

32 207



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE UN TERPOLIMERO
HOMOGENEO EN COMPOSICION DE ESTIRENO
(St)-METACRILATO DE METILO (MMA)-ACRILATO
DE BUTILO (ABu) EN EMULSION.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
JESUS OSWALDO PASTOR VEGA



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Ciudad Universitaria, México, D. F.

1990



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

	PAGINA.
I. INTRODUCCION Y OBJETIVOS.	3
II. MARCO TEORICO.	6
2.1 FUNDAMENTOS DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION.	6
2.2 CLASIFICACION DEL SISTEMA.	8
2.2.1 CLASIFICACION SEGUN LA NATURALEZA DEL MONOMERO.	8
2.2.2 CLASIFICACION SEGUN EL EMULSIFICANTE.	11
2.2.3 CLASIFICACION SEGUN EL INICIADOR.	12
2.3 ASPECTOS CUALITATIVOS DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION.	13
2.4 ASPECTOS CUANTITATIVOS DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION.	14
2.4.1 ETAPAS DE LA POLIMERIZACION.	14
2.4.2 NUCLEACION MICELAR: TEORIA DE SMITH-EDART.	16
2.4.3 NUCLEACION HOMOGENEA: TEORIA DE FITCH.	19
2.5 ECUACION CINETICA PARA UN TERPOLIMERO.	23
III. DISEÑO DE EXPERIMENTOS.	30
3.1 INTRODUCCION.	30
3.2 FORMULACION.	35
3.3 DESCRIPCION DEL EQUIPO.	36
3.4 CARACTERIZACION DEL TERPOLIMERO.	39
IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	40
4.1 METODO EXPERIMENTAL.	40
4.2 CALCULOS.	43

	PAGINA.
V. RESULTADOS Y DISCUSION.	54
5.1 RESULTADOS DEL PROCESO BATCH.	56
5.1.1 DISCUSION DE RESULTADOS .	73
5.2 RESULTADOS DE LAS SEMILLAS.	100
5.2.1 DISCUSION DE RESULTADOS .	120
5.3 RESULTADOS DEL PROCESO SEMICONTINUO.	124
5.3.1 DISCUSION DE RESULTADOS .	136
VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.	140
VII. APENDICE.	142
VIII. BIBLIOGRAFIA.	148

I. INTRODUCCION Y OBJETIVOS.

La síntesis de polímeros multicomponentes ha adquirido gran importancia industrial, debido a que se requieren cada vez más materiales poliméricos con propiedades destinadas a usos específicos y a bajo costo.

Las propiedades físicas y químicas de un polímero multicomponente están determinadas principalmente por la naturaleza de los monómeros, la distribución de los pesos moleculares, la composición y arreglo de las unidades monoméricas a lo largo de la cadena. Además aquellas dependen del proceso utilizado para la polimerización.

Los sistemas de copolímeros, adquirieron una gran importancia ya que vinieron a sustituir a los homopolímeros tradicionales, se han venido mejorando con la introducción de un tercer monómero, el cual modifica algunas propiedades específicas del copolímero, el producto obtenido es un multicomponente que contiene tres unidades monoméricas estructurales distintas en la molécula y recibe el nombre de terpolímero (1).

El terpolímero en emulsión : Estireno (St), Metil metacrilato (MMA) y Acrilato de butilo resulta de gran interés, puesto que estos monómeros son de los más utilizados en la industria.

En la síntesis del terpolímero hay que considerar varios parámetros : entre ellos la diferencia de reactividades de los monómeros y su solubilidad en agua. El estireno (St) es un monómero altamente hidrofóbico ($S_{st} = 0.07g/l$), mientras que los monómeros metacrilílico y acrilílico ambos son polares y tienen una solubilidad mayor en agua ($S_{MMA} = 16g/l$) ($S_{ABu} = 2g/l$). Estos tienden a polimerizarse en la fase acuosa, en vez de hacerlo

por el mecanismo micelar. Además el poliestireno y el polimetacrilato de metilo son materiales plásticos, mientras que el poliácrlato de butilo es un elastómero; por lo que su combinación da por resultado propiedades intermedias de gran interés (2) .

En trabajos anteriores (3) (4) (5) se ha analizado la influencia que tiene la relación de composición inicial alimentada al reactor sobre la cinética y composición en el terpolímero producido. Estos estudios se han realizado para procesos en lotes (batch) isotérmicos en los cuales se ha encontrado que los monómeros de estireno y metil metacrilato se agotan más rápidamente que el acrilato de butilo. Esto es debido a las reactividades de los monómeros, también un incremento de metil metacrilato en la alimentación produce un incremento en la conversión final del producto.

Otro estudio (4) ha reportado que para una alimentación 25-50-25 % en peso de St-MMA-ABu a una temperatura de 55°C se obtiene un material homogéneo en composición a bajas conversiones pero al ir aumentando la conversión pierde esta homogeneidad observándose una deriva en composición al final de la reacción.

A nivel industrial los polímeros homogéneos se obtienen por procesos en semicontinuo o semi-batch. Este proceso está conectado a un cromatógrafo de gases el cual indica la cantidad exacta que hay que agregar de los monómeros para mantener la composición inicial.

Para el terpolímero St-MMA-ABu se ha encontrado (5) que en un proceso semicontinuo existe una deriva en composición al inicio de la reacción debido a que la relación monómero/agua es mucho mayor en esta etapa y que conforme esta relación va siendo mayor el sistema tiene un comportamiento homogéneo, esto es que

conforme aumenta la conversión la composición de los monómeros en el terpolímero permanece constante.

La homogeneidad de polímero se ve reflejada en sus propiedades finales, un material homogéneo presenta mejores propiedades que un material heterogéneo en composición.

Con base en estos antecedentes, se estableció como objetivo el siguiente :

→ Obtener un terpolímero que presente una menor variación en su composición a conversiones altas, mediante la unión de dos procesos : batch y semi-continuo.

→ Caracterizar el terpolímero obtenido por las técnicas convencionales: Diámetro y Número de Partícula , Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) , Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN H^1) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

II. MARCO TEORICO

POLIMERIZACION EN EMULSION

2.1 FUNDAMENTOS DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION

La polimerización en emulsión convencionalmente involucra la dispersión de un monómero orgánico en una fase acuosa con un agente tensoactivo que al principio está en la forma de micelas, el mecanismo de polimerización es por radicales libres.

Los componentes principales además de monómero (30-60% en volumen) para la polimerización en emulsión son: un medio dispersante, un iniciador, que es soluble en el medio dispersante y un agente emulsificante (1-5% en volumen basado en el medio de dispersión). El agente emulsificante o agente tensoactivo, es el generador de micelas (son surfactantes o jabones), el cual asegura la estabilidad del monómero inicial en la emulsión y la del polímero formado al final de la reacción.

La calidad del agua utilizada en la polimerización en emulsión es de gran importancia, debe usarse agua deionizada pues la presencia de iones extraños o en concentraciones no controladas puede interferir con el proceso de iniciación y en la acción del emulsificante.

En un sistema de polimerización en emulsión típico las gotas de monómero son bastante mayores que las micelas que contienen monómero, de este modo, el proceso en emulsión es distinto al de suspensión, la polimerización de las gotas de monómero no es el mejor mecanismo para la mayoría de los sistemas en emulsión.

Cerca del fin de la polimerización, las partículas polímero-monomero son convertidas en partículas de látex, que es el nombre con que se le conoce al producto final, con un diámetro promedio de $\approx 10^{-7} \text{m}$ y el sistema se convierte en una dispersión de látex de polímero en agua.

La polimerización en emulsión tiene una serie de ventajas en su cinética y tecnología sobre otros métodos de polimerización: su estado físico permite controlar el proceso con facilidad, los problemas térmicos y de viscosidad son mucho menos significativos que en la polimerización en masa.

No obstante presenta algunos inconvenientes: Como la inevitable contaminación de la emulsión con residuos del agente emulsificante, del monómero y de otros componentes del sistema.

Se requiere introducir una operación adicional para la separación del polímero de la fase acuosa, aunque con frecuencia se usa directamente el látex.

Las modernas síntesis de polímeros en emulsión han encontrado nuevas y mejores aplicaciones, ya sea utilizándolo directamente sin posterior separación o con operaciones adecuadas de mezclado. Sus aplicaciones van desde coloides científicos hasta productos utilizados en la medicina moderna, incluyendo recubrimientos, adhesivos, ceras para pisos y pinturas, otros productos como elastómeros y plásticos de ingeniería son separados con anterioridad de la fase acuosa para su uso final.

Los polímeros en emulsión son sintetizados por una gran variedad de procesos: en lotes (batch) y en semicontinuo (algunas veces llamado semi-batch) (6), (7), (8), (9).

2.2 CLASIFICACION DEL SISTEMA

La característica más notable de los sistemas en emulsión es la presencia de la formación de la interfase entre la fase polar (agua) y la no polar o poco polar (monómeros).

El tamaño, número, y formación de las partículas y las propiedades fisicoquímicas de la interfase, dependen de las propiedades del monómero, la naturaleza y concentración del agente emulsificante, la relación entre las fases monómero y agua, pH de la fase acuosa y la presencia de aditivos.

Por esta razón, anteriormente no se tenía una comprensión muy clara del análisis del mecanismo y la cinética de la polimerización en emulsión. Por esto es conveniente una primera clasificación de los diferentes tipos de emulsión diferenciándolos por la naturaleza del monómero, agente emulsificante e iniciador (10).

2.2.1 CLASIFICACION SEGUN LA NATURALEZA DEL MONOMERO.

En general toda la fisonomía de un proceso de polimerización está asociada con las propiedades físicas y estructura de los monómeros, siendo también esto una característica fundamental para el proceso en emulsión. No obstante que el proceso ocurre en condiciones heterogéneas por la presencia de las dos fases y con una significativa región de interfase. Las propiedades físicas de los monómeros ejercer una considerable influencia en el curso de la polimerización.

Medvedev, Khomikovskii y otros autores (11), (12), los cuales se basan en sus resultados experimentales y datos de la literatura de sistemas coloidales sobre la solubilización de los monómeros en el procesos de emulsión y de la formación de partículas de polímero, proponen una primera clasificación para los procesos de polimerización en emulsión con lo que se tiene estudiado hasta ahora con respecto a la naturaleza de los monómeros.

Basaron su clasificación está basada en datos para los diferentes monómeros solubles en agua. La clasificación tiene relación con la química interna de formación de partículas de polímero y el notable manifiesto asociado con la solubilidad del polímero en su monómero.

Los monómeros se pueden clasificar en tres grupos:

.- El primero grupo incluye a los monómeros que presentan una solubilidad en el agua , usando acrilonitrilo (solubilidad en agua de 8%), se ha manifestado que en la presencia de un iniciador soluble en agua (peróxido) la formación del polímero tiene comienzo en la fase acuosa . La formación de este tipo de polimerización forma partículas oligoméricas. Estas especies precipitan y se estabilizan adsorbiendo surfactante que se encuentra en el agua.

.- El segundo grupo incluye monómeros de una solubilidad relativa es menor (de 1-3%) metil metacrilato y otros acrílicos. El proceso está constituido con moléculas de monómero en la solución acuosa y una porción pequeña de éste disuelto dentro de las micelas de emulsificante, la entrada parcial de radicales primarios ó radicales oligoméricos a las micelas es

parte del mecanismo de la formación de partículas de polímero que están estabilizadas en la solución sin olvidar la formación de partículas de polímero en esta fase y la aglomeración de dichas partículas se precipiten en la solución y al adsorber emulsificante para su estabilización se vuelve equivalente a las partículas formadas en las micelas.

.-El tercer grupo incluye a los monómeros que son insolubles en H_2O (butadieno, isopreno estireno, cloruro de vinilo, etc.) , la polimerización se lleva a cabo dentro de las micelas y a medida que la reacción procede, las micelas crecen al tiempo que adsorben monómero.

Si la polimerización en emulsión se lleva a cabo con iniciadores solubles solo en el monómero el proceso, independientemente de la solubilidad de los monómeros en agua, se inicia la polimerización en las micelas que contienen iniciador y el monómero.

Como hemos observado existen dos tipos de mecanismos para la formación de partículas de polímero. Una alternativa es la entrada de radicales primarios u oligoméricos, que se han formado en la fase acuosa. Estos radicales presentan una insolubilidad en la fase acuosa y permiten la entrada al interior de las micelas. A este mecanismo se le conoce con el nombre de nucleación micelar. El otro mecanismo es el que los radicales formados en solución se precipitan para luego ser estabilizadas por el emulsificante de la solución y convertirse en partículas en crecimiento, ha este mecanismo se le llama nucleación homogénea.

La existencia relativa de la nucleación micelar y homogénea varía como hemos dicho de la solubilidad de los monómeros en agua y de la concentración del surfactante que es otro parámetro de importancia. La alta solubilidad del monómero y

la baja concentración de emulsificante favorece la nucleación homogénea y para una baja solubilidad del monómero y alta concentración de tensoactivo se incrementa la nucleación micelar.

Hay que hacer énfasis en que esta clasificación no es exhaustiva y totalmente característica de los sistemas en emulsión, aunque esta clasificación esta dada conforme a la solubilidad de los monómeros no toma en consideración la solubilidad del polímero formado en el monómero o el monómero en el polímero. Es difícil a menudo distinguir entre monómeros que pertenecen al grupo dos o al grupo tres de acuerdo con la clasificación mencionada.

Otras de las clasificaciones que se dan a los sistemas de polimerización en emulsión es con respecto al tipo de emulsificante y del tipo de iniciador que se utilicen, a este respecto solo mencionaremos los aspectos generales de estas clasificaciones (14), (15), (16).

2.2.2 CLASIFICACION SEGUN EL EMULSIFICANTE.

Los emulsificantes se clasifican en aniónicos, catiónicos y no iónicos.

Los más comunmente utilizados en los sistemas de polimerización son los emulsificantes aniónicos, en una concentración del 0.2 al 2% en agua; por ejemplo estearatos, lauratos ó palmitatos de sodio o de potasio.

Los emulsificantes no iónicos en general se usan menos ya que su eficiencia para producir emulsiones estables es menor. Sin embargo, se emplean cuando se desea que el látex final sea insensible, en un amplio intervalo, a los cambios de pH. Se usan en mayor concentración que los aniónicos, 2 al 10% con respecto al agua. Algunos como el polioxido de etileno, el alcohol polivinílico y la hidroxietil celulosa se usan junto con surfactantes aniónicos para mejorar algunas propiedades del látex o bien para controlar el tamaño de partícula y su distribución.

Los emulsificantes catiónicos se utilizan poco debido a su ineficiente acción emulsificante y a sus efectos sobre el iniciador. Puede usarse para obtener látex cuyas partículas tienen cargas positivas.

La carga inicial de surfactante define el número y el tamaño de las partículas (8), (17).

2.2.3 CLASIFICACION SEGUN EL INICIADOR.

Los iniciadores usados en la polimerización en emulsión son generalmente solubles en agua, como el persulfato de potasio o de amonio y los azo compuestos. Los iniciadores más comunes son los que forman sistemas redox, debido a que dan adecuadas velocidades de iniciación a temperaturas moderadas o bajas (- 50 a 50°C).

Entre estos se encuentran los sistemas persulfato, hidroperóxido de cumilo ó peróxido de hidrógeno, combinados con iones ferrosos, sulfitos ó bisulfitos (9), (17).

2.3 ASPECTOS CUALITATIVOS DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION.

Cuando la concentración de un surfactante excede la concentración micelar crítica (CMC), se forman las micelas y donde el tamaño de las micelas depende de la concentración del surfactante y de su naturaleza.

Al adicionar un monómero insoluble o ligeramente insoluble en agua, una pequeña fracción se disuelve en la fase acuosa; una mayor proporción, pero todavía pequeña en relación total del monómero, entra en la parte interior hidrocarbonada de las micelas. La mayor parte del monómero se dispersa como gotas de monómero cuyo tamaño depende de la intensidad de la agitación.

El sitio donde se lleva acabo la polimerización no es en las gotas de monómero, puesto que los iniciadores empleados son insolubles en monómero orgánico. La polimerización del monómero en solución, sin duda tiene lugar, pero no contribuye significativamente, puesto que la concentración de monómero es baja y los radicales propagantes precipitarían de la solución acuosa cuando alcanzan tamaños muy pequeños.

El sitio donde se realiza la polimerización es casi exclusivamente en el interior de las micelas. Estas actúan como el lugar de reunión del iniciador y del monómero.

Además la gran concentración micelar del monómero y la elevada relación superficie-volumen que está presente en la micela comparada con la gota de monómero, favorecen que la micela sea adecuada para la polimerización. A medida que la reacción procede, las micelas crecen por el paso del monómero en solución al interior de las micelas. El equilibrio se restablece por disolución del monómero a partir de las gotas (8).

2.4 ASPECTOS CUANTITATIVOS DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION.

2.4.1 ETAPAS DE LA POLIMERIZACION.

Existen tres intervalos característicos en la polimerización en emulsión. El intervalo I en la polimerización en emulsión comienza con la generación de radicales libres, en este periodo inicial el número de partículas no es constante. En los intervalos II y III el número de partículas deberá ser esencialmente constante. La nucleación de nuevas partículas en algunos casos también tiene lugar durante los intervalos II y III. Este fenómeno es frecuentemente referido como a una segunda nucleación, y debido a esto puede encontrarse a un sistema una pobre estabilidad (coagulación) o con una composición cambiante en el polímero.

La discusión de la nucleación de partículas está dada por la teoría de Smith-Ewart (18), (25) que es un tratamiento cuantitativo de la teoría micelar de Harkins (Harkins 1947, 1950). Manejaron la opción de tener una ecuación del número de partículas como una función de la concentración de emulsificante, el iniciador y la velocidad de polimerización.

Esta teoría solo es utilizada para sistemas en donde el monómero tiene baja solubilidad en agua (ejem. estireno).

Otros autores no obstante tienen objeciones para esta teoría:

1) Puede haber formación de partículas incluso sin la presencia de emulsificante.

2) La ecuación para el cálculo del número de partículas da una estimación mayor del que se ha encontrado experimentalmente incluso para el estireno.

3) Un máximo en la velocidad de polimerización cercano al periodo de nucleación que predice, pero aun no se ha observado.

4) Los monómeros solubles en agua no se ajustan a esta teoría.

Con base en estas observaciones se han propuesto otras teorías, basándose en la idea de una auto-nucleación de radicales oligoméricos producidos en la fase acuosa. Este mecanismo de formación de partículas fueron tratados cualitativamente por primera vez por Fitch and Tsai (1971). Muchos otros autores han desarrollado investigación en este campo y parecen tener resuelto el primer problema de la teoría de nucleación, pero queda abierta la pregunta sobre el papel que desempeña el emulsificante y la formación de partículas (9), (10).

2.4.2 NUCLEACION MICELAR: LA TEORIA DE SMITH-EWART.

INTERVALO I:

La teoría de Smith-Ewart (4) deriva una ecuación para calcular el número de partículas. La nucleación se termina cuando las micelas se han consumido, tanto por absorción de radicales libres que generan una partícula de polímero ó por adsorción de jabón sobre tales partícula. Su ecuación da un valor límite superior cuando se considera que la nucleación es micelar; en este caso la generación de partículas $\left(\frac{dN}{dt}\right)$ es función de la velocidad de producción de radicales (ρ_i) a partir del iniciador y de la concentración del jabón.

$$\frac{dN}{dt} = f(\rho_i, s)$$

y el número de partícula (N) está dado por

$$N = 0.53 (\rho_i/\mu)^{2/5} (a_0S)^{3/5} \dots (1)$$

en donde :

- N = Número total de partículas
- ρ_i = Velocidad de producción de radicales.
- μ = Velocidad de aumento de volumen de las partículas. $\mu = \frac{dV}{dt}$
- a_0S = Area total de las partículas.

La ecuación anterior considera que la adsorción es irreversible. Sin embargo, no es probable que los radicales libres (soluble en agua) por ejemplo radicales sulfato y

oligomericos, sean irreversiblemente adsorbidos en una partícula o micela ya que la solubilidad en agua es mayor o del mismo orden de magnitud que la solubilidad en partículas o micelas. Estos radicales pueden escapar nuevamente de las partículas (9) y no se consideran irreversiblemente adsorbidos, hasta que han adicinado un cierto número de monómero que los hace prácticamente insolubles en agua, o bien logran tener una superficie suficientemente activa para ser irreversiblemente adsorbidos en la superficie. Las expresiones para la velocidad neta de adsorción tiene que tener en cuenta este proceso de adsorción-desorción.

INTERVALO II:

El problema básico en la polimerización en emulsión es la determinación del número promedio de radicales por partícula, cuando los radicales se forman en la fase acuosa y son continuamente adsorbidos por las partículas. En general la velocidad de reacción R_p es igual a la velocidad de reacción dentro de las partículas.

$$R_p = - \frac{dM}{dt} = K_p [M]_p \bar{N} / N_A \quad \dots (2)$$

donde:

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

K_p = Constante de propagación (en las partículas : $dm^3 \text{ mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$).

$[M]_p$ = Concentración de monómero en las partículas (moles de partículas / dm^3).

N_A = Número de Avogadro.

Después de que se ha estabilizado la formación de partículas $dN/dt = 0$, Smith-Ewart proponen una fórmula de recursión para el cálculo del número de radicales por partícula. En el estado estacionario la velocidad con la que desaparecen partículas con "n" radicales es igual a su velocidad de formación:

$$\rho_A \frac{N_{n-1}}{N} + (n+1)k_j N_{n+1} (n+2) (n+1) (kt^*/v) N_{n+2} =$$

$$\rho_A \frac{N_n}{N} + N k_d N_n + n (n-1) (kt^*/v) N_n \dots (3)$$

donde:

- ρ_A = Velocidad total de adsorción de radicales en la partícula (diferente de ρ_i).
- ρ_i = Velocidad de producción de radicales en fase acuosa.
- k_d = Constante de velocidad de desorción de radicales desde la partícula.
- kt = Constante de terminación.

INTERVALO III:

Cuando el monómero desaparece como una fase separada, comienza el intervalo III; este punto está determinado por el grado de conversión. En este intervalo la concentración de monómero decrece con aumento de la conversión y el volumen de la partícula disminuye ligeramente debido a una contracción.

