



60
2ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**SINTESIS DEL COPOLIMERO DE ESTIRENO
Y α -METILESTIRENO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

FERNANDO LUNA CANUT

1991

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice

Introducción.....	1
Objetivos.....	4
CAPITULO I : ANTECEDENTES	
Polimerización en Emulsión.....	5
Cinética de la Copolimerización en Emulsión...	11
Efecto Antependitico.....	16
Ecuación de la Copolimerización con Efecto Antependitico.....	20
CAPITULO II : TECNICAS EXPERIMENTALES.	
Componentes de la Polimerización en Emulsión..	25
Reactor per Lotes.....	27
Técnicas de Caracterización.....	29
CAPITULO III : DESARROLLO EXPERIMENTAL.	
Síntesis.....	30
Caracterización.....	40
Resultados.....	40
Conclusiones.....	66
Apéndice A.....	91
Bibliografía.....	96

Introducción

La copolimerización en emulsión de estireno y α -metilestireno es un sistema de reacción de gran complejidad, pues en él ocurren diversos tipos de fenómenos. El primero de ellos es la baja reactividad del α -metilestireno, pues este monómero tiene una constante de homopolimerización extraordinariamente baja. Además, las razones de reactividad no favorecen su adición a la cadena durante la copolimerización con el estireno.

Sin embargo, la baja reactividad del α -metilestireno no basta para explicar el comportamiento de este sistema de copolimerización. El α -metilestireno es un monómero del tipo etilénico 1,1 disustituido que presenta el llamado efecto antependúlico que se manifiesta en reducciones de la velocidad de copolimerización, es decir, se tienen conversiones bajas aún en tiempos muy largos de reacción e incluso es imposible sintetizar el homopolímero vía radicales libres.

A estos dos fenómenos se añade un tercero: la pérdida de estabilidad de la emulsión. Al transcurrir tiempos considerables de reacción existiendo en el sistema cantidades importantes de monómero residual, se produce la floculación de masas de polímero hinchado en el monómero. En trabajos anteriores (24) se sintetizó el poli(estireno- α -metilestireno) en emulsión y se estudió la influencia de la composición de la alimentación y la influencia del tipo de iniciador en el rendimiento y la composición final del copolímero, también se reportó el desarrollo un modelo de simulación que permite predecir el comportamiento de este sistema

en particular.

Este trabajo pretende estudiar la influencia de la variación de parámetros de reacción tales como temperatura, tasa de sólidos y concentración de agente tensactivo en el rendimiento y en la composición del producto, además que se contrastarán los datos experimentales con los que se obtengan a través de la simulación del proceso. Todo este esfuerzo está enfocado para lograr látexes estables, conversiones mayores a las reportadas y a obtener copolimeros ricos en α -metilestireno, que son materiales de una elevada resistencia térmica (T_g relativamente alta).

En el primer capítulo se presenta el planteamiento cinético de la copolimerización normal en emulsión desarrollado por Mesura, debido a que este planteamiento es de gran sencillez y claridad teórica, en seguida se hace una presentación del efecto antepenúltimo según lo explicó Lowry y, por último, se presenta el planteamiento cinético de la copolimerización en emulsión con efecto antepenúltimo desarrollado también por Lowry.

En el segundo capítulo se presentan los componentes de la polimerización en emulsión, las características de los reactivos utilizados en las distintas corridas, las características del sistema de reacción y las técnicas empleadas en la caracterización de los productos.

En el tercer capítulo se muestran diversas reacciones de copolimerización en emulsión efectuadas en un reactor por lotes y con las cuales se ha estudiado el efecto de la variación de los parámetros de reacción ya mencionados en el rendimiento de la reacción y en la composición final del producto y los resultados

han sido contrastados con el modelo de simulación. Además, por medio de la simulación ha sido posible estimar la constante de homopolimerización del α -estilostireno a distintas temperaturas y, por tanto, también fue posible estimar su energía de activación.

Objetivos.

- Sintetizar mediante polimerización en emulsión copolímeros con una elevada temperatura de transición vítrea a partir de estireno y α -metilostireno y cuantificar el contenido de este último en el copolímero.
- Estudiar la influencia de la variación de parámetros de polimerización en emulsión en la síntesis de copolímeros tales como temperatura, % de sólidos, etc.
- Caracterizar los materiales obtenidos y contrastar los valores cinéticos experimentales con un modelo de simulación teórica.
- Analizar la presencia del efecto antependútime en la síntesis del poli(estireno co- α -estilostireno).
- Estudiar el efecto de diversos parámetros de reacción en la estabilidad de la emulsión durante las síntesis.

Polinierización en Emulsión

Generalidades.

La polimerización en emulsión es una de los procesos más comunes en la actualidad para la producción industrial de polímeros. Este tipo de polimerización consiste básicamente en la emulsificación de un monómero, insoluble en agua, en un medio acuoso usando a un agente tensactivo para así obtener una emulsión aceite en agua. La polimerización se logra utilizando un iniciador, generalmente soluble en agua. El producto de la polimerización en emulsión es una dispersión coloidal de partículas de polímero en agua.

El producto final de la polimerización en emulsión se lo conoce generalmente como látex y, en algunas industrias, como por ejemplo en pinturas y adhesivos, se utiliza directamente. Sin embargo, si se requiere al polímero en masa, deberá efectuarse la separación entre el polímero y el resto de la emulsión, encontrándose frecuentemente la permanencia de los tensactivos, coagulantes y restos de iniciador como impurezas en el producto final. Pero debido al estado físico de la polimerización en emulsión, es posible controlar la temperatura del sistema ya que la viscosidad cambia muy poco con la conversión, en contraste con otros tipos de polimerización en los que los problemas debidos al cambio de la viscosidad de la mezcla reaccionante los hacen muy difíciles de controlar.

Existen cuatro tipos de sistemas de polimerización en emulsión :

- 1.- Por lotes : en donde todos los ingredientes se colocan en el reactor y la mezcla se

deja reaccionar el tiempo necesario.

- 2.- **Sesicontinuo** : en donde se agrega continuamente monómero a la mezcla reaccionante que se encuentra a la temperatura de polimerización.
- 3.- **Continuo** : en donde todos los ingredientes se agregan continuamente por una parte del reactor y por otra parte, se saca el látex en forma también continua.
- 4.- **Composición controlada** : donde el monómero más reactivo se añade a la velocidad de consumo.

Por otra parte, la polimerización en emulsión inversa consiste en la emulsificación de un monómero, soluble en agua, en un medio continuo orgánico, usando un iniciador soluble en una fase orgánica y el producto de la polimerización es una dispersión coloidal de partículas de polímero en una fase orgánica.

Componentes de la Polimerización en Emulsión.

Los principales componentes son : monómero(s), dispersante, agente tensioactivo e iniciador.

El dispersante es el medio donde los demás componentes se dispersan en forma de una emulsión gracias al agente tensioactivo. El dispersante más usado es el agua.

Al principio el agente tensioactivo está en forma de micelas. Estas micelas se forman cuando la concentración de tensioactivo es mayor a la concentración micelar crítica (CMC). Las moléculas del tensioactivo se agregan en forma de esferas o cilindros con sus

extremos hidrofóbicos orientados hacia adentro de la micela y sus extremos hidrofílicos orientados hacia afuera de la micela.

Cuando se agregan los monómeros, generalmente insolubles en agua, la mayor parte se dispersa en gotas cuyo tamaño depende principalmente de la velocidad de agitación, dichas gotas se estabilizan gracias a las moléculas de tensioactivo adsorbidas en su superficie, otra parte, muy pequeña, alcanza a solubilizarse en el agua y otra parte, también pequeña, entra en las micelas. En un sistema de polimerización en emulsión típico, la cantidad de monómero en gotas es mayor que el monómero en el interior de las micelas.

El iniciador está presente en la fase acuosa y es aquí donde se producen los primeros radicales libres. La iniciación por radicales libres requiere la creación de radicales capaces de reaccionar con algún monómero (22.).

La iniciación térmica de algunos monómeros, especialmente estireno (18.), se puede usar aunque estas reacciones son normalmente demasiado lentas para usos prácticos, excepto a temperaturas elevadas (18.).

Otro método de iniciación es el uso de radiación de alta energía en forma de neutrones β ó rayos γ . Estos métodos son efectivos pero difíciles de controlar y en ocasiones originan reacciones iónicas en vez de reacciones por radicales (18.).

La iniciación mediante el uso de un par redox, permite la producción de radicales libres a temperatura ambiente ó incluso a temperaturas menores (18.). En este tipo de iniciación, esta se da como consecuencia de una reacción de oxidación-reducción entre dos componentes del iniciador. Un sistema redox común es la combinación

de un peróxido ó hidroperóxido con un metal en estado reducido y que, por tanto, se puede oxidar.



La polimerización se lleva a cabo casi exclusivamente en el interior de las micelas. Las micelas son el lugar en donde se encuentran el iniciador soluble en agua y los monómeros solubles en fase orgánica. Conforme la polimerización progresa, las partículas crecen debido a la adición de monómeros proveniente de la fase acuosa y éste a su vez es reemplazado por disolución del monómero que está en forma de gotas.

Etapas de la Polimerización en Emulsión.

En una polimerización en emulsión se distinguen tres intervalos (17.) (I, II, III) de acuerdo al número de partículas (N_p) y a la existencia de una fase separada de monómeros, ésta existe en los intervalos I y II mientras que el número de partículas aumenta con el tiempo sólo en el intervalo I.

Durante el intervalo I ocurre lo siguiente : tiene lugar la nucleación, aumenta el número de partículas hasta estabilizarse. Conforme crecen las partículas de polímero, tanto en tamaño como en contenido de polímero y monómeros, adsorben cada vez más tensactivo para así conservar su estabilidad. Cuando la concentración de tensactivo está por debajo de la concentración micelar crítica, las micelas inactivas se vuelven inestables y se disuelven. Para la parte final del intervalo I, prácticamente todo el tensactivo

presente ha sido adsorbido por las partículas de polímero.

Todos los mecanismos de nucleación que se han propuesto para explicar la formación de partículas de polímero se pueden dividir en tres, de acuerdo al lugar donde se lleva a cabo la iniciación (10.).

- 1.- Micelar.
- 2.- En la fase acuosa.
- 3.- En las gotas de emulsión.

En la nucleación micelar, los radicales generados en la fase acuosa, entran en las micelas e inician la polimerización formando así una partícula de polímero. Las micelas que no capturan ningún radical, ceden su emulsión y agente tensioactivo a aquellas que sí lo hicieron. La etapa de nucleación termina con la desaparición de las micelas. Las gotas de emulsión actúan como almacenes de emulsión y le van cediendo a las micelas o a las partículas de polímero mediante un mecanismo de difusión a través de la fase acuosa.

De acuerdo al mecanismo de iniciación en la fase acuosa, también conocido como nucleación homogénea, los radicales generados en la fase acuosa capturan unidades emulsionadas hasta que el radical oligomérico que se forma excede su solubilidad y se precipita. Estos radicales oligoméricos forman partículas esféricas, que para estabilizarse adsorben moléculas de emulsificante y más emulsión, convirtiéndose así en partículas primarias. En este mecanismo, la función del agente tensioactivo es la de estabilizar las partículas que se precipitan en la fase acuosa. Este mecanismo se aplica generalmente a aquellas emulsiones que son parcial o totalmente solubles en agua (11.).

Las gotas de monómero son relativamente grandes y, por tanto, tienen poca área superficial que sea capaz de capturar algún radical de la fase acuosa, por eso, estas gotas actúan más bien como almacenes de materia prima que abastecen a las partículas de polímero ya formadas. Sin embargo, en la mayoría de las polimerizaciones por lotes (22.), algunas gotas de monómero llegan a capturar a algún radical y forma una partícula microscópica que generalmente está fuera de la distribución de tamaños de partícula.

Durante el intervalo II, la polimerización prosigue en las partículas de polímero y la concentración de monómero en éstas se mantiene en equilibrio de saturación gracias a la difusión de monómero de la solución. Esto provoca que las partículas de polímero aumenten de tamaño y al mismo tiempo las gotas de monómero disminuyen de número. El intervalo II finaliza cuando las gotas de monómero desaparecen.

En el intervalo III, el número de partículas es el mismo que en el intervalo II pero la concentración de monómero disminuye conforme pasa el tiempo ya que en este intervalo, las gotas de monómero ya no existen. La polimerización continúa hasta que se agota el monómero presente tanto en la solución como en las partículas de polímero, conversiones finales de casi 100% son comunes en este sistema de polimerización.

Cinética de la Copolimerización en Emulsión.

La copolimerización implica la polimerización de dos monómeros distintos, para formar productos que contienen unidades de ambos monómeros incorporadas en su cadena, a dichos productos se les conoce como copolímeros. La cantidad de cada monómero que se incorporará a la cadena principal se ve determinado por la concentración relativa de éste y por su reactividad.

Las expresiones de velocidad de reacción para cada monómero son:

$$r_1 = [M_1]_0 \frac{dx_1}{dt}$$

$$r_1 = \frac{K_{p11}[M_1]_p \bar{n} N_p}{N_A} + \frac{K_{p12}[M_2]_p \bar{n} N_p}{N_A}$$

$$r_2 = [M_2]_0 \frac{dx_2}{dt}$$

$$r_2 = \frac{K_{p21}[M_1]_p \bar{n} N_p}{N_A} + \frac{K_{p22}[M_2]_p \bar{n} N_p}{N_A}$$

donde

$[M_n]_0$: concentración inicial del monómero n.

x_n : conversión del monómero n.

K_p : constantes de propagación.

\bar{n} : número promedio de radicales libres por partícula.

N_p : número de partículas por cm^3 de agua.

N_A : número de Avogadro.

$[M_n]_p$: concentración de monómero en la partícula.

Estas cantidades son evaluadas de la forma siguiente:

(M)_p

Se ha supuesto que la concentración de radicales en la partícula corresponde al hinchamiento máximo del copolímero en la mezcla de monómeros a la misma temperatura.

Para el sistema estireno- α -metilostireno se ha encontrado (24) una expresión sumamente sencilla debido a la semejanza que existe entre los hinchamientos de los dos homopolímeros, para el caso del poliestireno se tiene reportado en la literatura un valor de : $[S]_p = 5.1 M$ y para el α -metilostireno de : $[\alpha MS]_p = 5.3 M$:

$$[M]_i p = [S]_p \phi_i$$

en donde ϕ_i es la composición del monómero i en las gotas, debido a que se ha supuesto que la proporción de las composiciones de monómeros en las gotas y en las partículas es la misma (24).

