



00579
4
2 y
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

" COPOLIMERIZACION ABU/MMA EN EMULSION.

I. EFECTO DEL SISTEMA DE INICIACION "

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA
(PROCESOS)

PRESENTA

MARCELA MA. ELENA GARCIA RAMIREZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D.F.

1990



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

I. Introducción y Objetivos	1
II. Marco Teórico	5
2A. Polimerización por Radicales Libres	
2.1 Mecanismo	
2B. Sistemas de Iniciación	
1. Iniciadores de Disociación	
2. Cinética de Iniciadores de Disociación	
3. Iniciadores Redox	
4. Velocidad de Polimerizaciones Redox	
2C. Voltamperometría	
1. Potenciostato de tres electrodos	
III. Desarrollo Experimental	28
3A. Síntesis	
1. Reacción de Copolimerización	
2. Gravimetría	
3B. Caracterización del Copolímero	
1. Tamaño de Partícula	
2. Composición del Copolímero	
3. Temperatura de Transición Vítrea	
4. Peso Molecular	
3C. Mecanismo de Formación de Radicales	
1. Espectroscopia de Infrarrojo	
2. Voltamperometría	
2.1 Dominio de Electroactividad	
2.2 Voltamperogramas	

- 3D. Cálculos
 - 1. Porcentaje de Conversión
 - 2. Diámetro y Número de Partícula
 - 3. Composición del Copolímero
 - 4. Curvas Corriente-Potencial

IV. Resultados y Discusión40

- 4A. Sistema de Iniciación: Persulfato de Potasio
 - 1. Cinética
 - 2. Composición del Copolímero
 - 3. Tamaño y Número de Partícula
 - 4. Peso molecular
 - 5. Temperatura de Transición Vitrea

- 4B. Sistema de Inciciación Redox: Persulfato de Potasio/Meta bisulfito de Sodio
 - 1. Cinética de Copolimerización
 - 1.1 Efecto de la Temperatura
 - 2. Composición del Copolímero
 - 3. Tamaño y Número de Partícula
 - 4. Peso Molecular
 - 5. Temperatura de Transición Vitrea

- 4C. Ensayo de Iniciación con Metabisulfito de Sodio

- 4D. Ensayo con el Iniciador Redox: Hidroperóxido de Cumilo/Sulfato Ferroso

- 4E. Ensayo sin la adición de iniciador

- 4F. Sistema de Iniciación Redox: Hidroperóxido de Cumilo/Meta Bisulfito de Sodio
 - 1. Cinética de Copolimerización
 - 1.1 Efecto del Emulsificante
 - 1.2 Efecto del Electrolito
 - 1.3 Efecto de la Temperatura

1.4	Efecto de la Cantidad de Iniciador	
2.	Composición del Copolímero	
3.	Tamaño y Número de Partícula	
4.	Peso Molecular	
5.	Temperatura de Transición Vitrea	
4G.	Efecto del Sistema de Iniciación	
1.	Cinética de Copolimerización	
2.	Composición del Copolímero	
3.	Tamaño y Numero de Partículas	
4.	Peso Molecular	
5.	Temperatura de Transición Vitrea	
4H.	Estudio del Mecanismo de Formación de Radicales	
1.	Espectroscopía de Infrarrojo	
1.1	Sistema de Inciación redox: FPS/MBS	
1.2	Sistema de Iniciación redox: HFC/MBS	
2.	Voltamperometría	
V.	Perspectivas de Trabajo	76
VI.	Conclusiones	77
VII.	Bibliografía	79

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1A. INTRODUCCION

La polimerización en emulsión es un proceso mediante el cual en la actualidad se han elaborado una gran cantidad de polímeros de interés comercial. Estos polímeros son la base de pinturas acuosas, adhesivos y acabado textil, de papel y cuero (1).

En una clásica polimerización en emulsión, los sistemas de iniciación son solubles en fase acuosa, sin embargo, existen algunos iniciadores orgánicos que tienen una gran aplicación industrial debido a su estabilidad y disponibilidad (2), tal es el caso del hidropéroxido de cumilo. Es por ello que se tiene interés en realizar un estudio que permita conocer las condiciones de reacción más propicias para llevar a cabo la copolimerización en emulsión del Acrilato de Butilo/Metil metacrilato (ABU/MMA) iniciada por este sistema.

En la mayoría de las polimerizaciones en emulsión su iniciación se realiza mediante la disociación homolítica térmica de iniciadores de los cuales por cuestiones prácticas el más popular y conocido es el persulfato de potasio.

Fue en 1946 cuando varios investigadores independientemente observaron que las reacciones oxidación-reducción pueden eficientemente iniciar las polimerizaciones, las cuales son actualmente conocidas como polimerizaciones redox (3).

En la presente Tesis, se realiza un estudio de las polimerizaciones usando sistemas de iniciación redox debido a las ventajas que éstos presentan.

Entre las características más importantes de las polimerizaciones redox es que la generación de radicales se lleva a cabo en un amplio rango de temperaturas (0-50°C) dependiendo del sistema redox en particular, lo que permite realizar las polimerizaciones a bajas temperaturas. Además, en muy cortos tiempos de reacción se alcanzan altas conversiones de polímero y

relativamente altos pesos moleculares.

Los sistemas de iniciación redox que en la presente Tesis se estudian son:

- Persulfato de potasio/meta bisulfito de sodio
- Hidroperóxido de cumilo/meta bisulfito de sodio

las iniciaciones por disociación homolítica del iniciador se realizaron con:

- Persulfato de potasio

el estudio de la copolimerización se llevo a cabo con este iniciador con el propósito de tener un iniciador-control que permitiera efectuar un estudio comparativo entre los sistemas de iniciación. Por una parte realizar un estudio comparativo entre los sistemas de iniciación redox y por disociación del iniciador entre sí y por otra parte comparar los dos sistemas de iniciación redox dado que uno de ellos es sólo parcialmente soluble en la fase acuosa.

En todos los casos éstos sistemas de iniciación se estudiaron en la copolimerización del Acrilato de Butilo/Metil Metacrilato, (ABu/MMA) usando como emulsificante al lauril sulfato de sodio.

Para cada sistema de iniciación redox se ensayaron varias temperaturas de reacción mismas a las que se les efectuó la caracterización.

Primeramente se determinó la cinética de copolimerización y posteriormente se efectuó la caracterización fisicoquímica de éstos mediante las técnicas de dispersión de luz, resonancia magnética nuclear de protón, cromatografía de permeación en gel y calorimetría diferencial de barrido, para obtener a partir de ésta caracterización la evolución en el tamaño y número de partículas, la composición en el copolímero, los pesos moleculares y la temperatura de transición vítrea durante la copolimerización.

Para el sistema de iniciación redox hidroperóxido de cumilo/meta bisulfito de sodio, se efectuaron varias corridas antes de encontrar las mejores condiciones de reacción para llevar a cabo la copolimerización, en las que se varió la temperatura, la cantidad de emulsificante y de iniciador.

Los mecanismos propuestos para la formación de radicales que inician la polimerización se verificaron mediante la técnica espectroscópica de Infrarrojo y se apoyaron con la técnica electroquímica de voltamperometría

Los resultados obtenidos nos indican que el sistema de iniciación redox hidroperóxido de cumilo/meta bisulfito de sodio es una nueva alternativa como iniciador en la polimerización en emulsión.

1B. OBJETIVOS

- * Sintetizar el copolímero ABu/MMA mediante polimerización en emulsión usando como iniciador el hidropéroxido de cumilo.
- * Efectuar un estudio comparativo del efecto de varios sistemas de iniciación sobre la polimerización en emulsión del ABu/MMA.
- * Caracterizar los látex obtenidos.
- * Proponer los mecanismos de formación de los radicales que inician la polimerización.

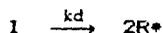
II. MARCO TEORICO

2A. POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES

La polimerización de monómeros insaturados implica una reacción en cadena (2). Las polimerizaciones en cadena son iniciadas por especies reactivas a partir de sustancias denominadas iniciadores. Estas especies reactivas pueden ser radicales libres, iones o cationes, las cuales se adicionan a una unidad de monómero por ruptura del enlace π para formar un nuevo centro radical, ion o catión, según el caso. Este proceso se repite por la adición sucesiva de más unidades de monómero al centro reactivo y termina por la destrucción de éste mediante una reacción apropiada dependiendo del tipo de centro reactivo y las condiciones de reacción en particular.

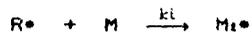
2.1 Mecanismo

La polimerización en cadena por radicales consiste de una reacción en tres etapas: iniciación, propagación y terminación. La etapa de iniciación comprende a su vez dos reacciones. En la primera se producen los radicales, generalmente por la disociación homolítica del iniciador (I) para producir un par de radicales R^* , éste último se conoce también como radical primario,



k_d es la constante de velocidad de disociación del iniciador

La segunda involucra la adición del radical a la primera molécula del monómero para producir la especie que inicia la cadena M_1^*



donde M representa una molécula de monómero y k_i la constante de velocidad del iniciador.

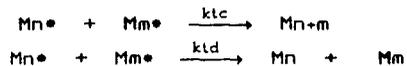
La etapa de propagación consiste en el crecimiento de la

especie M_1^{\bullet} por la adición sucesiva de un gran número de moléculas de monómero, cada adición crea un nuevo radical con la misma identidad que el anterior pero más grande por la unidad de monómero.



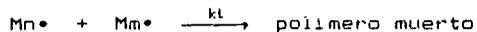
k_p es la constante de velocidad de propagación. La reacción de propagación se lleva a cabo hasta agotar todo el monómero en el sistema de reacción (en caso de no tener una fuerte tendencia hacia la terminación).

En algún momento, la cadena de polímero que se propaga detiene su crecimiento y termina. En la terminación se aniquila el centro radical por reacciones bimoleculares entre radicales. Por acoplamiento, si dos radicales reaccionan con otro formando un enlace covalente, y por desproporción en el cual un radical hidrógeno que es beta a un centro radical es transferido a otro centro radical, esta reacción da lugar a dos moléculas de polímero, una que contiene un grupo insaturado terminal y la otra uno no saturado. Estas reacciones se representan de la siguiente manera:



donde k_{tc} y k_{td} son las constantes de velocidad de terminación por acoplamiento y por desproporción respectivamente.

En general, la etapa de terminación se expresa por:



donde no está especificado el modo de terminación y

$$k_t = k_{tc} + k_{td}$$

Quando se detiene el crecimiento de los radicales que se propagan se dice que se tiene polímero muerto.

2.8 SISTEMAS DE INICIACION

Los radicales que inician la polimerización pueden ser producidos por diversos métodos: térmicos, fotoquímicos y por reacciones redox (2).

La iniciación en emulsión comprende todos los procesos por los cuales un centro que se propaga llega a estar presente en el lugar de la polimerización. Estas etapas pueden incluir (4):

- 1) La formación de radicales dentro de la fase acuosa
- 2) Reacciones con moléculas de agua para formar otros radicales
- 3) Reacciones con moléculas de monómero disuelto en la fase acuosa, con la formación de centros que se propagan oligoméricos.
- 4) Transferencia de radicales o centros propagantes oligoméricos a la fase acuosa dentro del lugar de la polimerización.

Para que un sistema de iniciación sea una fuente útil de radicales se debe disponer de ellos fácilmente, además deben ser estables bajo condiciones ambiente o de refrigeración y tener una velocidad de generación de radicales a temperaturas menores a 150°C (2).

Es conveniente subdividir a los sistemas de iniciación usados en polimerización en emulsión en dos clases (4):

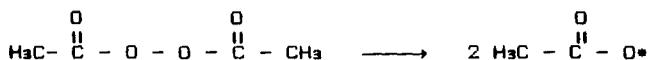
- a) Los iniciadores de disociación y
- b) Los iniciadores redox

Los iniciadores de disociación son aquellos que por la simple disociación de una molécula o un ion forman dos especies radicales a partir de las cuales la iniciación tiene lugar.

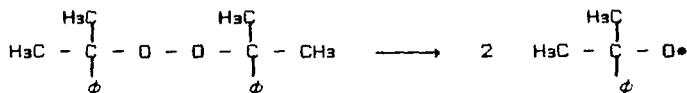
Los iniciadores redox son sistemas en que intervienen dos o más sustancias cuya interacción mutua produce radicales libres capaces de iniciar la polimerización. Esta interacción se lleva a cabo entre un agente oxidante y un agente reductor, de ahí el nombre de reacciones redox.

1. INICIADORES DE DISOCIACION

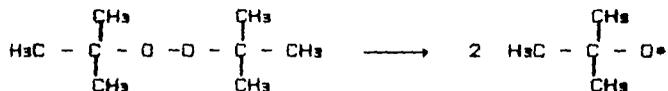
La forma más ampliamente usada para generar los radicales que inician la polimerización es la disociación homolítica térmica del iniciador (2). Las polimerizaciones así iniciadas se conocen como polimerizaciones térmicas o iniciadas térmicamente. Los compuestos usados como iniciadores térmicos tienen energías de disociación de enlace entre 100 y 170 KJ/mol. Si estas energías son más altas o más bajas, los compuestos se disocian muy lenta o rápidamente. Son pocos los compuestos que tienen éste intervalo de energía de disociación y entre éstos están los que tienen los enlaces O-O, S-S, N-O. Aunque de éstos los más usados son los peróxidos debido a su estabilidad y disponibilidad. Diferentes tipos de peróxidos son los que se usan. Como peróxidos de acilo están los peróxidos de acetilo y de benzoilo:



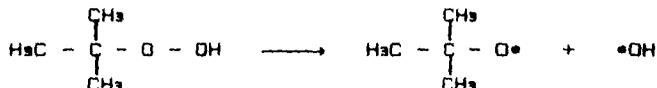
de alquil peróxidos, el peróxido de cumilo



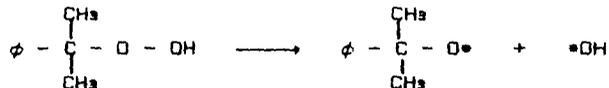
y el peróxido de terbutilo



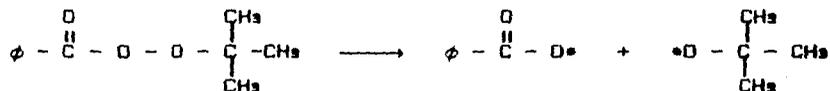
hidroperóxidos tales como el hidroperóxido de terbutilo



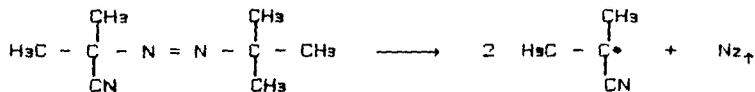
y el hidroperóxido de cumilo



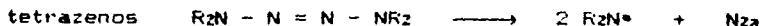
y peresteres tal como el perbenzoato de terbutilo



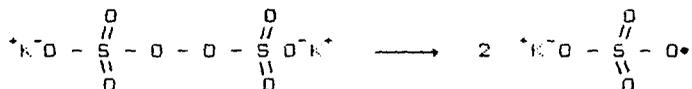
Otra clase importante de compuestos empleados como iniciadores son los *compuestos azo*. La disociación de éstos compuestos no se debe a la presencia de un enlace débil como en los peróxidos. La energía de disociación de enlace C-N es alta (≈ 290 KJ/mol) pero la fuerza impulsora para la homólisis es la formación de una molécula de nitrógeno altamente estable. El 2,2'-Azobisisobutironitrilo (AIBN) es el iniciador principal en esta clase de compuestos:



Otros iniciadores estudiados son los disulfuros



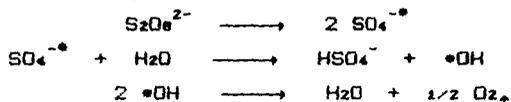
En la polimerización en emulsión los iniciadores más utilizados con fines prácticos son las sales inorgánicas del ácido persulfúrico (4). El más común es el *persulfato de potasio*, cuya primera etapa en el proceso de iniciación consiste en la disociación homolítica del ion persulfato en dos iones-radicales persulfato:



La reacción global en solución ácida diluida, neutra o alcalina se puede escribir como (4):



el mecanismo que se sigue es:



Trabajos realizados por investigadores como Barlett y Nozaki, Smith y Kolthoff, O'Connor y Hansen (3) reportan evidencias de que el ion-radical sulfato es el que inicia la polimerización y no el radical hidróxilo.

Los iniciadores se usan a diferentes temperaturas dependiendo de sus velocidades de descomposición (2). De ésta manera, el AIBN se usa de 50-70°C, el peróxido de acetilo de 70-90°C, el peróxido de benzoilo de 80-90°C y el peróxido de dicumilo o de terbutilo de 120-140°C

La constante de velocidad de los iniciadores k_d para la mayoría de éstos varía en el rango $10^{-4} - 10^{-9} \text{ seg}^{-1}$ dependiendo del iniciador y la temperatura de reacción. Las diferencias en las constantes de descomposición de los diversos iniciadores están relacionadas a las diferentes estructuras de estos y de sus radicales producidos. La estabilidad de los radicales afecta directamente el valor de la k_d , la cual se ve incrementada en el orden $R = \text{alquil, bencil, } > \text{terciario } > \text{secundario } > \text{primario}$.

Una manera conveniente de expresar las diferencias en la velocidad de descomposición es en términos de la vida media del iniciador ($t_{1/2}$) que se define como el tiempo al cual la concentración del iniciador disminuye a la mitad de su valor original (2). La velocidad de desaparición del iniciador es:

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d[I]$$

que al ser integrada queda como: $[I] = [I]_0 \exp(-k_d t)$

donde $[I]_0$ es la concentración del iniciador al inicio de la polimerización.

El tiempo de vida media se obtiene por:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_d}$$

dado que $[I] = [I]_0/2$.

2. CINÉTICA DE INICIADORES DE DISOCIACION

La velocidad de formación de radicales primarios por homólisis térmica de un iniciador, R_d es

$$R_d = 2fk_d[I]$$

donde $[I]$ es la concentración del iniciador y f es la eficiencia del iniciador definida como la fracción de radicales producidos en la homólisis que inician la cadena de polímero.

En la mayoría de las polimerizaciones, la adición del radical primario al monómero es mucho más rápida que la producción de radicales libres en la etapa de iniciación por lo que la homólisis del iniciador es la etapa que determina la velocidad de iniciación, la cual esta dada por

$$R_i = 2fk_d[I]$$

El monómero desaparece por la reacción de iniciación y por las reacciones de propagación. La velocidad de desaparición del monómero que es sinónima a la velocidad de polimerización, está dada por

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p$$

donde R_i y R_p son las velocidades de iniciación y propagación. Sin embargo, en el proceso en el que se produce polímero, el número de moléculas de monómero que reaccionan en la etapa de iniciación es mucho menor que en el de la etapa de propagación, lo que conduce en primera aproximación a expresar la velocidad de polimerización simplemente por la velocidad de propagación:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p$$

La velocidad de propagación y por lo tanto la velocidad de polimerización es la suma de muchas etapas de propagación individuales, dado que las constantes de velocidad de polimerización se pueden expresar por

$$R_p = k_p[M^*][M]$$

donde $[M]$ es la concentración del monómero y $[M^*]$ es la concentración total de todos radicales.

Debido a la dificultad de medición de la concentración de los radicales cuyo valor es muy bajo ($\approx 10^{-8}$) es conveniente eliminar

éste término de la expresión anterior para lo cual se asume el estado estacionario en que la concentración de radicales aumenta inicialmente pero casi inmediatamente alcanza un valor constante de estado estacionario. La velocidad de cambio en la concentración de radicales rápidamente llega a ser y permanece cero durante el curso de la polimerización lo cual es equivalente a establecer que la velocidad de iniciación R_i y terminación R_t son iguales

$$R_i = 2k_t[M^*]^2$$

El factor 2 en la ecuación de velocidad de terminación sigue la convención para reacciones de destrucción de radicales en pares, lo cual no es universal.

A partir de ésta expresión, la concentración de los radicales, esta dada por:

$$[M^*] = (R_i/2k_t)^{1/2}$$

que al sustituirla en la ecuación de velocidad de polimerización da:

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2}$$

Se hace notar la dependencia de la velocidad de polimerización sobre la raíz cuadrada de la velocidad de iniciación.

De igual manera, al sustituir la expresión de la velocidad de iniciación en la ecuación de velocidad de polimerización, se tiene:

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

ésta es la ecuación de velocidad de polimerización.

3. INICIADORES REDOX

Bacon, Evans, Morgan y otros investigadores observaron independientemente que una reacción de oxidación-reducción puede eficientemente iniciar la polimerización (3). Esta polimerización se conoce como *Polimerización Redox* y la iniciación es referida como iniciación redox o activación redox.

Algunas características de la polimerización redox son:

- i) El periodo de inducción es muy corto
- ii) En poco tiempo se puede obtener un alto peso molecular y alta conversión en el polímero.
- iii) La energía de activación es muy pequeña
- iv) Los radicales que inician la polimerización se producen a velocidades razonables en un amplio rango de temperaturas (0-50°C) dependiendo del sistema redox en particular.

Todas estas propiedades dan la posibilidad de elegir la temperatura de polimerización en un rango más amplio del que se tendría con el uso de iniciadores de disociación.

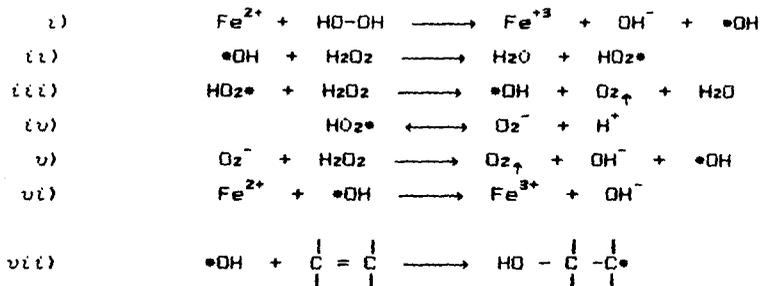
En algunas polimerizaciones redox se puede tener la transferencia directa de electrones entre el oxidante y el reductor o la formación intermedia de complejos oxidante-reductor, los cuales en algunos casos son complejos de transferencia de carga.

Iniciación por reacción redox que involucra el cambio de un electrón

A ésta clase pertenecen los peróxidos inorgánicos y orgánicos, hidróxidos ó hidroperóxidos y componentes redox que no contienen peróxidos.

- Sistemas peróxido de hidrógeno

El reactivo de Fenton ($\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$) fué estudiado por Evans (3) como un iniciador redox donde los radicales $\bullet\text{OH}$ son las especies que inician la cadena. Sin embargo, fueron Haber y Weiss quienes propusieron el mecanismo de reacción. En presencia de monómero, hay una competencia entre el monómero y el ion ferroso para consumir los radicales hidroxilo. En presencia de una cantidad suficiente de monómero, no ocurre evolución de oxígeno y los iones ferroso reaccionan de acuerdo a la ecuación (i). En ausencia de monómero, la reacción tiene lugar como sigue:



donde (i) es la reacción de iniciación, (ii) y (iii) o (ii), (iv) y v) son la descomposición del H_2O_2 , (iv) es la terminación de cadena y vii) es la iniciación de la polimerización.

Evans comprobó por espectroscopia de infrarrojo que los grupos OH estaban presentes en el polímero como grupos terminales lo que indicó que efectivamente los radicales $\bullet\text{OH}$ habían sido las especies iniciadoras.

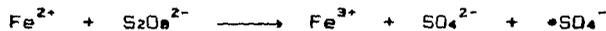
El peróxido de hidrógeno también ha sido activado por otros agentes reductores como el amoníaco o aminas alifáticas, nitrito de sodio, ácido fórmico y sulfato de amonio ferroso, ácido acético y sulfato ferroso. Parece ser que el mecanismo es esencialmente el que involucra los radicales $\bullet\text{OH}$.

- Persulfatos

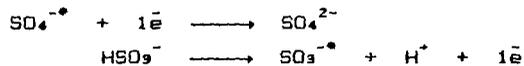
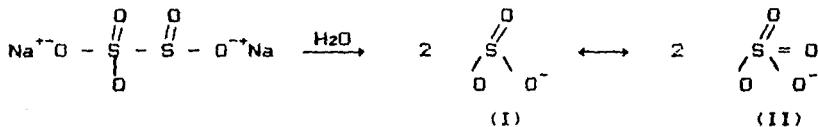
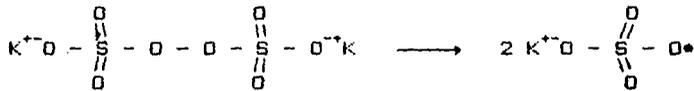
Los persulfatos solos o activados con agentes reductores han sido ampliamente usados como iniciadores en polimerizaciones redox.

Como agentes reductores se han usado metales, hidrazina, hidroxil amina, tioles, sales de varios oxiacidos de azufre (sulfitos, ditionito y tiosulfatos), fenoles polihidricos, varios compuestos de cobalto y iones Fe^{2+} , I^- y Cu^{2+} .

Para el caso del ion Fe^{2+} se propone el siguiente mecanismo:



En la presente Tesis se utiliza el persulfato de sodio y metabisulfito de sodio como sistema redox, para el cual se propone el siguiente mecanismo (5, 6, 7, 8)



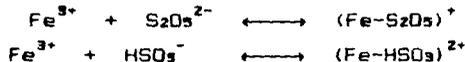
siendo la reacción global:



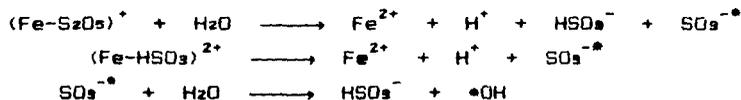
Las estructuras (I) y (II) son las formas tautoméricas en equilibrio cuando la concentración del metabisulfito es baja (5).

Sus propiedades reductoras deben ser debidas a su estructura (II).

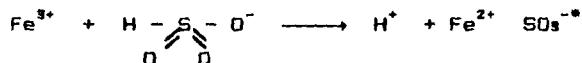
En polimerización en emulsión de monómeros vinílicos los iones bisulfito férrico (3,4) actúan como iniciadores redox. El mecanismo propuesto para la reacción Fe^{3+} y HSO_3^- o $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ (5) es el siguiente:



los complejos generan radicales libres posiblemente por:



Los radicales que inician la polimerización son $\text{SO}_3^{\cdot-}$ y $\cdot\text{OH}$. La reacción global se puede escribir como



Este sistema redox es un iniciador eficiente para polimerizaciones vinílicas y polimerizaciones de monómeros comunes tales como estireno, metil metacrilato, acrilato de metilo, acrilonitrilo, acrilato de etilo, etil metacrilato, etc.

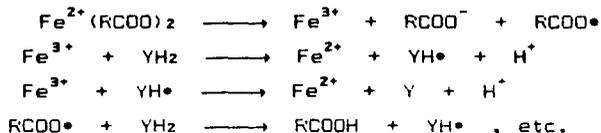
El $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ y KHSO_3 también inician la polimerización de algunos monómeros (5) como metil metacrilato, etil metacrilato, etc., aunque la iniciación no es instantánea.

- Peróxidos orgánicos

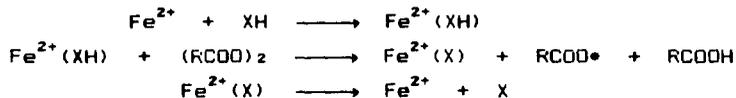
Los primeros estudios en la iniciación de polimerizaciones vinílicas por peróxidos orgánicos fué realizada por investigadores alemanes y posteriormente por americanos aplicados

a procesos industriales.

El mecanismo de reacción general en los sistemas de tres componentes (peróxido organico-iones Fe^{2+} -un agente reductor YH_2) es como sigue (5):



Cuando el agente reductor no reacciona con los iones Fe^{3+} , los iones metálicos funcionan por formación del complejo con el agente reductor (por ejemplo el peróxido de benzoino-iones Fe^{3+} -amina ternaria):

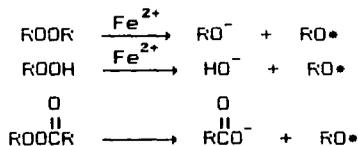


Las especies que inician la polimerización son los radicales $RCOO\cdot$.

Algunos agentes reductores de los sistemas peróxidos de tres componentes son α -cetonas, benzoin, dihidroxi acetona o preferiblemente fructuosa.

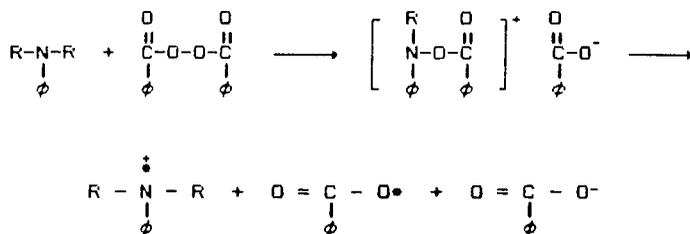
En polimerizaciones de estireno y metil metacrilato se ha usado el sistema redox peróxido de benzoino/dimetil anilina.

En sistemas redox de dos componentes, el mecanismo general es el siguiente:



Además del ion Fe^{2+} como agente reductor se usan el Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+} , Co^{2+} y Cu^+ . Donde el radical $RO\cdot$ es el radical que inicia la polimerización.

La iniciación redox con peróxidos de acilo se puede llevar a cabo en medio orgánico usando aminas como reductores. Entre éstos esta el sistema peróxido de benzoilo y una *n,n* dialquil anilina, la generación de los radicales procede vía desplazamiento iónico inicial por el nitrógeno de la anilina sobre el enlace peróxido:

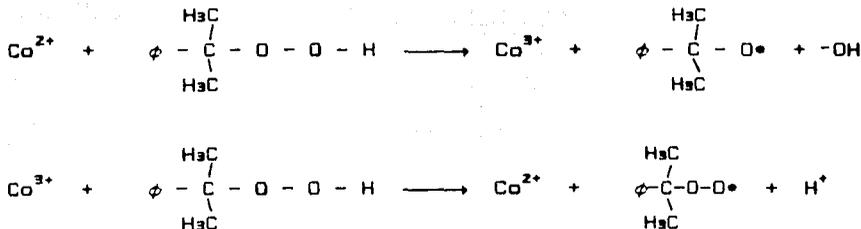


Debido al mecanismo, la velocidad de iniciación aumenta con la nucleoficidad de la amina. La iniciación se lleva a cabo por el radical $RCOO\cdot$, el radical-cation amino no resulta ser un radical efectivo puesto que no se detecta nitrógeno en el polímero, probablemente desaparece por reacciones laterales como son la dimerización y/o deprotonación.

- Sistemas hidroperóxido

Estos sistemas han sido ampliamente usados en polimerizaciones vinílicas frente a un agente reductor adecuado, si estos son iones metálicos, el hidroperóxido se descompone como un radical libre (9, 10, 11)





En medio alcalino la descomposición del hidroperóxido de cumilo por iones Fe^{2+} es de carácter iónico como ha sido reportado por Fordham y Williams (12)



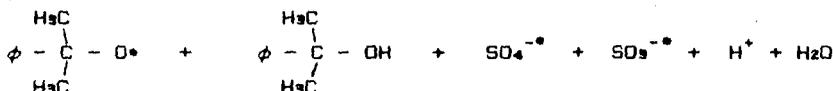
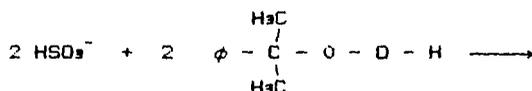
la iniciación ocurre por el radical alcohoxy.

El sistema puede ser muy variado debido a la existencia de diferentes hidroperóxidos orgánicos y sales de fierro y además a la posibilidad de adicionar otros componentes al sistema como pueden ser azúcares reductores. Se debe notar que el hidroperóxido estará principalmente en la fase orgánica del sistema mientras que el ion fierro estará en el agua. Esta característica suministra un control adicional sobre la velocidad a la cual los dos componentes del par llegan a estar juntos.

Sí al sistema se adiciona además un agente reductor, el Fe^{2+} funciona como un catalizador que promueve la interacción entre el hidroperóxido y el agente reductor. El hidroperóxido oxida al Fe^{2+} mediante la reacción anterior y el Fe^{3+} así producido oxida al agente reductor para volver a formar al Fe^{2+} . Entre los agentes reductores que se usan están la hidroxí-acetona, hidrazina, etc. Las sales de fierro se usan en forma de pirofosfatos o complejos de EDTA. Sin embargo, en los sistemas que contienen azúcar se tienen varias desventajas (4) tales como la dificultad de obtener satisfactoriamente películas secas a partir de los látex producidos, la presencia del azúcar provoca

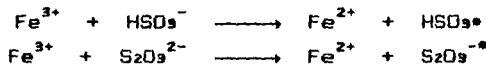
que las películas permanezcan pegajosas y higroscópicas. Se tiene inestabilidad en el látex final en almacenamiento debido a la oxidación continua del azúcar que produce una disminución en pH y hay floculación si el pH no se ajusta continuamente.

En la presente Tesis se ha trabajado con el sistema redox hidroperóxido de cumilo/metabisulfito de sodio. El mecanismo de reacción que se propone para esta reacción es:



- Sistemas inorgánicos entre oxidantes y reductores

Entre estos sistemas los más comúnmente usados son $\text{Fe}^{3+}\text{-HSO}_3^-$ y $\text{Fe}^{3+}\text{-S}_2\text{O}_5^{2-}$. La generación de los radicales se lleva a cabo por las reacciones:



Los radicales $\cdot\text{NH}_2$ generados a partir de la hidroxil amina-titanio/sal de cromo en solución ácida ha iniciado polimerizaciones estudiadas por Davies *et al.* (3)



Evans y colaboradores (3) mostraron que el par sal de Fe^{3+} ácido hipobromoso podía iniciar la polimerización a través de los

radicales Br•



- Sistemas que contienen aire u oxígeno

Se ha estudiado (3) que en las polimerizaciones en emulsión de monómeros vinílicos el periodo de inducción se debe primeramente a la presencia de oxígeno que actúa como un inhibidor en el sistema. Si el agente reductor del sistema redox reacciona con el oxígeno se comporta como un catalizador.

Se ha reportado (5) que la polimerización de estireno en emulsión se inició por sulfito en presencia de trazas de aire y sales de cobre:



Los iones Cu^+ son nuevamente oxidados por el aire.

Palit (3) polimerizó metil metacrilato con bisulfito de potasio en presencia de trazas de aire, se detectaron en el polímero grupos terminales fuertemente ácidos. La reacción que se lleva a cabo es:

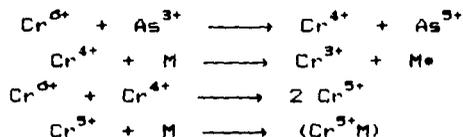


En sistemas redox de tres componentes se ha usado el oxígeno con hidrazina e iones Cu^+ , en donde los radicales hidrazil son los que inician la polimerización.

Reacciones que involucran el cambio de varios electrones

En éste sistema el oxidante debe contener un átomo que existe en un estado más alto de oxidación, vgr. manganeso en permanganato y MnO_2 , cloro en clorato y clorito, bromo en bromato, etc.

La copolimerización de estireno-butadieno se ha iniciado por especies iónicas inestables tales como el sistema arsenito-cromato, la reacción redox propuesta es la siguiente:



donde M es el monómero.

Posiblemente los iones Cr^{4+} y Cr^{5+} sean las especies que inician la polimerización (16).

Konar y Palit (3) han utilizado permanganato como agente oxidante y varios agentes reductores tales como: el ácido oxálico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido isobutírico, etc.

La peculiaridad del sistema permanganato es que hay dos reacciones redox consecutivas en presencia de monómero: i) permanganato (oxidante) y monómero (reductor) y ii) dióxido de manganeso (oxidante) y un agente reductor adicionado.

Otro sistema que es un buen iniciador redox es $\text{MnO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$, en el polímero se han detectado como grupos terminales a los sulfato



posiblemente los radicales $\text{SO}_4^{-\cdot}$ inician la polimerización.

Otros sistemas de iniciación en los cuales el monómero actúa como componente del par redox son el persulfato más la acrilamida o ácido metacrílico y aminas alifáticas (no aromáticas) con metil metacrilato y metil vinil cetona.

4. VELOCIDAD DE POLIMERIZACIONES REDOX

La cinética de las polimerizaciones redox depende del modo de terminación, aun cuando las etapas de propagación y terminación se llevan a cabo como en las otras, la única diferencia que se tiene es la fuente de radicales en la etapa de iniciación. Cuando la terminación es por reacción bimolecular de los radicales que se propagan, las velocidades de iniciación y polimerización están dadas por las expresiones (2):

$$R_i = k_d[\text{oxidante}][\text{reductor}]$$

$$R_p = k_p[M](k_d[\text{oxidante}][\text{reductor}]/2k_t)^{1/2}$$

como se observa, estas ecuaciones difieren de las obtenidas para iniciadores térmicos en el factor 2 debido a que en un par oxidante-reductor solo se produce un radical (2).

2.C VOLTAMPEROMETRIA

La voltamperometria es un técnica analítica que es usada para estudiar la composición de una solución a través de relaciones corriente-potencial en una celda electroquímica y con una respuesta corriente-tiempo de un microelectrodo a un potencial controlado (17).

Las ventajas de la voltamperometria han acreditado a ésta técnica como una herramienta analítica poderosa. Su más grande virtud es la sensibilidad. Debido a esta característica, la voltamperometria es usada para la determinación de sustancias electroactivas en el rango de partes por millón. La técnica voltamperométrica tiene la capacidad de distinguir entre los estados de oxidación que pueden afectar la reactividad de las sustancias.