Debe notarse que esto sólo es estrictamente cierto bajo condiciones en que se puede desprestigiar la cantidad de monómero disuelto en la fase acuosa. Puesto que para muchas reacciones, más del 50% del monómero polimeriza en el intervalo

III, se debe prestar mayor atención a este intervalo a pesar de la dificultad de predecir cuantitativamente la variación de kt , y por lo tanto de α , m , y \bar{n} ($\alpha = \rho_A v/Nkt$, $m = kd v/kt^*$).

2.4.3 NUCLEACION HOMOGÉNEA: LA TEORÍA DE FITCH.

La nueva teoría de Fitch (19) implica esencialmente un mecanismo de nucleación homogénea. La polimerización se inicia en fase acuosa y es en esta fase donde se forma un oligómero que precipitará cuando alcance un tamaño crítico. Las partículas elementales se forman por este procedimiento, después la polimerización continúa en el interior de las partículas, estabilizadas por moléculas de emulsificante. Sin embargo, las partículas existentes pueden captar los oligómeros antes de que precipiten y este fenómeno de captura limitará el número de partículas. En ausencia de floculación el número de partículas aumenta hasta llegar a un estado estacionario, donde la velocidad de captura R_c es igual a la velocidad de iniciación en el medio homogéneo R_i .

$$N = \int_0^{t_s} (R_i - R_c) dt$$

donde:

t_s = tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario.

Fitch propone dos tipos de teorías para explicar el fenómeno de captura:

- 1) Teoría de las Colisiones.
- 2) Teoría de la Difusión.

Teoría de la colisión.- La velocidad de captura es proporcional por una parte a la longitud L de recorrido del oligómero entre su formación y su precipitación; y por otra parte a la superficie total de las partículas:

$$R_c = R_i (N \pi r_p^2) L \quad \dots (4)$$

r_p = radio de la partícula

Teoría de la difusión.- Implica que los oligómeros que se encuentran dentro del límite de una esfera de radio " r_n " alrededor de una partícula de radio " r_p ", son captados a una velocidad que se expresa por:

$$R_c = 4 \pi \text{Dop} \text{Co} N \frac{(r_p) (r_n)}{r_n - r_p} \quad \dots (5)$$

donde:

Dop = Coeficiente de difusión relativo oligómero-partícula.

Co = Concentración estacionaria de oligómero al exterior de una esfera de radio r_n .

Si se admite que r_n es bastante más grande que r_p , la expresión se simplifica:

$$R_c = 4 \pi \text{Dop} \text{Co} N r_p \quad \dots (6)$$

Experimentalmente se ha medido el aumento del número de partículas en presencia de partículas ya existentes de diversos radios, permitiendo estimar R_c/R_i de acuerdo con la teoría de la

colisión. Multiplicando el valor encontrado por 300/rp, se obtiene una cifra constante, esto tiende a probar que el mecanismo de captura está controlado por difusión pero se lleva a cabo por colisión.

Recientemente Uggelstadt (20) discute los factores que pueden depender de la captura: repulsión electrostática de la capa de emulsificante, protegiendo la partícula de la penetración de un oligómero cargado (si el iniciador es un persulfato), factor de reversibilidad que implica la posibilidad de desorción de los oligómeros captados o formados después de una etapa de transferencia sobre el monómero. El ha efectuado la primera aplicación cuantitativa de la teoría de Fitch para el caso de la polimerización de estireno, efectuada en ausencia de emulsificante.

En efecto, la teoría de Fitch tiene la ventaja de poder aplicarse a este caso, en que se considera que los grupos polares que provienen del persulfato, desempeñan el papel de cabeza del emulsificante (aniónico). Esto implica que el emulsificante sirve esencialmente para estabilizar las partículas formadas por nucleación homogénea, que crecen o bien por captura de oligómeros (o de otras partículas) o por polimerización en el interior de la partícula (como en la teoría clásica).

Cuando el contenido de emulsificante es muy elevado, hay floculación, entonces el número de partículas es elevado e independiente de la concentración del mismo. Este número depende de la velocidad de formación de radicales (oligoméricos) y de la velocidad de captura.

Si la cantidad de emulsificante disminuye, el número de partículas disminuye por el fenómeno de floculación, el fenómeno de captura interesa entonces no solamente a los oligómeros, sino a las partículas mismas. Los parámetros que

intervienen en la floculación durante el curso de la polimerización son los mismos que intervienen en la estabilización de los coloides. intervienen entonces los grupos funcionales (ionizados o no) situados en la superficie y que pueden provenir del generador de radicales libres, del emulsificante adsorbido sobre la superficie del coloide e igualmente los polímeros solubles en el agua que juegan el papel de "coloide protector" e intervienen (lo mismo que los emulsificantes no iónicos) en la estabilidad llamada estérica.

Es interesante notar los resultados de Yeliseva (21) que muestran el carácter fuertemente reversible de la adsorción de emulsificante iónico sobre el látex de acrilato de alquilo, lo cual explica su eficacia moderada en la estabilización y su fuerte participación como responsable de la floculación en la polimerización. La teoría cuantitativa de la floculación ha sido discutida recientemente por Uggelstadt (20) en el caso de una protección iónica formada solamente por los grupos sulfato del iniciador. Se muestra que el fenómeno de captura es de interés esencialmente si las partículas son muy pequeñas, lo que está de acuerdo con los resultados de Yeliseyeva (en estado de régimen estacionario, el número de partículas grandes permanece constante durante la polimerización).

Sin embargo, queda pendiente decidir si la nucleación es puramente homogénea. Se puede dudar cuando se sabe que, en el campo de las microemulsiones la polimerización se realiza también dentro de las gotas de monómero emulsificado (22). Igualmente los experimentos de Nomura (23) muestran que pueden existir dos mecanismos de nucleación: nucleación homogénea y activación de las micelas. En realidad intervienen numerosos parámetros, entre ellos es muy probablemente la composición del medio que rodea inmediatamente los oligómeros en crecimiento. La solubilidad del monómero dentro del agua puede ser aumentada fuertemente en presencia de emulsificante (24). De cualquier manera, la teoría de Fitch destaca la importancia de la estabilización de las partículas en crecimiento, que depende de la cobertura superficial.

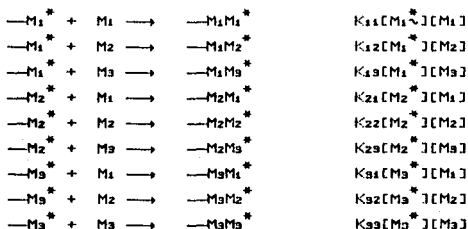
2.5 ECUACION CINETICA PARA UN TERPOLIMERO.

El problema de la polimerización multicomponente es resuelto a través de la aplicación de los conceptos y técnicas descritas para un sistema de dos componentes. Sin embargo, como se mostrará, la polimerización de multicomponentes, en particular de la terpolimerización, permite desarrollar información acerca de la reactividad de ciertas clases de monómeros que de otra forma no sería posible. Por otra parte, su importancia comercial se ha incrementado rápidamente en la última década (2), (7), (25).

Un importante problema existe en la preparación de polímeros multicomponentes homogéneos, debido a la extensa variación de las reactividades de los monómeros con los radicales. En copolimerizaciones en emulsión, con frecuencia es posible variar la proporción de los monómeros adicionados para optimizar las propiedades del copolímero. Realmente, si la mezcla de monómeros en la relación deseada en el producto final se adiciona a la emulsión a una velocidad aproximada a la polimerización puede obtenerse un producto casi uniforme. Este efecto proviene del rápido agotamiento del monómero más reactivo y del incremento en concentración del monómero menos reactivo en un punto donde la relación de monómeros corresponde a la composición del copolímero.

Por esto es importante conocer la relación entre la proporción de un grupo de monómeros y la correspondiente composición del copolímero. Es obvio que la reactividad inherente de los monómeros con algunos de los radicales disponibles es de importancia, así como también la simple relación de monómeros aprovechables para la copolimerización.

Es necesario conocer las características de los tres monómeros por separado, en sistemas de copolimerización (M_1 con M_2 , M_2 con M_3 , M_1 con M_3), para predecir con exactitud el comportamiento de un sistema (M_1 , M_2 , M_3). Alfrey y Goldfinger (7) proponen nueve reacciones de propagación para la determinación de la composición de un terpolímero.



... (7)

$\text{---}M_n^*$ = radical en crecimiento.

La velocidad de desaparición de los monómeros puede expresarse como:

$$\begin{array}{l}
 -dM_1/dt = K_{11}[M_1^*][M_1] + K_{21}[M_2^*][M_1] + K_{31}[M_3^*][M_1] \\
 -dM_2/dt = K_{12}[M_1^*][M_2] + K_{22}[M_2^*][M_2] + K_{32}[M_3^*][M_2] \\
 -dM_3/dt = K_{13}[M_1^*][M_3] + K_{23}[M_2^*][M_3] + K_{33}[M_3^*][M_3]
 \end{array}$$

... (8)

Puesto que, el valor absoluto de la concentración de los radicales generalmente no se conoce, es necesario hacer uso de la suposición de un estado estacionario para los radicales de las ecuaciones de composición.

$$\begin{aligned} K_{12}[M_1^*][M_2] + K_{13}[M_1^*] &= K_{21}[M_2^*][M_1] + K_{31}[M_3^*][M_1] \\ K_{21}[M_2^*][M_1] + K_{23}[M_2^*] &= K_{12}[M_1^*][M_2] + K_{32}[M_3^*][M_2] \\ K_{31}[M_3^*][M_1] + K_{32}[M_3^*] &= K_{13}[M_1^*][M_3] + K_{23}[M_2^*][M_3] \end{aligned}$$

... (9)

Estas relaciones establecen que radicales de un tipo dado están desapareciendo por reacción con los otros dos monómeros a una velocidad igual a la de formación de los mismos radicales por reacción de los otros dos tipos de radicales con el monómero apropiado. La combinación de los dos grupos de ecuaciones producen las siguientes relaciones de composición para las proporciones de monómeros en los terpolímeros.

$$\begin{aligned} d[M_1]:d[M_2]:d[M_3] &:: m_1:m_2:m_3 \\ :: [M_1] &\left(\frac{-[M_1]}{r_{11}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}} \right) \left([M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) \\ :: [M_2] &\left(\frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}r_{12}} \right) \left([M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) \\ :: [M_3] &\left(\frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{22}r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}} \right) \left([M_3] + \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} \right) \end{aligned}$$

(10)

Donde :

$$\begin{aligned}
 r_{12} &= \frac{K_{11}}{K_{12}} & r_{13} &= \frac{K_{11}}{K_{13}} & r_{21} &= \frac{K_{22}}{K_{21}} \\
 r_{23} &= \frac{K_{22}}{K_{23}} & r_{31} &= \frac{K_{33}}{K_{31}} & r_{32} &= \frac{K_{33}}{K_{32}} \\
 & & & & & \dots (11)
 \end{aligned}$$

m_1 , m_2 y m_3 representan los monómeros incorporados en el terpolímero, y M_1 , M_2 y M_3 son los monómeros sin reaccionar (monómeros residuales).

Existe una simplificación de la expresión de la composición del terpolímero cuando se expresa la aproximación del estado estacionario con las siguientes relaciones.

$$\begin{aligned}
 K_{12}[M_1^*][M_2] &= K_{21}[M_2^*][M_1] & \text{ó} & & R_{12} &= R_{21} \\
 K_{23}[M_2^*][M_3] &= K_{32}[M_3^*][M_2] & \text{ó} & & R_{23} &= R_{32} \\
 K_{31}[M_3^*][M_1] &= K_{13}[M_1^*][M_3] & \text{ó} & & R_{31} &= R_{13}
 \end{aligned}$$

... (12)

Combinando las ecuaciones (8) y (12) la ecuación resultante nos dará la composición del terpolímero como:

$$\begin{aligned}
 d[M_1]:d[M_2]:d[M_3] &:: m_1 : m_2 : m_3 \\
 &:: [M_1] \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\}
 \end{aligned}$$

$$:: [M_2] \left(\frac{r_{21}}{r_{12}} \right) \left(\frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right)$$

$$:: [M_3] \left(\frac{r_{31}}{r_{13}} \right) \left(\frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + [M_3] \right)$$

... (13)

Ham (7) ha tratado el problema de la composición del terpolímero, haciendo la suposición de que la probabilidad de producir una cierta secuencia de monómero, es la misma que la de producir la secuencia inversa exacta. Esto puede expresarse con la igualdad de dos productos de probabilidades:

$$P_{21}P_{19}P_{32} = P_{23}P_{31}P_{12} \quad \dots (14)$$

Que son los productos de probabilidades para la producción de las secuencias $M_2M_1M_3M_2$ y $M_2M_3M_1M_2$.

Los términos "P" son la probabilidad de que una cierta cadena creciente se incrementa en una unidad al añadirsele cualquier monómero. Entonces P_{12} es la probabilidad de que una cadena creciente terminada en radical M_1^* se le adicione una unidad de monómero M_2^* .

Definiendo esta misma probabilidad como:

$$P_{12} = \frac{R_{12}}{R_{11} + R_{12} + R_{13}} \quad \dots (15)$$

De esta forma, la ecuación convencional para la terpolimerización, puede ser escrita en función de las probabilidades:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{P_{21}P_{31} + P_{32}P_{21} + P_{23}P_{31}}{P_{12}P_{32} + P_{31}P_{12} + P_{13}P_{32}}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{P_{21}P_{31} + P_{32}P_{21} + P_{23}P_{31}}{P_{13}P_{23} + P_{21}P_{13} + P_{12}P_{23}}$$

... (16)

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

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

... (17)

Una comparación de las ecuaciones (13) y (17) muestran que ambas son completamente equivalentes.

La ecuación convencional (10) y las (13) y (17) de terpolimerización puede ser usadas para predecir la composición de un terpolimero a partir de las relaciones de reactividad de los sistemas de dos componentes, es decir, a partir de la información de los sistemas M_1/M_2 , M_1/M_3 y M_2/M_3 .

Tabla 2.1 REACTIVIDADES RELATIVAS (60°C) (26).

M₁ = ESTIRENO.

M₂ = METIL METACROLATO.

M₃ = ACRILATO DE BUTILO.

REACTIVIDAD RELATIVA		VALOR
r ₁₂	M ₁ con M ₂	0.50
r ₂₁	M ₂ con M ₁	0.45
r ₁₃	M ₁ con M ₃	0.62
r ₃₁	M ₃ con M ₁	0.24
r ₂₃	M ₂ con M ₃	1.80
r ₃₂	M ₃ con M ₂	0.30

III. DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

3.1 INTRODUCCION.

Los experimentos realizados tienen como objetivo principal encontrar las condiciones óptimas para la obtención de un terpolímero homogéneo en composición a conversiones altas.

Los experimentos son de dos tipos:

I. Proceso batch el cual se enfoca principalmente a obtener las condiciones adecuadas para incrementar la homogeneidad en el terpolímero, esto es que la deriva en la composición tenga un intervalo pequeño a conversiones altas. Las variables controladas son la velocidad de agitación y la temperatura.

Las formulaciones y condiciones se indican en la tabla I.

Una vez establecidas las condiciones para la síntesis del terpolímero más homogéneo en batch, estas mismas condiciones se aplican para la obtención de la semilla en el proceso semi-continuo.

II. Proceso semi-continuo la adición programada de los monómeros se realizó en dos sistemas diferentes:

- a) semilla donde el monómero residual se ha eliminado por destilación.
Corrida 7^o-1 (tabla II).
- b) semilla donde el monómero residual no se elimina.
Corrida 8^o-2 (tabla III).

TABLA I. POLIMERIZACION EN EMULSION EN BATCH
 DEL TERPOLIMERO ST-MMA-ABU.
 CONDICIONES EXPERIMENTALES.

Corrida	St (g)	MMA (g)	ABU (g)	H ₂ O (g)	LSS (g)	Na ₂ CO ₃ (g)	n-DDM (g)	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	T (°C)	ω (rpm)
1	25	50	25	600	2.5	2.0	0.5	0.4	55	250
2	25	50	25	600	2.5	2.0	0.5	0.4	55	700
3	25	50	25	600	2.5	2.0	0.5	0.4	55	900
4	25	50	25	600	2.5	2.0	0.5	0.4	60	700
5	25	50	25	600	2.5	2.0	0.3	0.4	70	700
6	39.8	47.8	12.2	600	2.5	2.0	0.5	0.4	55	700
7	25	50	25	600	2.5	2.0	0.1	0.4	60	700
8	25	50	25	600	2.5	2.0	0.5	0.4	60	700

Las variables en cada caso están indicadas en el cuadro correspondiente.

El tiempo de reacción para los experimentos fue de 240 min, excepto para las corridas 7^a (40 min) y 8^a (60 min).

Los experimentos 7^a y 8^a sirvieron como semilla para el proceso semi-continuo, en la corrida 7^a se destiló el monómero residual y en la 8^a se conserva el monómero residual.

TABLA II. POLIMERIZACION EN EMULSION EN SEMICONTINUO
PARA EL TERPOLIMERO ST-MMA-ABU.
CONDICIONES EXPERIMENTALES.
(DESTILANDO EL MONOMERO RESIDUAL DE LA SEMILLA)

DESTILACION

Corrida	Volumen de latex (ml)	monomero destilado (ml)	Temp. (°C)	tiempo (min)	presion (mmHg)
7 ^a	530	150	90	190	550

El terpolimero destilado contenia 75.17 g de polimero con un porciento de solidos del orden de 14.28.

El volumen de látex que se tomó para la semilla del proceso semi-continuo 7[#]-1 fue de 150 g, el cual contenía 24.98 g de polímero con un porcentaje de sólidos del 16.65 .

SEMI CONTINUO

Corrida	M ^N (mól)	MNA ^N (mól)	ABU ^N (mól)	H ₂ O (g)	LSS (g)	Na ₂ CO ₃ (g)	n-DDM (g)	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	T (°C)	V.A [*] (g/min)
7 [#] -1	32	45	23	400	1.5	—	0.1	0.2	70	0.5

- V.A^{*} = Velocidad de adición de los monómeros.

- El emulsificante fue adicionado al reactor mezclado con los monómeros en los dos casos.

- Velocidad de agitación = 700 rpm

- Cantidad de monómero adicionada: 7[#]-1 = 115 g .

- Duración del semicontinuo: 7[#]-1 = 230 min .

- La corrida se dejó reaccionar 60 min en batch después de finalizar la adición de los monómeros.

TABLA III. POLIMERIZACION EN EMULSION EN SEMICONTINUO
 PARA EL TERPOLIMERO ST-MMA-ABU.
 CONDICIONES EXPERIMENTALES
 (SIN DESTILAR EL MONOMERO RESIDUAL DE LA SEMILLA)

Corrida	St (mól)	MMA (mól)	ABU (mól)	H ₂ O (g)	LSS (g)	Na ₂ CO ₃ (g)	n-DDM (g)	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	T (°C)	V.A.* (g/min)
B ^N -2	20	47	24	330	1.0	—	0.1	0.2	70	0.5

- V.A.* = Velocidad de adición de los monómeros.
- El emulsificante fue adicionado al reactor mezclado con los monómeros en los dos casos.
- Velocidad de agitación = 700 rpm
- Cantidad de monómero adicionada: B^N-1 = 50 g .
- Duración del semicontinuo: B^N-1 = 100 min .
- La corrida se dejó reaccionar 60 min en batch después de finalizar la adición de los monómeros.

3.2 FORMULACION.

Para realizar la experimentos de la síntesis del terpolímero en emulsión se usaron los siguientes reactivos:

- Monómeros.- Estireno (St), C_8H_8 , de PEMEX, 99.5% de pureza;
Metil Metacrilato (MMA) $C_5H_8O_2$, de Fenoquímica, S.A., 99.8% de pureza
Acrilato de butilo (ABu), $C_7H_{12}O_2$, de Celanese Mexicana, S.A., 99% de pureza.
Los tres monómeros grado reactivo.

- Medio de dispersión.- Agua destilada deionizada y hervida

- Emulsificante.- Lauril Sulfato de Sodio (LSS), $C_{12}H_{25}NaSO_4$, de Sigma Chemical Company, 99% de pureza, grado reactivo.

- Agente de trasferencia.- n-dodecil mercaptano (n-DDM), $C_{12}H_{26}S$, de Sigma Chemical Company 99% de pureza, grado reactivo.

- Electrolito.- Carbonato de Sodio, Na_2CO_3 , de Técnica Química, S.A., 95% de pureza grado reactivo.

- Iniciador.- Fersulfato de Potasio (FPS), $K_2S_2O_8$, de Productos Químicos Monterrey, 99% de pureza, grado reactivo.

3.3 DESCRIPCION DEL EQUIPO.

PROCESO BATCH.

Para el proceso batch, se sintetizaron los terpolímeros empujando un reactor cilíndrico de vidrio, encaquetado para controlar la temperatura, de 1.5 litros de capacidad, provisto de una tapa con cuatro boquillas esmeriladas, las cuales sirven para hacer las conexiones necesarias. La tapa se fija al reactor mediante una abrazadera. En el interior del reactor se encuentran dos mamparas, cuya función es homogenizar el sistema reaccionante. En la parte inferior se localiza una llave para la toma de muestras. Ver figura (1)

El reactor está equipado con:

- I. Agitador de propelas rectangulares de acero inoxidable, accionado por un motor eléctrico de velocidad variable, pasando el eje a través de un sello de mercurio y aceite para evitar el escape de los monómeros y la entrada de aire al reactor.
- II. Termopar electrónico ,Cole Palmer Instrument Company, modelo 8534-15, que registra la temperatura de la mezcla de reacción.

III. Tubo de vidrio (que llega hasta el fondo del reactor) el cual burbujea nitrógeno y crea una atmósfera inerte.

Se cuenta además con un sistema de calentamiento de agua, dotado de un termostato eléctrico con control automático de temperatura que permite la circulación de agua caliente a la chaqueta del reactor (La presión del control $\pm 1^{\circ}\text{C}$).

PROCESO SEMI-CONTINUO.

El reactor utilizado en el semi-continuo es el mismo que se empleó para el batch, pero con una modificación para la entrada de los monómeros, esta adaptación se realizó en la parte donde se encuentra el refrigerante utilizando un conector en "Y", instalando en una de las boquillas el refrigerante y en la otra el sistema de dosificación; este sistema comprende de una bomba inyectora, (Fig. 2) SAGE INSTRUMENT modelo 355, la cual regula el flujo de los monómeros, la inyección se realiza por medio de dos jeringas hipodérmicas de 100ml con pivote Luer de vidrio conectadas a mangueras de teflón que conducen al interior del reactor.

PROCESO DE DESTILACION DE MONOMERO.