\bar{n} , \bar{n}_1 , \bar{n}_2

El número total de radicales libres en una sola partícula de polímero es la suma de los radicales 1 y 2 (15).

$$\bar{n} = \bar{n}_1 + \bar{n}_2 \quad (1)$$

Al asumirse estado estacionario dentro de la partícula las velocidades de reacción cruzadas son iguales :

$$k_{p12} [M_2]_p n_1 = k_{p21} [M_1]_p n_2 \quad (2)$$

De (2) :

$$\frac{\bar{n}_1}{\bar{n}_2} = \frac{k_{p21} [M_1]_p}{k_{p12} [M_2]_p} = R$$

Recurriendo a la ecuación (1) :

$$\bar{n}_1 = \frac{\bar{n}}{1 + 1/R}$$

$$\bar{n}_2 = \frac{\bar{n}}{1 + R}$$

El cálculo riguroso del número promedio de radicales libres por

partícula se puede efectuar con la correlación de Ugelstad-Nosura (15) :

$$n_1 = 0.5 \left[((a + a/s)^2 + 2(a + a/s))^{1/2} (a + a/s) + (0.25 + a/2)^{1/2} \right] 0.5$$

Donde a y s son parámetros adimensionales definidos como :

$$a = \frac{R_i V_p}{K_t K_p}$$

R_i : velocidad de formación de radicales.

V_p : volumen promedio de la partícula.

K_t : constante de terminación de los radicales en la partícula.

$$s = \frac{K_t V_p}{K_i}$$

K_i : coeficiente de desorción de radicales desde la partícula.

Para el caso del estireno- α -metilestireno los valores de \bar{n} calculados con la correlación de Ugelstad no difieren en más del 1% del valor correspondiente al caso II de Smith-Ewart.

$$\bar{n} = 0.5$$

K_p

En cuanto al número de partículas, es fácil hacer la determinación experimental midiendo el diámetro seco de partícula y relacionarlo con el número de partículas.

Variación de K_p .

Cada reacción de polimerización se caracteriza por una velocidad de descomposición del iniciador y existe un grado de polimerización crítico X_c , que consiste en lo siguiente : las cadenas al tener un

grado de polimerización $X_v(X_0)$, permanecen flexibles y permiten tanto la difusión del monómero a través de ellas como la aproximación de radicales libres hacia el monómero. Pero cuando $X_v > X_0$, las cadenas se vitrifican y forman una malla rígida que impide el paso del monómero hacia los radicales libres, por lo que la reacción entre radicales y partículas decrece notablemente (disminución de K_p).

Hazielec (13) desarrolló ecuaciones que describen las variaciones de la constante aparente de propagación durante el efecto vítreo :

$$K_p = K_{p_0} \exp(-B (1/v_f - 1/v_{fc}))$$

donde :

K_p : constante de propagación aparente.

K_{p_0} : constante de propagación.

v_f : volumen libre

B : parámetro ajustable.

v_{fc} : volumen libre crítico.

Volumen libre es el espacio vacío que se forma entre las cadenas de polímero, las cuales se encuentran enredadas entre sí formando una malla. El volumen libre se determina usando la ecuación de Bueche (3) :

$$v_r = \phi_m[0.025 + \alpha_m(T - T_{gm})] + \phi_p[0.025 + \alpha_p(t - T_{gp})]$$

$-\phi_p, \phi_m$: fracciones volúmetricas de monómero y polímero.

$-\alpha_m, \alpha_p$: coeficientes de expansibilidad térmica del monómero y polímero.

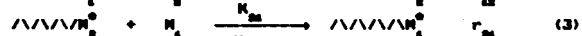
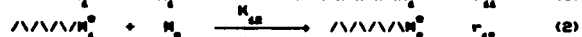
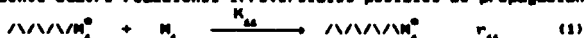
$-T_{gp}$: temperatura de transición vítrea del polímero.

$-T_{gm}$: temperatura de transición vítrea del polímero a dilución infinita en el monómero.

Efecto Antependítico.

Deducción de la Ecuación de Copolimerización Normal.

En la copolimerización más simple por radicales libres, se tienen solamente cuatro reacciones irreversibles posibles de propagación.



En el estado estacionario la concentración de cada radical es constante, para que éste ocurra, las velocidades de reacción cruzadas deben ser iguales. De esta forma cuando desaparece un M_1^{\bullet} por que reacciona con M_2 y genera M_2^{\bullet} , a la misma velocidad debe desaparecer M_2^{\bullet} por haber reaccionado con M_1 y formar M_1^{\bullet} , es decir:

$$r_{12} = r_{21}$$

La expresión de velocidad de reacción para todas las reacciones anteriores es en general :

$$r_{\text{gen}} = K_{\text{gen}} [M_n^{\bullet}] [M_m]$$

Para la reacción (2) :

$$r_{12} = K_{12} [M_1^{\bullet}] [M_2]$$

Para la reacción (3) :

$$r_{21} = K_{21} [M_2^{\bullet}] [M_1]$$

Caso : $r_{12} = r_{21}$

$$K_{12} [M_1^{\bullet}] [M_2] = K_{21} [M_2^{\bullet}] [M_1]$$

Despejando $[M_2^{\bullet}]$:

$$[M_2^*] = \frac{K_{12} [M_1^*] [M_2]}{K_{21} [M_1]} \quad (5)$$

Las expresiones de rapidez de desaparición para cada monómero son:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = K_{11} [M_1^*] [M_1] + K_{21} [M_2^*] [M_1] \quad (6)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = K_{22} [M_2^*] [M_2] + K_{12} [M_1^*] [M_2] \quad (7)$$

La relación de desaparición de monómeros es (6)/(7) :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{K_{11} [M_1^*] [M_1] + K_{21} [M_2^*] [M_1]}{K_{22} [M_2^*] [M_2] + K_{12} [M_1^*] [M_2]} \quad (8)$$

Substituyendo (5) en (8) :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{K_{11} + \frac{K_{12} [M_2]}{[M_1]}}{\frac{K_{22} K_{21} [M_2]}{K_{21} [M_1]} + K_{12}} \quad (9)$$

Se definen las razones de reactividad :

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}} \quad ; \quad r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}$$

Multiplicando y dividiendo (9) por $\frac{[M_1]}{K_{12}}$ y substituyendo las

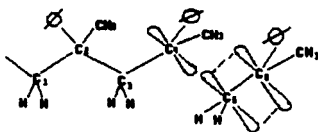
razones de reactividad en (9) :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]} \quad (10)$$

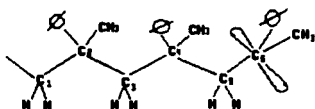
La ecuación (10) es la ecuación normal de copolimerización, donde $d[M_1]$ y $d[M_2]$ son las concentraciones de los monómeros en el polímero formado y $[M_1]$ y $[M_2]$ son las concentraciones de los

(12). Este es, aunque el α -estilostireno reacciona con su propio radical, el enlace formado es débil debido a las tensiones existentes en la molécula y, por tanto, la reversibilidad se ve favorecida a altas temperaturas.

Lo que sucede durante la copolimerización del α -estilostireno se muestra en la figura (12) :



Ataque de un radical



Producto

Cuando se forma el nuevo enlace σ entre los carbonos 4 y 1, el carbono 4 sufre un cambio de configuración, de configuración coplanar plana sp^2 a la configuración tetrahédrica sp^3 . En esta situación, los sustituyentes del carbono 4 están impedidos fuertemente por su proximidad con los sustituyentes del carbono 2. Esto provoca que el nuevo enlace esté sometido a fuertes tensiones y por tanto, es posible su ruptura fácilmente a temperaturas elevadas.

Ecuación de Copolimerización con Efecto Antependúltimo.

En 1968 Lowry planteó por primera vez una ecuación de copolimerización diferente a la normal que incluía el efecto antependúltimo (12), es decir, esta ecuación incluye a la constante de equilibrio de propagación-depropagación para radicales del tipo del α -estilostireno :

Lowry encontró la siguiente ecuación de copolimerización :

$$Y_B = \frac{f\alpha\gamma - 1 + \left[\frac{1}{(1-f)^2} \right]}{\left[\frac{r_2 [M_2]}{[M_1]} + 1 \right] \left[f\alpha\gamma + \frac{f}{1-f} \right] + f\alpha\gamma - 1 + \frac{1}{(1-f)^2}}$$

Donde :

$$\gamma = \frac{\frac{\rho[M_2]}{r_2} + \rho[M_2] - \beta}{\rho [M_2]}$$

$$\beta = \frac{\delta - (\delta^2 - 4\rho[M_2])^{1/2}}{2}$$

$$\delta = 1 + \rho[M_2] + \frac{\rho[M_2]}{r_2}$$

$$\rho = \left(\frac{K'_{PB}}{K_{PB}} \right)$$

Una vez definidos los parámetros γ, β, ρ y δ se puede ver con

facilidad que las variables principales de la ecuación de copolimerización con efecto antependítico son :

-La constante de equilibrio de propagación -
depropagación del α -estilostireno.

-La concentración de cadenas con terminación en
 α -estilostireno.

-La razón de reactividad de cada monómero.

-La concentración de cada monómero en la
alimentación.

Determinación de las Razones de Reactividad en la Polimerización
normal y en la Polimerización con Efecto Antependítico.

Las razones de reactividad para M_1 y M_2 se definen como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}; \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Estos parámetros indican la tendencia de los monómeros a
copolimerizar si r_1 y r_2 está comprendidas entre cero y uno. Un
valor de r_1 menor a la unidad, implica que un radical M_1^{\bullet}
adicionará preferentemente al monómero M_2 . Un valor de r de cero
significaría que dicho monómero es incapaz de formar al
homopolímero.

Los métodos para evaluar r_1 y r_2 involucran la determinación
experimental de la composición del copolímero para diferentes
composiciones en la alimentación.

Un método para determinar razones de reactividad consiste en

graficar la composición instantánea del copolímero vs la composición de la alimentación y después determinar qué curva teórica se ajusta mejor seleccionando por prueba y error a r_1 y a r_2 .

El método de Chaquetier consiste en rearrreglar la ecuación (10) de la siguiente manera :

$$r_2 = \frac{[M_2]}{[M_1]} \left[\frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left(1 + \frac{r_1[M_2]}{[M_1]} \right) - 1 \right]$$

Los datos de composición de alimentación y composición del copolímero se substituyen en la ecuación anterior para cada experimento y se grafica r_2 como una función de varios valores de r_1 . Cada experimento da origen a una línea recta, y la intersección de todas las rectas para diferentes composiciones de alimentación indica los mejores valores para r_1 y r_2 (ref).

El método de Fineman-Ross consiste en expresar la ecuación de copolimerización general en función de las fracciones molares de los monómeros en la alimentación (f_1 y f_2) y de las fracciones molares en el copolímero (F_1 y F_2) como :

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

Rearreglando la ecuación anterior :

$$\frac{f_2 (1 - 2F_1)}{F_2 (1 - f_1)} = r_2 + \left[\frac{f_1^2 (F_1 - 1)}{F_2 (1 - f_1)^2} \right] r_1$$

El lado izquierdo de la ecuación se grafica contra el coeficiente de r_1 para obtener así una línea recta con pendiente r_1 y ordenada al origen r_2 .

Sin embargo, los métodos anteriores no son aplicables para este

caso ya que no consideran la parte reversible de la reacción en la propagación del α -estilostireno.

O'Driscoll y Gasparro (18), estimaron los valores de β y γ . Para ello, sintetizaron diversos copolímeros en masa y obtuvieron r_1 usando la ecuación normal de copolimerización en sustratos con suya escasa proporción de α -estilostireno. En cambio, r_2 fue obtenida mediante una estimación teórica de los cambios energéticos durante la destrucción y formación de enlaces (teoría de orbitales moleculares).

Disponiendo de datos de composición instantánea de copolímero en función del tiempo a distintas temperaturas, se logró evaluar la magnitud de la constante de equilibrio en función de la temperatura.

$T^{\circ}C$	r_1	r_2	K
0	1.3	0.3	1.32
60	1.3	0.3	0.095
100	1.3	0.3	0.015

M_1 : estireno
 M_2 : α -estilostireno (ref).
 K: mol/l

Polimerización en Emulsión con EAP.

Las expresiones de velocidad de reacción para la copolimerización en emulsión con efecto antependítico son similares a las de la polimerización normal en emulsión y sólo basta incluir un término de depropagación en la ecuación de velocidad del α -estilostireno para tener en cuenta el efecto antependítico, como se hace a continuación:

Para el estireno :

$$r_1 = [M_1] \frac{dx_1}{dt} = \frac{K_{11}[M_1]_p \bar{n}_1 N_p}{K_A} + \frac{K_{12}[M_1]_p \bar{n}_2 N_p}{K_A}$$

Para el α -estilostireno :

$$r_2 = [M_2] \frac{dx_2}{dt} = \frac{K_{22}[M_2]_p \bar{n}_2 N_p}{K_A} + \frac{K_{21}[M_2]_p \bar{n}_1 N_p}{K_A} - \frac{K'_{22}[M_2] \bar{n}'_2 N_p}{K_A}$$

donde \bar{n}'_2 es el número promedio de radicales por partícula con una secuencia terminal de tres ó más α -estilostireno y K'_{22} es la constante de depolimerización del α -estilostireno. Todas las cantidades se calculan como se explicó en la copolimerización en emulsión y \bar{n}'_2 se calcula mediante (24.) :

$$\bar{n}'_2 = \frac{\beta \bar{n}_2}{[\gamma (1-\beta) + 1]}$$

Técnicas Experimentales

Componentes de la Polimerización en Emulsión. -

Monómeros. -

Los monómeros que se usaron en las reacciones de polimerización fueron los siguientes :

- Estireno : PEMEX 99% de pureza.
- α -Metilestireno : Allied Fibers, 98% de pureza.

Después de ser purificados, mediante destilación a vacío, los monómeros se conservaron en frascos color ámbar bajo refrigeración. La siguiente tabla muestra algunas constantes importantes de estos monómeros :

	Estireno	α -MetilEstireno
Fórmula	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Peso Molecular (g/mol)	104.14	118.18
Densidad @ 20 °C	0.903	0.9106
Punto de Ebullición (°C)	145.20	165.0
Punto de fusión (°C)	-50.60	-23.20
Solubilidad en agua @ 25 °C	0.036	0.0565

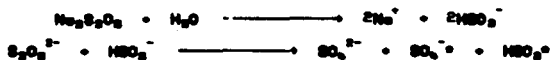
	Estireno	α -MetilEstireno
Relaciones de reactividad 1.3		0.9
Densidad del polimero @ 20 °C	1.05	1.06
Temp. Transición vi- trea (°C)	101.0	176.0
Temp. Techo (°C)	310.0	61.0

Iniciadores.-

El iniciador que se utilizó para todas las síntesis fue un iniciador del tipo rédex.