1. Potenciostato de tres electrodos

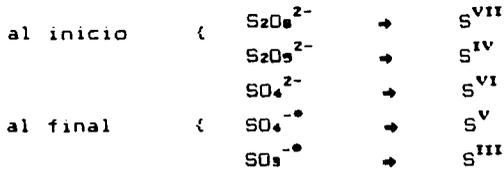
Una característica de la instrumentación voltamperométrica moderna es el control potenciostático del potencial del electrodo de trabajo acompañado por la medición de la corriente en ese electrodo. El potenciostato debe realizar éstas dos funciones con electrodos de tamaño variable y superficie sumergida en soluciones de conductividad variable.

En un potenciostato de tres electrodos, un electrodo de referencia se coloca lo más cerca posible de un electrodo de trabajo (indicador). El electrodo auxiliar es el tercer electrodo en la celda electroquímica. La función del potenciostato es observar el potencial del electrodo de trabajo (tanto cátodo o ánodo) contra el electrodo de referencia - esto es, percibir el potencial del electrodo de trabajo puesto que el potencial del electrodo de referencia es constante. El par electrodo de referencia-trabajo están conectados a través de un circuito que esencialmente no traza corriente (fig. 2.1). El voltaje medido en el punto C debe ser siempre el mismo que el aplicado al punto A, si esto no sucediera, el voltaje en el punto B automáticamente aumentaría para mantener la igualdad en los puntos A y C. El potenciostato de tres electrodos automáticamente compensa la resistencia de la solución entre el electrodo auxiliar y el electrodo de referencia.

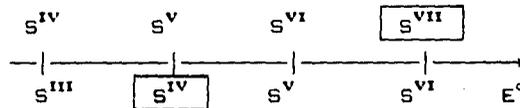
Los electrolitos soporte son sustancias inactivas en los electrodos en las condiciones experimentales existentes.

En base al mecanismo propuesto para la formación de los radicales que inician la polimerización redox con PPS/MBS, desde el punto de vista electroquímico se tiene el siguiente planteamiento:

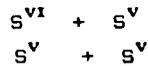
estados de oxidacion



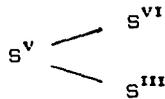
por lo tanto, representando estas especies en una escala de potencial, se tendría:



las especies que se podrían producir serían:



y la dismutación del S^V , daría



por lo tanto existe la posibilidad de que se produzca la especie $SO_3^{-\bullet}$.

Potencial de barrido

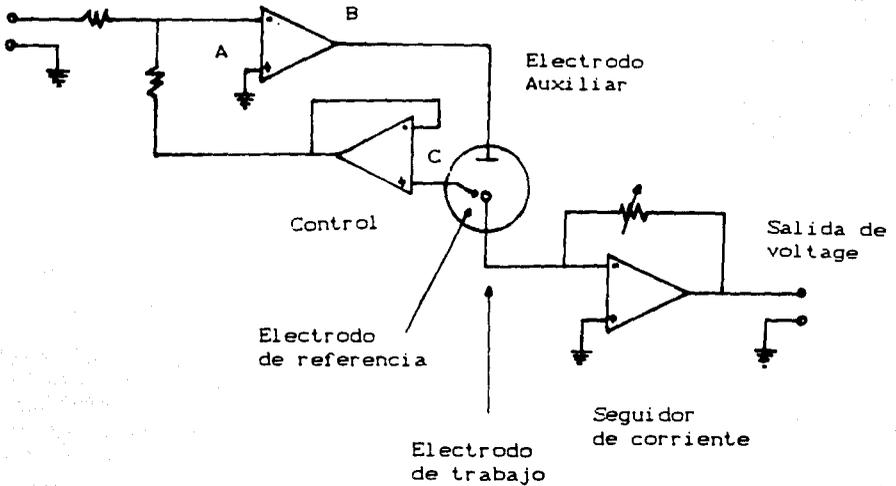


Fig. 2.1 Esquema de un potenciostato de tres electrodos

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de la Tesis incluye la síntesis del copolímero MMA/ABu mediante polimerización en emulsión y la caracterización fisicoquímica de este. Además, comprende un estudio para verificar el mecanismo propuesto para la formación de radicales que inician la polimerización.

3A. SINTESIS

1. Reacción de copolimerización

Los polímeros fueron sintetizados mediante polimerización en emulsión en proceso batch isotérmico convencional en un reactor de vidrio de un litro equipado con un conjunto de bafles y un agitador.

Componentes:

Los monómeros utilizados fueron el Metil Metacriato (MMA) y el Acrilato de Butilo (ABu) proporcionados por Industrias Resistol S.A. y Celanese Mexicana, respectivamente. En todos los casos los monómeros fueron destilados a presión reducida y mantenidos bajo refrigeración hasta su uso.

Los iniciadores utilizados son los siguientes:

- Persulfato de potasio (Monterrey)
- Meta bisulfito de sodio (Baker, Monterrey)
- sulfato ferroso (Baker)
- hidroperóxido de cumilo (proporcionado por Productos Químicos Hexaquimia S.A. de C.V.)

Todos estos fueron de grado analítico.

El emulsificante empleado es el lauril sulfato de sodio (LSS) también grado analítico (Sigma). La cantidad agregada de este surfactante es superior a su concentración micelar crítica.

El electrolito utilizado es Carbonato de sodio (Baker) grado

Desarrollo Experimental

analítico. Solo se empleo en dos polimerizaciones.

Para todos los sistemas de reacción Las condiciones de operación fueron las siguientes:

Velocidad de agitación: 750 rpm
Presión de operación: 585 mm Hg
Atmósfera inerte: por flujo de nitrógeno
Relación monómero-agua: 20% de sólidos

la temperatura y tiempo de reacción variaron dependiendo del sistema de iniciación.

El sistema de iniciación de disociación homolítica se realizó con:

1. Persulfato de potasio (PPS) (C-1, C-6 y C-10) y
2. Meta bisulfito de sodio (MBS) (C-9, C-14 y C-15).

Los sistemas de iniciación redox fueron los siguientes:

1. Persulfato de potasio/meta bisulfito de sodio (PPS/MBS) (C-2, C-3, C-4, C-5, C-7 y C-8)
2. Hidroperóxido de cumilo/sulfato ferroso (C-11 y C-13)
3. Hidroperóxido de cumilo/meta bisulfito de sodio (HFC/MBS) (de C-16 a C-23).

Las polimerizaciones efectuadas tienen la siguiente numeración:

- C-1 Polimerización térmica (PPS) a 50°C
C-2 Polimerización redox (PPS/MBS) a 60°C
C-3 Polimerización redox (PPS/MBS) a 50°C
C-4 Polimerización redox (PPS/MBS) a 40°C
C-5 Polimerización redox (PPS/MBS) a 30°C
C-6 Repetición de polimerización C-1, con el propósito de tomar un mayor numero de muestras al inicio de la polimerización.
C-7 Repetición de polimerización C-3 reduciendo el tiempo de toma de muestra de 3 a 2 minutos.

Desarrollo Experimental

- C-8 Repetición de C-2 también reduciendo el tiempo de toma de muestra y de fin de polimerización.
- C-9 Polimerización térmica con metabisulfito de sodio (Baker).
- C-10 Repetición C-6 con el objeto de verificar reproducibilidad en los resultados experimentales.
- C-11 Polimerización redox HPC/sulfato ferroso a 50°C
- C-12 Polimerización sin la adición de iniciador
- C-13 Polimerización redox HPC/sulfato ferroso a 20°C
- C-14 Polimerización térmica con MBS (Monterrey)
- C-15 Polimerización redox PPS/MBS en la cual de la cantidad de MBS en C-14, el 95% correspondió a MBS y el 5% a PPS.
- C-16 Polimerización redox HPC/MBS, esta fue una corrida prueba para conocer las condiciones de reacción, se aumentó el porcentaje de emulsificante de 1 a 1.5% con respecto de los monómeros y la forma de adición del HPC.
- C-17 Polimerización redox HPC/MBS, adicionando en tres etapas el metabisulfito de sodio a lo largo de la polimerización.
- C-18 Polimerización redox HPC/MBS en proceso batch, el emulsificante en una proporción nuevamente con respecto a los monómeros del 1%
- C-19 Polimerización redox HPC/MBS con una proporción del emulsificante del 2.5% con respecto a los monómeros
- C-20 Polimerización redox HPC/MBS adicionando electrolito a una proporción de emulsificante del 1% con respecto a los monómeros
- C-21 Polimerización redox HPC/MBS en presencia de electrolito y una proporción de emulsificante del 2.5% con respecto a los monómeros
- C-22 Polimerización redox HPC/MBS a 50°C a una relación de iniciador del 2% con respecto a monómeros
- C-23 Polimerización redox HPC/MBS a 50°C a la misma concentración molar de iniciador que en C-7

Las corridas posteriores (C-24 y C-25) fueron de repetición para verificar los resultados experimentales obtenidos.

La cinética de copolimerización fue seguida tomando muestras de látex a intervalos de tiempo regular. Las muestras fueron lo suficientemente pequeñas como para mantener una composición de emulsión constante. Los látex de muestra fueron recibidos en frascos que contenían inhibidor (hidroquinona) para detener el avance de la polimerización.

El esquema general del sistema es como el que se ilustra en la figura 3.1.

La formulación para cada sistema de iniciación se presenta en las tablas 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6.

2. Gravimetría

La conversión del copolímero a través del tiempo se determinó por gravimetría.

Este método consiste en pesar charolas de papel aluminio, adicionar una cantidad de látex a éstas (por experiencia son aconsejables 2g para no perder precisión), obtener por diferencia de pesos la cantidad de muestra húmeda, las charolas con muestra se introducen en una estufa a vacío durante 24 horas para eliminar agua y monómero que no ha reaccionado, finalmente se pesan con el polímero ya seco y a partir de toda ésta información se determina el por ciento de conversión del copolímero a través del tiempo.

3B. CARACTERIZACION DEL COPOLIMERO

Para su caracterización los látex se purifican mediante el siguiente procedimiento: para obtener muestras sólidas del copolímero se toma una alícuota de látex y se precipita con metanol en una relación de volumen 1:1 y se filtra al vacío, el copolímero sólido se redisuelve con cloroformo y nuevamente se

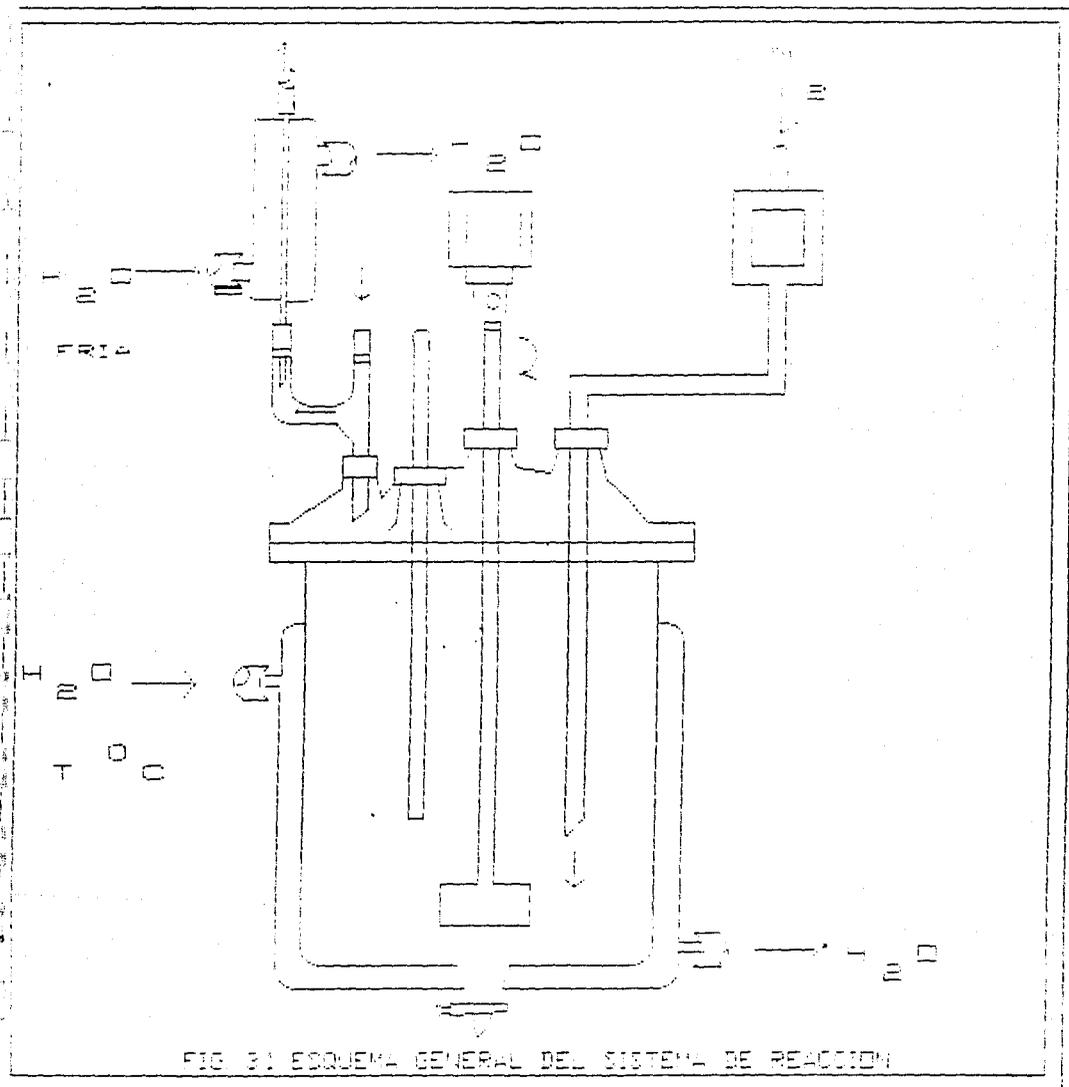


FIG. 31 ESQUEMA GENERAL DEL SISTEMA DE REACCION

TABLA 3.1 FORMULACION

SISTEMA DE INICIACION PPS

Formulacion (g)	MMA	ABu	H ₂ O	LSS	K ₂ S ₂ O ₈	Temperatura
C-1 y C-6	65.8	84.2	600	1.5	0.8437	50°C

TABLA 3.2 FORMULACION

SISTEMA DE INICIACION REDOX PPS/MBS

Formulacion (g)	C-2 y C-8	C-3 y C-7	C-4	C-5
MMA	65.8	65.8	65.8	65.8
ABu	84.2	84.2	84.2	84.2
H ₂ O	600	600	600	600
LSS	1.5	1.5	1.5	1.5
K ₂ S ₂ O ₈	0.33	0.33	0.33	0.33
nNa ₂ S ₂ O ₅	0.33	0.33	0.33	0.33
Temperatura	60°C	50°C	40°C	30°C

TABLA 3.3 FORMULACION

SISTEMA DE INICIACION MBS

Formulacion (g)	C-9	C-14	C-15
MMA	65.8	65.8	65.8
ABu	84.2	84.2	84.2
H ₂ O	600	600	600
LSS	1.5	1.5	1.5
K ₂ S ₂ O ₈			0.0165
mNa ₂ S ₂ O ₅	0.33	0.33	0.3124
Marca comercial	Baker	Monterrey	Monterrey
Temperatura	50°C	50°C	50°C

TABLA 3.4 FORMULACION

OTROS SISTEMAS DE INICIACION

Formulacion (g)	C-11	C-12	C-13
MMA	65.8	65.8	65.8
ABu	84.2	84.2	84.2
H ₂ O	600	600	600
LSS	1.5	1.5	1.5
HPC	3		3
FeSO ₄	3		3
Temperatura	50°C	50°C	20°C

TABLA 3.5 FORMULACION

SISTEMA DE INICIACION REDOX HPC/MBS

Formulacion (g)	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20
MMA	65.8	65.8	65.8	65.8	65.8
ABu	84.2	84.2	84.2	84.2	84.2
H ₂ O	600	600	600	600	600
LSS	2.25	2.25	1.5	3.75	1.5
HPC	3	3	3	3	3
nNa ₂ S ₂ O ₅	3.745	3.745	3.745	3.745	3.745
Na ₂ CO ₃					1.0032
Temperatura	50 y 80°C	70°C	70°C	70°C	70°C

TABLA 3.6 FORMULACION

SISTEMA DE INICIACION REDOX HPC/MBS

Formulacion (g)	C-21	C-22	C-23
MMA	65.8	65.8	65.8
ABu	84.2	84.2	84.2
H ₂ O	600	600	600
LSS	3.75	1.5	1.5
HPC	3	3	0.1952
nNa ₂ S ₂ O ₅	3.745	3.745	0.33
Na ₂ CO ₃	1.0032		
Temperatura	50°C	50°C	50°C

precipita con metanol, posteriormente se introduce en una estufa al vacío hasta quedar completamente seco.

1. Tamaño de Partícula

La evolución del diámetro de partícula se siguió mediante dispersión de luz en un sub-micron particle analyser COULTER model N4SD con celdas de polietileno y agua destilada y deionizada como disolvente.

Antes de iniciar cualquier medición, el equipo es calibrado utilizando un standart que consiste de una muestra de poliestireno de diámetro igual a 40 nm, una vez calibrado el equipo, se preparan muestras muy diluidas de látex en tubos de ensaye y no en las mismas celdas, para evitar su probable deterioro debido a la presencia de monómero. Estando las muestras ya preparadas éstas se pasan a la celda y son introducidas en el COULTER. Las mediciones se deben realizar varias veces para poder efectuar un análisis estadístico de resultados.

El contenido de monómero impide determinar los diámetros de partícula a bajas conversiones (menos del 35%). En el caso de los sistemas disociación (PPS) y redox (FPS/MBS), se propuso la siguiente técnica para lograr éste objetivo:

- * Lavar perfectamente una serie de tubos de ensaye donde se van a preparar las muestras
- * a cada tubo conteniendo agua deionizada se le adiciona una o dos gotas de látex y se agita
- * Todas las muestras preparadas en los tubos (destapados) se sumergen durante dos horas en un baño maria a una temperatura de 40°C,
- * los tubos se dejan durante 24 horas en un lugar limpio y alejado de cualquier indicio de polvo, dado que éstas partículas dentro de las muestras modifican la medición en el diámetro de las partículas

Desarrollo Experimental

* efectuar la determinación del tamaño de partículas utilizando las muestras de los tubos directamente en las celdas.

2. Composición del Copolímero

El progreso de la composición del copolímero durante toda la polimerización se realizó por Resonancia Magnética Nuclear de Proton (RMN- H^+) en un EM390 usando como disolvente cloroformo deuterado (Aldrich) y tetrametil silano como referencia.

A baja conversión el polímero se precipitó y se analizó directamente. Los látex finales con mayor conversión se purificaron. Sin embargo, éste hecho no afectó los resultados dado que en ambos casos los espectros estuvieron bien definidos.

Se recomienda una cantidad de 40 mg de muestra para efectuar esta caracterización.

3. Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea a lo largo de la polimerización se determinó mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un DuPont Instrument 9900 Computer/Thermal Analyser.

Las mediciones de la T_g se realizaron, por cuestiones prácticas, a panel abierto para los sistemas térmico (PPS) y redox (PPS/MBS) y a panel hermético para el sistema redox HFC/MBS. Todas las muestras fueron calentadas de -90 a $150^\circ C$ a una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$.

4. Pesos Moleculares

Se determinaron los pesos moleculares a diferentes tiempos de reacción mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) en un

Nicolet. En esta caracterización las muestras fueron purificadas por la técnica antes descrita. Para efectuar dicha determinación se prepararon soluciones con concentración 125mg de copolímero en 25ml de tetrahidrofurano (THF).

3C. MECANISMO DE FORMACION DE RADICALES

Este estudio se realizó mediante la técnica de espectroscopia de Infrarrojo y la técnica electroquímica de votamperometría.

1. Espectroscopia de Infrarrojo

Las muestras analizadas por esta técnica son las siguientes:

- 1 Muestra física de lo monómeros, que consiste de una mezcla de volúmenes iguales de ambos monómeros previamente destilados y secados con sulfato de sodio anhidro.
- 2 Muestra física del persulfato de potasio y metabisulfito de sodio, en esta muestra para poder obtener los radicales que a partir de su reacción oxidoreducción se producen, fué necesario hidratar la muestra (los radicales se producen solo en fase acuosa). y después secarla para poder aplicar la técnica.
- 3 Muestra física del persulfato de potasio y metabisulfito de sodio por separado
- 4 Muestra del látex final de la polimerización térmica C-6
- 5 Muestra del látex de los tres primeros minutos de reacción de la polimerización redox C-7
- 6 Muestra del látex final de la polimerización redox C-7
- 7 Muestra del látex de los cinco primeros minutos de reacción de la polimerización redox C-23
- 8 Muestra del látex final de la polimerización redox C-23

Las muestras físicas (1-3) se analizaron para tener bien identificadas las bandas de absorción propias de cada grupo. En

el caso de las polimerizaciones termica C-6 y redox C-7, se desean comparar los espectros de los látex finales para ver si en ambos casos las absorciones del iniciador son las mismas. De acuerdo con el mecanismo propuesto en la polimerización redox C-7 se esperarían identificar grupos sulfito y sulfato mientras que en C-6 solo se detectarían grupos sulfato. Por otra parte, al tener dos grupos radicales en la polimerización redox ($\text{SO}_3^{\cdot-}$ y $\text{SO}_4^{\cdot-}$) ambos o uno solo podría iniciar la polimerización. Con el fin de determinar que radical es el que inicia esta se obtuvieron los espectros de los látex a los primeros tiempos de reacción para compararlos con los de los látex finales y observar si existe alguna variación en las bandas de absorción propias de los grupos del iniciador.

Los espectros de infrarrojo se determinaron en un Espectrofotómetro Nicolet FTS 5X.

2. Voltamperometria

2.1 Dominio de electroactividad

El dominio de electroactividad se determinó en un electrodo giratorio de disco (EGD). El solvente que se utilizó es el dimetil sulfóxido (DMSO) y el electrolito soporte fué el nitrato de potasio en una concentración 0.1M.

2.2 Voltamperogramas

Los voltamperogramas se determinaron para el metil metacrilato, acrilato de butilo, persulfato de potasio y metabisulfito de sodio. Cada uno se preparó a una concentración 0.1M y se tomaron alícuotas de estas para tener en disolución (dentro de la celda electroquímica) una concentración 10^{-3} M.

La voltamperometria se realizó en un potencioestado (Tacussel) de tres electrodos: electrodo giratorio de oro, electrodo de referencia de calomel saturado y electrodo indicador de platino.

Los pasos a seguir son los siguientes:

1. Primeramente, se preparan todas las soluciones anteriores en DMSO.
2. Colocar en la celda electroquímica 60 ml de solución del electrolito soporte (dependiendo del tamaño de la celda)
3. Conectar todos los electrodos al potencioestado y el electrodo giratorio al regulador de velocidad,
4. burbujear dentro de la celda un flujo de nitrógeno por 10 minutos dentro de la solución y posteriormente se coloca en la parte superior de la celda.
5. Colocar una hoja en el graficador corriente-potencial y se marca el eje de referencia (punto cero de potencial).
6. Conectar el potencioestado en celda externa
7. Iniciar el trazo de la curva corriente-potencial. Una vez determinado el dominio de electroactividad del electrolito soporte,
8. Adicionar una alícuota de las soluciones de monómeros e iniciadores (por separado)
9. Burbujear nitrógeno dentro de la solución después de cada adición y
10. Trazar los voltamperogramas para cada especie
11. Variar la concentración de la solución (por adición de más alícuotas) y la velocidad de giro del electrodo, trazándose para cada caso los voltamperogramas.
12. Analizar los voltamperogramas.

3D. CALCULOS**1. Porcentaje de Conversión**

La secuencia de cálculos para determinar el por ciento de conversión es la siguiente:

$$\% \text{ conversión} = \frac{MS-FS(MH)}{MH*FS}$$

donde:

MS = muestra seca

FS = fracción de sólidos

MH = muestra húmeda

FS = por ciento de sólidos

2. Diámetro y Número de Partículas

El diámetro de partículas de cada muestra se mide directamente en el COULTER.

El número de partícula se determina de la siguiente manera (18):

$$N_p/cm^3 = \frac{\Delta T}{\pi(D_p)^3 d_p}$$

donde:

N_p = número de partículas

T = taza de sólidos

$$T = \frac{MS-FS*MH}{MH}$$

D_p = diámetro de partícula

d_p = densidad del polímero

3. Composición del Copolímero

Debido a la clara definición de los grupos -OCH₃ y -OCH₂ del metil metacrilato y acrilato de butilo, respectivamente, en los

espectros de resonancia (figura 3.2), la composición del copolímero se determinó en base a estos grupos.

El porcentaje de composición del metil metacrilato se define como sigue:

$$\% \text{ MMA} = \frac{\Sigma \text{ protones (MMA)}}{\Sigma \text{ protones (ABU + MMA)}}$$

ambos normalizados a un proton.

Dado que uno de los aspectos singulares de los espectros de RMN es la proporcionalidad directa entre las áreas de los picos y el número de núcleos que los producen, directamente sobre los espectros se puede determinar el área correspondiente a cada grupo dividiendola entre el número de protones de cada uno, de esta manera, el área del metil metacrilato se divide entre tres (O-CH₃) y la del acrilato de butilo entre dos (O-CH₂). La clara definición de éstos grupos permite efectuar el trazo de la línea de integración en forma amplificada sobre el espectro como se muestra en la figura 3.3, lo cual permite tener mayor precisión en la lectura. El cálculo de la composición se obtiene por la siguiente relación:

$$\% \text{ MMA} = \frac{\text{área de (MMA/H}^+) }{\text{área de (MMA/H}^+) + \text{área de (ABU/H}^+)}$$

4. Curvas Corriente-Potencial

Habiendo trabajado a una $\gamma=12.5$ y en el registrador $y=10$ y $x=0.1$ ($\therefore 1\mu\text{A/cm}$, 0.1V/cm), se hace la lectura sobre los voltamperogramas de corriente y potencial en los máximos de cada curva, corrigiendo en cada caso por la corriente residual.

Las velocidades reales de giro del electrodo (rpm) se obtienen multiplicando las leídas en el regulador de velocidad

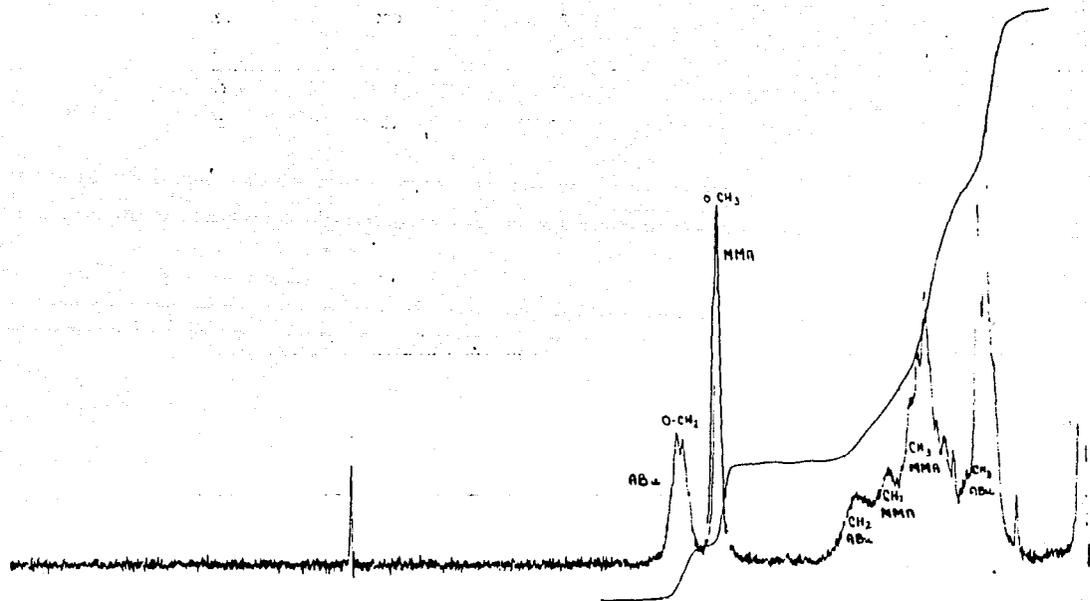


Fig. 3.2 Espectro del copolimero MMA/ABU.

EM 309 00 001 00 000 00 000

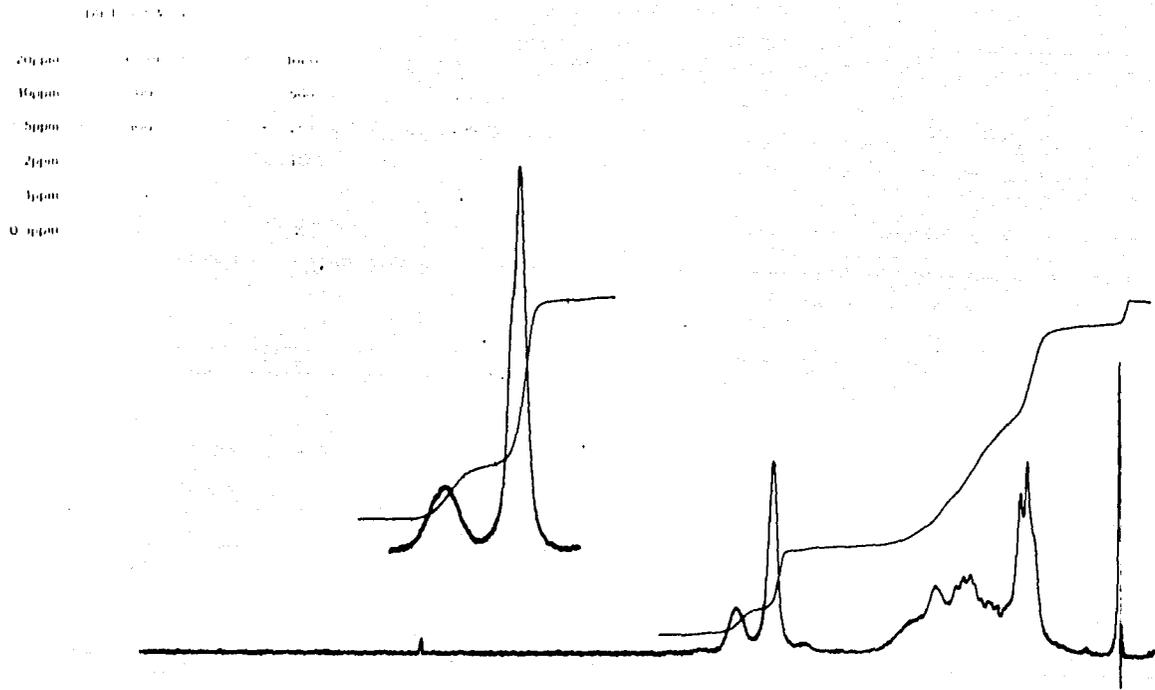


Fig. 3.3 Espectro amplificado de los grupos $-OCH_3$ y $-OCH_2$.

Desarrollo Experimental

por 500; (éstas deben convertirse a unidades de vueltas/segundo (f)) la velocidad angular se determina por la relación:

$$\omega = 2\pi f$$

Para establecer si existe control por difusión debe haber una relación lineal entre la corriente y $\omega^{1/2}$. Esto se efectúa mediante una correlación lineal entre los valores de corriente leídos y el cálculo de la velocidad angular.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

4A. SISTEMA DE INICIACION: PERSULFATO DE POTASIO

El propósito de utilizar este sistema de iniciación es tener un iniciador de referencia o control que permita efectuar un estudio comparativo con los sistemas de iniciación redox.

En la Tabla 4.1 se presentan los resultados obtenidos usando éste sistema de iniciación.

1. Cinética de copolimerización

En la curva obtenida de conversión contra tiempo (fig. 4.1) para éste sistema de iniciación, se pueden distinguir los tres intervalos de la polimerización en emulsión.

El intervalo I termina aproximadamente al 10% de conversión, mientras que el intervalo II lo hace al 60%. En las polimerizaciones en emulsión generalmente la duración del intervalo de nucleación varía en el rango del 2 al 15% de conversión y el intervalo II entre el 60 y 70% (2). Los resultados obtenidos están comprendidos entre estos dos intervalos.

Para alcanzar la conversión total se requiere un tiempo de reacción de 170 minutos.

La lenta velocidad de polimerización al inicio de la misma permitió efectuar un muestreo a intervalos de tiempo cortos, obteniéndose así mayor información sobre la cinética inicial. Esto fué posible una vez realizada la repetición de la corrida, en la que se redujo el tiempo de muestreo.

2. Composición del copolimero.

Los resultados de la composición del copolimero se presentan

TABLA 4.1 RESULTADOS
SISTEMA DE INICIACION PPS
T = 50 °C

Muestra	Tiempo min.	% conv.	Dp (nm)	Mp 10 ¹⁴	% comp. MMA	intervalo			peso molecular Mw
						Tg ₁	Tg ₂	Tg ₃	
C6-1	3	0.743							
C6-2	6	1.900							
C6-3	9	2.236							
C6-4	12	2.830							
C6-5	15	3.050	58.32	0.177					
C6-6	18	6.721	61.24	1.220	0.7043				
C6-7	21	9.660	63.24		0.6747	24.7	26.6	28.3	
C6-8	24	14.304	72.3	1.570	0.669				
C6-9	27	17.165	81.04						
C6-10	30	20.255	83.11		0.649				
C6-11	33	24.620	91.00						
C6-12	36	28.051							
C6-13	40	35.566	96.82	1.634					
C6-14	45	40.520							
C6-15	50	46.243	97.25	2.096	0.600				
C6-17	65	62.830	111.75	2.234	0.576				
C6-19	95	83.000			0.561				2 222 655
C6-25	170	100.000	119.62	2.401	0.515	16.0	24.5	32.2	2 600 505

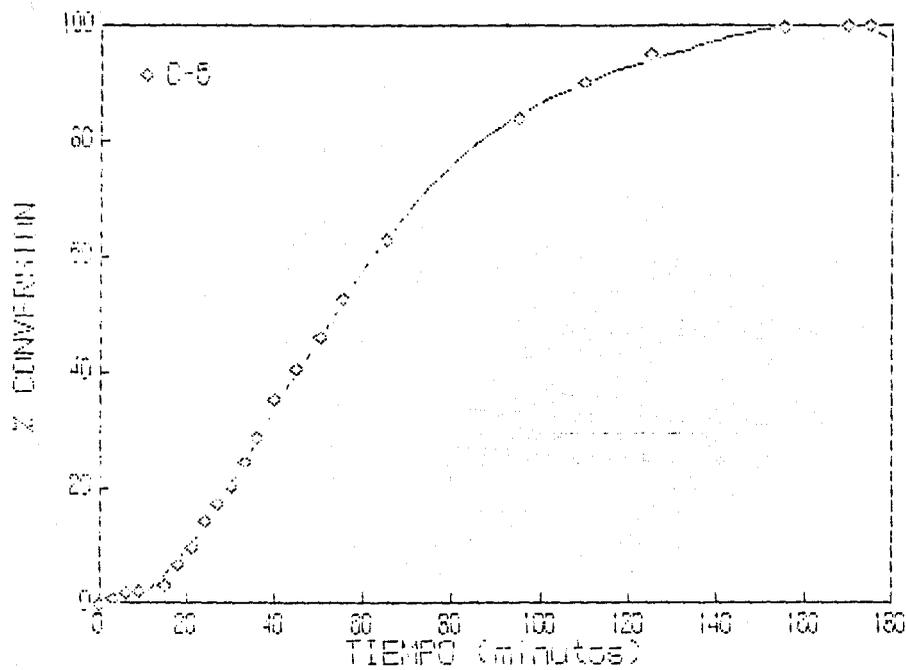


Fig. 4.1 Cinética de Copolimerización ABu/MMA
Sistema de iniciación PPS
 $T = 50^{\circ}\text{C}$.

en la figura 4.2.

La evolución de la composición del copolímero a lo largo de la polimerización se pudo seguir desde bajas conversiones debido como ya se mencionó al lento avance en la velocidad de polimerización.

A partir del 6% de conversión que corresponde a un tiempo de reacción de 18 minutos, se siguió ésta evolución, a conversiones más bajas no se pudo realizar debido a la gran cantidad de monómero que había en las muestras, el cual al evaporarse dejaba solo una cantidad muy pequeña de polímero que resultaba insuficiente para efectuar la determinación por RMN- ^1H .

Al inicio de la polimerización se observa un alto consumo de MMA y va disminuyendo conforme aumenta la conversión. Al 6% de conversión se registra una composición de MMA de 0.7043 mientras que a la conversión total su composición es de 0.51, referidos a la unidad.

La tendencia a un mayor consumo de metil metacrilato al inicio de la copolimerización se debe a que de los dos monómeros éste es el más reactivo como se puede observar en los valores de las relaciones de reactividad que de acuerdo a Emelie *et al.* (18) son para MMA(1)/ABu(2) $r_1=2.3$ y $r_2=0.25$, entonces es de esperarse que el copolímero sea inicialmente más rico en metil metacrilato que en acrilato de butilo.

Por otro lado, la composición de MMA al final de la copolimerización es ligeramente superior a la alimentada al reactor, para el caso de la conversión total se esperaría obtener una composición 50/50 en los monómeros, sin embargo, hay que considerar los errores experimentales como son el que los registradores de resonancia alcancen una exactitud de $\pm 2\%$ y la lectura misma del área.