La eliminación del monómero residual se realizó en un sistema de destilación presión reducida, con un matraz de bola de 1 litro de capacidad y una columna de destilación fraccionada.

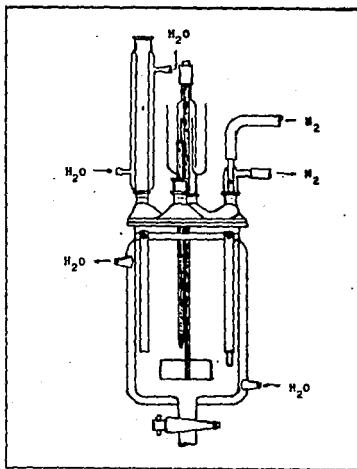


FIG. 1. Reactor de polimerización

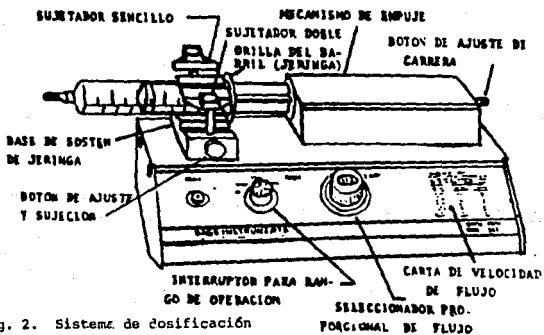


Fig. 2. Sistema de dosificación

3.4 CARACTERIZACION DEL TERPOLIMERO.

I. Dispersión de luz :

El diámetro de partícula de los polímeros se mide por medio de un "Nanosizer" Coulter N4SD de Coultronics dotado 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 la polidispersidad. El rango de medición de este equipo va desde 10 nm hasta 30,000 nm. En la preparación de la muestra se utiliza agua destilada y deionizada, se debe evitar la presencia de burbujas.

II. Resonancia Magnética Nuclear Protónica:

La composición del terpolímero fue determinada por resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^1H) en un aparato Varian Modelo EM 390 con 90 Hz de frecuencia, usando como disolvente cloroformo deuterado y tetrametilsilano como referencia.

III. Calorimetría Diferencial de Barrido:

La temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero se determinó mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el equipo Du Font 9900 . La computadora del analizador térmico Du Font tiene un sistema de microprocesamiento para seguir y controlar el proceso. La parte básica del analizador térmico es la computadora. El calentamiento se hizo en un rango de -70 a 150°C a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ con panel abierto y flujo de nitrógeno.

IV. Cromatografía de Permeación en Gel.

El análisis de la distribución de pesos moleculares en el terpolímero se realizó por cromatografía de permeación en gel (GPC), en un equipo Waters 401 con columna de μ -Styragel con tamaño de poro 10^3 a 10^6 , utilizando poliestireno como estándar en la curva de calibración.

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1 METODO EXPERIMENTAL.

MONTAJE DEL REACTOR.

El reactor tiene que estar perfectamente limpio de partículas extrañas y seco para el inicio de cualquier síntesis, se tienen que verificar perfectamente todas las conexiones con el objeto de no tener fugas de monómero o entradas de aire y ajustar la velocidad de agitación. Después de esto se conecta al sistema de calentamiento, a la temperatura deseada, y recirculación del agua, que está conectada a la chaqueta del reactor; la bomba de enfriamiento se adapta al refrigerante, el cual tiene como función condensar los monómeros volátiles del sistema.

El mismo reactor se utilizó para el batch y semi-continuo, Para el proceso semi-continuo se instala también el sistema de dosificación de los monómeros, verificando la velocidad de adición de los mismos y colocando las jeringas apropiadamente para su buen funcionamiento.

ALIMENTACION DEL REACTOR.

Los pasos a seguir para la alimentación del reactor son los siguientes:

- Desoxigenación del agua.- El agua destilada y deionizada, que sirve como medio dispersante, fue hervida durante 10 minutos aproximadamente para eliminar el oxígeno

disuelto en el agua (el O_2 inhibe la reacción). El agua desoxigenada se pesó y se alimentó al reactor, dejando 50 ml para disolver los reactivos (LSS , Na_2CO_3 , $K_2S_2O_8$).

- Lavado de monómeros.- Los monómeros metil metacrilato y acrilato de butilo se encuentran inhibidos por lo que es necesario lavarlos con una solución de NaOH al 3% en peso, y con agua deionizada, el secado de los monómeros se realiza con sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4). Para el monómero de estireno se purificó por destilación a presión reducida. Una vez purificados los monómeros se pesan y se agregan al reactor.

- Al estar presentes el agua y los monómeros en el reactor se burbujea nitrógeno y se pone en marcha la agitación.

- Se vierten el emulsificante (LSS) y el regulador de pH (Na_2CO_3) disueltos en el agua desoxigenada.

- Después de dejar por 5 min agitando los componentes del reactor, se adiciona el iniciador ($K_2S_2O_8$) disuelto y este momento se toma como $t = 0$ de la reacción.

MUESTREO DEL POLIMERO.-

- Se obtienen muestras del reactor de aproximadamente de 10 ml, vaciando estas dentro de frascos ambar, los cuales contienen hidroquinona como inhibidor, dichas muestras se mantienen en refrigeración inmediatamente después de haber sido tomadas. Las muestras se utilizan para caracterizar al terpolimero, mediante los siguientes análisis:

- Gravimetría.- cálculo de la conversión total en función del tiempo.

- Dispersión de luz.- medición del diámetro promedio de partículas.

- Cromatografía de permeación en gel (GPC).- obtención de la distribución de pesos moleculares.

- Resonancia magnética protónica (RMN H^1).- análisis de la composición del terpolimero.

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).- determinación de la temperatura de transición vítrea (tg).

COAGULACION Y PURIFICACION DEL POLIMERO.

Para las técnicas de GPC, RMN H^1 y DSC es necesario la precipitación y la purificación del polimero.

La desestabilización del látex provoca la precipitación del polimero. El desestabilizante no tiene que disolver al polimero, por lo que se usó metanol, agregándolo gota a gota y con agitación constante hasta precipitación total. El polimero se filtra al vacío, se lava con agua deionizada se seca en una estufa conectada al vacío a una temperatura aproximada de $40 \pm 3^\circ C$ hasta peso constante.

La purificación del polimero se realiza de la siguiente manera:

- Disolver el terpolimero en cloroformo grado reactivo.

- Filtrar la solución al vacío, eliminando impurezas.

- Precipitar la solución con metanol grado reactivo y filtrar al vacío.

- Secar la muestra en la estufa con vacío, a una temperatura de $40 \pm 3^\circ\text{C}$ hasta peso constante.

5.2 CALCULOS.

CONVERSION .-

Para calcular la conversión másica total de la reacción con respecto al tiempo, se utilizó un método gravimétrico, tanto para el proceso batch como para el semi-continuo.

PROCESO BATCH.

Este método consiste en obtener muestras de latex a diferentes tiempos de reacción, y colocar las frascos con inhibidor, pesar una pequeña cantidad de muestra (1 g) en charolas de aluminio las cuales han sido previamente taradas. Se registra el peso de la charola con latex, este peso que corresponde al monómero que no ha reaccionado, el polímero formado y los sólidos no poliméricos. La muestra se pone la estufa con vacío para evaporar el agua y el monómero.

Para el cálculo de la conversión total másica del terpolímero en batch se utilizó la siguiente fórmula:

$$X_t = \frac{M_a - M_{nt} - (F_c \times M_L)}{F_M \times M_L} \quad \dots(18)$$

donde:

- X_t = conversión total al tiempo t .
- M_s = peso de la muestra seca (g).
- M_{H_2O} = peso de la muestra de hidroquinona (g).
- M_L = peso de la muestra líquida (g).
- F_c = fracción de los componentes no volátiles presentes en el medio de la reacción al $t = 0$ (LiS , Na_2CO_3 , n -DDM y $K_2S_2O_8$).
- F_M = fracción en peso de los monómeros contenidos en la mezcla de reacción al $t = 0$.

$$F_c = \frac{M_{LiS} + M_{Na_2CO_3} + M_{n-DDM} + M_{K_2S_2O_8}}{M_T}$$

... (19)

$$F_M = \frac{M_A}{M_T}$$

... (20)

$$M_T = M_{H_2O} + M_A + M_{LiS} + M_{Na_2CO_3} + M_{n-DDM} + M_{K_2S_2O_8}$$

- M_{H_2O} = cantidad de agua alimentada (g).
- M_A = monómero total alimentado (g).
- M_{LiS} = lauril sulfato de sodio alimentado (g).
- $M_{Na_2CO_3}$ = carbonato de sodio alimentado (g).
- M_{n-DDM} = n -dodecil mercaptano alimentado (g).
- $M_{K_2S_2O_8}$ = persulfato de potasio alimentado (g).

PROCESO SEMI-CONTINUO.

Para el semicontinuo se utilizó el mismo método de muestreo que el utilizado en el batch, en cada uno de los experimentos se determinó la conversión instantánea (X_a) y la conversión total (X_t), a lo largo de toda la reacción para diferentes intervalos de tiempo, para así poder trazar las curvas de conversión en función del tiempo.

Para conocer las conversiones mencionadas arriba, se emplearon las siguientes expresiones :

A) Conversión instantánea.-

$$X_a = \frac{\% \text{ polímero } (t)}{\% \text{ monómero } (t)} \quad \dots (21)$$

B) Conversión total

$$X_t = \frac{\% \text{ polímero } (t)}{\% \text{ monómero final}} \quad \dots (22)$$

donde:

% polímero (t) = Cantidad de polímero formado al tiempo t (g).

% monómero (t) = Cantidad de monómero agregado al tiempo t (g).

% monómero final = Cantidad de monómero agregado al final de cada experimento.

Para la determinación de éstas cantidades se procedió de la siguiente manera:

C) polímero formado al tiempo t.-

$$\% \text{ polímero (t)} = \% \text{ de sólidos} - F \times 100 \quad \dots(24)$$

donde:

% de sólidos = cantidad en %, de sólidos presentes en la emulsión al tiempo t.

$F \times 100$ = cantidad total de sólidos no poliméricos presentes en la emulsión al tiempo t.

a) El % de sólidos se calcula con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de sólidos} = \frac{\text{peso de la muestra seca (*)}}{\text{peso de la muestra húmeda (*)}} \times 100 \quad \dots(25)$$

(*) estos datos se obtuvieron directamente de las muestras del reactor a cada tiempo t.

b) El valor de $F \times 100$ se obtiene de la siguiente forma:

$$F \times 100 = F_i \times 100 = (F_{LSS} + F_{K2S2O8} + F_{Na2CO3} + F_{n-DDM}) \times 100 \quad \dots(26)$$

donde:

F = Fracción total de sólidos no poliméricos presentes en la emulsión al tiempo t.

F_i = Suma de las fracciones individuales de sólidos no poliméricos en la emulsión al tiempo t.

F_{LSS} = Fracción de lauril sulfato de sodio al tiempo t.

F_{K₂S₂O₈} = Fracción de persulfato de potasio al tiempo t.

F_{Na₂CO₃} = Fracción de carbonato de sodio al tiempo t.

F_{n-DDM} = Fracción de n-dodecil mercaptano al tiempo t.

Para determinar cada fracción de sólidos no poliméricos (Z) presentes al tiempo t, se utilizó la siguiente expresión:

$$F_z = \frac{\text{masa de z presentes en la emulsión}}{\text{masa total de la emulsión}} = \frac{W_z}{W_T + (R \times t)} \quad \dots (27)$$

donde:

$$W_T = W_{LSS} + W_{K_2S_2O_8} + W_{Na_2CO_3} + W_{n-DDM} + W_{H_2O}$$

R = Velocidad de adición de los monómeros (g/min).

t = tiempo (min).

Aplicando la expresión anterior a cada elemento no polimérico presente en la emulsión tenemos:

b.1) Fracción de lauril sulfato de sodio.

$$F_{LSS} = \frac{W_{LSS}}{W_T + (R \times t)}$$

b.2) Fracción de persulfato de potasio.

$$F_{K_2S_2O_8} = \frac{W_{K_2S_2O_8}}{W_T + (R + t)}$$

b.3) Fracción de carbonato de sodio.

$$F_{Na_2CO_3} = \frac{W_{Na_2CO_3}}{W_T + (R + t)}$$

b.4) Fracción de n-dodecil mercaptano.

$$F_{n-DDM} = \frac{W_{n-DDM}}{W_T + (R + t)}$$

D) Monómero agregado al tiempo t:

$$\begin{aligned} \% \text{ monómero } (t) &= F_{\text{mon}} \times 100 = \frac{\text{masa de monómero al tiempo } t}{\text{masa total de emulsión}} \times 100 \\ &= \frac{(Rf)(t)}{W_T + (R \times t)} \end{aligned} \quad \dots (28)$$

Aquí:

Rf = flujo de adición de monómeros (g/min).

t = tiempo (min).

F_{mon} = Fracción de monómero

E) Cantidad de monómero final:

$$\% \text{ monómero final} = F \text{ mon } t_f = \frac{(R_f \times t_f)}{w_r + (R_f \times t_f)} \dots (29)$$

donde:

R_f = Flujo de adición de monómero (g/min).

t_f = Tiempo final de la corrida (min).

COMPOSICION MOLAR Y CONVERSION MOLAR.-

Para la obtención de estos datos se utilizó la técnica analítica de resonancia magnética nuclear protónica (RMN ¹H).

A partir del area de integración de los picos se puede saber la relación molar del compuesto.

Empleando este método Kobayashi (26,27)determinó que en el espectro de RMN ¹H del copolímero St-MMA (49/51 mol) se observan tres picos que son las señales de los hidrógenos del metóxido del MMA: X (δ = 3.3 ppm), Y (δ = 2.9 ppm) y Z (δ = 2.4 ppm); estos se producen por el efecto ya mencionado. Estos picos fueron asignados a una tríada centrada en el MMA y la secuencia de distribución determinada a partir de sus intensidades relativas. Este efecto se puede observar también en el terpolímero St-MMA-ABU, ya que las características espectral de los hidrógenos del metóxido es similar a la del copolímero St/MMA; sin embargo las intensidades relativas de la tríada de picos al ser comparada con la del copolímero resulta que para los picos Y y Z del terpolímero con respecto al pico X es menor, esto sugiere que la concentración de la secuencias St-MMA decrece en el terpolímero por el acoplamiento del ABU.

El cálculo para determinar la composición del terpolimero se realiza de la siguiente manera:

Se determina el área de la curva de integración para cada monómero; St (7 ppm), MMA X (3.3 ppm) Y (2.9 ppm) y ABu (3.6 ppm), dividiendo cada área entre los hidrogenos correspondiente para cada señal; St = 5 (anillo benzenico), MMA = 3 (metoxido $-OCH_3$) y ABu = 2 (metileno $-OCH_2-$) para luego sacar la fracción molar de cada monómero en el terpolimero.

$$\begin{aligned}
 X_{n_{St}} &= \frac{n_{St}}{nT} \times 100 & X_{n_{MMA}} &= \frac{n_{MMA}}{nT} \times 100 \\
 X_{n_{ABu}} &= \frac{n_{ABu}}{nT} \times 100 & & \dots (30)
 \end{aligned}$$

donde:

X_{n_i} = Composición del componente i en el polimero (% fracción mol).

n_i = Área de la curva de integración entre el número de hidrógenos del componente i.

nT = Es la sumatoria de todas las n_i .

Para determinar la conversión molar del polimero se utilizó la siguiente expresión:

$$X_n = \frac{nT}{nT_0} \dots (31)$$

donde :

n_T = número de moles totales al tiempo t .

n_{T0} = número de moles alimentados.

Para determinar los moles totales al tiempo t se parte de las siguientes igualdades:

- Conversión total.

$$\begin{aligned} X_t &= X_m M_0 = m_1 + m_2 + m_3 \\ &= n_1 PM_1 + n_2 PM_2 + n_3 PM_3 \end{aligned} \quad \dots (32)$$

- Por RMN 1H

$$X_t n_i = \frac{n_i}{n_T} \quad ; \quad n_i = (X_t n_i) (n_T) \quad \dots (33)$$

sustituyendo n_i en la ecuación (32) se tiene que:

$$X_T M_0 = (X_{T1}) (n_T) PM_1 + (X_{T2}) (n_T) PM_2 + (X_{T3}) (n_T) PM_3 \quad \dots (34)$$

sacando como factor común a n_T y despejándolo de la ecuación tenemos:

$$n_T = \frac{X_T M_0}{(X_{T1}) PM_1 + (X_{T2}) PM_2 + (X_{T3}) PM_3} \quad \dots (35)$$

NUMERO PROMEDIO DE PARTÍCULAS:

Conociendo el diámetro promedio de partículas (dispersión de luz) y la composición del terpolímero (RMN ¹H), puede determinarse el número promedio de partículas por centímetro cúbico de emulsión mediante la ecuación:

$$N_p = \frac{\text{volumen de terpolímero}}{(\text{volumen de partículas})(\text{volumen total de fase})} \quad \dots (36)$$

sabiendo que:

$$- \text{volumen de terpolímero} = \frac{\text{masa del terpolímero}}{\text{densidad del terpolímero}} \quad \dots (37)$$

$$\text{masa del terpolímero} = (MA) (\%T) \quad \dots (38)$$

$$\text{densidad del terpolímero} = \delta_{ps} f_{ps} + \delta_{PMMA} f_{PMMA} + \delta_{PABu} f_{PABu} \quad \dots (39)$$

donde:

MA = masa adicionada de los monómeros.

%T = conversión masica al tiempo t.

δ_{ps} = densidad del poliestireno (1.12 g/cm³)

f_{ps} = fracción en peso de poliestireno al tiempo t.

δ_{PMMA} = densidad del polimetil metacrilato (1.19 g/cm³).

f_{PMMA} = fracción en peso de polimetil metacrilato al tiempo t.

δ_{PABu} = densidad del poliácrlato de butilo (1.03 g/cm³).

f_{PABu} = fracción en peso de poliácrlato de butilo al tiempo t.

= volumen total de fase = vol. de fase acuosa + vol fase organica

$$\text{vol. total de fase} = V_{H_2O} + V_{St} + V_{MMA} + V_{ABu}$$

$$= V_{H_2O} + \left[\frac{St}{\delta_{St}} + \frac{MMA}{\delta_{MMA}} + \frac{ABu}{\delta_{ABu}} \right]$$

... (40)

donde:

δ_{St} = densidad del estireno (0.906 g/cm^3)*

δ_{MMA} = densidad del metil metacrilato (0.944 g/cm^3)*

δ_{ABu} = densidad de acrilato de butilo (0.899 g/cm^3)*

* = a 20°C

$$\text{volumen de partícula} = \left(\frac{4}{3} \pi \right) \frac{d_p^3}{8}$$

$$\text{vol. de partícula} = 0.5236 d_p^3$$

V. RESULTADOS Y DISCUSION.

Se realizaron un total de diez experimentos de los cuales ocho de ellos se efectuaron en proceso batch, y lo dos restantes en semi-continuo.

En batch se estudio el efecto de la agitación, la temperatura y la alimentación sobre la composición del terpolimero.

Para los semi-continuos se analizó la influencia que tiene el monómero residual en la semilla sobre la composición del terpolimero.

BATCH.

Para el proceso batch se varió la agitación en los tres primeros experimentos con el objetivo de aumentar la conversión del ABu. Este monómero debido a su poca reactividad no presentaba conversiones elevadas, y se tenía la hipótesis de que al aumentar la agitación en nuestro sistema el acrilato de butilo se incorporaría a las micelas con mayor facilidad. Las velocidades de agitación con la cuales se trabajó son: C-1 = 250 rpm, C-2 = 700 rpm y C-3 = 900 rpm.

De los experimentos anteriores se seleccionó aquel que presenta una composición más homogénea en el terpolimero y en este caso se analizó la influencia de la temperatura sobre la cinética y la composición del terpolimero (Corridas C-4 y C-5).

En la corrida C-6 se modificó la concentración de monómeros.

SEMILLA.

Para la obtención de semilla (C-7ⁿ) se utilizó la misma formulación que el experimento C-4, la única variable es el tiempo de reacción (C-7ⁿ = 40 min. y C-4 = 240 min.) y la cantidad de n-DDM. Al término de la reacción se destiló el monómero residual contenido en el sistema, este proceso tuvo como objetivo principal el tener una semilla de composición homogénea sin monómero (ver tabla II).

El experimento C-8ⁿ es una semilla con la misma formulación C-4, que contiene monómero. El tiempo de reacción es de 60 min. con conversión final de 91.80% lo cual nos indica que tenemos un 8.20% de monómero sin reaccionar.

SEMI-CONTINUO.

C7ⁿ-1 y C8ⁿ-2 se realizan a la misma velocidad de adición de monómeros, su diferencia radica en que en un caso la adición de monómero se realiza sobre un polímero que no contiene monómero residual (C7ⁿ-1), y en el otro contiene una pequeña cantidad de monómero (C8ⁿ-2).

El objetivo de realizar procesos semi-continuos sobre semillas es obtener un polímero con composición homogénea a conversiones elevadas, ya que como se mencionó la relación agua-monómero en un semicontinuo sin semilla es mayor, lo que nos provoca al inicio una mayor deriva de la composición, esto debido a la solubilidad que presentan los monómeros ABr y MMA, para disminuir esta relación agua-monómero se utiliza la semilla que además tiene una composición homogénea, la composición de los monómeros adicionados está relacionada con la composición que presenta la semilla esto con el objeto de poder conservar la relación de monómeros en el terpolímero y así tener homogeneidad en el polímero.

5.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados experimentales de las corridas en batch de las semillas y de los procesos semi-continuos son analizados siguiendo este orden:

- % DE CONVERSION (% X_t , % X_{inat} , % X_o).
- DIAMETRO DE PARTICULA (D_p).
- NUMERO DE PARTICULA (N_p).
- COMPOSICION MOLAR (f_1 , f_2 y f_3).
- TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (T_g).
- PESOS MOLECULARES PROMEDIO (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z y I.P).

PROCESO BATCH.

EFEECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACION.
(CORRIDAS: C-1 , C-2 , y C-3).