- Persulfato de Potasio : Productos Químicos Monterrey
-No. 5384
99.5% de pureza
- Metabisulfito de Sodio : Productos Químicos Monterrey
No. 3898

El equilibrio de disociación que se ha propuesto para este par rédex es el siguiente (ref.) :



Emulsificante.-

Se utilizó como agente tensoactivo al dedecil sulfato de sodio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-OSO}_3\text{-Na}$) :

- Lauril Sulfato de Sodio : Sigma Chemical Co.

No. L-5750

95% de pureza.

cc : 2.25 g/l

Electrolito.-

Carbonato de Sodio : Técnica Química

No. C-1060

99% de pureza.

Reactor por Lotes.

Las síntesis se realizaron en un reactor por lotes de vidrio de un litro de capacidad.

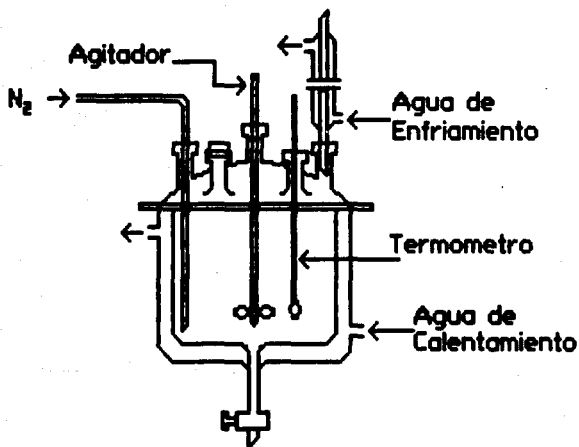
El reactor es enchaquetado y está provisto de aspas en su interior. La temperatura de la chaqueta se mantiene constante mediante un baño de agua caliente que a su vez está provisto de un termostato.

La tapa del reactor tiene cinco boquillas, una de ellas permite la entrada de la línea de Nitrógeno, que es burbujeado en el fondo del reactor gracias a una extensión de vidrio. Otra de las boquillas permite el acoplamiento del refrigerante, con éste se

asegura la condensación del monómero que alcance a vaporizar.

La tercera boquilla permite ya sea el uso de un termostato para poner en contacto al termostato con la mezcla reaccionante, ó para usar directamente un termómetro. La cuarta boquilla se cierra con un tapón de vidrio esmerilado. Por último, la quinta boquilla, que es la central, permite la entrada de la flecha del agitador marca Cafraso, que para todas las reacciones se accionó a 350 rpm con impulsor de aspas.

En la figura 1.1 se muestra un esquema general del sistema de reacción.



Esquema General del Reactor por Lotes
fig. 1.1

Técnicas de Caracterización.

Purificación de monómeros.-

Tanto el estireno como el α -metilestireno fueron purificados en un aparato de destilación de vidrio al vacío, almacenados en frascos color ámbar y conservados en refrigeración poco tiempo antes de utilizarse como componentes de la polimerización.

Purificación de polímeros.-

Los polímeros se separan de la emulsión precipitándolos con etanol, ligeramente acidulado con ácido clorhídrico y filtrados al vacío. Se disuelve el polímero obtenido en cloroformo y se precipita nuevamente con etanol acidulado, se filtra al vacío y el polímero resultante se seca en la estufa a 60 °C durante por lo menos seis horas.

Análisis Gravimétrico.-

Esta técnica permite determinar la conversión. Para ello, se coloca una pequeña cantidad de latex en una charola de aluminio previamente pesada en una balanza analítica y se pesa con la muestra de latex, esta, se pone a secar en la estufa durante seis horas a 65 °C. La charola con el polímero

seco se pesa de nuevo en la balanza analítica. La diferencia de pesos entre la muestra húmeda y la muestra seca junto con la porperción de sólidos permite calcular la conversión mediante :

$$X = \frac{S - Ch}{\%s (M - Ch)}$$

Donde : X es la conversión

S es el peso de la charola con muestra seca

Ch es el peso de la charola vacía

%s es el porcentaje en sólidos de la formulación

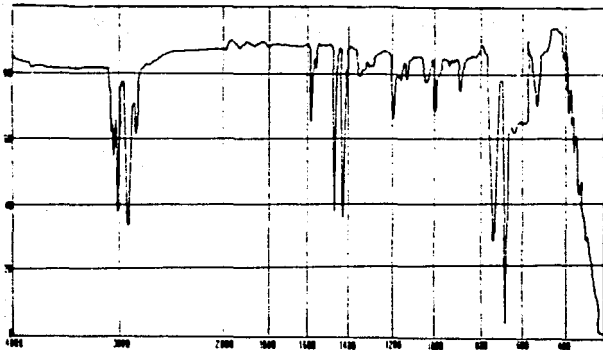
M es el peso de la charola con la muestra de latex

Espectroscopia de Infrarrojo.-

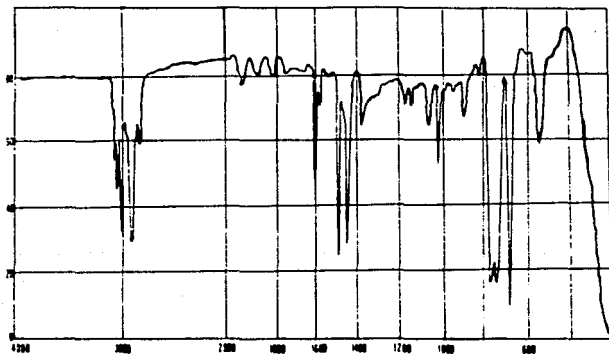
Una molécula orgánica absorbe radiación infrarroja y la convierte en energía de rotación molecular y en energía de vibración molecular, esta absorción puede ser cuantificada y obtenerse así un espectro.

Esta técnica permite conocer la estructura química de una molécula igualando su espectro en contra del correspondiente de una molécula de estructura conocida, y correlacionando pico a pico.

En este trabajo, se utilizarán los espectros de infrarrojo para identificar cualitativamente los productos de la síntesis. El poli(estireno-*o*-estilostireno) se identificará por comparación de su espectro con el del poliestireno. A continuación se muestra un espectro de cada uno.



Espectro de Infrarojo del Poliestireno



Espectro de Infrarojo del copolímero S/rMS.

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.-

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear representa otra forma de espectrometría de absorción, dicha absorción es función de ciertos núcleos de la molécula.

En este trabajo, los espectros de RMN H^{α} se utilizarán para tanto la identificación de productos como para conocer su composición. Los espectros fueron obtenidos en un aparato Varian (modelo EM 390) de 90 MHz de frecuencia y las muestras se disolvieron en cloroformo deuterado.

El contenido de estireno se determina mediante (18) :

$$Y_1 = \frac{[(B + C) - (2A / 3)]}{[(B + C) + (A / 3)]}$$

A es el Área de la señal correspondiente a los hidrógenos de CH_2

B es el Área de la señal correspondiente a los hidrógenos de CH

C es el Área de la señal correspondiente a los hidrógenos α

En la figura 2.3a se muestra un espectro de RMN H^{α} del poliestireno- α -metilestireno) y en la 2.3b uno correspondiente al poliestireno, nótese la ausencia en este último de la señal de la extrema derecha (zona A).

Dispersión de Luz.-

Para las mediciones de diámetro de partícula se utilizó un aparato Coulter (modelo N4) y con un ángulo

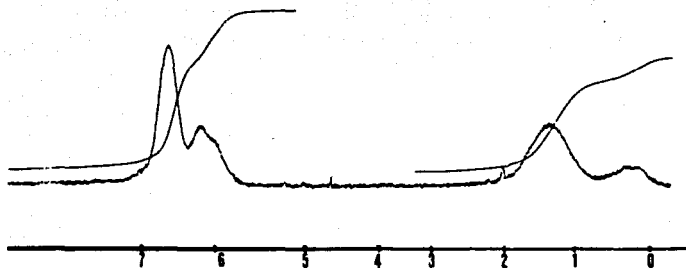


Figura 2.9a : Espectro de RMN obtenido de un copolímero S/aMS con 80% de S.

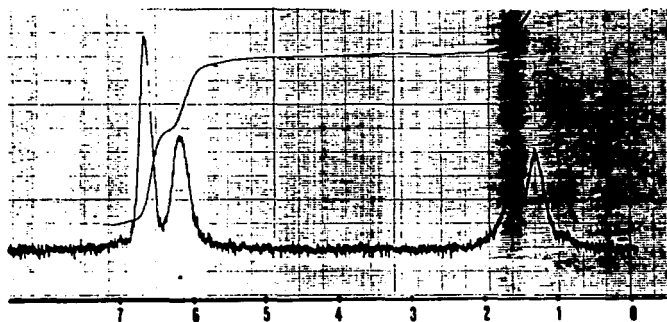


Figura 2.9b : Espectro de RMN obtenido de poliestireno.

de dispersión de rayo láser de 90°. Esta técnica está basada en la determinación del coeficiente de difusividad mediante dispersión de luz dinámica y utiliza la teoría del movimiento browniano para relacionar este coeficiente con el diámetro de la partícula.

El movimiento Browniano es el resultado de la agitación térmica y del choque aleatorio de las partículas en solución con las moléculas del solvente. Ello resulta en un movimiento vibratorio que provoca que las partículas suspendidas se difundan a través de la solución. Para una solución a temperatura constante (T) y de una viscosidad conocida (η), el coeficiente de difusión (D) es inversamente proporcional al diámetro de la partícula de acuerdo con la ecuación de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{KT}{3\pi\eta dp}$$

K : 1.38 x 10⁻¹⁶ erg/K

dp : diámetro partícula

En el cálculo del número de partículas se usaron los diámetros secos. Para ello, se pone una gota de latex en un tubo de ensayo con agua deionizada y se coloca en la estufa durante ocho horas a 60 °C. Con esto, se trata de eliminar la mayor cantidad posible de monómero que está hinchando a las partículas de polímero.

La muestra se coloca en una celda de policarbonato y se introduce en el Coulter para así obtener las lecturas de diámetro de partícula.

El número de partículas se calcula a partir de :

$$N_p = \left[\frac{6 M_0}{\pi \rho_p} \right] \left[\frac{X}{d_p^3} \right]$$

M_0 : razón inicial de cenómero/agua

ρ_p : densidad de polímero

X : conversión

d_p : diámetro seco de partícula

N_p : número de partículas

Calorimetría Diferencial de Exploración.-

Las temperaturas a las que ocurren las transiciones físicas son importantes, en calorimetría se pueden observar algunos cambios sutiles de la estructura cuando la muestra de polímero se compara con otro material que está sometido a un proceso de calentamiento, pero que no sufre ninguna transición.

En DSC, se usa un sistema mecánico para proporcionar energía con una rapidez variable tanto a la muestra como a la referencia y así mantener sus temperaturas iguales. En un termograma se representa la variación de la energía que se proporciona contra la temperatura media. La temperatura de transición vítrea se da cuando comienza el movimiento de los segmentos del polímero.

La figura 2.4 consiste en un ejemplo de los termogramas obtenidos.

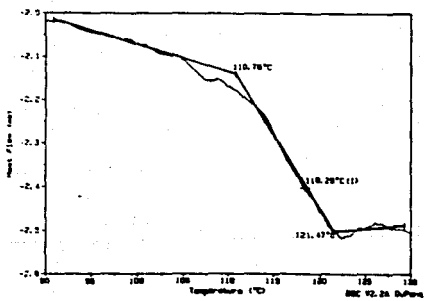
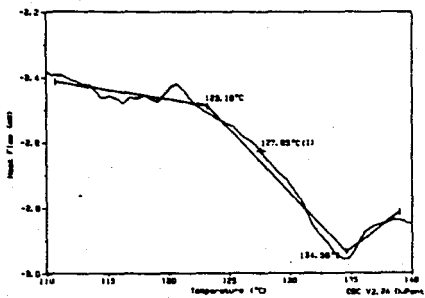


Figure 8.4

Cromatografía por Persección en Gel.-

La cromatografía por persección en gel es una de las mejores métodos disponibles para la evaluación rápida de las distribuciones de pesos moleculares (10). Esta técnica es un método fraccionario en el que se logra una separación gracias a un tamaño molecular que hace un material viscoso que tiene una distribución de tamaños de poro que abarca la mayoría de los tamaños de las células polidéricas.

Cuando se inyecta la muestra, el polímero pasa a través de las columnas, las células más pequeñas son capaces de penetrar en el gel, pero conforme aumenta el peso molecular, el número de poros en los que el polímero puede penetrar disminuye y las células pasan por la columna más rápido. De esta manera, las células se eluyen inversamente, es decir, las células de mayor peso molecular se eluyen primero y las de más bajo peso molecular eluyen al final.

Desarrollo Experimental.

Síntesis.

Las síntesis se llevaron a cabo en un reactor de vidrio por lotes y se estudió la variación de los siguientes parámetros experimentales :

- 1.- Temperatura.
- 2.- Proporción de emulsificante.
- 3.- Porcentaje de sólidos.
- 4.- Variación en la composición de alimentación.

La tabla 3.1. muestra, en forma resumida, las corridas experimentales.

Come se puede observar en las corridas 2,3,4 y 5 se estudió el efecto de la variación de la temperatura en la síntesis desde 40 °C hasta 60 °C, en las corridas 2,6 y 7 se estudió el efecto de la variación de la proporción del emulsificante desde 2.5 g hasta 7.5 g por litro de reacción, en las corridas 2 y 8 se estudió el efecto de la variación del porcentaje de sólidos, 10% y 20% de tasa de sólidos . La corrida 1 (24) es la homopolimerización de estireno y tiene como objetivo el de utilizarla como referencia para demostrar la existencia del copolimero , mientras que en las corridas 1,2,10 y 11 se estudió el efecto de la variación de la composición en la alimentación (24) y, finalmente, en la corrida 9 se modificó tanto el porcentaje de sólidos como la proporción de emulsificante.

