

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

1
ze

División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Química

ESTUDIO DE LA POLITICA DE ADICION
DE LOS MONOMEROS
EN LA COPOLIMERIZACION DEL SISTEMA
ESTIRENO - ACRILATO DE BUTILO

T E S I S

que para obtener el grado de :
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA
QUIMICA (PROCESOS)

p r e s e n t a :

I.Q. EBNER AZUARA NIETO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1991



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.

I N D I C E

I. INTRODUCCION	1
II. ASPECTOS TEORICOS	
1. Conceptos Generales.	4
2. Mecanismo de la Polimerización	7
3. Teoría de Smith-Ewart.	12
4. Copolimerización en Cadena	17
III. ANTECEDENTES	20
IV. PARTE EXPERIMENTAL.	26
V. MODELO PARA COPOLIMERIZACION	31
VI. CALCULOS.	38
VII. RESULTADOS Y DISCUSION	
1. Efecto del Programa de Adición	41
2. Efecto de la Secuencia de Adición.	64
3. Efecto del Tiempo de Traslape.	71
4. Efecto de la Velocidad de Adición.	78
VIII. CONCLUSIONES.	81
IX. RECOMENDACIONES	83
X. APENDICE	84
XI. BIBLIOGRAFIA.	89

I. INTRODUCCION .

La polimerización en emulsión es un proceso heterogéneo donde la fase orgánica (monómeros) y el polímero final son dispersados y estabilizados en agua con la ayuda de un agente tensoactivo (emulsificante). Los radicales que inician la polimerización son comúnmente solubles en la fase acuosa y no en la fase orgánica.

Cuando en la polimerización en emulsión dos monómeros son polimerizados simultáneamente, el proceso se conoce como copolimerización y al producto se le llama copolímero. La copolimerización es muy importante desde el punto de vista tecnológico, pues incrementa la habilidad del especialista en esta área para producir polímeros con propiedades específicas deseadas, mezclando monómeros en cantidades adecuadas.

Comercialmente la polimerización en emulsión es usada en la producción de polímeros elastoméricos y termoplásticos como: Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS), Metilacrilato-Butadieno-Estireno (MBS), Policloruro de Vinilo (PVC) y Hule Estireno-Butadieno (SBR). Sin embargo, su mayor aplicación industrial radica en la fabricación de pinturas, recubrimientos textiles y adhesivos.

En el caso de copolímeros, las propiedades finales están ligadas al proceso de síntesis, microestructura (Johnston, 1974), composición global y morfología de las partículas de latex. Por esta razón, los procedimientos de síntesis de copolímeros estructurados han sido motivo de varios estudios en los últimos diez años.

En un proceso intermitente en que se utilizan monómeros de diferente reactividad, los copolímeros formados no tienen una composición homogénea (Cruz y col., 1985). Para obtener partículas de latex con una composición constante, se han empleado técnicas de copolimerización en semicontinuo con una adición controlada del monómero más activo, a una velocidad inferior ó al menos igual a la velocidad de polimerización (Snuparek, 1984; Cruz y col., 1985; Guyot y col., 1980). Por otra parte, se han desarrollado técnicas para obtener expresamente una composición no uniforme para preparar acrílicos estructurados (Basset y Hay, 1980) y, en la síntesis de copolímeros núcleo-coraza y multicapas mediante una adición controlada de monómeros sobre una semilla de partículas especialmente preparadas (Stutman y col., 1985; Misra y col., 1979).

En particular, el sistema estireno-acrilato de butilo resulta especialmente interesante por la naturaleza de sus componentes. El estireno es un monómero altamente hidrofóbico que produce polímeros rígidos, mientras que el acrilato de butilo es un monómero más polar, ligeramente soluble en agua y cuyo homopolímero es elastomérico a temperatura ambiente.

Estudios recientes (Min y col., 1983; Somani y Shaw, 1981; Noolandi y Hong, 1982) han demostrado que los copolímeros pueden incrementar la compatibilidad de homopolímeros que originalmente no lo son, como es el caso del poliestireno (PS) y el poliácrilato de butilo (PABu), mejorando las propiedades del producto final. Los procesos semicontinuos facilitan la producción de copolímeros de diferente composición, dentro de un mismo

reactor, variando únicamente el programa de adición de los monómeros. Hasta ahora, ninguno de los trabajos publicados ha estudiado un sistema semicontinuo que tenga como variables la secuencia de adición, el tiempo de traslape (adición de los dos monómeros a la vez) y las velocidades individuales de adición de los monómeros. Por todo lo anterior, en el presente trabajo se utilizó un reactor semicontinuo para copolimerizar los monómeros estireno (S) y acrilato de butilo (ABu), teniendo como principales objetivos los siguientes:

1. Desarrollar un programa sencillo para computadora, capaz de calcular la composición y microestructura de los copolímeros, basado en datos experimentales (evolución del % de sólidos) y aplicando la teoría de la copolimerización por radicales libres.
2. Estudiar el efecto del programa de adición sobre la composición de los copolímeros S/ABu sintetizados.
3. Analizar los cambios en la cinética de copolimerización que producen el tiempo de traslape, la secuencia de adición y las velocidades individuales de adición de los monómeros.

II. A S P E C T O S T E O R I C O S .

1. CONCEPTOS GENERALES.

Desde un punto de vista general, los componentes principales para un sistema de polimerización en emulsión son: monómero(s), medio dispersante, agente emulsificante y un iniciador generador de radicales. Si bien, a últimas fechas se han estudiado sistemas sin emulsificante, estos no han alcanzado todavía aplicación a nivel industrial.

El medio dispersante casi siempre es agua y su calidad es de gran importancia, ya que la presencia de iones extraños en concentraciones elevadas puede interferir con el proceso de iniciación ó con la acción del emulsificante; es por esto que generalmente se utiliza agua deionizada como medio dispersante.

El agente emulsificante es un tensoactivo cuya acción principal es la formación de micelas, dentro de las cuales se efectúa la polimerización en emulsión. La energía libre superficial del sistema disminuye a medida que se incrementa la concentración de emulsificante, como puede verse en la figura 1. Para explicar la acción del emulsificante, consideraremos un sistema con solo agua y emulsificante, éste último por ser una sustancia superficialmente activa, posee dos regiones: una región polar que tiene afinidad por el medio acuoso y otra región no polar que no posee dicha afinidad. Los términos 'Hidrofílico' e 'Hidrofóbico' son utilizados para distinguir dichas regiones respectivamente.

Las moléculas de emulsificante son representadas convencionalmente por una pequeña barra con una burbuja en el extremo, la barra representa la porción hidrofóbica y la burbuja la porción hidrofílica. Muchas de las propiedades de estas moléculas provienen de la tendencia de la porción hidrofóbica a ser expulsada de la fase acuosa, mientras al mismo tiempo la porción polar es retenida por la fase acuosa, reduciéndose con esto la energía libre y favoreciendo que las moléculas se adsorban en las interfases agua/aire ó agua/monómero.

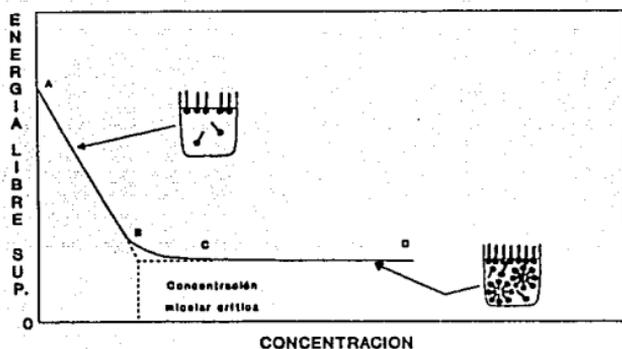


Fig.1. Variación de la energía libre superficial vs la concentración de emulsificante.

En la figura 1, la porción descendente (A-B) de la curva de energía libre superficial contra concentración de emulsificante, se interpreta como la sustitución gradual de la interfase aire/agua por una interfase aceite/agua, siendo esta última de menor energía libre superficial. Cuando se ha añadido suficiente emulsificante para saturar la superficie, ya no ocurre mayor reducción en la energía libre (porción (C-D) de la curva).

Para que el sistema se estabilice a sí mismo después de la saturación de la interfase agua/aire, debe operar un nuevo mecanismo para que la porción hidrofóbica de las moléculas pueda removerse de sus alrededores acuosos. La formación de micelas ha sido postulado como el mecanismo ocurrente; muchas moléculas individuales de emulsificante se arreglan de tal manera que las partes hidrofóbicas quedan en el interior de la micela y las partes hidrofílicas están en la superficie exterior. La forma más aceptada para las micelas, es la esférica.

Las micelas tienen además la habilidad de embeber pequeñas cantidades de sustancias no polares que se absorben en su interior. En este fenómeno que se conoce como solubilización, el monómero insoluble en agua pasa al interior hidrofóbico de las micelas, permitiendo un aumento de la entropía debido a la mezcla de líquidos no polares. Dicho fenómeno es esencial en la polimerización en emulsión, ya que el monomero solubilizado en el interior de las micelas constituye el principal sitio de la polimerización.

Los iniciadores utilizados en la polimerización en emulsión casi siempre son del tipo solubles en agua (como el

persulfato de potasio y el persulfato de amonio), aunque pueden utilizarse también iniciadores parcialmente solubles como lo son los azocompuestos.

Por iniciación, se considera la totalidad de procesos que permiten que un centro propagante esté en el lugar de la polimerización. Estos procesos incluyen varias etapas individuales, entre las cuales se encuentran:

- (a) Formación de radicales por descomposición del iniciador.
- (b) Reacción con agua para la formación de otros radicales.
- (c) Reacción con moléculas de monómero disueltas en la fase acuosa.
- (d) Transferencia de radicales o centros propagantes oligoméricos, de la fase acuosa hacia el 'locus' ó sitio de la polimerización.
- (e) Iniciación de centros propagantes dentro del 'locus' de la polimerización.

Dentro del sistema de emulsión, algunos otros componentes pueden estar presentes; como pueden ser los agentes de transferencia (por ejemplo los mercaptanos), usados para controlar el peso molecular del polímero, y los electrolitos, utilizados para regular el pH de la emulsión.

2. MECANISMO DE LA POLIMERIZACION.

No obstante que muchos años han transcurrido desde el descubrimiento de que las reacciones de polimerización podían llevarse a cabo vía emulsión, aún en nuestros días, a medio siglo de las primeras polimerizaciones en emulsión, no todos los

aspectos del mecanismo involucrado están entendidos por completo. Una de las razones principales para ello es la multiplicidad de reactivos, aditivos y fenómenos interactuantes presentes, aún en los sistemas relativamente simples.

Al igual que para otros fenómenos, para elucidar el mecanismo de la polimerización en emulsión es necesario comenzar por tener lo que se considera como un sistema 'ideal', conteniendo solamente los ingredientes esenciales: agua, un monómero insoluble en agua, emulsificante y un iniciador generador de radicales libres.