TABLA 5.1 CORRIIDA 1.

tiempo (min)	X_t (%)	D_p (nm)	$N_p \times 10^{14}$ (part/cm ³)
4	—	—	—
8	—	—	—
12	12.63	—	—
16	24.28	—	—

TABLA S.1 CORPIDA 1.
 CONTINUACION

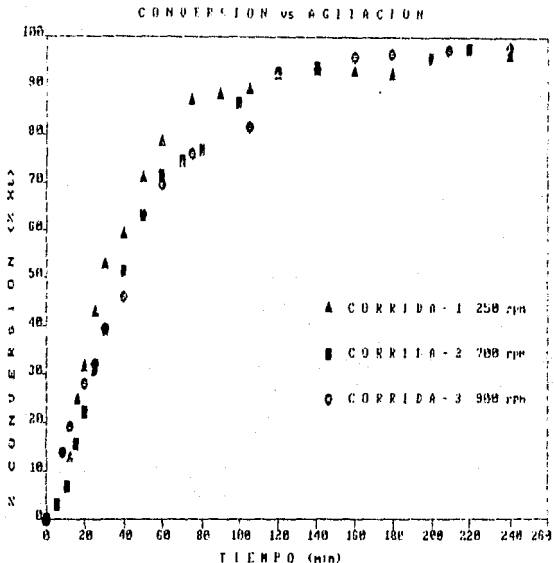
tiempo (min)	X_t (%)	D_p (nm)	$N_p \times 10^{14}$ (part/cm ³)
20	31.20	55.82	4.24
25	42.68	—	—
30	52.29	69.73	3.65
40	58.79	—	—
50	70.48	—	—
60	78.12	75.50	4.20
75	86.72	—	—
90	87.95	—	—
105	89.19	—	—
120	92.15	77.77	4.62
140	93.00	—	—
160	92.73	—	—
180	92.01	85.93	3.43
210	—	—	—
240	95.96	82.86	3.69

TABLA 5.2 CORRIDA 2.

tiempo (min)	X_t (%)	D_p (nm)	$N_p \times 10^{14}$ (part/cm ³)
3	1.06	—	—
5	3.04	—	—
10	6.74	—	—
15	15.70	56.3	2.07
20	22.62	—	—
25	30.83	—	—
30	39.03	63.56	3.58
40	51.15	—	—
50	62.80	70.66	4.18.
60	71.49	—	—
70	74.30	—	—
80	76.66	—	—
100	86.33	79.33	4.06
120	92.60	—	—
140	93.78	—	—
180	64.34	—	—
200	95.46	—	—
220	96.62	—	—
240	97.52	76.96	4.34.

TABLA 5.3 CORRIDA 3.

tiempo (min)	λ_1 (%)	Dp (nm)	$N_p \times 10^{14}$ (part/cm ³)
4	6.94	---	---
8	13.69	---	---
12	19.22	54.1	2.94
16	12.04	---	---
20	28.00	66.1	2.31
25	32.15	---	---
30	39.5	74.1	2.30
40	46.25	---	---
50	63.27	---	---
60	69.33	77.86	3.49
75	75.76	---	---
90	71.57	---	---
105	81.61	---	---
120	92.70	---	---
140	93.41	80.8	4.24
160	95.82	---	---
180	96.52	78.42	4.68
210	97.30	---	---
240	98.01	74.4	4.78



GRAFICA 5.1 Variación de la conversión global (% X) en función del tiempo (t) para las corridas C-1, C-2 y C-3, la alimentación inicial es de 25-50-25 % en peso de St-MMA-ABu respectivamente. Estudio del efecto de la velocidad de agitación en la composición del terpolímero.

La cinética de reacción para el terpolímero como se observa en la gráfica 5.1 no presenta cambios apreciables para un aumento en la velocidad de agitación, esto significa que para las tres diferentes velocidades (C-1=250, C-2=700 y C-3=900 rpm) la constante de polimerización es idéntica en los tres casos y, teniendo como conversión final un pequeño incremento para la corrida con mayor velocidad de agitación; conversión final: C-1 = 96% , C-2 = 97.52% y C-3 = 98.01% .

Para la corrida C-3 los monómeros fueron agregados casi inmediatamente que se adicionó el emulsificante al reactor y no como en las otras corridas donde los monómeros se adicionan al reactor después de un intervalo de tiempo de 5 min de haber permanecido el emulsificante en el reactor, la razón de este proceder se debe a que el emulsificante producía demasiada espuma debido a la agitación tan grande que presenta esta corrida, llegando muchas veces la espuma hasta el sistema de enfriamiento donde parte de esta permanecía durante toda la reacción produciéndose así pérdidas de emulsificante lo cual nos afecta en el número promedio de partículas.

Podemos decir que en este sistema St/MMA/AFB₁ que la agitación no influye en la cinética de reacción para una polimerización en emulsión. En este caso la velocidad de polimerización depende principalmente del número de partículas, la concentración de monómero variará poco en tanto queden gotas de monómeros en exceso,

Velocidad de polimerización por centímetro cúbico de emulsión es:

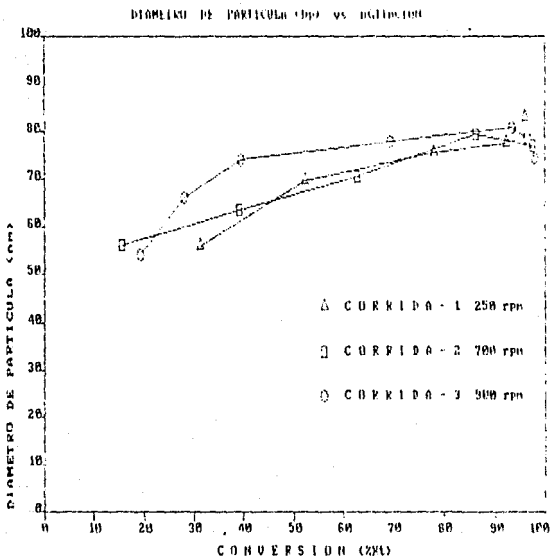
$$r_p = K_p [M_p] \frac{N}{3} \quad \dots (41)$$

donde:

K_p = Constante de velocidad de propagación.

$[M_p]$ = Concentración del monómero en la partícula de polímero.

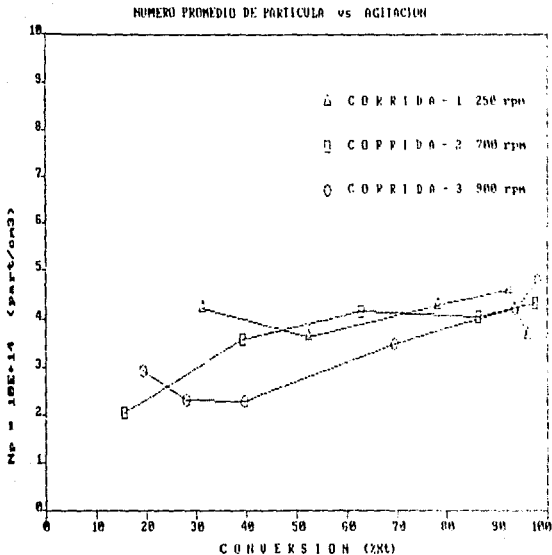
N = Número de partículas de polímero por centímetro cúbico.



GRAFICA 5.2 Variación del diámetro promedio de partícula (D_p) en función de la conversión global (%) $X(t)$ para las corridas C-1, C-2 y C-3 donde la alimentación inicial es de 25-50-25 % en peso de St-MMA-ABu respectivamente. Estudio del efecto de la velocidad de agitación en la composición del terpolímero.

El diámetro promedio final en las partículas de polímero para las diferentes velocidades de agitación (C-1 = 250 C-2 = 700 y C-3 = 900 rpm) tiende a disminuir al incrementar la agitación, para C-1 tenemos un diámetro promedio final de 82.8nm para C-2 = 76.9nm y C-3 = 74.4nm.

Se observa en la gráfica 5.2 que para C-3 el tamaño de partícula tiene un aumento muy drástico entre 20 y 40% de la conversión debido a un efecto sinterizado de las partículas, este fenómeno se discutirá más adelante.

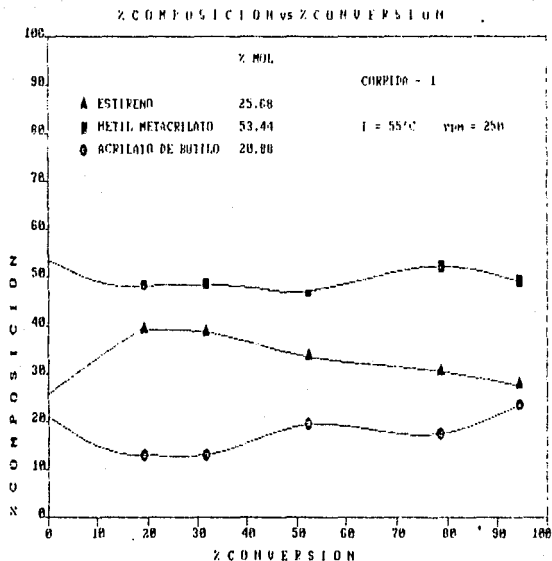


GRAFICA 5.3 Variación del número de partícula (N_p) en función de la conversión global (% X_t) para las corridas C-1, C-2 y C-3 donde su alimentación inicial es de 25-50-25 % en peso de St-MMA-ABU respectivamente. Estudio del efecto de la velocidad de agitación en la composición del terpolímero.

Como puede apreciarse en la grafica 5.3 el comportamiento del diametro promedio de partícula es diferente para las tres corridas, y su valor final tiende a aumentar cuando la agitación aumenta: C-1 = 3.69×10^{14} , C-2 = 4.34×10^{14} y C-3 = 4.78×10^{14} partículas/cm³. Para la C-2 el intervalo de crecimiento del número de partículas se encuentra entre 20 y 55 % de conversión global, para luego en la ultima etapa de la reacción la tendencia es mantenerse constante.

TABLE 5.4 COPOLYMER 1.

CONVERSION MOLAR (% X_n)	COMPOSITION		
	St (f_1)	MMA (f_2)	ABu (f_3)
0.0	25.68	53.44	20.88
31.60	38.66	48.32	13.01
52.30	33.47	47.21	19.31
78.62	30.43	52.17	17.39
94.36	27.51	48.99	23.48
96.20	30.18	50.94	18.86



GRAFICA 5.4 Variación de la composición molar (f_1, f_2, f_3) en función de la conversión molar (% X_n) para la corrida C-1 donde la alimentación es de 25.08-53.44-20.88 % mol de St-MMA-ABu respectivamente. Estudio del efecto de la velocidad de agitación en la composición del terpolímero.

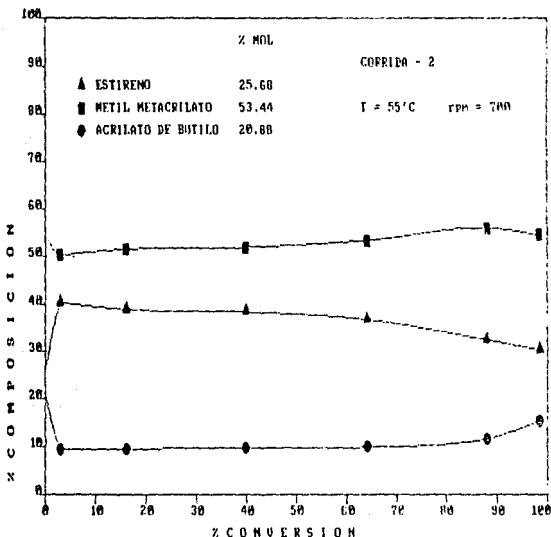
La composición para la corrida C-1 no presenta homogeneidad, observándose variaciones en la composición del terpolímero. Esta corrida tiene como velocidad de agitación 250 rpm que es la velocidad más baja con la que se trabajó.

Se espera que para las demás corridas, en donde la velocidad de agitación es mucho mayor se obtenga una mayor composición de ABu, ya que como podemos observar en la grafica 5.1 la composición del monómero menos reactivo es escasa al principio de la reacción con respecto a los otros dos monómeros.

TABLA 5.5 COPPOLA 2

CONVERSION MOLAR (%)	COMPOSICION		
	St (f ₁)	MMA (f ₂)	ABu (f ₃)
0.0	25.68	53.44	20.82
3.10	40.40	50.20	9.40
16.06	38.90	51.50	9.50
39.75	38.40	51.90	9.70
64.18	36.75	53.37	9.90
87.99	32.43	55.99	11.58
98.51	30.26	54.31	15.37

Z COMPOSICIONES Z CONVERSION

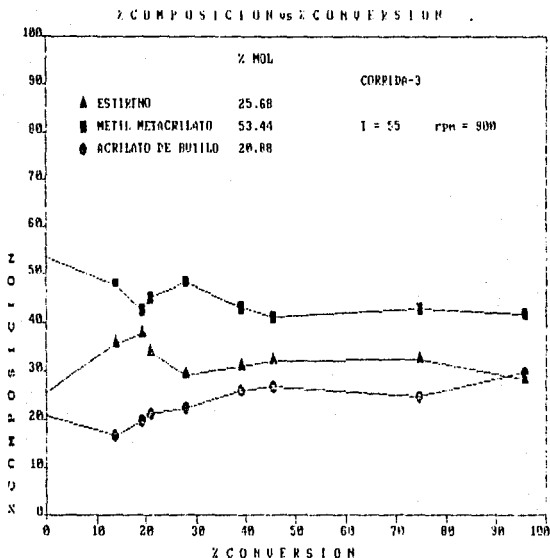


GRAFICA 5.5 Variación de la composición molar (1,2,3) en de la conversión molar (% %) para la corrida C-2 donde la alimentación es de 25.00-53.44-20.88 % mol de St-MMA-Abu respectivamente. Estudio del efecto de la velocidad de agitación sobre la composición del terpolímero.

Para esta corrida se observa (grafica 5.5) que existe una zona homogénea en composición que va desde aproximadamente 2-65% de conversión molar, al principio y al final de la reacción se observa una deriva en la composición del terpolímero. C-2 presenta algo muy interesante, que es la existencia de un azeotropo unitario para el MMA, en donde se aprecia que su composición es muy similar a la composición de la alimentación.

TABLA 5.6 CORRIDA 3

CONVERSION MOLAR (%X _n)	C O M P O S I C I O N		
	St	MMA	ABu
	(f ₁)	f ₂	f ₃)
0.0	25.68	53.44	20.88
13.77	35.55	47.77	16.66
19.22	37.62	42.57	19.80
20.91	33.68	45.26	21.05
27.81	29.21	48.31	22.47
38.88	30.92	43.29	25.77
45.39	32.14	41.07	26.78
74.76	32.28	43.04	24.66
82.09	28.91	56.02	15.66
90.07	27.48	38.16	34.35
94.73	29.45	43.41	27.13
95.57	28.35	41.79	29.85



GRAFICA 5.6 Variación de la composición molar (f_1, f_2, f_3) en función de la conversión molar ($X_{\%}$) para la corrida C-3 donde la alimentación es de 25.08-53.44-20.88 % mol de St-MMA-Abu respectivamente. Estudio del efecto de la velocidad de agitación sobre la composición del terpolímero.

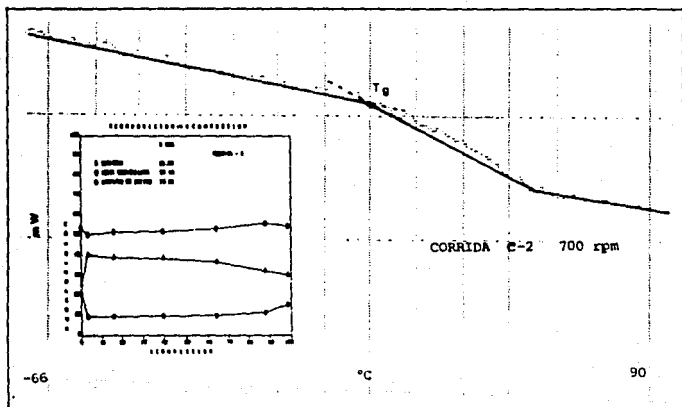
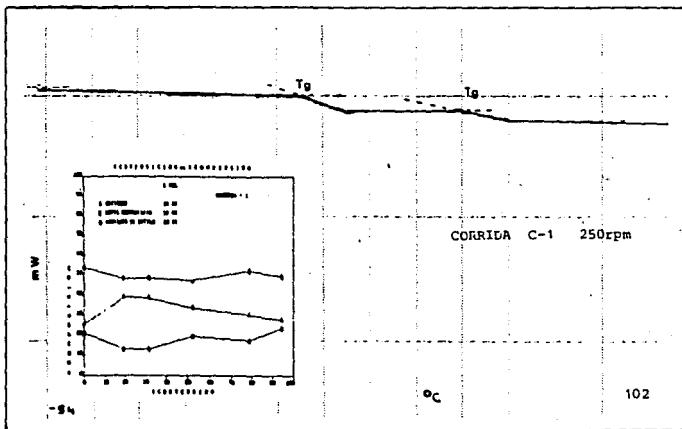
Lo que podemos mencionar es que C-3 no presenta una zona en donde la composición del terpolímero sea homogénea observándose zonas ricas en St y bajas en MMA hasta un 20 % de conversión, para luego tener zonas ricas en MMA y pobres de St entre 20-50 % de conversión. El Abu tiene un comportamiento muy singular, ya que se aprecia un incremento de este monómero en la composición del terpolímero, este fenómeno será discutido más adelante.

TABLA 5.7 CORRIDAS C-1, C-2 y C-3
 TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA
 (C Tg)

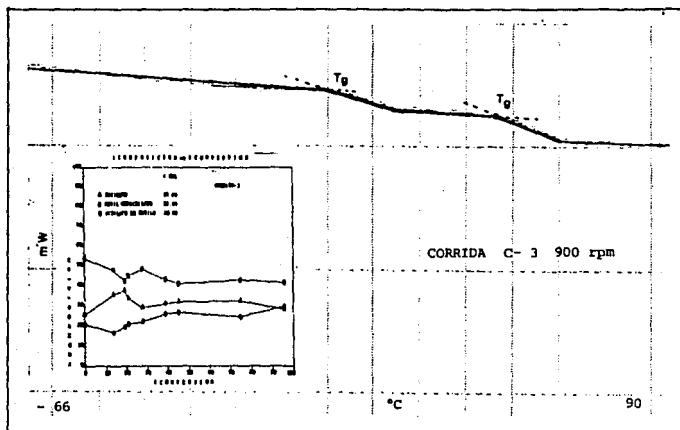
Corrida	Inicio (°C)	Tg (°C)	Punto medio (°C)	Final (°C)	Intervalo de transición (°C)
C-1	12.90	12.90	19.55	23.42	10.52
	51.92	59.10	69.57	69.57	17.65
C-2	52.31	52.31	60.78	67.26	14.95
C-3	5.63	5.63	23.42	22.94	17.95
	56.01	56.01	62.42	65.87	9.85

TABLA 5.8 CORRIDAS C-1, C-2 y C-3
 PESOS MOLECULARES PROMEDIO

CORRIDA	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	I.P.
C-1	46.000	115.000	250.000	2.52
C-2	27.000	54.000	92.000	2.02
C-3	30.000	60.000	103.000	2.00



GRAFICA 5.6-A Temperatura de Transición Vitrea (Tg) para las corridas C-1, C-2 y C-3. Efecto de la velocidad de calentación.



GRAFICA 5.6-A Temperatura de Transición Vitrea (T_g) para las corridas C-1, C-2 y C-3. Efecto de la velocidad de agitación.

En la grafica 5.6-A tenemos los termogramas de las corridas C-1, C-2 y C-3, con sus respectivas graficas de composición molar contra conversión molar. Como se puede apreciar C-1 y C-3 presentan dos T_g 's y C-2 solo una T_g , analizando esta resultados con respecto a la velocidad de agitación, no se observa una relación directa entre esta variable y la temperatura de transición vítrea del terpolimero.

Por otro lado si, si relacionamos la transición vítrea con la composición del terpolimero, tenemos que el polímero donde se tiene la menor variación en la composición, presenta una sola T_g (C-2), y donde la deriva en composición es mayor tenemos dos T_g 's (C-1 y C-3). Con lo que podemos postular que la agitación influye en la composición del polimero, y esta influencia se ve reflejada en la temperatura de transición vítrea.

B A T C H

EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACION SOBRE LA CINETICA DE REACCION (% X_t).

Analizando la influencia de la agitación sobre la conversión final tenemos que para C-1 es de 96.00% para C-2 es 97.52% y para C-3 de 98.01, estos resultados nos muestran que al ir incrementando la velocidad de agitación en cada corrida se observa que la conversión tiene un incremento, este aumento en la conversión no es tan significativo (2% de aumento en la conversión de 250 rpm a 900 rpm), por lo que no podemos decir que exista una relación notable directa de la agitación con la cinética de la reacción.

En la gráficas 5.1 se aprecia que la cinética de reacción es relativamente rápida, alcanzando a los 100 min de reacción un 90% de conversión, y a partir de este punto la reacción avanza lentamente, llegando a alcanzar a los 240 minutos de reacción entre 96.00 y 97.52 de conversión final.

Las curvas de conversión en función del tiempo de C-1, C-2 y C-3 muestran que la velocidad de polimerización es prácticamente idéntica para las tres corridas, teniendo cada una diferente velocidad de agitación.

Con lo dicho anteriormente y observando los resultados experimentales, podemos concluir que la agitación, siendo ésta un factor mecánico, no influye directamente en la cinética de reacción, en la polimerización en emulsión.

EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACION SOBRE EL DIAMETRO PROMEDIO DE PARTICULA (D_p).

Lo que esperaríamos es una ligera disminución en el diámetro de partícula promedio al ir aumentando la velocidad de agitación, experimentalmente la diferencia en el diámetro final de las corridas C-1, C-2 y C-3 no es tan significativa como se puede apreciar en la gráfica 5.2.

Cuando tenemos 250 rpm el diámetro es de 82.86 nm que correspondería a la corrida C-1, para la C-2 con una velocidad de agitación de 700 rpm el diámetro alcanzado por las partículas es de 76.96 nm y para la corrida donde se tiene 900 rpm tenemos 74.4 nm que es el tamaño de la partícula de C-3.

En el transcurso de la reacción se observa que el diámetro de partícula aumenta al principio y luego tiende a permanecer constante.

Para la corrida C-3 observamos en la gráfica 5.12 un rápido crecimiento en el diámetro de partícula a conversiones relativamente bajas, en donde después de este aumento tiende a estabilizarse el tamaño de las partículas, en otras palabras en un intervalo de tiempo corto (aproximadamente 15 min.) el diámetro aumento de 54.1 nm a 74.9 nm siendo este valor muy alto con respecto a las otras corridas.