Copolimerización de Estireno y Alfa-Metilestireno

Carrera	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
S (g)	100	112.5	112.5	112.5	112.5	112.5	112.5	112.5	112.5	112.5	112.5	112.5
ME (g)	0	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
VVP (g)	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
MS (g)	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
MS (g)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
H ₂ O (g)	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
Carbamato (g)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Temp (C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50

Tabla 3.1

Caracterización.

En todas las corridas se efectuó un muestreo continuo a lo largo de la reacción, cada 10 minutos la primera media hora y cada quince minutos hasta completar las 5 horas de reacción, para poder determinar el comportamiento cinético y efectuar la caracterización de los productos. Se realizaron las siguientes pruebas de caracterización :

- 1.- Espectroscopia de Infrarrojo.
- 2.- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón.
- 3.- Calorimetría diferencial de exploración.
- 4.- Dispersión de luz.
- 5.- Gravimetría.
- 6.- Criatografía por Perceación en Gel.

Espectroscopia de Infrarrojo

Por medio de esta técnica se identificaron los productos obtenidos y por contraste con el espectro del poliestireno se demuestra cualitativamente la existencia del copolímero de α -metilestireno.

Una de las principales diferencias está en la zona de $1400-1500\text{ cm}^{-1}$, donde para el caso de los copolímeros se observan tres señales y solamente dos para el poliestireno. El grupo metilo tiene su señal característica en los 2900 cm^{-1} , la cual en los espectros de los copolímeros no se alcanza a ver debido a que se

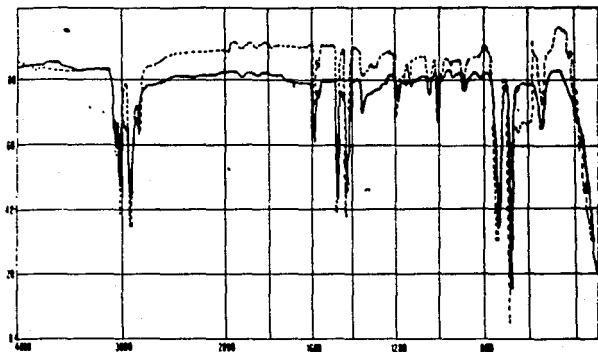


Figura 3.1a : Espectro de IR de poliestireno (—) y del copolímero S/aHS (---, 80% S. (corrida 8)).

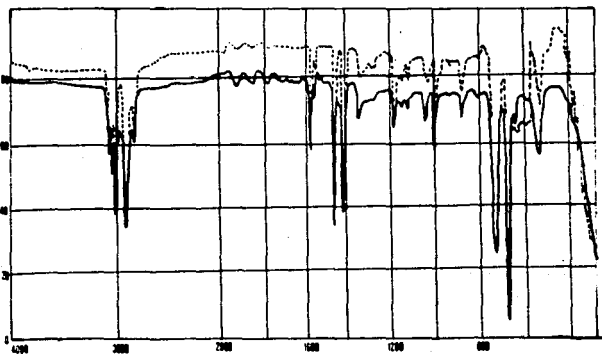


Figura 3.1b : Espectro de IR de poliestireno (—) y del copolímero S/aHS (---, 61% S. (corrida 8)).

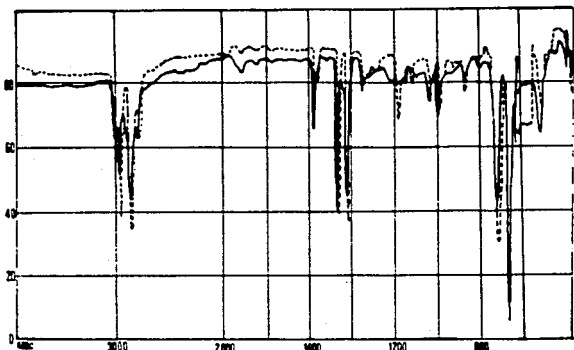


Figura 3.1c : Espectro de IR de poliestireno (---) y del copolímero S/rMS (-), 82% S. (corrida 6).

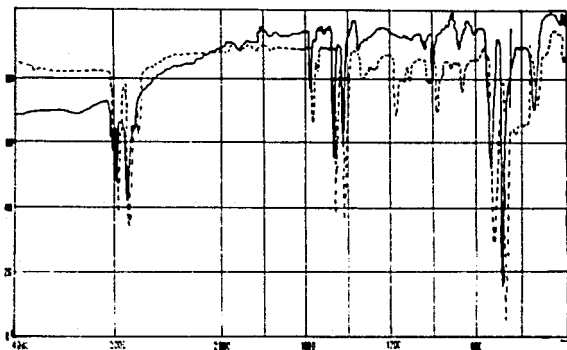


Figura 3.1d : Espectro de IR de poliestireno (---) y del copolímero S/rMS (-), 81% S. (corrida 7).

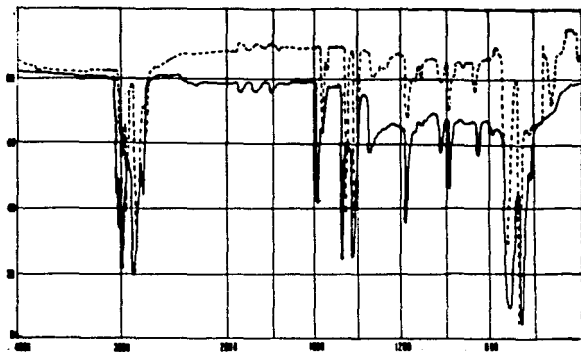


Figura 3.10 : Espectro de IR de poliestireno (—) y del copolímero S/bMS (---), 77% S. (Corrida 8).

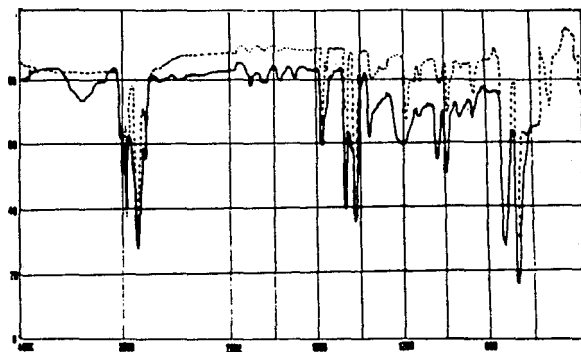


Figura 3.11 : Espectro de IR de poliestireno (—) y del copolímero S/bMS (---), 87% S. (Corrida 9).

traslapa con otras señales de enlaces de la cadena polimérica. En los 530 cm^{-1} , en el espectro del poliestireno se tiene una señal y para los copolímeros se tienen dos. En la figura 3.1 se muestran los espectros superpuestos del poliestireno (línea punteada) y la de los copolímeros (línea continua), en donde se aprecian las diferencias mencionadas.

Espectroscopia de ^{13}C NMR

Esta técnica permite confirmar la formación de los copolímeros pero además permite calcular cuantitativamente la composición de éstos.

La señal característica de los grupos estile (zona A) está totalmente ausente en el espectro del poliestireno, mientras que en los espectros de los copolímeros es muy clara. Con lo anterior se confirma la formación del copolímero. En la figura 3.2 se muestran los espectros obtenidos del poliestireno y de los copolímeros. La composición máxima obtenida de α -metilestireno en el copolímero fue de 36% en la corrida 9.

DMC.

Estas pruebas se corrieron a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C} / \text{min}$ desde 40°C hasta 130°C a panel abierto con flujo de N_2 .

Con esta técnica se evaluó la temperatura de transición vítrea, con lo cual se confirma, por medio de propiedades físicas, la incorporación del α -metilestireno al copolímero. Debido a que la

mayor parte de los copolizeros sintetizados tienen alrededor de 80% de estireno en su composición, se obtuvieron temperaturas de transición vítrea alrededor de 112°C (figura 3.3a), que correlacionaron con el modelo de Fox, excepto en la última corrida que tiene 50% de α -estilostireno en la alimentación y que el copolizero obtenido tiene alrededor de 36% de α -estilostireno y, por tanto, su T_g se ve incrementada hasta los 123°C (figura 3.3b).



Figura 2.2a : Registro de ESR obtenido de polianilina, 100% S.

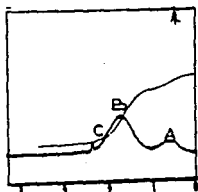


Figura 2.2b : Registro de ESR obtenido de un copolímero S/PSI con ESR de S Corrida 27.

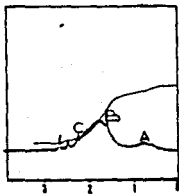


Figura 2.2c : Registro de ESR obtenido de un copolímero S/PSI con ESR de S Corrida 27.

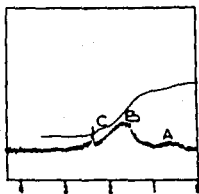


Figura 2.2d : Registro de ESR obtenido de un copolímero S/PSI con ESR de S Corrida 27.

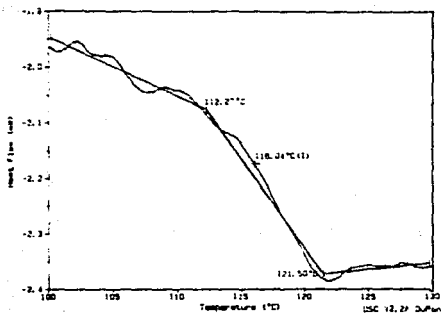


Figura 3.3a : Termograma obtenido de un copolímero S/AN con 60% de estireno. $T_g = 118.2^\circ\text{C}$.

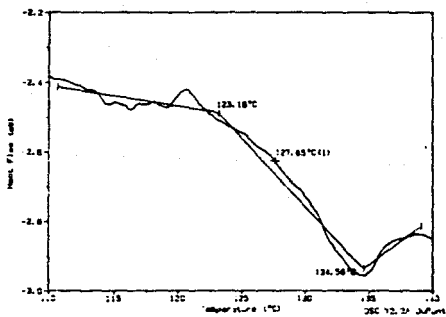


Figura 3.3b : Termograma obtenido de un copolímero S/AN con 67% de estireno. $T_g = 129.8^\circ\text{C}$.

Corrida 2

Condiciones :

Alimentación : 75/25 (S/a/S)

Temperatura : 50°C

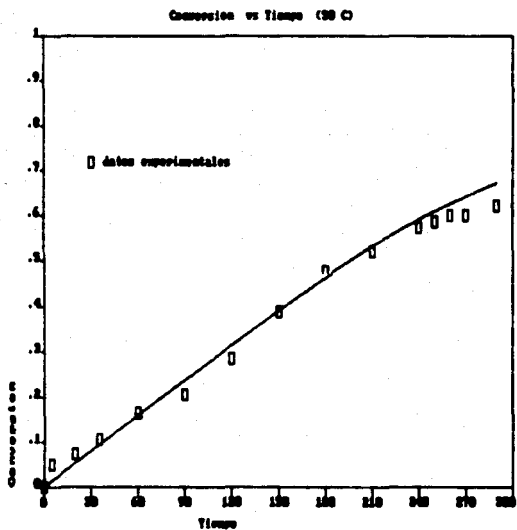
% sólidos : 20%

Emulsificante : 2.5 gr.

Se muestra en la figura 2.4a de conversión mática contra tiempo los valores de conversión determinados por gravimetría y, simultáneamente, los determinados mediante el modelo de simulación. Existe una aceptable concordancia excepto al final de la reacción, esto se explica por el problema de estabilidad de la emulsión, físicamente este fenómeno se manifiesta por la aparición de floculos de polímero hinchado por aglomeración.

Las curvas de comportamiento de número de partículas no reflejan este fenómeno, de hecho, el diámetro seco de las partículas que permanecen en la emulsión parece no ser afectado y crece constantemente conforme avanza reacción. La composición del copolímero final determinada mediante EDX H⁺ es de 79% en mol de estireno y se determinó una temperatura de transición vítrea experimental de 113.19 °C, que es muy cercana a la predicha por el modelo de Fox de 112.65 °C y 13 °C mayor que la del poliestireno.

Esta corrida es el punto de partida y referencia, para variar algunos parámetros de reacción y así tratar de mejorar los rendimientos, tanto en conversión total como en la incorporación del α -metil estireno al copolímero final.



**Figura 3.4a : Conversion en funcion del tiempo
S/ANS : T= 30°C (corrida 2).**

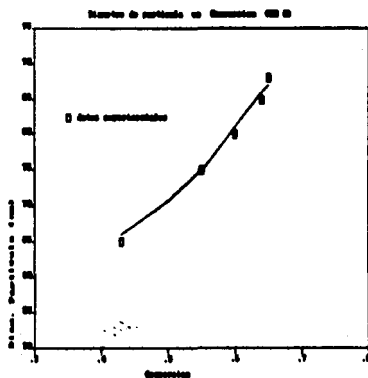


Figura 2.4b : Evolucion del diametro de partícula
 Serie 2 : T= 80°C Corriente 2).

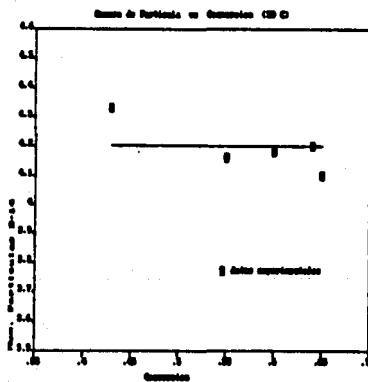


Figura 2.4a : Evolucion del numero de partícula
 Serie 2 : T= 80°C Corriente 2).

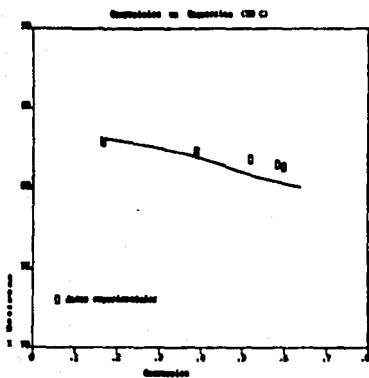


Figura 3.44 : Evolucion de la conversion en funcion de la conversion ; S=MS ; T= 80°C (corrida 2).

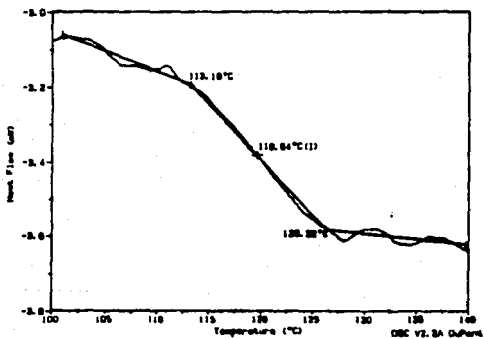


Figura 3.45 : Termograma del copolimero final (MS S).
S=MS ; T= 80°C (corrida 2).