La descripción cualitativa del mecanismo, basada en el sistema ideal, fue postulada por Harkins (1945, 1946) en una serie de notas cortas, y es considerada la teoría cualitativa de polimerización en emulsión más importante que ha aparecido en la literatura. La teoría fue desarrollada con mucho mayor detalle en dos artículos posteriores (Harkins 1947 y 1950).

En la figura 2 se observa una representación esquemática de un sistema de polimerización en emulsión. El sistema consiste de tres tipos de partículas: gotas de monómero emulsificado, de tamaño entre 1-10 μ ; micelas de jabón conteniendo monómero solubilizado con tamaño aproximado de 100 Å ; y partículas de polímero hinchadas con monómero, estabilizadas por el emulsificante, teniendo un tamaño entre 500-1000 Å .

Conforme la reacción procede, más emulsificante es requerido para estabilizar las partículas de polímero en crecimiento, hasta que finalmente las micelas de jabón desaparecen y a medida que las partículas continúan creciendo, las gotas de

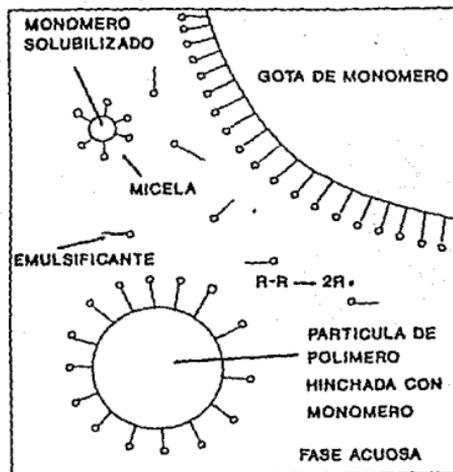


Fig.2. Representación simplificada de un sistema de polimerización en emulsión.

monómero van disminuyendo hasta que en las etapas finales de la reacción solamente permanecen partículas de polímero hinchadas con monómero. Los puntos principales de la teoría de Harkins son los siguientes:

1. La función principal de las gotas de monómero es actuar como una reserva desde donde las moléculas de monómero pueden difundir a través de la fase acuosa hacia las micelas de jabón ó partículas de latex conteniendo monómero y polímero.
2. El sitio principal para la nucleación ó formación de partículas de polímero son las extremadamente pequeñas cantidades de monómero solubilizado contenido en las micelas, formadas por efecto del surfactante. Por otra parte, el sitio principal para la formación de polímero son las partículas de polímero ya formadas hinchadas con monómero. Dichas partículas tienden a absorber monómero de la

fase acuosa que se encuentra a su alrededor, debido a que el proceso de polimerización va consumiendo el monómero que se encuentra dentro de las partículas a medida que transcurre la polimerización. Esto provoca que la partícula monómero-polímero crezca y rápidamente exceda el tamaño micelar desde el cual fue derivada.

3. El crecimiento de una partícula monómero-polímero tiene como consecuencia principal un aumento en su área superficial. Es por esto que tiende a adsorber jabón monomolecular desde la fase acuosa, lo que origina la disociación de las micelas que contenían monómero pero que no habían comenzado a polimerizar. Por lo tanto, el jabón 'micelar' tiende a ser cambiado por jabón 'adsorbido' a medida que la polimerización procede.

4. La adsorción continua de jabón micelar sobre las partículas de monómero-polímero en crecimiento, conduce a la desaparición del jabón micelar como tal. De acuerdo a Harkins esta etapa es alcanzada relativamente pronto en la reacción, entre el 10-20% de conversión.

5. El continuo embebido del monómero dentro de las partículas en crecimiento de monómero-polímero, conduce a la desaparición de las gotas de monómero como una fase separada. Esto sucede después de que el jabón micelar ha desaparecido y en consecuencia el sistema contiene en esta etapa solamente partículas de polímero hinchadas con monómero.

6. Aunque no lo plantea explícitamente, Harkins asume que la iniciación primaria de los centros activos ocurre en la fase acuosa. El punto de vista más razonable es que los centros son

generados en la fase acuosa y pasan a través de las micelas y partículas de monómero-polímero por un proceso tal como la difusión al azar.

La teoría de Harkins, puede ilustrarse en tres intervalos:

Intervalo I.

El sistema reaccionante experimenta un cambio significativo durante este intervalo. El número de partículas se estabiliza a un valor que sólo es una pequeña fracción de la concentración de las micelas inicialmente presentes, alrededor del 0.1% (el número de partículas está en el rango de 10^{13} - 10^{15} partículas/ml).

A medida que las partículas crecen en tamaño y adsorben más y más surfactante, la concentración del emulsificante disminuye por abajo de su concentración micelar crítica (CMC), produciendo que las micelas inactivas se desestabilicen y desaparezcan por la disolución del surfactante. Hacia el final del Intervalo I ó bien, en el inicio del intervalo II, todo ó casi todo el emulsificante del sistema ha sido adsorbido por las partículas de monómero-polímero. Como consecuencia, las gotas de monómero son relativamente inestables y coalescen si se suspende la agitación. El Intervalo I es generalmente el más corto, su duración varía en el rango del 2 al 15% de conversión, de acuerdo a determinaciones de Ugelstad y Hansen (1976). Sin embargo, si la velocidad de iniciación es lenta, el Intervalo I puede prolongarse a conversiones más altas.

A medida que los monómeros son más solubles en agua, el Intervalo I es más rápido, debido a que la nucleación homogénea aumenta.

Intervalo II.

Este intervalo empieza al final del Intervalo I, cuando ya no existe formación de partículas, y termina cuando el monómero presente como una fase separada desaparece. El límite superior varía considerablemente para diferentes monómeros, siendo por ejemplo: del 20% de conversión para el acetato de vinilo y aproximadamente del 70% para el cloruro de vinilo.

El volumen de las partículas aumenta proporcionalmente a la conversión, por lo que la concentración de monómero dentro de ellas se considera constante; esto implica también que la constante de terminación no varía durante el intervalo.

Intervalo III.

Cuando el monómero desaparece como una fase separada en forma de gotas, se pasa al Intervalo III. En dicho intervalo la concentración de monómero disminuye, dando como resultado un aumento en la conversión, mientras que por otro lado, el volumen de la partícula disminuye ligeramente debido a la diferencia en densidades del polímero respecto al monómero.

3. TEORIA DE SMITH-EWART

A fines de los 40's, Smith y Ewart (1948 y 1949) trataron la descripción física de Harkins en una forma

cuantitativa y desarrollaron una teoría que hasta la fecha es considerada como la teoría cuantitativa canónica de la polimerización en emulsión. Su tratamiento original incluía solamente los intervalos I y II. Los puntos más sobresalientes de dicha teoría pueden resumirse como sigue:

Intervalo I.

Smith y Ewart consideran que todos los radicales libres son generados en la fase acuosa, por lo que un factor clave en esta es la competencia existente entre las partículas de polímero ya formadas y las micelas de emulsificante, en la captura de los radicales provenientes de la fase acuosa. Smith y Ewart derivaron una ecuación para la velocidad de nucleación de partículas suponiendo una isoterma de adsorción con equilibrio irreversible para el emulsificante en el polímero.

$$\frac{dN}{dt} = K \left[\frac{R_i}{g_v} \right]^{0.4} [A_s(E)]^{0.6} \dots \dots \dots (1)$$

En donde: R_i = Velocidad de producción de radicales

g_v = Velocidad de crecimiento de partícula

A_s = Area específica del surfactante

(E) = Concentración de surfactante

N = Número de partículas

t = tiempo

K = Constante entre 0.37 y 0.53 que depende de la eficiencia de las micelas en la captura de radicales en competencia con las partículas de polímero.

El número de partículas N predicho por la ecuación (1), tiene soporte experimental para monómeros poco solubles en agua, como el estireno, y con una concentración de emulsificante en el sistema arriba de su C.M.C.

Intervalo II.

Smith y Ewart procuraron predecir la velocidad de polimerización y su dependencia con la concentración de los componentes presentes en el sistema de reacción. Dado que la velocidad de reacción (R_p) en una polimerización en emulsión es igual a la velocidad de reacción dentro de las partículas, el problema básico en la cinética de la polimerización en emulsión, es la determinación del número promedio de radicales por partícula (n) cuando los radicales formados en la fase acuosa son absorbidos continuamente por las partículas, por lo tanto:

$$R_p = - \frac{dM}{dt} = K_p (M)_p n N/N_a \dots \dots \dots (2)$$

En donde: R_p = Velocidad de reacción (moles de monómero reaccionado/lt emulsión).

K_p = Constante de propagación en las partículas (lt/mol-seg.)

$(M)_p$ = Concentración de monómero en las partículas (mol/lt-part.)

n = Número promedio de radicales por partícula

N = Número total de partículas/lt emulsión

N_a = Número de Avogadro

Para el cálculo de n , Smith y Ewart consideraron un balance sobre el número de partículas de polímero teniendo en

radicales (Nn) y derivaron la fórmula de recursión siguiente:

$$Ra(Nn-1)/N + (n+1)Kd(Nn+1) + (n+2)(n+1)(Kt^*/v)(Nn+2) = - Ra Nn/N + nKdNn + n(n-1)(Kt^*/v)Nn \dots \dots (3)$$

Donde: Ra = Velocidad total de absorción de radicales en las partículas (molécula/seg -lt agua)

Kd = Constante de velocidad de desorción de radicales desde las partículas (seg⁻¹)

Kt* = Constante de terminación en las partículas (lt/molécula-seg)

Nn = Número de partículas conteniendo n radicales/lt agua

N = Número total de partículas/lt agua

v = Volumen de partícula (lts)

Para la cual Smith y Ewart asumieron que prevalece el estado estacionario, por lo que la variación del número de partículas con n radicales con respecto al tiempo, puede considerarse cero ((dNn/dt) = 0).

Smith y Ewart consideraron diversos casos límite dependiendo del valor de n, el más útil de los cuales es el denominado caso 2 ó ideal, cuando n es igual a 1/2; puesto que es aplicable a gran cantidad de polimerizaciones en emulsión. En este caso se obtiene una velocidad de polimerización que predice satisfactoriamente los datos para estireno.

$$Rp = \frac{Kp (M)p N}{2} \dots \dots \dots (4)$$

Una suposición clave en el modelo de Smith-Ewart es que todas las partículas son del mismo tamaño y crecen con una velocidad constante, dando por resultado:

$$\frac{dv}{dt} = m_p = \frac{K_p}{N_a} \frac{d_m}{d_p} \frac{F_m}{1 - F_m} n \dots \dots \dots (5)$$

En donde: m_p = Velocidad de crecimiento en volumen (ml/hr-partícula).

K_p = Constante de propagación (ml/mol-hr)

d_m = Densidad del monómero (g/cc)

d_p = Densidad del polímero (g/cc)

F_m = Fracción del monómero en volumen en la partícula.

Desde el trabajo original de Smith y Ewart, una gran cantidad de artículos han aparecido estableciendo modificaciones y extensiones a sus resultados. Ninguno de estos artículos se discutirá aquí, ya que sus aportaciones no son relevantes para nuestro estudio.

