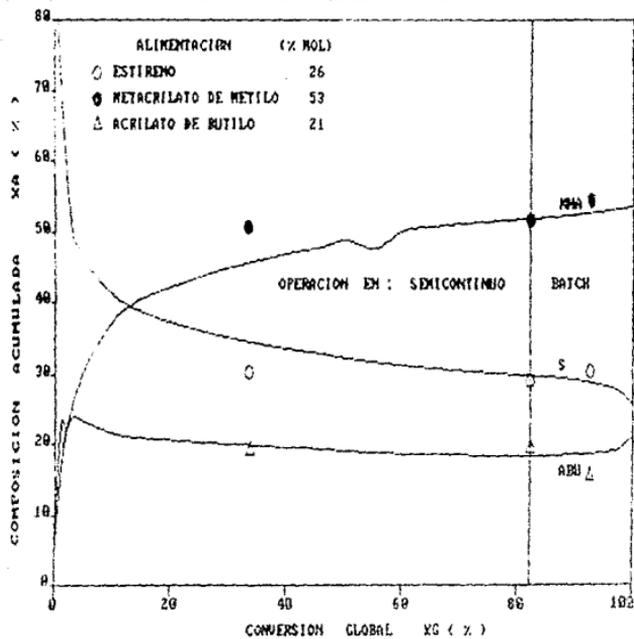
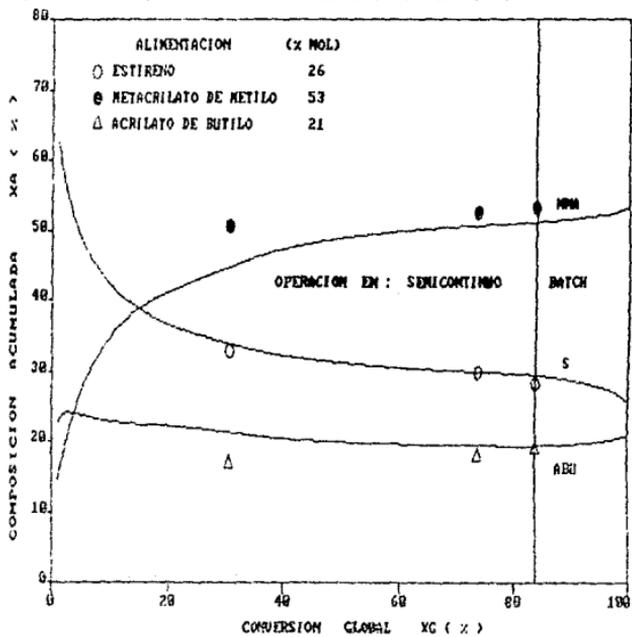


FIG. 32c. COMPOSICION ACUMULADA "XA" PARA SC - 5



un mayor valor de A/M provoca que al inicio de la reacción en semicontinuo la mayor parte de los monómeros más solubles en el agua, en este caso el MMA y el ABu, se solubilicen en la fase acuosa (para mantener el equilibrio termodinámico) y de esta manera se obtiene al inicio de la reacción en comparación con el proceso batch, una mayor proporción de S en micelas y este efecto sumado a su mayor reactividad produce que el S presente una mayor composición en el terpolímero y al mismo tiempo una menor proporción de MMA y ABu .

D.3. ANÁLISIS DE LA VELOCIDAD DE ADICIÓN DE LOS MONÓMEROS.

Para este análisis se considera a lo procesos SC - (1,4,5) en donde se incrementa en orden progresivo la velocidad de adición y se tiene la misma composición que en el proceso batch B - 6 en el cual casi obteníamos un azeótropo unitario.

D.3.1. CINÉTICA.

D.3.1.1. Conversión Global (X_g).

Se presenta la condición de "escasez de monómeros" (Sección I.D.2.) pues como observamos existe una dependencia lineal de la velocidad de polimerización R_p con la velocidad de adición R_a (Fig.33).

Analizando la conversión global acumulada X_{ac} (Sección I.D.2.) para los procesos en semicontinuo SC - (1,4,5) (Fig. 34) se observa que para SC-1 obtenemos una menor variación en X_{ac} por lo que esperaríamos un terpolímero más homogéneo en composición. Esto se comprueba a través de la fig. 36, en donde la menor variación en la composición instantánea ocurre en SC-1, aunque la pequeña deriva de la conversión acumulada X_{ac} provoca una gran deriva de los monómeros en el terpolímero al inicio de la reacción de SC-1. Es conveniente por tanto lograr una conversión acumulada X_{ac} lo más constante posible, para disminuir la deriva de composición en el terpolímero.

En semicontinuo se obtuvieron conversiones menores que en batch (Ver Tablas IV y XI). Se considera que esta disminución se debe a la solubilidad de los monómeros

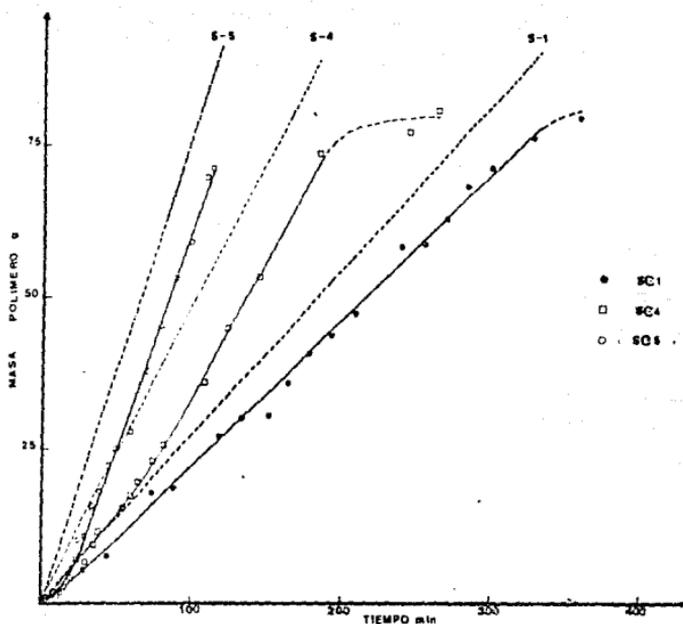
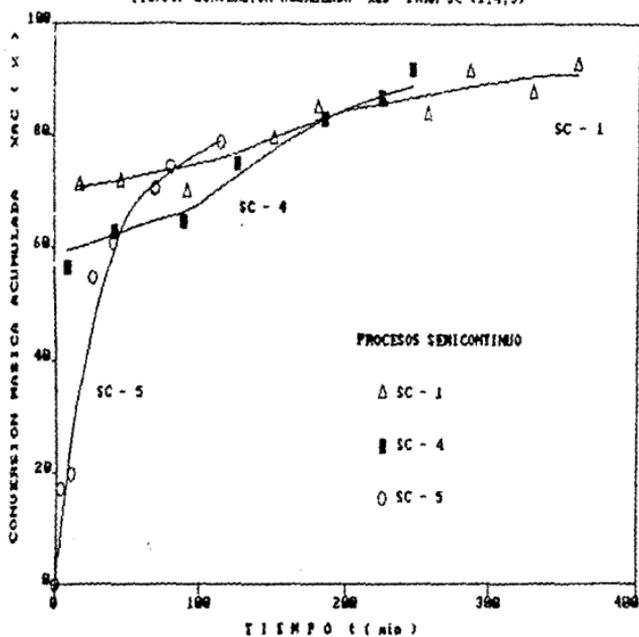


Fig. 33. Masa de Terpolímero obtenido en función del tiempo. Las líneas completamente continuas corresponden al monómero alimentado a ese tiempo y las líneas continuas al polímero formado a ese tiempo, su continuación en líneas punteadas corresponde a la etapa - en batch (Ver Tabla II).

FIG. 34. CONVERSION ACUMULADA X_{ac} PARA SC-(1,4,5)



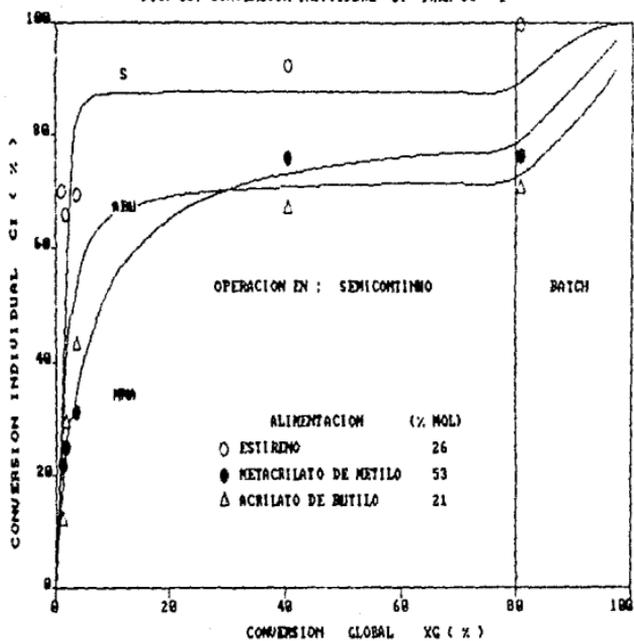
acrílicos (Ver Tabla I y II) lo cual aumenta el tiempo de reacción para obtener conversiones altas (> 90 %).Además los monómeros polares presentan conversiones = 90 % <44>.

D.3.1.2. Conversión Individual (Ci).

El comportamiento de los procesos SC-(1,4,5) es semejante por lo que sólo se hará un análisis del proceso SC-1 (Fig.35) .Se observa que :

1. La conversión individual del MMA al inicio del proceso SC-1 es ligeramente inferior a la conversión de S y ABu . Para el proceso batch correspondiente B - 6 la conversión de MMA con respecto al ABu era mayor y con respecto al S era menor (Sección II.C.3.1.2.).Se considera que la mayor solubilidad del MMA en el agua (16 g / l) que el ABu (2 g / l) provoca que en semicontinuo el monómero de MMA este en mayor cantidad en la fase acuosa ,en relación al proceso batch ,provocando que disminuya su conversión por no estar en las micelas las cuales son los sitios principales de reacción.
2. El S presenta una alta conversión desde el inicio de semicontinuo (≅ 84 %).Con esto se comprueba que el S al estar en mayor proporción en las micelas se consume más rápidamente.Además se cumple uno de nuestros objetivos al trabajar bajo condiciones de "escasez de monómeros " (Sección I.D.2.1.) la cual consiste en lograr conversiones muy altas para obtener terpolimeros más homogéneos, desafortunadamente los otros dos monómeros presentan una conversión menor debido a su reactividad y a su solubilidad , de tal manera que al terminar de adicionar los monómeros en semicontinuo, el terpolimero presentará una gran deriva en su composición por haberse consumido en mayor proporción el S.
3. La estabilización de la composición en SC - 1 (Sección II.D.3.2.2. y Fig. 36a.) se debe a que la conversión individual de los monómeros presenta poca deriva entre = 20 - 80 % del intervalo de conversión global Xg.
4. Por último es de remarcar que nuestro análisis de la

FIG. 35. CONVERSION INDIVIDUAL "ci" PARA SC - 1



conversión con los datos experimentales en base a la gravimetría y RMN ^1H presenta una gran confiabilidad al compararlos con los resultados de la simulación (Ver Fig. 35).

D.3.2. COMPOSICION.

D.3.2.1. Composición Instantánea del Terpolimero (Fi).

Es conveniente aclarar que Fi nos da una información puntual de la composición del terpolimero formado y no una información integral como lo hacen la conversión individual Ci y la composición acumulada Xa .De esta manera un análisis por Fi da una información más real del comportamiento del sistema a todo la largo de la reacción.

Se observó en SC - 1 (Fig. 36a.) que existen tres zonas de deriva de composición muy diferenciada :

- I. Una zona muy rica de S (Al inicio del semicontinuo).
- II. Una zona cercana a la composición de la alimentación entre el ($\approx 20-80$) % de conversión global.
- III. Una zona muy pobre de S (Al final de la reacción).

A través de la digitalización de imágenes de las fotografías obtenidas por MET se encontraron tres fases de composición diferente, las cuales se asociaron a estas tres zonas de variación de la composición. (Ver Sección I.B.3.).

Se observó en SC - (4,5) que Fi presenta un comportamiento oscilatorio en la zona 1 de composición (Figs. 36 b,c) . En esta curva la composición de la cresta superior para el MMA se provocaba por un terpolimero formado con una menor proporción de S y de ABu con respecto a una diferencial de conversión global ; y viceversa para la cresta inferior del MMA. Por último observamos también que el proceso SC-4 ,el cual presentaba una velocidad de adición intermedia entre SC-1 y SC-5 ,presentaba el intervalo de conversión con un mayor comportamiento oscilatorio. Analizando de esta manera el comportamiento cinético del sistema podríamos afirmar que la composición del terpolimero formado es sensible a la velocidad de adición de los monómeros , esto no ocurre cuando se esta cerca de la composición azeotrópica del sistema como encontró Snuparek <4,34> para el S-ABu . La explicación del

FIG. 36a. COMPOSICION INSTANTANEA "xi" PARA SC - 1

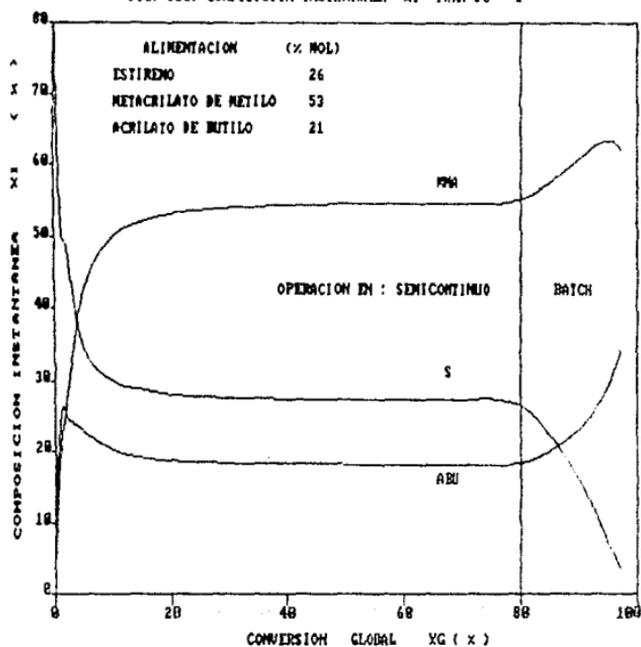


FIG. 36b. COMPOSICION INSTANTANEA "xi" DE SC - 4

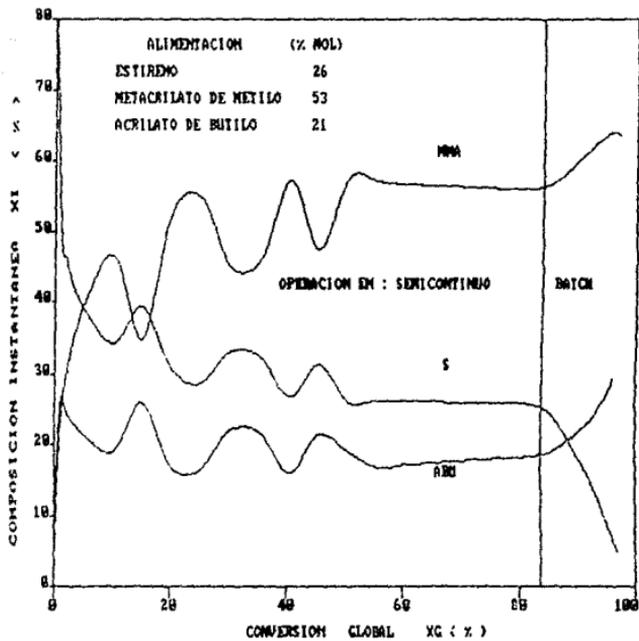
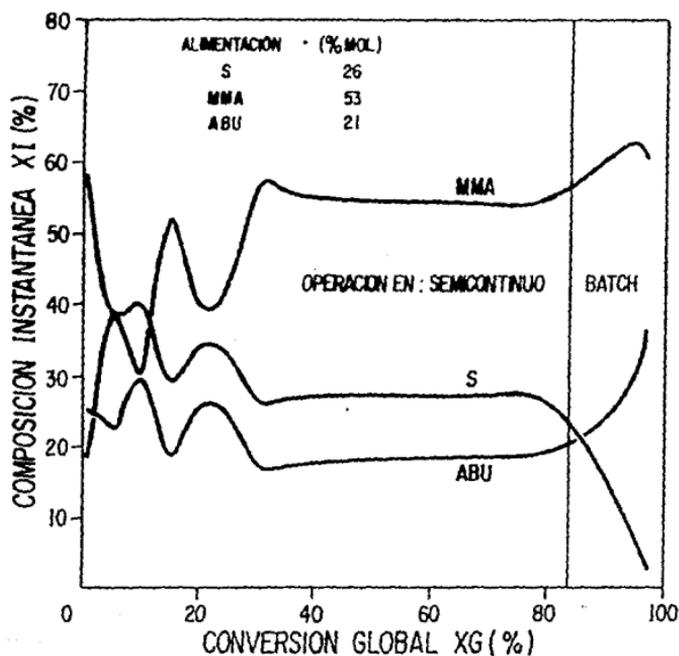


Figura 36C Composición Instantánea Fi del Terpolímero S / MMA / ABU .Proceso semicontinuo SC-5 con $R_a = 0.84$ g/min.



comportamiento oscilatorio se debe a la variación de la constante de reacción la cual presenta oscilaciones (Fig. 37), la cual depende de la concentración de los monómeros y de las relaciones de reactividad. Es interesante notar que la simulación de SC-1 para Fi no dió un comportamiento oscilatorio, a pesar de tener una composición cercana a SC - (1,4,5) y una velocidad de adición intermedia entre SC - (1,4).

D.3.2.2. Composición Global Acumulada (Xac).

El análisis que efectuaremos para SC-1 vale también para los procesos SC-(4,5).

La composición global acumulada Xa es el resultado de la integración de la composición instantánea Fi desde 0 de conversión global hasta la conversión global analizada y es por esto que esconde la gran deriva de composición que se da al final de la reacción en semicontinuo la cual forma la zona 3 (Ver Fig. 32). Además se habría considerado erróneamente que el ABu presenta poca deriva de composición y se acerca a un azeótropo unitario. Como se observa los datos de composición obtenidos para RMN¹H concuerdan en gran medida con los datos obtenidos por la simulación.