Corrida 3

Condiciones :

Alimentación : 75/25 (S/dMS)

Temperatura : 60 °C

% sólidos : 88%

Emulsificante : 2.5 gr

En esta reacción se observó una mayor velocidad de reacción debido al incremento en los valores de las constantes cinéticas de polimerización, por tanto, se tuvo un mayor consumo de monómero residual por lo que la estabilidad de la emulsión fue mayor que en la corrida 2. No se observó efecto vitreo y la terminación de la reacción se atribuye a la baja reactividad del α -estilostireno.

Para ejemplificar el aumento en las constantes cinéticas de polimerización la ecuación para calcular la constante de propagación del estireno es:

$$\ln K_{p_{st}} = -2791.1676 \cdot 1/T + 28.9919$$

a 50°C $K_{p_{st}} = 124.979$ lit/mol seg y a 60 °C $K_{p_{st}} = 163.694$ lit/molseg, se toma como referencia al estireno por ser el más reactivo de los dos monómeros.

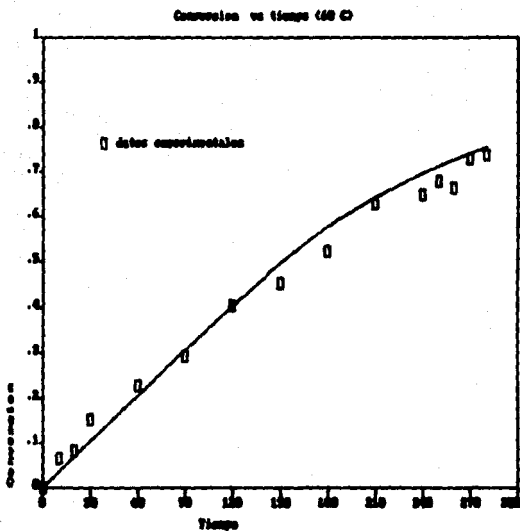
Se nota un crecimiento constante del diámetro seco de partícula debido a la persistencia de la reacción a diferencia del diámetro húmedo que al llegar al intervalo III, deja de crecer y se mantiene constante hasta el final de la reacción. El número de partículas se mantiene constante, esto se debe a que tiene lugar el mecanismo de

nucleación ciclar. La adición de los diámetros de partícula se mejoró con respecto a trabajos anteriores (24). Esta mejoría se dio sobre todo en la operación del equipo.

La composición final del copolímero es muy parecida a la obtenida en la corrida 2. La evolución de la composición en el tiempo es muy regular ya que la velocidad de adición de estireno es también muy regular y sólo se notan irregularidades cuando hay un exceso de *m*-etilostireno en el sistema.

Se probó con GPC obtener los pesos moleculares, en los cuales se encontró un error medio de 16.2%, el cual se atribuye a error en la técnica ya que se observan tendencias que no son posibles en la polimerización de adición.

Las temperaturas de transición vítreas coinciden con las previstas por el modelo de Fox (24) y se nota un incremento de alrededor de 14°C con respecto al poliestireno, lo anterior constituye un argumento para considerar que la incorporación del *m*-etilostireno es efectiva al copolímero.



**Figura 9.5a : Conversion en funcion del tiempo.
S/MS : T= 60°C (Corrida 3).**

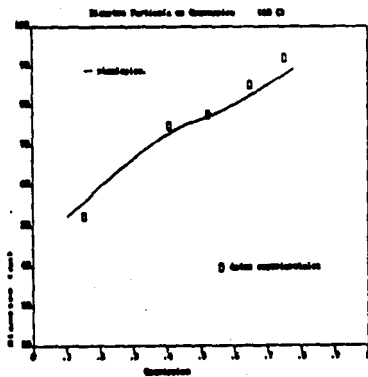


Figura 3.5b : Evolucion del diametro de partícula.
 S/MS ; T = 60°C Corrida 2).

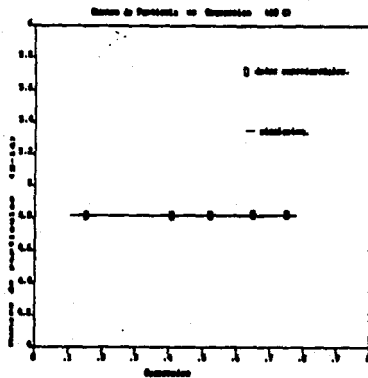


Figura 3.5c : Evolucion del numero de partículas.
 S/MS ; T = 60°C Corrida 2).

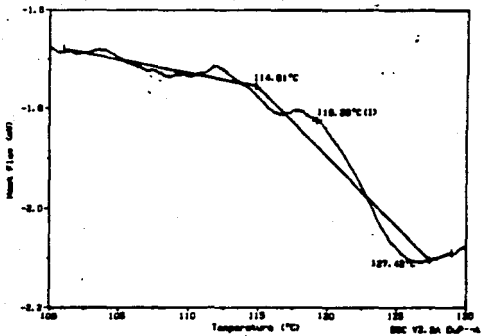


Figura 3.6d : Termograma del copolímero (final 80% S.
 S/nº: Tº 80°C Corrida 2).

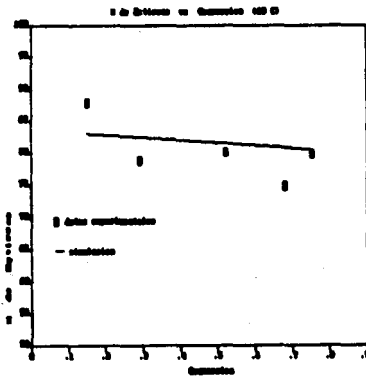


Figura 3.6e : Evolucion de la composicion en funcion de la
 conversión : S/nº : Tº 80°C Corrida 2).

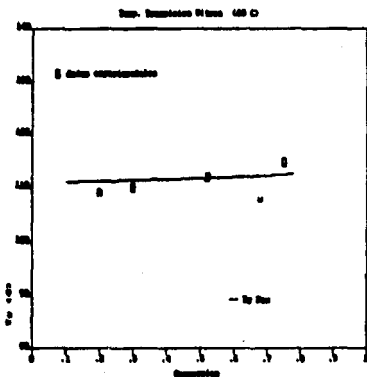


Figura 2.8f : Evolución de la temperatura de transición níaca en función de conversión ; S/NSE : T_m 60°C Corrida 3).

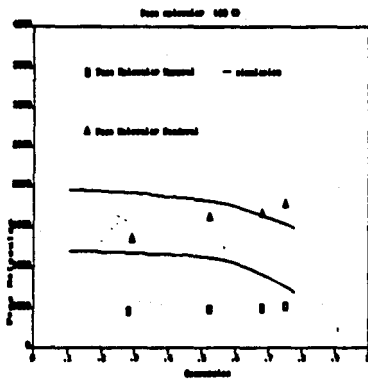


Figura 2.8g : Evolución de los pesos moleculares. S/NSE : T_m 60°C Corrida 3).

Corrída 4

Condiciones :

Alimentación : 75/25 (S/MS)

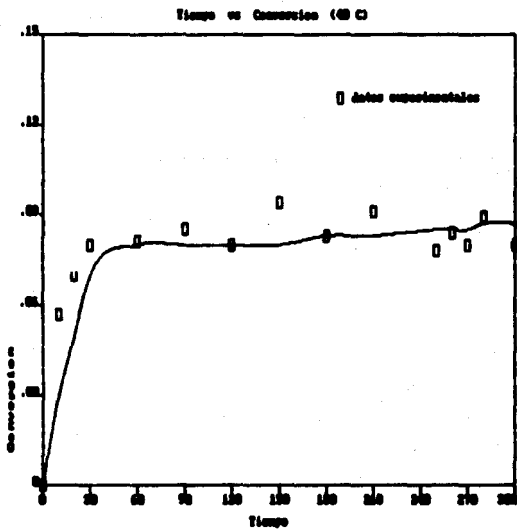
Temperatura : 40 °C

% sólidos : 50%

Emulsificante : 2.5 gr.

En esta corrida se observó una muy baja velocidad de reacción, lo que provoca que en el sistema permanezcan durante largos periodos de tiempo una gran cantidad de emulsión residual y, por tanto, la emulsión fue muy inestable, además que la conversión alcanzada después de 5 horas de reacción fue de tan sólo 9%.

La disminución en la velocidad de reacción se debe a la disminución de las constantes cinéticas de polimerización, que para el estireno a 40°C tiene un valor de 92.545 lit/seg. Debido a la conversión tan baja, esta corrida no fue posible caracterizarla.



**Figura 3.6a : Conversion en funcion del tiempo.
S/mHS : T= 40°C (corrida 4).**

Corrida 8

Condiciones :

Alimentación : 75/25 (S/dMB)

Temperatura : 55 °C

% sólidos : 20%

Emulsificante : 2.5 gr.

A pesar que la velocidad de reacción es ligeramente mayor ($Kp_{21} = 143.270 \text{ lit/molseg}$) que a 55°C no fue suficiente para estabilizar a la emulsión.

El diámetro de partículas aumenta constantemente y se ajusta al comportamiento esperado para un sistema con un número de partículas constante.

La evolución de la composición del copolímero es una deriva gradual y constante que coincide con los datos de resonancia magnética nuclear obteniéndose un copolímero con 81.00% de estireno y se determinó una temperatura de transición vítrea de 110.37 °C, es decir, 10 °C mayor a la del poliestireno. Los pesos moleculares obtenidos por GPC son extraordinariamente bajos.

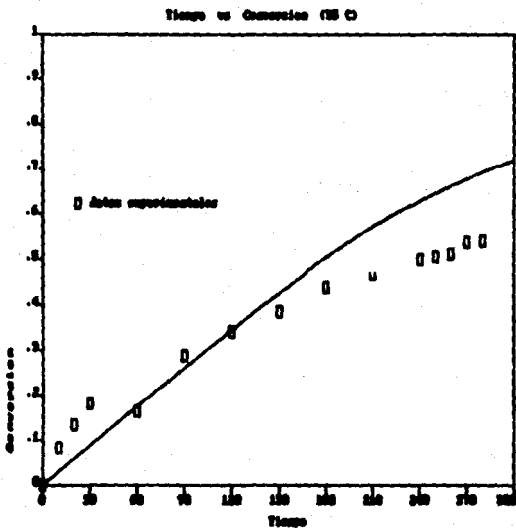


Figura 9.7a : Conversion en funcion del tiempo.
 S/MS : T= 85°C (Corrida B).

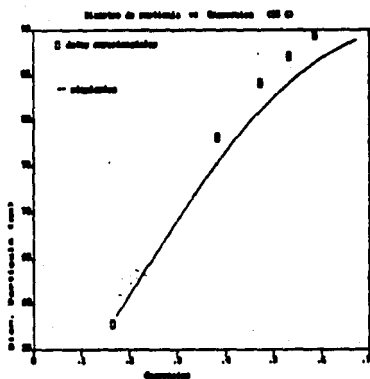


Figura 3.7b : Evolução do diâmetro de partícula.
S=MS : T= 80°C Corrida S2.

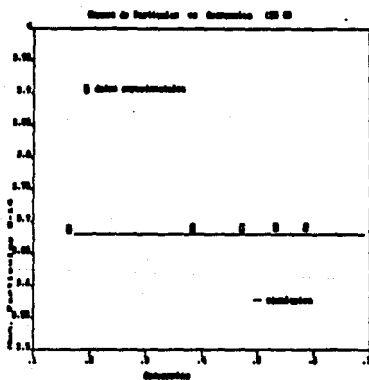


Figura 3.7c : Evolução do número de partículas.
S=MS : T= 80°C Corrida S2.

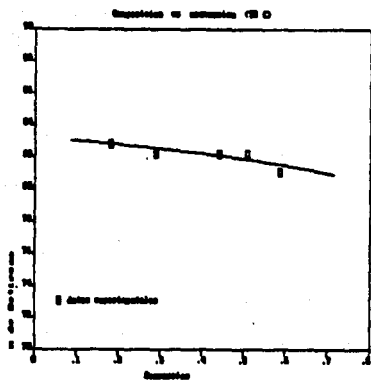


Figura 3.7d : Evolucion de la composición en función de conversión S/MS : T₀ 60°C (Corrida 6).

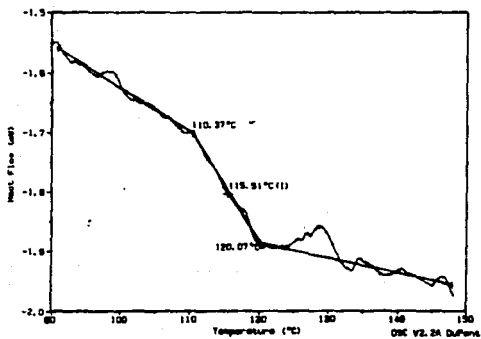


Figura 3.7e : Termograma del copolimerio final S/MS S/MS : T₀ 60°C (Corrida 6).

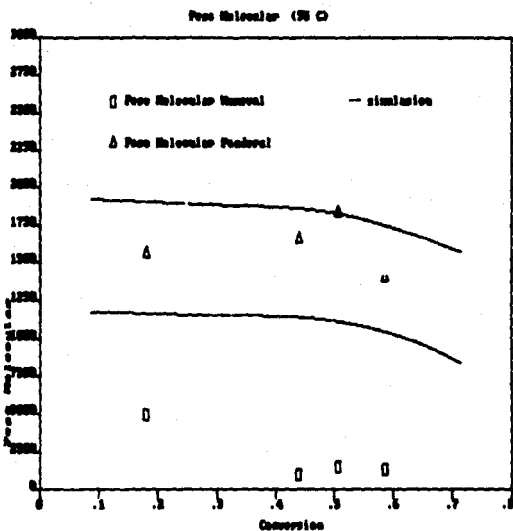


Figura 3.7/ : Evolucion de los pesos moleculares.
 S₀/M₀S : T = 88°C (corriente 6).

Efecto de la temperatura.

En la figura se muestra en forma cooperativa la cinética de las corridas 2,3,4 y 5.