Podría pensarse en primera instancia que debido a la gran velocidad de agitación que presenta este experimento los monómeros se incorporan con facilidad en las micelas y estas al contener una mayor cantidad de monómero se hinchan provocando un aumento en el diámetro, pero sabemos que el hinchamiento de las partículas se debe aun efecto termodinámico y no aun efecto mecánico como el mencionado anteriormente. Un argumento más valido es el del efecto de sinterizado, esto es la floculación de dos partículas pequeñas para la formación de una grande lo cual explicaría el aumento de tamaño de las partículas al inicio de la reacción (5).

EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACION SOBRE EL NUMERO PROMEDIO DE PARTICULAS (N_p).

Al no presentarse ningun cambio apreciable en el diámetro , nos lleva a postular que entonces el número de partícula promedio no varió notablemente.

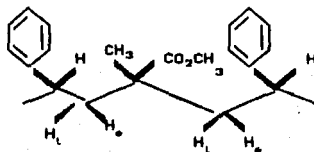
Para la corrida C-1 tenemos un numero de partículas de 3.69×10^{14} partículas/cm³, que es el valor más bajo de partículas con respecto a los otros experimentos C-2 = 4.34 y C-3 = 5.02×10^{14} partículas/cm³.

Como se observa los números de partículas para las diferentes corridas estan en el mismo orden de magnitud, aunque para C-3 se tenga una disminución a conversiones bajas su tendencias es al aumento de partículas.

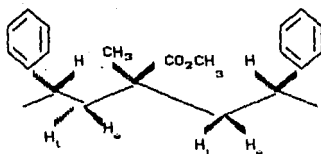
EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACION EN LA COMPOSICION DEL TERPOLIMERO (f_1 , f_2 y f_3).

Para la obtención de datos de composición para el terpolimero de St-MMA-ABu se tenían problemas tanto cuantitativa como cualitativamente por el desdoblamiento del MMA en tres picos los cuales se sobreponían a los picos de ABu.

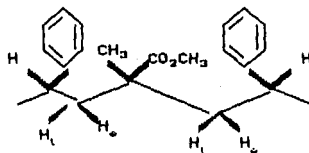
Segun Kobayashi (26, 27) existe efecto pantalla del St sobre los hidrógenos metoxi del MMA provocando que su pico que esta a 3.6 ppm se desdoble en tres picos. Este fenómeno lo comprueba al aumentar la proporción de St en el terpolimero pues el pico del MMA aumenta su desdoblamiento en los tres picos. Para calcular la concentración de St utilizó la calibración por medio de Infrarrojo utilizando terpolimeros con 100 % de conversión y para calcular la relación de MMA y de ABu se usó la relación del proton metoxi del MMA al proton del $-O-CH_2-$ del ABu. Recientemente Bovey (30) ha explicado que estos tres picos se deben a las tres secuencias de St-MMA siguientes :



COSINDIO (3.35 ppm)



COHETERO (2.85 ppm)



COISO (ca. 2.20 ppm)

Estas figuras nos muestran el efecto pantalla del St sobre el H del grupo metoxi del MMA. Esto se visualizó cuando se obtuvo un copolímero St-MMA completamente alternado usando sesquicloruro de diel aluminio . Se observó que a pesar de 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 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 .

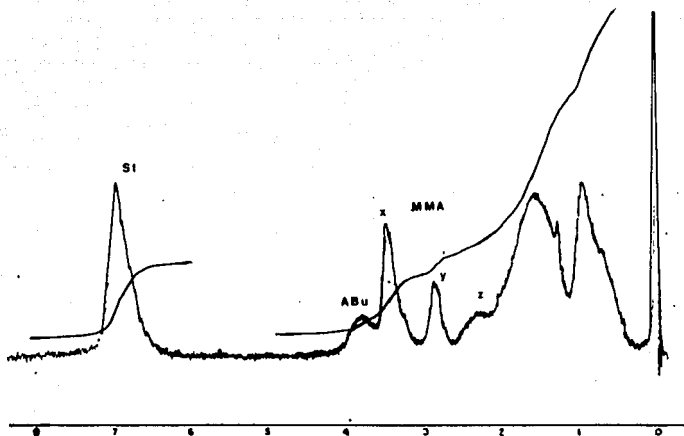


Fig. 3. Espectro de RMN H^+ del terpolímero St/MMA/ABu a 60 MHz.

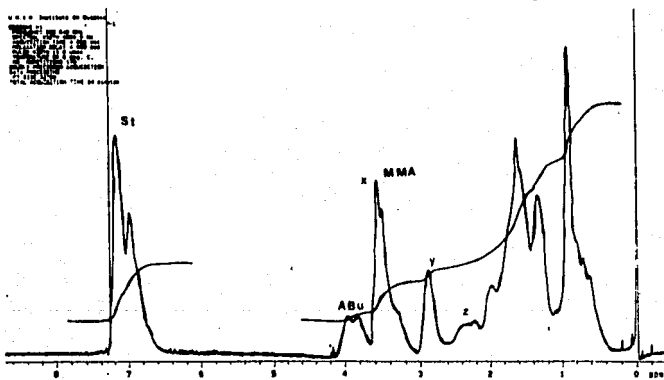


Fig. 4. Espectro de RMN H^+ del terpolímero St/MMA/ABu a 299.9 MHz.

La agitación es un factor mecánico, el cual muy poco ó casi nada ha sido estudiado sobre la influencia de esta variable sobre la cinética y composición de los polímeros sintetizados en emulsión. Por lo que este trabajo solo discutirá aspectos muy particulares de la influencia de la velocidad de agitación en la composición del terpolímero estireno-metil metacrilato-acrilato de butilo, la razón fundamental es la escasez de información y para realizar un estudio más amplio es necesario trabajar con sistemas ya caracterizados y más simples en donde se puede observar con mayor criterio la influencia mecánica en la composición del polímero. Por lo que esta tesis servirá como referencia para trabajos posteriores en donde se analice esta variable.

Sin perder de vista el objetivo principal de esta tesis, que es la obtención de un terpolímero homogéneo en composición, y para lo cual debido a la naturaleza de los monómeros hidrofílicos (MMA y ABu) y la poca reactividad del (ABu) es de suma importancia el incremento de acrilato de butilo en la composición del terpolímero. Partiendo de la hipótesis de que la velocidad de agitación podría provocar que el monómero ABu tuviera una mayor aportación en la composición del terpolímero, debido al incremento del esfuerzo cortante provocado por las aspas del agitador al aumento de la agitación, provocando así una mayor turbulencia en el seno de la reacción lo cual provocaría una mayor probabilidad de que en las partículas en crecimiento penetren el ABu lo cual sería muy favorable para que su composición en el polímero se incrementara.

Los resultados obtenidos al parecer concuerdan con lo planteado, esto es, se observa un incremento de acrilato de butilo en la composición del terpolímero con un aumento en la velocidad de agitación, esto se puede ver más claramente en las

gráficas 5.4, 5.5 y 5.6 en donde se aprecia claramente que la composición para las tres corridas es diferente, y teniendo encuenta que la formulación de estos experimentos es idéntica siendo la única variable la agitación; observando estos resultados lo que podemos postular es que la composición del terpolímero de estireno-metil metacrilato-acrilato de butilo sí se ve afectada por la velocidad de agitación.

La corrida en la cual se observa mayor homogeneidad en su composición es C-2 donde la velocidad de agitación empleada es de 700 rpm, la homogeneidad se observa hasta una conversión de 65%, esta corrida presenta la característica de tener un azeotropo unitario de metil metacrilato, o sea su composición de alimentación se conserva a lo largo de toda la reacción. La corrida donde se observa una mayor dispersión en composición es la C-3 en la cual se trabajó a 900 rpm.

EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACION SOBRE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (Tg).

En nuestro caso la Tg nos ayudará a correlacionar al homogeneidad del terpolímero cualitativamente, esperando una transición vítrea para el polímero que presente una menor variación en su composición, la Tg está estrechamente relacionada con la homogeneidad del polímero (30).

Como observamos en la tabla 5.7 la corrida C-1 y C-3 presenta dos temperaturas de transición vítrea, para C-2 solo tenemos una Tg. Si analizáramos la composición de estas corridas con respecto al tiempo, observaríamos que para las corridas C-1 y C-3 existen zonas en donde la composición es heterogénea, la

única corrida que presenta una homogeneidad más significativa es C-2, presentando como ya se mencionó una sola T_g . En base a estas observaciones se puede postular que la temperatura de transición vítrea se ve afectada por la homogeneidad del terpolímero y que puede ser una herramienta más para la identificación de este.

EFEECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACION SOBRE EL PESO MOLECULAR PROMEDIO (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z y I.P.).

Los pesos moleculares promedio para las corridas C-1, C-2 y C-3 en donde se utilizó la misma cantidad de agente de transferencia (0.5 ml de n-dodecil mercaptano), no presentan una variación notable, el índice de polidispersidad (\bar{M}_w / \bar{M}_n) nos indica una tendencia a los pesos moleculares altos lo cual nos lleva a pensar en una terminación por acoplamiento.

Con los datos de la tabla 5.8 podemos decir que la velocidad de agitación no influye en el peso molecular promedio del polímero, estos valores no presentan alguna tendencia la cual nos indique lo contrario.

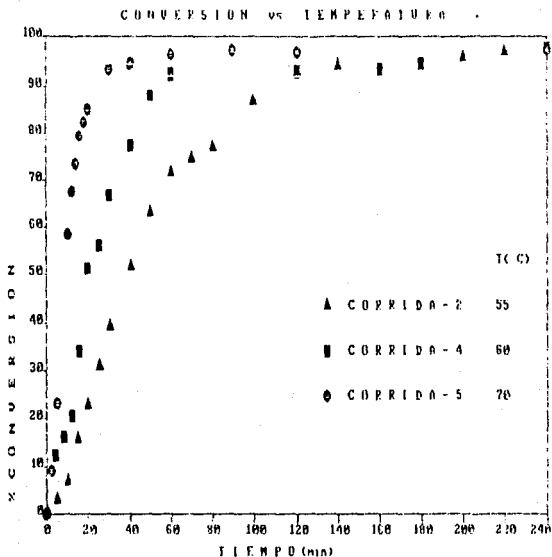
EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCION.
 (CORRIDAS: C-2 , C-4 y C-5).

TABLA 5.9 CORRIDA 4.

tiempo (min)	Δt (%)	Dp (nm)	$N_p \times 10^{14}$ (part/cm ³)
4	12.34	---	---
8	16.05	---	---
12	20.51	60.80	2.16
16	34.01	---	---
20	51.27	---	---
25	56.30	---	---
30	66.90	70.72	4.48
40	77.25	---	---
50	87.98	---	---
60	92.36	---	---
75	91.99	83.33	4.74
90	90.77	---	---
105	92.01	---	---
120	92.80	---	---
140	---	---	---
160	93.16	---	---
180	94.36	---	---
210	96.53	---	---
240	97.61	80.01	4.44

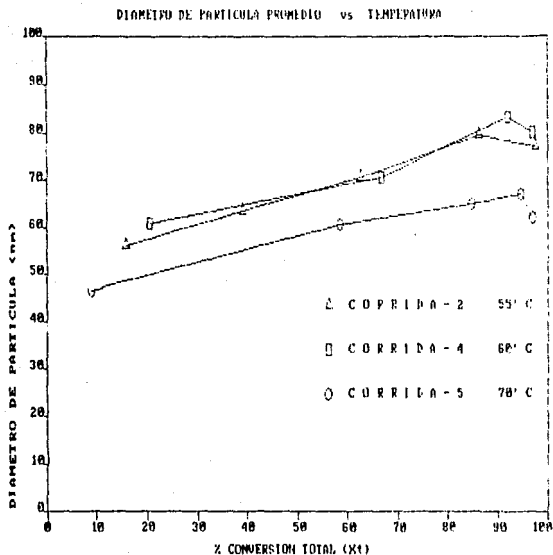
TABLA 5.10 COPRODA 5.

tiempo (min)	X_t (%)	D_p (nm)	$N_p \times 10^{14}$ (part/cm ³)
2	9.12	46.7	3.52
5	23.33	—	—
10	58.53	60.5	6.20
12	67.62	—	—
14	73.54	58.2	6.70
16	79.28	—	—
18	82.39	—	—
20	84.89	65.0	7.30
30	93.32	—	—
40	94.52	67.0	7.46
60	96.13	—	—
90	97.14	—	—
120	96.89	—	—
180	97.25	—	—
240	96.98	62.2	8.72



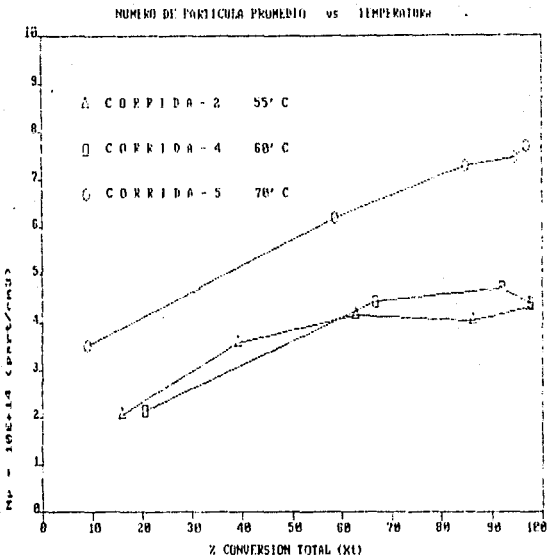
GRAFICA 5.7 Variación de la conversión global (% X) en función del tiempo (t) para la scorridas C-2, C-4 y C-5 donde su alimentación es de 25-50-25 % en peso de St-MMA-ABu respectivamente. Estudio del efecto de la temperatura en la composición del terpolímero.

En las corridas C-2, C-4 y C-5 la única variante es la temperatura que va desde 55°C a 70°C, para C-2 y C-5 respectivamente, y para C-4 = 60 °C; observándose en la grafica 5.14 que la velocidad de polimerización aumenta cuando se aumenta la temperatura de reacción, manteniéndose la misma conversión final C-2 = 97.52%, C-4 = 97.61% y C-5 = 97.90%. Con lo que podemos concluir que la temperatura es un factor que afecta la cinética de reacción en la polimerización en emulsión.



GRAFICA 5.8 Variación del diámetro promedio de partícula (D_p) en función de la conversión global (X_t) para las corridas C-2, C-4 y C-5 donde su alimentación es 25-50-25 % en peso de St-MMA-AIu respectivamente. Estudio del efecto de la temperatura en la composición del terpolímero.

Para las corridas C-2 y C-4 no existe variación en el diámetro final, ya que para C-2 tenemos un diámetro de 79.96 nm y para C-4 es de 80.01 nm. En la corrida C-5 donde se encuentra la temperatura más alta de reacción el diámetro promedio final es de 62.2 nm siendo éste el más pequeño de los tres, esta disminución del diámetro al aumentar la temperatura se debe a una solubilización de los monómeros en el agua lo que provoca una nucleación homogénea teniéndose así un diámetro menor y un número de partículas mayor.

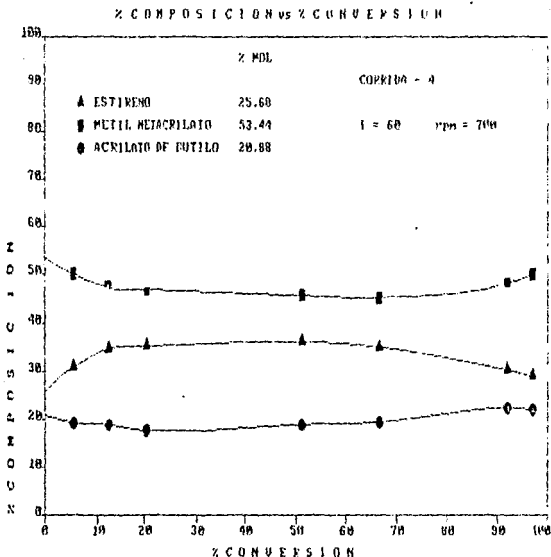


GRAFICA 5.9 Variación del número promedio de partícula (N_p) en función de la conversión global (% X_t) para las corridas C-2, C-4 y C-5 con una alimentación de 25-50-25 % en peso de St-MMA- AlH_3 respectivamente. Estudio del efecto de la temperatura en la composición del terpolímero.

Como se observa en la gráfica 5.16 para la corrida C-5 donde se encuentra la temperatura más alta de reacción, 70°C, el número de partícula aumenta considerablemente con respecto a las otras dos corridas, en donde con estas observaciones podemos decir que a mayor temperatura se necesita una menor cantidad de emulsificante para formar las micelas. En otras palabras a mayor temperatura mayor número de partículas y menor diámetro (ver discusión II).

TABLA 5.11 COPPOLA 4

CONVERSION MOLAR (%X _n)	C O M P O S I C I O N		
	St	MMA	AEU
	(f ₁)	f ₂	f ₃
0.0	25.68	53.44	20.88
12.22	34.80	47.38	18.07
20.59	35.29	47.05	17.64
50.83	36.21	45.80	18.91
66.91	35.12	45.39	19.47
90.70	30.33	48.01	22.44
96.17	29.01	50.01	22.01

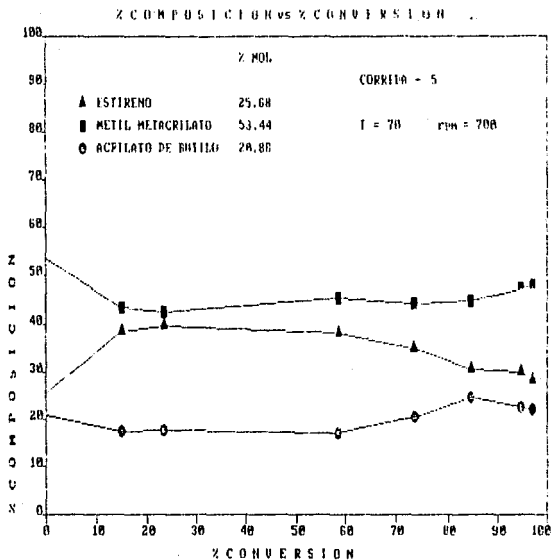


GRAFICA 5.10 Variación de la composición molar (f_1, f_2, f_3) en función de la conversión molar (% X_n) para la corrida C-4 donde la alimentación es de 25.08-53.44-20.88 % mol de St-MMA-ABu respectivamente. Estudio del efecto de la temperatura sobre la composición del terpolímero.

Por lo que respecta a la composición en la corrida C-4 a 60°C, esta alcanza una zona muy amplia en homogeneidad, esto es, el polímero formado tiene hasta un 85 % de conversión una composición homogénea, observándose para el MMA y el ABu la composición en el polímero es casi idéntica a la composición de su alimentación, lo que nos indicaría la presencia de un azeotrope binario en la reacción.

TABLA 5.12 CORRIDA 5

CONVERSION MOLAR (%X _n)	C O M P O S I C I O N		
	St	MMA	ABu
	(f ₁)	f ₂	f ₃)
0.0	25.68	53.44	20.88
9.09	38.02	43.44	17.64
23.37	38.71	42.55	17.73
58.24	38.35	45.66	16.98
73.25	34.92	44.39	20.68
83.82	30.49	44.84	24.66
93.87	30.06	47.36	22.55
98.11	28.36	47.80	22.05



GRAFICA 5.11 Variación de la composición molar (f_1, f_2, f_3) en función de la conversión molar (% X_n) para la corrida C-5 donde la alimentación es de 23.08-53.44-20.88 % mol de St-MMA-ABu respectivamente. Estudio del efecto de la temperatura sobre la composición del terpolímero.

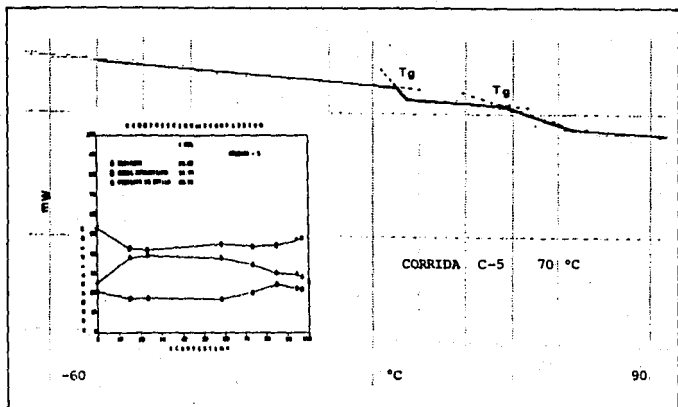
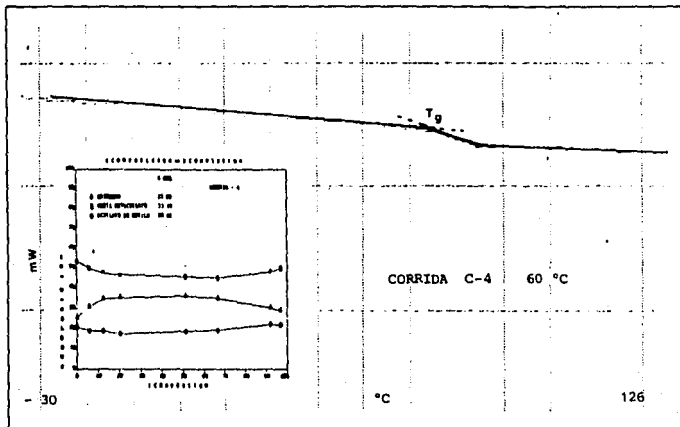
Para esta corrida la temperatura de reacción es de 70 °C que es la temperatura más alta a la que se trabajó, como se puede observar en la grafica 5.5 la composición se ve afectada por la temperatura, teniendo un decremento en la composición del MMA y un aumento del St, dicho fenómeno se discute más adelante.

TABLA 5.13 CORRIDAS C-2, C-4 y C-5
TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA
(Tg)

Corrida	Inicio (°C)	Tg (°C)	Punto medio (°C)	Final (°C)	Intervalo de transición (°C)
C-2	52.31	52.31	60.78	67.26	14.95
C-4	72.07	72.07	78.17	83.11	11.08
C-5	23.90 47.05	23.90 47.05	25.57 58.99	27.07 74.89	3.17 27.89

TABLA 5.14 CORRIDAS C-2, C-4 y C-5
PESOS MOLECULARES PROMEDIO

CORRIDA	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	I. P
C-2	27.000	54.000	92.000	2.02
C-4	30.000	49.000	68.000	1.62
C-5	41.000	92.000	160.000	2.21



GRAFICA 5.11-A Temperatura de transición vítrea (T_g) para las corridas C-4 y C-5 Efecto de la temperatura.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CINETICA DE REACCION (% X_t).