Se encuentran las tres zonas de composición de Xa para SC-(1,4,5) y no sólo para SC - 1 como ocurrió para Fi (Ver Fig. 32.a,b,c).

D.3.3. DIAMETRO DE PARTICULA Y NUMERO DE PARTICULA (Dp y Np).

- Diámetro de Partícula (Dp).

El diámetro de partícula para los procesos SC - (1,4,5) y B - 6 se incrementa cuando aumenta la velocidad de adición de los monómeros (Fig. 38). Esto era de esperarse pues a una menor velocidad de adición de los monómeros se obtiene una mayor distribución de los monómeros en las micelas produciéndose un mayor número de partículas. Por otra parte

FIG. 37a. CONSTANTE DE PROPAGACION "Kp" EN SC - 1

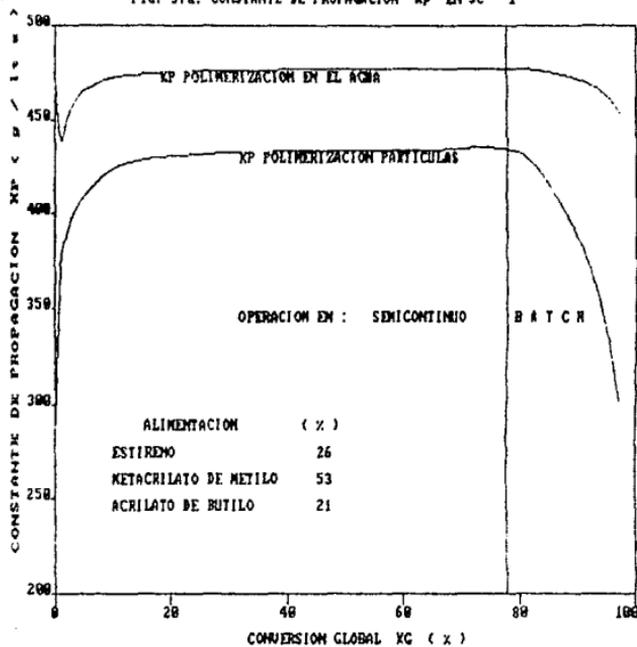


FIG. 37b. CONSTANTE DE PROPAGACION "Kp" EN SC - 4

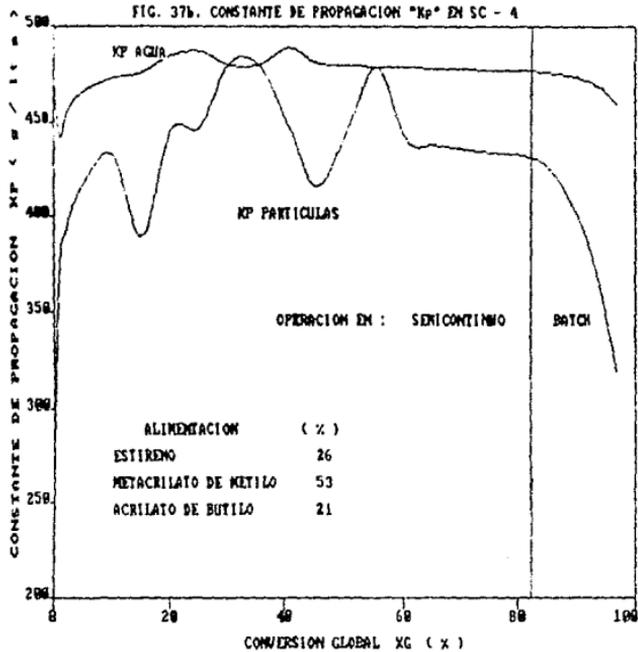
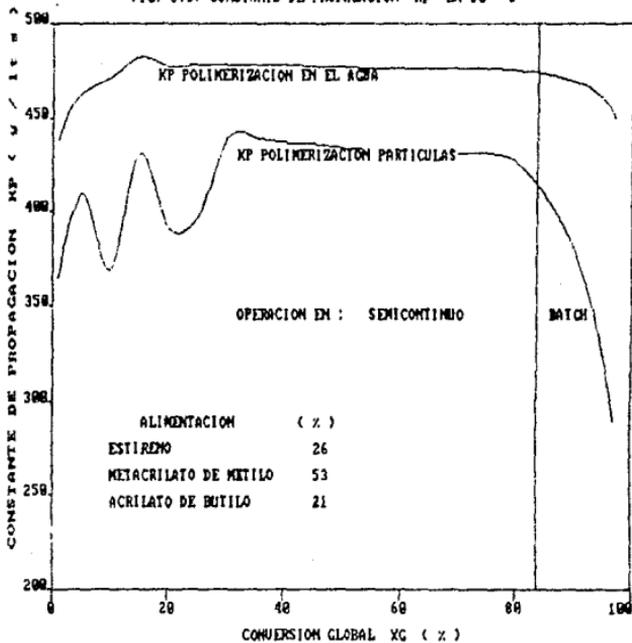


FIG. 37c. CONSTANTE DE PROPAGACION "Kp" EN SC - 5



se confirmó que se obtiene una mayor dispersión en el D_p en los procesos semicontinuo (Fig.31,39b) que en los procesos batch (Fig.39a) con lo cual concluimos que a todo tiempo se están formando nuevas partículas. Según se observa en SC-1 existe una distribución bimodal (Fig.31a,b y 39b). Se considera que:

1. Sólo existen partículas con un diámetro menor a 26 nm debido al fenómeno del sinterizado en el cual las partículas pequeñas son absorbidas por las más grandes: Esto se explica si analizamos la ecuación de Young Laplace <73>:

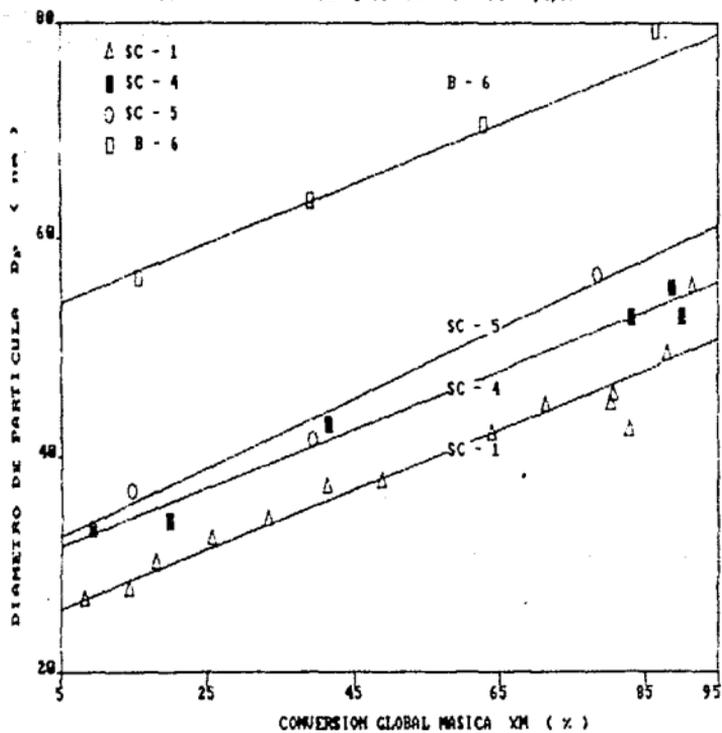
$$\sigma = \frac{\Delta P}{r}$$

σ = Tensión interfacial.
 ΔP = Presión en la interfase.
 r = Radio de la partícula.

Las partículas pequeñas, al tener la misma tensión interfacial σ que las partículas grandes, presentan una mayor presión interfacial ΔP por lo que al ponerse en contacto con las partículas grandes tiende el material de las partículas pequeñas a difundirse al material de las partículas grandes <74>.

2. La polimerización en la fase acuosa es importante de tal manera que la distribución con $D_p = 27$ nm se atribuye a la polimerización en la fase acuosa y en cambio la distribución con $D_p = 66$ nm se asocia a la polimerización micelar. La manera de comprobar esta afirmación es a través de la digitalización de las imágenes de las fotografías obtenidas por MET a lo largo de la conversión para determinar si en las partículas pequeñas existe una mayor proporción de MMA y ABu. Otra manera sería por medio de titulación por jabón para determinar si el área cubierta por el emulsificante corresponde a polímeros acrílicos.
3. Se observa también que la técnica de Dispersión de Luz (LS) obtuvo un promedio del diámetro de la distribución pero no dió información sobre la distribución bimodal.

FIG. 38. VARIACION DE D_p VS " R_a " EN SC-(1,4,5).



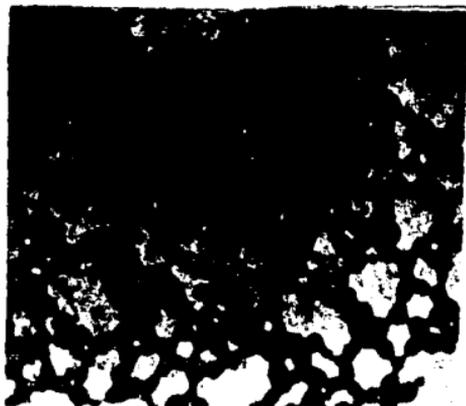


Fig. 19a. Fotografía del látex del
proceso batch B - 6 obtenida por -
MET .

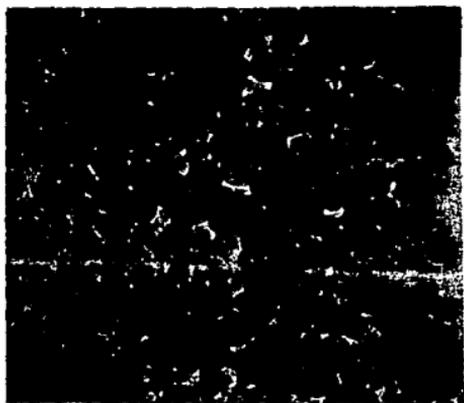


Fig. 19b. Fotografía del látex del
semicontinuo SC - 1 obtenida por -
MET .

- Numero de Particula.

El número de partículas de polímero M_p estuvo entre 13 - 17 $\times 10^{11}$ partículas / cm^3 de látex para los procesos en semicontinuo, siendo esta cantidad un orden mayor que para los procesos batch como era de esperarse pues la adición dosificada de monómeros provoca la formación de una mayor cantidad de partículas de polímero y una variación del M_p con la conversión.

D.3.4. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA (T_g).

Los resultados experimentales de composición acumulada X_a de SC - 1 presentaron poca variación con los resultados de la simulación (Fig. 32a) la cual también puede predecir la distribución de T_g 's a partir de la distribución de secuencias y de la cantidad de polímero formado a cada instante (Secciones I. [E,F]). La T_g calculada para SC - 1 fue mayor que la experimental (Fig. 40 y Tabla XII) y el intervalo de transición fue más estrecho que el encontrado experimentalmente (Fig. 41). Para poder explicar los resultados hicimos un análisis de la microestructura del terpolímero a través de la distribución de secuencias que nos da la simulación.

Análisis del valor de T_g .

Las T_g 's experimentales de los procesos SC - (1,4,5) son prácticamente iguales ($\approx 42^\circ C$) lo mismo ocurre para las obtenidas en la simulación ($\approx 26^\circ C$). Esto nos indica que presentan distribuciones de secuencias semejantes (Ver también análisis del intervalo de transición). Haremos el estudio solo para SC - 1.

Para el terpolímero de S/MMA/ABU obtenido en SC - 1, se calculó la siguiente distribución acumulada de secuencias :

SC - 1 ($X_g = 91\%$)

S, S = 0.04	S, MMA = 0.16	S, ABU = 0.06
MMA, S = 0.19	MMA, MMA = 0.27	MMA, ABU = 0.03
ABU, S = 0.05	ABU, MMA = 0.11	ABU, ABU = 0.02

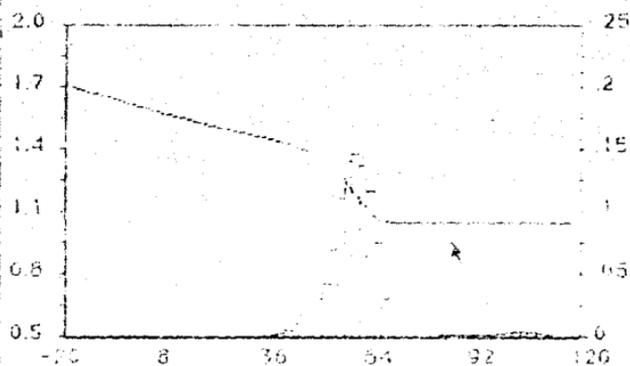
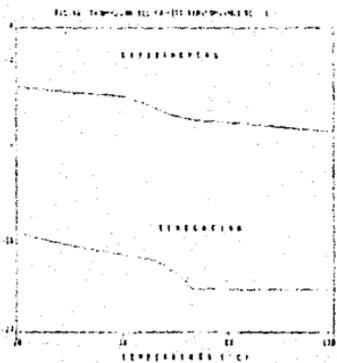


Fig. 41. Simulación del histograma de Tq 's obtenido a partir de la distribución de díadas para el proceso SC-1.

Se observa que la distribución presenta un mayor % de diadas de S-MMA y MMA-MMA, por lo que es lógico esperar que se tenga una Tg mayor en la simulación al aplicar el modelo de Johnston o de Fox. De esta manera una posible causa de la diferencia con la Tg experimental es que existiera un mayor número de secuencias de ABu -(S,MMA,ABu) que las que predice el programa de simulación. Sería conveniente corroborar los resultados de la simulación a través del análisis de la distribución de secuencias del terpolimero por RMN¹³C y compararla con la obtenida por la simulación. Ayudaría que se tuviera un análisis de la conversión más preciso, por ejemplo, por Cromatografía de Gases. Otra causa de la diferencia entre la Tg experimental y la simulación se debe a que los datos de Tg de los copolímeros alternados presentan incertidumbre en sus valores (Ver sección II.C.3.4.).

Análisis del Intervalo de Transición.

Para esto se analizó cual de las zonas de composición afectaba en mayor medida en el valor de la Tg . Se encontró que para la zona de composición constante (II) (Ver secciones II.[D.3.2.1 y D.3.2.2]), la distribución de secuencias para una cantidad de terpolimero formado en las partículas y a 30 % de conversión era :

SC - 1 (Xg = 30 %)

S, S̄ = 0.03	S, MMA = 0.16	S, ABu = 0.08
MMA, S = 0.20	MMA, MMA = 0.26	MMA, ABu = 0.08
ABu, S = 0.05	ABu, MMA = 0.11	ABu, ABu = 0.02

Se comprueba que no existe diferencia entre la zona de composición constante y la distribución acumulada al 91% de conversión para el proceso semicontinuo. Esto nos hace suponer que la zona II de composición es la que determina el valor de la Tg y que las otras dos zonas de composición sólo producen que el intervalo de transición se amplíe.

Se observa en la tabla XII, los intervalos de transición

para SC - (1,4,5) calculados por la simulación son muy semejantes y su valor es las 2/3 partes de los intervalos de transición experimentales, además de que su extremo superior (a 65 °C) presenta semejanza con el extremo superior experimental. Esto nos reafirma la idea de que existe un mayor número de secuencias de ABu - (MMA, ABu). Estas secuencias se producirían por la nucleación homogénea de los anteriores monómeros acrílicos. Es conveniente aclarar que el programa de simulación no predice la nucleación de partículas, sólo toma en consideración la conversión y la velocidad de polimerización a cada intervalo (Sección I.F).

D.3.5. DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES (DPM).

Los procesos semicontinuos SC -(1,4,5) presentan un menor \bar{M}_n y \bar{M}_w que el proceso batch B - 6. La explicación de este comportamiento la encontramos a que en los procesos en semicontinuo existe una menor concentración de monómero en las partículas de polímero por existir un mayor número de ellas y además por presentar un estado de "escasez de monómeros" por lo que al aplicar :

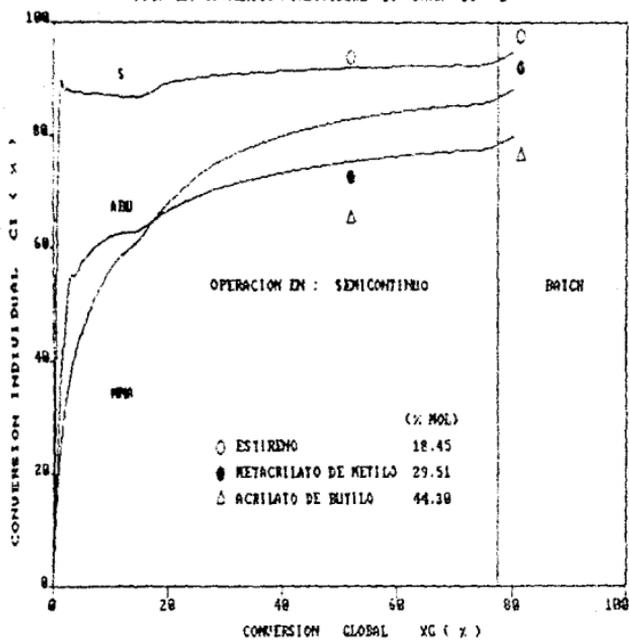
$$DP_n = \frac{R_p}{R_{i,efec} + \sum R_{tr}} = \frac{K_p \bar{n} [M]_p N_p / N_a}{R_{i,efec} + \sum R_{tr}}$$

se produce un menor peso molecular por presentar el proceso semicontinuo una menor concentración de monómero en las partículas. Se considera que la cantidad de radicales en las Partículas ($[R'] = N_p \bar{n}$) es semejante para batch como para semicontinuo.

D.4. ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN EN LA ALIMENTACIÓN.

Hemos comparado el proceso SC-1 el cual presenta una mayor proporción de MMA con el SC-2 el cual presenta una mayor proporción de ABu. Es conveniente aclarar que SC-1 presenta la

FIG. 42. CONVERSION INDIVIDUAL "ci" PARA SC - 2



misma composición que B - 6 y que SC-2 la misma que B - 14.

D.4.1. CINÉTICA.

D.4.1.1. Conversión Global Acumulada (X_{ac}).