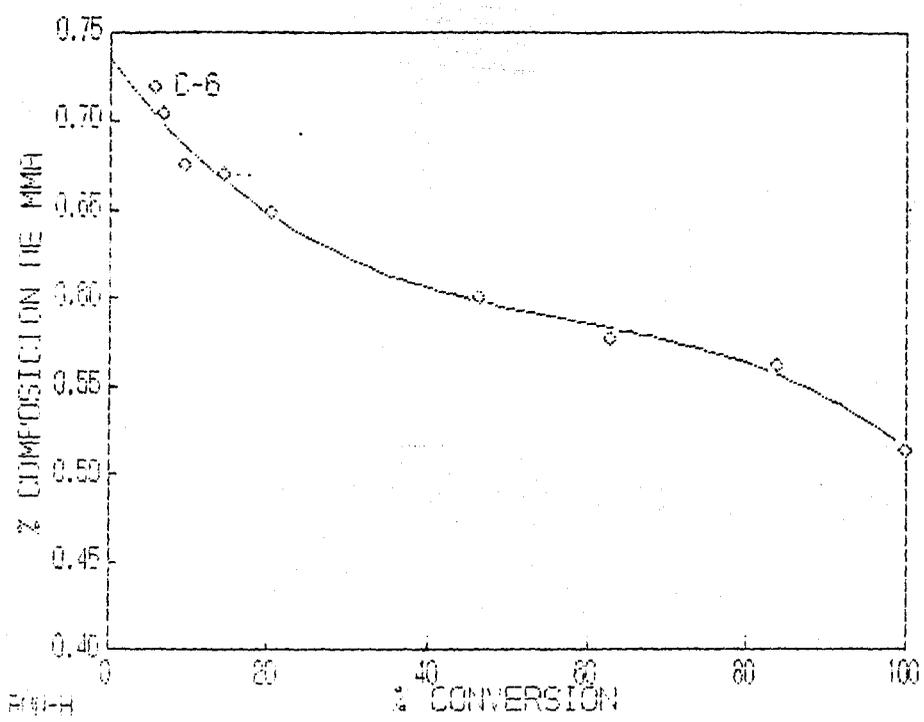


Fig. 4.2 Evolución de la composición del MMA durante la copolimerización ABu/MMA. Inicialador Térmico PPS T = 50°C.

3. Tamaño y número de partículas

La evolución del diámetro de partículas a lo largo de la polimerización presenta una tendencia ascendente (figura 4.3). Al inicio se tiene un valor de 58 nm y al cien por ciento de conversión se alcanza un diámetro de 118 nm. Este incremento se debe a la conversión constante de los monómeros en polímero dentro de las partículas de látex, hasta que éstos se agotan, que es cuando la fase de monómero desaparece. Conforme se lleva a cabo esta conversión el tamaño de las partículas aumenta por la mayor cantidad de polímero que contienen.

Como se puede observar el número de partículas no aumenta drásticamente durante la polimerización, más bien su aumento es gradual, se incrementa de $1.77(10^{13})$ a $2.41(10^{14})$ partículas/cm³ de látex.

Se debe tomar en cuenta que los monómeros y principalmente el metil metacrilato son muy solubles en agua, lo cual da lugar a un mecanismo de iniciación en las micelas y en la fase acuosa como ha sido propuesto por Fitch (19). Entonces, hay una nucleación de partículas que permanece hasta el consumo total de los monómeros y por ello el número de partículas se incrementa durante la polimerización.

4. Pesos moleculares

Aunque para este caso solo se realizó esta caracterización a dos muestras, se aprecia que los pesos moleculares son muy altos, siendo su dispersidad del orden de tres punto cinco.

Estos resultados eran de esperarse dado que en la polimerización en emulsión generalmente se obtienen altos pesos moleculares, de hecho, a diferencia de otros procesos de polimerización éste tiene la ventaja de alcanzar simultáneamente

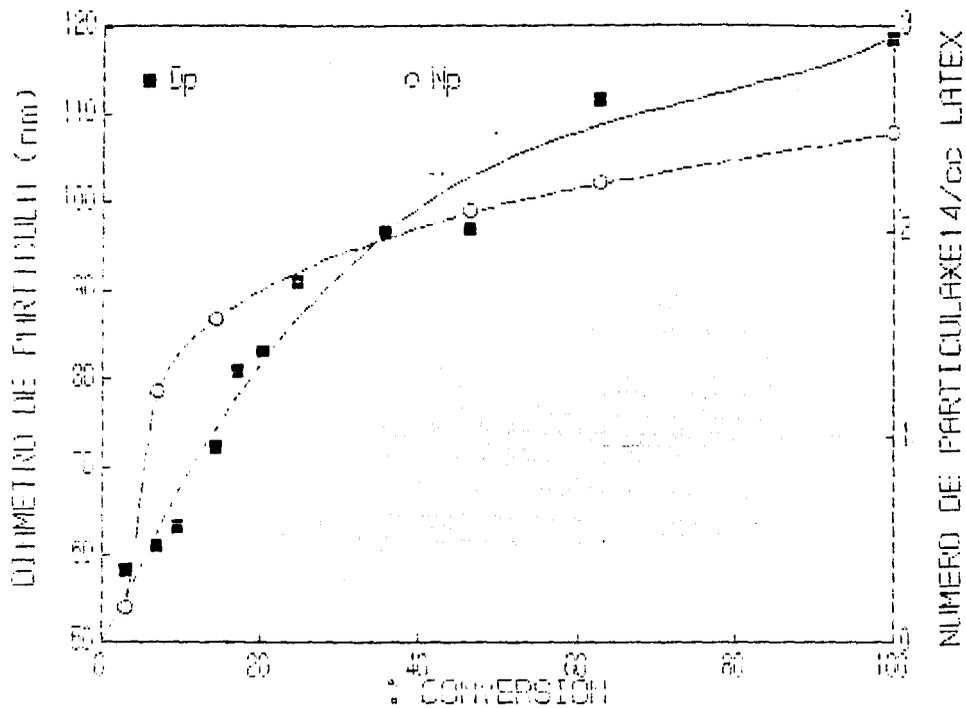
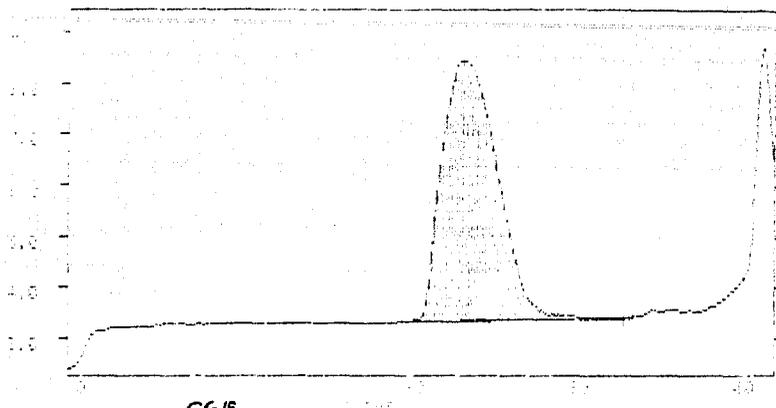
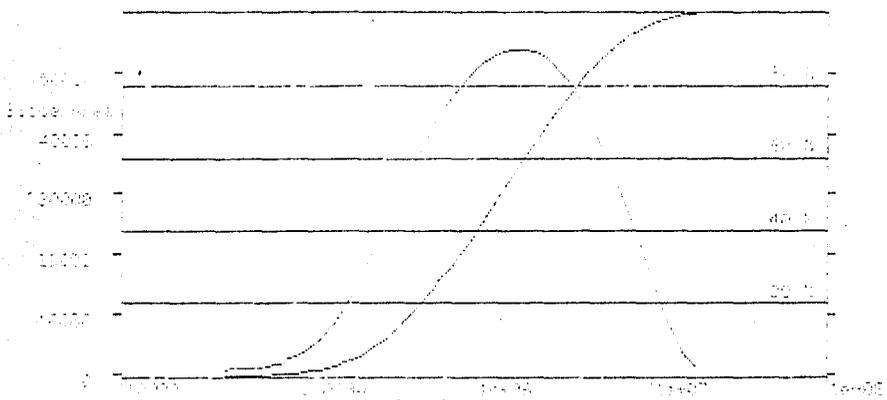


Fig. 4.3 Evolucion del tamaño y número de Partículas durante la copolimerización ABu/MMA Sistema de iniciación PPS $T=50^{\circ}\text{C}$.

CG19



Distribution Plot for CG19



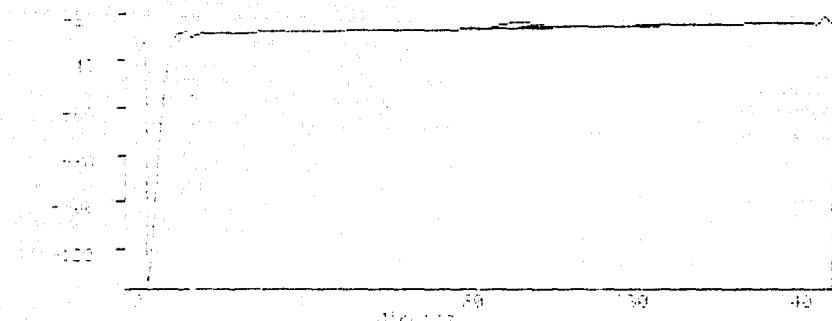
Results and Distribution of MW Data File

Report Method:	Full	Analyte Method:	Scio
Calibration Method:	Scio	Correction:	None
Baseline:	Start	End:	34.13 min
Number of Data Points in Retention Region:			32
Integration:	Area	End:	36.14 min
Number of Valid Negative Slides:	0	Area Rejection:	0
Number of Slides Checked:	0		

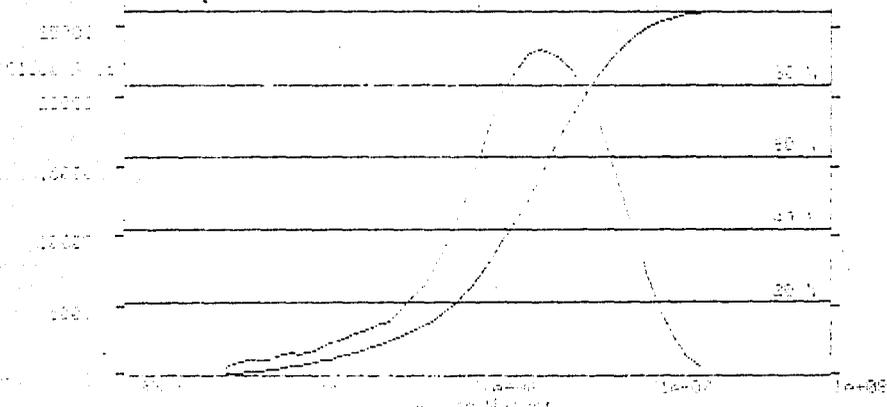
Molecular weight values calculated using narrow standard calibration curve.
 Approximate equation: $MW = 1.0000 \times \text{Area} - 150000$

Number Average	150000	Intrinsic Viscosity	0.0000
Weight Average	150000	Peak Molecular Weight	1504714
Z-Average	150000	Number Avg	1.304806
Number Average	150000	Z-Avg / W-Avg	1.268115
Z-Average	150000	1st Avg / W-Avg	1.505115

CGF



Distribution plot of CGF



RESULTS AND COMMENTS FROM ANALYSIS

Injection Method:	Auto	Analysis Method:	Auto
Injection Volume:	0.1000	Normalization:	None
Retention Time:	30.19 min	End	30.19 min
Number of Data Points in Baseline Region:	18		
Integration Start:	21.48 min	End	30.19 min
Number of Strips:	01	Area Selection:	0
Negative Strips:	Disabled		
Molecular Weight Determination by Narrow Standard Calibration Curve.			
Non-Flowing Equipment: Not Used.			

Number Averages:	1.0000	Intrinsic Viscosity:	0.0000
Weight Average:	0.0000	Peak Molecular Weight:	2177456
Counting:	0.0000	Dispersity:	3.762512
Intensity Average:	0.0000	Z avg / W avg:	1.938367
Z Intensity Average:	0.0000	Z ² avg / W avg:	1.5493469

altos pesos moleculares y altas velocidades de reacción (2).

Cabe aclarar que los valores de peso molecular reportados no son en realidad absolutos debido a que el látex se trata de un copolímero y que en GPC todas las determinaciones son referidas al estireno, entonces, los resultados obtenidos solo permiten tener una idea de su orden de magnitud.

5. Temperaturas de transición vítrea

Con el propósito de observar la variación en la transición vítrea al proceder la copolimerización, para éste sistema se determinaron solo dos valores de T_g , al 21 y 100% de conversión respectivamente.

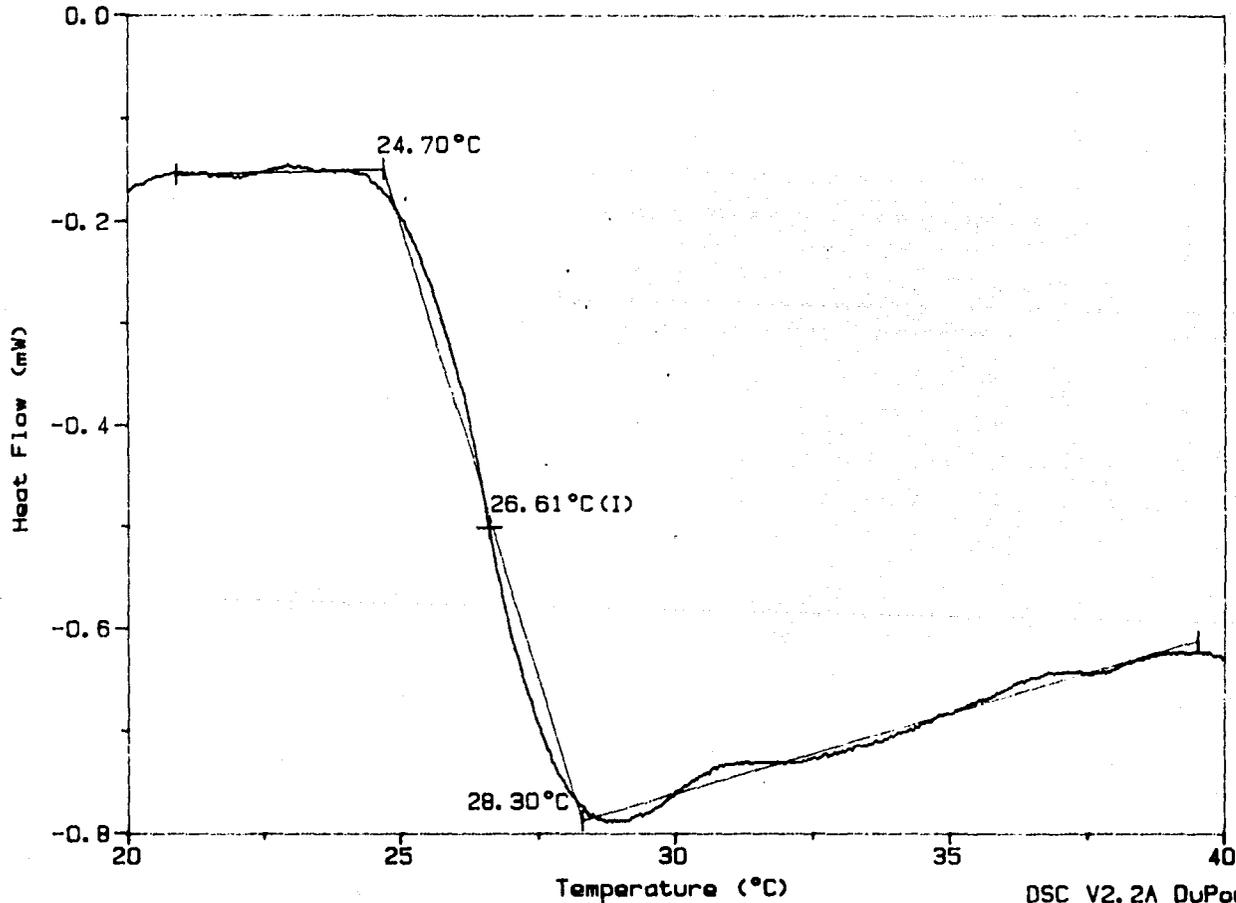
En estos resultados se puede apreciar un intervalo de transición más amplio al final de la copolimerización que esta comprendido entre 16 y 32°C, mientras que a bajas conversiones este intervalo se ve más reducido y solo varía de 24 a 28°C. Esto indica la presencia de polímero más homogéneo en su estructura a bajas conversiones que al final de la polimerización, lo cual es una consecuencia de tener al término de la reacción las diferentes estructuras de polímero que fueron formadas durante toda la copolimerización. Estas estructuras de polímero se refieren a la manera en que están alternadas las moléculas de los dos monómeros en las cadenas del copolímero.

Por otro lado, se tiene un valor de la temperatura de transición vítrea menor al final de la polimerización que a bajas conversiones, debido a que al inicio de la polimerización el copolímero es más rico en metil metacrilato que en acrilato de butilo (figura 4.2) cuyas temperaturas son: $T_g(\text{MMA})=112^\circ\text{C}$ y $T_g(\text{ABu})=-54^\circ\text{C}$ (20), al ir disminuyendo en el copolímero la composición del MMA y a la vez irse enriqueciendo en acrilato de butilo es de esperarse que la temperatura de transición vítrea

Sample: C6-7
Size: 0.0000 mg
Method: MARCELA
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

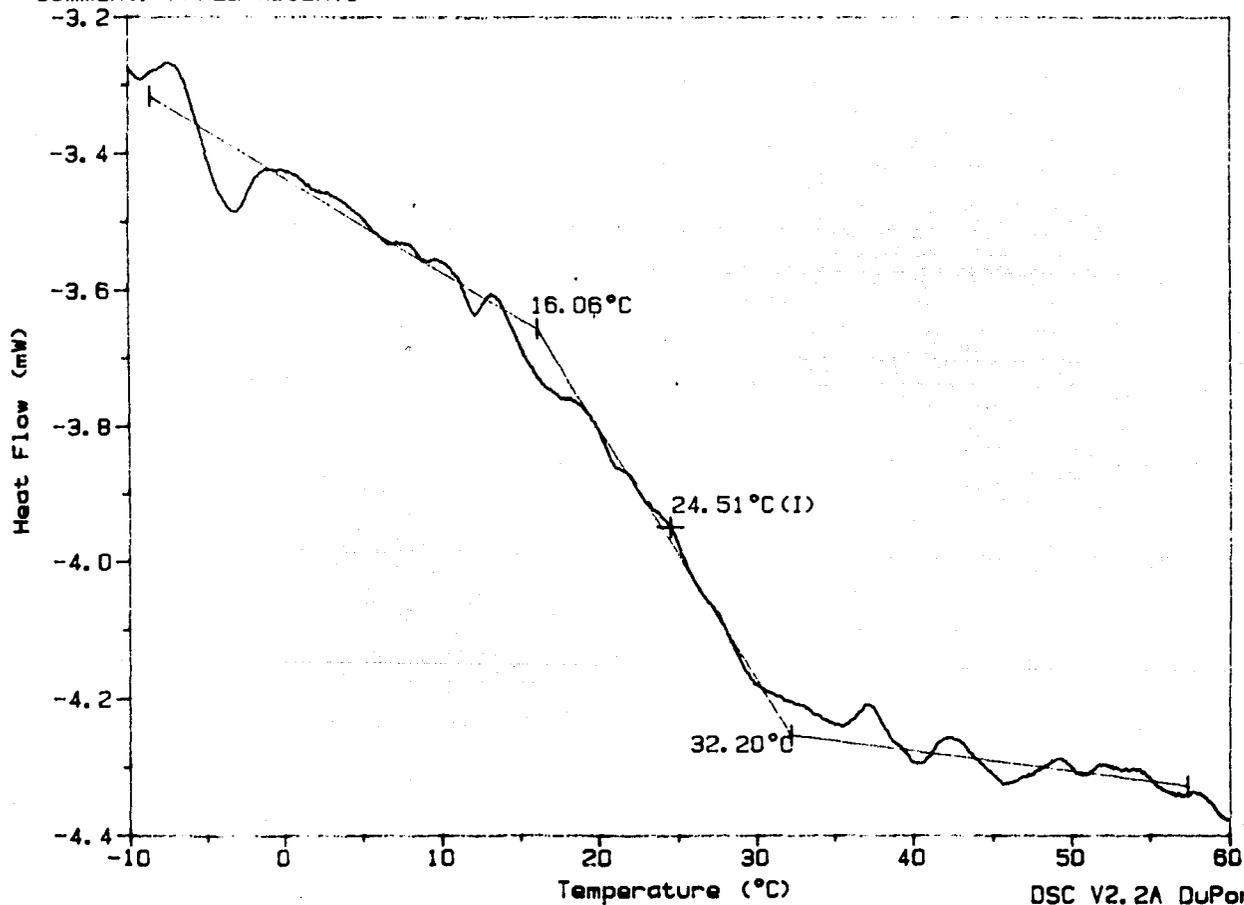
File: MARCELA.83
Operator: LM
Run Date: 06/12/90 17:14



Sample: C6
Size: 0.0000 mg
Method: MARCELA
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

File: MARCELA.81
Operator: LM
Run Date: 06/06/90 13:04



DSC V2.2A DuPont 9900

vaya disminuyendo.

En vista de que fué en la segunda corrida de calentamiento donde se observó mejor definida la transición en ambos casos, ésta se consideró para amplificar la escala.

4B. SISTEMA DE INICIACION REDOX: PERSULFATO DE POTASIO/META BISULFITO DE SODIO (PPS/MBS)

1. Cinética de Copolimerización

Los resultados obtenidos para este sistema de iniciación se presentan a continuación en la tabla 4.2.

Las curvas de % conversión vs. tiempo a las diferentes temperaturas en que se llevó a cabo la copolimerización (30, 40, 50 y 60°C, respectivamente) se muestran en la figura 4.4. En esta figura se aprecia el efecto que tiene la temperatura sobre la cinética de copolimerización.

El comportamiento cinético a lo largo de toda la polimerización es similar para las temperaturas de reacción de 60 y 50°C, ambas polimerizaciones son muy rápidas y presentan una dependencia casi lineal de la conversión con respecto al tiempo, en ambos casos el periodo de inducción es tan corto que casi no se distingue.

Por otro lado, para las temperaturas de 40 y 30°C el comportamiento cinético en ambas curvas es también semejante e incluso alcanzan la conversión completa casi en el mismo tiempo, 60 y 65 minutos, respectivamente, sin embargo, a lo largo de toda la polimerización las dos curvas están separadas. En éstas, no se definen bien los intervalos de la polimerización en emulsión. Es a la temperatura de 30°C en que es un poco más notorio el intervalo I.

TABLA 4.2 RESULTADOS
SISTEMA DE INICIACION REDOX PPS/MBS

T = 30 °C

Muestra	Tiempo min.	% conv.	Dp nm	Np 10 ¹⁴	% comp. MMA	Intervalo			Peso molecular Mw
						Tg ₁	Tg ₂	Tg ₃	
C5-2	3	7.258	71.27	0.931	0.625	23.2	26.4	29.2	3 183 828
C5-4	12	17.238							
C5-5	15	28.328							
C5-6	18	25.888							
C5-7	21	32.841	85.92	2.834	0.686				3 439 772
C5-8	24	37.228	88.64	2.228					
C5-9	27	43.979			0.571				
C5-11	45	88.724			0.554	22.8			
C5-14	65	108.888	189.33	3.165	0.511	28.9	25.3	29.8	

T = 50 °C

Muestra	Tiempo min.	% conv.	Dp nm	Np 10 ¹⁴	% comp. MMA	Intervalo			Peso molecular Mw
						Tg ₁	Tg ₂	Tg ₃	
C7-1	1	3.721	62.72	0.629		22.9	26.6	27.5	
C7-2	3	28.294	83.68	1.448	0.638				
C7-3	5	36.826							
C7-4	7	57.732	87.76	3.562	0.581				1 441 735
C7-5	9	75.122	89.76	4.332	0.571				1 468 729
C7-6	12	97.388	92.68	5.112	0.539				
C7-7	14	108.888			0.515	21.6	24.7	27.6	1 558 535

**TABLA 4.2 RESULTADOS
(CONTINUACION)**

SISTEMA DE INICIACION REDOX PPS/MBS

T = 40 °C

Muestra	Tiempo min.	% Conv.	Dp nm	Np 10 ¹⁴	Peso molecular Mu
C4-1	3	10.156	65.16	1.571	
C4-2	6	15.106	71.72		
C4-3	9	26.000	74.98		
C4-4	12	29.500	81.35		
C4-5	15	33.519	85.30	2.252	
C4-6	18	40.000			
C4-7	21	45.047	87.22	2.831	1 941 740
C4-8	24	51.002	89.52		
C4-9	27	54.664			
C4-10	30	60.655	91.06	3.302	3 304 054
C4-11	45	92.301			
C4-12	60	100.000	102.74	3.930	

T = 60 °C

Muestra	Tiempo min.	% Conversion	Dp nm	Np 10 ¹⁴
C8-1	2	15.630	60.40	2.96
C8-2	4	62.460	75.16	6.13
C8-3	6	93.354	78.46	8.06
C8-5	8	97.047	80.95	7.69
C8-6	12	100.000	82.90	7.50

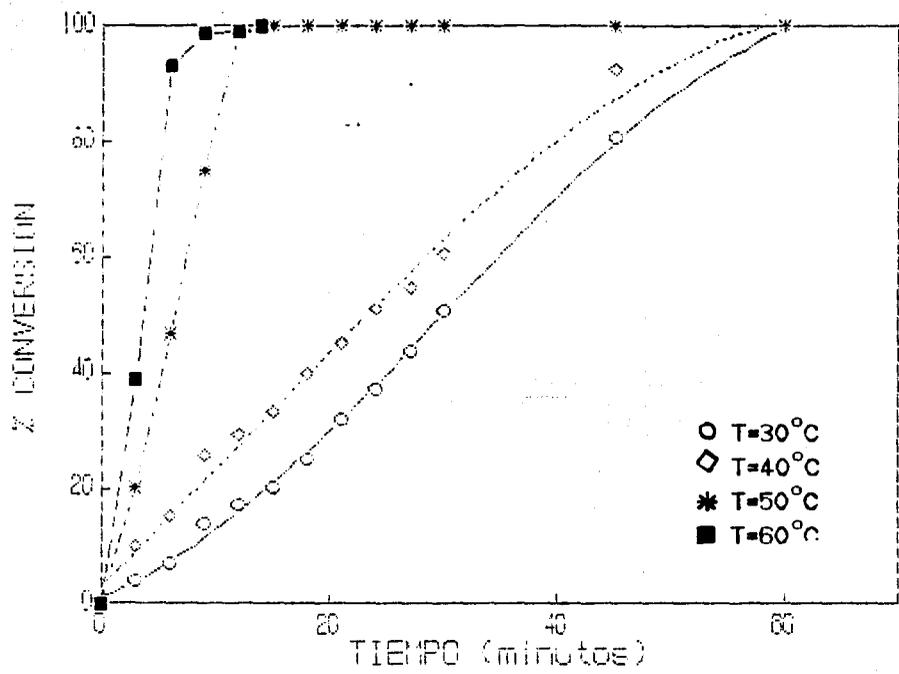


Fig. 4.4 Cinetica de copolimerización redox ABu/MMA
 Sistema de iniciación PPS/MBS
 Efecto de la Temperatura.

1.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Al comparar las cuatro curvas para las diferentes temperaturas, (C-4, C-5, C-7 y C-8), se tiene una evolución ascendente en la velocidad de polimerización al incrementar la temperatura. De ésta manera, la velocidad menor se tiene a la temperatura de 30°C y la velocidad mayor a 60°C. La conversión global se alcanza en cada caso a 12, 14, 60 y 65 minutos, respectivamente. Por otro lado, también se observa que el periodo de inducción en la polimerización redox se reduce tanto que prácticamente, no se detecta como se puede apreciar a las temperaturas de 40, 50 y 60°C, este hecho ha sido ya mencionado por Konar (3). Esto es una consecuencia de la rapidez de generación de los radicales a través de la reacción oxido-reducción. El intervalo I (periodo de inducción) es más largo para velocidades de iniciación bajas dado que se requiere mayor tiempo para alcanzar un número de partículas estacionario.

Considerando que para una polimerización redox, la velocidad de polimerización depende de la relación de las constantes de velocidad $k_p(k_d/kt)^{1/2}$ y las concentraciones de los agentes reductor y oxidante (en éste caso, ambas concentraciones no variaron) (capítulo II) y expresando cada una de las constantes de velocidad para iniciación, propagación y terminación por una relación del tipo Arrhenius (2) como sigue:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad \text{o} \quad \ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

donde A es el factor de frecuencia de colisión, E es la energía de activación de Arrhenius y T la temperatura (°K), es de esperarse que al aumentar la temperatura las constantes sean mayores y por tanto a su vez, la velocidad de polimerización.

2. Composición del Copolímero.

La evolución de la composición del MMA a lo largo de la copolimerización se muestra en la figura 4.5.

Habiendo trabajado éste sistema a varias temperaturas de polimerización, la caracterización por resonancia solo se efectuó a 30 y 50°C, debido a que a 60°C solo fué posible tomar tres muestras durante la polimerización.

A ambas temperaturas (30 y 50°C), el consumo de MMA a lo largo de la polimerización es muy similar y sólo se observa ligeramente a 30°C una menor composición de MMA en el copolímero después del 50% de conversión. La composición final es 0.511 y 0.515 a 30 y 50°C, respectivamente.

Este resultado se puede explicar considerando la ecuación de composición del copolímero (2):

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

donde r_1 y r_2 son las relaciones de reactividad, y $[M_1]$ y $[M_2]$ son las concentraciones de los monómeros, en dicha ecuación se puede apreciar que al variar la temperatura y modificar con ello los valores de r_1 y r_2 , no se tendría una variación muy grande en la composición del copolímero aun cuando dicha composición sería menor al disminuir la temperatura.

La composición final de MMA en el copolímero para las dos temperaturas es prácticamente la misma y sólo está ligeramente por encima del valor de la alimentación (50/50), cuyo valor se esperaría dado que en los dos casos se alcanza la conversión total, sin embargo no se pueden descartar pequeños errores en las mediciones de las áreas de integración sobre los espectros de

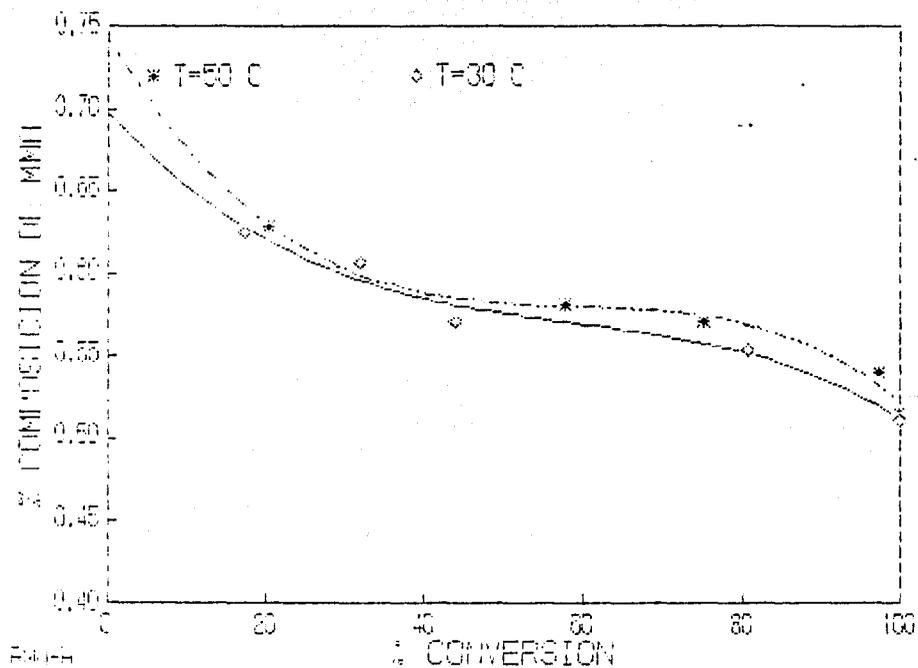


Fig. 4.5 Evolucion de la composicion del MMA durante la copolimerizacion ABU/MMA Sistema de iniciacion redox FFS/MBS Efecto de la temperatura.

resonancia.

3. Tamaño y Número de Partículas

En las figuras 4.6 y 4.7 se presenta la evolución del tamaño y número de partícula respectivamente a lo largo de la copolimerización.

Los diámetros fueron determinados a las cuatro temperaturas de polimerización: 30, 40, 50 y 60°C. A bajas conversiones los diámetros se midieron siguiendo la técnica propuesta en el capítulo III.

En todos los casos se aprecia un incremento en el tamaño de las partículas conforme procede la polimerización. Los diámetros de partícula son mayores a la temperatura más baja y los menores corresponden a la temperatura más alta; de ésta manera, los diámetros son: 83, 92.6, 103 y 109 nm a las temperaturas de 60, 50, 40 y 30°C, respectivamente.

Por el contrario el número de partículas es superior a la temperatura de reacción más alta, los valores obtenidos son: $7.5(10^{14})$, $5.1(10^{14})$, $3.8(10^{14})$ y $3.1(10^{14})$ partículas/cm³ de látex a 60, 50, 40 y 30°C, respectivamente.

El hecho de tener esta diferencia en el número de partículas por efecto de la temperatura se debe al efecto que tiene ésta en la velocidad de formación de los radicales, es decir; considerando que en la polimerización en emulsión el número de partículas está definido de acuerdo a la teoría de Smith & Ewart (21) por la expresión:

$$N = \rho^{2/5} (5a_2S/3\theta)^{3/5}$$

(donde ρ es la velocidad de formación de radicales libres/cm³ de

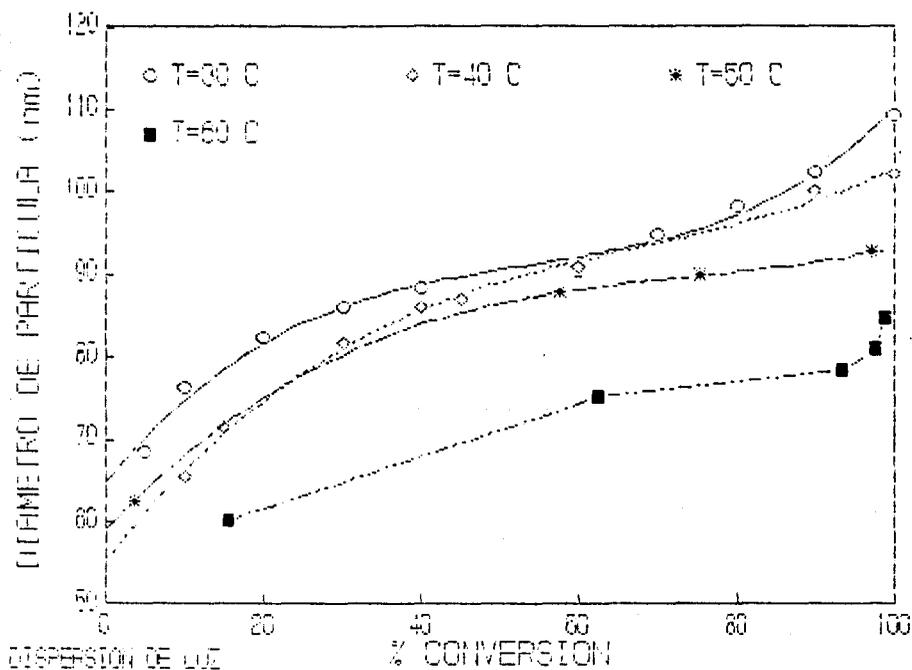


Fig. 4.6 Evolución del tamaño de partículas durante la copolimerización ABU/MMA Sistema de iniciación redox PPS/MBS Efecto de la Temperatura.

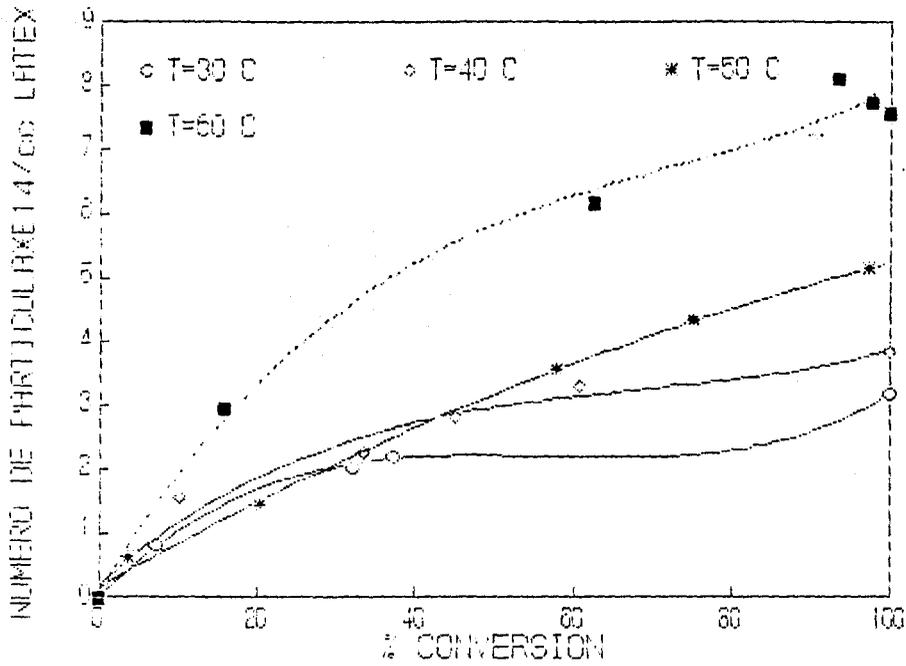


Fig. 4.7 Evolucion del numero de particulas durante la copolimerizacion ABu/MMA Sistema de iniciacion redox: PFS/MBS Efecto de la temperatura.

fase acuosa, a_s es el área ocupada por un gramo de jabón, S es la cantidad total del jabón, θ es una medida de la velocidad de incremento en el volumen de las partículas), se observa que el número de partículas depende directamente de la velocidad de formación de radicales y a la cantidad de emulsificante, la cual en este caso se mantuvo constante, entonces esto conduce que al ser mayor la velocidad de formación de radicales a la temperatura más alta se tenga a ésta un número de partículas superior.