Como puede verse de los modelos expuestos aquí, la polimerización en emulsión involucra una gran cantidad de fenómenos que hacen la comprensión del mecanismo un tanto complicado; sin embargo, conforme se avanza en su conocimiento, es claro observar que los diferentes fenómenos que presenta están relacionados entre sí.

Afortunadamente, no siempre se requiere modelar a detalle todos los fenómenos ocurrentes, en ocasiones es suficiente con considerar a grosso modo los cambios que están sucediendo y basta con utilizar un promedio o hacer una suposición para que el modelamiento se simplifique, logrando con esto simular con buena predicción los datos experimentales, lo que nos permite modificar y optimizar el proceso de obtención de un material determinado, pudiendo con esto desarrollar tecnologías novedosas y tener una

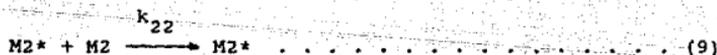
comprensión más clara de la función y efecto de cada una de las variables involucradas en el proceso.

Los modelos presentados consideran un solo monómero, y se sabe que a nivel industrial los polímeros que involucran varios monómeros están teniendo un gran auge, por lo que su extensión al caso de multipolímeros es de suma importancia. En este trabajo abordaremos sólo el caso de la polimerización en emulsión de dos monómeros ó copolimerización.

4. COPOLIMERIZACION EN CADENA.

La composición de un copolímero es la mayoría de las veces, diferente de la composición de la alimentación a partir de la cual es obtenido. En otras palabras, diferentes monómeros tienen diferentes tendencias a sufrir copolimerización. Rápidamente se observó que las tendencias relativas a copolimerizar de los monómeros, tienen poca relación con sus velocidades de homopolimerización (Staudinger y Schneiders, 1939). Algunos monómeros son más reactivos en copolimerización de lo que indican sus velocidades de homopolimerización; y otros monómeros son menos reactivos. Por lo tanto, la composición de un copolímero no puede ser determinada conociendo únicamente las velocidades de homopolimerización de los dos monómeros. La determinación de la composición del copolímero ha sido elucidada por varios investigadores (Alfrey y Goldfinger, 1944; Mayo y Lewis, 1944; Wall, 1944) asumiendo que la reactividad química de la cadena propagándose (la cual puede ser un radical libre, ion carbonio ó un carbanion) en una copolimerización depende solamente de la unidad monomérica que se encuentra en el extremo donde crece la

cadena y es independiente de la composición de la cadena que precede a esta última unidad monomérica. Aunque la copolimerización por radicales libres ha sido más estudiada (y ocurre en la copolimerización en emulsión del sistema S-APu), consideraremos el caso general, sin especificar si el modo de iniciación es por radicales libres ó especies catiónicas ó aniónicas. La copolimerización de los dos monómeros conduce a dos tipos de especies propagándose, una con el monómero 1 (M1) al final de la cadena y la otra con el monómero 2 (M2). Estas pueden ser representadas por M1* y M2*, donde el asterisco representa un radical, ion carbonio ó carbanion, según sea la especie propagándose. Si asumimos que la reactividad de la especie propagándose depende solamente de la unidad monomérica al final de la cadena, cuatro reacciones de propagación son posibles. Los monómeros M1 y M2 pueden cada uno adicionarse a una cadena propagándose terminada en M1 ó M2, es decir:



donde k_{11} es la constante de velocidad para una cadena propagándose que termina en M1 y se le agrega una molécula del monómero M1, y k_{12} para una terminada en M1 que se le une una molécula de M2. Las constantes k_{21} y k_{22} tienen un significado similar.

El monómero M1 desaparece por las reacciones (6) y (8), mientras el monómero M2 desaparece por las reacciones (7) y (9). Las velocidades de desaparición de los dos monómeros, las cuales son sinónimo de sus velocidades de entrada al copolímero, están dadas por:

$$- \frac{d M_1}{dt} = k_{11} M_1^* M_1 + k_{21} M_2^* M_1 \dots \dots \dots (10)$$

$$- \frac{d M_2}{dt} = k_{12} M_1^* M_2 + k_{22} M_2^* M_2 \dots \dots \dots (11)$$

Dividiendo la ecuación (10) entre la ecuación (11), asumiendo estado estable para las especies reactivas M1* y M2* y reorganizando el resultado, obtenemos finalmente la ecuación de copolimerización:

$$\frac{d M_1}{d M_2} = \frac{M_1 (r_1 M_1 + M_2)}{M_2 (M_1 + r_2 M_2)} \dots \dots \dots (12)$$

donde dM1/dM2 es la relación molar de los dos monómeros en el copolímero, r1 es la relación de reactividad del monómero 1 (r1 = k11/ k12) y r2 es la relación de reactividad del monómero 2 (r2 = k22/ k21).

La ecuación de copolimerización ha sido verificada experimentalmente en innumerables sistemas. Además, es igualmente aplicable a copolimerización en cadena por radicales libres, catiónica ó aniónica; aunque los valores de r1 y r2 para cualquier par particular de comonómeros puede ser muy diferente, dependiendo del tipo de copolimerización.

III. ANTECEDENTES.

Los copolímeros estireno(S)/acrilato de butilo(ABu) obtenidos mediante polimerización en emulsión son industrialmente importantes para la fabricación de adhesivos y pinturas. Sin embargo, las publicaciones acerca de la cinética y propiedades de este sistema hasta la fecha son escasas.

Se han obtenido copolímeros S/ABu usando reactores por lotes y semicontinuos. Cuando se utiliza un reactor por lotes, la composición de la alimentación y el copolímero producido no son iguales ni constantes a través del tiempo de reacción. Esta desviación en la composición del copolímero como una función de la conversión, predomina durante el proceso, por lo que la mayoría de los copolímeros son heterogéneos en composición (excepto en casos muy especiales: $r_1 = r_2$ y copolimerización azeotrópica). Entre mayor es la diferencia en el valor de las relaciones de reactividad de los comonómeros (r_1, r_2), mayor es la variación en la composición del copolímero (Mendez, 1985).

Cruz y col. (1985), estudiaron la cinética de la copolimerización en emulsión del sistema S-ABu, dentro de un reactor batch. Ellos encontraron que para condiciones experimentales idénticas, la velocidad de copolimerización aumenta con el contenido de acrilato de butilo. Por otro lado, el peso molecular aumenta a medida que crece la cantidad de estireno dentro de la alimentación. Además, la velocidad de copolimerización también aumenta con la concentración de iniciador y emulsificante, mientras que el agente de transferencia

no tiene un efecto importante sobre ella.

Guillaume y col (1985) trabajando con un reactor batch, reportaron algunos resultados similares a los encontrados por Cruz y col. para el sistema S-ABu. Además, sugieren que debido a la mayor solubilidad en agua del acrilato de butilo, la formación de partículas en este sistema sigue un mecanismo de nucleación homogéneo donde la etapa de floculación de las nuevas partículas sobre las partículas grandes ya existentes, es fuertemente dependiente de las propiedades de estabilización del latex.

El sistema semicontinuo de polimerización en emulsión por radicales libres es una de las técnicas usadas para minimizar la amplitud de la variación de la composición del copolímero. Para producir un producto homogéneo, la velocidad de alimentación de los comonomeros dentro del reactor tiene que ser regulada. Este proceso es ampliamente usado en la industria del latex sintético y sus principales ventajas son: altas velocidades de polimerización, producción de polímeros con pesos moleculares elevados, baja viscosidad del medio reaccionante y por lo tanto, un uso más eficiente del reactor, porque los monómeros pueden ser adicionados tan rápido como el calor de polimerización pueda ser removido.

Cruz, Ríos y Pichot (1987), para estudiar la estructura y propiedades de látices S-ABu, alternando procesos por lotes y semicontinuos sintetizaron copolímeros homogéneos, de composición controlada, estructurados (núcleo-coraza) y multicapas. Sus resultados experimentales indican que los copolímeros S/ABu de la misma composición global pero obtenidos por procesos diferentes, presentan diferentes propiedades fisicoquímicas. La masa

molecular en los núcleo-coraza y multicapas obtenidos en procesos semicontinuos, es menor que la de los copolímeros homogéneos. La microscopía electrónica revela fases diferentes que reaccionan en forma distinta. La determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) muestra la presencia de un sólo copolímero S-ABu en el caso de la copolimerización homogénea, de dos valores diferentes de T_g (PS y PABu) en el núcleo-coraza y de tres T_g s (PABu, P(S-ABu) y PS) en el multicapas. En 1976, Snuparek y Krska, estudiaron la copolimerización en emulsión semicontinua precedida de un período batch, para el sistema S-ABu. Sus conclusiones fueron que la composición integral del copolímero obtenida al final de la alimentación, es diferente que la composición de la alimentación, y la diferencia es proporcional a la velocidad de alimentación de los monómeros (adición de monómeros mezclados). La composición más cercana a la de la alimentación es la composición en el punto azeotrópico, donde es más baja la sensibilidad del sistema a la velocidad de alimentación. A bajas velocidades de alimentación, la composición de los copolímeros obtenidos fue prácticamente igual a la composición de los monómeros alimentados (copolímeros homogéneos). Por su parte Mendez (1985), obtuvo resultados similares al estudiar la copolimerización en emulsión semicontinua del sistema S-ABu, pero eliminando el período por lotes inicial. Además, encontró que a velocidades de alimentación mayores a 1.0×10^{-3} mol/s (adición de monómeros mezclados) no se alcanzó un estado estable y los copolímeros producidos fueron heterogéneos.

Min y col. (1983) estudiaron el efecto del programa de

adición de estireno sobre semillas de poliacrilato de butilo. Ellos usaron 3 métodos de adición: (1) Hinchamiento de las semillas de PABu con monómero S durante 3 días; (2) polimerización semicontinua, en la cual el S fue adicionado continuamente al reactor que contenía las semillas de PABu; y (3) polimerización por lotes, en la cual todo el estireno fue adicionado al reactor junto con las semillas, desde el inicio de la reacción. Los resultados mostraron que el porcentaje de inserción (formación de copolímero S-ABu) depende del método de adición usado. La inserción fue en el proceso por lotes del 25.5%, en el de hinchamiento del 16% y en el semicontinuo del 7.7%. En cuanto a la estabilidad de las partículas núcleo-coraza durante su almacenamiento en forma de latex, encontraron que después de 12 meses las obtenidas en procesos por lotes y de hinchamiento, no sufren cambios de forma. Sin embargo, las producidas en polimerización semicontinua debido a su menor porcentaje de inserción, pasan de esferas a partículas alargadas.

Stutman y col. (1985) estudiando el mismo sistema, determinaron la influencia de algunas variables de proceso sobre el mecanismo de polimerización semicontinua. De las estudiadas, sólo el tamaño de semilla, porcentaje de sólidos en peso, surfactante y concentración del iniciador pueden ser consideradas cruciales para la formación de verdaderas partículas núcleo-coraza. El pH, la velocidad de alimentación del monómero y la velocidad de agitación no resultaron ser importantes.