No hay diferencia apreciable entre SC-1 y SC-2.

D.4.1.2. Conversión Individual (C_i).

El comportamiento de la composición instantánea para SC-1 y SC-2 es semejante (Ver sección II.D.3.1.2.). Se observa también que se consume con mayor rapidez el S en SC-2 al terminar de adicionar los monómeros por lo que al final de SC-2 se formó un copolímero de MMA-ABU . La simulación utilizada no predice la cinética del copolímero final al agotarse el S (Fig. 42).

D.4.2. COMPOSICION.

D.4.2.1. Composición Instantánea del Terpolímero (F_i).

El comportamiento de SC-2 fue similar al de SC-1, pero se observa que en SC-2 al terminar de adicionar los monómeros se presenta una mayor deriva en la composición del terpolímero formado (Fig. 43).

D.4.2.2. Composición Acumulada del Terpolímero (X_a).

El análisis es igual al de la sección D.3.2.2 (Fig. 44).

D.4.3. DIAMETRO DE PARTICULA (D_p)..

No se observa una diferencia marcada para estos procesos (Fig. 45).

D.4.4. TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (T_g).

Se observó el mismo comportamiento que para SC - 1 en donde existió una mayor T_g encontrada por la simulación (Ver Tabla XII y Fig. 46).

D.4.5. DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES (DPM).

Si comparamos al proceso semicontinuo SC-2 con el proceso

FIG. 43. COMPOSICION INSTANTANEA "xi" PARA SC - 2

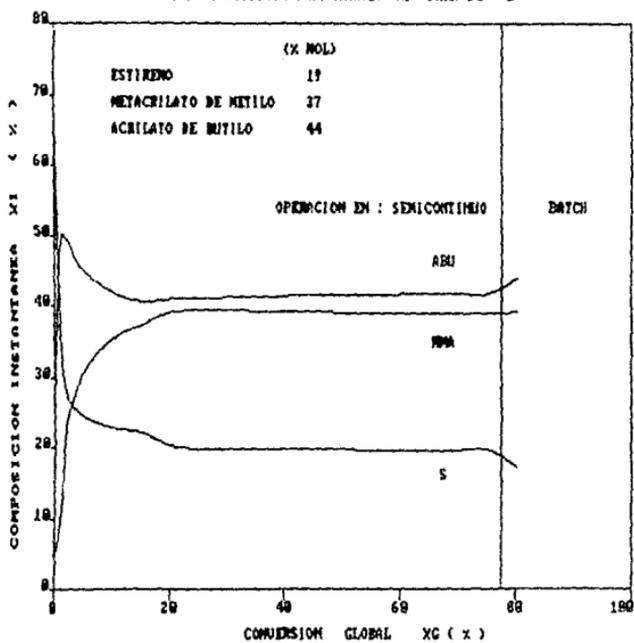


FIG. 44. COMPOSICION ACUMULADA "x₂" PARA SC - 2

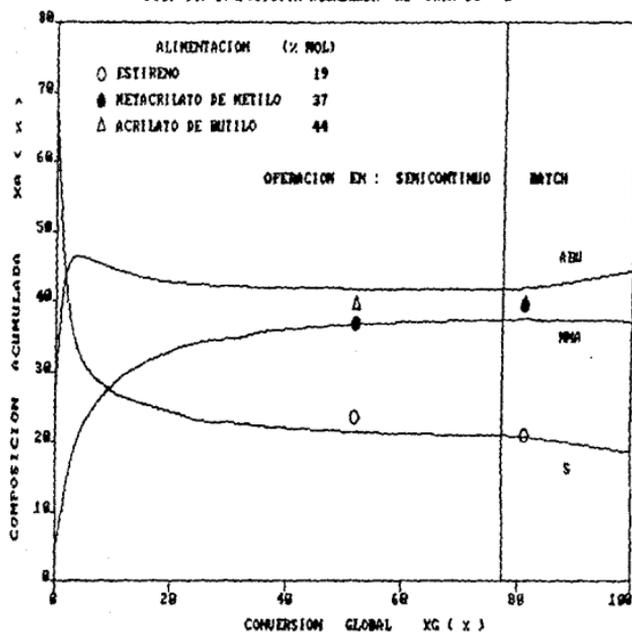


FIG. 45. "Dp" VS. "Xg" PARA SC-1 Y SC-2.

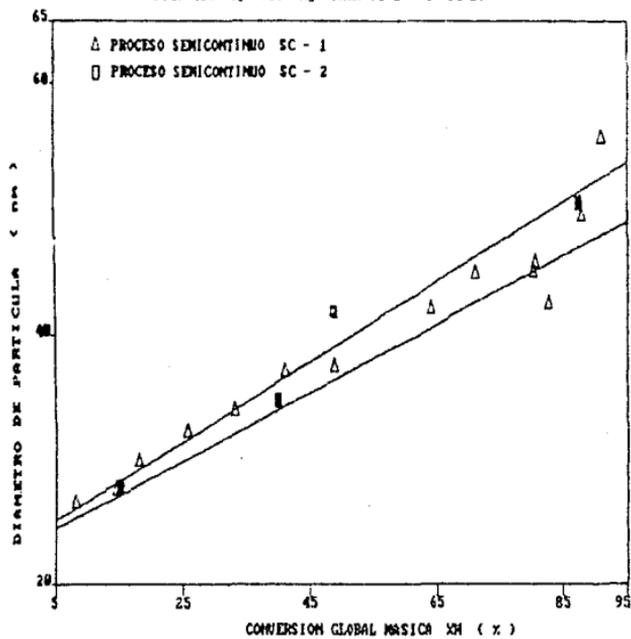
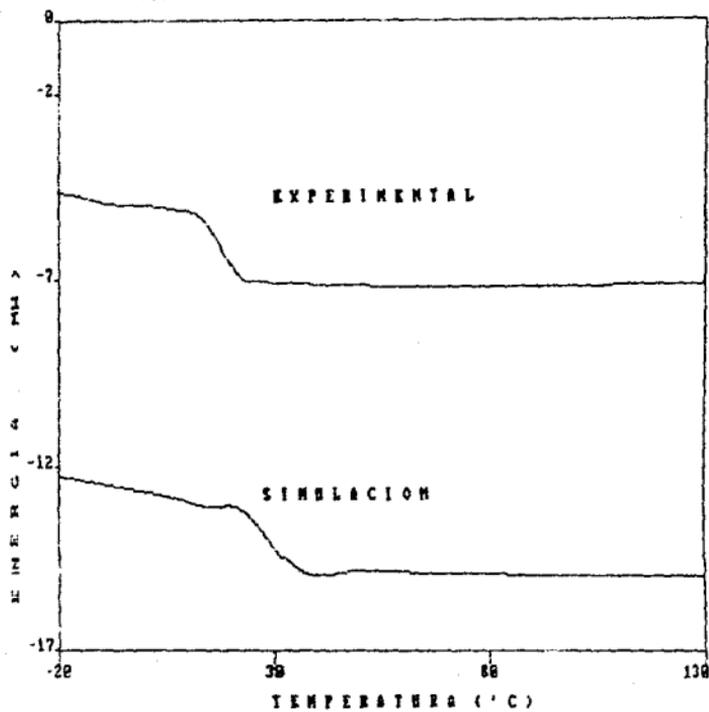


FIG. 46. THERMOGRAM DEL PROCESO SEMICONTINUO SC - 2



batch B - 14 y a los procesos SC-(1,4,5) con B - 6 observaremos que una menor velocidad de adición de los monómeros produce un menor valor de \bar{M}_n y de \bar{M}_w . Por otra parte se observa que \bar{M}_n y \bar{M}_w de SC-2 son menores que los valores correspondientes de SC-1, consideramos que esto es debido a que en SC-1 existe una mayor proporción de S y por tanto existe una mayor posibilidad de terminación por acoplamiento y un mayor peso molecular.

D.5. ANALISIS DE LA INFLUENCIA DE LA RELACION AGUA = MONOMEROS (A / M)

Debido a que el proceso SC-3 no se efectuó a la misma velocidad de adición que los procesos SC-(1,4) tendremos que utilizar a estos dos para realizar nuestro análisis.

D.5.1. CINETICA.

D.5.1.1. Conversión Global Acumulada (X_{ac}).

La conversión global acumulada X_{ac} para SC-3 empieza a un valor menor con respecto al obtenido para SC - (1,4) (Fig. 47). Esperaríamos tener una variación de la composición instantánea del terpolímero F_i , y esto no ocurre (Fig. 48).

D.5.1.2. Conversión Instantánea (C_i).

Presenta el mismo comportamiento de SC-1 (Ver sección II.D.3.1.2. y Fig. 48).

D.5.2. COMPOSICION.

D.5.2.1. Composición Instantánea del Terpolímero (F_i).

SC-3 presenta un comportamiento similar a SC-1 aunque tiene una mayor velocidad de adición (0.35g/min) y presenta una mayor variación en su composición global acumulada, esto se explicaría por presentar una menor relación agua monómeros (A / M), lo cual provoca una menor solubilidad de los monómeros de MMA y ABu con lo que se incrementa la homogeneidad en la composición del terpolímero (Fig. 49).

FIG. 47. "Xac" VS. "t" PARA SC - (1,3,4)

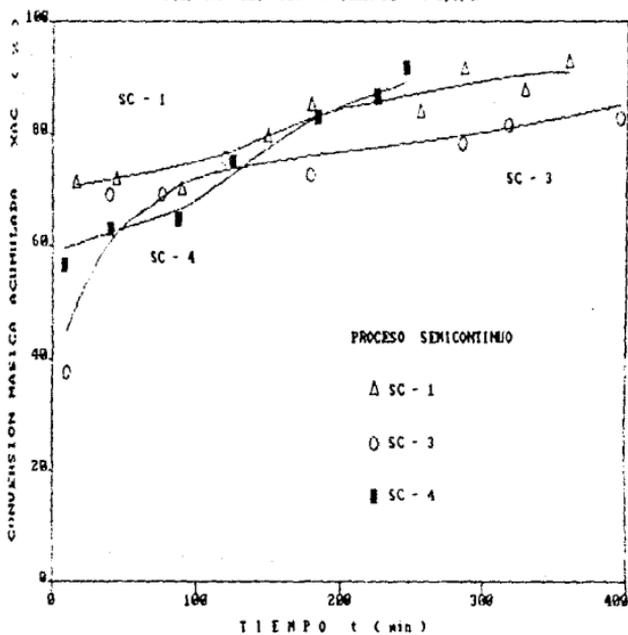


FIG. 48. CONVERSION INDIVIDUAL "C_i" PARA SC - 3

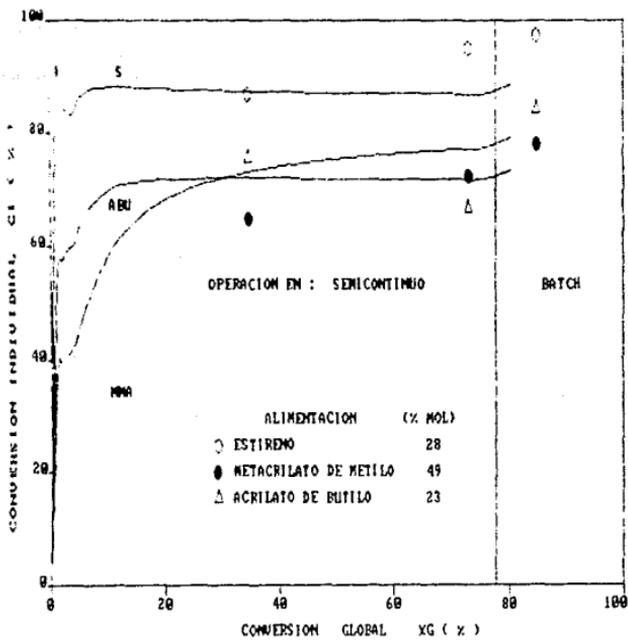
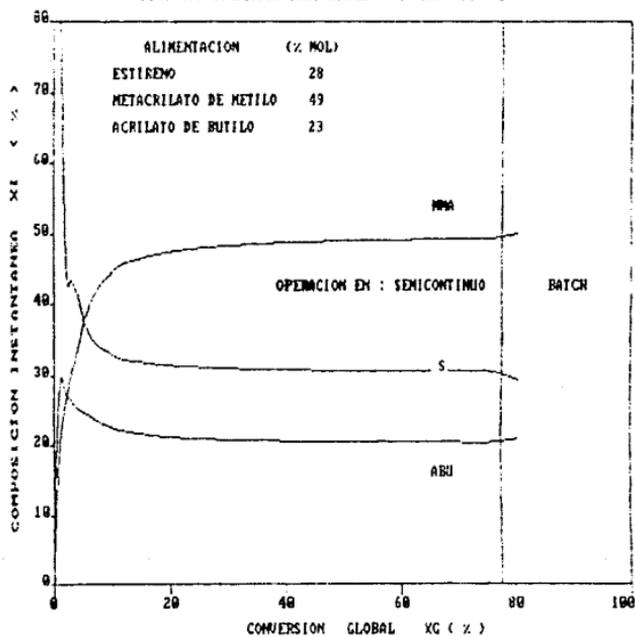


FIG. 49. COMPOSICION INSTANTANEA "x_i" PARA SC - 3



D.5.2.2. Composición Acumulada del Terpolímero (Xa).

Se observó experimentalmente para SC-3 una mayor adición de ABU con respecto a B - 6 y a SC-(1,4,5) (Fig. 50). y por tanto esperaríamos una mayor homogeneidad en composición .Por lo demás presenta el mismo comportamiento de SC-1.

D.5.3. DIAMETRO DE PARTICULA (Dp).

SC-3 presentó un mayor diámetro de partícula que los demás procesos en semicontinuo. (Tabla XI y Fig 51) y con una distribución muy estrecha en el diámetro de partícula (Fig. 31d).

El mayor diámetro de partícula se debe a presentar menor cantidad de agua lo cual produce que el número de partículas disminuya y por tanto el diámetro aumente.

La distribución más estrecha indica que los monómeros acrílicos se han solubilizado en menor cantidad y por tanto ha disminuido la nucleación homogénea.

D.5.4. TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (Tg).

Se observó el mismo comportamiento de Tg que el analizado en SC - (1,4,5) pero con un rango de variación de la Tg menor (Fig. 52) indicando que existe una mayor homogeneidad en la composición del terpolímero (Ver Tabla XII).

D.5.5. DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES (DPM).

Se observa una progresión en \bar{M}_n y en \bar{M}_w para los procesos semicontinuos SC-(1,4,5) y para el proceso SC-3 no ocurre lo mismo. Consideramos que se debe a una mayor concentración de monómero en las partículas de polímero (Ver Sección I.E.3.2.).

FIG. 58. COMPOSICION ACUMULADA "x_a" PARA SC - 3

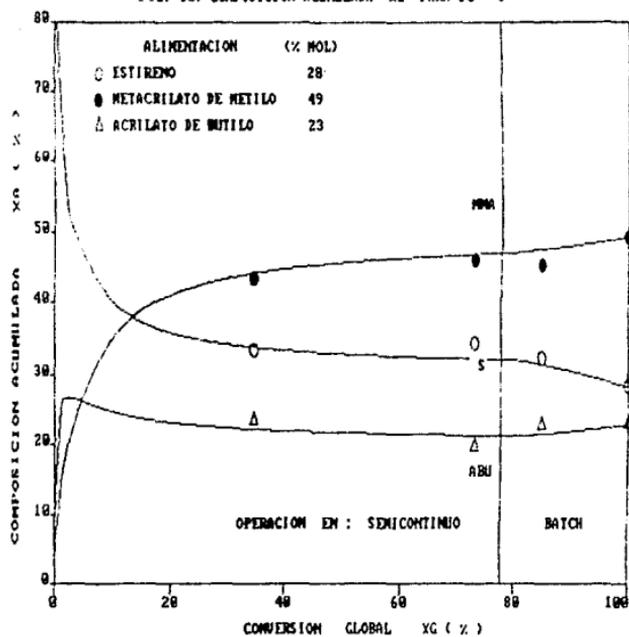


FIG. 51. "D_p" VS. "X_g" PARA SC - (1, 3, 4)

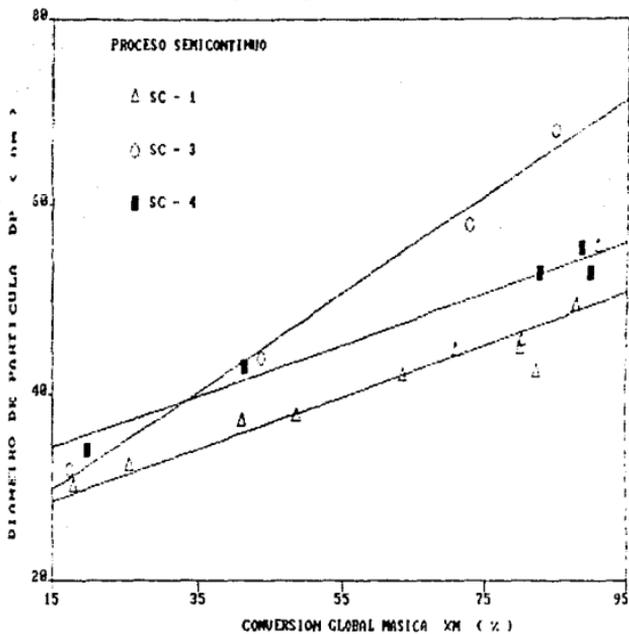
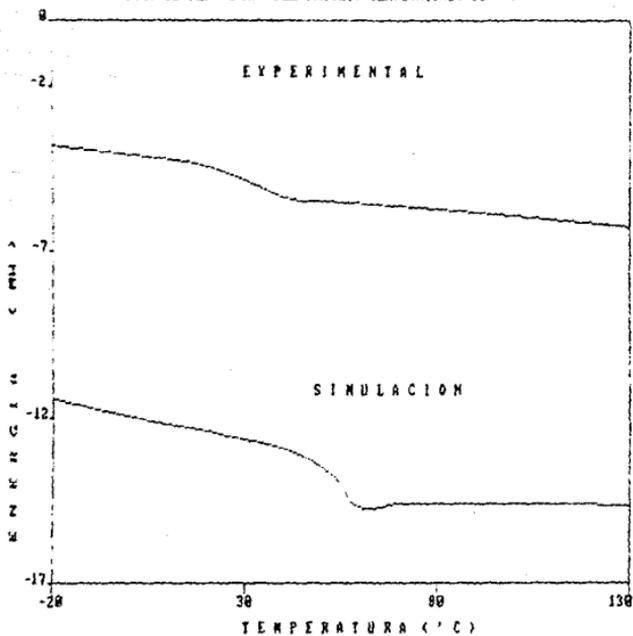


FIG. 52 TERMOGRAMA DEL PROCESO SEMICONTINUO SC - 3



D.6. CONCLUSIONES PROCESO SEMICONTINUO.