4. Pesos moleculares

En las hojas a continuación se presentan los cromatogramas obtenidos para las corridas C-4, C-5 y C-7.

Para éste sistema de iniciación se determinaron los pesos moleculares a tres temperaturas de reacción (30, 40 y 50°C).

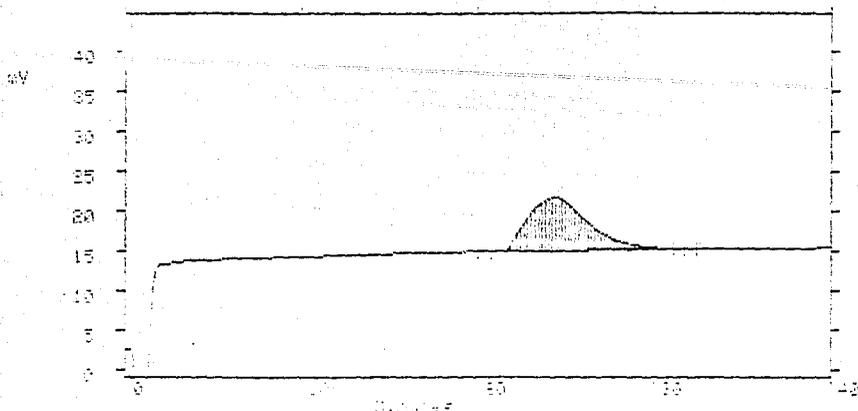
Aún cuando no en todos los casos se tiene el peso molecular del látex final, los resultados obtenidos indican pesos moleculares más altos a la temperatura de polimerización más baja, lo cual es una consecuencia de tener un número de partículas más pequeño pero de tamaño mayor. De acuerdo al modelo de polimerización en emulsión, las partículas de polímero más grandes contienen mayor cantidad de polímero y por lo tanto tienen un peso molecular más grande aún cuando son menos numerosas en el sistema.

5. Temperaturas de transición vítrea

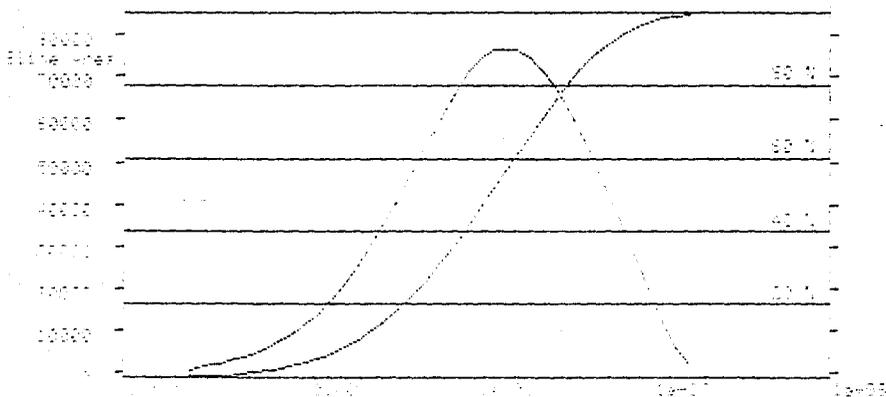
En las hojas siguientes se presentan los termogramas de las corridas C-5 y C-7 (30 y 50°C, respectivamente) a diferentes tiempos de reacción.

En ambas corridas se observa una tendencia a la disminución en la temperatura de transición vítrea conforme procede la

C47 Manual Inject 1 Ch 1



Distribution Plot for **C47** Manual Inject 1 Ch 1

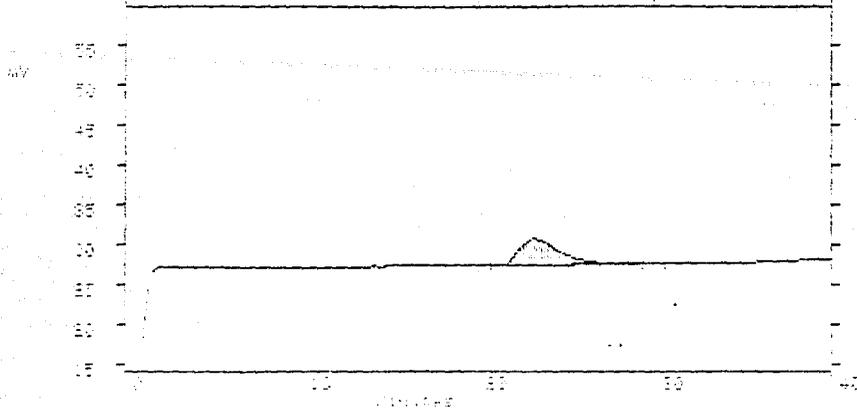


Peak Data for Distribution Plot

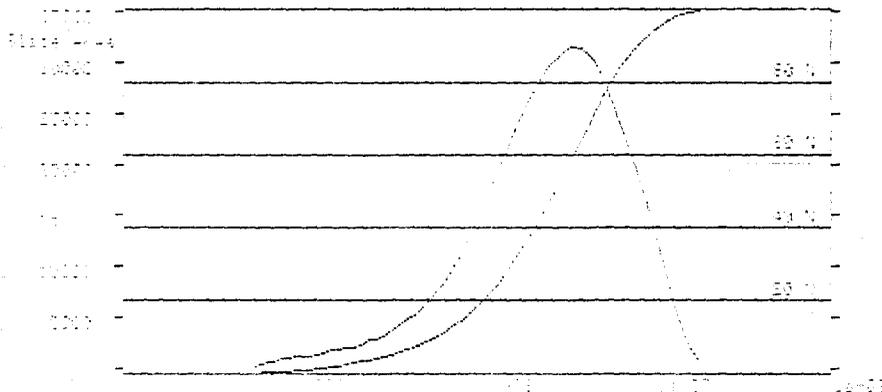
Parameter	Value	Method	Units
Peak Number	1	Peak Picking	
Retention Time	60.12	Peak Picking	min
Peak Width	10.00	Peak Picking	min
Peak Area	1741700	Integration	Counts
Peak Height	25.00	Peak Picking	mV
Peak Slope	10000	Peak Picking	Counts/min
Peak Asymmetry	1.00	Peak Picking	
Peak Resolution	1.00	Peak Picking	

Parameter	Value	Method	Units
Area Average	427800	Integration	Counts
Height Average	1741700	Integration	Counts
Area	427800	Integration	Counts
Height	25.00	Peak Picking	mV
Area	1741700	Integration	Counts
Height	25.00	Peak Picking	mV

C58 Manual Inject 1 Ch 1



Quantitation of C58 Manual Inject 1 Ch 1



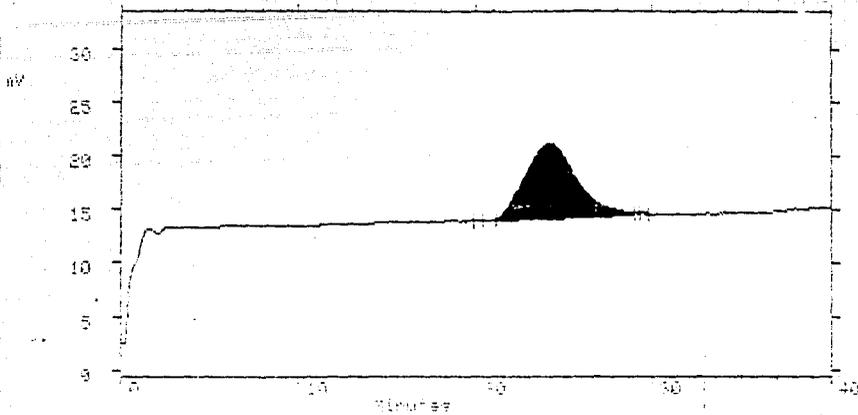
Results are in columns of 100 integration.

Integration	Area	Height	Retention Time	Integration
1	10000	50	10.5	50%
2	10000	50	10.5	50%
3	10000	50	10.5	50%
4	10000	50	10.5	50%
5	10000	50	10.5	50%
6	10000	50	10.5	50%
7	10000	50	10.5	50%
8	10000	50	10.5	50%
9	10000	50	10.5	50%
10	10000	50	10.5	50%

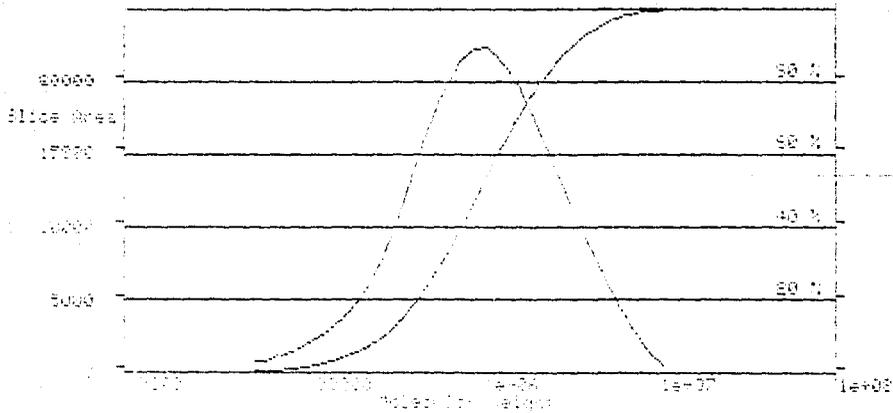
C7-4

SOLICITA; AMELIA

AME4 Manual Inject 1 Ch 1



AME4 Manual Inject 1 Ch 1



Results and Conclusions of SEC analysis

Sample Name:	Javier	Analysis Method:	Javier
Calibration method:	Javier	Normalisation:	None
Detector used:	UV-VIS	End	26.5 min
Number of Data Points in baseline:	17	Area	17
Processing: Span:	10.00 min	End	26.5 min
Number of slices:	10	Area	0
Negative Slices:	0		

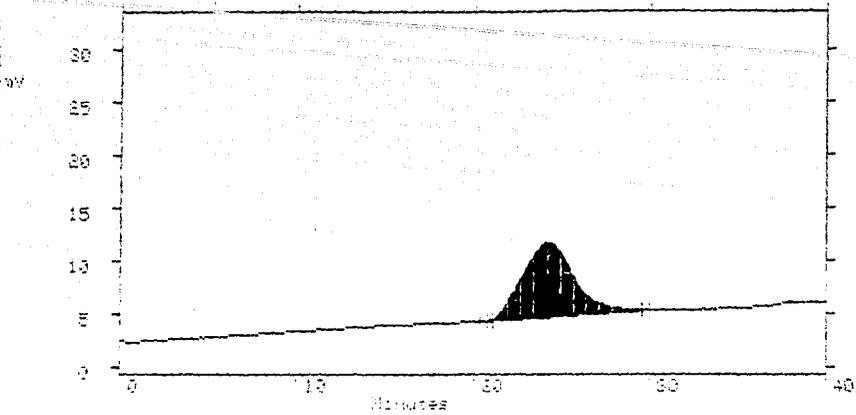
Molecular weight calculation by Narrow Standard Distribution Curve.
 All relevant parameters are listed.

Number Average	603661	Intrinsic Viscosity	0.0000
Weight Average	1441735	Peak Molecular weight	1098204
Z Average	2836178	Dispersion	2.389857
Number Average	1441735	Z avg / W avg	1.967197
Z Average	4284831	Z ² avg / W ² avg	3.045702

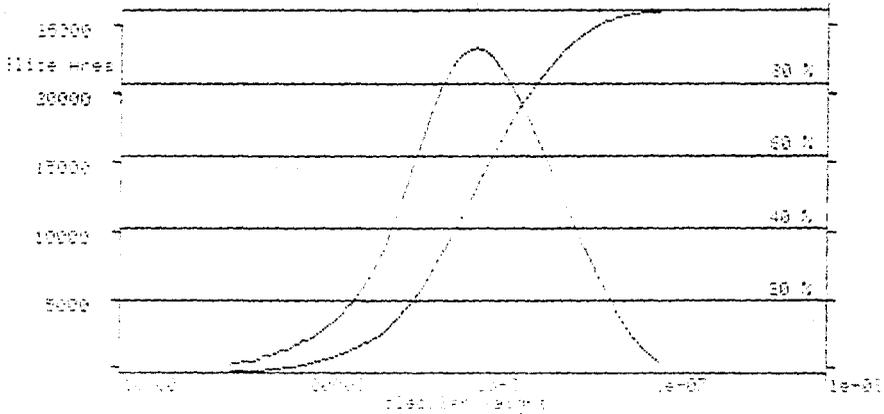
C7-5

SOLICITA: AMELIA

AMES Manual Inject 1 Ch 1



Distribution Plot for AMES Manual Inject 1 Ch 1



Results and Conditions of GPC analysis

Report Method:	javier	Analysis Method:	javier
Calibration Method:	javier	Normalization:	None
Baseline: Start	20.53 min	End	29.60
Number of Data Points in Baseline Region			12
Processing: Start	31.06 min	End	29.47 min
Number of Slices	150	Area Rejection	0
Negative Slices	Disabled		

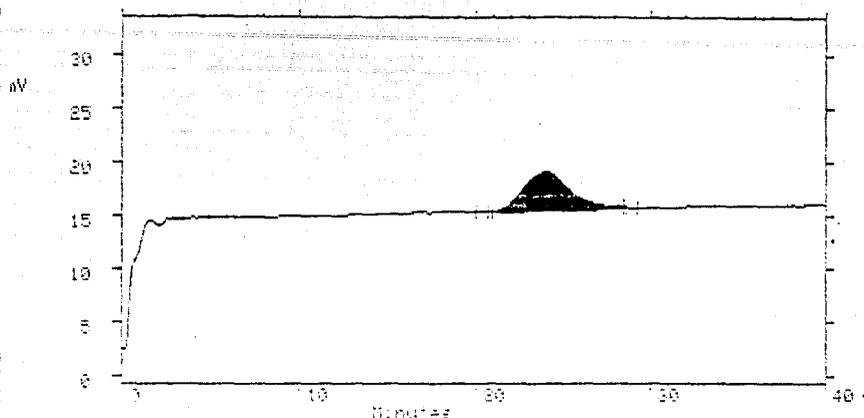
Molecular Weight calculation by Narrow Standard Calibration Curve.
 Mark-Houwink Equation: Not Used.

Number Average	579597	Intrinsic Viscosity	0.0000
Weight Average	1460729	Peak Molecular Weight	1007864
Z Average	2932349	Dispersity	2.520249
Viscosity Average	1460729	Z avg / W avg	2.007456
Z+1 Average	4096124	Z+1 avg / W avg	3.146500

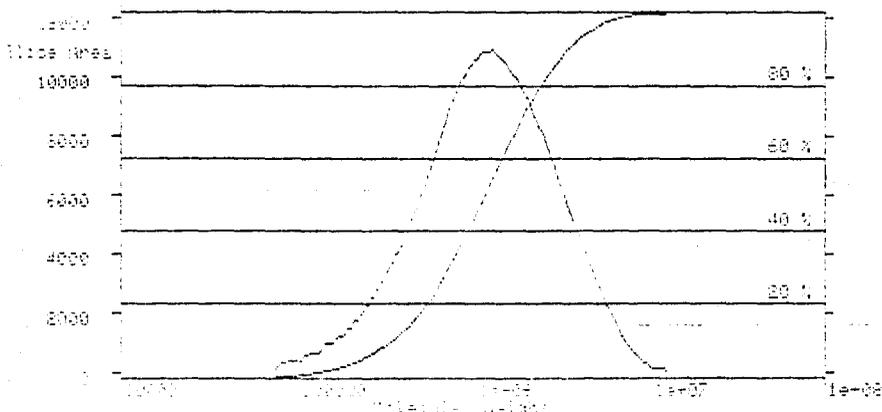
C(-7)

SOLICITA: AMELIA

QME7 Manual Inject 1 Ch 1



Distribution Plot for QME7 Manual Inject 1 Ch 1



Results and Conditions of GPC analysis

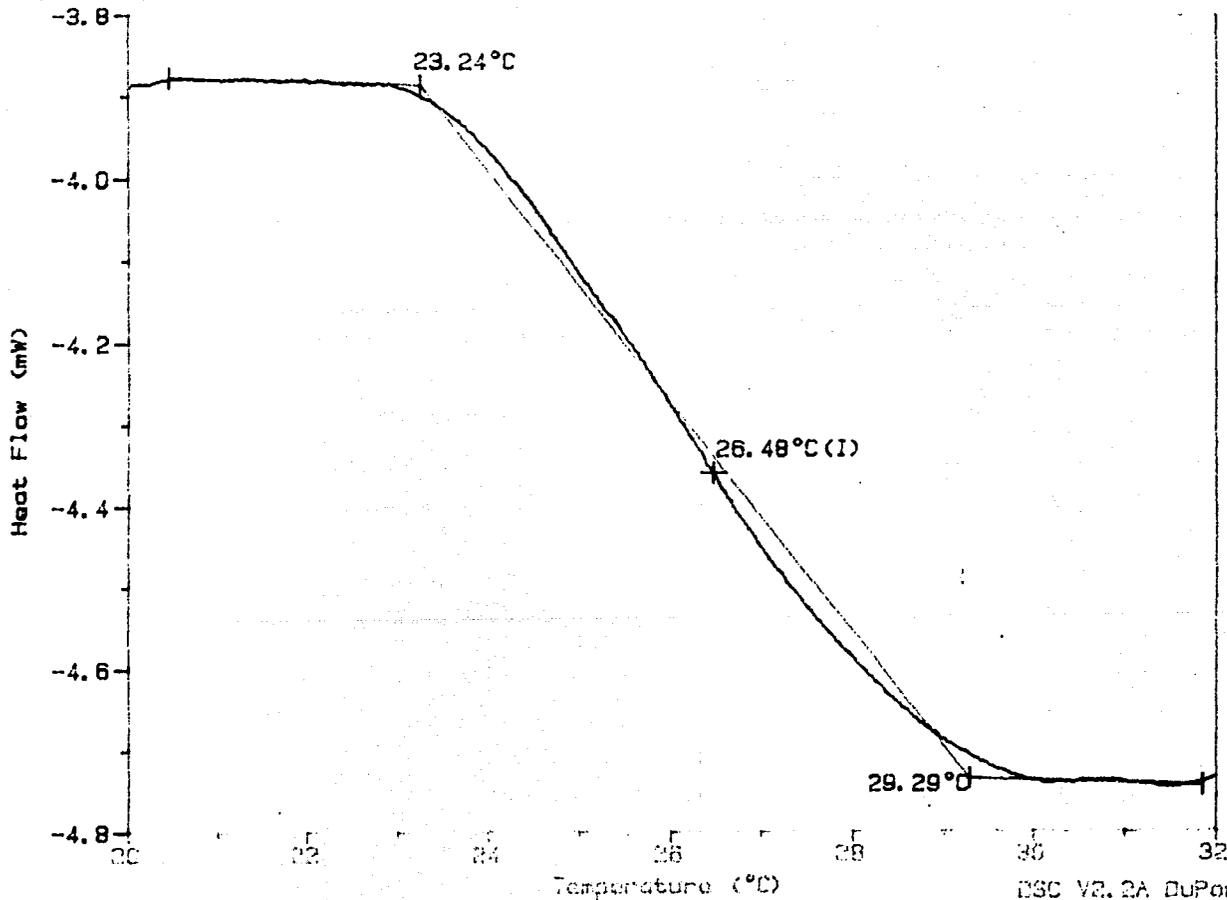
Report Method:	javier	Analysis Method:	javier
Calibration Method:	javier	Normalization:	None
Baseline: Start	20.35 min	End	28.88 min
Number of Data Points in Baseline Region			20
Processing: Start	20.96 min	End	28.42
Number of Slices	150	Area Rejection	0
Negative Slices	Disabled		

Molecular weight calculation by Narrow Standard Calibration Curve.
Mark-Houwink Equation: Not Used.

Number Average	718038	Intrinsic Viscosity	0.0000
Weight Average	1550535	Peak Molecular Weight	1251521
Z Average	2312204	Dispersity	2.159406
Viscosity Average	1550535	Z avg / W avg	1.813599
Z - 1 Average	4260044	Z-1 avg / W avg	2.760367

Sample: DMS
Scan: 00000176
Method: DSC1A
Operator: JACOB H. RTO

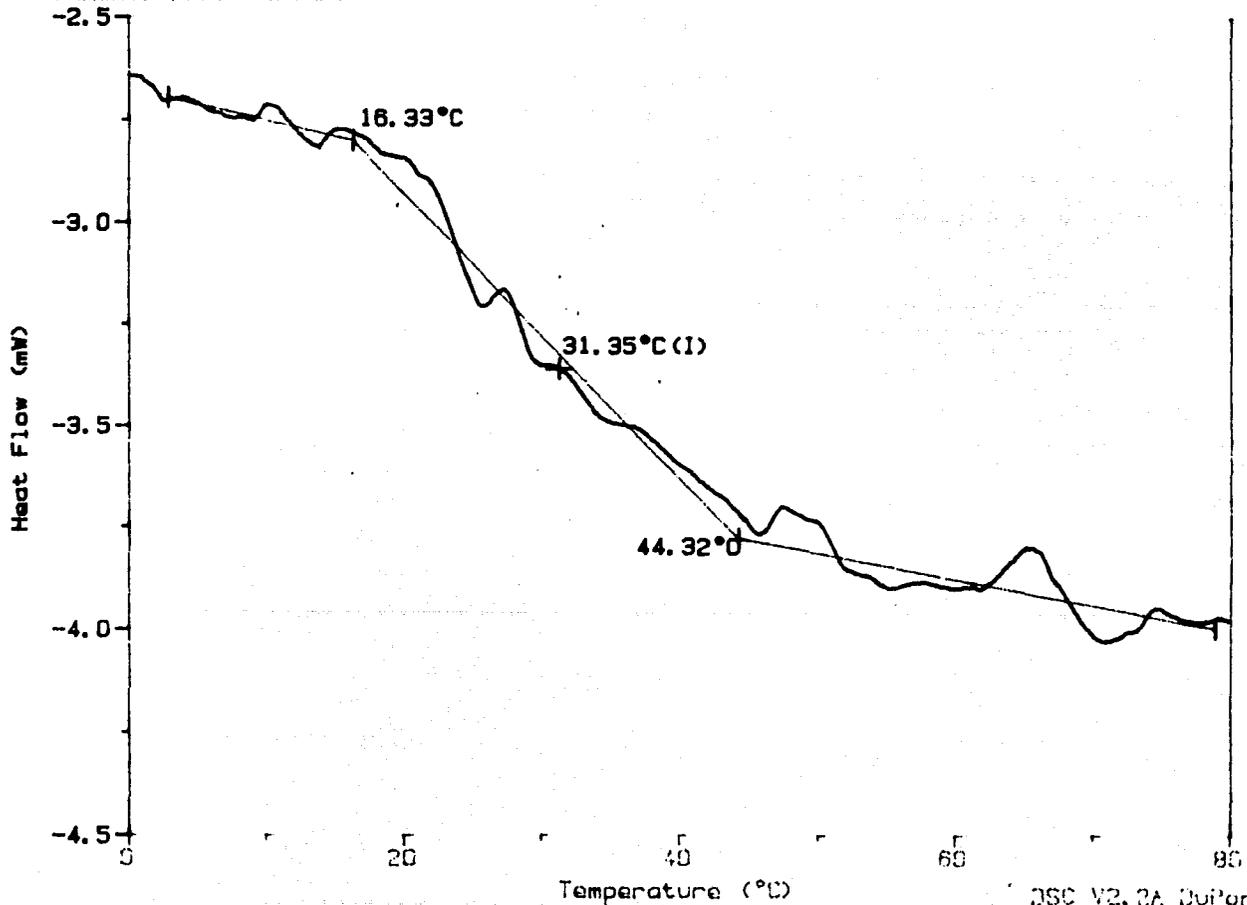
File: LARCEL.D8
Detector: LM
Run Date: 02/08/90 10:00



Sample: 05-8
Size: 0.0000 mg
Method: PARCELA
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

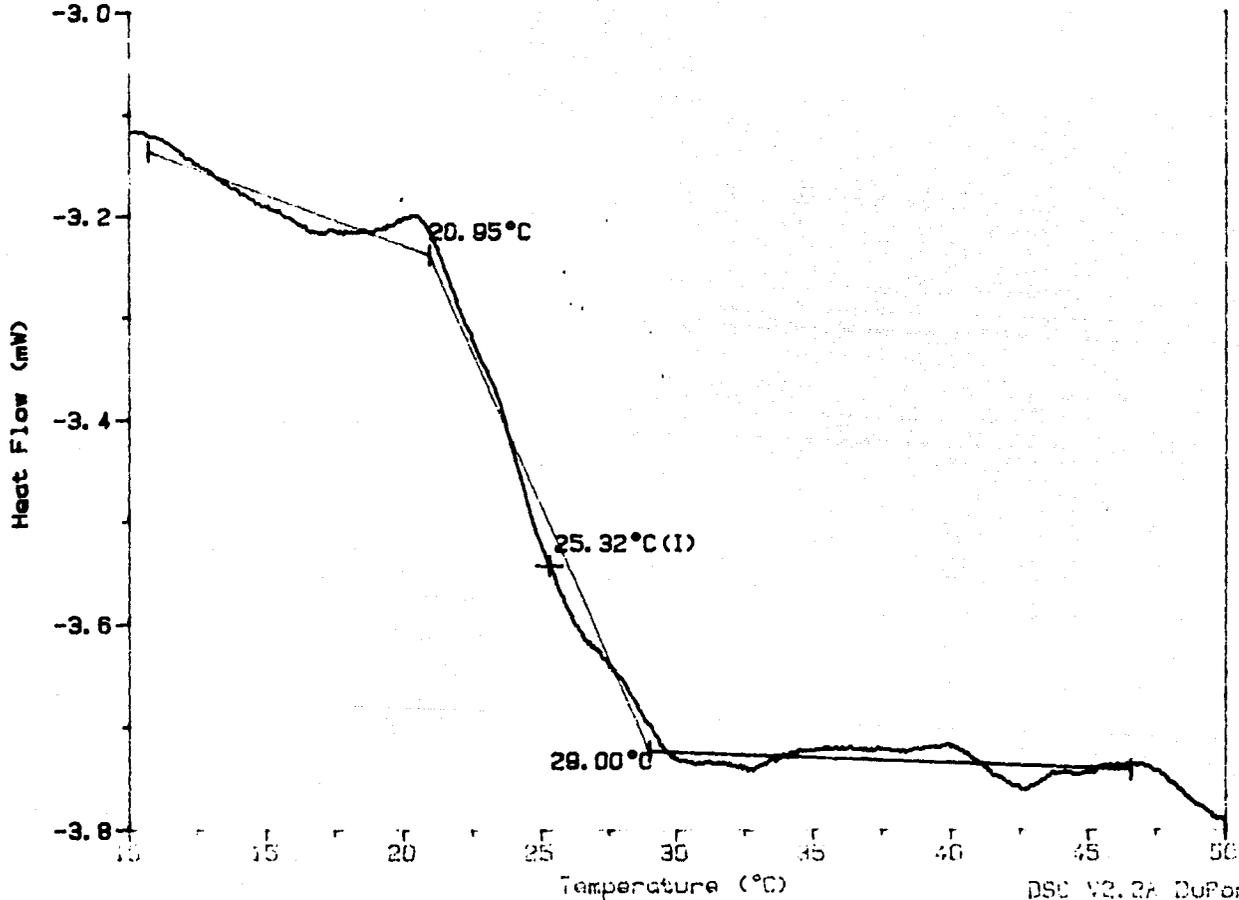
File: PARCELA.10
Operator: LM
Run Date: 02/12/90 17:35



Sampler: CS
Site: 0.0000 mg
Method: MARCELA
Comment: PANEL ABIERTO

11000
12000

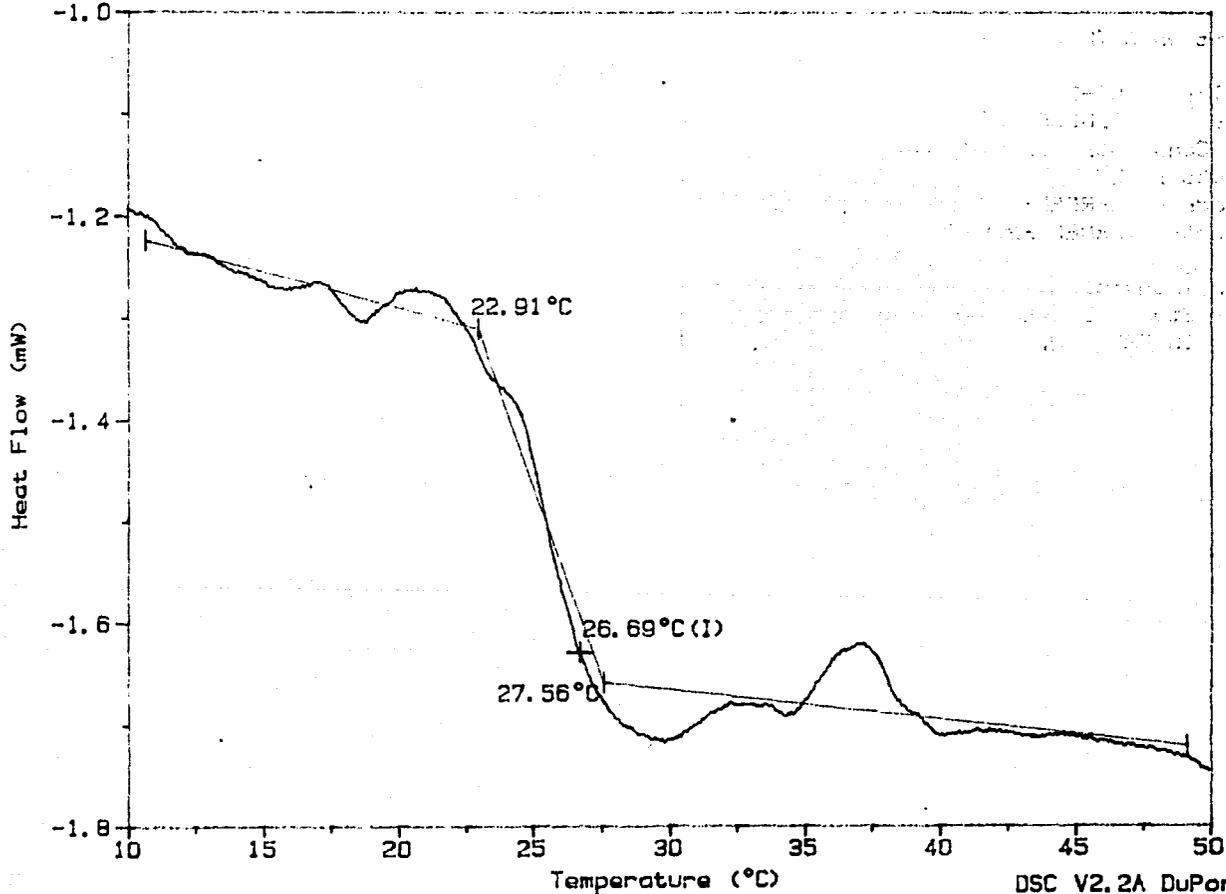
Filter: MARCELA.06
Operator: LM
Run Date: 02/08/90 16:46



Sample: C7-2
Size: 0.0000 mg
Method: MARCELA
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

File: MARCELA.87
Operator: LM
Run Date: 06/13/90 18:12

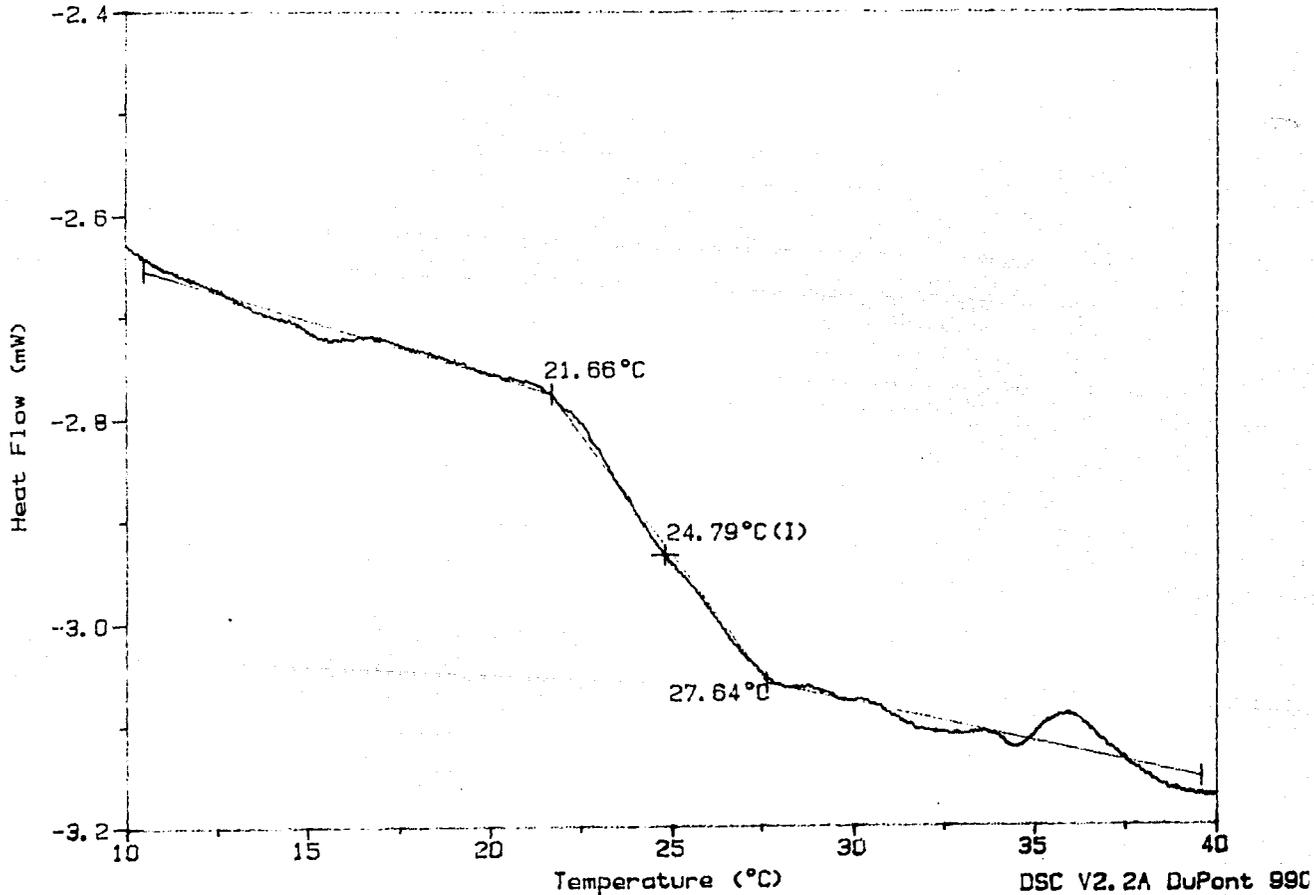


DSC V2.2A DuPont 9900

Sample: C7-7
Size: 0.0000 mg
Method: MARCELA
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

File: MARCELA.91
Operator: LM
Run Date: 06/14/90 17:26



Resultados y Discusión

polimerización, lo cual es debido nuevamente al enriquecimiento de acrilato de butilo en el copolímero al final de la polimerización como se puede observar en los resultados obtenidos por RMN- H^+ (figura 4.5).

Ahora bien, aunque la diferencia en los valores de la temperatura de transición vítrea en ambas corridas no es muy grande ésta se debe a una composición ligeramente mayor de MMA en el copolímero a la temperatura de 50°C.

En la corrida C-5, se tiene un intervalo más amplio de transición en el polímero final que en el polímero a los primeros minutos de reacción. En el caso de la corrida C-7 también el intervalo de transición es mayor al final que al inicio de la polimerización pero éstos no difieren grandemente entre sí.

4C. ENSAYO DE INICIACION CON METABISULFITO DE SODIO

Usando este iniciador se realizó la corrida C-9 cuyas condiciones de reacción fueron las mismas a C-6.

En esta polimerización (C-9) no se esperaba obtener producto dado que el metabisulfito de sodio es un agente reductor que en ausencia de un agente oxidante no puede generar radicales que puedan iniciar la polimerización. Sin embargo, se alcanzó una conversión máxima del 30% después de 135 minutos de reacción.

Una explicación a éste resultado es por una parte la presencia de trazas de oxígeno en el sistema que pudieran haber actuado como agentes oxidantes (3), lo cual podría ser poco factible dado que durante toda la polimerización se mantiene una atmósfera de nitrógeno en el sistema. Por otra parte, la presencia de impurezas en el meta bisulfito de sodio pudieron ser las especies que originaron la polimerización.