Las propiedades físicas y químicas de los polímeros sintéticos dependen fuertemente del proceso de polimerización, más

aun cuando se trata con copolímeros. En 1986, García-Rejón y Ríos, estudiaron el efecto de las condiciones de síntesis en las propiedades reológicas de copolímeros S-ABU. Sus resultados mostraron que a bajos contenidos de iniciador el copolímero exhibe un comportamiento Newtoniano en un amplio rango de frecuencias. Cuando se incrementa el contenido de iniciador, el rango del comportamiento newtoniano se reduce hasta que el comportamiento de flujo puede ser descrito en términos de la ley de la potencia. Un incremento en el contenido de emulsificante causó un pequeño decremento en la viscosidad; sin embargo, el comportamiento del flujo fue similar en todos los casos y la respuesta viscoelástica no presentó un patrón definido. El análisis cinético demostró que el agente de transferencia juega un papel importante en el desarrollo del peso molecular. La viscosidad y el módulo de almacenamiento sufrieron reducciones considerables al incrementar este parámetro. En conclusión, sus resultados indican que variando algunos de los componentes del medio reaccionante es posible obtener copolímeros con peso molecular similar y diferentes propiedades reológicas.

Schlund, Guillot y Cruz (1987), usaron un modelo matemático para comparar datos teóricos con resultados experimentales, y obtener información útil de las propiedades mecánicas de películas de copolímeros S-ABU, obtenidos por polimerización en emulsión. Ellos encontraron que las propiedades mecánicas de copolímeros amorfos homogéneos, están determinadas principalmente por la microestructura de la cadena. También observaron que las partículas núcleo-coraza preparadas en proceso

semicontinuo, forman películas en las cuales la fase PS está incluida en una matriz de copolímero. En el caso de partículas multicapa, los datos experimentales y la simulación sugieren que el copolímero es la matriz y el PS y PABu son inclusiones.

En los estudios mencionados anteriormente, se han utilizado equipos costosos ó modelos matemáticos complicados, con el fin de obtener información sobre la copolimerización del sistema S-ABu; pero, ninguno ha analizado el efecto que tienen sobre los copolímeros sintetizados, la variación de la secuencia de adición, el tiempo de traslape y las velocidades individuales de adición de los monómeros. Dada la importancia que tiene el estudio de estas variables, se desarrolló el presente trabajo con el fin de obtener resultados preliminares que sirvan como base para futuras investigaciones más detalladas. Además, se implementó un modelo simple para computadora, que puede ser atractivo a nivel industrial, pues da información sobre la composición y microestructura de los copolímeros sintetizados.

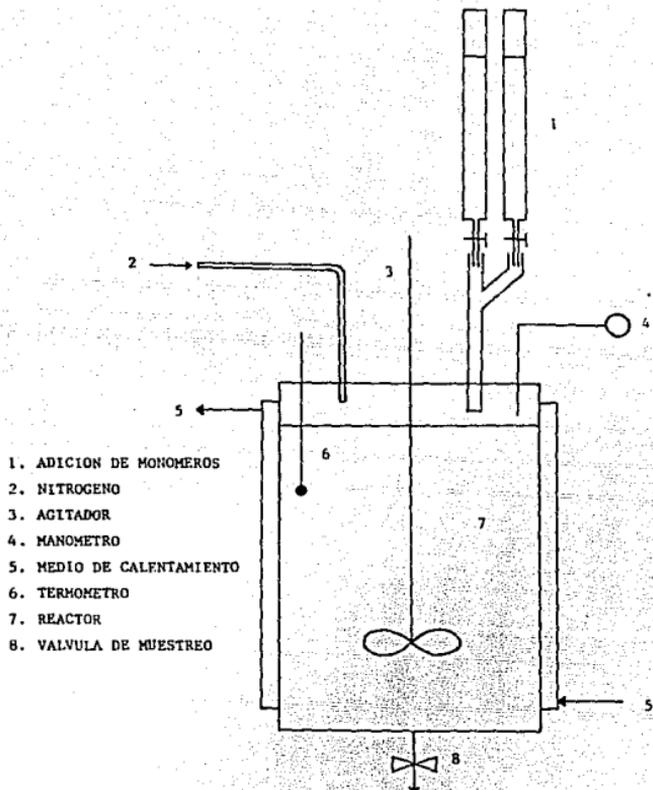
IV. PARTE EXPERIMENTAL .

Las copolimerizaciones en emulsión se llevaron a cabo en un reactor semicontinuo de vidrio de 2 litros de capacidad, de doble pared (chaqueta de enfriamiento) provisto de agitación constante y control de temperatura. El sistema de adición de los monómeros consistió en dos buretas graduadas (una para S y otra para ABu), conectadas por medio de una Y de vidrio al reactor. En la Fig. 3 se presenta el esquema del sistema utilizado.

Los monómeros usados fueron grado industrial con 98.5 % de pureza. Para eliminar el inhibidor que contienen los monómeros, se usó una solución de NaOH al 3 %. Los lavados se practicaron con ayuda de un embudo de separación, al cual se agregaban volúmenes iguales de monómero y solución de NaOH al 3 %, agitando vigorosamente para facilitar el mezclado de los líquidos. Cada volumen de monómero se sometió a 2 lavados con solución de NaOH al 3 % y posteriormente a 2 enjuagues con agua destilada.

El iniciador utilizado fue persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) y para controlar el pH se adicionó carbonato de potasio (K_2CO_3). Como agente de transferencia, regulador del crecimiento de las cadenas, se usó n-dodecil mercaptano (NDM); que fue alimentado al reactor mezclado con los monómeros. El emulsificante seleccionado para todas las pruebas, fue lauril sulfato de sodio (LSS). Las cantidades de cada sustancia y demás condiciones de prueba se muestran en la Tabla 1A.

Para iniciar cada corrida se colocaron en el reactor las cantidades totales de agua, electrolito (K_2CO_3) y emulsificante



- 1. ADICION DE MONOMEROS
- 2. NITROGENO
- 3. AGITADOR
- 4. MANOMETRO
- 5. MEDIO DE CALENTAMIENTO
- 6. TERMOMETRO
- 7. REACTOR
- 8. VALVULA DE MUESTREO

FIG. 3. ESQUEMA DEL REACTOR DE POLIMERIZACION USADO EN LOS EXPERIMENTOS.

TABLE 1A

Clave del Experimento	Secuencia de Adición	Gramos de S	Gramos de ABu	Gramos Totales	Gramos de Iniciador	Gramos de Emulsificante	Gramos de Electro-lito	Gramos de Agente de transf.	Gramos de Agua	Tiempo de tras-lape (min)	Velocidad de Adición (r/min)		% en Pes. S/ABu
											S	ABu	
1	S-ABu	40.0	60.0	100.0	0.3	2.0	2.0	0.3	600	0	0.7	1.5	40/60
2	S-ABu	40.0	60.0	100.0	0.3	2.0	2.0	0.3	600	0	0.9	0.5	40/60
3	S-ABu	40.0	60.0	100.0	0.3	2.0	2.0	0.5	600	9	1.2	1.2	40/60
4	S-ABu	40.0	60.0	100.0	0.3	2.0	2.0	0.3	600	18	1.0	1.2	40/60
5	S-ABu	49.08	60.0	109.08	0.3	2.0	2.0	0.3	600	26	1.1	1.2	45/55
6	ABu-S	40.0	68.6	108.6	0.3	2.0	2.0	0.3	600	0	1.2	1.2	37/63
7	ABu-S	40.0	68.6	108.6	0.3	2.0	2.0	0.3	600	12	1.2	1.1	37/63
8	ABu-S	40.0	68.6	108.6	0.3	2.0	2.0	0.3	600	14	2.2	2.3	37/63
9	ABu-S	40.0	68.6	108.6	0.3	2.0	2.0	0.3	600	20	1.6	1.7	37/63
10	ABu-S	40.00	68.6	108.6	0.3	2.0	2.0	0.3	600	23	1.1	1.1	37/63
11	ABu-S	40.0	68.6	108.6	0.3	2.0	2.0	0.3	600	30	1.1	1.1	37/63
12	Miscelados	40.0	60.0	100.0	0.3	2.0	2.0	0.3	600	Total	0.51	0.76	40/60

(LSS), iniciándose la agitación y el calentamiento a 60°C. Cuando menos 20 minutos antes de agregar el iniciador, se burbujeó lentamente nitrógeno para eliminar el oxígeno residual y mantener una atmósfera inerte. Posteriormente, se disolvió una cantidad adecuada de agente de transferencia (NDM) en el volumen a utilizar de cada monómero, y se vertió el ABu en una bureta y el St en la otra. Se agregó el iniciador al reactor y 5 minutos después se comenzó la adición de los monómeros, según se tenía planeada la prueba. A diferentes intervalos de tiempo, se tomaron muestras para determinar la cinética de reacción. La polimerización en cada muestra fue detenida agregando 0.3 ml de una solución de hidroquinona. El producto final (copolímero) fue precipitado con 100 ml de etanol por cada 50 ml de latex. Después se secó a 60°C durante 24 hrs.

Las conversiones global e instantánea se calcularon con un método gravimétrico. Los pesos moleculares promedio (M_w , M_n , M_v y M_z) y la distribución de pesos moleculares de los copolímeros obtenidos, fueron determinados por cromatografía en gel permeable (GPC), usando un equipo Waters, modelo R-401 equipado con un módulo de datos. Se usaron 4 columnas de -styragel con tamaños de poro de 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} y 10^{-8} m., que fueron eluidas con tetrahidrofurano (THF). Los pesos moleculares son relativos, referidos a poliestireno, del cual se usaron muestras monodispersas para trazar una curva de calibración. La composición promedio de los copolímeros sintetizados fue determinada por estudios de RMN- H^+ , usando un espectrómetro Varian EM390-90 Hz. El solvente utilizado fue $CDCl_3$ y la sustancia de referencia,

Tetrametilsilano (TMS). Además, para calcular sus diferentes temperaturas de transición vítrea (Tgs), todos los copolímeros obtenidos fueron sometidos a un análisis térmico diferencial (DSC) usando un equipo DuPont 9900. Los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla 1B.

V. MODELO PARA COPOLIMERIZACION .

La ecuación de copolimerización puede escribirse también de la forma:

$$\frac{dN1}{dN2} = Kt = \frac{1 + r_1(N1/N2)}{1 + r_2(N2/N1)} \dots \dots \dots (13)$$

donde: dN1 = Cantidad de monómero 1 que reaccionó al tiempo t, para formar copolímero.

dN2 = Cantidad de monómero 2 que reaccionó al tiempo t, para formar copolímero.

r₁ = Relación de reactividad del monómero 1.

r₂ = Relación de reactividad del monómero 2.

N1 = Cantidad de monómero 1 que no ha reaccionado al tiempo t.

N2 = Cantidad de monómero 2 que no ha reaccionado al tiempo t.