Al aumentar la temperatura del sistema aumenta la velocidad de reacción ya que como se ha visto los valores de las constantes cinéticas de polimerización son incrementados. El modo de simulación ha permitido estimar la constante de homopolimerización para el α -metilestireno a diferentes temperaturas, y disponiendo de estos pares de datos se hizo una correlación lineal entre el logaritmo de la constante y el inverso de la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius :

$$\ln K_{p_{11}} = -2991.1676(1/T) + 29.9919$$

$$\ln K_{p_{22}} = -822.278(1/T) + 4.385$$

A continuación se muestran las variaciones de las constantes cinéticas con la temperatura :

T (°C)	K _{p₁₁} (lit/moleseg)	K _{p₂₂} (lit/moleseg)
40	92.545	3.889
50	124.979	6.292
55	143.278	6.548
60	165.884	6.792

Al tener una mayor velocidad de reacción, la cantidad de monómero residual es menor y la estabilidad de la emulsión es aparentemente mayor.

El número de partículas aumenta conforme aumenta la temperatura

debido a que la velocidad de iniciación (R_i) es mayor, es decir, hay un mayor número de radicales en un tiempo menor para iniciar la polimerización, sin embargo, los problemas de estabilidad, sobre todo de la corrida 5, prevencan que el número de partículas a 50°C sea menor que a 55°C :

T ($^\circ\text{C}$)	$N_p \times 10^{-14}$
45	.877
50	4.28
55	4.58
60	4.28

Con base en esta observación, se podría proponer un mecanismo de la pérdida de estabilidad de la emulsión : aparentemente al existir gotas de coágulo en el sistema durante largos periodos de tiempo (persistencia del intervalo II), éstas colisionan con partículas de polímero y las disuelven hasta que se hacen gotas tan grandes que flocculan por efectos gravitatorios y aparentemente es un fenómeno aleatorio.

Gracias a la simulación fue posible calcular la energía de activación del α -estilostireno, haciendo uso de la correlación obtenida entre la temperatura y la constante de homopolimerización. En dicha correlación, la pendiente representa a la energía de activación dividida por la constante universal de los gases.

$$\ln K_{p_{22}} = 4.385 - 822.278(1/T)$$

$$E_a/R = -822.278$$

$$E_a = 6.836 \text{ J/mol K}$$

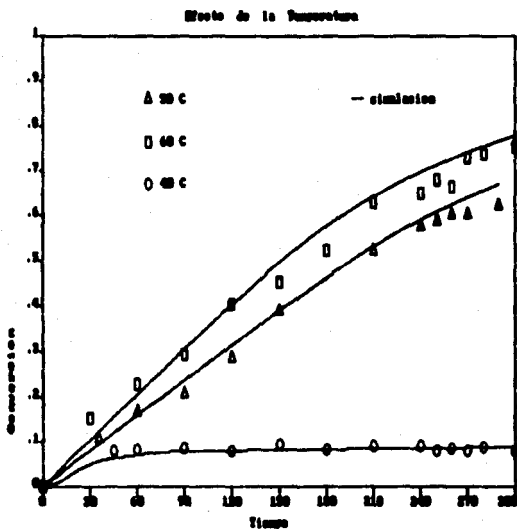


Figura 9.8a: Influencia de la temperatura en la conversión : S/aMS : 75/25.

Corrida 6

Condiciones :

Alimentación : 75/25 (S/MS)

Temperatura : 50 °C

% sólidos : 20%

Emulsificante : 3.0 gr

Existe una muy buena correlación entre los valores de conversión obtenidos por gravimetría y los valores predichos por el modelo de simulación. En esta corrida no se presentó el problema de la estabilidad, por lo que se alcanza una mayor conversión que en la corrida 1 debido a que hay un mayor número de partículas presentes en el sistema.

El diámetro seco de las partículas crece durante todo el tiempo de reacción y el número de partículas se mantiene constante, es decir, se da el mecanismo de nucleación bicelar.

En la gráfica de composición se nota que la incorporación del α -metilestireno se acelera al final de la reacción, esto es porque en la fase inicial de la reacción se consume una mayor cantidad de estireno y, al final existe una mayor proporción de α -metilestireno disponible para seguir reaccionando. La composición del copolímero final fue de 68.7% de estireno y 19.3% de α -metilestireno, correspondiéndole una temperatura de transición vítrea de 110.70 °C también 10 °C mayor que la del poliestireno.

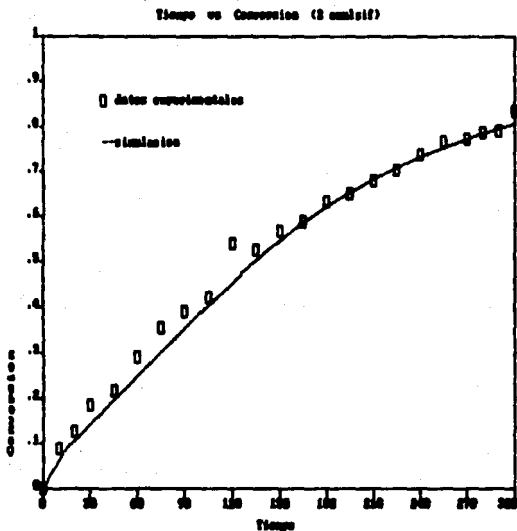


Figura 3.9a: Conversion en funcion del tiempo.
 S/MS : LSS =5.0 g. (corrida 0).

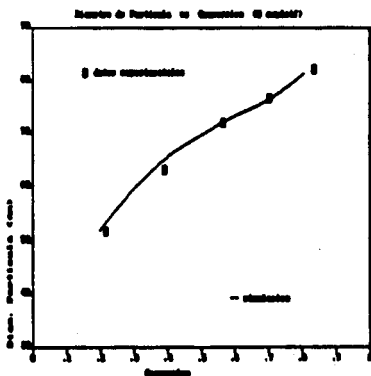


Figura 2.60: Evolución del diámetro de partícula.
 S=300 ; L=0.0 g. Cosecha (3).

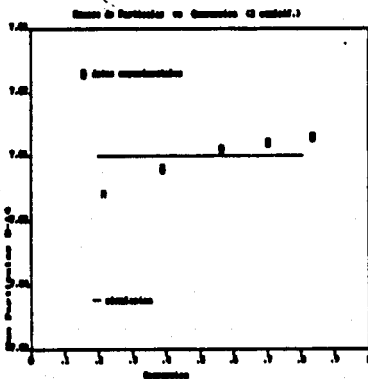


Figura 2.62: Evolución del número de partículas.
 S=300 ; L=0.0 g. Cosecha (3).

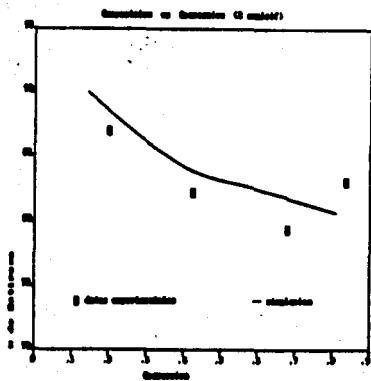


Figura 3.8d: Evolucion de la composicion en funcion de conversión. S.748 : L80 = 8.0 g. (corrida 63).

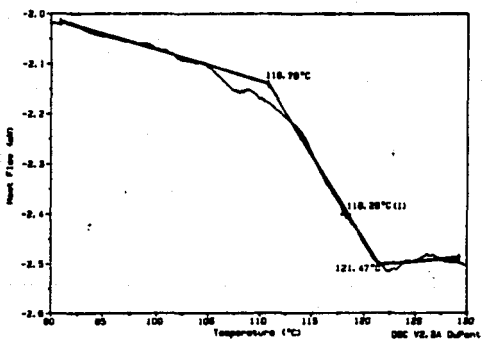


Figura 3.8e : Termograma del copolímero final 63B S.
S.748 : L80 = 8.0 g. (corrida 63).

Corrida 7

Condiciones :

Alimentación : 75/25 (S/MS)

Temperatura : 50°C

% sólidos : 88%

Emulsificante : 7.5 gr

En general se tiene buena correlación entre los valores experimentales y los valores predichos por el modelo de simulación, pero a partir de los 250 minutos se presenta, nuevamente, el problema de la estabilidad de la emulsión, pese a que se esperaría que con una concentración mayor de agente tensactivo, la emulsión se tornará mucho más estable. Sin embargo, se alcanzó una conversión mayor que en la corrida 2 porque hay más partículas y la velocidad de reacción se ve incrementada y, además se favorece el mecanismo de nucleación ciclar.

El diámetro de partícula seca evoluciona regularmente con el tiempo, lo que sugiere, de nuevo, que el problema de la estabilidad es provocado por las gotas de monómero residual y, aparentemente, al existir una mayor cantidad de emulsificante disponible, se forma un mayor número de gotas de monómero que podrían chocar y aumentar su tamaño hasta coalescer. También llama la atención que aunque en la corrida 6 hay más emulsificante que en la corrida 2 no se presentó en la primera el problema de estabilidad y en la última sí, lo que hace pensar que aunque hay factores que favorezcan la estabilidad de la emulsión, este fenómeno es más bien aleatorio.

La composición del copolímero final obtenida mediante RMN ^1H fue de 82.86% en mol de estireno, con una temperatura de transición vítrea de 108.73 $^{\circ}\text{C}$.

En cuanto a los pesos moleculares hay poca predictibilidad y poca congruencia entre los valores calculados y los obtenidos por GPC.

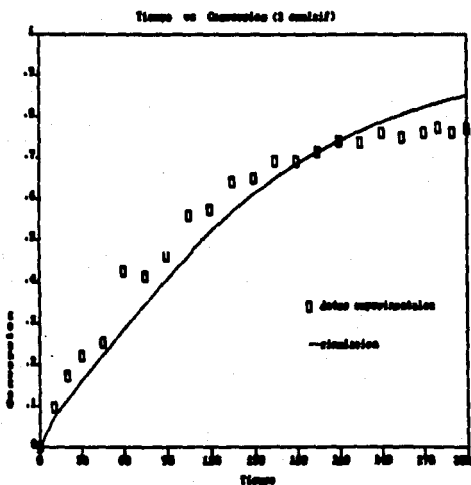


Figura 3.10a: Conversión en función del tiempo.
S/VMS : LSS =7.8 g. (corrida 7).

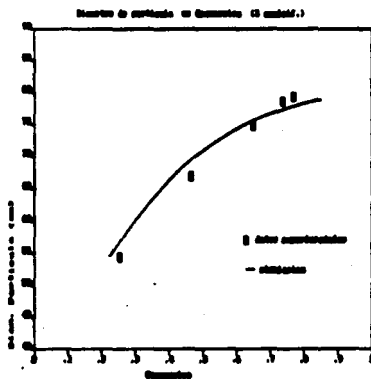


Figura 3.10b: Evolución del diámetro de partículas.
 S=1.00 ± 7.6 g. Corriente 73.

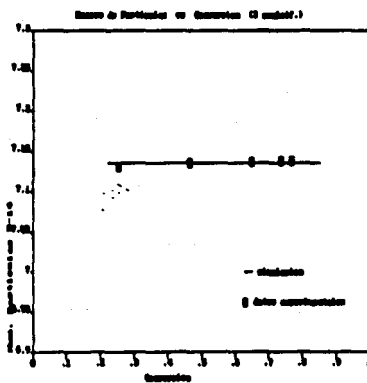


Figura 3.10c: Evolución del masa de partículas.
 S=1.00 ± 7.6 g. Corriente 73.

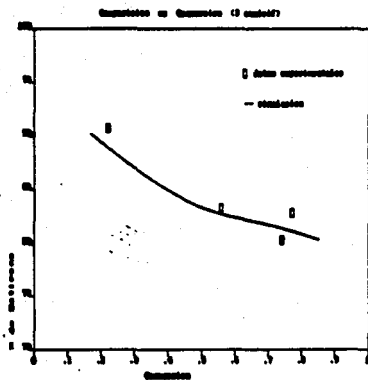


Figura 3.10d : Evolucion de la composicion en funcion de
 el tiempo. S.M.S : L.S.S = 7.5 g. Corrida 73.

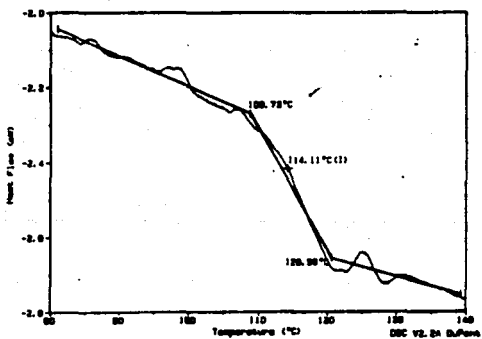
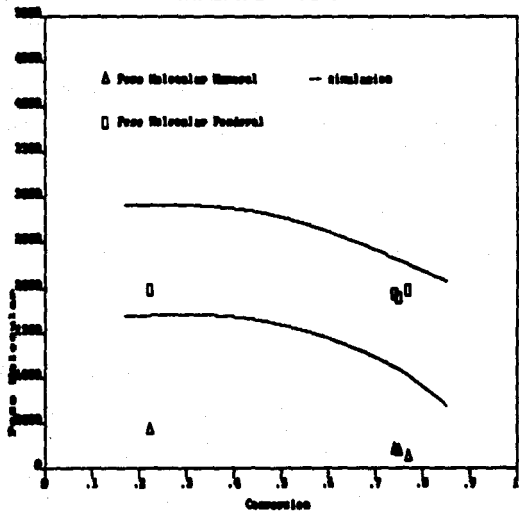


Figura 3.10e : Termograma del capotex final S.M.S.
 S.M.S : L.S.S = 7.5 g. Corrida 73.

Free Molecular (3 cases)



Efecto del Emulsificante

En la figura siguiente se muestra la conversión en función del tiempo para tres distintas concentraciones de agente tensactivo. Es claro que cuanto mayor sea la concentración de emulsificante habrá un mayor número de partículas presentes y una mayor velocidad de reacción, alcanzándose cada vez una mayor conversión final en el tiempo de reacción. En todos los casos el número de partículas fue constante, es decir, siempre predominó el mecanismo de nucleación micelar. A continuación se muestra una tabla donde se ve la el número de partículas a diferentes concentraciones de emulsificante.

Nº g-14	LBS (gr.)
4.0	2.5
7.06	5.0
7.13	7.5

La composición final de todos los copolímeros es prácticamente la misma : 88% de estireno, lo que no representa ningún avance con respecto a la corrida 2.

Al aumentar la concentración de agente tensactivo aumenta el número de gotas de emulsión y, por tanto, aumentan las probabilidades de colisión entre gotas y partículas aumentando así la inestabilidad.