Resultados y Discusión

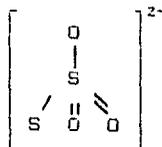
Con el propósito de verificar si la polimerización había sido debida a la presencia de impurezas (pese a que se trabajó con reactivo grado analítico) se realizaron dos corridas más: la corrida C-14 y la corrida C-15 (figura 4.8).

En la corrida C-14 se varió la marca comercial del reactivo analítico de Baker a Monterrey, la reacción se siguió a lo largo de tres horas pero fué a partir de los 50 minutos en que alcanzó una conversión máxima del 23% y permaneció constante en el resto del tiempo. Este resultado permite suponer que el reactivo de ésta marca contiene menos impurezas que el de la otra o bién, que éstas estan en menor cantidad, dado que la conversión anteriormente había sido del 30%.

Comercialmente el metabisulfito de sodio tiene las siguientes especificaciones:

ensayo	97.9
tiosulfato (S_2O_3) ²⁻	0.005
Arsénico (As)	0.00002
metales pesados (Pb)	0.0005
Fierro (Fe)	0.002
materia insoluble	0.002

La principal impureza que hay en el metabisulfito de sodio es el tiosulfato (S_2O_3), el cual como ion es un agente reductor con la siguiente estructura (22):



Este ion al igual que el metabisulfito pueden ser oxidados por el oxígeno (23).

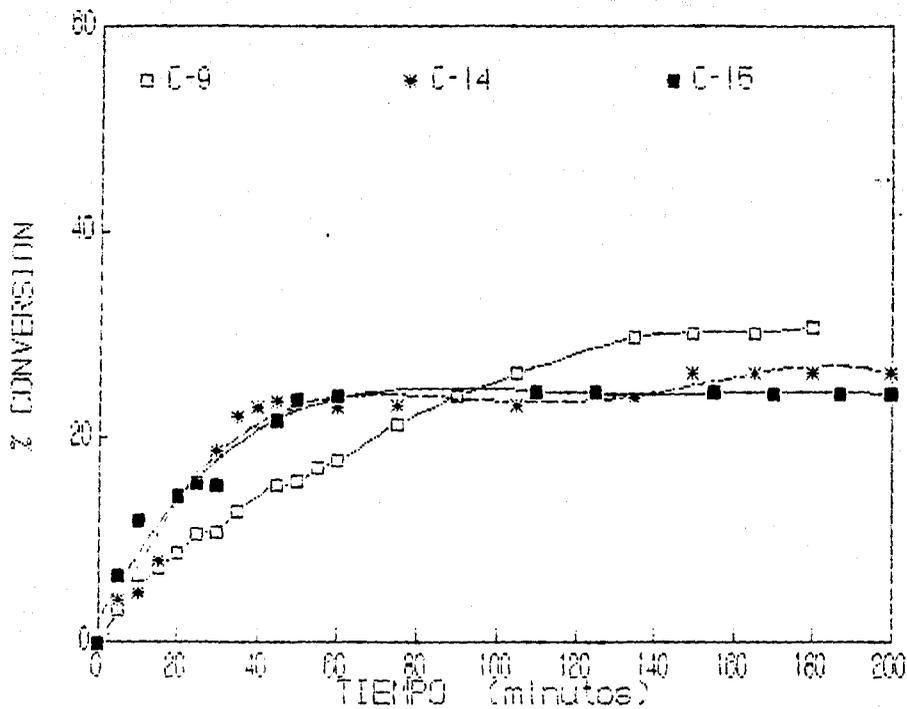


Fig. 4.8 Cinética de copolimerización ABu/MMA
 Iniciador MBS T = 50°C
 Diferentes marcas comerciales

Resultados y Discusión

Por otro lado, en la corrida C-15 se decidió adicionar una pequeña cantidad de agente oxidante ($K_2S_2O_8$) al reactor, de ésta manera, de la cantidad del iniciador (0.3289 g) se tomó el 5% para $K_2S_2O_8$ y el 95% para $mNa_2S_2O_5$, ésta reacción se siguió a lo largo de 180 minutos pero a partir de los 60 se alcanzó una conversión del 24% y después prácticamente se mantuvo constante.

Al comparar entre sí las corridas C-14 y C-15 se observa que ambas curvas son muy similares a lo largo de la polimerización, e incluso la diferencia (23 y 24%) entre las dos conversiones máximas podría atribuirse a errores experimentales. Dado que la única diferencia entre éstas dos corridas es la presencia del persulfato de potasio, éste resultado indica que la cantidad de agente oxidante es tan pequeña que no se presenta una reacción oxido-reducción entre las dos especies del iniciador, lo cual se vería manifestado en un incremento en el porcentaje de conversión.

Comparando entre sí las tres curvas (C-9, C-14 y C-15) se puede concluir que la presencia de alguna especie en el metabisulfito de sodio es la responsable de la generación de radicales capaces de iniciar la polimerización.

4D. ENSAYO CON EL SISTEMA DE INICIACION REDOX: HIDROPEROXIDO DE CUMILO/SULFATO FERROSO.

Al realizar las polimerizaciones con éste sistema de iniciación se tuvieron varios problemas.

La corrida C-11 se realizó a $50^\circ C$ y en ésta se observó en todo momento una coloración amarilla en el sistema, el hidroperóxido de cumilo solo flotaba en la superficie, pese a la agitación, y no se formó una emulsión, dado que al suspender la agitación se observaron claramente dos fases: una acuosa y otra pequeña de coloración amarilla y apariencia aceitosa. La formación de éstas dos fases no permitió efectuar la gravimetría

Resultados y Discusión

correctamente y para todas las muestras se determinó una conversión del 25%.

Considerando que Fordham *et al.*, y Kolthoff *et al.*, (9 y 11) han sugerido que esta reacción se realiza a bajas temperaturas, se llevó a cabo la corrida C-13 en la cual se trabajó a una temperatura de 20°C, sin embargo, los resultados no fueron más favorables, la conversión prácticamente fue del 30% a lo largo de toda la polimerización, valores que no son representativos del avance real de la conversión debido a la formación nuevamente de dos fases en el sistema.

Estos resultados permiten hacer las siguientes conclusiones:
i) La adición del hidropéroxido al reactor no es la adecuada debido a que no hay incorporación de éste en el sistema, lo cual indica que debe ser incorporado en una parte de la fase orgánica en la que es completamente soluble. Se sugiere adicionarlo en el 10% de la cantidad de los monómeros.

ii) La coloración amarilla del latex es debida a la presencia del ion Fe^{3+} y no a la del ion Fe^{2+} que es al que se desea como agente reductor, de esta manera en el sistema se tienen dos agentes oxidantes (el hidropéroxido y el Fe^{3+}) que son los que dan lugar a la polimerización.

Se hace notar que la oxidación del Fe^{2+} es inmediata en presencia de oxígeno incluyendo al contenido en el agua. De esta manera para asegurar la presencia del ion Fe^{2+} dentro del reactor se propone utilizar una columna de malla de Zn^0 y hacer pasar por ésta la solución del Fe^{3+} dentro de la cual es reducido a Fe^{2+} .

4E. ENSAYO SIN LA ADICION DE INICIADOR

La corrida C-12 se realizó sin la adición de ningún iniciador al reactor a la temperatura de 50°C. Los resultados indican que después de 180 minutos no hay polimerización en el sistema.

Este resultado refuerza la hipótesis de que la presencia de impurezas en el metabisulfito de sodio hayan sido las que dieron lugar a la polimerización.

4F SISTEMA DE INICIACION REDOX: HIDROPEROXIDO DE CUMILO/META BISULFITO DE SODIO.

1. Cinética de copolimerización

El hecho de que el hidroperóxido de cumilo como agente oxidante pueda reaccionar con un agente reductor para liberar radicales mediante una reacción de oxido-reducción, llevó a probar al meta bisulfito de sodio como agente reductor en esta reacción, el cual químicamente puede reaccionar con el hidroperóxido de cumilo (capítulo II) y es más práctico de operar que el sulfato ferroso.

Primeramente se efectuó una corrida de prueba, C-16, con éste sistema, en la cual se adicionó el hidroperóxido en el 10% de los monómeros acrilato de butilo y metil metacrilato. Debido a que en las anteriores corridas no se había tenido una emulsión, se aumentó la cantidad de emulsificante (LSS) del 1% al 1.5% en peso con respecto a los monómeros, se hace notar que en ambos porcentajes la cantidad de emulsificante es mayor a su concentración micelar crítica. Al principio, la polimerización se llevó a cabo a 50°C y no se adicionó agente reductor al reactor, esperando obtener una polimerización que fuera iniciada por los radicales obtenidos por la disociación homolítica térmica del

Resultados y Discusión

hidropéroxido de cumilo, sin embargo, a pesar de que se observa una emulsión en el reactor y no hay hidroperóxido de cumilo en la superficie de éste, no hay tampoco formación de polímero después de una hora de iniciada la reacción (el tiempo cero se considera a partir del momento en que se adiciona el iniciador). Posteriormente, la temperatura se elevó a 80°C, y se mantuvo por 35 minutos, tiempo en el cual se observó ligeramente polímero dentro del reactor. De hecho, en los resultados de la gravimetría se obtiene al final de éste tiempo (90 minutos de reacción) una conversión del 22%. Continuando con las pruebas en esta reacción, se adicionaron en 3 intervalos de 30 minutos cada uno, pequeñas cantidades de metabisulfito de sodio al reactor, a partir de tales adiciones se observó gran formación de polímero a lo largo del tiempo e incluso éste se precipitó en las paredes del reactor. La conversión final después de 165 minutos de iniciada la polimerización fué del 77%, la cual no es realmente representativa debido a que al efectuar la gravimetría no se consideró al polímero precipitado (figura 4.9). Sin embargo, los resultados de ésta corrida fueron muy útiles pues proporcionaron la siguiente información:

- i) El hidroperóxido de cumilo sin la adición de un agente reductor puede iniciar la polimerización en emulsión, aunque esta reacción es muy lenta.
- ii) La polimerización del MMA/ABu puede ser iniciada por la reacción oxido-reducción entre el metabisulfito de sodio y el hidroperóxido de cumilo. Esta reacción permite un aumento en la velocidad de polimerización.
- iii) Existe poca estabilidad en el latex obtenido dado que el polímero en esas condiciones de reacción se precipita dentro del reactor.

Con el propósito de encontrar las mejores condiciones de reacción se efectuó la corrida C-17 en la que se bajo la temperatura de reacción a 70°C. En ésta corrida se hicieron tres adiciones de metabisulfito en intervalos de una hora cada uno. La

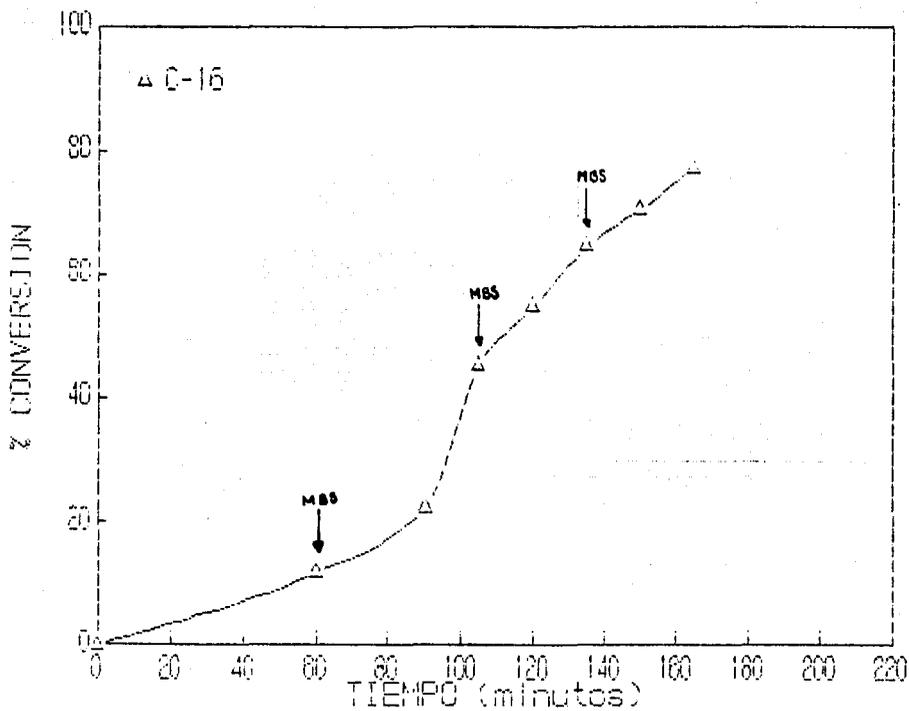


Fig. 4.9 Cinética de copolimerización redox ABu/MMA
 Sistema de iniciación HPC/MBS
 Corrida de prueba.

Resultados y Discusión

relación del hidroperóxido de cumilo y del metabisulfito de sodio con respecto a los monómeros fué del 2 y 0.2% en peso, respectivamente. Esta relación fué la misma que en el caso de la corrida C-16, para sólo variar un parámetro.

En la corrida C-17, se alcanza una conversión global del 77% después de tres horas de polimerización (figura 4.10). Esta reacción es relativamente rápida dado que en los diez primeros minutos se logra una conversión del 18%. A partir de cada adición de metabisulfito, la cinética de reacción parece verse aumentada indicando que la generación de los radicales se ve favorecida por la presencia de más agente reductor en el sistema. Por otra parte el polímero nuevamente se precipitó dentro del reactor aunque en menor cantidad (las paredes del reactor no estaban tan cubiertas de polímero como en el caso de la corrida C-16).

Teniendo en cuenta los objetivos de la presente Tesis, se planeó la siguiente corrida en la cual, una vez que se tenía conocimiento de la reacción, la polimerización se llevaría a cabo en un proceso batch, de esta manera todos los ingredientes de la formulación se agregarían a un mismo momento sin adiciones posteriores de ninguno de ellos. También, la cantidad del emulsificante sería como en el caso del iniciador control (persulfato de potasio).

La corrida C-18, se realizó a la temperatura de 70°C y las concentraciones de los agentes oxidante y reductor estuvieron en cantidades estequiométricas. El hidroperóxido de cumilo se adicionó también en el 10% de los monómeros. La polimerización se siguió a lo largo de 210 minutos, pero fué a los 170 en que se observó dentro del reactor, el inicio de la precipitación del polímero, e incluso al sacar las tres últimas muestras del reactor, que corresponden a los tiempos de reacción de 180, 195 y 210 minutos, respectivamente, se tuvieron problemas debido a que había polímero precipitado en el fondo del reactor, figura 4.11.

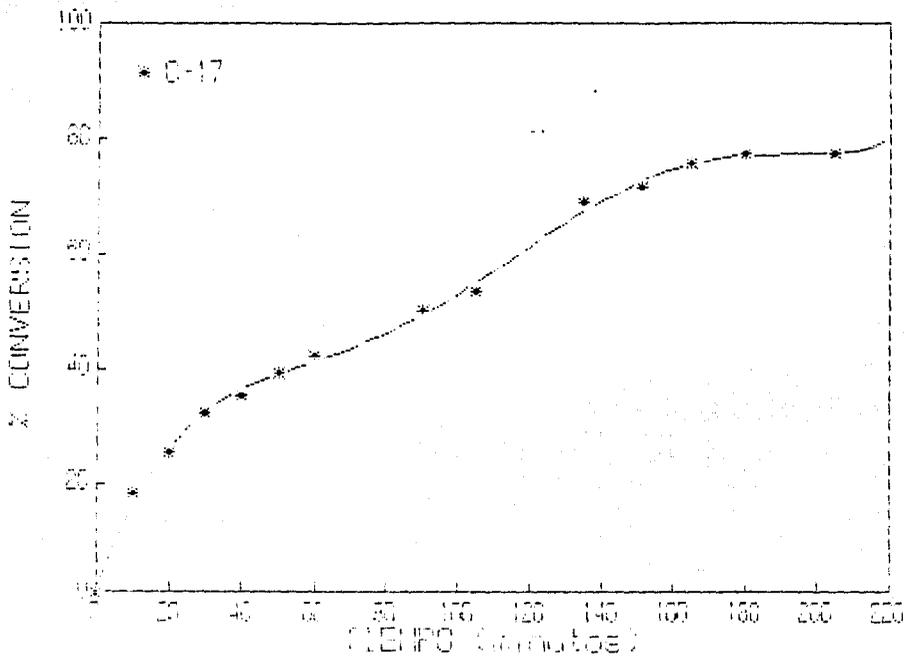


Fig. 4.10 Cinetica de copolimerización redox ABu/MMA
 Sistema de iniciación HPC/MBS T = 70°C
 Adición de agente reductor en 3 intervalos.

La curva de cinética (figura 4.11) para ésta corrida (C-18), muestra un incremento de la conversión con el tiempo hasta los 165 minutos de reacción, después del cual se observa una disminución de la conversión hasta el final de la polimerización. Se puede ver también que desde el inicio de la polimerización el aumento de la conversión es muy rápido hasta los primeros 40 minutos, posteriormente la evolución de la conversión es más lenta y alcanza un valor máximo de solo 93%, el cual no es totalmente real debido a la precipitación del polímero dentro del reactor, se debe considerar que no se pudo sacar bien la muestra del reactor y que al efectuar la gravimetría no se tomó en cuenta al polímero precipitado, el cual estaba en forma de pequeños grumos e incluso asentado en los frascos de muestra.

Aparentemente estas condiciones de reacción permitían llevar a cabo la copolimerización del MMA/ABu usando el sistema redox hidroperóxido de cumilo/metabisulfito de sodio, el único problema a resolver era la estabilidad del látex, misma que se pensó lograr aumentando la cantidad del emulsificante en el sistema.

Elevando la proporción del emulsificante al 2.5% en peso con respecto a los monómeros, se realizó la corrida C-19. En ésta corrida, se observó desde el inicio de la polimerización la precipitación del polímero dentro del reactor, había polímero precipitado en las paredes, en los baffles y en el fondo del mismo, e incluso todas las muestras del látex contenían grumos. La polimerización se siguió a lo largo de 90 minutos de reacción, tiempo a partir del cual, ya no se pudo continuar tomando muestras del látex debido a la presencia del polímero precipitado en el fondo del reactor. En esta corrida, también se observó un incremento violento de la temperatura al momento de adicionar el iniciador, esta se elevó de 70 a 80°C inmediatamente después de que el iniciador (el hidroperóxido de cumilo y el metabisulfito de sodio) estuvo en contacto con el sistema. Debido a esto, fue necesario regular la temperatura rápidamente mediante el sistema

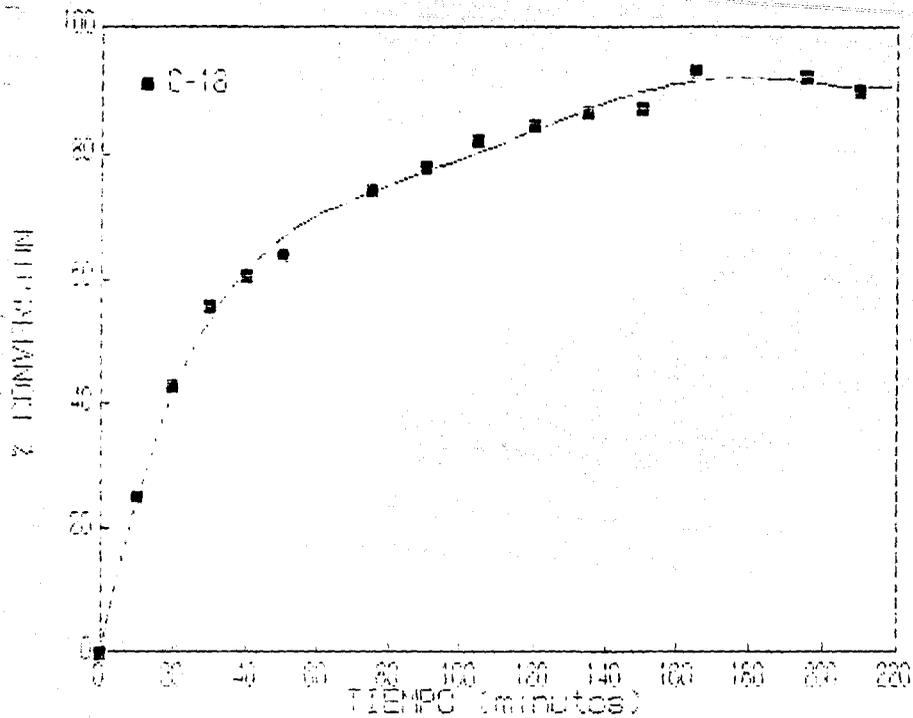


Fig. 4.11 Cinética de copolimerización ABU/MMA
 Sistema de iniciación redox HPC/NBS
 $T=70^{\circ}\text{C}$.

de enfriamiento, sin embargo, la estabilidad térmica no se logró sino a partir de tres minutos de iniciada la reacción. Posteriormente no se presentaron más incrementos en la temperatura, (en la figura 4.12 se muestran los resultados de ésta corrida comparándolos con los de la corrida C-18 en los que se observa el efecto del emulsificante).

La conversión que se alcanza a los tres primeros minutos de polimerización fué del 47%, después evoluciona lentamente y llega a una conversión final del 92% a los 90 minutos de reacción.

1.1 EFECTO DEL EMULSIFICANTE

Comparando las corridas C-18 y C-19 (figura 4.12), cuya formulación y temperatura de reacción son las mismas excepto la proporción del emulsificante, se observa:

- 1) Mayor precipitación del polímero a una proporción más grande de emulsificante
- 2) Cinética de polimerización más lenta a menor cantidad de emulsificante.

Apesar de que en ambas corridas se tiene precipitación del látex dentro del reactor, la mayor cantidad (cualitativa) del polímero precipitado se presenta en la corrida que contenía una mayor proporción de emulsificante (C-19), (en todos los casos ésta proporción es con respecto a los monómeros).

En base a lo mencionado por Dunn (24) y otros autores (25), de que el propósito del emulsificante en la polimerización en emulsión es estabilizar la emulsión y el látex formado, se esperaba que al incrementar la cantidad de jabón en el sistema se tuviera mayor estabilidad en el látex. Sin embargo, los resultados obtenidos en estas corridas indican lo contrario.

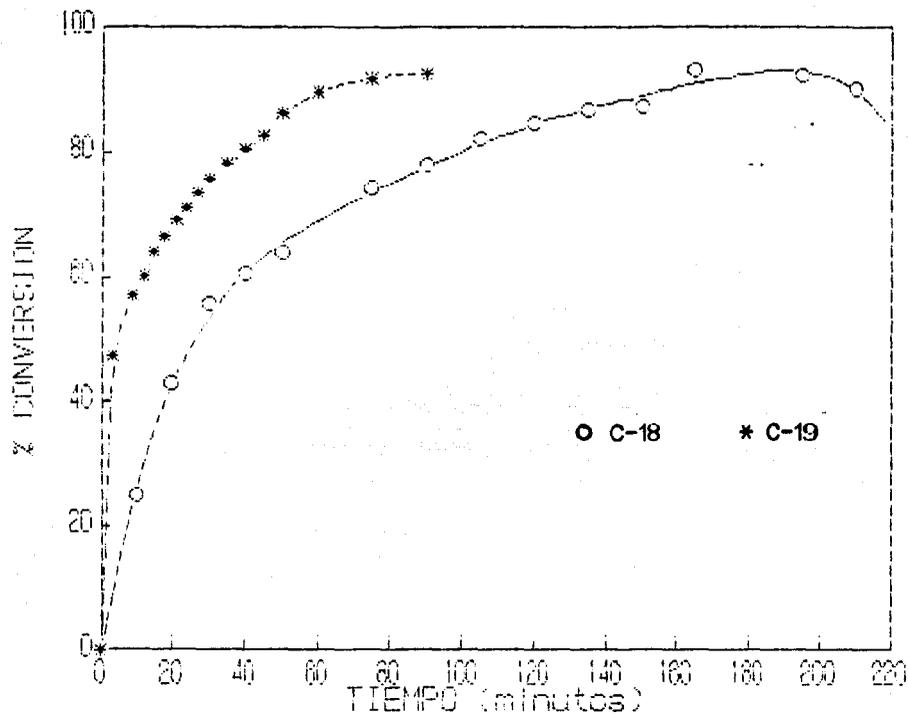


Fig. 4.12 Cinética de copolimerización redox ABu/MMA
 Sistema de iniciación HPC/MBS T = 70°C
 Efecto del Emulsificante.

Por una parte, el tipo y concentración del emulsificante afecta el número de partículas formadas, lo cual a su vez, determina la velocidad de polimerización ($R_p \propto N$). De acuerdo a las teorías de Smith y Ewart y de Gardon, el efecto del emulsificante sobre el número de partículas de polímero formadas N (y por lo tanto sobre la velocidad de polimerización durante el intervalo II) está determinado por el área a_s que ocupa la molécula del emulsificante en una monocapa saturada en la interface agua-polímero,

$$N \propto (a_s S)^{2/3}$$

donde S es la concentración del surfactante. De esta manera, el hecho de tener mayor cantidad de emulsificante, favorece la formación de un número mayor de micelas en el sistema, lo que conduce a tener un número mayor de partículas de polímero y con ello una velocidad de polimerización mayor. Cabe aclarar que el número de micelas inicialmente presentes no determina el número de partículas de látex formado debido a que a una concentración micelar constante, el número de micelas debe disminuir conforme aumenta su tamaño (24).

El subitito aumento de la temperatura al momento de la adición del iniciador en el sistema, altera la velocidad de iniciación en el polímero, lo cual se ve reflejado en el orden de magnitud del porcentaje de conversión alcanzado en los primeros minutos de reacción en presencia de un exceso de emulsificante.

El hecho de que al incrementar la cantidad de emulsificante en el sistema, el látex sea menos estable y por lo mismo precipite en mayor cantidad podría explicarse considerando que al iniciarse la polimerización (tal vez al primer minuto de reacción) con un exceso de emulsificante se forman una gran cantidad de partículas pequeñas pero poco estables, las cuales rápidamente pueden encontrarse o chocar unas con otras y formar

entre ellas partículas más grandes y en consecuencia menos estables que den lugar a la formación de grumos.

Posiblemente la solución al problema de estabilidad sea resuelto por la incorporación del emulsificante en el sistema mediante adiciones programadas de éste, lo cual permitiría por una parte, que al haber un menor número de partículas inicialmente formadas, el encuentro de éstas entre sí sea más lento y una vez unidas puedan entonces compartir el emulsificante que tiene cada una de ellas para lograr estabilizar hasta antes de la próxima adición de jabón la partícula (de mayor tamaño) a que den lugar.

1.2 EFECTO DEL ELECTROLITO

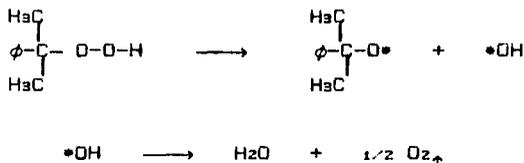
De la discusión anterior, el problema a resolver en la polimerización redox con hidroperóxido de cumilo/metabisulfito de sodio es precisamente la estabilidad del látex. El emulsificante que se ha usado en todos los casos ha sido el lauril sulfato de sodio, mismo que actúa óptimamente a un pH neutro. Al determinar el pH de los látex de las corridas anteriores se obtuvo un valor de 5 a lo largo de toda la polimerización, por lo que se decidió adicionar un electrolito al sistema que regulara el pH del medio. Con éste propósito se llevó a cabo la corrida C-20, en la cual se adicionó 0.72% en peso de electrolito con respecto a los monómeros, el electrolito usado fue carbonato de sodio, la polimerización se realizó a 70°C y la proporción de emulsificante fue del 1% también en peso.

El látex de esta corrida tuvo un pH constante de 7, sin embargo, el polímero nuevamente se precipitó dentro del reactor e incluso todas las muestras (a diferentes tiempos) contenían polímero precipitado. A los cuatro primeros minutos de reacción se alcanzó una conversión del 55% en presencia ya de polímero

precipitado, a pesar de ello no se observa evolución de la conversión con el tiempo, más bien ésta es prácticamente constante (en la figura 4.13 se presenta esta corrida comparándola con la corrida C-18 para observar el efecto del electrolito). Aún adicionando más emulsificante a ésta misma proporción de electrolito, el polímero se precipitó e incluso en mayor cantidad (corrida 21). En ésta no se determinó la conversión debido a la gran cantidad de precipitado.

A partir de éstos resultados se observa que la presencia del electrolito en la emulsión no ayudó a mejorar la estabilidad del polímero, dado que éste se precipitó aun más que en los casos anteriores. De hecho, el objetivo de adicionar el electrolito era obtener un medio más propicio (pH=7) para el emulsificante de tal manera que éste estabilizara mejor al látex.

Por otra parte, el hecho de no haber una evolución en la polimerización se puede explicar por la presencia de oxígeno en el sistema, el cual podría ser obtenido a través de la siguiente reacción:



al desprenderse la molécula de oxígeno, éste inhibe la polimerización evitando con ello el progreso de la misma.

En ocasiones la adición de electrolitos provoca en el látex la formación de aglomeración de partículas en el sistema, tal como ha sido mencionado por autores como Dunn (24).

Autores como Hofmeister (26) han estudiado sistemáticamente el efecto de un electrolito adicionado sobre la solubilidad mutua

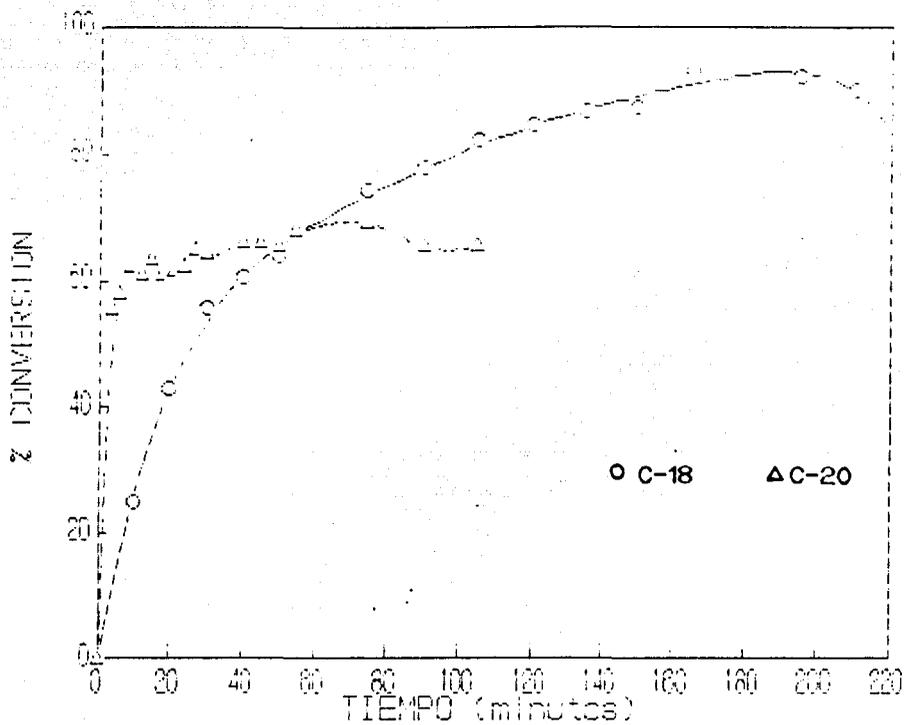


Fig. 4.13 Cinética de copolimerización ABu/MMA
 Sistema de iniciación HPC/MBS T = 70°C
 Efecto del Electrolito.

Resultados y Discusión

entre el agua y la fase orgánica. El encontró que éste efecto esta determinado principalmente por la naturaleza de los aniones, e indicó como una regla general que la solubilidad mutua es disminuida por aniones inorgánicos en el orden: $\text{SO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, mientras que por los iones ClO_4^- y SCN^- la solubilidad se incrementa. Ahora bien, los electrolitos inorgánicos liotrópicos como el carbonato de sodio, disminuyen la solubilidad entre el agua y el surfactante (26). Este hecho hace pensar entonces, que la presencia del electrolito al reducir la solubilidad del emulsificante, disminuye la cantidad de surfactante dentro de la emulsión que permitiera estabilizar las partículas de polímero dado que en los sistemas de polimerización en emulsión (24) el efecto del emulsificante consiste en estabilizar el monómero en la emulsión, la solubilización de éste en las micelas, la estabilidad de las partículas de polímero y la solubilización de éste. De esta manera, el verse afectada la cantidad de emulsificante en la emulsión, conduce directamente a tener menor estabilidad en las partículas y por lo tanto se presenta el fenómeno de precipitación.

La presencia del electrolito en el sistema que es ya de por sí inestable afecta directamente la doble capa eléctrica que rodea a las partículas de polímero y les resta aún más estabilidad, autores como Melik y Fogler (27) citan que la floculación de las partículas puede ocurrir a bajas o altas concentraciones de electrolito.

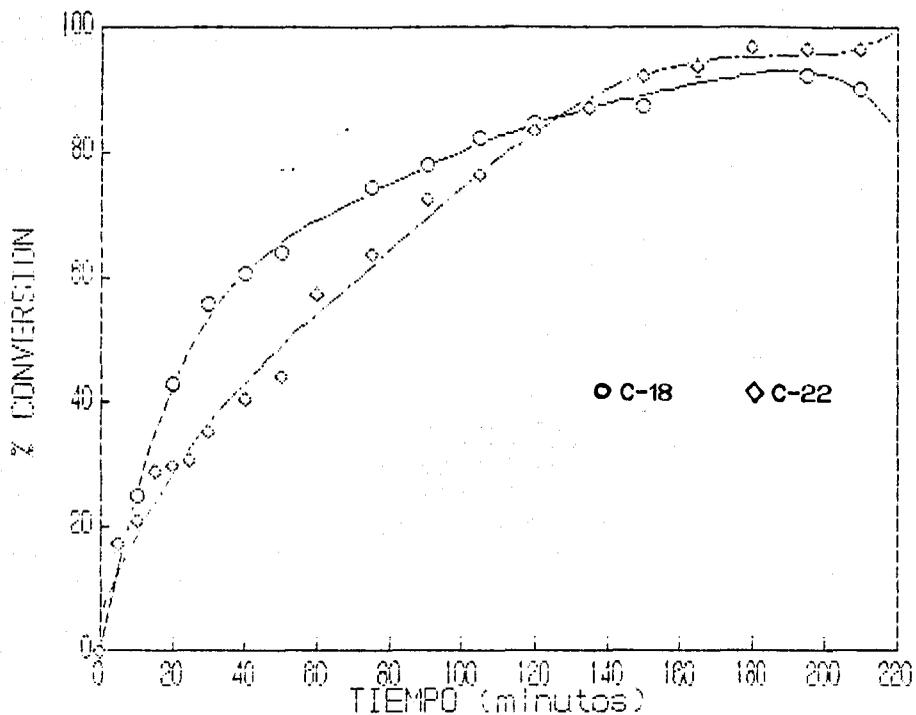


Fig. 4.14 Cinetica de copolimerización redox ABu/MMA
 Sistema de iniciación HPC/MBS
 Efecto de la Temperatura.

ESTA TESIS NO DEBE
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

1.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA

La corrida C-22 se realizó siguiendo la formulación de C-18 pero a la temperatura de 50°C. En ésta se observó un incremento de tan solo 3°C (de 50 a 53°C) después de adicionar el iniciador (agente reductor y oxidante al mismo tiempo). A los 40 minutos de iniciada la polimerización, se comenzó a notar ligeramente la precipitación del polímero dentro del reactor, pero fue a los 70 en que al tomar la muestra este salía en forma de grumos.

Al comparar esta corrida con la C-18 (figura 4.14), cuya diferencia es solo la temperatura, se observa lo siguiente:

- i) la cinética de reacción es mayor a la temperatura más alta
- ii) la precipitación se vio reducida a la temperatura más baja

Como ya se había comentado, la temperatura favorece la cinética de reacción y por lo tanto, a mayor temperatura la polimerización es más rápida.

Por otro lado, a la temperatura de 50°C se tiene una exotermicidad menos violenta por parte de la reacción oxido-reducción, dado que la temperatura se elevó solo 3°C y fue fácilmente controlada, lo que favoreció un avance gradual en la polimerización que retrasó a su vez la precipitación del polímero y en consecuencia su cantidad dentro del reactor.

1.4 EFECTO DE LA CANTIDAD DE INICIADOR

Habiendo reducido la cantidad de polímero precipitado trabajando a 50°C, se realizó la corrida C-23 en la cual se varió únicamente la concentración del iniciador. En esta corrida, la temperatura se elevó 5°C después de adicionar el sistema de iniciación. La aparición de polímero precipitado sobre las paredes del reactor se registró a los 30 minutos pero en muy poca

cantidad. Su cinética de reacción es muy rápida y alcanza inclusive una conversión del 42% a los 5 minutos, la conversión total se logra después de 110 minutos de iniciada la polimerización.

Comparando esta corrida con la C-22 (figura 4.15) se observa:

- i) mayor exotermicidad al inicio de la polimerización
- ii) cinética de reacción más rápida y
- iii) reducción en la cantidad de polímero precipitado

Las concentraciones molares del agente oxidante y agente reductor son las mismas que en el caso del sistema FPS/MBS.

A pesar de que la concentración molar del iniciador es menor a la de C-22, la polimerización se lleva a cabo más rápido dado que requiere menor tiempo para alcanzar la conversión total. Sin embargo, la cantidad de polímero precipitado se redujo notablemente al grado de permitir tomar varias muestras para seguir el progreso de la conversión, en este caso pese a que el polímero precipitado rodeaba los baffles del reactor (en poca cantidad) éste no se asentó en el fondo.