Además, sabemos que la cantidad convertida de monómero a polímero en un instante t de tiempo es:

$$dN1 + dN2 = Dt = (N1 + N2) XIT(t) \dots \dots \dots (14)$$

donde XIT(t) es la conversión instantánea diferencial de monómero a polímero, dada por:

$$XIT(t) = \frac{\text{Cantidad de monómero que reaccionó al tiempo t}}{\text{Cantidad de monómero adicionado al tiempo t}}$$

Mezclando las ecuaciones (13) y (14), llegamos a que:

$$dN2 = Dt / (Kt + 1) \dots \dots \dots (15)$$

$$y \quad dN_1 = (Kt)(dN_2) \quad \dots \quad (16)$$

Conociendo N_1 , N_2 , dN_1 y dN_2 , podemos obtener las composiciones y diadas, instantáneas y acumuladas de cada uno de los monómeros en el copolímero, usando las siguientes fórmulas:

$$FI_1 = dN_1 / (dN_1 + dN_2) \quad \dots \quad (17)$$

$$FI_2 = dN_2 / (dN_1 + dN_2) \quad \dots \quad (18)$$

$$FA_1 = (N_{O1} + \sum dN_1) / (N_{O1} + N_{O2} + \sum dN_1 + \sum dN_2) \quad \dots \quad (19)$$

$$FA_2 = (N_{O2} + \sum dN_2) / (N_{O1} + N_{O2} + \sum dN_1 + \sum dN_2) \quad \dots \quad (20)$$

$$P_{11} = r_1 / (r_1 + (N_2/N_1)) \quad \dots \quad (21)$$

$$P_{12} = N_2 / ((r_1)(N_1) + N_2) \quad \dots \quad (22)$$

$$P_{21} = N_1 / ((r_2)(N_2) + N_1) \quad \dots \quad (23)$$

$$P_{22} = r_2 / (r_2 + (N_1/N_2)) \quad \dots \quad (24)$$

$$PA_{ij} = \frac{\int_0^{XIG(t)} P_{ij} \, dXIG(t)}{\int_0^{XIG(t)} dXIG(t)} \quad , \quad i, j = 1, 2 \quad \dots \quad (25)$$

donde: FI_1 = Composición instantánea del monómero 1 en el copolímero.

FI_2 = Composición instantánea del monómero 2 en el copolímero.

FA_1 = Composición acumulada del monómero 1 en el copolímero.

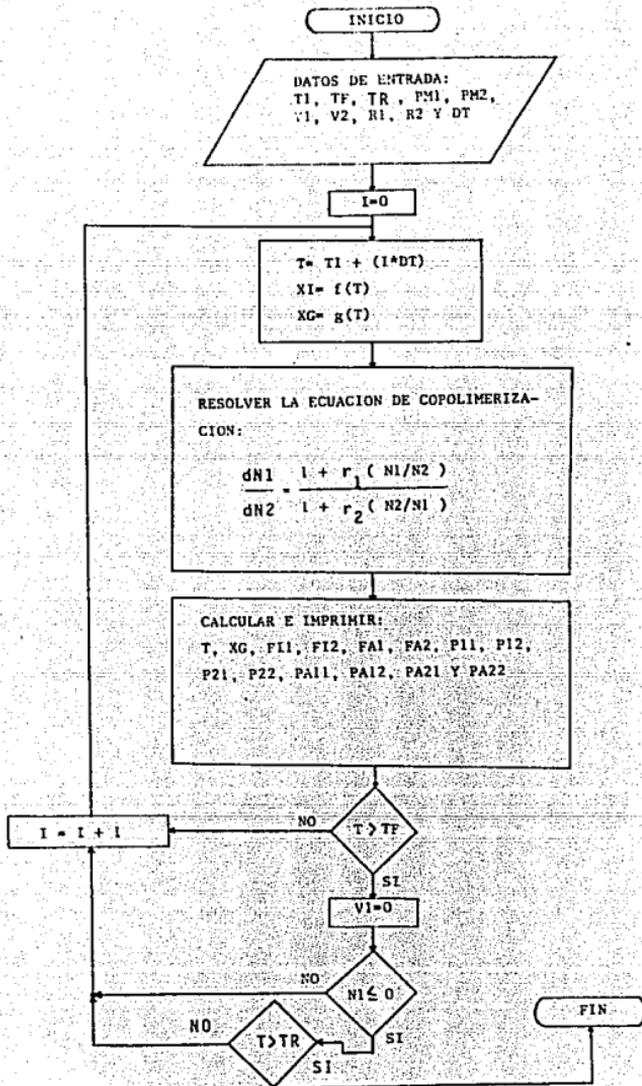
FA_2 = Composición acumulada del monómero 2 en el copolímero.

N_{O1} = Cantidad de homopolímero formado con el monómero 1, antes de iniciarse la copolimerización.

- N02 = Cantidad de homopolímero formado con el monómero 2, antes de iniciarse la copolimerización.
- P11 = Probabilidad instantánea de formar una diada (-monómero 1- monómero 1-).
- P12 = Probabilidad instantánea de formar una diada (-monómero 1- monómero 2-).
- P21 = Probabilidad instantánea de formar una diada (-monómero 2- monómero 1-).
- P22 = Probabilidad instantánea de formar una diada (-monómero 2- monómero 2-).
- PA_{ij} = Probabilidad acumulada de formar una diada (-monómero i- monómero j-), $i, j = 1, 2$.
- XIG(t) = Conversión instantánea de monómero a polímero (Cantidad de polímero formado al tiempo t/Cantidad de monómero adicionado al tiempo t).

En las páginas siguientes se encuentra el diagrama de flujo y un programa en lenguaje BASIC, correspondientes al modelo de copolimerización planteado en este capítulo. Para la copolimerización en emulsión del sistema estireno-acrilato de butilo ($r_S = 0.62$, $r_{ABU} = 0.24$), se tomó como monómero 1 al que se adiciona inicialmente y como monómero 2 al que se adiciona al final. Las conversiones instantáneas y la conversión global, se obtienen de datos experimentales, usando las fórmulas desarrolladas en el capítulo de Cálculos.

ALGORITMO DE FLUJO



```

10 REM PROGRAMA PARA CALCULAR LA COMPOSICION INSTANTANEA, ACUMULADA
REM Y LAS DIADAS DE UN COPOLIMERO A DIFERENTES CONVERSIONES.
30 CLS:PRINT
40 PRINT "ESTE PROGRAMA CALCULA LA COMPOSICION INSTANTANEA, ACUMULADA"
50 PRINT "Y LAS DIADAS EN FUNCION DE LA CONVERSION, DURANTE LA COPOLI-"
60 PRINT "MERIZACION EN EMULSION DE LOS MONOMEROS 1 Y 2."
65 PRINT :PRINT :PRINT
66 INPUT "PRESIONE ENTER PARA CONTINUAR";A$
70 CLS:PRINT :PRINT
80 PRINT "LA NOMENCLATURA UTILIZADA ES LA SIGUIENTE:"
85 PRINT :PRINT
90 PRINT "XG = CONVERSION GLOBAL"
100 PRINT "F11 = FRACCION INSTANTANEA DEL MONOMERO 1 EN EL COPOLIMERO"
110 PRINT "F12 = FRACCION INSTANTANEA DEL MONOMERO 2 EN EL COPOLIMERO"
120 PRINT "FA1 = FRACCION ACUMULADA DEL MONOMERO 1 EN EL COPOLIMERO"
130 PRINT "FA2 = FRACCION ACUMULADA DEL MONOMERO 2 EN EL COPOLIMERO"
140 PRINT "P11 = PROBABILIDAD DE QUE SE FORMEN DIADAS 1-1"
150 PRINT "P12 = PROBABILIDAD DE QUE SE FORMEN DIADAS 1-2"
160 PRINT "P21 = PROBABILIDAD DE QUE SE FORMEN DIADAS 2-1"
170 PRINT "P22 = PROBABILIDAD DE QUE SE FORMEN DIADAS 2-2"
180 PRINT "PA11 = PROBABILIDAD ACUMULADA DE QUE SE FORMEN DIADAS 1-1"
190 PRINT "PA12 = PROBABILIDAD ACUMULADA DE QUE SE FORMEN DIADAS 1-2"
200 PRINT "PA21 = PROBABILIDAD ACUMULADA DE QUE SE FORMEN DIADAS 2-1"
210 PRINT "PA22 = PROBABILIDAD ACUMULADA DE QUE SE FORMEN DIADAS 2-2"
220 PRINT "T = TIEMPO"
230 PRINT :PRINT :PRINT
235 INPUT "PRESIONE ENTER PARA CONTINUAR";A$
240 CLS:PRINT :PRINT
245 INPUT "TIEMPO AL CUAL INICIA EL TRASLAPE";TI
246 INPUT "TIEMPO AL CUAL FINALIZA LA ADICION DEL MONOMERO 1";TF
247 INPUT "TIEMPO TOTAL DE ADICION";TT
248 INPUT "TIEMPO TOTAL DE REACCION";TR
255 INPUT "PESO MOLECULAR DEL MONOMERO 1 (g/mol)";PM1
260 INPUT "PESO MOLECULAR DEL MONOMERO 2 (g/mol)";PM2
265 INPUT "VELOCIDAD DE ADICION DEL MONOMERO 1 (g/min)";V1
270 INPUT "VELOCIDAD DE ADICION DEL MONOMERO 2 (g/min)";V2
275 INPUT "RELACION DE REACTIVIDAD DEL MONOMERO 1 (r1)";R1
280 INPUT "RELACION DE REACTIVIDAD DEL MONOMERO 2 (r2)";R2
285 INPUT "PASO DE INTEGRACION EN MIN.";DT
286 DIM T(200), XIT(200), XIG(200), F11(200), F12(200), FA1(200), FA2(200), FAC1
(200), FAC2(200), P11(200), P12(200), P21(200), P22(200), PA11(200), PA12(200),
PA21(200), PA22(200), I(200), J(200), J1(200), J2(200)
290 NP=200:S1=0:S2=0:A11=0:A12=0:A21=0:A22=0
300 SO=TI*V1
305 XGO=-.9734+.161361*TI-8.65365E-03*TI^2+2.35104E-04*TI^3-3.35925E-06*TI^4+2.5
7983E-08*TI^5-1.00512E-10*TI^6+1.55295E-13*TI^7
310 N1=(SO*(1-XGO)+(DT*V1))/PM1
320 N2=(DT*V2)/PM2
330 FOR I=1 TO NP
340 T(I)=TI+(I*DT)
350 XIT(I)=-1.85895+.316388*T(I)-.0176621*T(I)^2+4.70221E-04*T(I)^3-6.48215E-06*
T(I)^4+4.6535E-08*T(I)^5-1.601E-10*T(I)^6+1.96874E-13*T(I)^7
360 XIG(I)=-.9734+.161361*T(I)-8.65365E-03*T(I)^2+2.35104E-04*T(I)^3-3.35925E-06
*T(I)^4+2.57983E-08*T(I)^5-1.00512E-10*T(I)^6+1.55295E-13*T(I)^7
370 D=(N1+N2)*XIT(I)
380 K=(1+R1*(N1/N2))/(1+R2*(N2/N1))
390 DM2=D/(K+1)
400 DM1=K*DM2
410 DM2T=DM2+S2
420 DM1T=DM1+S1