HOMOGENEIDAD EN COMPOSICION.

1. La solubilidad de los monómeros en el agua influye para obtener terpolimeros homogéneos en emulsión. La influencia es más marcada para el MMA (monómero más soluble) y para el S (monómero menos soluble).
2. La nucleación homogénea tiene importancia en el comportamiento cinético del sistema S/MMA/ABu.
3. La velocidad de adición de los monómeros influye en la deriva de composición en el terpolímero. Este efecto se presenta por la solubilidad de los monómeros.
4. Existen tres zonas de comportamiento de la composición acumulada en el terpolímero en los procesos en semicontinuo:
 - I. (\approx 0 - 20 % de conversión). Terpolímero rico en S y con una gran deriva en la composición debido a la solubilidad en el agua de los monómeros acrílicos.
 - II. (\approx 20 - 80 % de conversión). Ligera deriva de la composición por la presencia de un estado semiestacionario en la conversión de los monómeros. La composición del terpolímero es muy cercana a la de los monómeros en la alimentación.
 - III. (\approx 80 -100 % de conversión). Gran deriva de la composición debido al agotamiento del monómero más reactivo, es este caso el S.
5. La solubilidad de los monómeros y su polaridad explican porque no se obtienen conversiones mayores al 95 %.
6. Composiciones con mayor proporción de ABu presentan una gran deriva en la composición del terpolímero, con posibilidad de obtener una capa de MMA y ABu en el exterior de las partículas, al consumirse el S.
7. La obtención de composiciones más homogéneas se ve favorecida por una menor relación agua-monómero (A/M).

MORFOLOGIA DE LAS PARTICULAS.

8. Una menor velocidad de adición de los monómeros

disminuye el diámetro de las partículas y provoca la formación de nuevas partículas, por la nucleación homogénea.

9. La obtención de una distribución de diámetros más estrecha se ve favorecida por una menor relación A/M.

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (Tg).

10. La Tg y su intervalo de transición se relacionan a la cinética de la reacción y a la forma en que se producen las partículas de polímero en el latex.
11. La mayor homogeneidad en composición provoca una mayor estrechez en el intervalo de transición de la Tg.

DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES (DPM).

12. Procesos en semicontinuo donde existe el estado de "escasez de monómeros " presentan menor peso molecular Mw.

PROGRAMA DE SIMULACION

13. El programa de simulación predice la composición del terpolímero formado , así como sus conversiones globales. Su grado de validez se determina a través del cálculo del termograma de Tg's.

E. PROCESO BATCH - SEMICONTINUO.

Con el objetivo de obtener un terpolímero homogéneo en composición se han considerado las siguientes características del sistema :

1. En el proceso batch B - 6 se presenta poca deriva en la composición acumulada del terpolímero (hasta un 70 % de conversión global). La composición del proceso B - 6 corresponde a 25/50/25 (% en peso) para el S/MMA/ABu. En B - 6 se obtiene una composición instantánea constante del MMA hasta \approx 60 % de conversión global. (Fig. 19).
2. Para los procesos en semicontinuo SC - (1,4,5) , los cuales utilizan la composición anterior, se observa la obtención de un terpolímero homogéneo en composición

acumulada a conversiones entre $\approx 25 - 60 \%$ (Fig. 32).

3. Al final de las reacciones de polimerización en batch y en semicontinuo se obtiene una gran deriva en la composición del terpolimero instantáneo formado (Fig. 19 y 32).

Con estas características del sistema hemos establecido las siguientes estrategias con el fin de obtener terpolimeros homogéneos.

E.1. 1^ª ESTRATEGIA PARA OBTENER TERPOLIMEROS HOMOGÉNEOS.

Se inicia la reacción con las mismas condiciones y la misma composición de los monómeros del proceso batch B - 6 . A un 40 % de conversión (40 ') se empieza a agregar los monómeros de S y MMA en semicontinuo .Se efectúa previamente el cálculo de la cantidad y proporción de los monómeros en semicontinuo de tal manera que la suma de la cantidad total agregada de los monómeros en semicontinuo y la cantidad de monómero residual al 40 % de conversión en B - 6 debe dar la misma composición del terpolimero obtenido al 40 % de conversión del mismo B - 6 . La velocidad de adición será de 0.77 g/min pues se observó al comparar SC-1 y SC-5 que a pesar de tener diferencias en su velocidad de adición (0.27 y 0.84 g/min, respectivamente) la variación de la composición acumulada de los monómeros en el terpolimero no es apreciable.Para no variar condiciones se utiliza la temperatura de 55 ' C.

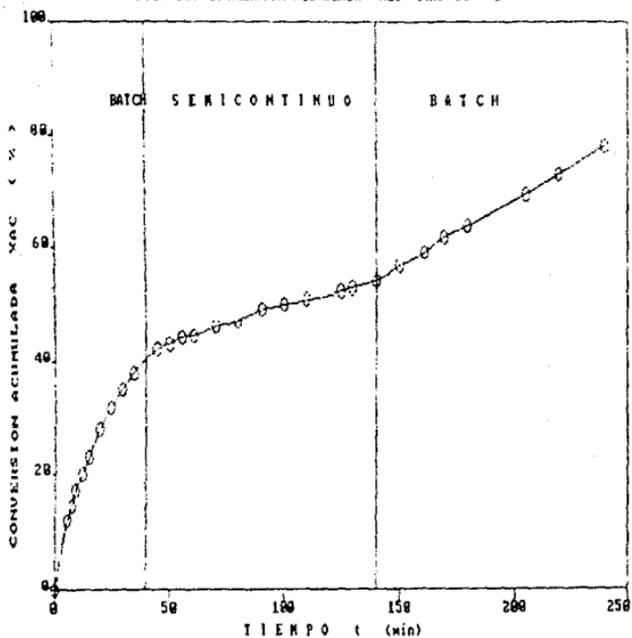
Existen tres partes en la operación del proceso batch BS - 1 (Fig. 53). En el análisis consideraremos esta división.

E.1.1. CINÉTICA.

E.1.1.1. Conversión Global y Velocidad de Polimerización (R_p).

En el batch inicial se observa una velocidad de polimerización semejante a la del proceso batch B - 6 llegando a una conversión del 40 % a un tiempo de reacción de 40 min (Fig.53).Inmediatamente se empezó la adición de los monómeros de S y MMA. Se observa que la velocidad de

FIG. 53. CONVERSION ACUMULADA "X_{ac}" PARA ES - 1



polimerización disminuye para llegar a una conversión de 54 % al terminar de adicionar los monómeros (140 min).En el periodo batch posterior se observa el incremento de la velocidad de polimerización a un valor constante.La conversión final obtenida es del 77.5 % .

Análisis :

Se esperaba una conversión final cercana al 90 % pues tanto en B - 6 como en SC - (1,4) se obtenía una conversión semejante después de 4 horas de horas de reacción .

En principio al empezar a adicionar los monómeros en semicontinuo se observa una disminución en la velocidad de polimerización (Fig. 53). Esto ocurre debido a que la morfología de las partículas , y más precisamente, el diámetro obtenido influye en la cinética de polimerización de tal manera que si agregamos los monómeros a una mayor conversión del proceso batch mayor será el decremento de la velocidad de polimerización <56a> . La explicación teórica de este fenómeno todavía no es muy clara.

Por otra parte si analizamos la fig . 54 (Ver II.E.1.2.) se observa que el S , a partir de la adición de los monómeros en semicontinuo, empieza a estar en mayor proporción en el terpolimero final hasta llegar un 52 % de composición acumulada a un 80 % de conversión global. Con esto casi todo el S se ha consumido y sólo quedan por reaccionar el MMA y el ABu. De esta manera , como se analiza en II.C.3.1.1., se obtiene una menor conversión final.

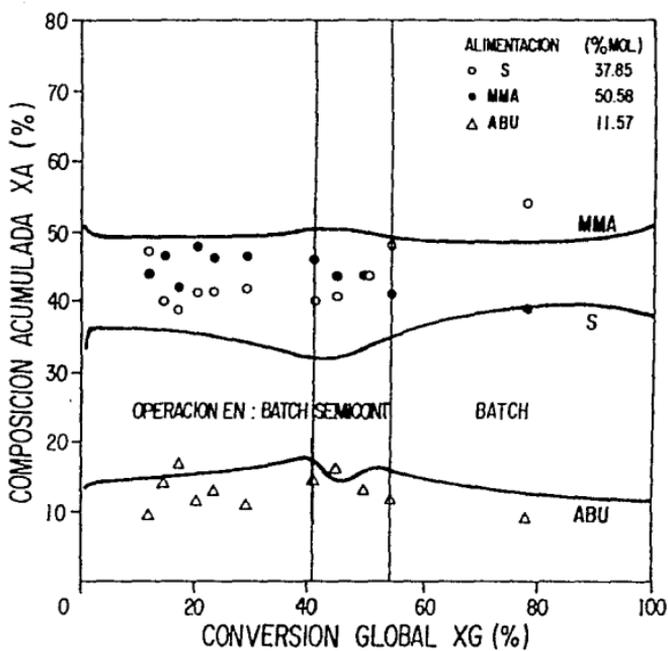
E.1.2. COMPOSICION.

E.1.2.1. Composición Acumulada del Terpolimero (Xa).

Se observa que al inicio de la reacción la variación de la composición con la conversión es semejante a la del proceso batch B - 6 (Figs. 12 y 54).

Cuando se empieza a adicionar a los monómeros en semicontinuo, a pesar de existir una gran proporción de ABu en el monómero residual se observa una mayor adición del S de tal manera que a un 80 % de conversión se obtiene un 52 % de composición acumulada.De esta manera al empezar a adicionar

Figura 49. Composición Acumulada . Proceso batch - semicontinuo BS-1



los monómeros en semicontinuo se empieza a incrementar la proporción de S a costa del MMA y ABu.

Con respecto a la simulación se observa que esta no predice el enriquecimiento de S en el terpolímero. Consideramos que la morfología de las partículas, los fenómenos coloidales asociados a la superficie de las partículas y al efecto del emulsificante, por ejemplo, pueden estar influyendo en este fenómeno.

E.1.3. DIAMETRO DE PARTICULA (Dp).

Existe un incremento constante del diámetro de partícula en la etapa batch (hasta 95 nm) para aumentar a una mayor velocidad en la operación en semicontinuo (hasta 120 nm), para mantenerse casi constante en la última etapa batch (Fig. 55).

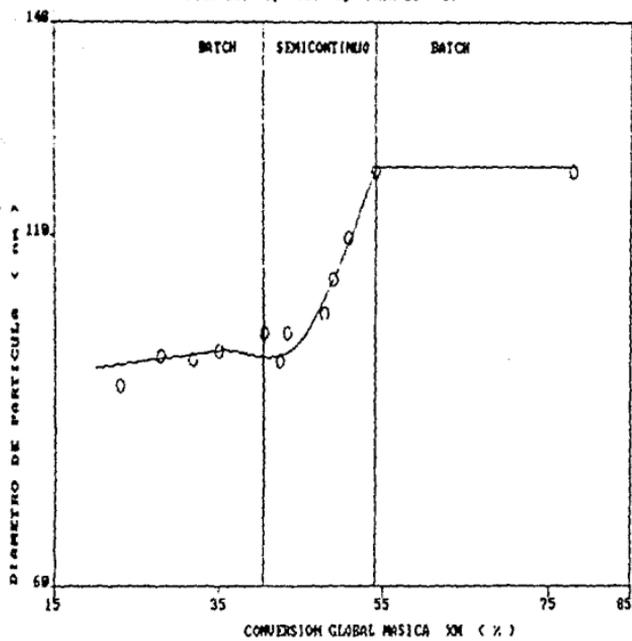
Conclusión:

La adición de S - MMA a un látex con monómeros residuales de S-MMA-ABu con una mayor proporción de este último provoca de todas maneras que el S reaccione a mayor velocidad que el ABu. De esta manera concluimos que no es conveniente trabajar a composiciones con una mayor proporción de ABu para obtener terpolímeros homogéneos. Por otra parte para evitar una disminución apreciable de la velocidad de polimerización sería conveniente que se incrementara la temperatura de reacción.

E.2. 2^o ESTRATEGIA PARA OBTENER TERPOLÍMEROS HOMOGÉNEOS <75>.

Se aumentó la temperatura a 60 'C . Se efectuó la reacción en proceso batch con una composición 25/50/25 (en peso) hasta una conversión del 77 % .Después se destiló al látex para eliminar el monómero residual. Al final de la destilación la conversión era del 84 % .Se consideró que el monómero residual era despreciable en el látex destilado . Después se agregaron los monómeros en semicontinuo, a una temperatura de reacción de 70 'C, estando estos mismos en una composición igual al terpolímero obtenido al destilar al látex. La velocidad de adición fue de 0.5 g/min.

FIG. 55. "Dp" vs. "Xg" PARA BS - I.



E.2.1. CINETICA.

Cuando se adicionan los monómeros en semicontinuo se observa que la conversión global másica es lineal con respecto al tiempo indicando que tenemos una velocidad constante de polimerización (Fig. 56a). Con respecto a la conversión acumulada se observa que esta inicia desde cero y que a partir de los 30 'se obtiene un estado estacionario, el cual correspondería al estado estacionario en la velocidad de polimerización encontrado en la conversión global (Fig. 56b). Por último se encontró que para el proceso semicontinuo no afectó la solubilidad de los monómeros en la composición del terpolimero y esto se puede deber a la semilla.

E.2.2. COMPOSICION.

Se observa que la composición del terpolimero que se forma es homogéneo a través de todo el intervalo de la reacción (Fig. 57). Ahora falta verificarlo para las conversiones finales y para ello necesitaríamos utilizar Cromatografía de Gases.

E.2.3. DIAMETRO DE PARTICULA (D_p).

Se observa un incremento del diámetro de con la conversión (Fig. 58).

E.3. CONCLUSIONES PROCESO BATCH - SEMICONTINUO.

HOMOGENEIDAD EN COMPOSICION.

Es posible obtener terpolimeros bastante homogéneos en composición si utilizamos para el proceso batch composiciones en la alimentación en donde se obtenga poca deriva en la composición del terpolimero y después utilizar a este polimero como semilla de un proceso semicontinuo en donde se agregan los monómeros a una composición cercana al terpolimero obtenido al final del la etapa batch.

Por último podríamos considerar que este es un método adecuado para monómeros con diferencias de solubilidad en el agua.

FIG.56a. CONVERSION GLOBAL "xg" PARA BS - 2.

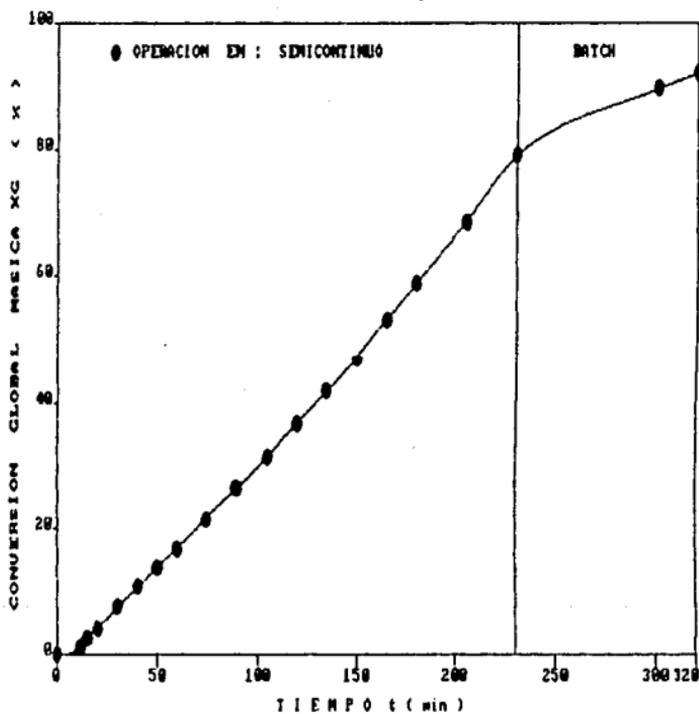


FIG. 56b. COMPOSICION ACUMULADA "Xac" PARA BS-1

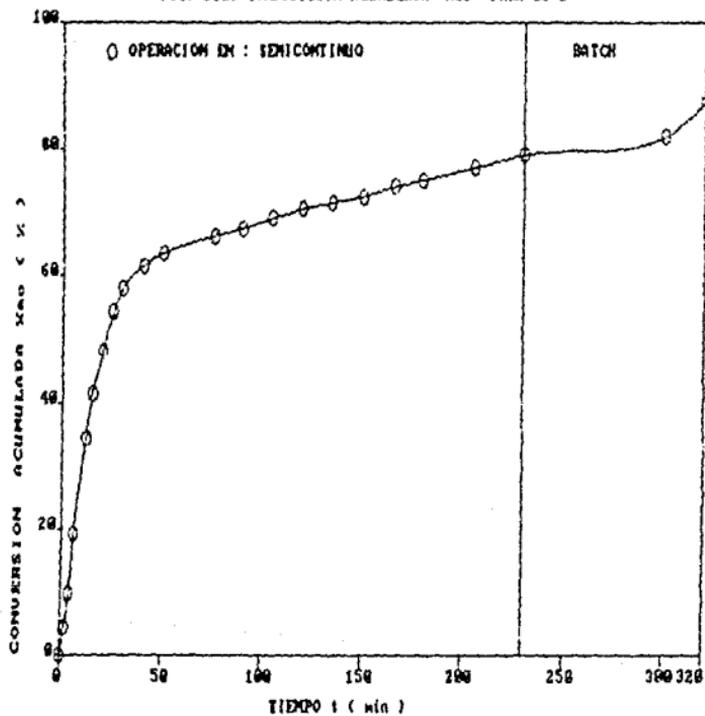


Figura 52 Composición Acumulada. Proceso batch-semicontinuo BS - 2 .