A diferencia de las anteriores corridas, las muestras tomadas del reactor no presentaban grumos de polímero permitiendo entonces realizar la gravimetría en base a muestras representativas del avance de la polimerización.

Debido a la exotermicidad más alta registrada al adicionar el iniciador y la falta de un control inmediato en la temperatura, la conversión obtenida a los 5 minutos de reacción es mucho mayor que en la C-22, en ésta la conversión a ése tiempo fué de sólo el 17% mientras que en C-23 fué del 42%.

Los resultados para la corrida C-23 se presentan en la tabla 4.3

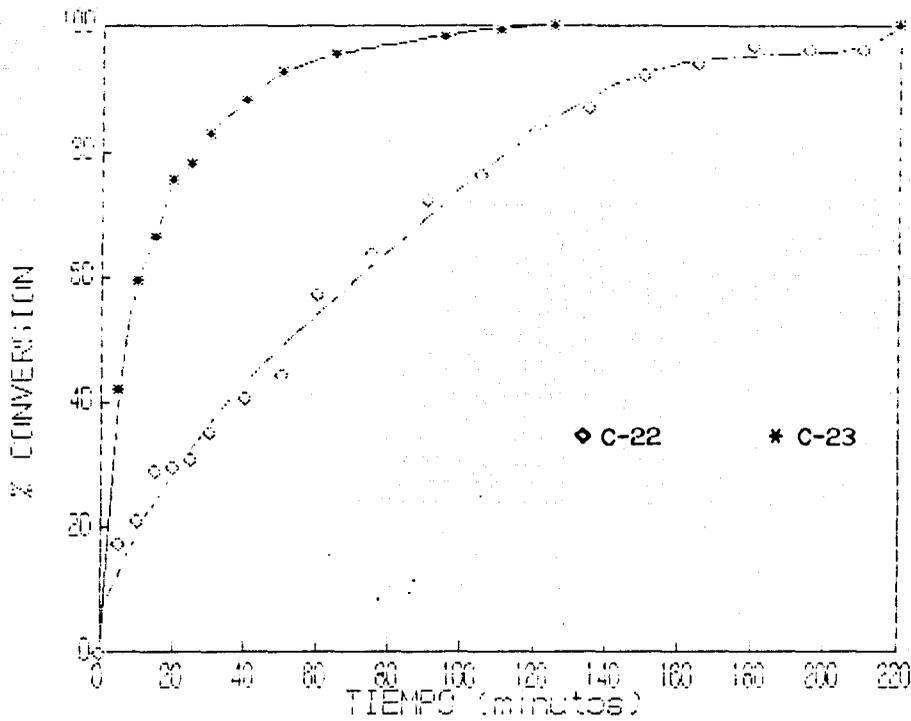


Fig. 4.15 Cinética de Copolimerización ABu/MMA
 Sistema de iniciación redox HPC/MBS
 Efecto de la cantidad de iniciador
 T = 50°C.

TABLA 4.3 RESULTADOS
SISTEMA DE INICIACION REDOX HPC/MBS
T = 50 °C

Muestra	Tiempo min.	% conv.	Dp nm	Mp 10 ¹⁵	% comp. MMA	Intervalo			Peso molecular Mw
						Tg ₁	Tg ₂	Tg ₃	
C23-1	5	42.20			0.6598	28.4	38.5	49.5	
C23-2	10	59.60							
C23-3	15	66.50	64.29	1.094	0.6112	27.1	34.8	48.5	
C23-4	20	75.47							
C23-5	25	79.25	66.65	1.102	0.5748				1 589 858
C23-6	30	82.96							
C23-7	40	88.20	68.00	1.17					
C23-9	65	95.38	69.55	1.18	0.5308	29.9	31.6	32.5	
C23-14	110	100.00	70.36	1.19		30.2	31.5	33.8	2 161 856

2. Composición del copolímero.

La composición del copolímero para este sistema de iniciación se determinó para las corridas C-22 y C-23 cuya diferencia es la concentración molar del iniciador.

Debido a la cinética de copolimerización, es en la corrida C-22 en que se determina la composición a un porcentaje de conversión menor, 21 vs. 42% de C-23. A lo largo de toda la polimerización la curva trazada para la corrida C-22 está por debajo de la de C-23, a la conversión del 96% las composiciones son 0.50 y 0.53 respectivamente, indicando que el consumo de metil metacrilato en ésta última es mayor, figura 4.16.

A pesar de que en la corrida C-22 hay una mayor cantidad de iniciador y por lo mismo la generación de radicales debió estar más favorecida, es en la corrida C-23 en la que se consume más MMA, al haber un número de radicales mayor se esperaría que el consumo de monómero fuera también mayor pero es debido a la velocidad de polimerización más rápida en la corrida C-23 que se obtiene este resultado.

Se hace la aclaración de que las muestras usadas para ésta caracterización en la corrida C-22 corresponden únicamente a la parte del látex emulsificado, es decir; los grumos de polímero precipitado presentes en las muestras fué eliminado.

3. Tamaño y número de partículas

Debido a la presencia de polímero precipitado en las muestras de látex y queriendo tomar muestras representativas del sistema, solo se determinaron los diámetros de partícula de la corrida C-23 en la que no se tuvo este problema.

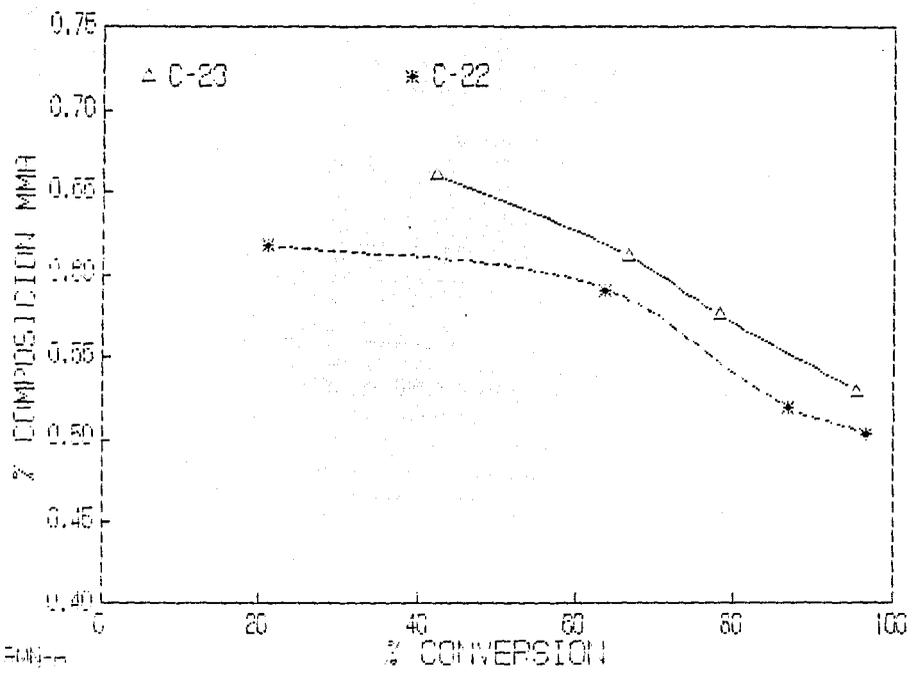


Fig. 4.16 Evolución de la composición del MMA durante la copolimerización ABu/MMA Sistema de iniciación redox HPC/MBS Efecto de la cantidad de iniciador.

En la figura 4.17 se presenta la evolución del tamaño y número de partículas para la corrida C-23. Como se puede apreciar la tendencia en el diámetro de partículas es también ascendente. Debido a la rápida velocidad de polimerización desde el inicio de la misma no fue posible seguir su evolución a bajas conversiones.

A pesar de que el número de partículas es muy alto, este no varía prácticamente durante la polimerización, únicamente presenta un incremento que va de $1.04(10^{15})$ a $1.19(10^{15})$ partículas/cm³ de látex, esto se debe al hecho de tener inicialmente una alta conversión en el copolímero, es decir, el número de partículas que se forman al inicio consumen tanto monómero (por eso la alta conversión) que alcanzan prácticamente su valor máximo, el cual sólo se incrementará gradualmente hasta agotar todo el monómero presente en el sistema.

4. Pesos moleculares

Los pesos moleculares sólo se determinaron para la corrida C-23 debido a que en esta no había grumos de polímero en los látex que pudieran alterar los resultados, los cromatogramas se encuentran en las páginas siguientes.

En éstos resultados se observa una gran dispersidad en los pesos moleculares y valores muy altos, debido por una parte a la ausencia de un agente de transferencia en la emulsión y por otra a que existe polimerización en las micelas y en las gotas de monómero, lo cual da lugar a pesos moleculares mayores.

5. Temperatura de transición vítrea

Esta caracterización solo se efectuó a la corrida C-23, cuyos termogramas se presentan a continuación.

Los valores obtenidos de temperatura de transición vítrea a

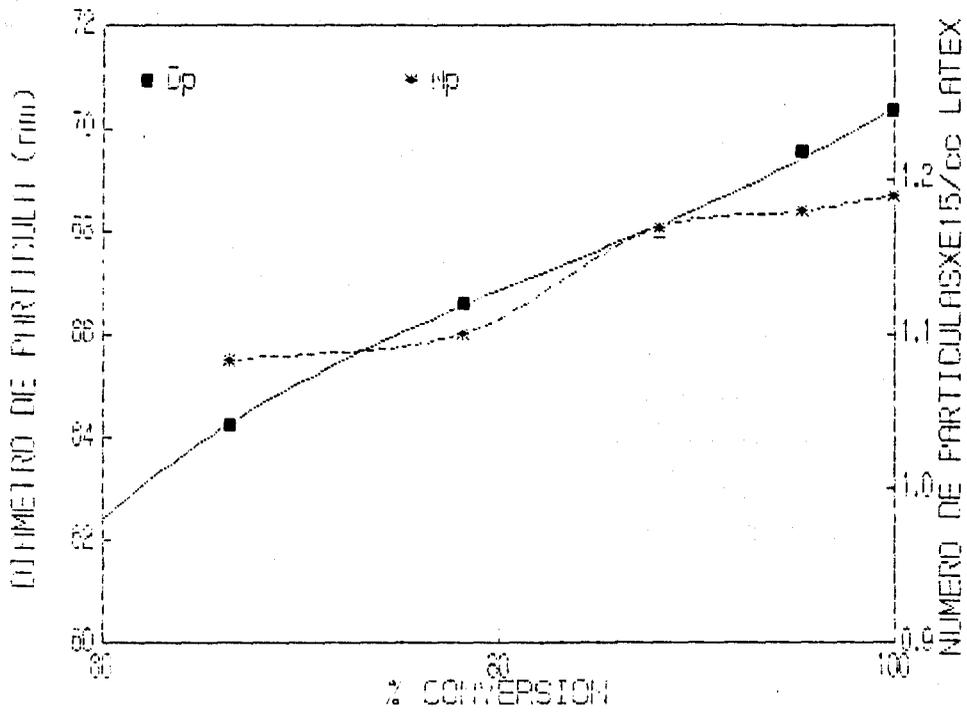
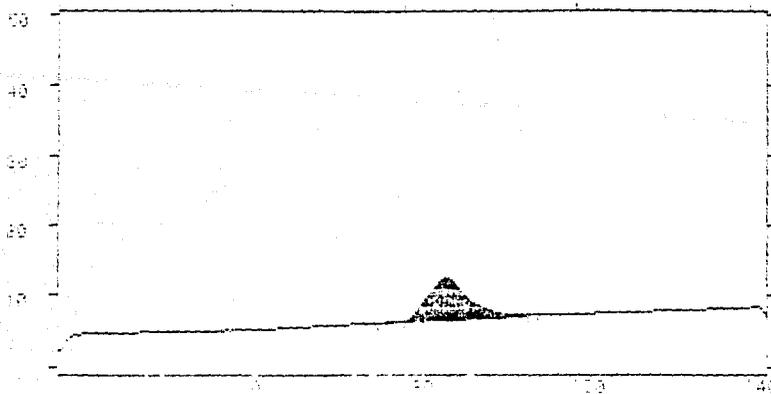
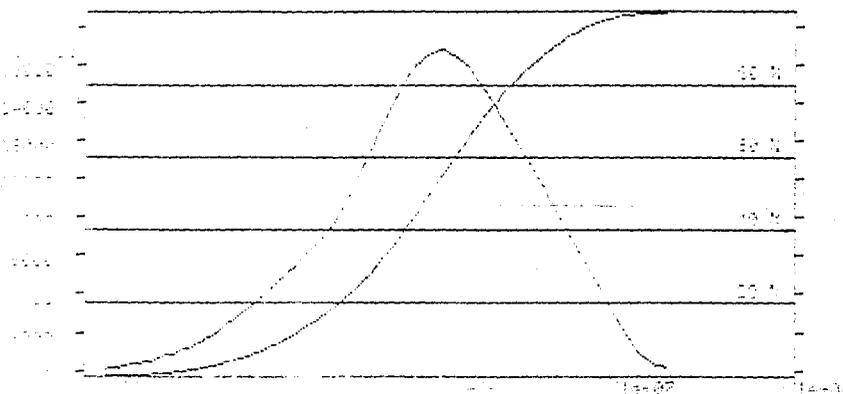


Fig. 4.17 Evolución del Tamaño y Número de partículas durante la copolimerización ABu/MMA Sistema de iniciación redox HPC/MBS T = 50°C.

0235 Manual Inject 1 On 1



0235

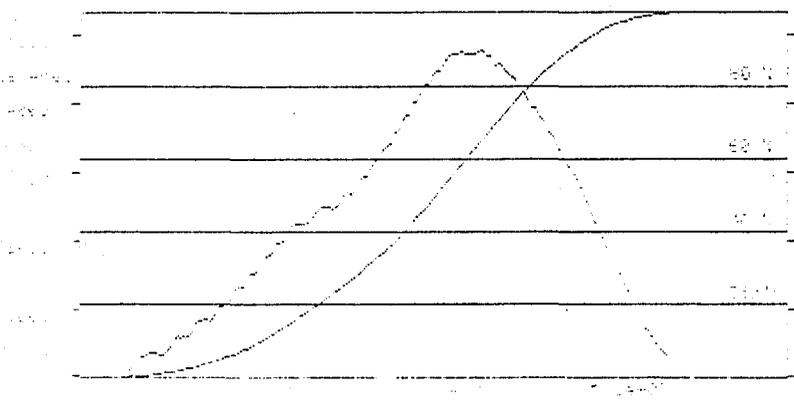
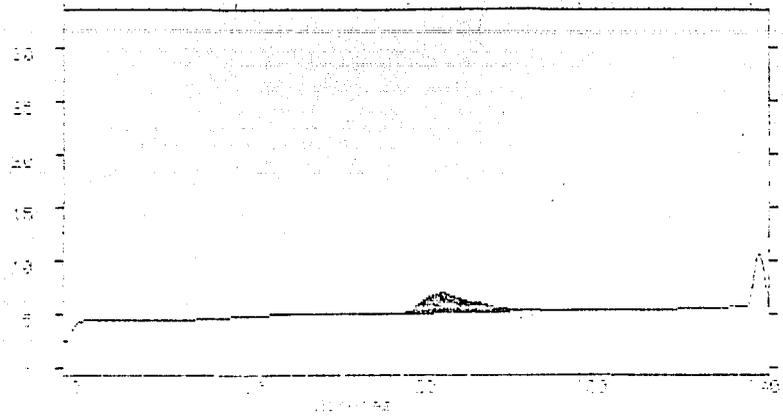


Results and Conditions of GPC Analysis

Sample tested:	0010	Analysis method:	0010
Calibration Method:	0010	Normalization:	None
Baseline: Start	16.77 min	End	27.50 min
Number of Data Points in baseline Region			17
Processing: start	27.00 min	end	27.12 min
Number of slices	10	Area Retardior	0
Negative Bias	Applied		
Molecular weight distribution by Narrow standard Calibration Curve.			
Molecular weight distribution: Not used.			

Number Average	305824	Intrinsic Viscosity	0.0000
Weight Average	1089250	Pes. Molecular Weight	1030556
Z Average	4193728	Disperibity	5.197556
Viscosity Average	1584350	Z avg / w avg	2.700718
Number Standard	3.12710	Z: avg / w avg	4.520944

02314 Annual Inject 1 Ch 1



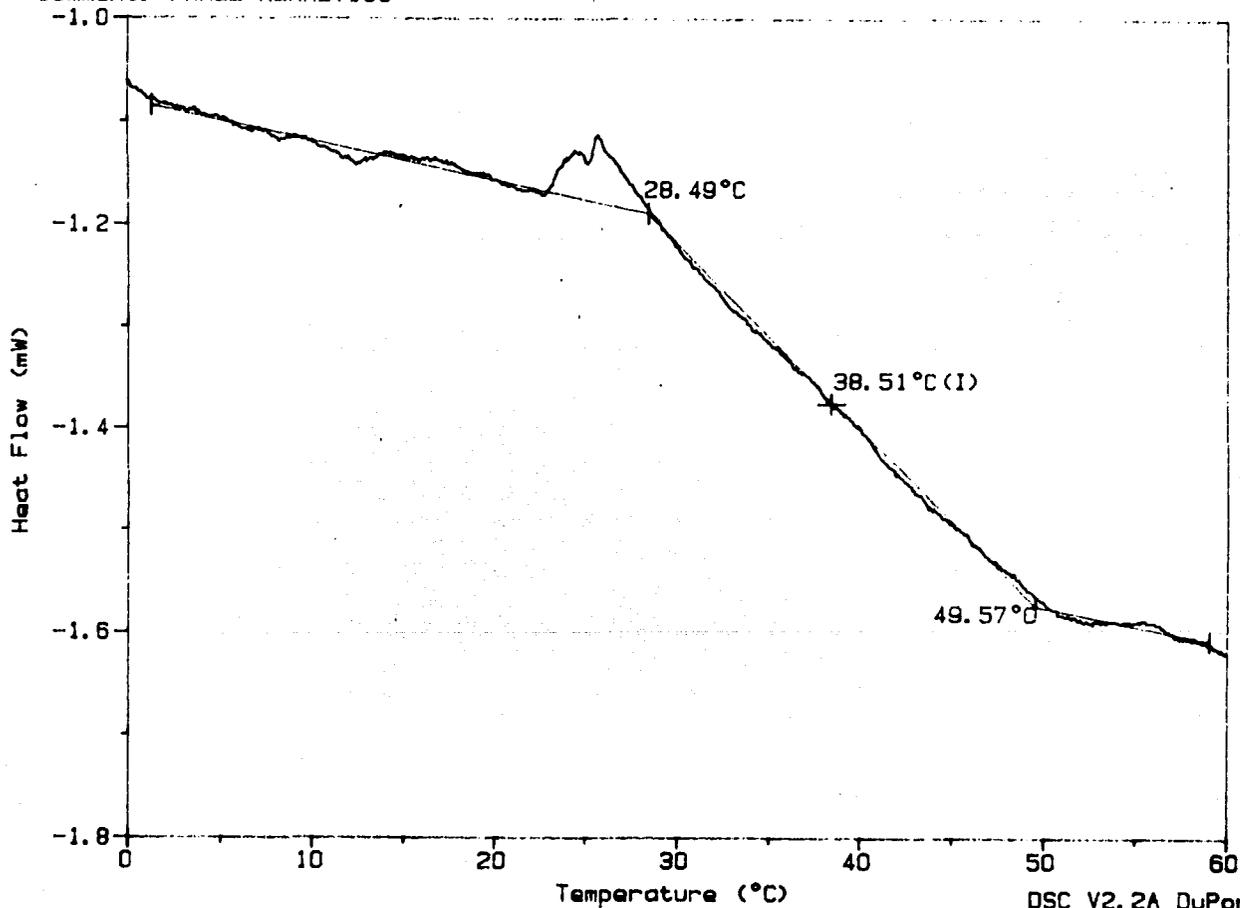
Results and Statistics of GPC analysis

Injection Method:	polio	Analysis Method:	polio
Dilution Method:	polio	Normalization:	None
Qualifier:	01471	End	27.30 min
Number of Data Points in Baseline Region:	16.77 min		17.00 min
Procedure:	16.84 min	end	28.21 min
Number of slices:	170	Peak Rejection:	0
Negative slices:	Disabled		
Molecular weight calculation:	D. Narrow Standard Calibration Curve.		
Retention Volume:	Not used.		
Number Average	285000	Intrinsic Viscosity	0.0000
Weight Average	216150	Res. Molecular weight	1341001
Z Average	208750	Dispersity	1.03402

Sample: C23-1
Size: 0.0000 mg
Method: MARCELA
Comment: PANEL HERMETICO

DSC

File: MARCELA.48
Operator: LM
Run Date: 05/21/90 19:09

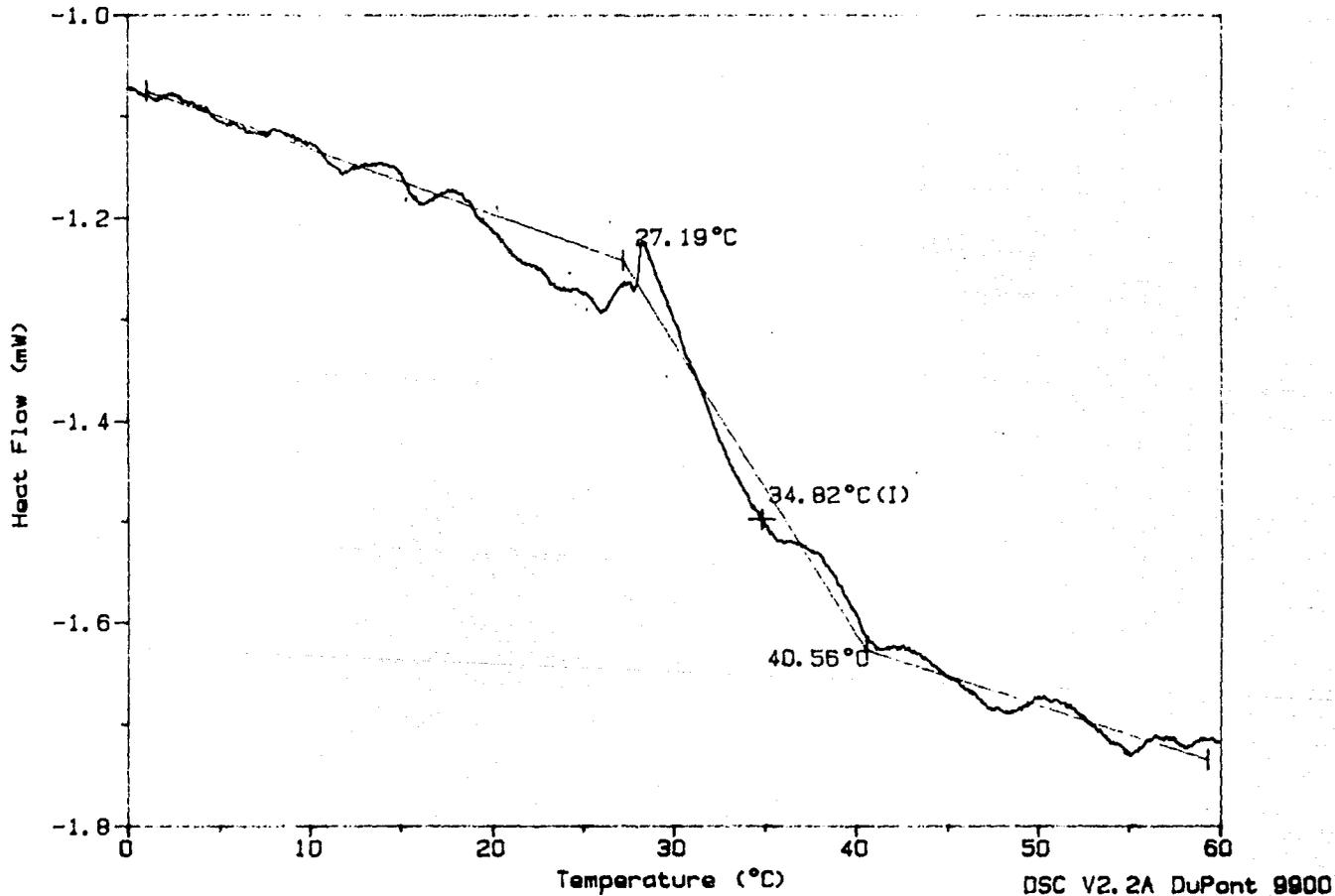


DSC V2.2A DuPont 9900

Sample: C23-3
Size: 0.0000 mg
Method: MARCELA
Comment: PANEL HERMETICO

DSC

File: MARCELA.50
Operator: LM
Run Date: 05/21/90 20:25

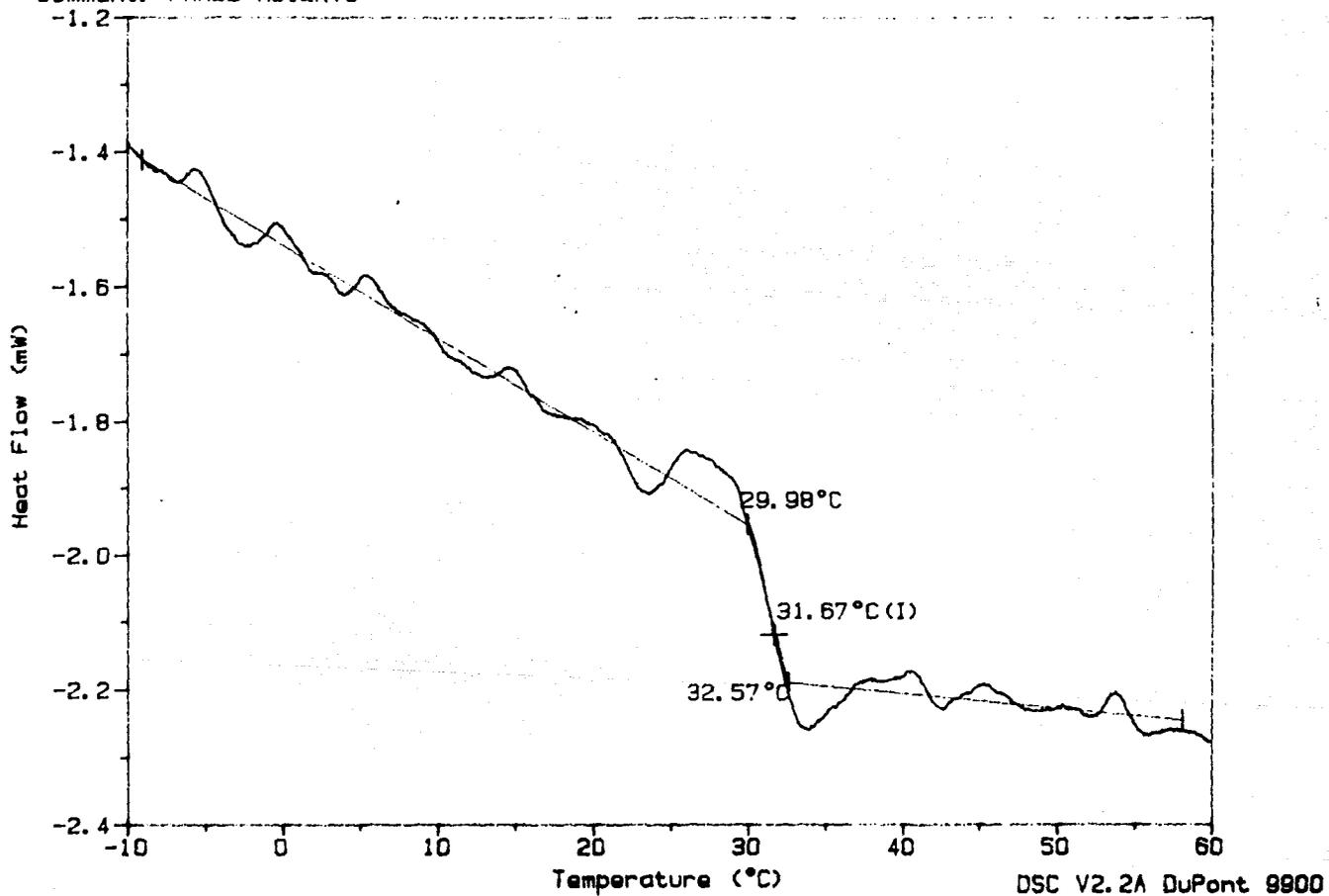


DSC V2.2A DuPont 9900

Sample: C23-9
Size: 0.0000 mg
Method: MARCELA
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

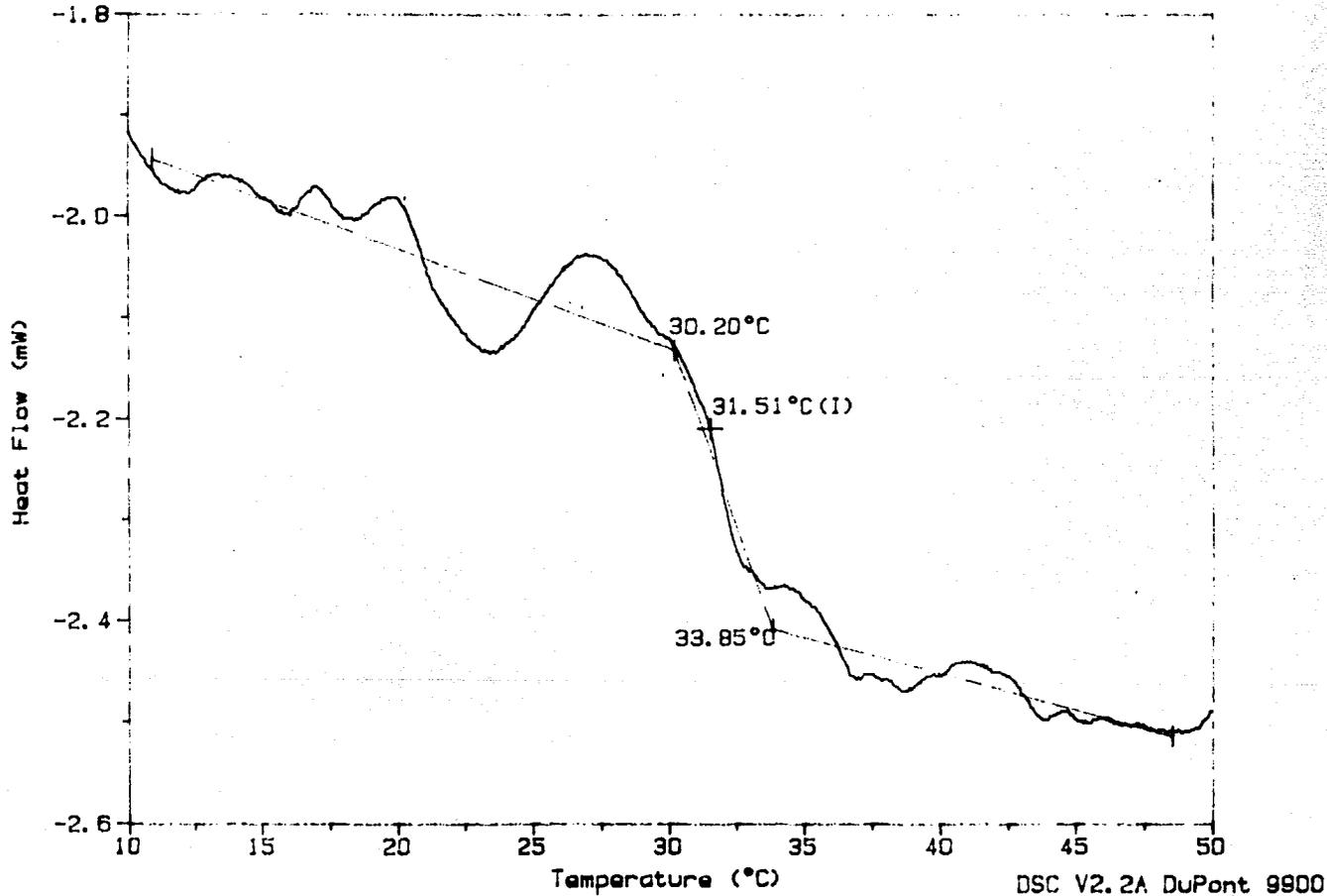
File: MARCELA.76
Operator: LM
Run Date: 06/05/90 11:31



Sample: C23-14
Size: 0.0000 mg
Method: MARCELA
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

File: MARCELA.78
Operator: LM
Run Date: 06/05/90 13:03



lo largo de la polimerización muestran que ésta se mantiene prácticamente constante, es decir no se observa una evolución muy marcada en la transición entre los valores al inicio (42% de conversión) y al final de la polimerización, ya que éstos aumentan sólo de 28 a 30°C. Esto es debido precisamente que al alcanzar un valor alto de conversión inicial la estructura del polímero está casi definida.

4G. EFECTO DEL SISTEMA DE INICIACION

Habiendo llevado a cabo la reacción (C-6) a las mismas condiciones de formulación (concentraciones molares de iniciadores) y temperatura que las polimerizaciones redox (C-7 y C-23) se realiza un estudio comparativo del efecto que tiene el sistema de iniciación sobre la polimerización.

1. Cinética de copolimerización

Como se puede observar en la figura 4.18, la velocidad de copolimerización en emulsión del MMA/ABu a las mismas condiciones de reacción es más rápida usando los sistemas de iniciación redox (PFS/MBS y HPC/MBS).

Al comparar las curvas de C-6 y C-7 se observa que la velocidad en la polimerización térmica es mucho más lenta que en la redox, dado que alcanza la conversión global hasta los ciento setenta minutos de polimerización y en la redox se logra a los catorce minutos, a éste tiempo la conversión en la polimerización con persulfato es de solo el 3%.

En el caso de los dos iniciadores redox, la conversión global se obtiene a los 110 minutos usando el sistema HPC/MBS y a los 14 con el sistema PFS/MBS, al tiempo en que ha finalizado la polimerización con este último sistema de iniciación se tiene un

TABLA 4.4 RESULTADOS

SISTEMAS DE INICIACION PPS, PPS/MBS, HPC/MBS

T = 50 °C

Sistema de Iniciacion	PPS	PPS/MBS	HPC/MBS
% Conversion inicial	0.743	3.72	42.20
Tiempo (min)	3	1	5
% Conversion final	100	100	100
Tiempo (min)	170	14	110
% Composicion de MMA final	0.515	0.515	0.51
Dp (nm)	118.62	92.6	70.36
Np/cc latex	2.481E14	5.112E14	1.19E15
Tg	16.0	21.6	30.2
Mw	2 600 505	1 550 535	2 161 056
Mn	687 529	719 030	286 004
Dispersidad	3.782	2.159	7.55

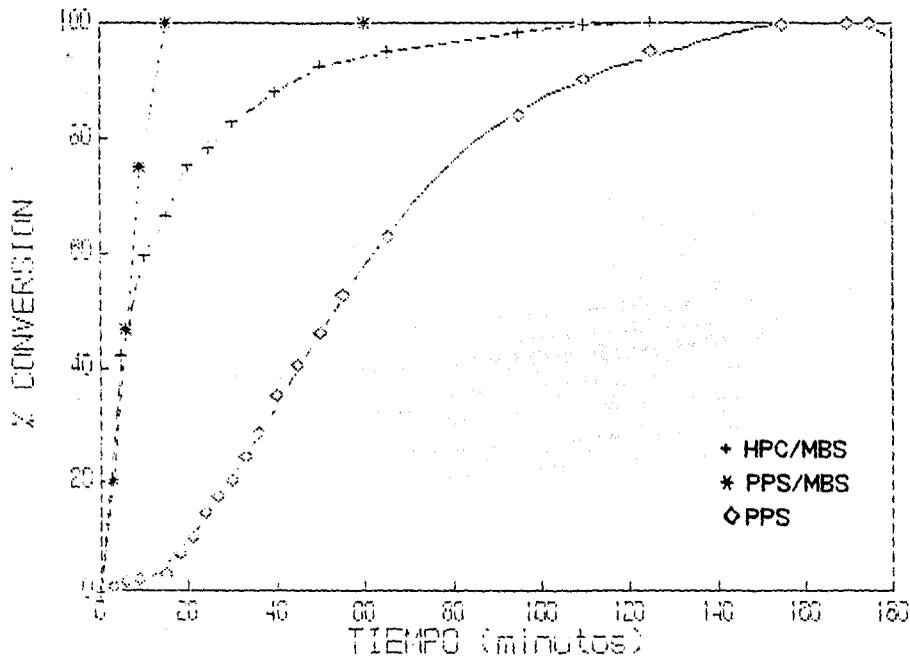


Fig. 4.18 Cinética de copolimerización ABu/MMA
 Efecto del sistema de iniciación
 $T = 50^{\circ}\text{C}$.

avance del 66% en la otra polimerización.

También es en la polimerización térmica donde se presenta un tiempo de inducción, en cambio éste no se distingue prácticamente en la polimerización redox. Konar *et al.* (3) han citado que una de las características principales de una polimerización redox es precisamente un periodo de inducción muy corto, lo cual se debe a la rapidez de formación de los radicales libres a partir de las reacciones redox. En los sistemas de polimerización en emulsión, al formarse rápidamente estos radicales, el número estacionario de partículas se alcanza más pronto y se reduce de ésta manera el tiempo de inducción.

En base a las ecuaciones de la polimerización por radicales para cada sistema de iniciación, los moles de radicales obtenidos en la polimerización iniciada por disociación es el doble que en la redox, de ésta manera usando el persulfato de potasio (para una eficiencia de iniciador $f=1$) se tienen $4.0556(10^{-6})$ moles de radicales/ml de agua y la mitad de éstos para la polimerización redox, sin embargo, por la propia naturaleza de las reacciones redox en cuanto a su alta reactividad, los radicales son generados más rápidamente por éstas reacciones que por la disociación homolítica térmica de los iniciadores, y es por ésto que la polimerización térmica requiere de mayor tiempo de reacción para alcanzar su completa conversión.