```

```

430 FI1(I)=DM1/(DM1+DM2)
440 FI2(I)=DM2/(DM1+DM2)
450 FA1(I)={(S0*XGO/PM1)+DM1T}/((S0*XGO/PM1)+DM1T+DM2T)
460 FA2(I)=DM2T/((S0*XGO/PM1)+DM1T+DM2T)
470 S1=S1+DM1
480 S2=S2+DM2
510 FAC1(I)=DM1T/(DM1T+DM2T)
520 FAC2(I)=DM2T/(DM1T+DM2T)
530 P11(I)=R1/(R1+(N2/N1))
540 P12(I)=N2/(R1*N1+N2)
550 P21(I)=N1/(R2*N2+N1)
560 P22(I)=(R2*N2)/(R2*N2+N1)
570 PA11(I)={(P11(I)*(XIG(I)-XIG(I-1)))+A11}/XIG(I)
580 A11=A11+(P11(I)*(XIG(I)-XIG(I-1)))
590 PA12(I)={(P12(I)*(XIG(I)-XIG(I-1)))+A12}/XIG(I)
600 A12=A12+(P12(I)*(XIG(I)-XIG(I-1)))
610 PA21(I)={(P21(I)*(XIG(I)-XIG(I-1)))+A21}/XIG(I)
620 A21=A21+(P21(I)*(XIG(I)-XIG(I-1)))
630 PA22(I)={(P22(I)*(XIG(I)-XIG(I-1)))+A22}/XIG(I)
640 A22=A22+(P22(I)*(XIG(I)-XIG(I-1)))
645 IF T(I)>=TF THEN V1=0
646 IF T(I)>=TT THEN V2=0
650 N1=N1+(DT*V1/PM1)-DM1
660 N2=N2+(DT*V2/PM2)-DM2
670 IF N1>1E-10 THEN 708
675 I=I+1
676 T(I)=TI+(I*DT)
677 XIT(I)=-1.85895+.316388*T(I)-.0176621*T(I)^2+.70221E-04*T(I)^3-6.48215E-06*
T(I)^4+.6535E-08*T(I)^5-1.601E-10*T(I)^6+1.96874E-102*T(I)^7
691 DMK=DM1T
695 N2=N2+(DT*V2/PM2)-D2
696 D2=N2*XIT(I)
697 DM2T=DM2T+D2
698 FA2(I)=DM2T/((S0*XGO/PM1)+DMK+DM2T)
699 FA1(I)=1-FA2(I)
701 IF T(I)>=TT THEN V2=0
702 IF T(I)>=TR THEN 706
703 GOTO 675
706 K=I
707 I=NP
708 NEXT I
709 CLS:PRINT :PRINT
710 PRINT "RESULTADOS DE LA COPOLIMERIZACION"
730 PRINT :PRINT :PRINT
740 PRINT TAB(12);"T";TAB(22);"XG";TAB(32);"FI1";TAB(42);"FI2";TAB(52);"FA1";TAB
(62);"FA2"
750 CON=0:J=1:PRINT
760 IF J>K THEN 840
770 PRINT TAB(8);T(J);TAB(18);XIG(J);TAB(28);FI1(J);TAB(38);FI2(J);TAB(48);FA1(J)
);TAB(58);FA2(J)
780 CON=CON+1
790 J=J+2
795 IF J>=K+1 THEN 810
800 IF CON<10 THEN 760
810 INPUT "PRESIONE ENTER PARA CONTINUAR";AS
820 CON=0
830 GOTO 760
840 CLS:PRINT :PRINT
845 PRINT "N2 = ";N2
850 PRINT "RESULTADOS DE LAS DIADAS INSTANTANEAS"

```

```

860 PRINT :PRINT
870 PRINT TAB(12);"T";TAB(22);"P11";TAB(32);"P12";TAB(42);"P21";TAB(52);"P22"
880 CON1=0:J1=1:PRINT
890 IF J1>K THEN 970
900 PRINT TAB(8);T(J1);TAB(18);P11(J1);TAB(28);P12(J1);TAB(38);P21(J1);TAB(48);P
22(J1)
910 CON1=CON1+1
920 J1=J1+2
925 IF J1>=K+1 THEN 940
930 IF CON1<10 THEN 890
940 INPUT "PRESIONE ENTER PARA CONTINUAR";A$
950 CON1=0
960 GOTO 890
970 CLS:PRINT :PRINT
980 PRINT "RESULTADOS DE LAS DIADAS ACUMULADAS"
990 PRINT :PRINT
1000 PRINT TAB(12);"T";TAB(22);"PA11";TAB(32);"PA12";TAB(42);"PA21";TAB(52);"PA2
2"
1010 CON2=0:J2=1:PRINT
1020 IF J2>K THEN 1100
1030 PRINT TAB(8);T(J2);TAB(18);PA11(J2);TAB(28);PA12(J2);TAB(38);PA21(J2);TAB(4
8);PA22(J2)
1040 CON2=CON2+1
1050 J2=J2+2
1055 IF J2>=K+1 THEN 1070
1060 IF CON2<10 THEN 1020
1070 INPUT "PRESIONE ENTER PARA CONTINUAR";A$
1080 CON2=0
1090 GOTO 1020
1100 PRINT :PRINT "FIN DEL PROGRAMA"
1110 END

```

VI. CALCULOS.

Para calcular la conversión global y la conversión instantánea, fue necesario deducir las siguientes ecuaciones, en base a balances sencillos de materia.

Sean: PC = Peso de la cápsula de muestreo

PH = Peso del polímero húmedo más la cápsula de muestreo.

PS = Peso del polímero seco más la cápsula de muestreo.

T1 = Tiempo de adición de S.

T2 = Tiempo de adición de ABu.

TM = Tiempo de muestreo.

VA1 = Velocidad de adición de S.

VA2 = Velocidad de adición de ABu.

WA = Peso del agua adicionada al reactor.

WAT = Peso total de agente de transferencia adicionado al reactor al tiempo t.

WAT1 = Peso del agente de transferencia agregado al S.

WAT2 = Peso del agente de transferencia agregado al ABu

WCI = Peso del emulsificante, electrolito e iniciador que existe dentro del reactor después de cada muestreo.

WE = Peso de electrolito.

WH = Peso del polímero húmedo.

WI = Peso de iniciador.

WJ = Peso de emulsificante.

WM1 = Peso de S adicionado al reactor al tiempo t.
 WM2 = Peso de ABu adicionado al reactor al tiempo t.
 WMA = Peso total de monómero adicionado al tiempo t.
 WMT = Peso total de monómero a adicionar (S + ABu).
 WP = Peso de polímero en la muestra tomada al tiempo t
 WPT = Peso total de polímero formado al tiempo t.
 WS = Peso del polímero seco.
 WT = Peso total de la mezcla reaccionante al tiempo t.
 WT1 = Peso total a adicionar de S.
 WT2 = Peso total a adicionar de ABu.
 XIT = Conversión instantánea diferencial de monómero a polímero.
 XI = Conversión instantánea de monómero a polímero.
 XG = Conversión global de monómero a polímero.

entonces, son válidas las siguientes ecuaciones:

Para la muestra No. 1(Primera muestra tomada del reactor)

$$WH = PH - PC \quad (26)$$

$$WS = PS - PC \quad (27)$$

$$WM1 = (VA1)(T1) \quad (28)$$

$$WM2 = (VA2)(T2) \quad (29)$$

$$WAT = ((WAT1)(VA1)(T1)/WT1) + ((WAT2)(VA2)(T2)/WT2) \quad (30)$$

$$WCI = WJ + WE + WI \quad (31)$$

$$WT = WJ + WE + WI + WA + WAT + WM1 + WM2 \quad (32)$$

$$WP = WS - ((WH)(WCI)/WT) \quad (33)$$

$$WMA = WM1 + WM2 \quad (34)$$

$$WPT = ((WP) (WT) / WH) \quad (35)$$

$$WMT = WT1 + WT2 \quad (36)$$

$$XIT(1) = WPT/WMA \quad (37)$$

$$XI = WPT/WMA \quad (38)$$

$$XG = WPT/WMT \quad (39)$$

Para las siguientes muestras extraídas del reactor(2, 3, 4, ..., n), sólo cambian las ecuaciones (6), (7) y (12), tomando la forma:

$$WCI(K) = WCI(K-1) - (WCI(K-1) (WH(K-1)) / WT(K-1)) \quad (40)$$

$$WT(K) = (WT(K-1) - WH(K-1)) + VA1(T1(K) - T1(K-1)) \\ + VA2(T2(K) - T2(K-1)) + (WAT(K) - WAT(K-1)) \\ \dots \dots \dots (41)$$

$$XIT(K) = (WPT(K) - WPT(K-1)) / (WMA(K) - WMA(K-1) + R(K)) \quad (42)$$

$$R(K) = (1 - XIT(K-1)) (WMA(K-1) - WMA(K-2) + R(K-1)) \quad (43)$$

donde K = 2, 3, 4, ..., n
 y n = No. de la muestra analizada.

VII. RESULTADOS Y DISCUSION .

1. EFECTO DEL PROGRAMA DE ADICION.

El programa de adición es muy importante en la obtención de copolímeros dentro de un reactor semicontinuo. Errores en el diseño del programa de adición darán como resultado productos con propiedades diferentes a las deseadas. A continuación se discuten 12 experimentos con distinto programa de adición, y la influencia de éste en la composición del producto final. En 5 experimentos se adicionó primero el estireno (S) y después el acrilato de butilo (ABu) (Secuencia S-ABu), en otros 6 se adicionó inicialmente el acrilato de butilo y posteriormente el estireno (Secuencia ABu-S), y en uno sólo se adicionaron los monómeros mezclados en una relación 40% S/60% ABu (en peso).

La Fig. 4 muestra la variación de la conversión global con el tiempo para el experimento 1, en el cual no existió traslape (adición simultánea de los 2 monómeros) y se adicionó inicialmente el S a una velocidad baja (0.7 g/min). 5 minutos después de terminada la adición de S, se comienza a adicionar ABu a una velocidad de aproximadamente el doble de la de S (1.5 g/min), continuando así hasta completar la adición. La línea de adición que aparece en la Fig. 4 (dividida en 3 secciones), representa el valor de la conversión global si todo el monómero adicionado se transforma en polímero. Puede observarse que las velocidades individuales utilizadas para S y ABu, fueron apropiadas para obtener conversiones altas de ambos monómeros, lo que provocó que el monómero poco después de adicionado se

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia S-ABu)

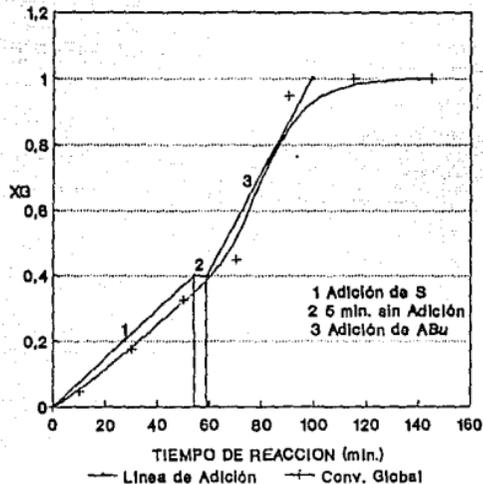


Fig. 4. Variación de la conversión global con el tiempo en el experimento 1.
V(S)- 0.7 g/ml., V(ABu)- 1.5 g/ml.