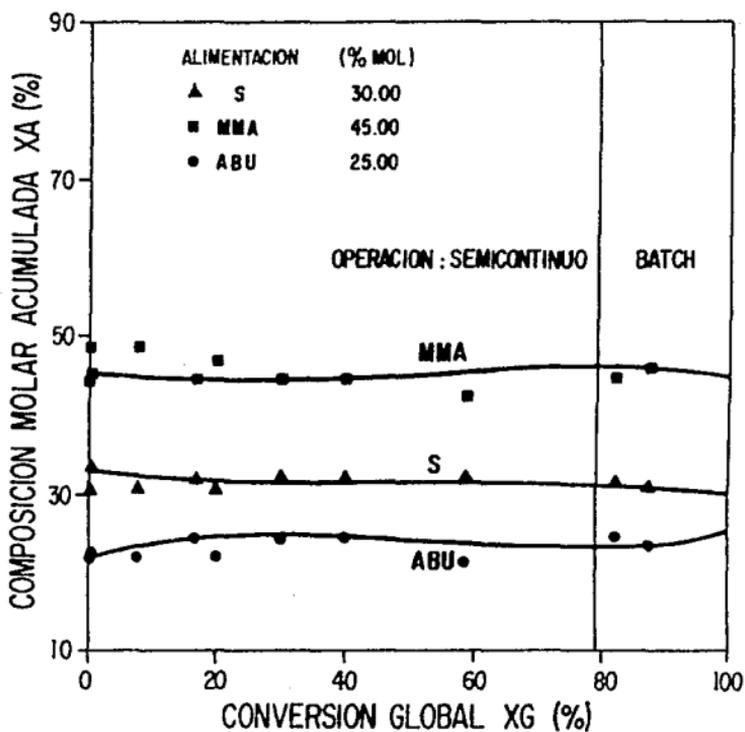
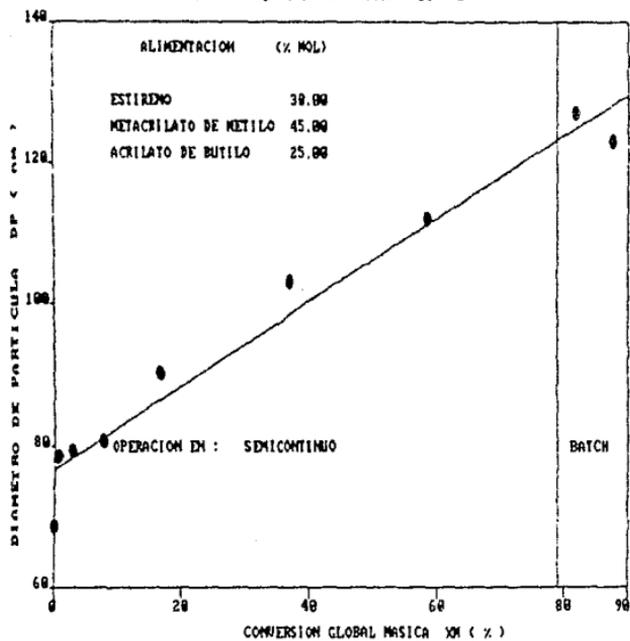


FIG. 58. "D_p" PARA EL PROCESO BS - 2



C A P I T U L O I I I

CONCLUSIONES GENERALES .

DISMINUCION DE LA DERIVA DE COMPOSICION DEL TERPOLIMERO.

1. Es posible controlar la deriva en composición del terpolímero a través de políticas de adición que combinen los procesos batch y semicontinuo. De esta manera es posible obtener terpolímeros bastante homogéneos a partir de las semillas de polímero de los procesos batch.
2. Las políticas de adición de los monómeros deben considerar que el S presenta una mayor proporción en el lugar principal de la polimerización (las micelas), y que la mayor reactividad del S con respecto al MMA y ABu produce un terpolímero rico en S al inicio de la reacción.
3. Existen composiciones en la alimentación de existe una menor deriva en la composición del terpolímero. Estas composiciones se pueden encontrar a través de los azeótropos (unitario, binario, ternario) de la polimerización.

AZEOTROPIA EN POLIMERIZACION

4. La azeotropía en polimerización presenta un comportamiento similar a la azeotropía en destilación y es conveniente efectuar un análisis termodinámico de sus causas.

LA CARACTERIZACION EN LOS TERPOLIMEROS.

5. Los datos obtenidos por MET complementan los datos obtenidos por LS pues nos da información del tipo de distribución , del tamaño de las partículas y de su morfología.

6. El intervalo de transición de Tg esta relacionado directamente a la distribución de secuencias en el terpolimero y en forma indirecta a su homogeneidad en composición.
7. La formación de fases de composición en las particulas de polimero esta relacionada a la deriva en composición.

PROGRAMA DE SIMULACION

8. El modelo de simulación presenta buena concordancia para los resultados experimentales de batch y semicontinuo, disminuyendo su grado de validez en la unión de los dos procesos.
9. El modelo de simulación se evalua con mayor rigor cuando se comparan los termogramas expdrimentales con los predichos por la simulación.

C A P I T U L O I V

P E R S P E C T I V A S .

1. Corroborar el programa de simulación por medio de seguimiento del termograma de Tg's en función de la conversión. Implementar la teoría de nucleación al programa simulación <76,77>.
2. Iniciar la reacción con el proceso batch a una temperatura de 60 'C hasta un 70 % de conversión .Utilizar este batch como semilla estando en una proporción másica menor al 20 % con respecto al látex final. Adicionar la cantidad de monómero suficiente en "Proceso Shot " para ajustar la

composición del monómero residual a la composición del terpolímero obtenido en el proceso batch y posteriormente aumentar la temperatura a 70 °C. Empezar a adicionar los monómeros en proceso semicontinuo en una proporción igual a la composición de la semilla en batch.

3. Analizar la microestructura del terpolímero por RMN ^{13}C .
4. Utilizar IR para calcular la composición del S.
5. Efectuar pruebas mecánicas de los terpolímeros en emulsión obtenidos.
6. Escoger un sistema en donde exista azeotropía ternaria para poder analizarlo desde el punto de vista termodinámico de Energía Libre de Mezclado.
7. Determinar la composición del terpolímero por Análisis Elemental
8. Seguir la técnica cromatográfica de inyección directa y considerar para ello la técnica desarrollada por el Q. Maurilio <78> el cual considera la influencia de la contaminación de la columna de cromatografía por el polímero y las posibles fuentes de baja resolución. Además hacer un análisis estadístico de la confiabilidad del método analítico.
9. Corroborar la existencia de fases de composición diferente en partículas de polímero por medio de MET considerando la digitalización de imágenes. Para el proceso SC-1 analizar si la distribución bimodal se produce por nucleación homogénea siguiendo la cinética de reacción por medio de digitalización de imágenes y por titulación de jabón.

DEFDBL A-Z

N = 1
MERROR = 1E-6
ITERMAX = 200
DIM A(N,N)

DEF FNB11(X)

LOCAL A, B

A = (1 - 2 * A(3,1)) * (A(1,3) * A(2,1) - A(1,3) * A(2,3))
B = A(3,1) * (A(2,1) - A(2,3))

FNB11 = A + B

END DEF

DEF FNB12(X)

LOCAL A, B, C, D, E, F, G, H, I

A = A(1,3) * A(2,3) * (2 - 4 * A(3,1))
B = A(3,1) * (A(2,3) + 2 * A(2,1) * A(1,3) - 2 * A(1,3) * A(2,1))
C = -A(2,1) * A(3,1) - A(1,3) * A(2,3) + A(3,1) * A(2,3) * A(3,1)
D = A(1,3) * A(2,1) * A(3,1)
E = A(3,1) * A(2,1) * 2 * (A(1,2) - A(1,3))
F = A(2,2) * A(1,3) * (2 * A(2,3) - 2 * A(2,1))
G = A(2,3) * A(1,2) * (1 - 3 * A(3,1)) + A(2,1) * A(3,2)
H = -A(3,1) * A(2,3) - 3 * A(1,3) * A(2,3)
I = 4 * A(1,3) * A(2,3) * A(3,1) + 2 * A(1,3) * A(2,1)

FNB12 = A + B + C + D + I * (E + F + G + H + I)

END DEF

DEF FNB13(X)

LOCAL A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L

A = A(1,3) * A(2,3) * (4 * A(3,1) - 3)
B = -A(1,3) * A(3,1) * A(2,1) * (1 - 1 / A(3,1) - A(2,3) * A(3,1))
C = A(3,1) * A(3,1) * (A(1,3) - A(1,2))
D = A(2,1) * A(3,2) * (4 * A(1,3) - 1)
E = A(3,1) * A(2,3) * (1 - 4 * A(1,2) - 6 * A(1,3))
F = A(1,3) * A(3,2) * (6 - 4 * A(3,2))
G = -2 * (A(1,3) * A(2,1) + A(2,3) * A(1,2))
H = A(1,3) * A(2,3) * (4 * A(3,2) + 2 * A(3,1) - 3)
I = A(1,3) * A(3,1) * (1 - 3 * A(2,3))
J = A(1,3) * A(3,1) * (1 - 3 * A(3,2))
K = 2 * A(1,2) * A(3,2) * (A(2,1) - A(2,3)) - A(3,2) * A(1,3)
L = 2 * A(2,3) * A(1,2)

FNB13 = A + B + I * (C + D - E + F + G) + K * X * (H + I + J + K + L)

END DEF

DEF FNB14(X)

LOCAL A, B, C, D, E, F, G, H, I

A = A(1,3) * A(2,2) * (1 - A(2,1))
B = A(1,3) * A(2,3) * (2 * A(3,2) - 3)
C = A(2,3) * A(1,2) * (1 - A(3,1))
D = A(1,3) * (2 * A(3,1) + A(3,2) - A(2,1) * A(3,2))
E = A(1,3) * A(2,3) * (3 - 4 * A(3,2))
F = (A(1,2) - A(1,3)) * A(3,1) * A(2,3) - A(2,1) * A(3,2)
G = 2 * A(2,3) * A(1,2) * (A(3,2) - 1) + A(3,2) * A(1,3)
H = A(1,2) * A(3,2) * A(3,2) * A(1,3) * (1 - 2 * A(2,3))
I = A(2,3) * (A(1,2) - A(1,3))

FNB14 = A + X * (B + C + D) + X * X * (E + F + G) + X * X * X * (H + I)

END DEF
DEF FNVAlIDA(M1, M2, M3)

LOCAL A, B, C

```

A = (M1 >= 0) AND (M1 <= 1)
B = (M2 >= 0) AND (M2 <= 1)
C = (M3 >= 0) AND (M3 <= 1)
FNVALIDA = A AND B AND C

END DEF

DEF FNY (X,Y) = FNB1(Y) * X^2 + FNB2(Y) * X*X + FNB3(Y) * X + FNB4(Y)
DEF FNDY(X,Y) = FNB1(Y) * 3 * X^2 + FNB2(Y) * 2 * X + FNB3(Y)

SUB PREGUNTA
  SHARED N, A(), DM2, PASO, NOM% 'VARIABLES COMPARTIDAS
  LOCAL I, J, R() 'VARIABLES PRIVADAS
  DIM R(N,N)
  CLS
  PRINT "DATOS DE REACTIVIDAD : "
  PRINT
  FOR I = 1 TO N
    FOR J = 1 TO N
      DO PRINT " R ("I;I", "J;J") = "I: INPUT R(I,J)
      LOOP UNTIL (R(I,J) > 0)
      A(I,J) = 1 / R(I,J)
    NEXT J
  NEXT I
  INPUT "% INCREMENTO DE M2 " DM2
  INPUT "% INCREMENTO DE M1 " PASO
  INPUT "% NOMBRE DEL ARCHIVO DE DATOS (SIN EXTENSION) " NOM%
END SUB

SUB FTER(M1, M2, M3, F1, F2, F3)
  LOCAL XA,B,C,D,E
  SHARED A()
  XA = M1*(M1*A(2,1)+A(3,1)+M2*A(2,1)+A(3,2)+M3*A(2,3)+A(3,1))
  B = (M1 + M2 * A(1,2) + M3 * A(1,3))
  C = XA * B
  XA = M2*(M1*A(1,2)+A(3,1)+M2*A(1,2)+A(3,2)+M3*A(1,3)+A(3,2))
  B = (M1 * A(2,1) + M2 + M3 * A(2,3))
  D = XA * B
  XA = M3*(M1*A(1,2)+A(2,1)+M2*A(1,2)+A(2,3)+M3*A(1,3)+A(2,3))
  B = (M1 * A(3,1) + M2 * A(3,2) + M3)
  E = XA * B
  F1 = C / (C + D + E)
  F2 = D / (C + D + E)
  F3 = 1 - (F1 + F2)
END SUB

SUB IMPRE1
  REM SUBROUTINA FORMATO
  LOCAL TIT%
  TIT% = " M1 M2 M3 ITER F1 F2 F3"
  PRINT TIT%
  PRINT #1, TIT%
END SUB

SUB IMPRE2(M1, M2, M3, I, F1, F2, F3)
  REM SUBROUTINA IMPRESION RAICES
  LOCAL FORMAS%
  FORMAS% = "###.##### ###.##### ###.##### ###.##### ###.#####"
  PRINT USING FORMAS% M1, M2, M3, I, F1, F2, F3
  PRINT #1, USING FORMAS% M1, M2, M3, I, F1, F2, F3

```

END SUB

* SUBPROGRAM PRINCIPAL *

```
CALL PRINCIPAL
OPEN "B1" * NOMA + ".DATA" FOR OUTPUT AS #1
CLOSE #1
REM CALCULO PRINCIPAL
FOR M1 = 1 TO 1 STEP 0.05
  FOR M2 = 1 TO 1 STEP 0.05
    M1 = M1 * 100
    M2 = M2 * 100
    M1 = INT(M1)
    M2 = INT(M2)
    M1 = M1 / 100
    M2 = M2 / 100
    IF ABS(M1 - M1) > 0.0001 OR ABS(M2 - M2) > 0.0001 THEN
      IF ABS(M1 - M1) > ABS(M2 - M2) THEN
        M1 = M1 + 0.0001
      ELSE
        M2 = M2 + 0.0001
      END IF
    END IF
    CALL IMPRESA(M1, M2, M1, M2, 1, 1, 1, 1, 1, 1)
    PRINT "VALORES NO VALIDOS PARA M1 = "M1"
    SOUND 250, 10
  END FOR
  GOTO 2
END FOR
M1 = M1 / 100
M2 = M2 / 100
NEXT M1
NEXT M2
PRINT "NO HUBO CONVERGENCIA M1 = "M1"; M2 = "M2"; J = "J"
SOUND 250, 10
END
```

DEFDEL A-1

N = 3
ERROR = 1E-9
ITERMAX = 200
DIM A(N,N)

DEF FNB11(X)

LOCAL A, B, C

A = A(1,3) * A(2,1) * A(3,1) + A(1,3) * A(2,3) - A(1,3) * A(2,1)
B = -A(1,3) * A(2,3) * A(3,1) - A(2,1) * A(3,1) - A(1,3) * A(2,3) * A(3,1)
C = A(1,3) * A(2,1) * A(3,1) + A(2,3) * A(3,1)

FNB11 = A + B + C

END DEF

DEF FNB12(X)

LOCAL A, B, C, D, E, F, G, H

A = -2 * A(1,3) * A(2,3) + A(1,3) * A(2,1) + A(1,3) * A(2,3) * A(3,1)
B = 2 * A(1,3) * A(2,3) * A(3,1) - A(1,3) * A(2,1) * A(3,1) - A(2,3) * A(3,1)
C = 2 * A(1,3) * A(2,3) + A(1,3) * A(2,1) * A(3,2) + A(1,2) * A(2,3) * A(3,1)
D = -A(1,3) * A(2,1) - A(1,3) * A(2,3) * A(3,1) - A(1,2) * A(2,3)
E = -A(1,3) * A(2,3) * A(3,2) - 2 * A(1,3) * A(2,3) * A(3,1)
F = -A(1,2) * A(2,1) * A(3,1) - A(2,1) * A(3,2)
G = A(1,3) * A(2,1) * A(3,1) + A(2,3) * A(3,1) + A(1,3) * A(2,1) * A(3,2)
H = A(1,2) * A(2,3) * A(3,1)

FNB12 = A + B + X * (C + D + E + F + G + H)

END DEF

DEF FNB13(X)

LOCAL A, B, C, D, E, F, G, H

A = A(1,3) * A(2,3) - A(1,3) * A(2,3) * A(3,1)
B = -2 * A(1,3) * A(2,3) * A(1,2) * A(2,3) + A(1,3) * A(2,3) * A(3,2)
C = 2 * A(1,3) * A(2,3) * A(3,1) - A(1,3) * A(2,1) * A(3,2)
D = -A(1,2) * A(2,3) * A(3,1)
E = A(1,2) * A(2,3) * A(3,2) + A(1,3) * A(2,3) - A(1,2) * A(2,3)
F = -A(1,3) * A(2,3) * A(3,2) - A(1,2) * A(2,1) * A(3,2)
G = -A(1,3) * A(2,3) * A(3,1) + A(1,3) * A(2,1) * A(3,2)
H = A(1,2) * A(2,3) * A(3,1)

FNB13 = A + X * (B + C + D) + X * X * (E + F + G + H)

END DEF

DEF FVALIDA(M1, M2, M3)

LOCAL A, B, C

A = (M1 >= 0) AND (M1 <= 1)
B = (M2 >= 0) AND (M2 <= 1)
C = (M3 >= 0) AND (M3 <= 1)

FVALIDA = A AND B AND C

END DEF

DEF FNY(X,Y) = FNB11(Y) * X^2 + FNB12(Y) * X + FNB13(Y)

DEF FNDY(X,Y) = FNB11(Y) * 2 * X + FNB12(Y)

SUB PREGUNTA

SHARED H, A(), DM2, PASO, NDM% 'VARIABLES COMPARTIDAS
LOCAL I, J, R() 'VARIABLES PRIVADAS

DIM R(N,N)