2. Composición del copolímero

En todos los casos antes analizados se observa un alto consumo de metil metacrilato al principio de la copolimerización y éste va disminuyendo a conversiones altas (figura 4.19). Este hecho es una consecuencia de que el metil metacrilato sea el monómero más reactivo en éste sistema, es de esperarse entonces que el copolímero a bajas conversiones sea muy rico en MMA.

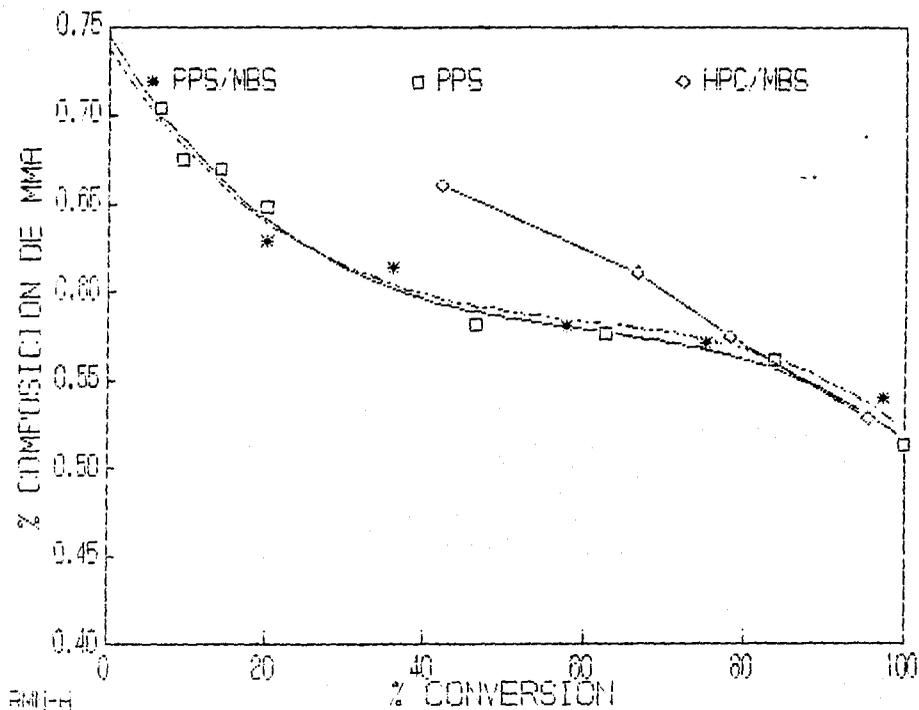
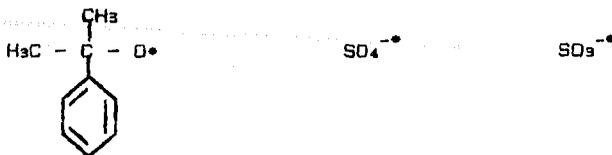


Fig. 4.19 Evolución de la composición del MMA durante la copolimerización ABu/MMA Efecto del sistema de iniciación $T = 50^{\circ}\text{C}$.

Para los sistemas de iniciación PPS y PPS/MBS se tiene la misma evolución en la composición del copolímero, lo cual sugiere que la composición final del MMA no depende del sistema de iniciación usado (esto se verifica incluso con la ecuación de composición del copolímero).

Sin embargo, en el caso del sistema HPC/MBS se observa un comportamiento diferente, pese a que la tendencia es la misma. Contra lo que se esperaría, el consumo del MMA es mayor. Considerando que el hidroperóxido de cumilo es un iniciador orgánico parcialmente soluble en agua, se esperaría que estuviera distribuido en mayor cantidad en la fase orgánica: gotas de monómero y partículas de polímero, y solo una pequeña cantidad en la fase acuosa, por lo tanto, habría en ambas fases radicales de hidroperóxido que podrían iniciar la polimerización la cual sería micelar y/o en las gotas de monómero conduciendo ésto a un mayor consumo de monómero. Por otra parte, hay que tomar en cuenta que al inicio de la polimerización se alimenta al reactor una proporción de monómeros 50/50 % mol y que de éstos dos el metil metacrilato es mucho más soluble en fase acuosa, la relación monómero/monómero dentro de las gotas y partículas de polímero se vería favorecida en una mayor proporción de acrilato de butilo y en consecuencia el consumo de ABu sería más grande, lo cual nuevamente conduciría a tener un menor consumo de metil metacrilato. Pero en base a los resultados obtenidos éste razonamiento no es aplicable, posiblemente esto es causado por una partición diferente del metil metacrilato en presencia del hidroperóxido de cumilo. Ahora bien, considerando el mecanismo de formación de radicales propuesto, hay tres especies que podrían iniciar la polimerización: el ión-radical sulfato, el ión-radical sulfito y el radical cumilo:



si el radical cumilo iniciara en mayor proporción la polimerización, el consumo de metil metacrilato sería más grande porque parte de éstos grupos se encuentran dentro de las gotas. De acuerdo a los resultados obtenidos en los espectros de infrarrojo (sección 4H) el radical cumilo si esta presente al inicio de la polimerización.

3. Tamaño y número de partículas

En la figura 4.20 y 4.21 se presentan la evolución del tamaño y número de partículas durante la copolimerización, respectivamente

Comparando los sistemas de iniciación térmico y redox entre si se observa que los diámetros de partícula aumentan durante la polimerización y que el número de partículas depende de la velocidad de generación de los radicales.

Debido a la velocidad más alta de generación de radicales el número de partículas es más grande usando los sistemas de iniciación redox.

El número de partículas es mayor para el caso del sistema redox HPC/MBS. Este resultado indica que la velocidad de generación de radicales para este sistema de iniciación es superior que en el caso de FPS/MBS. Por otro lado, el número de partículas es también mayor dado que existe la polimerización en las micelas y en las gotas de monómero (28).

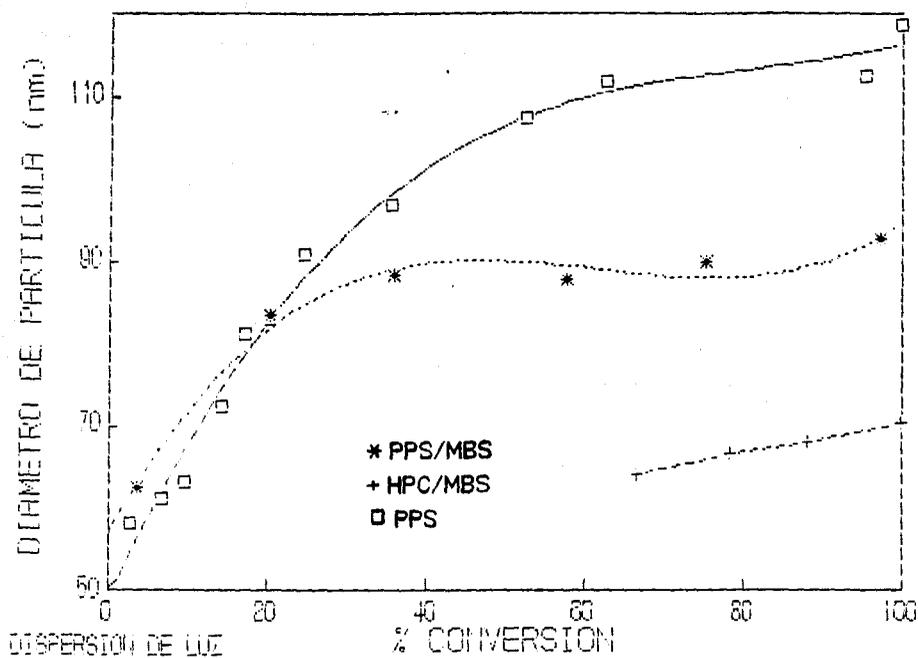


Fig. 4.20 Evolución del tamaño de partículas durante la copolimerización ABu/MMA Efecto del sistema de iniciación $T = 50^{\circ}\text{C}$.

NUMERO DE PARTICULAS X 10¹¹ LITROS

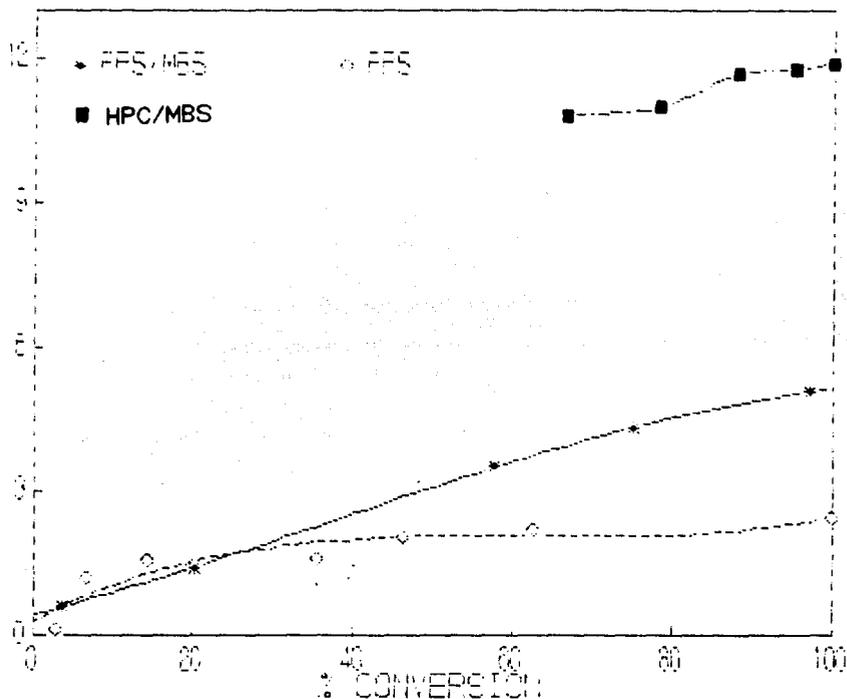


Fig. 4.21 Evolución del número de partículas durante la copolimerización A₂Bu/MMA
Efecto del sistema de iniciación
T = 50°C.

4. Peso molecular

Los pesos moleculares más altos son obtenidos en la polimerización usando como iniciador el persulfato de potasio. En las polimerizaciones redox usando el sistema HFC/MBS se logran los pesos moleculares más grandes.

Estos resultados son una consecuencia directa de la velocidad de formación de radicales. Utilizando solo persulfato se tienen los diámetros de partícula más grandes que se podría pensar son de más alto peso molecular. Sin embargo, en el caso del hidroperóxido de cumilo los pesos moleculares se ven afectados por otros factores: los resultados obtenidos indican que los radicales que inician la polimerización lo están haciendo preferentemente en las micelas.

5. Temperatura de transición vítrea

Haciendo una aproximación con los resultados obtenidos por RMN y el modelo de Fox para predecir la temperatura de transición vítrea, se tendría una transición a lo largo de la polimerización de 41 a 6°C. Esta tendría efectivamente que descender al final de la polimerización. Según este modelo, el intervalo de transición al final de la polimerización sería más ancho y al inicio de ésta más angosto, debido a la presencia inicial de polímeros más homogéneos con estructura molecular similar la cual irá variando en el proceso de polimerización. Entonces, es de esperarse que el polímero final esté comprendido por una serie de diferentes estructuras que dan lugar a un intervalo de transición más amplio.

En el caso de los sistemas redox el intervalo de transición más amplio se tiene al inicio de la polimerización debido a que son muy rápidas desde que comienzan lo cual propicia que las estructuras del copolímero se formen subitamente sin seguir

Resultados y Discusión

alguna tendencia.

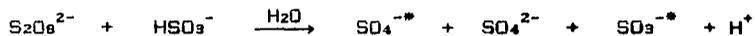
Como era de esperarse por los resultados de la composición del copolímero, la temperatura de transición vítrea es mayor para el sistema redox HPC/MBS, dado que estuvo más enriquecido en metil metacrilato.

4H. ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCION

1. Espectroscopia de Infrarrojo

1.1 Sistema de iniciación: persulfato de potasio/meta bisulfito de sodio

El mecanismo propuesto para la formación de radicales que inician la polimerización a partir de este sistema de iniciación (capítulo II) se representa por la siguiente reacción redox global:



donde los radicales $SO_4^{\cdot-}$ y $SO_3^{\cdot-}$ podrían iniciar la polimerización.

En las figuras 4.22 y 4.23 se presentan los espectros de infrarrojo para el sulfato y el metabisulfito (29). En estas se observan las bandas de absorción características de los grupos sulfato y sulfito.

En base a éstas y las obtenidas experimentalmente se detectan los grupos sulfato en un número de ondas de 750 y los grupos sulfitos a 660.

Al comparar los espectros para la corrida C-6 (solo

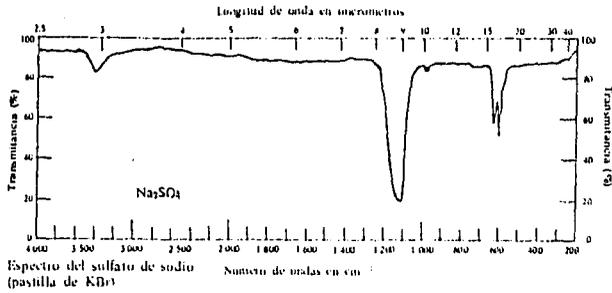


Fig. 4.22

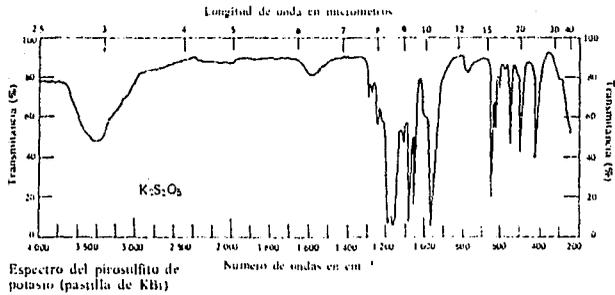


Fig. 4.23

Resultados y Discusión

persulfato) y la corrida C-7 (sistema redox), se encuentra una banda común a un número de onda de 754 que es más pronunciada en el caso de C-7 por la presencia de los grupos SO_4^{2-} y $SO_4^{\cdot-}$. A diferencia de la corrida C-6, es en la C-7 donde se registra una banda de absorción a un número de onda de 660 misma que corresponde a los grupos $SO_3^{\cdot-}$. (los espectros se presentan a continuación).

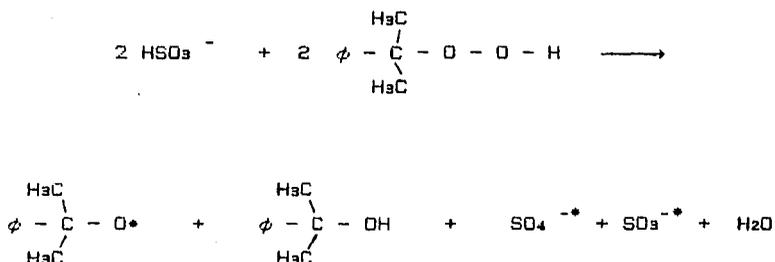
Esto permite confirmar que en el sistema redox $K_2S_2O_8/mNa_2S_2O_5$ a partir de su reacción oxido-reducción se forman las especies sulfato y sulfito y que ambos se encuentran presentes en el copolímero.

Como ha sido reportado en la literatura (4) los grupos sulfato son los radicales que inician la polimerización utilizando como iniciador al persulfato de potasio.

Dado que en la polimerización redox se registran dos radicales presentes en el copolímero, debe haber una competencia entre ambos para iniciar la polimerización. Para saber cuál de los dos es el que se consume más y por tanto el que más participa en la iniciación se optó por analizar si existía un cambio en las bandas de absorción entre una muestra a los primeros minutos de reacción y el látex final, sin embargo, esto no es tan sencillo ya que al hacerlo no se observa ningún cambio, entonces un estudio más riguroso consistiría en un tratamiento cuantitativo entre ambas muestras, es decir; determinar los espectros en solución a una misma concentración las muestras y no en película para ver si en realidad existe alguna variación entre las bandas de absorción. Si al realizar éste estudio se observara una mayor absorbancia entre una de las bandas indicaría que ésta especie es la que más participa en la iniciación.

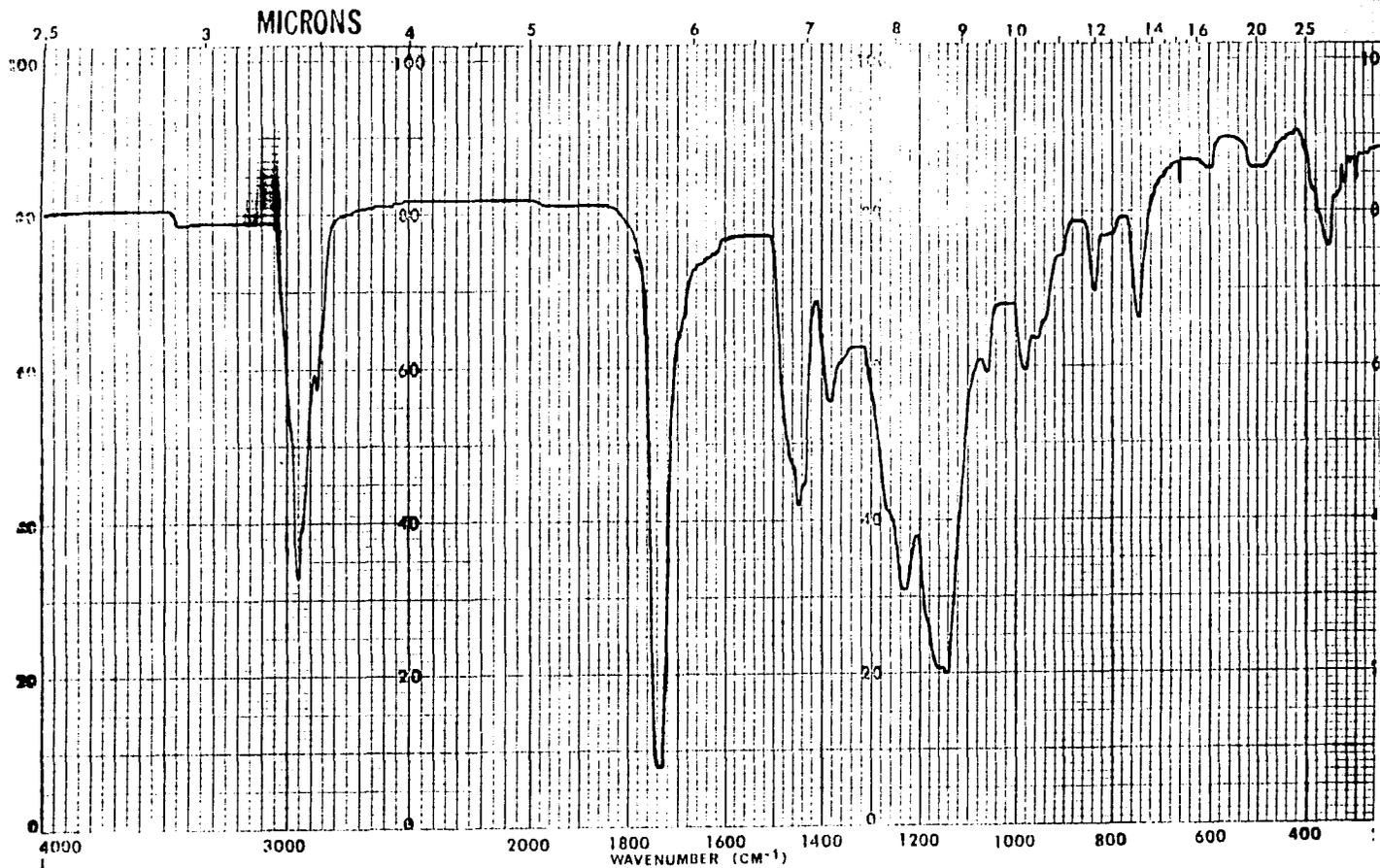
1.2 Sistema de iniciación: hidropéroxido de cumilo/meta bisulfito de sodio.

La reacción propuesta para la formación de radicales para este sistema es (30):



Comparando entre sí los espectros de las muestras a los cinco primeros minutos de reacción y el látex final se observa sólo en la primera de éstas un banda de absorción a 909.294 (ésta banda es la única que corresponde al grupo cumilo) además la banda a 756.664 de la muestra C23-1 se registra más ancha en la muestra del látex final (C23-F).

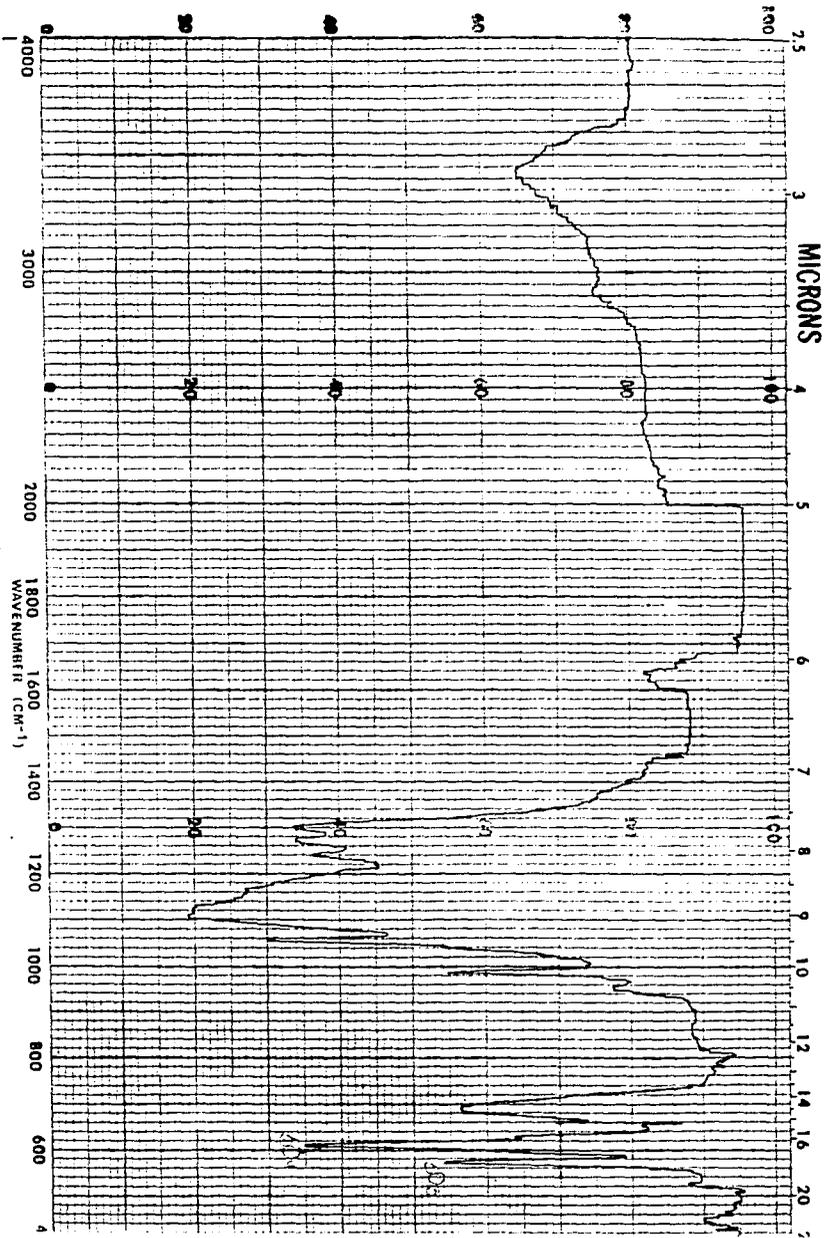
Por una parte, el hecho de que se registre la banda de 900 sólo al inicio de la polimerización indica que el grupo $\phi\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-OOH}$ desaparece al final de ésta para dar lugar a la especie $\phi\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$ (por principio de LeChatelier) la cual no se puede identificar sobre el espectro dado que no es una especie terminal de cadena y por lo mismo no se encuentra en el polímero. De acuerdo a este resultado se puede pensar que los radicales cumilo sólo se forman en una pequeña cantidad que podría dar lugar a polimerizaciones en las gotas de monómero aún cuando la iniciación debe estar más favorecida en las micelas por parte de los grupos sulfato y sulfito que son los que se identifican tanto al inicio como al final de la copolimerización.



Espectro de Muestra física de MMA+ABu
(película)

PERKIN-ELMER

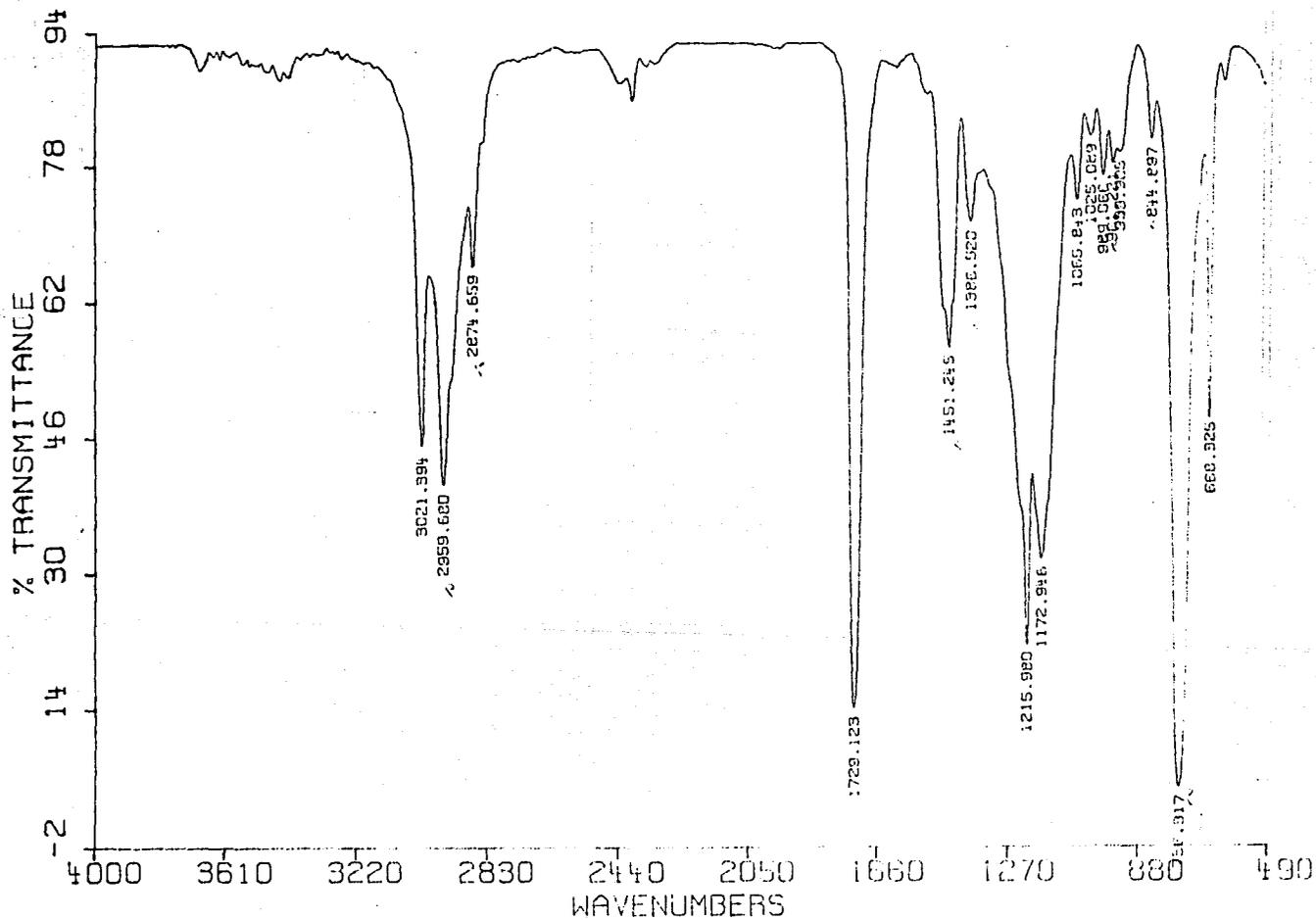
TRANSMITTANCE (%)



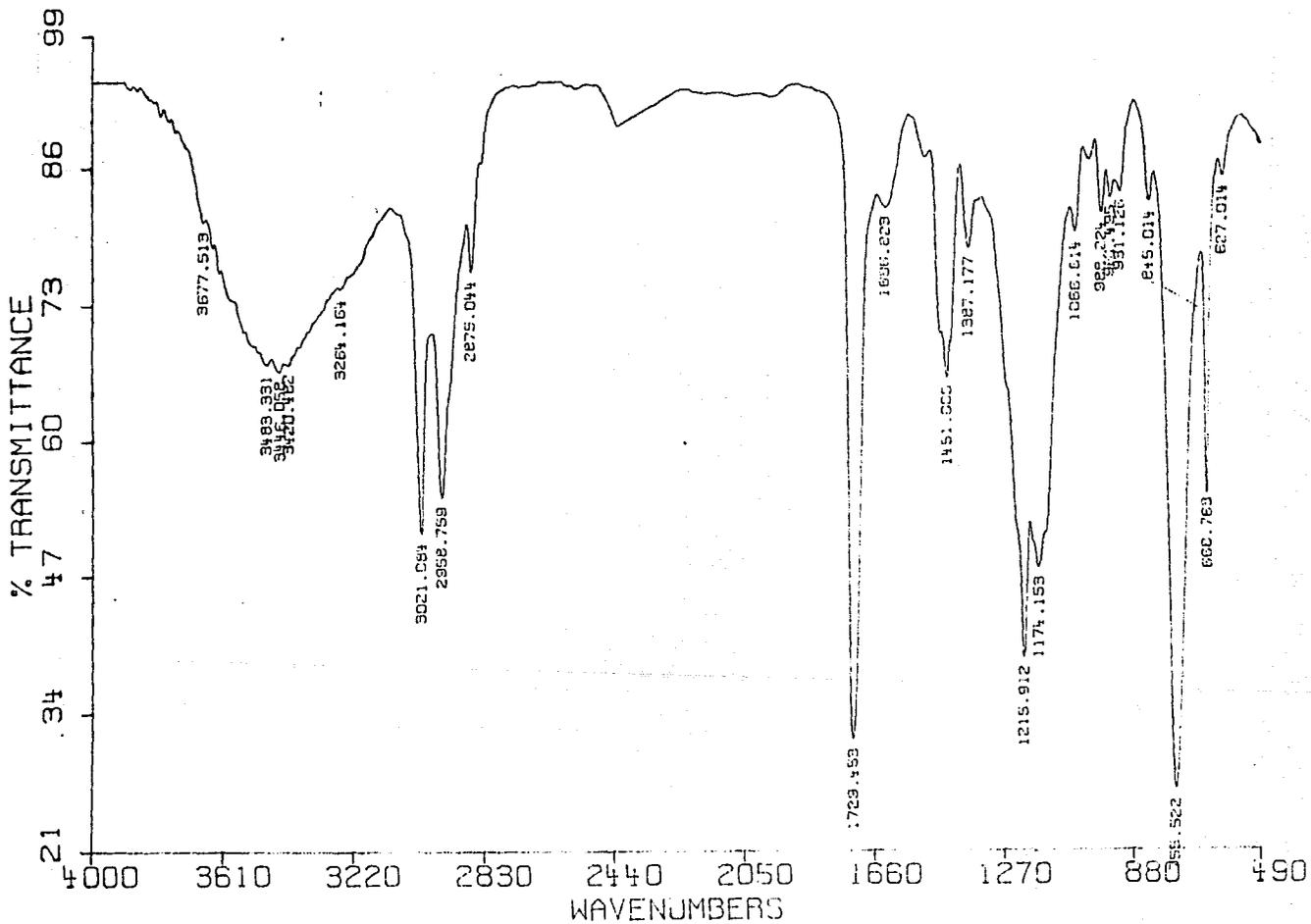
Epectro de muestra hidratada de Pr-S+MBS
(pastilla de KBr)

PERKIN-ELMER

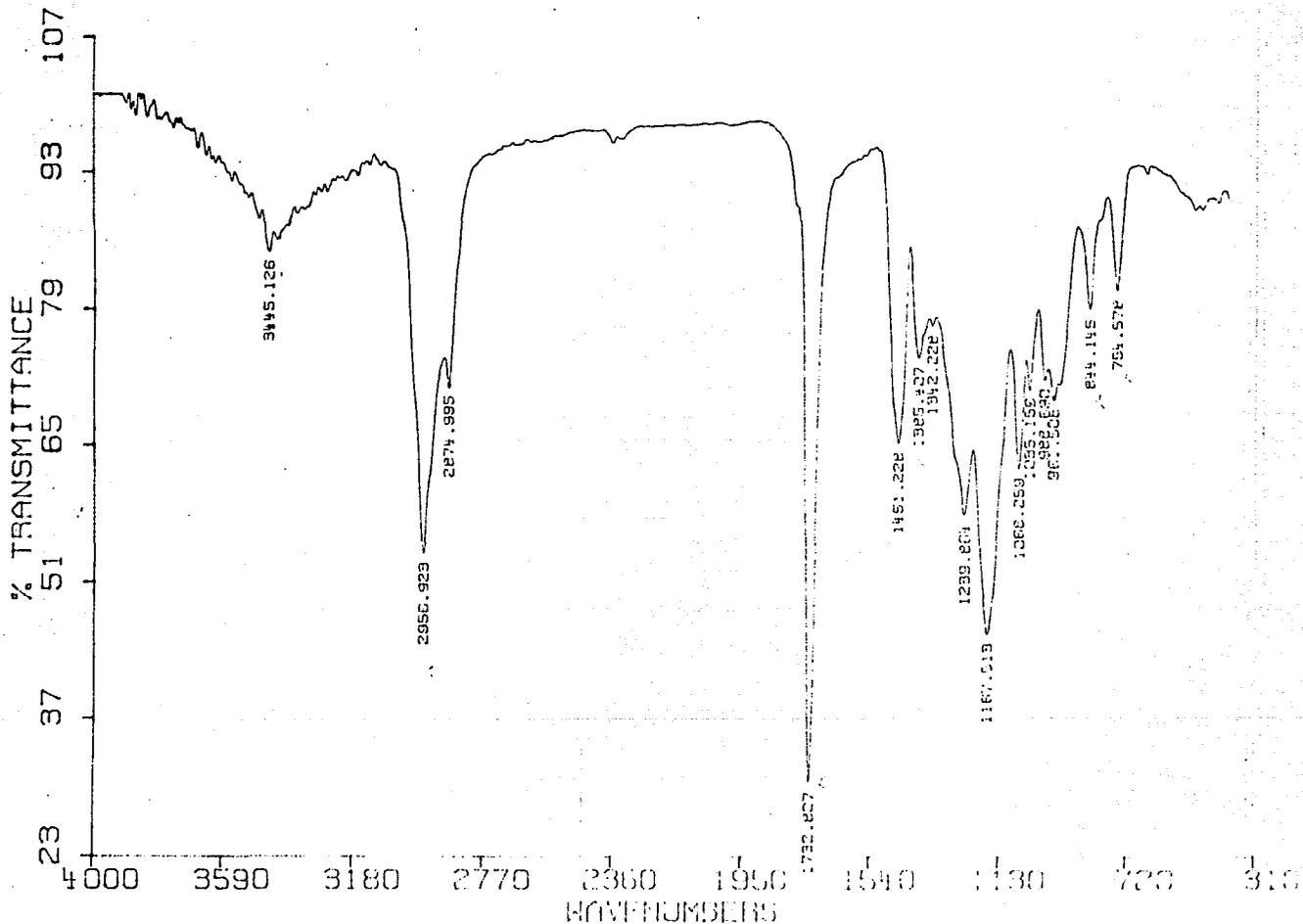
DRA.AMELIA CRUZ C7-7 PELICULA 12/07/90 TORRES



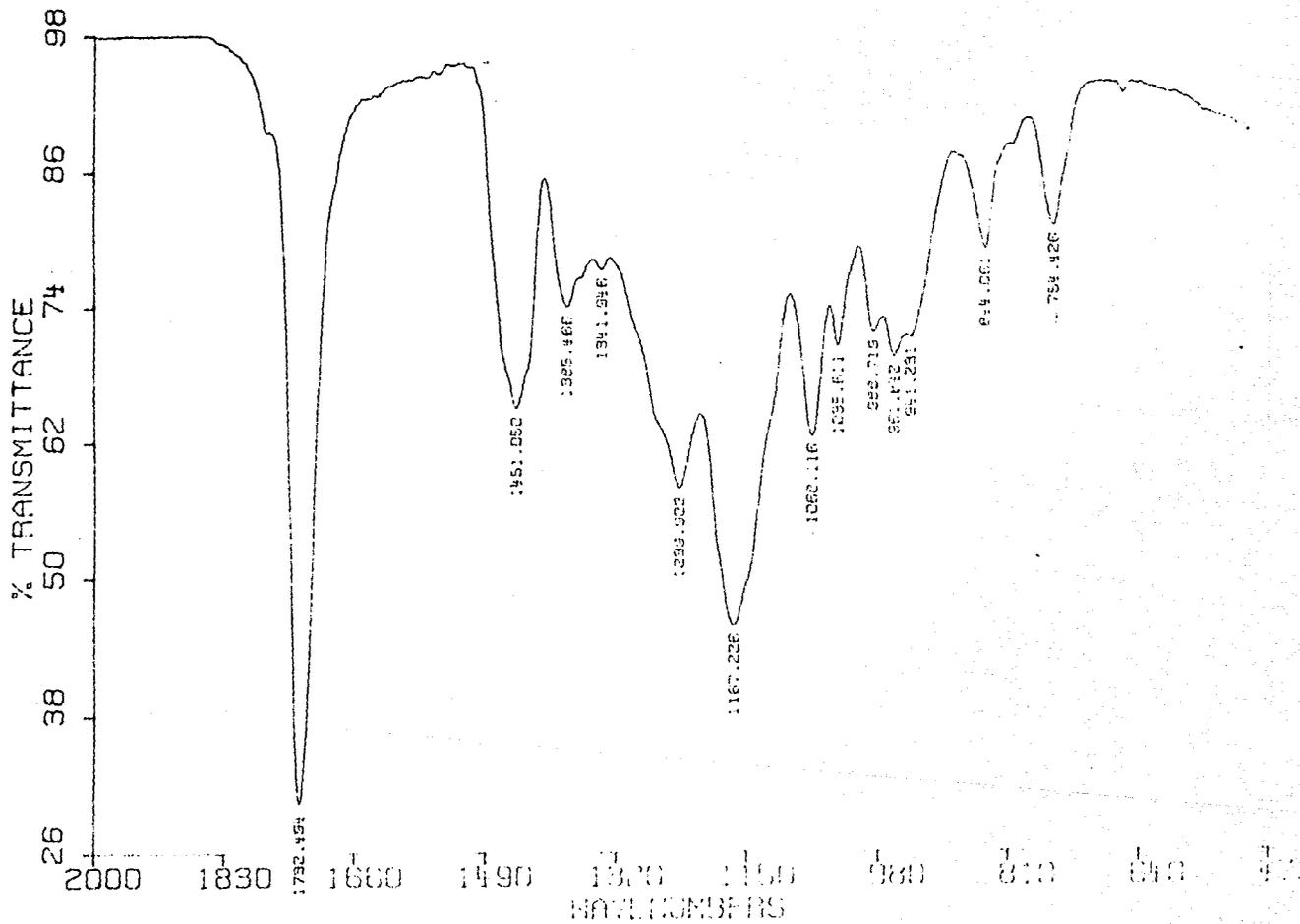
DRA.AMELIA CRUZ C7-2 PELICULA 12/07/90 TORRES



DRA. AMELIA CRUZ C6-F PELICULA 29/06/90 TORRES



DRA. AMELIA CRUZ CG-F



Por otro lado, el ensanchamiento en la banda se debe a la presencia de cloroformo que en esta muestra no pudo ser eliminado totalmente de la película debido a que la capa formada de ésta no era lo suficientemente delgada para permitir eliminar todo el solvente. Este problema se presentó porque la solubilidad del polímero en los solventes (en general) no es inmediata. Por experimentos realizados, se encontró que para garantizar la completa solubilidad del polímero es necesario dejar una pequeña muestra de éste en solvente durante 24 horas.