Si sabemos que al aumentar la temperatura de reacción la velocidad de polimerización aumenta, ya que la temperatura tiene una influencia directa sobre la iniciación y por lo tanto un incremento en la velocidad de polimerización, nosotros esperamos que para las corridas C-4 y C-5 la velocidad de polimerización aumente con respecto a los demás experimentos.

Como se puede observar en la gráfica 5.7 , donde tenemos graficado las corridas C-2, C-4 y C-5 y la única variable para estos experimentos es la temperatura, se aprecia perfectamente la diferencia que existe en la velocidad de polimerización entre cada uno de los experimentos , teniendo una velocidad menor para la corrida C-2 , temperatura de reacción 55°C, y para C-5 donde se trabajó con una temperatura de 70°C una mayor velocidad de polimerización.

La conversión final para estos experimentos es la siguiente : C-4 = 97.61 % y para C-5 = 97.25 % , en donde son prácticamente iguales.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL DIAMETRO (D_p) Y EL NUMERO (N_p) PROMEDIO DE PARTICULAS.

Como se puede apreciar en las gráficas 5.8 y 5.9 el diámetro y el número de partículas es muy diferente para las diferentes temperaturas de reacción.

El valor final del diámetro de partícula promedio para C-4 es de 80.01 nm y para C-5 encontramos un diámetro menor que es de 62.2 nm, siendo una diferencia de aproximadamente 20 nm.

Para el número de partícula tenemos C-4 = 4.44 y para C-5 = 8.72×10^{14} partículas/cm³, analizando estos datos junto con los del diámetro de partícula se postula que al aumentar la temperatura existe variación en el número de partículas y, como resultado de esto, un cambio en el diámetro de las micelas.

Para explicar el fenómeno en donde a mayor temperatura menor diámetro en las partículas, consideremos un factor importante el cual dice que al aumentar la temperatura la solubilidad de los monómeros en agua aumenta, lo cual favorecería a que la nucleación procediera por un mecanismo homogéneo, esta nucleación homogénea provoca una disminución en el diámetro de las partículas. Otra consideración importante es la solubilización del emulsificante, y al ser más soluble en el agua la cantidad incluida en la formación de las micelas es menor y también el área cubierta/molécula de emulsificante se incrementa, con lo que podemos llegar a la conclusión de que a mayor temperatura el número de partículas es mayor y el diámetro disminuye.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA COMPOSICION DEL TERPOLIMERO (f_1 , f_2 y f_3).

Las corridas las cuales se va discutir el efecto de la temperatura de reacción sobre la composición del polímero son C-2 con una temperatura de 55 °C, C-4 igual a 60 °C y para C-5 la reacción se llevó a cabo a 70 °C.

En las gráficas 5.5, 5.10 y 5.11 se observa la influencia que tiene la temperatura en la composición del terpolímero.

Como se puede apreciar en la tabla 1 las corridas en cuestión tienen la misma formulación, dicha formulación fue escogida por ser la más adecuada según se observa en la

grafica 5.5 , el aumento de la temperatura tiene como objetivo tratar de incrementar la homogeneidad en el terpolimero.

Los resultados obtenidos fueron : una mayor deriva en la composición cuando se aumento la temperatura , corrida C-5, observandose una disminución de metil metacrilato en la composición del polimero, la explicación para este fenómeno es una mayor solubilización del monómero por el aumento de la temperatura provocando la polimerización del MMA en la fase acuosa, para el estireno se aprecia un efecto contrario ,teniendo una mayor participación en la composición del terpolimero.

Para C-4 se obtiene una composición homogénea a una conversión mayor que C-2, la conversión hasta donde se alcanza la homogeneidad es al 85% , en donde casi al final de la reacción se obtiene la composición de la alimentación original. Con estos resultados podemos concluir que la temperatura provoca una mayor solubilidad en los monómeros, y con esto una mayor variación en la composición del terpolimero.

EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCION SOBRE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (Tg).

En la tabla 5.13 observamos que las corridas C-2 y C-4 solo presenta una sola transición vítrea, para C-5 en donde la temperatura de reacción es la más alta (70 °C) se visualizan dos temperaturas de transición vítrea. Con estos resultados podriamos pensar que la temperatura de reacción afecta a la Tg, pero no es así, la temperatura de reacción influye en la composición del terpolimero (graficas 5.14 y 5.15) , siendo la composición en este caso, la que contribuye a que tengamos una sola Tg o más de una Tg.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCION SOBRE LOS PESOS MOLECULARES PROMEDIO (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z y I.P).

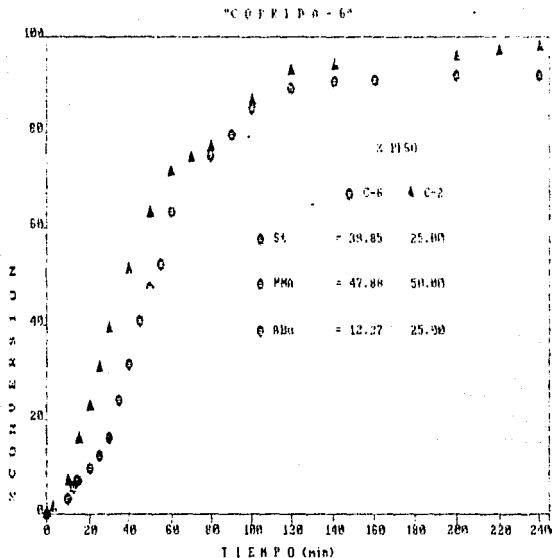
Como sabemos las corridas C-2, C-4 y C-5 contiene la misma cantidad de agente de transferencia, el cual nos controla el peso molecular del polímero, para dichas corridas el peso molecular numeral promedio (\bar{M}_n el cual es muy sensible a los bajo pesos moleculares) tiende a aumentar conforme se aumenta la temperatura de reacción, el peso molecular ponderal promedio (\bar{M}_w) no tiene una tendencia, ya que para C-4 su \bar{M}_w tiene un valor más bajo que C-2.

El índice de polidispersidad (I.P), el cual nos da información sobre la amplitud de la distribución, es más pequeño para C-4 y más alto para C-5, por lo que no podemos relacionar la temperatura con la distribución de pesos.

EFEECTO DE LA CONCENTRACION DE MONOMEROS EN LA ALIMENTACION.
(CORRIDAS: C-2 y C-4).

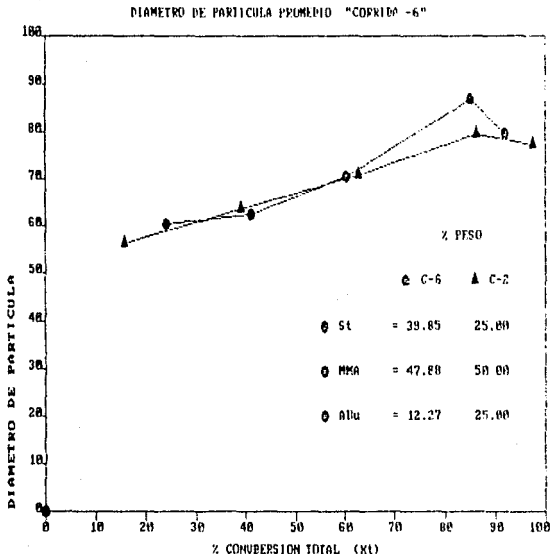
TABLA 5.15 CORRIDA 6

tiempo (min)	Xt (%)	Dp (nm)	Np x 10 ¹⁴ (part/cm ³)
4	2.69	—	—
8	2.86	—	—
10	3.19	—	—
12	5.48	—	—
14	7.09	—	—
20	9.80	—	—
25	12.41	—	—
30	16.31	—	—
35	24.02	60.4	2.57
40	31.79	—	—
45	40.91	62.5	3.97
50	47.37	—	—
55	50.26	—	—
60	60.34	70.4	4.09
80	75.06	—	—
90	79.48	—	—
100	85.05	86.8	3.19
120	89.01	—	—
140	90.64	81.4	3.99
160	90.89	—	—
200	91.89	—	—
240	91.92	79.5	4.37



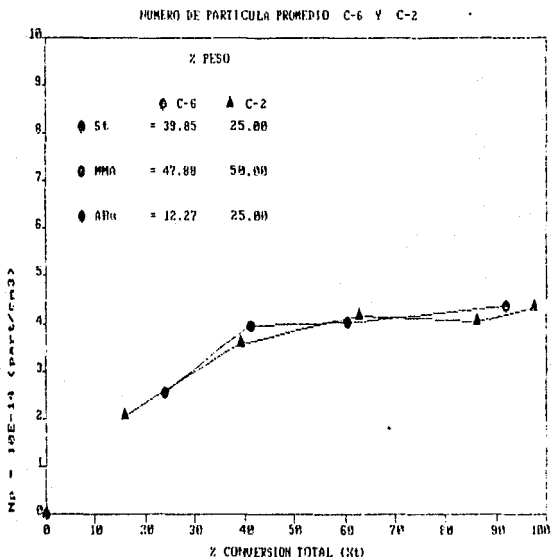
GRAFICA 5.12 Variación de la conversión global (% X_t) en función del tiempo (t) para la corrida C-6 donde la alimentación es de 39.85 - 47.88 - 12.27 % en peso para St-MMA-ABu respectivamente.
Estudio del efecto de la alimentación en la composición del terpolímero.

En la corrida C-6 se tiene una conversión máxima de 90.64% a los 140 min de reacción; aproximadamente para luego permanecer casi constante la conversión. Se observa en la grafica 5.17 que la curva cinética tiene un desarrollo lento en la primera etapa de la polimerización, 40 min, para luego incrementar su velocidad y alcanzar una conversión máxima de 91.92%.



GRAFICA 5.13 Variación del diámetro promedio de partícula (D_p) en función de la conversión global (% X_t) para la Corrida C-6 donde su alimentación es de 39.83 - 47.88 - 12.27 % en peso de St-MMA-AItu respectivamente. Estudio del efecto de la alimentación sobre la composición del terpolímero.

Se aprecia en la gráfica 5.13 que existe un intervalo en donde el diámetro de partícula no varía considerablemente con la conversión (20 a 55%) pero después de este intervalo el crecimiento de la partícula es rápido hasta alcanzar un diámetro de 86 nm a una conversión de 80%, al final de la reacción existe una contracción de la partícula debido a la formación del polímero dentro de ella por lo que su diámetro disminuye, el cual se puede apreciar perfectamente en la gráfica anteriormente mencionada.

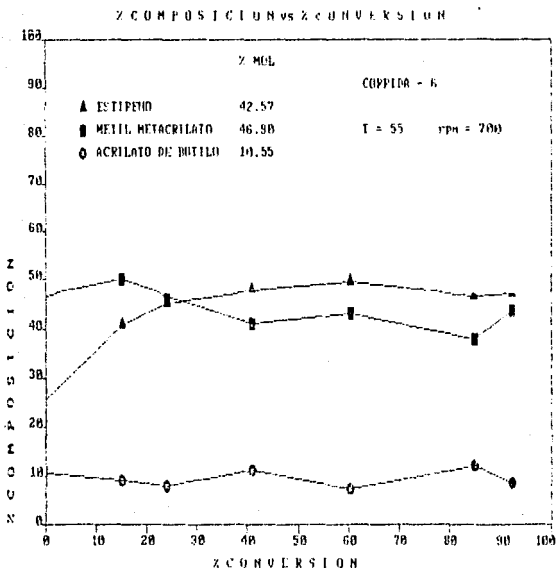


GRAFICA 5.14 Variación del número promedio de partícula (N_p) en función de la conversión global (% X) para la corrida C-6 con una alimentación de 39.85 - 47.88 - 12.27 % en peso de St-MMA-ABU respectivamente. Estudio del efecto de la alimentación en la composición del terpolimero.

En la gráfica 5.14 se tiene un incremento rápido en el número promedio de partículas hasta el 20 % de conversión el cual corresponde a 40 min de reacción, los valores entre los cuales se presenta el incremento van de 2.57×10^{14} a 3.99×10^{14} partículas/ cm^3 , después de este intervalo el número de partículas permanece con poca variación llegando al final de la reacción con un valor de 4.37×10^{14} part./ cm^3 .

TABLE 5.16 CORRIDA 6

CONVERSION MOLAR (% X_n)	C O M P O S I C I O N St (f_1)	MMA f_2	AFu f_3
0.0	41.01	49.98	9.01
24.10	45.16	46.77	8.06
40.66	47.76	41.04	11.19
60.55	49.44	43.12	7.43
87.10	46.69	37.92	12.09
90.90	47.53	42.94	9.17
92.49	43.76	47.21	8.63



GRAFICA 5.15 Variación de la composición molar (f_1, f_2, f_3) en función de la conversión molar (% X_n) para la corrida C-6 donde la alimentación es de 40-50-10 % mol de St-MMA-ABu respectivamente. Estudio del efecto de la alimentación en la composición del terpolímero.

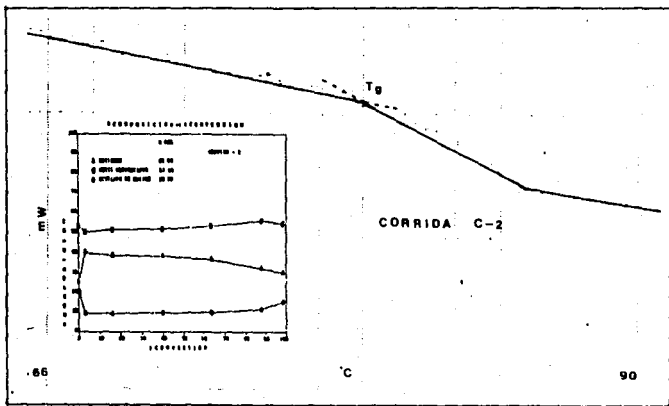
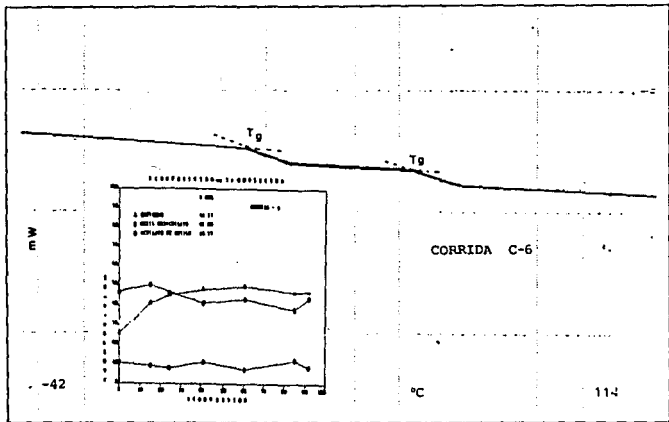
La variable en esta corrida fue la cantidad de monómero alimentada, aumentando la cantidad de St y disminuyendo la de ABu, como se puede observar en la gráfica de arriba este cambio en la concentración inicial de monómeros, se ve reflejado en la composición.

TABLA 5.17 CORRIDAS C-2 y C-6
TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA
 (Tg)

Corrida	Inicio (°C)	Tg (°C)	Punto medio (°C)	Final (°C)	Intervalo de Transición (°C)
C-2	52.31	52.31	60.78	67.26	14.95
C-6	13.32	13.32	19.44	25.57	12.25
	56.05	56.05	64.65	70.18	14.13

TABLA 5.18 CORRIDAS C-2, C-4 y C-5
PESOS MOLECULARES PROMEDIO

CORRIDA	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	I.P
C-2	27.000	54.000	92.000	2.02
C-6	28.000	68.000	165.000	2.39



GRAFICAS 5.15-A Temperatura de transición vítrea (Tg) para las corridas C-2 y C-6. Efecto de la alimentación.

EFEECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL DE MONOMEROS EN LA CINETICA DE REACCION ($\% X_t$).

La conversión de este experimento es de 91.92 % la cual si la comparamos con la corrida C-2 es menor, también la velocidad de polimerización tiene una disminución en relación a C-2 y a los experimentos anteriores.

La explicación de alguna manera de la disminución de la conversión puede ser el incremento de la concentración de estireno, 39.85 de estireno, 47.88 de metil metacrilato y 12.27 de acrilato de butilo por ciento en peso respectivamente, esto mismo ocurre para el sistema St-AN-AMe (29, 30) pues al consumirse en mayor proporción el St debido a su reactividad y a su mayor reparto de 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.

EFEECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL DE MONOMERO EN EL DIAMETRO (D_p) Y EL NUMERO (N_p) PROMEDIO DE PARTICULAS.

El diámetro de partícula en esta corrida es de 79.5 nm y el número de partícula tiene un valor de 4.37×10^{14} part/cm³, estos valores comparados con C-2 no lleva a decir que no existe alguna relación entre la concentración alimentada de monómero y el número de partículas, lo cual tampoco afecta al diámetro de las partículas.

EFECTO DE LA CONCENTRACION ALIMENTADA DE MONOMEROS EN LA COMPOSICION DEL TERPOLIMERO (f_1 , f_2 , y f_3).

Los resultados se presentan en la gráfica 5.15 donde se aprecia que el estireno rápidamente reacciona produciendo un descenso para el MMA en la composición del terpolimero, esto tiene un fundamento lógico, puesto que siendo el St el más reactivo y estando en una mayor proporción que en las otras corridas es más factible que reaccione más lo que implica una mayor composición en el producto. Para el ABu no presenta grandes variaciones con lo que podemos decir que su composición es constante pero no homogénea.

Como conclusión diremos que no se obtuvo el resultado esperado, el cual era tener una homogeneidad en el polimero con esta composición inicial, siendo un factor importante la alimentación inicial en la composición del polimero.

EFECTO DE LA CONCENTRACION DE MONOMERO INICIAL SOBRE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (T_g).

La corrida C-6 es donde se encuentra el polimero con una mayor deriva en composición (gráfica 5.15), con respecto a C-2, por lo que se espera más de una temperatura de transición vítrea, las cuales se pueden observar en la tabla 5.17, confirmando una vez más que esta técnica de caracterización nos da una idea de la homogeneidad del terpolimero.

Este resultado nos muestra que al disminuir la composición del acrilato de butilo, se obtiene un compuesto estructurado, donde existen zonas que presentan una composición de ABu, las cuales se reflejan en la T_g .

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE MONOMERO INICIAL SOBRE LOS PESOS MOLECULARES PROMEDIO (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z y I.P).

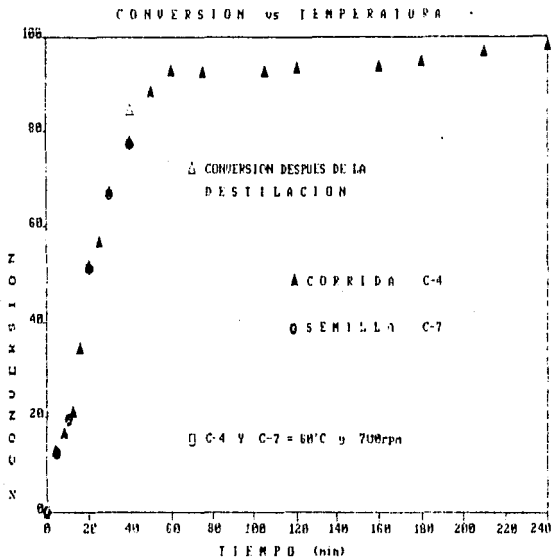
Si comparamos los pesos moleculares de C-6 con C-2, observaremos que no existe una relacion notable entre la concentraci3n de mon3mero inicial y los pesos moleculares promedio.

S E M I L L A S.

EFFECTO DE LA DESTILACION DEL MONOMERO RESIDUAL.
(CORRIDAS: C-7* y C-8*).

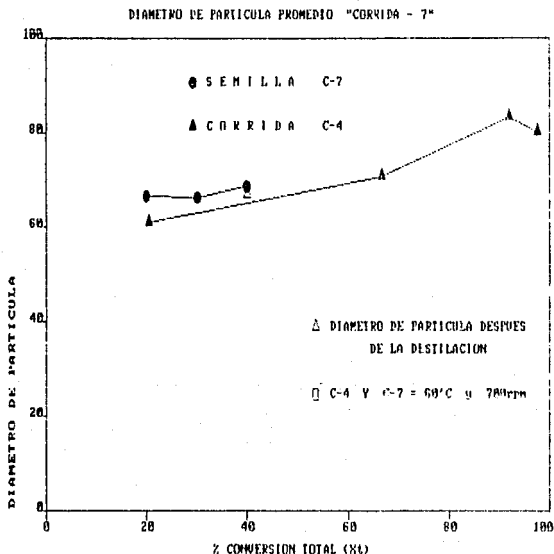
TABLA 5.17 CORRIDA 7*.

tiempo (min)	α_t (%)	D_p (nm)	$N_p \times 10^{14}$ (part/cm ³)
5	12.34	47.4	2.71
10	19.50	52.9	3.19
20	51.27	66.6	4.08
30	66.90	66.1	5.49
40	77.50	68.6	5.68
D E S T I L A D O			
40	84.20	68.7	6.24



GRAFICA 5.16 Variación de la conversión global (% X_c) en función del tiempo (t) para la corrida C-7 donde la alimentación es de 25-50-25 % en peso de St-MMA-Altu respectivamente. Estudio del efecto del monómero residual sobre la composición del terpolímero.

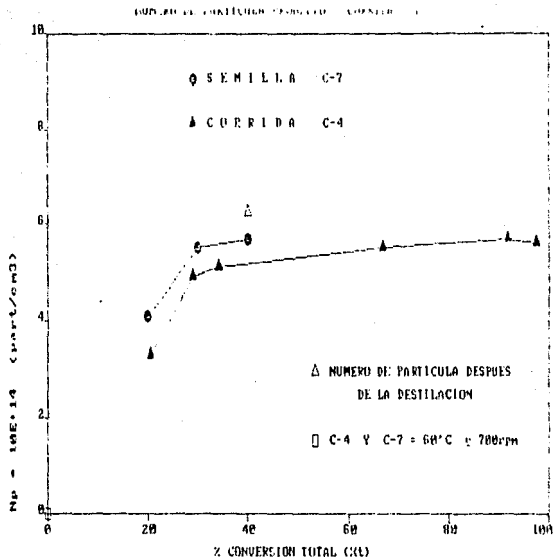
En la corrida C-7 como se observa en la gráfica 5.20 el tiempo de reacción es de 40 min llegando a una conversión final de 77.50 %. Para esta corrida el latex fue sometido a una destilación a presión reducida de los monómeros que no reaccionaron en la polimerización (ver Tabla II), observándose también la destilación de agua teniendo como consecuencia el aumento en la tasa de sólidos, al finalizar la destilación el latex presenta un aumento en su conversión alcanzando 84.20 %.