CLS
PRINT "DATOS DE REACTIVIDAD : " 143
PRINT
FOR I = 1 TO N

```

FOR J = 1 TO N
DO
PRINT " R ("I1", "J1" ) = "I1 INPUT R(I,J)
LOOP UNTIL (R(I,J) > 0)
A(I,J) = 1 / R(I,J)
NEXT J
NEXT I
INPUT "C INCREMENTO DE M2 "IDM2
INPUT "C INCREMENTO DE M1 "IPASO
INPUT "C NOMBRE DEL ARCHIVO DE DATOS (SIN EXTENSION) "INDOM#
END SUB

SUB FTER(M1, M2, M3, F1, F2, F3 )
LOCAL IA, B, C, D, E
SHARED A()

IA = M1*(M1*A(2,1)+A(3,1)+M2*A(2,1)+A(3,2)+M3*A(2,3)+A(3,1))
B = (M1 + M2 * A(1,2) + M3 * A(1,3))
C = IA + B

IA = M2*(M1*A(1,2)+A(3,1)+M2*A(1,2)+A(3,2)+M3*A(1,3)+A(3,2))
B = (M1 * A(2,1) + M2 + M3 * A(2,3))
D = IA + E

IA = M3*(M1*A(1,3)+A(2,1)+M2*A(1,2)+A(2,3)+M3*A(1,3)+A(2,3))
B = (M1 * A(3,1) + M2 * A(3,2) + M3)
E = IA + B

F1 = C / (C + D + E)
F2 = D / (C + D + E)
F3 = 1 - (F1 + F2)
END SUB

SUB IMPRE1
REM SUBROUTINA FORMATO
LOCAL TIT#
TIT# = " M1 M2 M3 RM1/M3 ITER RF"
PRINT TIT#
PRINT #1, TIT#
END SUB

SUB IMPRE2(M1, M2, M3, RM1M3, I, RF1F3, F1, F2, F3)
REM SUBROUTINA IMPRESION RAICES
LOCAL FORM#
FORM# = "###.##### ###.##### ###.##### ###.##### ###.###"
PRINT USING FORM#: M1, M2, M3, RM1M3, I, RF1F3, F1, F2, F3
PRINT #1, USING FORM#: M1, M2, M3, RM1M3, I, RF1F3, F1, F2, F3
END SUB

*.....
* PROGRAM# PRINCIPAL
*.....

CALL PREGUNTA
OPEN "B1" + NOM# + ".DAT" FOR OUTPUT AS #1
CALL IMPRE1
REM CALCULO RAICES
FOR M2 = 0 TO 1 STEP DM2
FOR J = 0 TO 1 STEP PASO
M1 = J
AA = FNY (M1, M2)
BB = FNY (M1 + PASO, M2)
IF ((AA * BB) < 0) THEN
FOR I = 1 TO ITERMAX
AA = FNY (M1, M2)
MIN = M1 - AA / FNDY (M1, M2)
IF ABS(MIN - M1) < MERROR THEN
M2 = 1 - M1 - M2
IF RNVALIDA(M1, M2, M3) THEN
CALL FTER(M1, M2, M3, F1, F2, F3)
IF M3 = 0 OR F3 = 0 THEN M3 = 1 : F3 = 1

```

```

RM1M3 = M1 / M3 ; RF1F3 = F1 / F3
CALL IMPRE2(M1, M2, M3, RM1M3, 1, RF1F3, F1, F2, F3)
ELSE
PRINT "RAICES NO VALIDAS PARA M2 = "M2
SOUND 250, 10
END IF
GOTO ?
END IF
M1 = MIN
NEXT I
PRINT "NO HUBO CONVERGENCIA M1 = ";M1;"M2 = ";M2;" J = ";J
SOUND 250, 10
END IF
NEXT J
NEXT M2
CLOSE #1
PRINT "*** FIN DE CALCULO ***"
SOUND 1500, 10
END

```

```

r
defdbl a-z
n = 3
dim a(n,n), r(n, n), p(n,n), q(n,n), s(n,n), t(n,n)
sub recta (u)
shared a(), p(), q(), r(), s(), t(), n
local x1, y1
x1 = (1 - r(2,1)) / (2 - r(1,2)) - r(2,1)
y1 = (1 - r(3,1)) / (2 - r(1,3)) - r(3,1)
p(1,1) = x1 ; p(1,2) = 1 - x1 ; p(1,3) = 0.0
q(1,1) = y1 ; q(1,2) = 0.0 ; q(1,3) = 1 - y1
for i = 1 to n
s(i,1) = p(1,1) - q(1,1)
t(i,1) = u * s(i,1) + q(1,1)
next i
end sub
SUB FTER(M1, M2, M3, F1, F2, F3 )
LOCAL XA, B, C, D, E
SHARED A()
IA = M1*(M1*A(2,1)+A(3,1))+M2*A(2,1)*A(3,2)+M3*A(2,3)*A(3,1)
B = (M1 + M2 * A(1,2) + M3 * A(1,3))
C = XA * B
XA = M2*(M1*A(1,2)+A(3,1))+M2*A(1,2)+A(3,2)+M3*A(1,3)*A(3,2)
B = (M1 * A(2,1) + M2 + M3 * A(2,3))
D = XA * B
XA = M3*(M1*A(1,3)+A(2,1))+M2*A(1,2)+A(2,3)+M3*A(1,3)*A(2,3)
B = (M1 * A(2,1) + M2 * A(3,2) + M3)
E = XA * B
F1 = C / (C + D + E)
F2 = D / (C + D + E)
F3 = 1 - (F1 + F2)

```

END SUB

SUB PREGUNTA

```

SHARED N, A(), R(), DU, NOMS 'VARIABLES COMPARTIDAS
LOCAL I, J 'VARIABLES PRIVADAS

```

```

CLS
PRINT "DATOS DE REACTIVIDAD : "
FOR I = 1 TO N

```

```

FOR J = 1 TO N
DO
PRINT " R (" ; I ; "," ; " ; J ; " ) = " ; INPUT R(I,J)
LOOP UNTIL (R(I, J) > 0)
A(I, J) = 1 / R(I, J)
NEXT J
NEXT I
INPUT "C INCREMENTO DE U " ; DU
INPUT "D NOMBRE DEL ARCHIVO DE DATOS (SIN EXTENSION) " ; NOM%
END SUB

SUB IMPRE1
REM SUBROUTINA FORMATO
LOCAL TIT%
TIT% = " R " M1 M2 M3 F1
PRINT UT
PRINT TIT%
PRINT M1, TIT%
END SUB

SUB IMPRE2(R, M1, M2, M3, F1, F2, F3, U1, U2, U3)
REM SUBROUTINA IMPRESION DE LA RECTA AZEOTROPICA
LOCAL FORMAS%
FORMAS% = "###.### ###.##### ###.##### ###.##### ###.##### ###.###"
PRINT USING FORMAS% R, M1, M2, M3, F1, F2, F3, U1, U2, U3
PRINT #1, USING FORMAS% R, M1, M2, M3, F1, F2, F3, U1, U2, U3
END SUB

*****
* PROGRAMA PRINCIPAL *
*****
'EVALUACION RECTA AZEOTROPICA

CALL PREGUNTA
OPEN "B1" + NOM% + ".DAT" FOR OUTPUT AS #1
CALL IMPRE1

FOR U = DU TO 1 STEP DU
CALL RECTA(U)
CALL FTER(T(1,1), T(1,2), T(1,3), F1, F2, F3)
U1 = (F1 - S(1,1)) / S(1,1)
U2 = F2 / S(1,2)
U3 = 1 - F3 / S(1,3)
CALL IMPRE2(U, T(1,1), T(1,2), T(1,3), F1, F2, F3, U1, U2, U3)
NEXT U
CLOSE #1
PRINT "*** FIN DE CALCULO ***"
SOUND 250, 10
END

```

A N E X O B .

C. SISTEMA "LOS COMPONENTES".

C.1. SUBSISTEMA " LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS ".

Las propiedades fisicoquimicas de los componentes de la reaccion influirán en su sintesis y caracterización, es por esto conveniente hacer una recopilación. Para datos no encontrados en la literatura se recomienda el texto de von Kravlen <16> y el de Reid <17> para la prediccion de propiedades de los componentes de la reaccion.

C.1.1. LOS MONOMEROS

	S	MMA	ABU	Refer.
Nombre	1.Estireno 2.Etilbenzeno	1.Metacrilato de 2.Metil Ester del ácido Meta crílico. 3.1-(metoxicarbonil 1-metil-etileno)	1.Acrilato de Butilo 2.Ester n-butílico del ácido acrílico 3.Ester butílico del ácido 2-propanoico.	<18>
Fórmula Condensada	C_8H_8	$C_5H_8O_2$	$C_8H_{14}O_2$	
PM(g/mol)	104.14	100.12	128.1	
Densidad (g/cm ³)	0.9059 ⁽²⁰⁾	0.9440 ⁽²⁰⁾	0.8916 ⁽²⁰⁾	<18>
		0.9400 ⁽²⁵⁾		<19>
Tf ('C)	- 30.6	-48	-76	<18>
Tb ('C)	145.2	100.1	145.138	<18>
ΔH_v (KJ/Mol)	10.50 ⁽²⁵⁾ (Tb) 2.25	9.73 ⁽²⁵⁾ (Tb) 8.6		<19>
Constantes de Antoine	A = 7.22302 B = 1619.2 C = 230.2	$\lambda = 8.71369$ B = 2126.21 T c (0 - 30) 'C		<17,19>

	S	MMA	ABu	Refer.
Sol en H ₂ O (g/lt)	0.07	16	2	<18,20,22>
	0.32	15 ⁽⁵⁰⁾	7	<22>
		16.6 ⁽⁶⁰⁾		<2>
Sol H ₂ O en monómero (g/lt)	0.7	11.5	7	<22>
η (dyn/cm)	33	35 ₇	28	<10>
a_s (cm ² /g LSS)	6 X 10 ⁶	2.85 X 10	----	<23,24>
Soluble en	MeOH, EtOH Eter, Acetona CS ₂	MEC, Esteres, R-Cl, THF, Aromaticos	Benzeno, Tolueno THF, CCl ₄	<18>
Parámetros				
Alfrey Price				
- Q	1.0	0.74	0.42	<18>
- e	-0.8	0.40	0.60	<18>
r_{11}	0.78	----	0.26	Alfrey-Price
	0.71	----	0.21	<25>
	0.69	----	0.18 4% LSS,	<18>
	0.62	----	0.24 6% LSS,	<18>
	0.5	0.5	----	<25>
	0.50	0.45	----	Alfrey-Price
	0.53	0.49	----	<18>
	----	1.63	0.50	Alfrey-Price
	----	1.74	0.20	<18>
	----	1.80	0.37	<18>
K _{PP} (g/lseg)	261 ⁽⁶⁰⁾ (50)	515 ⁽⁶⁰⁾ (50)	----	<1>
	210 ⁽⁵⁵⁾	650 ⁽⁵⁵⁾		<3>
	250	500	100 ⁽⁵⁵⁾	<25>
E _a (Kj/mol)	8.8	21.7	8.8	<1>
K _{tt} (g/lseg)	6 X 10 ⁷ (50)	2.55 X 10 ⁷ (50)	6.95 X 10 ⁷ (50)	<1>

	S	MMA	ABU	Refer.
Hinchamiento máximo M/P	1.88	2.00	1.88	<25>
[M] _p (mol/l)	4.8-5.4	7.0-7.2	8.28	<26,27,28>
Xc	0.44	0.25	0.38	<10>
φ	0.6	0.71	0.16	<10>
	0.551	0.802	----	<26>
χ	0.43	0.58	----	<10>
K= [M] _p / [M] _o	0.002	0.040	0.005	<25>

C.1.2. LOS HOMOPOLIMEROS.

	S	MMA	ABU	
Densidad (g/cm ³)	(amorfo) 1.04 - 1.065 (cristalino) 1.111- 1.12	1.190 ⁽²⁰⁾ 1.188 ⁽²⁵⁾	1.11 1.08	<29,30>
Tg (°C)	80 - 100 112	104- 115 117	-54 -44	<18> <25>
Tf (°C)	240-250	190-200	-----	<18>
Cp (cal/g)				
sólido	0.292	0.330	0.292	<16>
líquido	0.412	0.432	0.428	<16>
Soluble en	Ciclohexano / Acetona, ciclohexano/Ace- tona,etilbenceno, estireno,MEC,ace- tato de etilo.	CHCl ₃ ,Cl-φ, Isobutanol,Ciclo- hexanol,Dioxano, MEC,Acetato de etilo, EtOH/Agua,MeOH/Agua, EtOH/CCl ₄ .	R-φ,R-Cl, Esteres, Cetonas, Butanol.	<18>
Insolubilidad en	Hidrocarburos Saturados,alcoho- les,acetona, ácido acético	CCl ₄ ,EtOH,Glicol,di- etil éter,m-cresol	MeOH, EtOH, Acetato de etilo.	<18>
Usos	Plásticos,Hules	Resinas metacrilicas,	Resinas para	<18>

Sintéticos, Resinas y aislantes plásticos

acabado textil, formulación colorantes.

C.1.3. EL EMULSIFICANTE.

Nombre	Lauril Sulfato de Sodio	Refer.
Fórmula Condensada	$C_{12}H_{25} - S - O - Na$	
PM (g/mol)	289.05	
Densidad (g/cm ³)	1.0	<18>
CMC (g/l)	1.25	<28>
	2.5 ⁽⁵⁰⁾	<29>
	2.2 ⁽²³⁾	por conductimetría
	1.59 - 1.73 ⁽²³⁾	por tensiometría
Número Agregación	1600 ⁽¹⁹⁾ , 60 ⁽⁸⁵⁾	[LSS] = 6.9×10^{-2} M
		{NaCl} = 0.6 M
Apariencia	Laminillas blancas	<30>
Usos	Agente Tensioactivo, Humectante	<30>

C.1.4. EL INICIADOR.

Nombre	Persulfato de Potasio	Refer.
Fórmula Condensada	$K_2S_2O_8$	
Peso Molecular	270.332	
Solubilidad	1/50 de H ₂ O a T = 20 °C	<30>
	1/25 de H ₂ O a T = 40 °C	
f K _a (s ⁻¹)	6×10^{-7}	<3>
Apariencia	Cristales Blancos	<30>

C.1.5. EL ELECTROLITO.

Nombre	Carbonato de Sodio	Refer.
Fórmula	Na_2CO_3	
PM (g/mol)	105.99	
Densidad (g/cm ³)	2.53	<30>
Tf(°C)	851	<30>
Solubilidad	1/3.5 agua a 20°C	<30>

	1/22 agua a 35°C	
Soluble en	Glicerol	
Insoluble en	Alcohol	
Apariencia	Sales de Sodio, Jabon, Blanqueador	<30>

C.1.6. EL AGENTE DE TRANSFERENCIA.

Nombre	n-Dodecil Mercaptano	
Fórmula	$C_{12}-H_{25}-S-H$	<30>
PM (g/mol)	202.064	
Densidad (g/ml)	0.8450 ⁽²⁰⁾	<30>
Tf (°C)	-9.2	<30>
Tb (°C)	142.5	<30>
Apariencia	Líquido aceitoso transparente	<30>

C.1.6. EL INHIBIDOR.

Nombre	1. Hidroquinona 2. 1,4 Benzenodiol 3. p-Dihidroxi-benceno	Refer.
FORMULA	$C_6H_6O_2$	
PM (g/mol)	110.0	<30>
Densidad (g/ml)	1.332	<30>
Tf (°C)	170-171	<30>
Tb (°C)	285-287	<30>
Apariencia	Prismas hexagonales incoloros	<30>
Solubilidad	1/14 de agua	<30>
Soluble en	agua caliente , alcohol , éter	<30>
Características	- Se oxida a quinona con O_2 - Su solución alcalina se vuelve parda al contacto con el aire	<1,30> <30>

C.2. SUBSISTEMA " CARACTERISTICAS DE SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS HOMOPOLIMEROS Y COPOLIMEROS ".

C.2.1. LOS MONOMEROS.

Se ha encontrado que el hinchamiento de la partículas aumenta a medida que la polaridad del monómero se incrementa. Esto es consecuencia de que los monómeros polares disminuyen la tensión superficial de las partículas de polímero permitiendo una mejor difusión de los monómeros a través de la interfase líquido-agua.

- Estireno (S)

Presenta como inhibidor al t-butil Catecol para evitar su polimerización cuando está almacenado <32>.

- Metacrilato de Metilo (MMA)

Presenta como inhibidor al t-butil Catecol <32>. El incremento de su solubilidad del monómero en el agua con la cantidad de emulsificante es menor que para el ABu. Parecería que la solubilización de monómeros por el LSS sería más importante para los monómeros con menor solubilidad dentro del agua <6>:

$$\begin{array}{cc} \frac{\Delta S(\text{MMA})}{\Delta S(\text{MMA})_0} & \frac{\Delta S(\text{ABu})}{\Delta S(\text{ABu})_0} \quad (\lambda 5 \text{ g/l }) \\ 0.14 & 2.0 \end{array}$$

Presenta una menor velocidad de polimerización en emulsión que la del ABu, siendo el período de nucleación más claro para el MMA <6,10>.

- Acrilato de Butilo

Presenta como inhibidor al p-Metil-Hidroquinona <32>.

C.2.2. LOS COPOLIMEROS.

- Copolímero de Estireno - Metacrilato de Metilo

De acuerdo con A. Cruz et al <2,33a> al inicio de la reacción los copolímeros son más ricos en S que en MMA con respecto a la composición en la alimentación. La conversión máxima fue de 90 a 92 % y se considera que se debe a la solubilización MMA en el agua. Una mayor relación monómero/agua disminuiría este fenómeno. Se observa además que un incremento en la cantidad de electrolito utilizado (Na_2CO_3) disminuye la velocidad de copolimerización. Es de hacer notar que las cantidades utilizadas de agua, cantidad total de iniciador, de electrolito y de agente de transferencia son semejantes a las utilizadas en nuestra investigación.

- Copolímero de Estireno - Acrilato de Butilo

De acuerdo con Guzmán M. et al <34> al inicio de la reacción si la composición en la alimentación de ABu es menor a su composición azeotrópica el copolímero inicial tendrá una mayor proporción de ABu y viceversa. Se observó para los copolímeros ricos en S que en las últimas etapas de la alimentación de monómero el N_p disminuyó por la floculación de las partículas debido a una cantidad insuficiente de emulsificante. Esto puede ser causado por las características ligeramente polares del S lo cual provoca que necesite una mayor cantidad de emulsificante para estabilizarse.