Como también en este caso existen varios radicales que podrían iniciar la polimerización, habría que hacer un estudio cuantitativo para verificar cual de ellos es el que más participa en la iniciación.

Comparando los espectros de las tres polimerizaciones, se observa que en las redox se tiene la presencia de los grupos sulfato y sulfito y en la de disociación del iniciador solo el grupo sulfato.

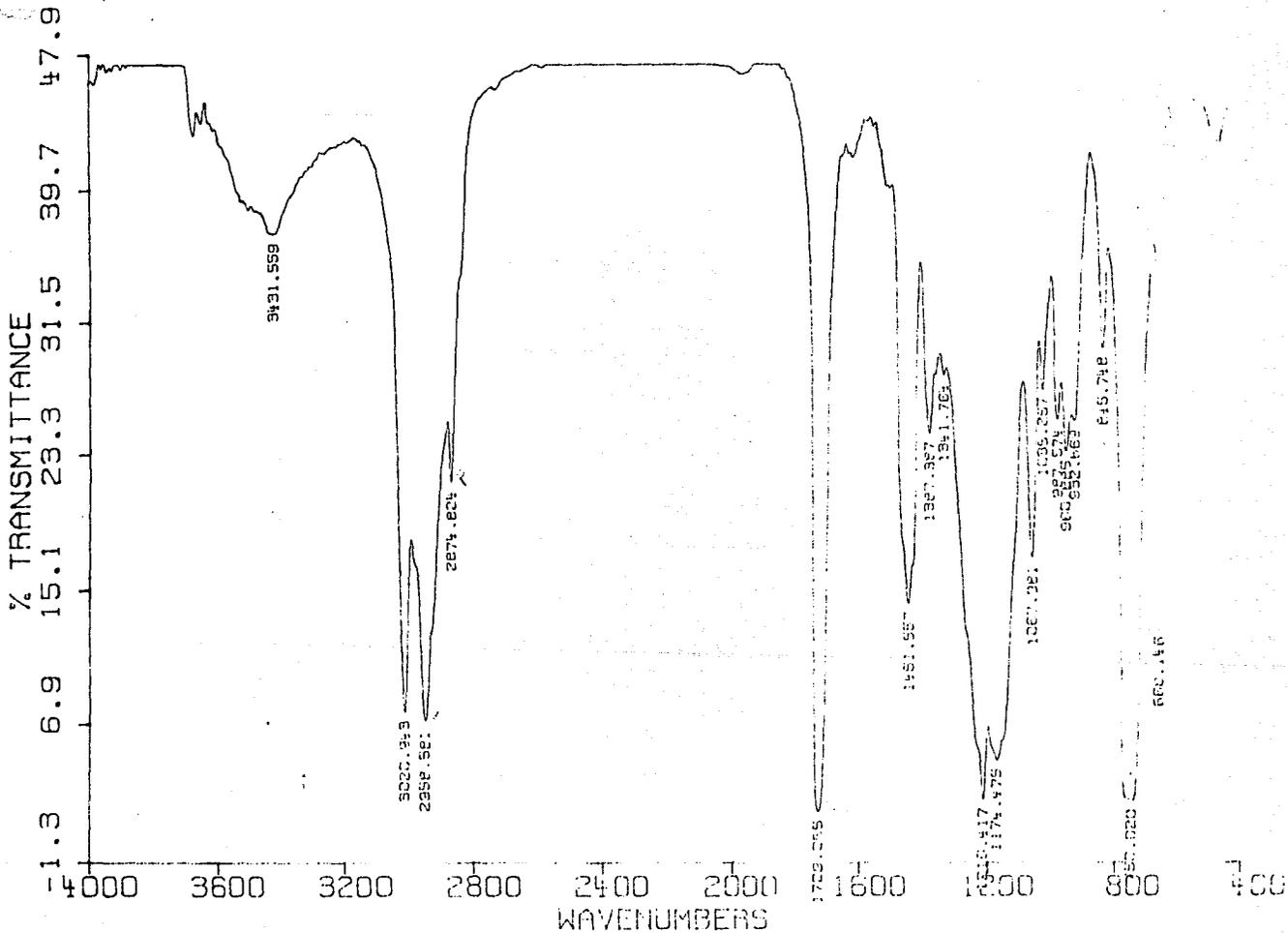
Este estudio ha permitido verificar los mecanismos de formación de radicales que inician la polimerización. Sin embargo, falta por realizar un estudio más detallado para poder asegurar cual especie es la que inicia la polimerización o cual es la que participa más en ella. Realizar un estudio cuantitativo permitirá también determinar la eficiencia del iniciador.

2. Voltamperometría

A partir de los voltamperogramas obtenidos se encuentra que el dominio de electroactividad para el electrolito soporte (KNO_3) está comprendido entre +0.6 y -1.2 V.

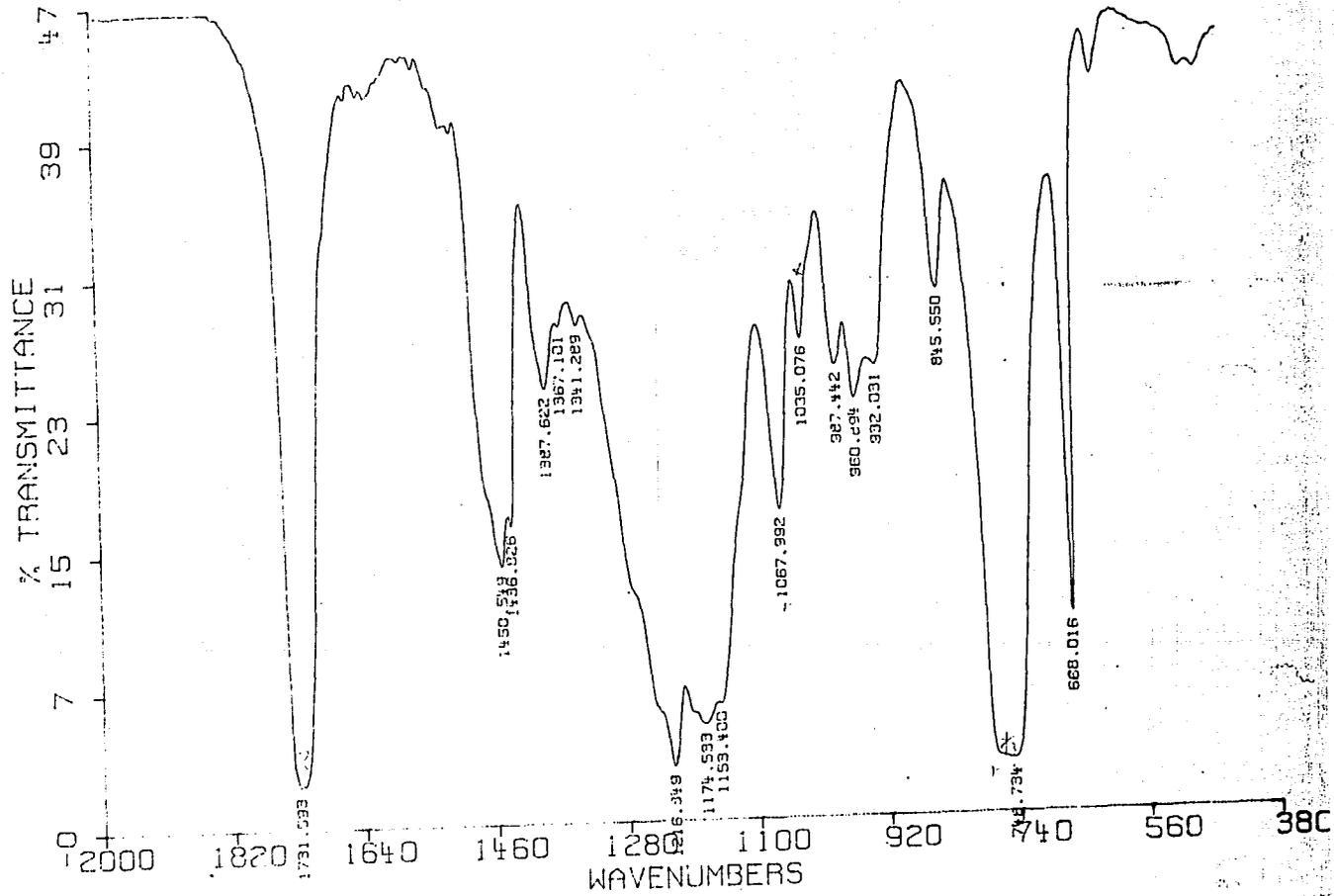
Los resultados de los voltamperogramas para el metil

DRA. AMELIA CRUZ C23-F PELICULA 29/06/90 TORRES

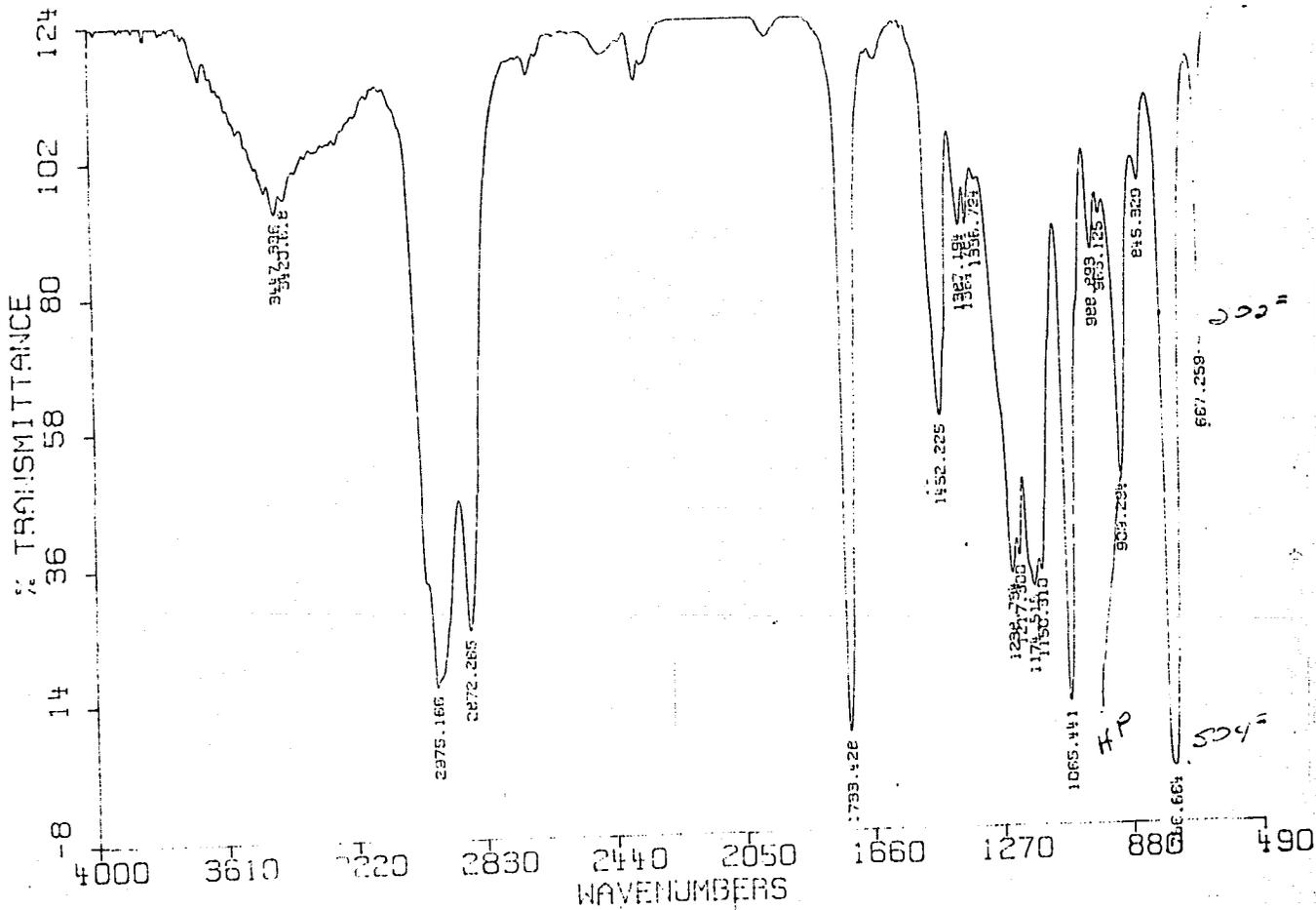


DR. AMELIA CRUZ

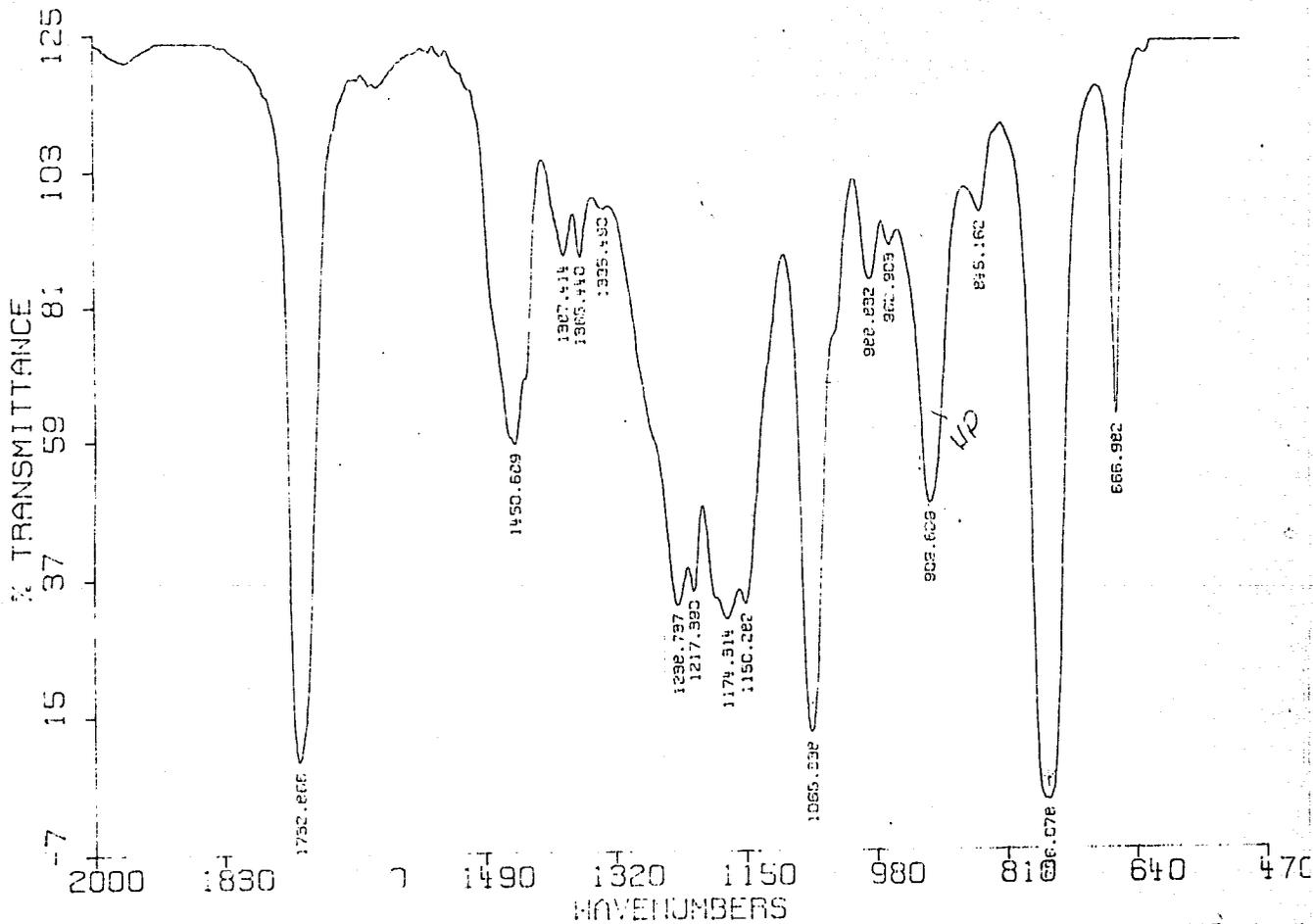
C23-F



DRA. AMELIA CRUZ C23-I PELICULA 29/06/90 TORRES



DRA. OMEGA TO CRUZ 023-1



Resultados y Discusión

metacrilato, acrilato de butilo y persulfato de potasio muestran que la dependencia de la corriente límite de difusión varía linealmente con el valor de $\omega^{1/2}$ ($i = f(\omega^{1/2})$), los resultados se encuentran en la tabla 4.5.

Los voltamperogramas que se trazaron con el electrodo giratorio de oro se presentan a continuación.

Por el aspecto mismo de las curvas corriente-potencial se puede apreciar cualitativamente que existe un control por difusión en el sistema electroquímico y por lo tanto es posible seguir el curso de la polimerización por medición de la corriente y determinar la estequiometría y constantes de la reacción.

Debido a los valores de potencial para los monómeros (0.65 y 1.1 para el MMA y 0.75 y 1.13V para el ABu), se concluye que ambos monómeros son reductores débiles y por lo tanto requieren oxidantes fuertes para ser transformados, lo cual da origen a la polimerización. Por otro lado, el persulfato de potasio es efectivamente un oxidante muy fuerte que puede reducir a los monómeros.

Por la forma de los voltamperogramas de los monómeros se observa que existen en cada caso dos estados de oxidación diferentes, mismos que se podrían obtener en la polimerización dependiendo de la fuerza oxidante del iniciador, lo cual requiere efectuar un estudio más profundo a las especies involucradas en la polimerización.

De continuar este estudio podría llegar a conocerse los potenciales oxido-reducción para cada sistema de iniciación mediante una voltamperometría cíclica, la estequiometría y la constante de reacción para cada caso y por supuesto más directamente las especies que inician la polimerización.

V. PERSPECTIVAS DE TRABAJO

TABLA 4.5 RESULTADOS

MMA

No.	f pps	w pps	i ₁ μA	i ₂ μA
1	16.66	104.71	1.0	4.2
2	25	157.07	1.2	4.6
3	33.33	209.43	1.35	5.25
4	41.67	261.8	1.5	5.8
5	50	314.16	1.6	6.35
6	58.33	366.52	1.75	7.1
7	66.67	418.88	1.85	7.5

ABU

No.	f pps	w pps	i μA
1	33.33	209.44	2.7
2	41.67	261.80	2.9
3	50	314.16	3.25
4	58.33	366.52	3.6
5	66.67	418.88	3.9

PPS

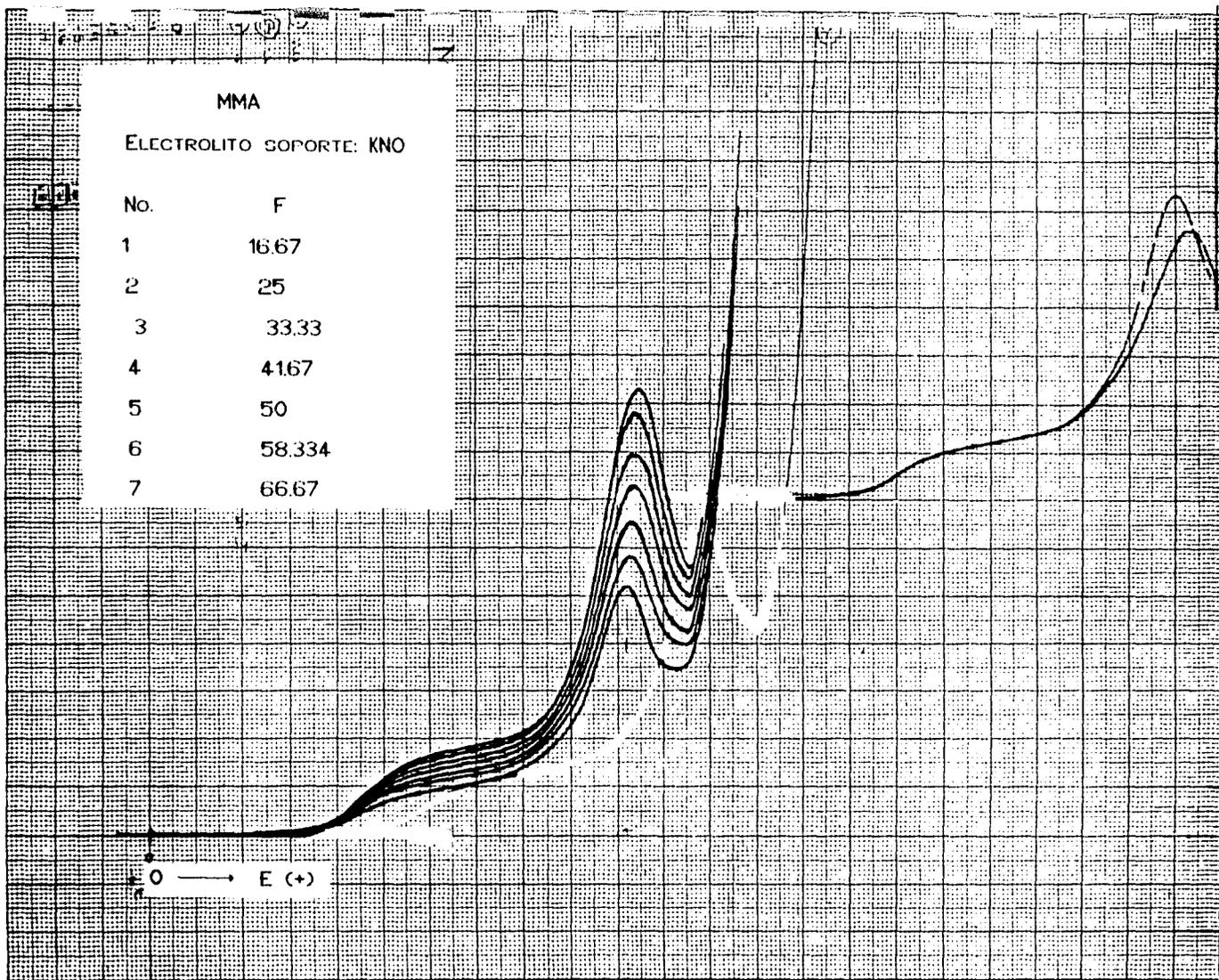
No.	f pps	w pps	i μA
1	25	157.07	12.53
2	33.33	209.43	14.47
3	41.67	261.80	16.18
4	58.33	366.52	19.14

MMA

ELECTROLITO SOPORTE: KNO

No.	F
1	16.67
2	25
3	33.33
4	41.67
5	50
6	58.334
7	66.67

0 → E (+)

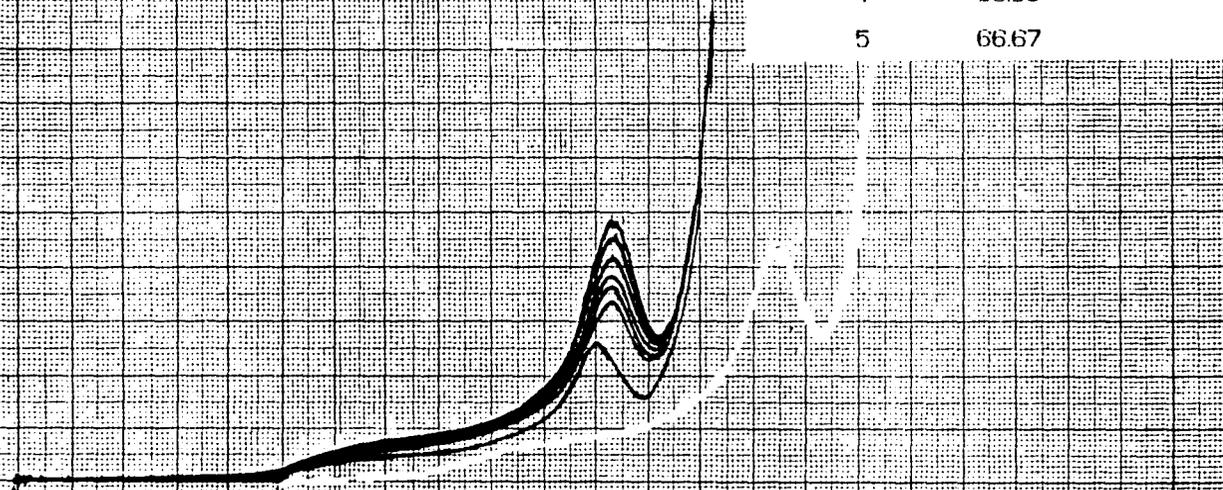


ABU

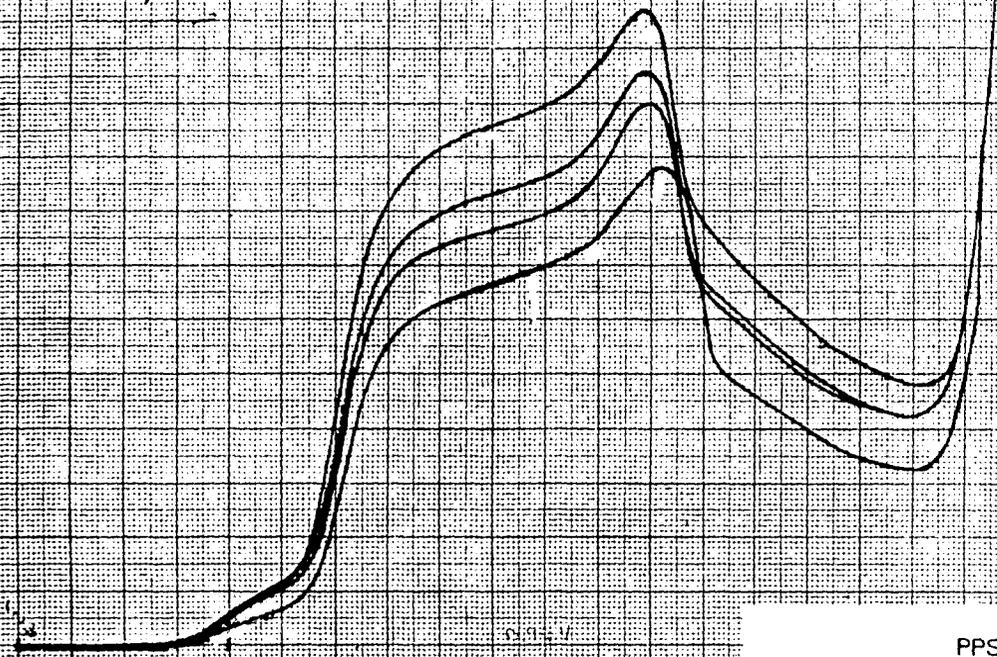
ELECTROLITO SOPORTE: KNO₃

No.	F
1	33.33
2	41.66
3	50
4	58.33
5	66.67

10 → E (+)



Amperaje



0 → E(-) ← 0.95

0.95 V

PPS
ELECTROLITO SOPORTE: KNO₃

No.	F
1	25
2	33.34
3	41.67
4	58.33

PERSPECTIVAS DE TRABAJO

El estudio comprendido en la presente Tesis se presta para continuarlo en varias líneas de investigación.

Con toda la información obtenida se plantea efectuar un modelo de simulación en polimerización en emulsión para determinar la constante de disociación de los iniciadores y predecir su cinética de reacción.

Realizar estudios cuantitativos por espectroscopia de infrarrojo que permita determinar los radicales que participan más en la iniciación, en cada caso, así como su eficiencia.

Completar el estudio electroquímico de los sistemas de iniciación para conocer sus potenciales oxido-reducción, la constante y estequiometría de la reacción.

Ensayar temperaturas de reacción más bajas en la copolimerización con el sistema de iniciación redox HPC/MBS.

Realizar polimerizaciones redox con el hidroperóxido de cumilo variando el agente reductor, se sugiere inicialmente trabajar con el sulfato ferroso (capítulo IV).

Utilizar el hidroperóxido de cumilo en algunas semillas de copolimerizaciones. Probar este iniciador en polimerizaciones que no han alcanzado su conversión total para reducir la cantidad de monómero que no ha reaccionado.

Determinar el reparto de los monómeros en presencia del hidroperóxido de cumilo para verificar si éste se ve alterado por la presencia del iniciador orgánico.

VI. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

La copolimerización en emulsión del MMA/ABu se lleva a cabo más rápidamente usando los sistemas de iniciación redox PFS/MBS y HPC/MBS bajo condiciones de reacción similares.

La velocidad de copolimerización del ABu/MMA usando el sistema redox PFS/MBS es siete veces más rápida que usando el iniciador PFS.

La diferencia en la velocidad de copolimerización usando los dos sistemas redox se debe a que la cantidad de radicales formados con el sistema HPC/MBS no es tan abundante debido a que éstos se forman en función de la solubilidad del hidroperóxido de cumilo en la fase acuosa.

En las polimerizaciones redox, se reduce el tiempo de inducción y se obtienen altas conversiones en cortos tiempos de reacción como es en el caso del sistema PFS/MBS el cual alcanza su conversión total en 14 minutos a una temperatura de 50°C.

Dependiendo del sistema redox en particular, las polimerizaciones se pueden llevar a cabo a temperaturas menores de 50°C (iniciador redox PFS/MBS).

Al iniciar la copolimerización se tiene en el copolímero ABu/MMA una composición mayor de metil metacrilato debido a que de los dos monómeros éste es el más reactivo y el que tiene una constante de propagación mayor.

El número de partículas es mayor usando los sistemas de iniciación redox debido a que la velocidad de generación de radicales es mayor. En el caso del sistema HPC/MBS este número aumenta por la presencia de nucleación micelar y en las gotas de

monomero.

La evolución de la temperatura de transición vítrea presenta una disminución causada por la composición del copolímero, la cual tiene un mayor enriquecimiento en MMA al inicio de la polimerización.

Los radicales que inician la polimerización con el sistema persulfato de potasio/meta bisulfito de sodio son el grupo $\text{SO}_4^{\cdot-}$ y el grupo $\text{SO}_3^{\cdot-}$. Para el caso del sistema hidroperóxido de cumilo/meta bisulfito de sodio los radicales de iniciación son el grupo cumilo y los grupos sulfato y sulfito.

El sistema de iniciación redox hidroperóxido de cumilo/metabisulfito de sodio es una nueva alternativa como sistema de iniciación en la polimerización en emulsión.

VII. BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Gardon J. L., *J. Polymer Sci. Chem. Ed.* 4:241 (1973).
2. Odian G. *Principles of Polymerization*, John Wiley.
3. Ranjit, Konar, Santi and Falit, *J. Ind. Chem. Soc.* Vol. 38, No. B, 1961.
4. Brackley, *Emulsion Polymerization, Theory and Practice*. London Applied Science Publishers, LTD.
5. Monoranjan Banerjee and Ranajit Konar, *Indian J. Chem.* Vol 19A, August 1980, 792.
6. Cotton F.A. and Wikilson G., *Advanced Inorganic Chemistry* (John Wiley, New York), 1972.
7. Keight D.V., Padget J.C. Towns C.R., ICI Chemicals & Polymers LTD, R & T Dept.
8. Bargallo M. *Tratado de Quimica Inorgánica*, Ed. Porrúa, México, 1962, 721.
9. W.L. Fordham and H. Leverne Williams., *J. Amer. Chem. Soc.* 1951, 73, 1634.
10. Kharash *et al.* *J. Org. Chem.* 1953, 18, 322.
11. Kolthoff *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, 71, 3789.
12. Fordham and Williams, *Chem. Rev.*, 1950, 46, 155.
13. V.C. Neklutin, C.B. Wwsterhoff and L.H. Howland, *Ind. Eng. Chem.* 1951, 43, 1246.
14. Fordham and Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, 72, 4465.
15. Fordham and Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 1634.
16. G.S. Whistby, N. Wwillman, V.W. Floutz and H.L. Stephens, *Ind. Eng. Chem.* 1950, 42, 445
17. Willard H., L.L. Meritt Jr. J.A. Dean, F.A. Settle Jr., Seventh Ed., Wadsworth Publishing Company Belmont, California
18. Emelie *et al.*, Tesis Universidad Claude Bernard, Lyon Francia.
19. Fitch R.M., *Polymer J.* 1973, 5, 467-483.
20. Handbook of Polymer.
21. Smith and Ewart, *J. Chem. Phy.*, vol. 16. No.6, 1948.
22. Petrucci R., *Quimica General*, Ed. Fondo Educativo Interamericano, 1977.
23. Bard, *Encyclopedia of Electrochemistry of the elements*, vol.4.

24. Firma, Emulsion Polymerization, John Wiley.
25. Eliseva, Ivanchev, Kuchanov, Ledebev, Emulsion Polymerization and its applications in Industry, Ed. Consultants Bureau N.Y., 1981.
26. Kahlweit M., E. Lessner and R. Strey, *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 1937-1944.
27. Encilopedia de polimeros
28. Hansen F.K. and J. Ugelstad, *J. Polymer. Sci. Polymer Chem. Ed.*, Vol. 17, 3069-3082, 1979.
29. R. Conley, *Enpectroscopia de Infrarrojo*, Ed. Alhambra, España, 207.
30. Liberles A., Introduction to Theoretical Organic Chemistry, First Printing, The McMillan Company, N.Y., 1968.665.
31. Kharasch et al., *J. Org. Chem.*, 1950, Vol.15 763; 1952, Vol.17, 207; 1953, Vol. 18, 322
32. Kolthoff and Miller, *Contribution from the School of Chemistry of the University of Minnesota*, Julio, 1951.
33. J. Bevington, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 20/21, 59-76 (1988).
34. A. Dunn, *Eur. Polym. J.*, Vol. 25, ND. 7/8, 691.
35. 20th Annual Short Course, Lehigh University, Vol. 1, 1989.
36. Patsiga R., Lerdthusnee W. and Marawi I., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1984, 23, 248
37. Padwa A. and Paster M., *J. Appl. Polymer Sci.* Vol. 27, 1385-1393 (1982).
38. Brown R.W. and Bawn E. B., *Ind. Eng. Che.*, May 1954, 1073.
39. Wall, Banes and Sands, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, vol. 68, 1429.
40. Embree W.H., Spölsky R. and Williams, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 43 No.11, 1955.
41. Kolthoff and Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, Vol. 73, 5118.
42. Gupta K.C. and Behari K., *Polymer Journal*, Vol. 19, No. 3, 357-362, 1987.
43. Chuh-Yung Chen, Chin-Shen Chen and Jen-Feng Kuo, *Polymer*, 1987, Vol. 28, Julio.
44. Obriot I., Favier J.C. and Sigwalt F., *Polymer*, 1987, Vol. 28, Noviembre.
45. Wills J.M., *Ind. Eng. Chem.*, 1949, Vol.41, 2272.