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia S-ABu)

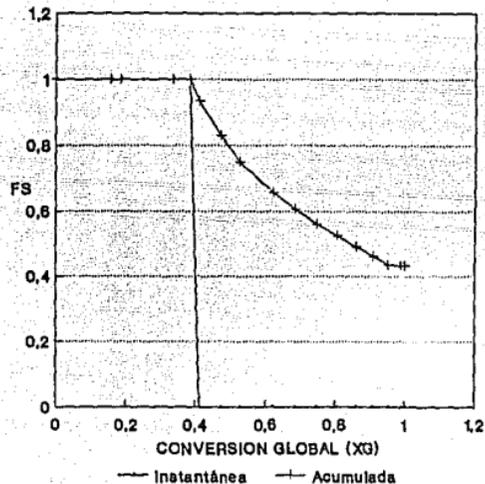


Fig. 5. Variación de la composición instantánea y acumulada de estireno con la XG, para el experimento 1.

convirtiera en polímero. Las composiciones instantánea y acumulada del polímero producido en el experimento 1, fueron calculadas con el modelo de copolimerización propuesto y graficadas en la Fig. 5. Puede apreciarse en esta figura que la composición instantánea de estireno disminuye bruscamente de 1 a 0, indicando que no existió formación de copolímero durante la reacción. Este resultado esta de acuerdo con el análisis térmico diferencial (ver Tabla 1B) que reporta sólo dos temperaturas de transición vítrea (-62°C y 102°C), correspondientes a los homopolímeros poliacrilato de butilo (PABu) y poliestireno (PS). En cuanto a la composición acumulada de S, se observa que es igual a 1 mientras se forma el PS, y comienza a disminuir en el instante que se inicia la formación de PABu. Los resultados de este trabajo no son suficientes para saber si el PABu se forma sobre las partículas existentes de PS, ó produce nuevas partículas; por lo tanto, estudios posteriores, que incluyan microscopía electrónica, podrán aportar mayor información de la morfología de las partículas, con el fin de decidir si es adecuado el proceso para obtener partículas núcleo-coraza en una sola etapa, sin necesidad de usar semillas.

El experimento 2 (Fig. 6), fue realizado también sin traslape, pero utilizando una velocidad de adición de S de aproximadamente el doble que la de acrilato de butilo ($V_S = 0.9$ g/min, $V_{ABu} = 0.5$ g/min). La adición de ABu a una velocidad baja, favorece las reacciones cruzadas con el S libre que permanece en el reactor ($r_S = 0.62$, $r_{ABu} = 0.24$), provocando el incremento de la conversión global y la formación de una fracción de copolímero.

T A B L A 1 B

Clave del Experimento	Secuencia de Adición	% en Peso S/ABu	Composición en % (R.M.N.)				T _R (°C)	M _n (G.P.C.)	M _w (G.P.C.)	M _v (G.P.C.)	M _z (G.P.C.)	M _w /M _n (G.P.C.)	Viscosidad Intrinsic (G.P.C.)
			S		ABu								
			Mol	Peso	Mol	Peso							
1	S-ABu	46/60	44.0	39.0	56.0	61.0	-62 102	15.6x10 ⁴	50.2x10 ⁴	44.3x10 ⁴	95.5x10 ⁴	3.2	1.55
2	S-ABu	40/60	47.0	42.0	53.0	58.0	-59 24 108	21.1x10 ⁴	89.7x10 ⁴	76.7x10 ⁴	176.4x10 ⁴	4.2	2.28
3	S-ABu	40/60	44.0	39.0	56.0	61.0	-52 27 34,102	20x10 ⁴	71.6x10 ⁴	61.7x10 ⁴	152.1x10 ⁴	3.6	1.96
4	S-ABu	40/60	44.0	39.0	56.0	61.0	-46 20,24 30,108	44.6x10 ⁴	146.6x10 ⁴	130.8x10 ⁴	255.4x10 ⁴	3.3	3.33
5	S-ABu	45/55	48.0	43.0	52.0	57.0	-48 22 93	72.7x10 ⁴	236.6x10 ⁴	203.8x10 ⁴	548.5x10 ⁴	3.3	4.55
6	ABu-S	37/63	42.0	37.0	58.0	63.0	-49 90	18.3x10 ⁴	69.1x10 ⁴	59.1x10 ⁴	161.7x10 ⁴	3.8	1.90
7	ABu-S	37/63	42.0	37.0	58.0	63.0	-46 14,56 110	32.9x10 ⁴	126.1x10 ⁴	106x10 ⁴	318.6x10 ⁴	3.8	2.67
8	ABu-S	37/63	44.0	39.0	56.0	61.0	-44 18 97	75.2x10 ⁴	319.5x10 ⁴	270.7x10 ⁴	780.1x10 ⁴	4.3	5.56
9	ABu-S	37/63	41.0	36.0	59.0	64.0	-49 25 102	33.6x10 ⁴	158.3x10 ⁴	134.3x10 ⁴	367.5x10 ⁴	4.7	3.39
10	ABu-S	37/63	42.0	37.0	58.0	63.0	-48 30 93	39x10 ⁴	158.3x10 ⁴	133.2x10 ⁴	400.7x10 ⁴	4.1	3.37
11	ABu-S	37/63	42.0	37.0	58.0	63.0	-48 18 90	47.4x10 ⁴	213.5x10 ⁴	177.6x10 ⁴	568.3x10 ⁴	4.5	4.13
12	Mezclados	40/60	49.0	44.0	51.0	56.0	3	41.4x10 ⁴	118.5x10 ⁴	102.6x10 ⁴	270x10 ⁴	2.9	2.80

COPOLIMERIZACION S-ABU
(Secuencia S-ABU)

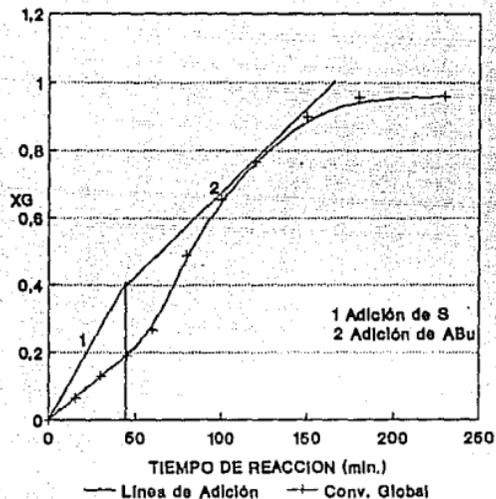


Fig. 6. Variación de la conversión global con el tiempo en el experimento 2. $V(S) = 0.9$ g/min., $V(ABU) = 0.6$ g/min.

COPOLIMERIZACION S-ABU
(Secuencia S-ABU)

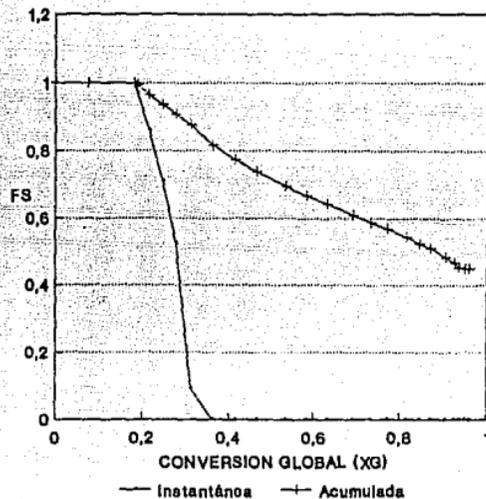


Fig. 7. Variación de la composición instantánea y acumulada de estireno con la XG para el experimento 2.

De acuerdo a Snuparek y Krska (1976), esto se debe a que si solamente una pequeña cantidad de acrilato está presente, las unidades terminales son predominantemente unidades S, y las penúltimas son de S ó ABu. Ya que ambos radicales están bien estabilizados por resonancia y las penúltimas unidades pueden causar impedimento estérico, la velocidad de terminación es menor que en el estireno puro y la velocidad de polimerización total se eleva. La composición instantánea y acumulada (Fig. 7), muestran la formación de poliestireno al inicio de la polimerización, después una pequeña fracción de copolímero y finalmente la aparición de poliacrilato de butilo. El análisis térmico diferencial reporta tres T_g (ver Tabla 1B), que están de acuerdo con los resultados de la Fig. 7.

En la Fig. 8 se aprecian la línea de adición y la conversión global para el experimento 3. Se observa que la adición de ABu incrementa la conversión global, fenómeno ya discutido en páginas anteriores. Además, como se ve en la Fig. 9 el traslape de 9 min. conduce a la obtención de un mayor porcentaje de copolímero, con lo que el producto final queda formado nuevamente por los dos homopolímeros unidos por una fase intermedia de un copolímero heterogéneo. El análisis térmico del producto final reporta cuatro temperaturas de transición vítrea, dos de las cuales corresponden a los homopolímeros y las otras dos a copolímeros formados durante el traslape (-52° , 27° , 34° y 102°C).

En el experimento 4 (Fig. 10) se mantiene la secuencia de adición S-ABu, pero aumentando el tiempo de traslape a 18 min.

**COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia S-ABu)**

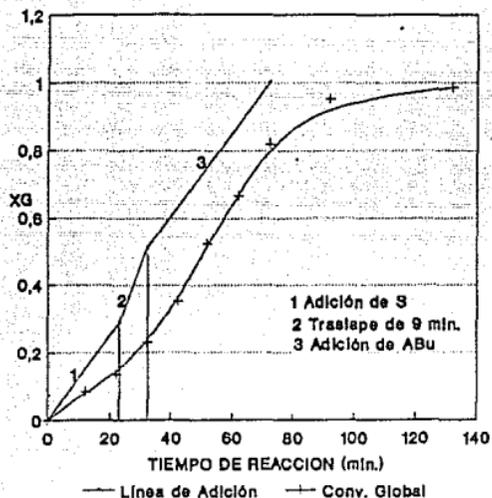


Fig. 8. Variación de la conversión global con el tiempo en el experimento 3. V(S)- 1.2 g/min., V(ABu)- 1.2 g/min.

**COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia S-ABu)**

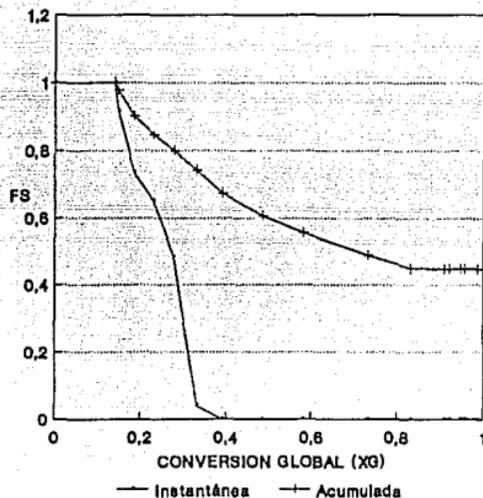


Fig. 9. Variación de la composición instantánea y acumulada de estireno con la XG para el experimento 3.