GRAFICA 5.17 Variación del diámetro de partícula (D_p) en función de la conversión global (% X) para la corrida C-7^a donde su alimentación es de 25-50-25 % en peso de St-MMA-ABu respectivamente. Estudio del efecto del monómero residual en la composición del terpolímero.

La primera muestra tomada tiene un diámetro promedio de 47 nm y la muestra tomada a los 20 min de reacción es de 66.6 nm, significando que este periodo el aumento del tamaño es rápido, casi al final de la reacción el diámetro se estabiliza llegando a un tamaño final de 68.6 nm.

El diámetro final promedio para el látex después de la destilación es de 68.7 nm, como se puede apreciar no sufre ningún cambio el tamaño de las partícula.



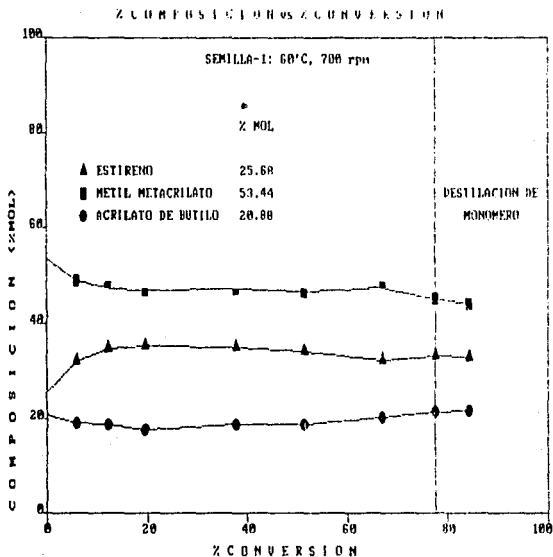
GRAFICA 5.18 Variación del número de partícula (N_p) en función de la conversión global (% X) para la corrida C-7 con una alimentación de 25-50-25% en peso de St-MMA-AHu respectivamente. Estudio del efecto del monómero residual sobre la composición del terpolímero.

El incremento rápido del número de partícula se aprecia hasta los 30 min después de iniciarse la polimerización, como puede observarse en la gráfica 5.18. Los valores del número promedio de partícula en este periodo van de 2.71×10^{14} a 5.49×10^{14} part/cm³.

El número de partículas para C-7 antes y después de la destilación es idéntico, casi no hay variación en este aspecto, el valor final es de 6.24×10^{14} partículas/cm³, esto indica que no hubo fenómeno de floculación en el momento de la destilación.

TABLA 5.18 CORPIDA 7*

CONVERSION MOLAR (%X _n)	COMPOSICION		
	St (f ₁)	MMA (f ₂)	ABU (f ₃)
0.0	25.68	53.44	20.88
6.1	32.00	48.8	19.20
12.22	34.80	47.38	18.87
19.57	35.29	47.05	17.64
51.35	34.21	46.80	18.91
66.78	32.32	47.47	20.20
75.44	33.12	47.39	21.47
D E S T I L A D O			
84.46	32.88	44.25	21.86



GRAFICA 5.19 Variación de la composición molar (f_1, f_2, f_3) en función de la conversión molar (% X_n) para la corrida C-7 donde la alimentación es de 25-53-20 % mol de St-MMA-ABu respectivamente. Estudio del efecto de monómero residual sobre la composición del terpolímero.

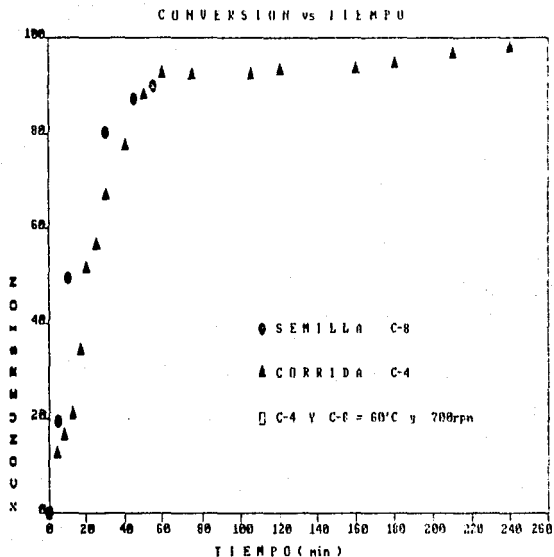
Como podemos observar en la gráfica 5.19 la composición del terpolímero hasta el final de la reacción, en este caso es de 40 minutos, es homogénea a una conversión de 84.46 %, aun después del proceso de destilación al que fue sometido el látex su composición no presenta una variación considerable.

TABLA 5.19 CORRIDA 8^a.

tiempo (min)	\bar{M}_n (%)	D_p (nm)	$N_p \times 10^{14}$ (part/cm ³)
5	19.33	87.3	—
10	49.48	62.4	2.16
30	80.42	—	—
45	87.33	67.7	4.48
50	81.79	—	—
55	89.97	70.0	4.44

TABLA 5.20 Corrida 8^a.

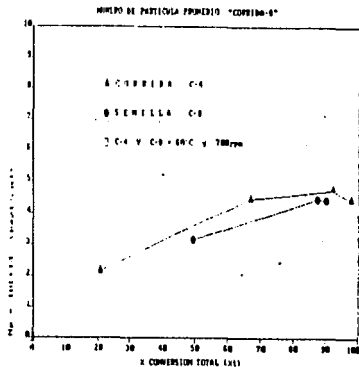
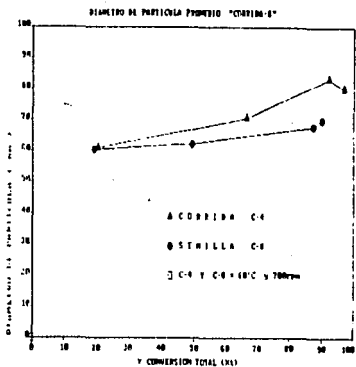
CONVERSION MOLAR (%X _n)	C O M P O S I C I O N		
	St	MMA	ABU
	(f ₁)	(f ₂)	(f ₃)
0.0	25.68	53.44	20.88
19.33	35.40	48.38	16.12
49.48	34.97	49.32	15.69
66.91	35.12	45.39	19.47
87.33	32.52	48.01	19.47
89.97	31.51	46.99	21.50



GRAFICA 5.20 Variación de la conversión global (% X) en función del tiempo (t) para la corrida C-8 donde la alimentación es de 25-50-25 % de peso de St-MMA-ABu respectivamente. Estudio del efecto del monómero residual sobre la composición del terpolímero.

La curva de conversión en función del tiempo, muestra que al comienzo de la reacción, la cinética es rápida, alcanzando a los 55 min de reacción una conversión de 89.97 % .

Como se mencionó esta corrida tiene la misma formulación que C-4, y comparando las dos gráficas de cinética podemos apreciar que son idénticas las dos curvas.

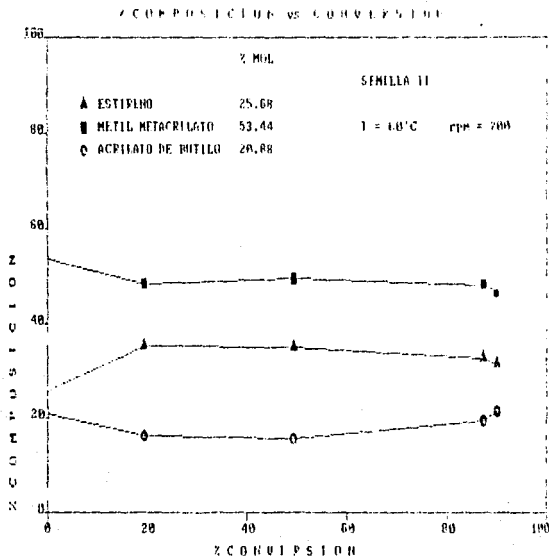


GRAFICA 5.21 y 5.22

Variación del diámetro de partícula (D_p) y número de partícula promedio (N_p) en función de la conversión global (%) para la corrida C-8 donde la alimentación es 25-50-25 % en peso de St-NMA-ABu respectivamente. Estudio del efecto del monómero residual sobre la composición del terpolímero.

El tamaño promedio de las partículas al final de la corrida es de 70.00 μm a los 55 min de haber empezado la polimerización.

Para el número de partículas no se tiene alguna variación de importancia.



GRAFICA 5.23 Variación de la composición molar (C₁/Z₁) en función de la conversión molar (% Z₀) para la corrida C-8 donde su alimentación es de 25-50-25 % mol de St-MMA-BAtu respectivamente. Estudio del efecto de monómero residual en la composición del terpolímero.

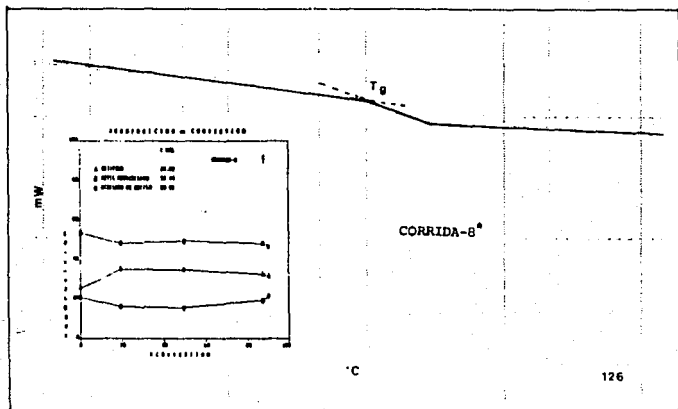
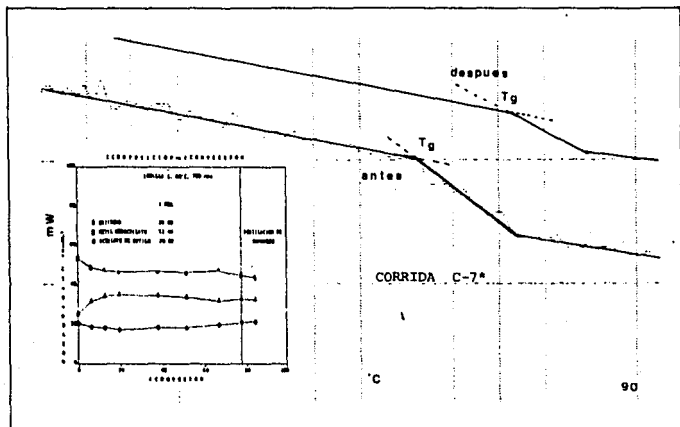
La composición de esta corrida es muy similar a la composición de C-4, o sea no presenta ni presenta derivas en su composición por lo que se lo recolectó para servir como semilla y obtener un compuesto con poca variación en su composición.

TABLA 5.21 CORRIDAS C-4, C-7* y C-8*
 TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA.

CORRIDA	Inicio (°C)	Tg (°C)	Punto medio (°C)	Final (°C)	Intervalo de transición (°C)
C-4	72.07	72.07	78.12	83.11	11.04
C-7* antes de destilacion.	43.77	43.77	52.66	62.12	19.01
C-7* despues de destilacion.	47.96	47.96	56.49	62.26	14.30
C-8*	52.99	52.99	59.60	68.62	15.63

TABLA 5.22 CORRIDAS C-4, C-7* y C-8*
 PESOS MOLECULARES PROMEDIO (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z y I.P).

CORRIDA	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	I.P
C-4	30.000	49.000	68.000	1.62
C-7* despues de destilacion.	87.000	293.000	760.000	3.36
C-8*	32.000	50.000	94.000	1.86



GRAFICA 5.23-A Temperatura de transición vítrea para las corridas C-7^a y C-8^a. Efecto de la destilación de monómero.

SEMILLAS.

Como se sabe los experimentos 7* y 8* sirvieron como semilla para la obtención del terpolimero homogéneo, a estos látex se les va agregar en semi-continuo, velocidad de adición 5 g/min, monómero a la misma composición que presentan dichos látex; la diferencia entre C-7* y C-8* radica en que para C-7* no presenta monómero residual, esto es que el prepolimero obtenido en batch con un tiempo de reacción de 40 min y una conversión de 77.50 % se sometió a un proceso de destilación a presión reducida, con el objeto de poder eliminar el monómero residual presente en el prepolimero, aproximadamente 23.50 gramos de monómero residual, y así con este látex poder adicionar los monómeros de la segunda etapa en semi-continuo; para C-8* tenemos que su formulación es idéntica a C-4, en donde para esta corrida se observa una composición homogénea hasta antes de llegar a una conversión de 85 %, después se tiene una desviación en la composición hacia la composición de la alimentación, teniendo en cuenta estos datos para la corrida C-8* su tiempo de reacción es de 55 min, que es el tiempo aproximado en donde empieza a tener una deriva en composición el terpolimero, dicho látex es utilizado como semilla tomando 50 g de polimero y agregando otros 50 g de monómeros en semi-continuo, como se puede apreciar dicha semilla contiene monómero residual siendo un factor importante en el proceso ya que afecta la composición .

EFECTO DE LA DESTILACION DEL MONOMERO RESIDUAL EN LA CINETICA DE REACCION ($\% X_t$).

El experimento C-7* presenta a los 40 min de reacción, que corresponde al fin de la polimerización, una conversión de 77.50 %, la evolución hasta ese tiempo presenta una buena velocidad de polimerización, al destilar el monómero residual el látex tiene un incremento en su conversión, llegando a 84.20 % presentando pequeños cristales los cuáles fueron filtrados.

Para C-8* no presenta alguna diferencia apreciable con respecto a C-4, las dos corridas presentan la misma cinética de reacción, el tiempo de reacción de C-8 fue de 55 min llegando a una conversión final de 89.97 %

EFECTO DE LA DESTILACION DEL MONOMERO RESIDUAL EN EL DIAMETRO (D_p) Y EL NUMERO (N_p) PROMEDIO DE PARTICULAS.

El diámetro final de C-7* es de 68.6 nm, este valor no se ve afectado después de la destilación, y el número promedio es también el mismo antes y después de la destilación.

La corrida C-8* presenta el mismo número y diámetro de partícula que la corrida C-4, el diámetro final de C-8* es de 70 nm.

EFFECTO DE LA DESTILACION DEL MONOMERO RESIDUAL EN LA COMPOSICION DEL TERPOLIMERO (f_1 , f_2 y f_3).

Como se mencionó, una semilla es, en nuestro caso el terpolimero sintetizado en batch, el cual debe tener poca deriva en composición, utilizando esta para adicionar los monómeros dosificadamente y a la composición que presenta el terpolimero.

La composición de C-7* antes de la destilación del monómero tiene poca variación, después del destilado se presenta un cambio en la composición, este cambio no es tan marcado, por lo que podemos decir que su composición sigue teniendo poca variación (gráfica 5.19).

Para C-8* se observa muy poca variación en la composición del terpolimero (grafica 5.23), esta corrida como sabemos va hacer utiliza como semilla, por la característica de presentar poca deriva en su composición.

EFFECTO DE LA DESTILACION DE MONOMERO RESIDUAL EN LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (T_g).

Como se observa en la gráfica 5.21, todas las corridas presentan una sola transición vítrea, lo que nos indica una posible homogeneidad en los polimeros.

C-7* presenta poca variación de la T_g antes y después de la destilación, como observamos en la grafica 5.16 la conversión aumenta, y la composición también sufre variación al termino del proceso de destilación, por estos hechos podemos explicar que la T_g cambie .

EFFECTO DE LA DESTILACION DEL MONOMERO RESIDUAL SOBRE LOS PESOS MOLECULARES PROMEDIO (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z y I.P).

El peso molecular más alto, tanto númeroal como ponderal es alcanzado por la corrida C-7^v, estos valores se deben a la disminución de agente de transferencia, lo que provocó un aumento en los pesos moleculares, en C-8^v donde la cantidad de emulsificante es la misma que C-4, las masas moleculares son casi las mismas (tabla S.22).

El índice de polidispersidad es alto para C-7^v, comparado con C-4 y C-8^v, esto es debido al aumento de pesos moleculares altos, que son provocados por la escasez de agente de transferencia.

S E M I C O N T I N U O S .

EFECTO DEL MONOMERO RESIDUAL EN EL PROCESO.

(CORRIDAS C7^{*}- 1 , C8^{*}- 2).

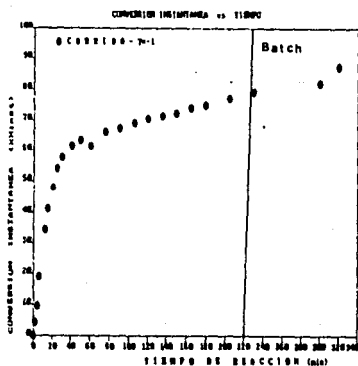
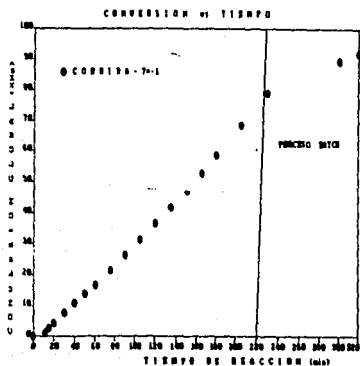
TABLA 5.23 CORRIDA C7^{*}-1.

tiempo (min)	%Ac (%)	X _{inst.} (%)	Dp (nm)	Np × 10 ¹⁴ (part/cm ³)
0	0	0	68.8	7.25
2	4.5	0.0391	75.5	—
4	9.25	0.1678	—	—
6	19.00	0.4957	78.5	8.05
12	34.50	1.8	—	—
15	41.50	2.71	79.4	—
20	48.00	4.17	—	—
25	54.00	5.87	—	—
30	58.00	2.57	80.7	9.33
40	61.50	10.70	—	—
50	63.50	13.80	—	—
60	61.50	16.83	90.5	—
75	66.25	21.60	—	—
90	67.50	26.41	—	—
105	69.00	31.58	—	—
120	70.50	36.78	103.0	8.98
135	71.50	41.97	—	—
150	72.50	47.28	—	—

TABLA 5.23 CORRIDA C7^M-1

CONTINUACION

tiempo (min)	%ac (%)	%inst. (%)	Dp (nm)	Np x10 ¹⁶ (part/cm ³)	
165	74.00	53.08	---	---	
180	75.00	58.70	112.0	9.01	
205	77.00	68.63	---	---	
230	79.00	79.00	---	---	
	B	A	T	C	H
300	82.00	87.00	127.0	---	---
320	87.50	87.50	123.0	8.95	---



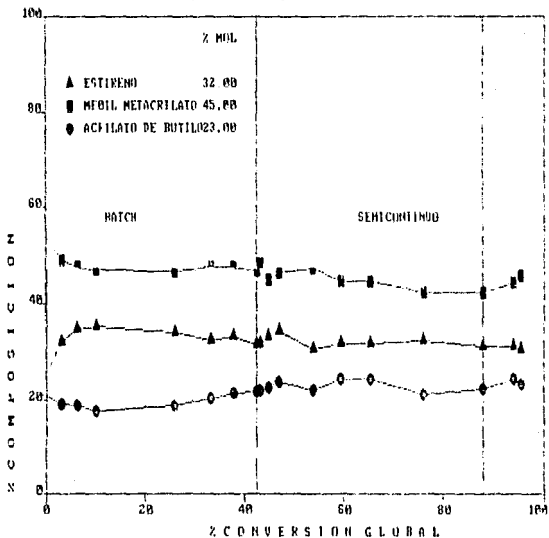
GRAFICA 5.24 y 5.25 Variación la conversión global (X_{gt}) y la conversión instantánea (X_{kit}) en función del tiempo (t) para la corrida C7-1 donde la alimentación es de 32.88-44.25-21.86 % mol de St-MMA-ABU respectivamente. Estudio del efecto de monómero residual en semicontinuo.

Cuando se adiciona los monómeros en semi-continuo se obtiene una conversión global al final de la reacción. Para la conversión instantánea se tiene que esta inicia en cero y a partir de 30 minutos de haber empezado la adición de los monómeros se detecta un estado estacionario, lo que nos haría pensar que tarda los monómeros tardan en reaccionar (gráfica 5.25). Debido a la baja concentración y al tiempo que tarda en entrar a las partículas.

TABLA 5.24 CORRIIDA 7-1

	CONVERSION	COMPOSICION		
	GLOBAL (%)	St (%)	MMA (%)	ABu (%)
	0	25.68	53.44	20.88
	3.05	32.00	48.80	19.20
B	6.12	34.80	47.38	18.87
A	9.81	35.29	47.05	17.64
T	25.75	34.21	46.80	18.91
C	33.48	32.32	47.47	20.20
H	37.82	33.12	47.39	21.47
	42.34	31.57	42.10	21.80
S	42.92	30.65	48.27	22.07
E	44.65	33.33	45.06	22.60
M	46.95	34.28	46.60	23.71
I	53.87	30.65	47.27	22.07
C	59.64	31.81	44.75	24.43
O	65.40	31.81	44.75	24.47
N	76.18	32.36	42.42	21.21
U	87.89	31.21	42.22	22.33
B	93.99	31.21	44.55	24.31
A	95.41	30.65	45.97	23.38
T				
C				
H				

PROCESO SEMI-CONTINUO C7-1



GRAFICA 5.26 Variación de la composición molar (1,2,3) en función de la conversión molar (% Xn) para C7-1.

Para esta corrida se aprecia un terpolímero homogéneo en composición en un proceso semi-continuo con semilla, esta homogeneidad se observa en todo el intervalo de reacción, esta semilla como observamos (gráfica 5.9) ayuda en este caso a que los monómeros que son solubles en la fase acuosa tengan una menor deriva en su composición la cual se presentó en el proceso semi-continuo sin semilla.