De acuerdo con A. Cruz et al <33b> la velocidad de polimerización es proporcional a la proporción de ABu en la alimentación y a la concentración de iniciador. Además para asegurar una conversión del 100 % se tiene una segunda adición del iniciador. Como era de esperarse el copolímero presenta al inicio una mayor proporción de S que de ABu. Además encontró que M_w depende de la concentración de monómero en las partículas. De esta manera para un proceso batch (B), para uno de composición controlada (CC), para otro core-shell (CS) y para uno de multietapas (ME) :

$$[M]_p(B) > [M]_p(CC) > [M]_p(ME \text{ y } CS)$$

por lo que :

$$M_w(B) > M_w(CC) > M_w(ME \text{ y } CS)$$

Encuentran al mismo tiempo que cuando se aumenta el contenido de S en el copolímero, la viscosidad de las partículas se incrementa por incrementarse la T_g , esto provoca una disminución de la constante de terminación lo cual resulta en un mayor M_w (y en un incremento del número de radicales por partícula de polímero $n > 0.5$). Además según Min et al <35> las cadenas de polímero con un radical de S al final, las cuales son más reactivas que las del ABu, podrían aumentar M_w al provocarse una reacción de terminación por acoplamiento. La ponderación de la influencia de estos factores en estos momentos es difícil de discernir <4,36>.

De acuerdo con Snuparek et al <4> y M. Guzman et al <34> para la polimerización en semicontinuo del S con el ABu mientras más cercana estuvo la composición al punto azeotrópico menor fue la sensibilidad del sistema a la velocidad de la alimentación. Snuparek observó también que si la velocidad de alimentación R_a es mucho menor a la velocidad de polimerización máxima R_{pmax} nos acercaremos a un estado estacionario. Se encontró también que a una composición molar 83/17 de S y ABu existió una mayor velocidad de polimerización. Esto se explica por la difícil adición del radical del S al monómero de ABu debido al impedimento estérico de la ramificación comparada con la adición del radical del ABu al monómero del S. Con esto la velocidad de polimerización se incrementara si tenemos una mayor proporción de S.

Snuparek <5> estudió el efecto de la velocidad de adición en proceso semicontinuo sin semilla para el S-ABu encontrando que la composición del copolímero es diferente de la composición inicial de la alimentación y que la desviación es

proporcional a la velocidad de adición. A una menor velocidad de adición se obtiene un estado estacionario, los valores de conversión instantánea son elevados y la composición del copolímero es comparable a la composición inicial.

- Copolímero de Metacrilato de Metilo - Acrilato de Etilo

Emelie et al <6,31> encontró que al hacer reaccionar ABu con MMA en emulsión usando nonil fenol etoxilado a 25 moles las relaciones de reactividad fueron las mismas que cuando se utiliza LSS. Además la concentración de emulsificante influye en la velocidad de crecimiento de las partículas. A pesar de esto los copolímeros de igual composición presentaban una menor Tg por lo que se supone una asociación entre este emulsificante no iónico y el polímero formado.

Emelie también realizó la polimerización del ABu-MMA con LSS como emulsificante, encontrando que una concentración mayor de LSS a su CMC provoca nucleación micelar y homogénea. No se encontró periodo de nucleación y la conversión máxima obtenida es del 97 %. Para la CMC del LSS y para 5 g/l la distribución de diámetros de partícula es más estrecha y la superficie ocupada por las partículas de diámetro pequeño es muy bajo. El incremento de la cantidad de iniciador aumenta la velocidad inicial de polimerización.

Se encontró un límite de conversión del 97 % en donde se consume completamente el MMA y queda como residuo ABu. Esto se explica a que el monómero de ABu al ser menos soluble en el agua se reparte en el interior de la partícula por lo que la reacción de iniciación del ABu soluble en el agua no se puede efectuar lo cual provoca que la polimerización no continúe.

Makgawinata <7> propone un modelo matemático para el sistema MMA-ABu polimerizado en semicontinuo para la adición de monómeros con semilla. Se muestra que el lugar principal de polimerización está en la zona exterior de las partículas de monómero-partícula y que el número promedio de los radicales

es $\bar{n} = 0.5$.

C.2.4. TERPOLIMEROS EN EMULSION.

- Terpolimero *f*-ABu-AN.

J. Snuparek <37> estudió la terpolimerización en emulsión del sistema Acrilonitrilo(AN)-S-ABu en proceso semicontinuo en donde el acrilonitrilo presenta una gran solubilidad en el agua y su polimero no es compatible con su monómero. Se encontró que para este sistema las relaciones de reactividad dependen de las condiciones experimentales. Es así como las relaciones de reactividad variaron respecto a la velocidad de agitación.

- Terpolimero *f*-AMe-AN

Por otra parte L. Rios <38,39> y J. Guillot <40> estudiaron al sistema AN-S-Acrilato de Metilo (AMe). Se encontró que el S se polimeriza más rápidamente, particularmente en la zona rica en AN, en donde las velocidades de polimerización del AN y del AMe son casi las mismas (en \bar{n}). Esto conduce a una conversión límite en donde el S se consume totalmente y se puede afirmar que esta conversión límite es función de la proporción de S. Para mantener la velocidad de polimerización se añade una nueva cantidad de S sin que sea necesario introducir una nueva cantidad de iniciador. Al aumentar la velocidad de adición del S se incrementa notablemente la velocidad de terpolimerización. Es conveniente puntualizar que la terpolimerización sigue un proceso Markov de 1^o orden.

Para poder seguir la cinética utilizaron 10 % de sólidos para poder evidenciar :

1. El enriquecimiento de S en la copolimerización.
2. El efecto de la concentración de emulsificante en la composición del terpolimero.

El número de partículas creció al aumentar la conversión indicando que el sistema sigue el modelo de nucleación

homogénea de Fitch <9>, implicando que el número de partículas no depende de la cantidad inicial de las micelas y que el efecto del emulsificante es de estabilizar las partículas de polímero.

Se observa que la velocidad de polimerización es proporcional a la velocidad de formación de partículas:

$$R_p = 1.46 \times 10^{-14} \frac{d N_p}{d t}$$

Esto nos indica que las partículas crecen a un tamaño crítico y después llegan a ser inactivas (muertas), por lo que sólo las partículas nuevas influyen en la velocidad de polimerización.

Hay que recordar que la velocidad de formación de partículas depende de la concentración del emulsificante el cual favorece la estabilización de radicales oligoméricos formados en solución acuosa los cuales se precipitan dando nuevos sitios de reacción, de acuerdo con el modelo de nucleación de Fitch <9>.

- Terpolímero *f*-MMA-*n*Bu

En una publicación anterior de A. Cruz <41> encontró que la composición de la alimentación no influye en el diámetro final de las partículas de polímero, pero sí en la distribución de sus pesos moleculares, aumentando el peso molecular con el contenido de S y disminuyendo con el de MMA.

M. Kobayashi <42,43> caracterizó este sistema por RMN ¹H considerando el efecto de pantalla diamagnética del S sobre el MMA. Analizó además el efecto de la distribución de secuencias en la Tg.

Esto nos indica que las partículas crecen a un tamaño crítico y después llegan a ser inactivas (muertas), por lo que sólo las partículas nuevas influyen en la velocidad de polimerización.

Hay que recordar que la velocidad de formación de partículas depende de la concentración del emulsificante el cual favorece la estabilización de radicales oligoméricos formados en solución acuosa los cuales se precipitan dando nuevos sitios de reacción, de acuerdo con el modelo de nucleación de Fitch <9>.

- Terpolímero *Y-MMA-StBu*

En una publicación anterior de A. Cruz <41> encontró que la composición de la alimentación no influye en el diámetro final de las partículas de polímero, pero si en la distribución de sus pesos moleculares, aumentando el peso molecular con el contenido de S y disminuyendo con el de MMA.

M. Kobayashi <42,43> caracterizó este sistema por RMN ¹H considerando el efecto de pantalla diamagnética del S sobre el MMA. Analizó además el efecto de la distribución de secuencias en la Tg.

C.2.5. LOS DEMAS.

- El Emulsificante (LSS).

El emulsificante influye en el mecanismo de nucleación y en la estabilidad de las partículas de polímero. Existe para cada emulsificante una concentración micelar crítica (CMC) en donde se empiezan a formar agregados moleculares (micelas) las cuales presentan una forma esférica a concentraciones bajas y una forma cilíndrica a una mayor concentración <1>.

Para el LSS a temperaturas mayores de 50°C la forma de las micelas es esférica y es independiente de la concentración de electrólito. El área ocupada por el LSS aumenta por la polaridad del polímero, la polaridad del monómero, la temperatura y el incremento del diámetro de partícula <6>.

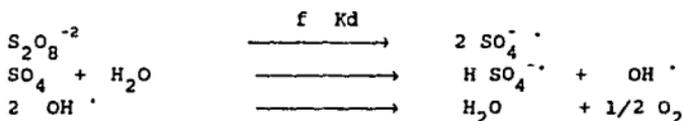
El emulsificante influye en la difusión de los monómeros al

interior de las partículas.

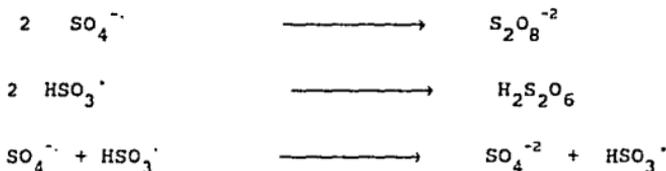
Según L. Ríos <38> la concentración de emulsificante es de gran importancia en la copolimerización de monómeros polares puesto que no sólo afecta la velocidad de reacción y la estabilidad del látex final sino que también la composición del copolímeros y la conversión límite.

- El Iniciador ($K_2S_2O_8$)

En la polimerización en emulsión el iniciador es soluble en el agua y su descomposición produce los radicales libres para provocar el inicio de la reacción. Para el $K_2S_2O_8$ esta reacción es <44> :



La constante de disociación del iniciador K_d disminuye con la fuerza iónica; y aumenta con la temperatura y con la concentración de persulfato. Su concentración disminuye por las reacciones de recombinación y transferencia :

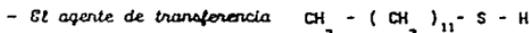


Los monómeros muy solubles en agua tales como AcV provocan una aceleración en la descomposición de $K_2S_2O_8$, esto puede explicar en parte el aumento de la velocidad de polimerización de los monómeros polares con respecto a los monómeros no polares <44>.

- El Dispersante (H_2O)

Se utilizó agua deionizada y desgasificada para evitar que los iones influyeran en la estabilidad del látex y que la

presencia del oxígeno inhibiera al iniciador. Una mayor relación M/H provoca una mayor velocidad de polimerización <33a> y una mayor conversión de los monómeros.



El agente de transferencia reduce el peso molecular del polímero al reaccionar este con la cadena en crecimiento :



Un incremento de la cantidad de agente de transferencia decrece la velocidad de polimerización, incrementa el número de las partículas por la desorción de los oligoméricos y además puede servir como emulsificadora su parte hidrofílica. Cuando se utiliza una alta cantidad de agente de transferencia las altas velocidades de terminación en la emulsión pueden dar altas velocidades de terminación en la emulsión.

Según L. Ríos <38> el t-DDM acelera la velocidad de descomposición del $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.



El electrólito por efecto de "salting-out" reduce la solubilidad de los monómeros en el agua, incrementa el efecto del emulsificante (electrólito liotrópico) <45> y sirve para estabilizar el pH alcalino entre 8-10 .

- El inhibidor : hidroquinona

-El inhibidor se utilizó para detener la reacción de polimerización en la emulsión . La hidroquinona es soluble en el agua y al oxidarse primero a quinona reaccionó con los radicales del iniciador y así evitó que estos radicales siguieran promoviendo la polimerización <1>.

ANEXO C

ANÁLISIS CINÉTICO

Considerando los datos de RMN ¹H y de gravimetría obtuvimos la conversión molar a partir de la siguientes fórmulas, las cuales se pueden aplicar para batch o semicontinuo o para la unión de los dos procesos.

$$N_T = \frac{X_M (N_0 + V_{ad} t)}{F_{N_1} P_{M_1} + F_{N_2} P_{M_2} + F_{N_3} P_{M_3}}$$

$$X_N = \frac{N_T}{(N_0 + V_{ad} t (X_{M_1}/P_{M_1} + X_{M_2}/P_{M_2} + X_{M_3}/P_{M_3}))}$$

Donde :

N_T = Moles de terpolímero formados hasta el tiempo t.

X_M = Conversión másica hasta el tiempo t. Para el proceso semicontinuo sería la conversión acumulada X_{ac} .

V_{ad} = Velocidad de adición de los monómeros en semicontinuo.

t = Tiempo de adición en semicontinuo.

F_{N_i} = Composición del monómero i en el terpolímero obtenida por RMN ¹H.

P_{M_i} = Peso molecular del monómero i

X_N = Conversión Molar hasta el tiempo t. Para el proceso semicontinuo sería la conversión molar acumulada.

N_0 = Moles alimentados en el proceso batch.

NOTA :

El cálculo de la composición acumulada y la conversión global total mejor se da en <75> para un análisis más completo del mismo.

ANEXO D

PROCESO SEMICONTINUO SC -1 (a)					Composición Molar			Valores Cinéticos			
Conversión Másica											
#	t (min)	$X_{t,m}$ (%)	$X_{ac,m}$ (%)	D_p (mm)	N_p (10^{14})	X_{a_1}	X_{a_2}	X_{a_3}	$X_{t,n}$ (%)	n_t (mol)	X_{i_1} (%)
SEMICONTINUO											
1	16.8	3.6	70.8								
2	30.1	7.5	70.8								
3	45.1	9.5	71.0								
4	60.1	8.0	71.2								
5	75.0	21.0	71.6								
6	90.3	21.7	72.8	31.06	19.8						
7	105.2	16.9	74.5								
8	120.1	30.9	76.5								
9	135.1	34.6	78.0								
10	150.1	38.9	79.6								
11	165.2	41.0	81.4								
12	180.1	46.4	82.6	42.3	17.7						
13	195.1	84.1	84.1								
14	210.1	83.6	84.5								
15	225.2	85.8	85.7								
16	240.2	89.4	86.8			29.9	51.4	18.7	63.7	.53	
17	225.2	83.5	87.5								
18	270.1	84.9	88.0	49.2	16.5						
19	285.0	91.3	88.7								
20	300.1	90.9	89.4								
21	328.5	87.4	90.5								
BATCH											
22	358.6	92.3	91.0	55.5	16.5	29.5	50.1	50.4	91.0	.76	

PROCESOS SEMICONTINUO SC - 1 (b)

N	t	Conversion		Másica		Composicion Molar			Valores Cinéticos		
		$X_{ac,m}$	$X_{t,m}$	Dp	Np	X_{a_1}	X_{a_2}	X_{a_3}	$X_{t,n}$	n_t	$X_{i,n}$
	(min)	(%)	(%)	(nm)	(10^{14})						
SEMICONTINUO											
1	5.4		0.5								
2	10.5	39.8	1.0			52.4	35.7	11.9	.04		
3	16.0	36.0	1.7	264.00		45.7	38.0	16.3	.72		
4	21.8	----	2.4								
5	30.1	31.7	2.9			40.5	39.3	20.2	.87		
6	40.0	52.6	5.9	54.3							
7	50.2	53.4	8.1	26.5							
8	59.7	53.1	10.4								
9	75.9	65.9	14.3	27.5							
10	90.1	75.2	17.8	29.8							
11	104.9	75.2	21.6			38.4	45.0	16.5	1.80		
12	120.1	82.0	25.5	32.2	17.7						
13	138.1	69.0	30.1								
14	150.2	70.3	33.2	33.9							
15	166.2	70.9	37.3								
16	181.5	68.8	41.2	37.0		29.9	53.8	16.3	1.6		
17	211.0	76.2	48.9	37.4							
18	240.8	76.4	56.3		16.5	26.4	47.5	26.1	5.7		
19	270.3	76.0	63.9	41.9							
20	300.1	84.1	71.3	44.6							
21	336.8	78.5	80.2	44.7							
PROCESO BATCH											
22	366.00	80.5	80.5	45.6	16.0	30.9	51.5	17.6	1.0		

PROCESO SEMICONTINUO SC - 2 Conversión Másica					Composición Molar			Valores Cinéticos			
#	t	X _{t,m}	X _{ac,m}	D _p	M _p	Xa ₁	Xa ₂	Xa ₃	X _{t,n}	n _t	X _i
	(min)	(%)	(%)	(μm)	(10^{14})	(%)			(%)	(mol)	(%)
SEMICONTINUO											
1	10.0	131.46	2.16								
2	20.0	45.66	4.60								
3	30.0	61.37	6.84								
4	40.0	70.76	9.48								
5	50.0	71.46	12.12								
6	60.5	86.20	14.83	27.8	19.3						
7	75.0	89.47	18.92								
8	90.0	79.36	23.10								
9	105.0	83.30	27.33								
10	120.0	64.43	31.44			26.5	40.4	33.1	29.7	0.249	
11	136.0	61.69	36.12								
12	150.0	65.43	40.11	34.8	20.5						
13	165.5	64.87	44.55								
14	180.0	72.47	48.77	41.56	21.6						
15	196.2	68.79	53.50								
16	210.0	77.22	57.27			23.6	36.7	39.4	51.9	0.43	
17	225.0	66.36	61.76								
18	240.0	71.11	65.88								
19	255.0	76.76	70.00								
20	270.7	68.89	74.31								
21	280.5	65.89	77.50								
BATCH											
22	313.5	66.19	78.50								
23	340.5	72.25	81.00								
24	370.5	87.61	84.50								
25	404.5	82.84	87.50	50.5	21.2	20.9	39.9	39.2	81.4	0.68	