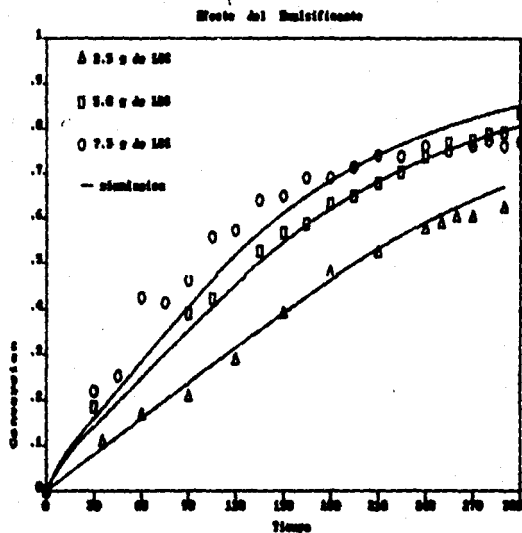


Figura 2.11 : Efecto de la concentración de emulsificante en la conversión : S/MSE.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Corrída 8

Condiciones :

Alimentación : 75/25 (S/PM)

Temperatura 58 °C

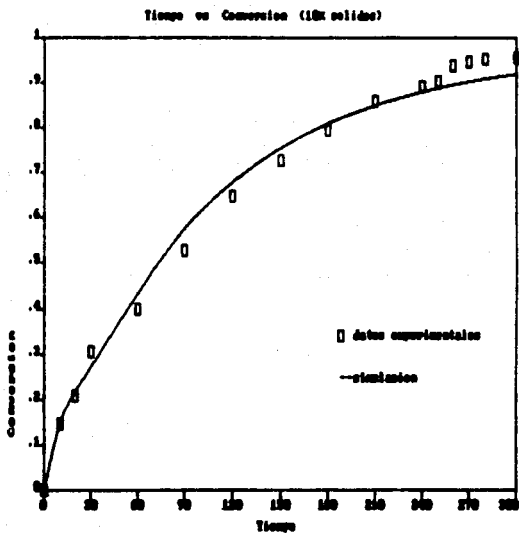
% sólidos : 10%

Emulsificante : 2.5 gr

En esta corrida se tiene, de nuevo, muy buena correlación entre los datos experimentales y los valores de simulación. Se alcanzó una conversión final de 92.66% en 5 horas de reacción. Este incremento tan grande se puede deber a la combinación de dos fenómenos : primero, a que existe un mayor número de micelas en donde inicia la polimerización (aumento en el número de partículas) y, segundo, a que hay una mayor concentración de iniciador con respecto a la concentración de monómeros.

En esta corrida no se presentó el problema de la estabilidad, ya que al tener conversiones elevadas, probablemente no hay suficiente monómero y las probabilidades de colisión disminuyen significativamente. Se nota una evolución continua del diámetro de partícula durante toda la reacción y el número de partículas se mantiene constante.

La composición del copolímero es de 76.92% en sol de estireno y una temperatura de transición vítrea de 111.16 °C y de 113 °C de acuerdo con el modelo de Fox.



**Figura 9.18a : Conversion en funcion del tiempo.
S/MMS : 10% de sólidos (Corrida 82).**

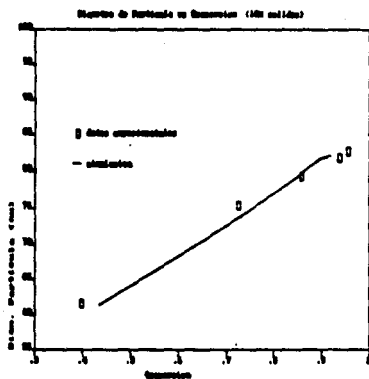


Figura 3.18a : Evolucion del diametro de partícula.
 S.1000 ; 10% de sólidos (Coorrida 6).

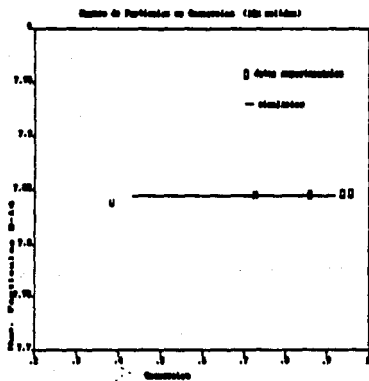


Figura 3.18b : Evolucion del número de partículas.
 S.1000 ; 10% de sólidos (Coorrida 6).

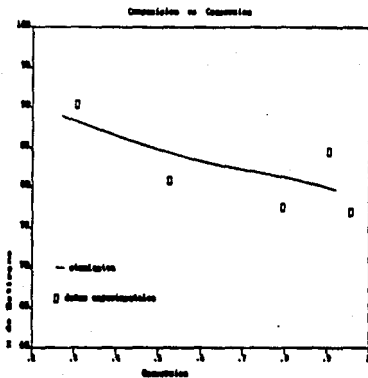


Figura 3.186 : Evolución de la composición en función de conversión. S/NºS : 106 de sólido. Corrida 82.

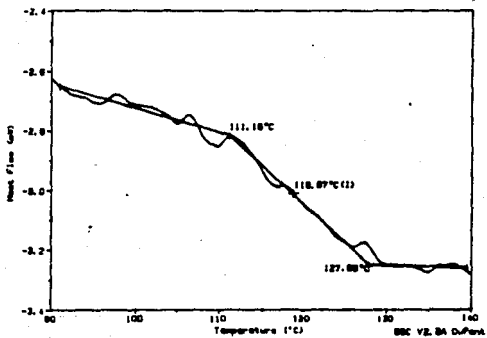


Figura 3.186 : Termograma del copolímero final 77% S.
S/NºS : 106 de sólido. Corrida 82.

Corrida 9

Condiciones :

Alimentación : 50/50 (S/cMS)

Temperatura : 50°C

% sólidos : 10%

Emulsificante : 5.0 gr

En esta corrida hubo problemas de estabilidad, a partir de los 200 minutos, los datos experimentales se empiezan a alejar de la curva de simulación. La estabilidad se pierde, en este caso, porque aunque sólo hay 10% de sólidos, la mitad de éstos corresponden a *m*-estilireno, que por su baja reactividad permanece durante mucho tiempo sin reaccionar en forma de gotas.

Sin embargo, como el cálculo del número de partículas no toma en cuenta la tasa de sólidos, no se observa ninguna variación importante. El diámetro seco de partícula aumenta a lo largo de toda la reacción y el número de partículas se mantiene constante también a lo largo de toda la reacción (nucleación ciclar).

Lo más significativo de esta corrida es que se modificó la composición de la alimentación para obtener un copolímero más rico en *m*-estilireno (36%) y como consecuencia la temperatura de transición vítrea se elevó hasta alrededor de los 123 °C, que es 23°C más elevada que la del poliestireno.

10 X solidos, 90/90, 30 C

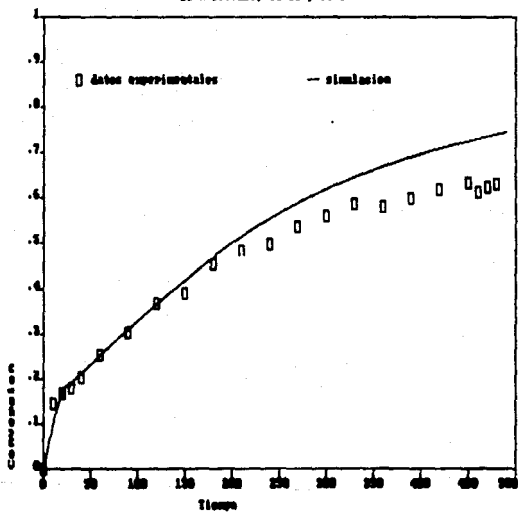


Figura 3.13a : Conversión en función del tiempo.

S/MS : 10% de sol., 90/90 (corrida 9).

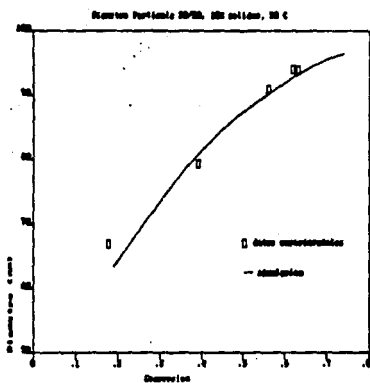


Figura 3.12b : Evolucion del diametro de particula.
 S=20% : 100 de sol., 20/20 Corrida 97.

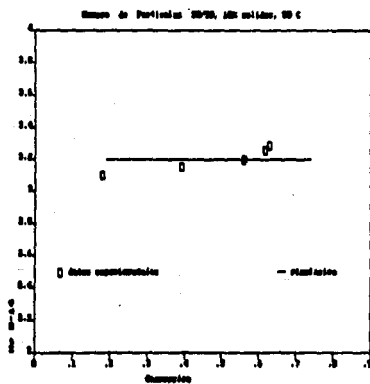
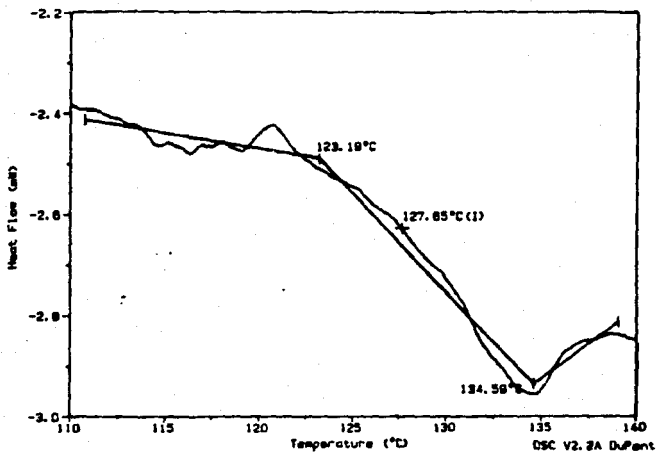


Figura 3.12c : Evolucion del numero de particulas.
 S=20% : 100 de sol., 20/20 Corrida 97.



**Figura 9.13d : Termograma del copolimero final 87% S.
 S/MS : 10% de sólido, 80/80. (Corrida 9).**

Efecto de la Tasa de Sólidos

En la figura se muestra las dos corridas con diferente tasa de sólidos. Es claro que al disminuir la tasa de sólidos se incrementa en forma importante la conversión final en el mismo tiempo de reacción. Para el caso en que se tiene 10% de sólidos es importante resaltar que se lograron conversiones muy elevadas en forma estable, debido al incremento en las velocidades de reacción y a que hay menos gotas presentes en el sistema con lo que disminuye la probabilidad de colisión entre gotas de sódmero y partículas de polímero.

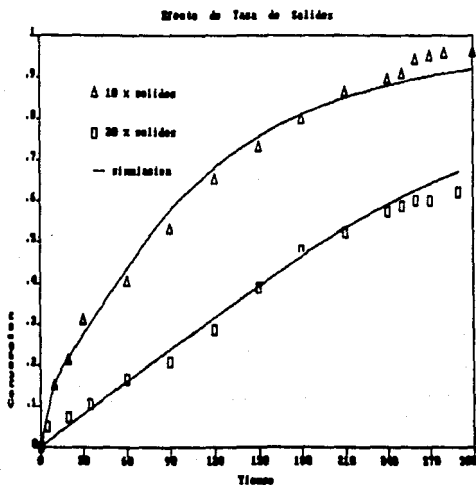


Figura 3.14 : Efecto del % de sólidos en la conversión S/mS.

Efecto de la Composición de la Alimentación (24).

En la figura se muestra en forma comparativa los datos de conversión en función del tiempo para las corridas 1,10,11,12 y 13 las cuales tienen diferentes proporciones de α -metilestireno en la alimentación. Se observa que conforme aumenta la proporción de α -metilestireno la velocidad de reacción disminuye debido a la baja reactividad de éste y, por tanto, las conversiones alcanzadas son cada vez menores. Además que la estabilidad es más difícil de conservar.

En cambio, conforme exista mayor proporción de α -metilestireno en la alimentación se obtendrán copolímeros más ricos en éste pero se tendrán siempre rendimientos bajos y problemas de estabilidad de la emulsión que redundarán en conversiones bajas.

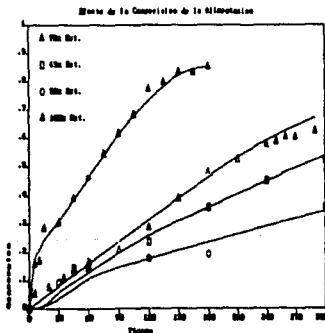


Figura 2.10 : Efecto de la composición de la alimentación en la conversión S/MSE.

Conclusiones

El sistema de copolimerización de estireno y α -metilestireno en emulsión es uno que presenta diversos fenómenos que hacen que la copolimerización no se lleve a cabo fácilmente, por lo que solamente se habían obtenido conversiones pobres. Este hecho se atribuye a, primero, la baja reactividad del α -metilestireno, al efecto antependitise y a la pérdida de estabilidad de la emulsión.

El aumento en la conversión final se logró primero, con el aumento de la temperatura del sistema, ya que los valores de las constantes de polimerización se incrementan y, por tanto, también se eleva la velocidad de polimerización.

Segundo, con el aumento de la concentración de agente tensoactivo ya que con esto se aumenta el número de lugares en donde es posible la polimerización y éste es directamente proporcional a la velocidad de polimerización.

Tercero, con la disminución de la tasa de sólidos, con esto se logra que exista una cantidad mayor tanto de iniciador como de agente tensoactivo con relación a la concentración de los monómeros por lo que la velocidad de polimerización también aumenta.

Es importante hacer notar que la variación de los parámetros anteriores solamente tienen un efecto en la conversión final y no en el contenido de α -metilestireno en el copolímero. Con el objeto de aumentar la proporción de éste en el copolímero y al mismo tiempo lograr conversiones elevadas, se varió la composición en la alimentación y se disminuyó la tasa de sólidos en una misma corrida (corrida 9), lográndose copolímeros con una temperatura de

transición vítrea de aproximadamente 123 °C.

En todas las corridas que se realizaron el número de partículas se mantuvo constante, lo que sugiere que el mecanismo de nucleación que se presenta en este sistema es el micelar. Además se comprobó por medio de la simulación que no se presenta el efecto vítreo, es decir, la disminución de la velocidad de polimerización por la rigidización de las cadenas de polímero.