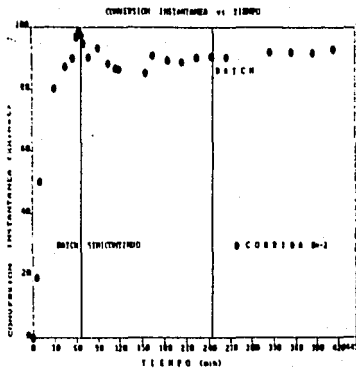
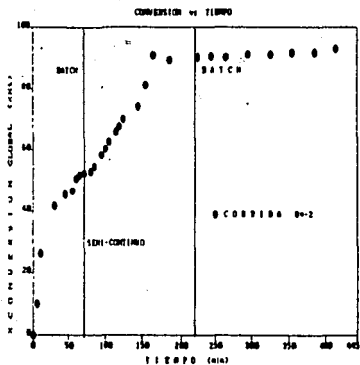
TABLA 5.25 CORRIDA CB*-2

	tiempo (min)	X _{Ac} (%)	X _o (%)	D _p (nm)	D _p × 10 ¹⁴ (part/cm ³)
B	5	19.33	10.07	87.3	—
A	10	49.98	26.05	49.5	2.16
T	30	80.42	41.91	—	—
C	45	87.33	45.51	67.7	4.48
H	55	69.97	46.16	70.0	—
	60	96.75	50.42	71.3	4.44
	65	98.83	51.50	—	—
	67	97.29	51.63	72.0	5.01
	69	94.85	51.25	—	—
S	71	94.48	51.94	67.6	—
E	77	90.44	52.33	—	—
M	80	89.06	52.61	—	—
I	85	88.33	54.49	69.9	5.69
C	90	93.28	64.04	—	—
O	95	87.76	58.34	68.7	—
N	100	87.72	60.42	—	—
T	105	88.10	62.79	72.0	—
I	110	86.58	63.78	—	—
N	115	86.62	65.88	81.3	6.89
U	120	86.41	67.79	—	—
O	125	86.38	69.86	—	—
	135	82.67	70.79	85.9	—
	145	82.29	74.15	—	—
	155	85.26	81.18	—	—
	165	90.80	90.80	89.0	7.12

TABLA S.25 CORRIDA CB² - 2

CONTINUACION

	tiempo (min)	X _{Ac} (%)	X _o (%)	D _p (nm)	N _p × 10 ¹⁴ (part/cm ³)
	185	89.38	89.38	---	---
B	205	88.77	88.77	90.6	6.99
	225	90.27	90.27	---	---
A	245	90.68	90.61	89.0	---
	265	90.34	90.34	---	---
T	295	91.27	91.27	---	---
	325	91.93	91.93	90.2	6.85
C	355	91.91	91.91	---	---
	385	91.82	91.82	---	---
H	415	93.02	93.02	---	---
	445	92.35	92.35	90.1	6.87

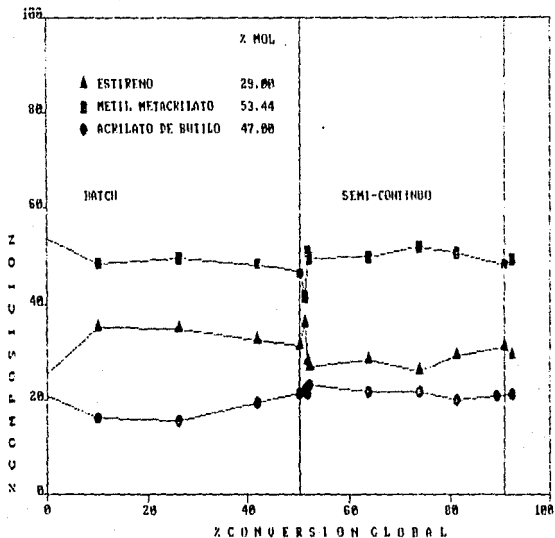


GRAFICA 5.27 y 5.28 Variación de la conversión global (% X_t) y la conversión instantánea (% X_{inst}) para la corrida C8-2 donde la alimentación es de 29-47-24 % mol de St-MMA-ABu respectivamente. Estudio del efecto de monómero residual en semicontinuo.

TABLE 5.26 CORRIDA 8-2

	CONVERSION	COMPOSITION		
	GLOBAL (%Co)	St (f ₁)	MMA (f ₂)	ABu (f ₃)
B	0.0	25.68	53.44	20.88
A	10.07	35.40	48.38	16.12
T	26.05	34.97	49.32	15.69
C	41.91	32.52	48.01	19.47
H	50.42	31.51	46.99	21.50
S	51.4	36.26	41.75	21.97
E	51.94	28.22	50.92	21.47
I	52.33	27.10	49.53	23.36
C	64.04	29.90	46.78	26.31
O	63.78	28.41	49.81	21.85
N	67.79	26.60	46.49	26.89
T	74.15	26.29	51.79	21.91
I	81.18	29.33	50.66	20.00
U				
O				
B	90.80	31.13	47.99	20.95
A	92.35	29.44	49.07	21.21
T				
C				
H				

PROCESO SEMI-CONTINUO CB-1



GRAFICA 5.29 Variación de la composición molar (Z, U, S, E) en función de la conversión molar (% Xn) para CB-2

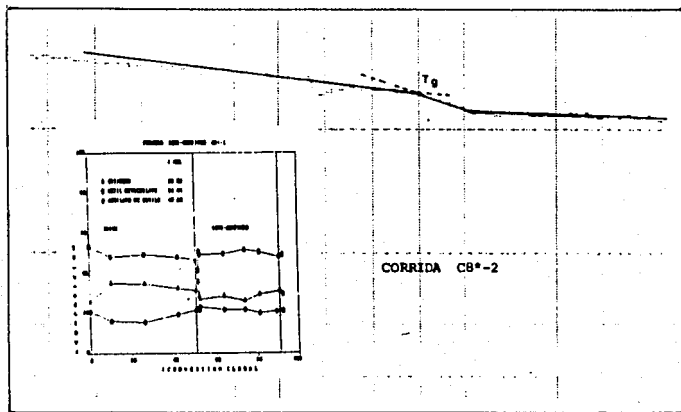
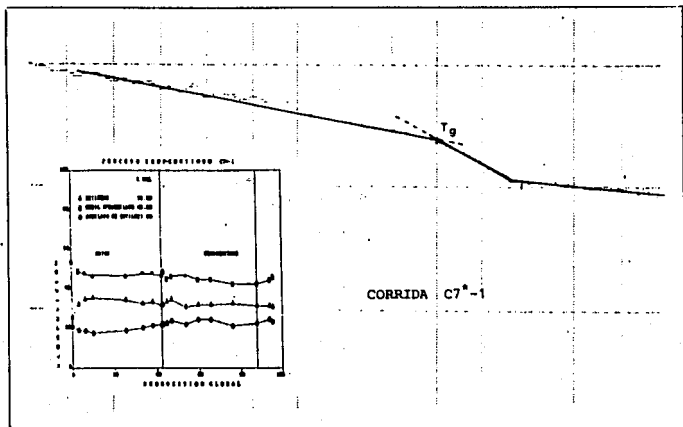
Se aprecia que la composición al inicio del semicontinuo es diferente que la composición al final del batch, esto se puede deber a que la semilla contenía monómero residual el cual reacciona al principio del semicontinuo. La composición tiene una menor deriva al ir trascuriendo la adición de los monómeros.

TABLA 5.27 CORRIDAS C7^N- 1 y C8^N- 2
TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA.

CORRIDA	Inicio (°C)	Tg (°C)	Punto medio (°C)	Final (°C)	Intervalo de transición (°C)
C-4	72.07	72.07	78.12	83.11	11.04
C-7 ^N antes de destilacion.	43.77	43.77	52.66	62.12	19.01
C-7 ^N despues de destilacion.	47.96	47.96	56.49	62.26	14.30
C-8 ^N	52.99	52.99	59.60	68.62	15.63
C7 ^N -1	56.83	56.83	65.15	74.96	18.13
C8 ^N -2	53.12	53.12	61.59	71.25	18.13

TABLA 5.28 CORRIDAS C7^N- 1 y C8^N- 2
PESOS MOLECULARES PROMEDIO (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z y I.P).

CORRIDA	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	I.P
C-4	30.000	49.000	68.000	1.62
C-7 ^N despues de destilacion.	87.000	293.000	760.000	3.36
C-8 ^N	32.000	50.000	94.000	1.86
C7 ^N -1	98.000	299.000	755.000	3.05
C8 ^N -2	37.000	86.000	178.000	2.31



GRAFICA 5.29-A Temperatura de transición vítrea para las corridas C7^N-1 y C8^N-2. Efecto del monómero residual.

SEMI - CONTINUO.

EFFECTO DEL MONOMERO RESIDUAL SOBRE LA CINETICA (% X_{ac} , % X_0).

Se observa que la gráfica de conversión instantánea (gráfica 5.25) tiene un incremento muy bajo al inicio de la reacción, esto nos lleva a pensar que el monómero que estamos agregando tarda en entrar a las micelas por lo que se ve afectada la conversión instantánea que como sabemos tiene la siguiente relación:

$$X_{inst} = \frac{X(Ma) t}{Pa t} \quad \dots (42)$$

Esta expresión relaciona el monómero que se ha convertido a polímero en un tiempo "t" con la cantidad de monómero que se ha adicionado al tiempo "t", esto es, que cantidad de monómero pasa a polímero en un intervalo de tiempo. Lo ideal sería que todo el monómero que se adicione se convierta en polímero inmediatamente, para no tener una acumulación de monómero. Una acumulación de monómero en semi-continuo provocaría que nuestro sistema se comportara como un proceso batch en donde se tiene una acumulación de monómero.

Esta acumulación de monómero es lo que se está observando para la corrida C7[#]-1, hasta un cierto intervalo de tiempo, para luego tener un aumento que se presenta como constante hasta el final de la reacción.

Para la corrida C8[#]-2 en donde la adición de monómero se realizó en una semilla con monómero residual la conversión instantánea tiende a descender al inicio del semi-continuo

teniendo el mismo efecto que en el sistema anterior, en donde al estar ya formadas las partículas e hinchadas de monómero, éstas reterdan la entrada de nuevo monómero para su polimerización, hasta que la adición en semicontinuo de monómero alcance una concentración adecuada.

La conversión global para los procesos semi-continuos presenta en los dos casos un incremento, lo que significa que hay una dependencia lineal de la velocidad de polimerización R_p con la velocidad de adición.

EFFECTO DEL MONOMERO RESIDUAL EN EL DIAMETRO DE PARTICULA PROMEDIO (D_p).

El diámetro de las partículas crece conforme va transcurriendo la reacción, para los dos caso de semi-continuo ya se tenía un un tamaño de partícula que era aproximadamente de 69 nm para C7[#]-1 y para C8[#]-2 de 71 nm y al final era de 123nm y 90.1 nm respectivamente. Este crecimiento indica que las partículas estan captando el monómero residual que se adiciona y polimeriza dentro de las partículas.

La adición de más emulsificante en forma dosificada con el monómero nos sirve en este caso para estabilizar el sistema a medida que crecen las partículas, por que de no haber adicionado emulsificante el sistema prodria haber sufrido una floculación de las partículas al no tener micelas en donde polimerizarse. Por otro lado si el emulsificante se hubiera adicionado en una sola etapa, hubiera creado nuevas partículas.

EFFECTO DEL MONOMERO RESIDUAL EN LA COMPOSICION DEL TERPOLIMERO (f_1 , f_2 y f_3).

Para el semi-continuo C7[#]-1 donde la escasez de monómero residual en la semilla es la característica principal de este proceso, se observa la formación de un terpolimero con una menor deriva en composición a través de todo el intervalo de reacción que en un proceso semi-continuo sin semilla (ver grafica 5.26), esto nos lleva a postular que es posible la obtención de un polímero que tenga homogeneidad en su composición a partir de la unión de dos procesos, para monómeros con diferente reactividad y solubilidad.

CB[#]-2 presenta variaciones en la composición al inicio del semi-continuo, en donde hay que recordar que la adición de monómero se realizó en una semilla que contiene monómero que no ha reaccionado, este monómero presente en la semilla provoca que exista variaciones de composición las cuales disminuyen al ir avanzando la reacción teniendo poca deriva al final del semicontinuo.

EFFECTO DEL MONOMERO RESIDUAL EN LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (T_g).

En los dos casos, con y sin monómero residual, se presenta un aumento en la T_g , con respecto a las semillas, este aumento no es muy notable, pero existe, notandose mas para C7[#]-1, ya que la diferencia entre la T_g de la semilla y la del semicontinuo es de casi 9°C, este resultado es totalmente contrario a lo que esperabamos, ya que se pensaria que para CB[#]-2 en donde se observa una variacion en la composición, esta efectara la T_g , lo cual no se ve reflejado en los valores

experimentales (tabla 5.27), podemos atribuir el aumento en la Tg para C7[#]-1 a la existencia de polidispersidad en los pesos moleculares, el intervalo de la transición para estos dos experimentos es igual.

Para C8[#]-2 obtenemos una mínima diferencia entre la Tg de la semilla y la del semicontinuo, lo cual nos verifica la homogeneidad del producto obtenido.

EFFECTO DEL MONOMERO RESIDUAL SOBRE LOS PESOS MOLECULARES PROMEDIO (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z y I.P).

Se observa un aumento de las masas moleculares con respecto a las semillas, este aumento era de esperarse ya que al polimerizar el nuevo monómero el peso molecular del polímero debería aumentar.

VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

CONCLUSIONES.

→ Es posible obtener terpolímeros Estireno - Metil metacrilato - Acrilato de butilo (St-MMA-ABu) de composición homogénea a través de secuencias de adición que combinen los procesos batch (para obtener un prepolimero) y semicontinuo.

→ A través de la caracterización se obtuvo constancia de la homogeneidad del terpolimero.

» La espectroscopia RMN H^1 nos muestra que a lo largo del proceso de polimerización existe poca variación en la composición del terpolimero.

» Los termogramas obtenidos por DSC de la muestra final muestran una sola T_g , en el caso de terpolímeros homogéneos, y dos T_g 's en donde la variación en la composición es mayor.

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

» Seguir la composición del terpolimero por técnicas cromatograficas:

- a) Inyectando directamente la muestra y calculando el monómero residual presente.
- b) Pirolyzar las muestra e inyectar los vapores en el Cromatografo y en el para calcular su composición.

» Analizar la microestructura (la distribución de secuencias) por RMN¹³C.

» Tener un modelo de simulación que presente una buena concordancia para la unión de los procesos.

» Efectuar pruebas mecánicas del polimero que presenta una menor variación en su composición.

VII. A P E N D I C E

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LOS REACTIVOS Y HOMOPOLIMEROS.

Las propiedades físicas y químicas de los componentes de la reacción influirán en su síntesis y caracterización, es por esto conveniente hacer una recopilación. Para datos no encontrados en la literatura se recomienda el texto de von Kravelen (31) y el de Reid (32) para la predicción de propiedades de los componentes de la reacción.

LOS MONOMEROS (7) (33)

Nombre :

St .

1. Estireno.
2. Etilbenceno.

MMA

1. Metacrilato de Butilo.
2. Metil Ester co del ácido Metacrílico.
3. 1-(metoxicarbonil-1-metiletileno).

ABu

1. Acrilato de Butilo.
2. Ester n-butílico del ácido acrílico.
3. Ester butílico del ácido 2-propáico.

Fórmula Condensada.



	St	MMA	ABu
PM(g/mol)	104.14	100.12	128.1
Densidad			
(g/cm ³)	0.9059	0.9440	0.8936
		0.9400	
Tf (°C)	-30.6	-48	-76
Tb (°C)	145.2	100.1	145.138

Sol en H ₂ O			
(g/lit)	0.07	16	2
	0.32	15	7
		16.6	
Sol H ₂ O en monómero			
(g/lit)	0.7	11.5	7
Soluble en			
	MeOH, EtOH	MEC, Esteres, R-Cl,	Benzeno, Tolueno
	Eter, Acetona	THF, Aromaticos	THF, CCl ₄
	CS ₂		

Toxicidad.

Estireno: Irritante a los ojos, membranas mucosas y en altas concentraciones narcótico. Dosis letal (intraperitoneal) = 660 ± 44.3 mg/Kg en ratas.

Metacrilato de Metilo: Puede actuar como un fuerte irritante. Dosis Letal (oral) = 8.4 g/Kg en ratas.

Acrilato de Butilo: Dosis letal (oral) = 3730 mg/kg en ratas.

LOS HOMOPOLIMEROS (7) (34)

	S	MMA	ABU
Densidad	(amorfo)		
(g/cm ³)	1.04 - 1.065 (cristalino) 1.111- 1.12	1.190 1.188	1.11 1.08
Tg (°C)	80 - 100 112	104- 115 117	-54 -44
Tm (°C)	240-250	190-200	-----
Cp (cal/g)			
sólido	0.292	0.370	0.292
líquido	0.412	0.432	0.428
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/CCl ₄ .	R-φ, R-Cl Esteres, Cetonas, Butanol.
Insolubilidad			
en	Hidrocarburos Saturados, alcoho- les, acetona, ácido acético	CCl ₄ , EtOH, Glicol, di- etil éter, m-cresol	MeOH, EtOH, Acetato de etilo.
Usos	Plásticos, Hules Sintéticos, Resi- nas y asilantes	Resinas metacrilicas, plásticos	Resinas para acabado tex- til, formula- ción coloran- tes.

EMULSIFICANTE.

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

INCIADOR.

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

ELECTROLITO.

Nombre	Carbonato de Sodio		
Fórmula	Na_2CO_3		
PM (g/mol)	105.99		

Densidad (g/cm ³)	2.53
Tf(°C)	851
Solubilidad	1/3.5 agua a 20°C
	1/22 agua a 35°C
Soluble en	Glicerol
Insoluble en	Alcohol
Apariencia	Sales de Sodio, Jabon, Blanqueador

AGENTE DE TRASFERENCIA.

Nombre	n-Dodecil Mercaptano
Fórmula	C ₁₂ H ₂₅ -S-H
PM (g/mol)	202.064
Densidad (g/ml)	0.8450
Tf(°C)	-9.2
Tb(°C)	142.5
Apariencia	Líquido aceitoso transparente

INHIBIDOR.

Nombre	1. Hidroquinona
	2. 1,4 Benzenodiol
	3. p-Dihidroxibenceno
FORMULA	C ₆ H ₆ O ₂
PM (g/mol)	110.0
Densidad (g/ml)	1.332
Tf (°C)	170-171
Tb (°C)	285-287
Apariencia	Prismas hexagonales incoloros
Solubilidad	1/14 de agua
Soluble en	agua caliente , alcohol , éter
Características	- Se oxida a quinona con O ₂
	- Su solución alcalina se vuelve parda al contacto con el aire

BIBLIOGRAFIA.

1. L. Rios. "Terpolimeros de Acrilonitrilo en Emulsión Síntesis y Propiedades". Tesis. Lyon Francia. (1980).
2. L.A. López y L.Rios. "Propiedades Viscoelásticas de Copolímeros Estireno-Acrilato de Butilo con Morfología Multicapas". Tesis. F.Q. UNAM (1980).
3. J. López y G. Gutierrez. "Determinación de la Cinética de Terpolimerización de Estireno-Metacrilato de Metilo-Acrilato de Butilo por cromatografía de gases". Tesis. F.Q. UNAM (1988).
4. M.A Rosas. "Caracterización del terpolímero Estireno(St)-Metacrilato de Metilo(MMA)- Acrilato de Butilo". 1.- RMN- H^+ , 2.- Análisis Térmico, 3.- GPC. Tesis F.Q UNAM (1989).
5. J.Díaz "Terpolimerización en emulsión del estireno (St) Metacrilato de metilo (MMA)- Acrilato de Butilo(ABu). El problema de la homogeneidad" Tesis Maestria. Por publicar.
6. Ferdinand Rodriguez . Principios de sistemas de polimeros. 1a edición en español. Editorial El manual moderno, S.A de C.V (1982).
7. H.F. Mark. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vols. 3,4 y 5. John Wiley and Sons.
8. Cruz Escárcega. M.A., Apuntes de polimerización en Emulsión, Div. de Estudios de Pg. , F.Q UNAM (1986).
9. Odian. G. , Principles of Polimerization, 2th Ed. John Wiley & Sons Inc. N.Y. (1981).

10. V.I. Eliseeva., Emulsion Polymerization and its Application in Industry. , consultants Bureau Ed. 1976.
11. G.M. Guzmán. El mecanismo de las reacciones de Polimerización. Madrid 1959.
12. D.C. Blackley.. Emulsion Polymerization., Applied Science Publishers LTD.
13. M.P. Khomikovskii, S.S Medvedev, in: Transactions of the sixth Conference on High-Molecular Compounds, (1949).
14. J.L. Gardon., J. Polym. Sci. Part A-1, 6, 623 (1968).
15. J. Brandrup y E.H. Immergut. Polymer Handbook. Second Edition. John Wiley & Sons. New York. (1975).
16. W.V. Smith and R.H Ewart. , J. Chem. Phys. 16, 592 (1948).
17. A. Cruz, C. Guzmán, L. Ríos, "Estudio cinético de la copolimerización en emulsión del S-MMA. Reporte Interno". F.Q. UNAM.
18. I. Piirma, Ed., Emulsion polymerization, Academic Press, Inc., New York., (1982).
19. R.M. Fitch, British. Polym. J. 5 467 (1973).
20. F.K Hansen et. J. Uggelstadt., J. Polym. Sci. 16 (1953).
21. R.M Fitch and H. Tsai., Polymer Colloids, Pergamon, N.Y. (1971).
22. J. Uggelstadt, F.K. Hansen et. S. Lange Makromol. Chem. 175 507 (1979).

24. M. Nomura, M. Harada, W. Eguch, et. S.Nagata A.C.S Chem. Ser. 24 . 102, (1976).
25. Kobayashi, M., J. Appl. Polym. Sc., Part II 35, 311-309, (1988).
26. L. Rios , etal.. Makromol. Chem. Suppl). 10/11, 474-488.
27. Emelie, C. Pichot and J. Guillet, Macromol. Chem. Suppl 10/11, 477-488 (1985).
28. F. Bovey., en "Comprehensive Polymer Science", Vol 1 (7), 339-376 (1987).
29. G. Garcia., Carcterización de Coplimeros St-ABu por Calorimetria Diferencial de Barrido (DSC)., Tesis UNAM (1990).
30. V.I. Yelisseyva, V. Malofexevskaya, A.S., Gerosimova., "Vysco. Kolmol. Soyed, A9, 4, 730 (1967).
31. U. Krevelen., "Properties of Polymers", Elviesier Science Publishers, 1^o Edición (1986).
32. R.C. Reid., and Th.K. Sherwood, "Propiedades de gases y liquidos" Mc. Graw-Hill N.Y., 3^o Edición (1980).
33. J. Brandrup and H. Immergut, "Polymer Handbook", J. Wiley and Sons, 1^o Edition.