PROCESO SEMICONTINUO SC - 3

Conversión Másica						Composición Molar			Valores Cinéticos		
#	t min	X _{ac,n} [%]	X _{t,m} [%]	D _p (nm)	N _p (10 ¹⁴)	X _{a1}	X _{a2}	X _{a3}	X _{t,n} [%]	n _t [mol]	X _i [%]
SEMICONTINUO											
1	10.0	37.7	1.5								
2	20.3	57.8	3.9								
3	30.0	64.5	6.5								
4	40.0	69.2	9.6								
5	50.0	64.9	12.6								
6	65.5	71.5	17.3	31.8	22.2						
7	75.5	69.1	20.2								
8	90.0	69.2	25.0								
9	107.5	65.2	30.5								
10	120.0	75.5	34.5			33.3	43.3	23.4	34.5	.29	
11	135.0	76.4	39.3								
12	150.0	72.8	44.0	43.8	19.0						
13	165.0	117.7	48.7								
14	180.0	72.7	53.5								
15	195.0	69.7	58.2								
16	210.0	70.1	63.2								
17	225.0	70.8	68.2								
18	240.0	75.4	73.0	58.	13.9	34.5	45.9	19.5	73.8	.73	
19	255.0	73.2	77.7								
BATCH											
20	285.0	78.3	79.5								
21	317.0	81.5	81.0								
22	345.0	84.7	83.0								
23	377.0	86.0	84.0								
24	395.0	82.7	85.0	68.	13.3	32.3	45.2	22.6	84.9	.71	

PROCESO SEMICONTINUO SC - 4

Conversión Mésica						Composici3n Molar			Valores Cinéticos		
#	t (min)	X _{ac,m} (%)	X _{t,m} (%)	D _p (mm)	N _p (10 ¹)	X _{a1}	X _{a2} (%)	X _{a3}	X _{t,n} (%)	n _t (mol)	X _i (%)
SEMICONTINUO											
1	8.0	56.4	2.4								
2	10.0	63.7	3.0								
3	15.0	68.1	4.5								
4	20.0	63.1	6.1								
5	25.0	61.1	7.7								
6	30.0	49.5	9.2	33.3	6.7						
7	37.0	55.0	11.6								
8	40.5	62.8	12.8								
9	45.5	46.6	14.5								
10	50.0	58.1	16.1								
11	55.0	59.3	17.9								
12	60.0	60.9	19.7	33.9	13.8						
13	65.0	64.3	21.8								
14	75.0	64.5	25.9								
15	83.0	65.0	29.2								
16	88.0	64.6	31.4								
17	95.0	58.2	34.6			30.4	50.6	19.0	33.8	.28	
18	110.0	68.9	41.6	43.0	14.8						
19	125.0	75.1	49.1								
20	145.0	76.9	60.0								
21	165.0	105.9	71.6								
22	185.0	82.9	83.0	52.9	15.8	29.0	51.6	19.3	82.3	.81	
BATCH											
23	205.0	88.8	87.5								
24	225.0	86.8	88.8	55.5	16.1						
25	245.0	91.9	90.00	52.9		30.3	54.4	15.2	92.8	.78	

PROCESO SEMICONTINUO SC - 5
 Conversión Másica

#	t (min)	X _{ac,m} (%)	X _{t,m} (%)	D _p (nm)	N _p (10 ¹¹)	Composición Molar			Valores Cinéticos			
						X _{a1} (%)	X _{a2} (%)	X _{a3} (%)	X _{t,n} (%)	n _t (mol)	X _i (%)	
SEMICONTINUO												
1	3.0	17.1	0.2									
2	5.0	0.3	0.7									
3	10.0	19.7	2.4									
4	15.0	10.9	4.7									
5	20.0	26.7	7.5									
6	25.0	54.6	11.0									
7	30.0	49.1	14.6	36.7	7.14							
8	35.0	60.1	18.1									
9	40.0	61.0	22.0									
10	45.0	63.9	26.2									
11	50.0	66.1	30.3			32.9	50.7	16.4	30.6	.25		
12	55.0	55.7	34.7									
13	60.0	61.4	39.3	41.6	15.2							
14	70.0	70.7	47.5									
15	80.0	74.2	56.2									
16	90.0	76.7	64.9									
17	100.0	76.4	73.1			29.9	52.4	17.7	73.5	.65		
18	110.0	76.2	80.6									
19	113.5	78.4	78.4	56.7	14.4	28.2	53.4	18.7	77.4	.69		

PROCESO BATCH - SEMICONTINUO BS - 1

Conversión Másica					Composición Molar			Valores Cinéticos			
N	t (min)	X _{ac,m} (%)	X _{t,m} (%)	D _p (nm)	N _p (10 ¹⁴)	X _{a1}	X _{a2}	X _{a3}	X _{t,n} (%)	n _t (mol)	X _{i,n} (%)
BATCH											
1	5.0	11.8	11.8			47.1	43.8	9.1	12.0		
2	7.0	0.3	14.5			39.9	46.3	13.8	14.5		
3	9.0	21.4	17.0			38.6	44.9	16.5	17.0		
4	12.0	17.9	20.0		94	41.2	47.8	11.0	20.4		
5	15.0	14.3	23.0		88.4	41.2	46.1	12.7	23.4		
6	20.0	14.0	28.0		92.6 *	42.7	46.3	11.0	28.9		
7	25.0	28.9	31.8		92.3						
8	30.0	31.2	35.0		93.4						
9	35.0	35.8	38.0								
10	40.0	40.4	40.5		96.1	39.9	45.8	14.3	41.0		
SEMICONTINUO											
11	45.0	42.4	42.4		91.9	32.9	50.7	16.4	30.6	.25	
12	50.0	43.3	43.3		96.1						
13	55.0	44.6	45.3								
14	60.0	44.5	44.8								
15	70.0	46.4	47.9		98.6						
16	80.0	47.9	47.3								
17	90.0	49.4	49.0		103.5	43.5	43.5	13.0	49.1		
18	100.0	49.6	50.0								
19	110.0	51.0	50.8		109.4						
20	125.0	52.1	52.3								
21	130.0	51.6	53.0								
22	140.0	54.2	54.1		118.8	48.0	40.9	11.5	53.7		

PROCESO BATCH - SEMICONTINUO BS - 1 (CONTINUACION)

Conversión Másica					Composición Molar			Valores Cinéticos			
#	t (min)	X _{ac,n} (%)	X _{t,n} (%)	D _p (nm)	N _p (10 ¹⁴)	X _{a1}	X _{a2} (%)	X _{a3}	X _{t,n} (%)	n _t (mol)	X _{i,n} (%)
BATCH											
23	150.0	55.6	56.6								
24	161.0	59.7	59.0								
25	170.0	60.4	61.8								
26	180.0	64.4	56.1								
27	205.0	68.9	69.5								
28	220.0	73.3	73.0								
29	240.0	78.0	78.0	118.3		53.8	37.9	8.7	77.9		

PROCESO BATCH - SEMICONTINUO BS - 2 < 75 >

#	t (min)	Conversión Másica		D _p (nm)	N _p ¹⁴ (10 ¹⁴)	Composición Molar			Valores Cinéticos			
		X _{ac,m} (%)	X _{t,m} (%)			X _{a1}	X _{a2} (%)	X _{a3}	X _{t,n} (%)	n _t (mol)	X _i (%)	
SEMICONTINUO												
0	0.0	0.0	0.0	68.8								
1	2.0	----	0.0	75.5		30.7	48.3	22.1				
2	4.0	9.7	0.2									
3	6.0	38.9	0.5	78.5		33.4	45.1	22.6				
4	12.0	----	1.8									
5	15.0	42.7	2.7	79.4								
6	20.0	46.8	4.2									
7	25.0	53.5	5.8									
8	30.0	64.7	7.6	80.7		30.7	48.3	22.1				
9	40.0	64.4	10.7									
10	50.0	66.4	13.8									
11	60.0	63.6	16.8	90.3		31.8	44.8	24.4				
12	75.0	73.9	21.6									
13	90.0	62.7	26.4									
14	105.0	67.3	31.6									
15	120.0	65.7	36.8	103.0								
16	135.0	73.1	42.0									
17	150.0	74.6	47.3									
18	165.0	74.3	53.1									
19	180.0	71.8	58.7	112.0								
20	205.0	78.0	68.6									
21	230.0	83.3	79.0									
BATCH												
22	300.0	83.3	82.0	127.0		31.1	44.6	24.3				
23	320.0	91.0	87.5	123.0		30.7	46.0	23.4				

B I B L I O G R A F I A .

1. G.Odian, "Principles of Polymerization", 1st Edition, Wiley Interscience (1981).
2. L.Rios, M.A. Cruz, J. Palacios and L.M. Ruiz, Macromolec.Chem.Yuppl, 10/11, 477-488(1985).
3. M. Nomura and Fujita., Macromolec. Chem.Yuppl., 10/11, 25-42 (1985).
4. J. Snuparek and J.F. Kraska, J.Appl.Polym.Sci., Parte I, 20, 1753-1764 (1976).
5. J. L. Guillaume, C. Pichot and A.R. Revillon, Macromol. Chem.Yuppl., 10/11, 69-86, (1985).
6. B. Emelie, "Functionalisation de Copolymeres Methacrylate de Methyle Acrylate de n-Butyle en Emulsion", Tesis Doctoral, CNRS, Lyon, Francia (1986).
7. T. Makgawinata, M.S.El-Aasser, A. Klein and J.W. Vanderhoff, J. Dispersion Sci. Parte I, 35, 299-309 (1988).
8. W. Smith. R.H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1949).
9. R. M. Fitch, "Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization", Edit. D. R. Bassett y A.E. Hamillie, ACS Symp. Ser., 165, 105 (1981).
10. J. L. Gardon, en "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Supplement 1, Edit. por Mark,H.; Bikales,N., 1st Edition, John Wiley & Sons (1976).
11. T. Alfrey and G. Goldfinger, J. Chem. Phys., 12, 332 (1944).
12. R.J. Slocombe, J. Polym. Sci., 26, 9 (1957).
13. L. Rios and J. Guillot, J. Macromol. Sci. Chem., A12(8), 1151-1174 (1978).
14. C.E. Walling, E. Briggs, J. of the American Chemical Society, 67, 1174 - 1178 (1945).
15. V. Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier Science Publishers, 1^a. Edición (1986).
16. R.C. Reid, and Th. K. Sherwood, "

- Propiedades de Gases y Líquidos ", Mc-Graw-Hill, Nueva York, 3^a. Edición (1980).
18. J. Brandrup and H. Immergut, "Polymer Handbook ", J. Wiley and Sons, 1st Edition (1975).
 19. J. Riddick, W. Bunger, "Organic Solvents ", Techniques of Chemistry, Volume II, 3rd Edition, Wiley Interscience (1970).
 20. M. Nomura, K. Yamamoto, I. Horie and K. Fujita, J. of Applied Science , 27 , 2483-2501 (1982).
 21. H. Mark, N. Bikales, "Encyclopedia of Polymer Science & Technology ", 1st Edition , John Wiley & Sons (1976).
 22. J. Ugelstad, P.C. Mørk et al , "Thermodynamic of swelling of polymer-oligomer and polymer-oligomer particles. Preparation and application of monodisperse polymer particles ".
 23. W. Smith, J. of American Chemical Society , 1965 (1948) y 4077 (1949).
 24. A. Cortés and R.F. Aguirre , "tesis de Licenciatura , Facultad de Química, UNAM (1987).
 25. L. Ríos, J. Guillot, "Comunicación Personal .
 26. A. E. Hamielec en "Emulsion Polymerization ", Edit. Irja Pirma, Academic Press (1982).
 27. G. Poehlein en "Emulsion Polymerization ", Edit. Irja Pirma , Academic Press (1982).
 28. J. Ugelstad, P.C. Mørk, en "Emulsion Polymerization", Edit. Irja Pirma, Academic Press (1982).
 29. Kirk, Othmer, "Enciclopedia of Chemical Technology ", 3rd Edition, V. 18, John Wiley & Sons (1976).
 30. M. Windholz, S. Budavari, "The Index Merck ", Merck & Co. Inc., 10th Edition (1983).
 31. Emelie, C. Pichot and J. Guillot, "Macromol. Chem. Suppl. , 10/11 , 477-488 (1985).
 32. M. López and G. Dora , "tesis de Licenciatura , Facultad de Química, UNAM (1989).
 33. a. A. Cruz, C. Gúzman, L. Ríos, "Estudio cinético de la copolimerización en emulsión del S - M M J" Reporte Interno , Facultad de Química, UNAM .

- b. A. Cruz, L. Rios and C. Pichot , " Polymer , 30, 11872-1882 (1989) .
34. M. Guzmán, R. García and L. Rios, Ecopolimerización en Emulsión del Ψ - Δ B u en semicontinua, Reporte Interno de la División de Estudios de Posgrado , Departamento de Ingeniería Química, UNAM (1981).
35. T. Min, A. Klein, M. El Aasser, and J. W. Vanderhoff, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn., 21, 2845 (1983).
36. J. Snuparek, Macromol. Chem. Suppl., 10/11, 129-148 (1985).
37. J. Snuparek and P. Krška, J. Appl. Polym. Sci., 2253-2260 (1977).
38. L. Rios , "Terpolymères de l-acrylonitrile en émulsion synthèse et propriétés", Tesis Doctoral, Lyon, Francia (1980).
39. L. Rios, C. Pichot and J. Guillot, Macromol. Chem., 81, 677-700 (1980).
40. J. Guillot and L. Rios, Macromol. Chem., 183, 531 (1982).
41. A. Cruz, "Eoloquio Int. Copolimeras", Lyon Francia (1989).
42. M. Kobayashi, J. Appl. Polym. Sci., Parte I, 35, 299-309 (1988).
43. M. Kobayashi, J. Appl. Polym. Sci., Parte I, 35, 310-319 (1988).
44. Ramirez, W., "Relatians Procède de Synthèse - Microestructure - Morphologie Propriétés du Systeme Styrene - Acrylate de Methyle", Lyon , Francia , (1987).
45. M. Kahlweit, E. Lessner and R. Strey, J. Phys. Chem., 88, 1937-1944 (1984).
46. V. I. Yelisseyeva, V. Malofexevskaya, A.S. Gerasimova, "Vysokomol soyed., A9, 4 , 730 (1967) .
47. a. H. Gerrrens, " Dechema Managn. , 49, 53-72 (1966).
b. J.J., Krakeler, H. Naidus, J. Polym Sci., Parte C, 27, 207 (1969).
- c. Wessling, R.A., Gibbs, S.
i. J. Appl. Polym. Sci., 12, 309 (1968).
ii. J. Macromol. Sci. Chem., A, 7(3), 647 (1973).
- d. Goldwasser J.M. and Alfred Rodin , J. Polym.

Ycienc., 12, (1978).

48. El Aasser, M.S., Makgawinata, T., Vanderhoff, J.W. and Pichot, C., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn., 21, 2363 (1983).
49. Vanderhoff, J.W., en "Future Directions in Polymer Colloids", Edit. El-Aasser, M., Fitch, R., OTAN (1988).
50. A. Einstein, Ann Physik, 34, 591 (1921).
51. L.C. Sawyer, D.T. Grubb, "Polymer Microscopy", 1^{ra} Edition, Chapman & Hall, Londres (1987).
52. V. Castaño, R. Velázquez, "Estudio de la morfología de las partículas mediante Microscopia Electrónica de Transmisión Convencional", IV Simposium Nacional de Polímeros, UNAM (1988).
53. Morrison, Boyd, "Química Orgánica", Edit. Interamericana (1988).
54. "Elucidación Estructural de Compuestas Orgánicas" Tomo 1, Edit. Alhambra (1986).
55. Datos del Laboratorio de Polímeros del CNRS, Francia.
56. a. W. Ramirez, Comunicación Personal, Facultad de Química UNAM.
b. F. Bovey, en "Comprehensive Polymer Science", Vol. 1 (7), 339-376 (1987).
57. T. Fox, Bulletin of American Physics Society, 1, 123 (1956); T.G. Fox and P.J. Flory, Journal Appl. Phys., 21, 581-591 (1950).
58. N.M. Johnston, Polymer Preprints, American Chem. Soc. Division of Polym. Chem., 14, 46-51 (1976).
59. Chemical Society, "Fundamentals and Quantitative Applications of DTA and DSC", CS Analytical Division Thermal Methods Group, November 15-16, 1979 (June 1980).
60. J. Cardoso, Comunicación Personal, Instituto de Investigación de Materiales, Marzo de 1988.
61. Rabek, J., "Experimental Methods in Polymer Chemistry" 1^{ra} Edition, John Wiley & Sons (1980).
62. Empton, R. "Chromatography of Synthetic and Biological

- Polymers ", Volume 1 "Column Packings GPC, GF and Gradient Elution", 1st Edition, John Wiley & Sons (1980).
63. Yau, W. " Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", 1st Edition, John Wiley & Sons (1980).
 64. Gúzman, C., " Comunicación Personal ", Facultad de Química UNAM.
 65. A. Horna, J. Churáček, J. Chromatogr., 367(1986) 155^J
 66. Dr. Miller, Universidad de Minnesota, Comunicación Personal.
 67. R. R. Velázquez, Tesis de Licenciatura , Facultad de Química UNAM (1990).
 68. a. B. Kronberg, J. of Colloid and Interface Science , 96 , 1 (1983) ; B. Kronberg, K. Stenius, J. Dispersion Science and Technology , 2, 215-232 (1981).
b. Hill, T., "Statistical Mechanics" , Mc Graw Hill, New York (1956).
 69. A. Barton, " Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters ", CRC Press (1982).
 70. Shinoda et al , " Solution Theory of Liquids ", Mc Graw Hill Company, 1st Edition (1988).
 71. J. Gracia, Comunicación Personal, Facultad de Química, UNAM.
 72. Snuparek, J., "J. of Appl. Polym. Sci.", 24 , 909-914 (1979).
 73. A. W. Adamson, " Physical Chemistry of Surfaces ", 3rd Edition, John Wiley & Sons (1976).
 74. A.S. Dunn, S.A. Hassar, Conference PRJ , Londres 16 - 17, Junio (1985).
 75. J. Pastor, "Tesis de Licenciatura " , Facultad de Química, UNAM (1990).
 76. Reyes A., Tesis de Maestría, por publicar, UNAM.
 77. Saldo, F., Tesis de Maestría, por publicar, UNAM.
 78. M. Aguilar, "Reporte Interno para el Instituto Mexicano del Petróleo " (1989).