Las reacciones de copolimerización de estireno y α -metilestireno presentan, al final de la reacción, una disminución de la velocidad de polimerización que se había atribuido al efecto antependítico, pero por medio de la simulación del proceso se comprobó que dicha disminución se debe tan solo a la extraordinariamente baja reactividad del α -metilestireno, es decir, el efecto antependítico no se presenta en las condiciones experimentales y es probable que se presente cuando exista en el sistema una mayor concentración de α -metilestireno, lo que traería como consecuencia otra serie de problemas como : conversiones muy bajas debida a la presencia de grandes cantidades (mayores 50%) de α -metilestireno y poca estabilidad de la emulsión.

Otra causa por la que en algunas corridas hubo un estancamiento de la polimerización fue la pérdida de estabilidad de la emulsión. Este fenómeno se presenta aparentemente en forma aleatoria y se manifiesta por la aparición de flóculos de polímero hinchados en los sonómetros. La formación de dichos flóculos se produce cuando partículas de polímeros chocan con gotas de sonómetro absorbiéndose en ellas y precipitándose, por lo que la inestabilidad se favorece cuando el intervalo II de la polimerización en emulsión se extiende

Simulación

El modelo de simulación que se utilizó para todas las corridas fue desarrollado por Vázquez F.S (24), está basado en el modelo de Moore (13), se desarrolló específicamente para el sistema de copolimerización de estireno y α -metilestireno e incluye al efecto antipénolico.

Las principales ecuaciones que resuelve este modelo son las siguientes :

A.- Conversiones parciales :

$$\frac{dx_1}{dt} = \frac{K_{p_{11}} [M_1]_p \bar{n}_1 M_p}{[M_1]_0 M_a} + \frac{K_{p_{21}} [M_1]_p \bar{n}_2 M_p}{[M_1]_0 M_a}$$

$$\frac{dx_2}{dt} = \frac{K_{p_{22}} [M_2]_p \bar{n}_2 M_p}{[M_2]_0 M_a} + \frac{K_{p_{12}} [M_2]_p \bar{n}_1 M_p}{[M_2]_0 M_a} + \frac{K'_{p_{22}} \bar{n}'_2 M_p}{[M_2]_0 M_a}$$

Se resuelven mediante el método numérico de Runge-Kutta de 4^o orden.

B.- Estimación de $[M]_p$:

Gracias al enorme parecido entre los valores de hinchamiento de los homopolímeros en sus monómeros del estireno y del α -metilestireno (S.1M y S.2M respectivamente), la concentración de monómero en la partícula se calculan :

$$[M]_p = [M]_{p,i} \phi_i$$

en la que ϕ_i es la composición del monómero i en las gotas.

C.- Estimación de \bar{n} :

Este sistema de polimerización ha demostrado comportarse como el caso II de Smith-Ewart, pudiéndose tomar a $\bar{n} = 0.5$.

a) \bar{n}'_1 :

Se define B como (24) :
$$B = \frac{Kp_{21}}{Kp_{22}} + \frac{[M_1]_p}{[M_2]_p}$$

$$\bar{n}'_1 = \frac{\bar{n}}{1 + B}$$

b) \bar{n}'_2 :

$$\bar{n}'_2 = \frac{B + \bar{n}}{1 + B}$$

c) \bar{n}'_3 :

$$\bar{n}'_3 = \frac{\beta \bar{n} n_2}{\gamma(1-\beta) + 1}$$

D.- Constantes de Polimerización :

Las constantes de polimerización son obtenidas de la literatura a excepción de Kp_{22} que se determina mediante ajustes de datos experimentales (24).

E.- Número de partículas :

El número de partículas se obtiene a partir de las mediciones de diámetro de partícula por dispersión de luz.

F.- Conversión total :

La conversión total se calcula mediante :

$$X = \frac{[M_1]_0 X_1 + [M_2]_0 X_2}{[M]_0}$$

G.- Composición del copolímero :

. Se calcula en función de las conversiones individuales mediante :

$$Y_1 = \frac{[M_2]_0 X_1}{[M_1]_0 X_1 + [M_2]_0 X_2}$$

H.- Temperatura de Transición vítrea :

Estas se calculan siguiendo el modelo de Fox :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{M_A}{T_{gPA}} + \frac{M_B}{T_{gPB}}$$

en donde M_A y M_B son las fracciones masa de los monómeros A y B en el copolímero y T_{gPA} y T_{gPB} son las temperaturas de transición vítrea de cada homopolímero.

A continuación se presenta el listado del programa de simulación utilizado.

```

10 REM COPOLIMERIZACION EN EMULSION CON EAP
20 REM PROGRAMA DPLM
30 REM VERSION CON PESOS MOLECULARES
40 REM Y CALCULO DE TG (FOX)
50 DEF FNR(X)= INT (X*1000! + .5)/1000!
60 NR= 6.023E+23
70 DT =1
80 NR= .5
90 REM CONDICIONES INICIALES INTERV. II
100 T=0
110 X1=0
120 X2= 0
130 REM VALORES GRALES DE LA COPOLIM.
140 READ MM1,MM2,DM1,DM2,DP
150 READ CM
160 READ KP(1,1),KP(2,2),R1,R2,R
170 KP(1,2)= KP(1,1)/R1
180 KP(2,1) = KP(2,2)/R2
190 KD22= KP(2,2)/(R+1000)
200 READ KM
210 READ RW
220 REM VALORES DE LA CORRIDA
230 READ MO1,MO2
240 MO= MO1+ MO2
250 MM= MO1*MM1 +MO2*MM2
260 REM CALC. DE CONC. DE ALIM.
270 CM1= CM*F11
280 CM2= CM*F12
290 MG1= MO1*MM1
300 MG2= MO2*MM2
310 READ NP
320 REM VALORES DE TG
330 READ TG1,TG2
340 REM RUNGE-KUTTA
350 FOR J= 1 TO 310
360 XC1= X1
370 XC2= X2
380 GOSUB 800
390 K1=DX1
400 L1= DX2
410 XC1= X1 +DT/2*K1
420 XC2= X2 +DT/2*L1
430 GOSUB 800
440 K2= DX1
450 L2= DX2
460 XC1= X1 + DT/2*K2
470 XC2= X2 + DT/2*L2
480 GOSUB 800
490 K3= DX1
500 L3= DX2

```

```

510 XC1= X1 + DT*K3
520 XC2= X2 + DT*L3
530 GOSUB 800
540 K4= DX1
550 L4= DX2
560 X1= X1 + DT/6*(K1+2*K2+2*K3+K4)
570 X2= X2 + DT/6*(L1 +2*L2+2*L3+L4)
580 REM CALCULO DE LA CONVERSION TOTAL
590 X=(M01*X1+M02*X2)/M0
600 REM CALCULO DE LA COMPOSICION DE COPOLIMERO
610 Y1= M01*X1/(M0*X)
620 T = T + DT
630 REM CALCULO DE PESOS MOLECULARES
640 CTM= 30*KM*CM*NP/NA/(M01*DX1 + M02*DX2)
650 BT= 60*RW/NA/(M01*DX1+M02*DX2)
660 PMM= (MM1*CM1+MM2*CM2)/CM
670 REM PESOS MOLECULARES INSTANTANEOS
680 MM1= PMM/(BT/2 + CTM)
690 MM1= PMM*(2*CTM+3*BT)/(CTM+ BT)^2
700 REM PESOS MOLECULARES ACUMULATIVOS
710 IN1=(X-XA)/MM1 + IN1
720 IN2 = (X-XA)*MM1 + IN2
730 MW =X/IN1
740 MW = IN2/X
750 XA= X
760 REM CALCULO DE TG (FOX )
770 MPM = MM1*Y1 + MM2*(1-Y1)
780 W1 = Y1*MPM/MM1
790 TGP = (W1/TG1 + (1-W1)/TG2)^-1
800 REM IMPRESION DE RESULTADOS
810 IF (T/30)(<) INT (T/30) THEN 860
820 PRINT " T =" ;T; " MINS          X(X)= " ;FNR(X*100)
830 PRINT " X1(X)= " ;FNR(X1*100); "          X2(X)= " ; FNR(X2*100)
840 PRINT " Y1 (% MQL) = " ;FNR(Y1*100); " TG , FOX = " ;FNR(TGP -273.16); "
850 PRINT " MM = " ;FNR(MM); " G/MOL MW =" ;FNR(MW); " G/MOL "
860 NEXT J
870 END
880 REM SUBROUTINA DE CALCULO DE DX1/DT Y DX2/DT
890 XC= (M01*XC1 +M02*XC2)/M0
900 IF M02 (<= 0 THEN 1000
910 IF M01 (<= 0 THEN 1000
920 F11 = M01*(1-XC1)/(M0*(1-XC))
930 F12 = 1 -F11
940 CM1= CM*F11
950 CM2= CM*F12
960 MP1= (MM1*CM1+MM*XC/DP)/(1- MM1*CM1/DM1 - MM2*CM2/DM2)
970 MP2= M01*MM2*CM2/(MM1*CM1)
980 M01= M01*MM1*(1-XC1) - MP1
990 M02= M02*MM2*(1-XC2) - MP2
1000 GOTO 1130

```

```

1010 REM INTERVALO III
1020 MP1= MO1*MM1*(1-XC1)
1030 MP2= (CM*(MP1/DM1 + MM*X/DP)- MP1/MM1)/(1/MM2 - CM/DM2)
1040 CM1= (MP1/MM1)/(MP1/DM1 + MP2/DM2 + MM*X/DP)
1050 CM2= CM - CM1
1060 MG2= MO2*MM2*(1-XC2) - MP2
1070 GOTO 1130
1080 MP1= MO1*MM1*(1-XC1)
1090 MP2= MO2*MM2*(1-XC2)
1100 CM1= (MP1/MM1)/(MP1/DM1 + MP2/DM2 + MM*X/DP)
1110 CM2= CM1*(MP2/MM2)/(MP1/MM1)
1120 REM CALC. DE NUM. DE RADIC.
1130 A= KP(2,1)*CM1/(KP(1,2)*CM2)
1140 NR1= A*NR/(1+A)
1150 NR2= NR-NR1
1160 REM EFECTO ANTEPENULTIMO
1170 B= 1 +R*1000!*CM2+ R/R1*CM1*1000!
1180 BET= (B-SQR(B^2 -4*R*CM2*1000!))/2
1190 GM= (R/R2*CM1*1000!+ R*CM2*1000!- BET)/(R*CM2*1000!)
1200 ND2= BET/(GM*(1-BET)+1)*NR2
1210 REM CALCULO DE DX1/DT Y DX2/DT
1220 DX1= 60*(KP(1,1)*CM1*NR1 + KP(2,1)*CM1*NR2)*(NP/(NA*MO1))
1230 DX2= 60*(KP(2,2)*CM2*NR2- KD22*ND2 + KP(1,2)*CM2*NR1)*(NP/(NA*MO2))
1240 RETURN
1250 DATA 104.14, 118.18, 0.903, 0.91, 1.15
1260 DATA 5E-3
1270 DATA 1.25E5, 6.30E3, 1.3, .3, .1130
1280 DATA 1.5
1290 DATA .75E13
1300 DATA 1.80E-3, 5.33E-4
1310 DATA 4.200E14
1320 DATA 374.66, 449.16

```

Bibliografía.

- 1.- Bandrup F., POLYMER HANDBOOK, E.H., Issergut, II (1975).
- 2.- Becher P., EMULSIONS THEORY AND PRACTICE, Reinhold Publishing Corporation, N.Y., (1967).
- 3.- Bueche F., PHYSICAL PROPERTIES OF POLYMERS, Wiley, N.Y., (1962).
- 4.- Deshpande D.D., PHYSICAL CHEMISTRY OF MACROMOLECULES, Panjab, India, (1984).
- 5.- García Rubio L.H., Mc Gregor J.F. y Masielec A.E., ADV. CHEM. SERIES, 283, 311, (1983).
- 6.- Gardon J.L., J. POLYM. SCI. A1, 11, 241, (1973).
- 7.- Biannetti E., Storti G., J. POLYM. SCI., A, 26, 1865, (1968).
- 8.- Gómez A.B., Soares B.G., J. POLYM., SCI., A, POLYM. CHEM., 353, 63, (1967).
- 9.- Hansen F.K., Ugelstad J., "PARTICLE EMULSION MECHANISMS", Irja Piirsa, "Emulsion Polymerization", Academic Press, Londres, (1982).
- 10.- Jenkins A.D. edit., POLYMERS SCIENCE, A MATERIALS SCIENCE HANDBOOK, North Holland Publishing Co., Amsterdam, (1977).
- 11.- Kirk-Othmer, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 3^a ed, V. 21, J. Wiley, N.Y., (1983).
- 12.- Lowry G.G., POLYM. SCI., 42, 463-477, (1968).
- 13.- Marten F.L., Masielec A.E., J. APPL. POLYM. SCI., 27, 489, (1982).

- 14.- Melik , Fagler , FUNDAMENTALS OF COLLOIDAL STABILITY IN QUIESCENT MEDIA, ,
- 15.- Nozura N., Fujita K., MAKROMOL. CHEM. SUPPL., 25, (1983).
- 16.- Nozura N., "DESORPTION AND REABSORPTION OF FREE RADICAL IN EMULSION POLYMERIZATION", Irja, Pirena, "Emulsion Polymerization, Academic Press, Londres, (1982).
- 17.- Odian G., PRINCIPLES OF POLYMERIZATION, J. Wiley, N.Y., (1970).
- 18.- O'Driscoll K.F., Gasparro F.P., J. MACROMOL. SCI. CHEM., A1, 643, (1967).
- 19.- Philip P.V., et al., POLYM BULL., 12, 331, (1984).
- 20.- Sebastian D.H., Biesenberger J.A., POLYM ENG. SCI., 19, 3, (1979).
- 21.- Soh S.K., Sundberg D.C., J. OF POLYM. SCI. C, 28, 1345, (1982).
- 22.- Vanderhoff J.W., J. POLYM. SCI., Symposium, 72, 198, (1983).
- 23.- Vázquez F.B., Ramirez M., Cruz M.A., MEMORIAS., IV SIMPOSIO NACIONAL DE POLIMEROS, SPN, México, (1989).
- 24.- Vázquez F.B., Tesis, Facultad de Química, UNAM, México, (1990).

durante un tiempo prolongado, aumentando así las probabilidades de colisión. Como el α -estilireno es muy poco reactivo, se mantiene en el sistema en forma de gotas durante mucho tiempo, por lo que es posible pensar que ésta es la causa de la poca estabilidad y del carácter aleatorio del fenómeno.