Además de los efectos ya mencionados, el aumento del tiempo de traslape disminuye la heterogeneidad del copolímero producido, como se observa en la curva de composición instantánea de la Fig. 11. Para un proceso semicontinuo donde se adicionan el S y el ABu mezclados, Snuparek y Krska (1976) encontraron que al inicio de la adición de la mezcla de monómeros, el S (monómero más reactivo) se consume rápidamente; pero más tarde se alcanza un estado estacionario con una relación de conversión S/ABu constante. La velocidad de aproximación al estado estacionario (relación de conversión S/ABu constante) es inversamente proporcional a la velocidad de alimentación. Los resultados de Snuparek y Krska concuerdan en cierta forma con el efecto del tiempo de traslape sobre la composición instantánea del copolímero; ya que al incrementarse el tiempo de adición simultánea de los monómeros (Traslape), éstos permanecen mezclados en el reactor un período suficiente para alcanzar el estado estacionario mencionado, y producir copolímeros de composición menos heterogénea. El análisis térmico del polímero sintetizado en el experimento 4 muestra cinco Tgs (ver Tabla 1B), dos de las cuales corresponden a los homopolímeros PS y PABu, y las tres restantes (de valores muy cercanos) a copolímeros.

Los resultados obtenidos en el experimento 5 se encuentran graficados en las figuras 12 y 13. Se observa que al aumentar el tiempo de traslape a 26 min., sin cambiar las velocidades individuales de adición de los monómeros, la meseta de la curva de composición instantánea (Fig. 13) es mayor que la del experimento 4 (traslape de 18 min.), lo que indica que el

COPOLIMERIZACIÓN S-ABu
(Secuencia S-ABu)

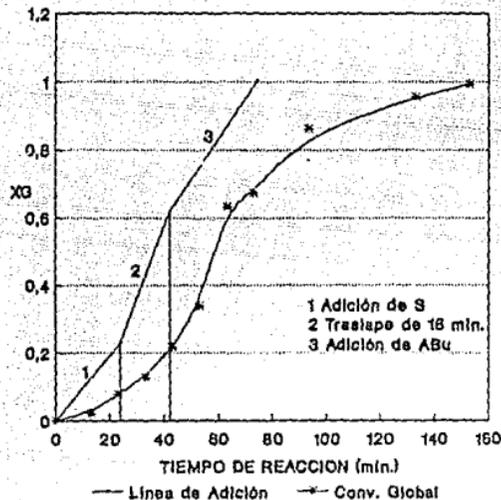


Fig.10. Variación de la conversión global con el tiempo en el experimento 4. $V(S) = 1.0$ g/min., $V(ABu) = 1.2$ g/min.

COPOLIMERIZACIÓN S-ABu
(Secuencia S-ABu)

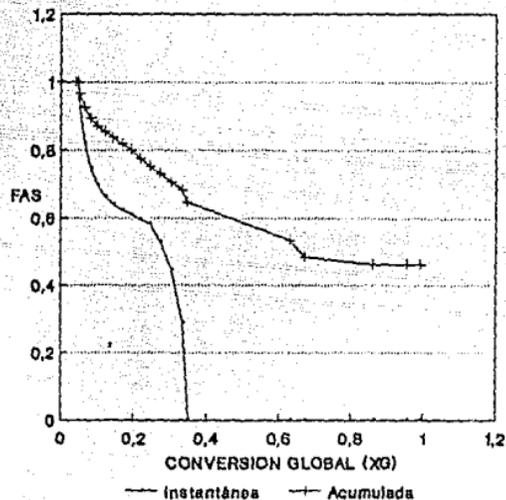


Fig.11. Variación de la composición instantánea y acumulada de estireno con la XG , para el experimento 4.

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia S-ABu)

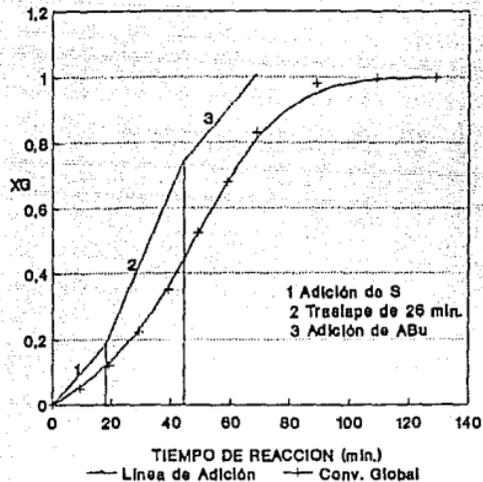


Fig.12. Variación de la conversión global con el tiempo en el experimento 6.
V(S)= 1.1 g/min., V(ABu)= 1.2 g/min.

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia S-ABu)

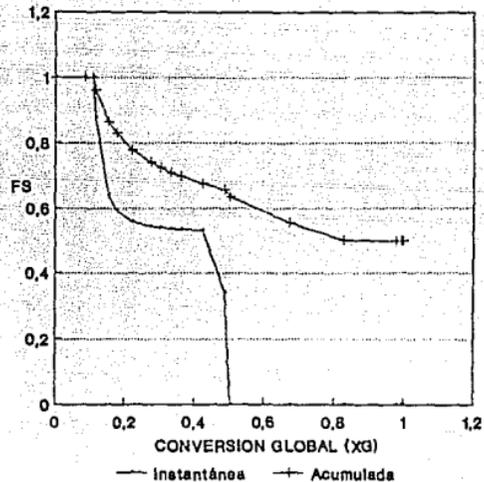


Fig.13. Variación de la composición instantánea y acumulada de estireno con la XG, para el experimento 5.

copolímero producido es menos heterogéneo. Esto se reafirma con el análisis térmico (tabla 1B), que muestra tres tgs, las dos de los homopolímeros y una tercera correspondiente al copolímero formado.

Los pesos moleculares de los 5 experimentos anteriores (Secuencia S-ABu) se encuentran reportados en la Tabla 1B. Puede apreciarse que al aumentar el tiempo de traslape, se incrementan también los pesos moleculares, debido probablemente a que se produce un mayor porcentaje de copolímero con grado de polimerización más grande que el de los homopolímeros. Los pesos moleculares del experimento 3 (9 min. de traslape) son menores que los del experimento 2 (0 min. de traslape), porque en el experimento 3 se utilizó mayor cantidad de agente de transferencia (ver Tabla 1B), que limita el crecimiento de la cadena. Los resultados anteriores están de acuerdo con la viscosidad intrínseca, que presentó un comportamiento similar al de los pesos moleculares.

En seguida se discutirán los seis experimentos de secuencia de adición ABu-S, en el orden que aparecen en la Tabla 1A. La Fig 14 muestra la variación de la conversión global con el tiempo en el experimento 6, donde el tiempo de traslape fue de cero minutos. Comparando la línea de adición con la conversión global, se aprecia que al iniciarse la adición de S casi todo el ABu había reaccionado; por lo que la formación de copolímero fue mínima. Esto se observa en la Fig. 15, en la que la composición instantánea de ABu disminuye bruscamente de 1 a 0, al iniciarse la formación del poliestireno. La composición acumulada de ABu es igual a 1 mientras se produce poliácrlato de butilo, y disminuye

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia ABu-S)

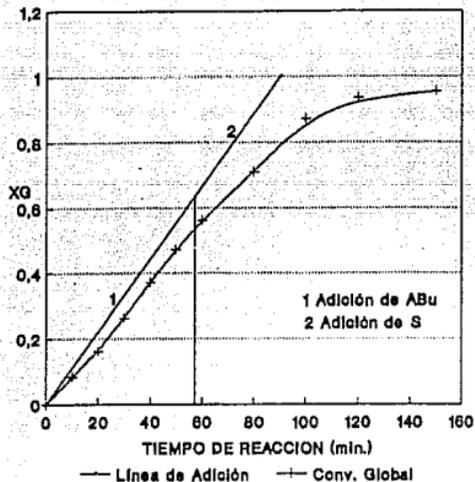


Fig.14. Variación de la conversión global con el tiempo en el experimento 6.
 $V(S) = 1.2 \text{ g/min.}$, $V(ABu) = 1.2 \text{ g/min.}$

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia ABu-S)

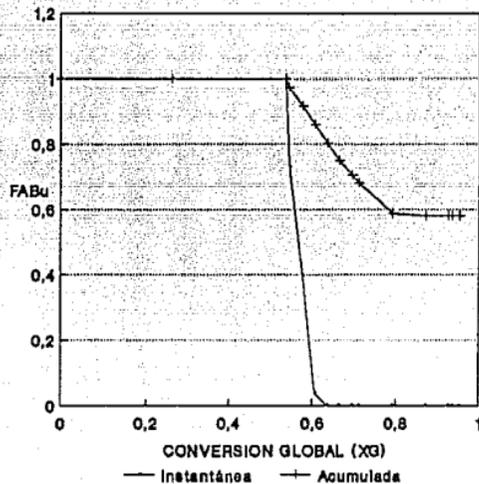


Fig.15. Variación de la composición instantánea y acumulada de acrilato de butilo con la XG, para el experimento 6.

rápida cuando empieza a formarse poliestireno. Los resultados anteriores están de acuerdo con el análisis térmico, que reporta solamente dos T_gs (Tabla 1B).

El experimento 7 (figuras 16 y 17) se realizó con velocidades similares a las del experimento 6, pero con un tiempo de traslape de 12 min., que ayudó a la producción de copolímero intermedio entre las fases de los dos homopolímeros. La composición instantánea de ABu (Fig. 17) muestra la formación de un copolímero heterogéneo, rico inicialmente en ABu y finalmente en S. El análisis térmico diferencial reporta cuatro temperaturas de transición vítrea, dos de las cuales corresponden a los homopolímeros y las otras dos a copolímeros formados durante el traslape (Tabla 1B).

En la figura 18 pueden verse las líneas de adición y conversión global del experimento 8, graficadas contra el tiempo. Dicho experimento se llevó a cabo con un tiempo de traslape similar al del experimento 7, pero duplicando las velocidades individuales de adición de los monómeros. Se observa en la Fig. 19 que el porcentaje de copolímero formado aumentó considerablemente y además, la curva de composición instantánea presenta una pequeña meseta que indica menor heterogeneidad en el copolímero de este experimento que la del realizado con velocidades menores. Probablemente este efecto se deba a que durante el traslape, el incremento en las velocidades de adición provoca que una parte del monómero menos reactivo (ABu en nuestro caso) no reaccione instantáneamente, lo que ocasiona que exista una mezcla ABu-S en el reactor aún después de terminado el traslape. Como el monómero

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia ABu-S)

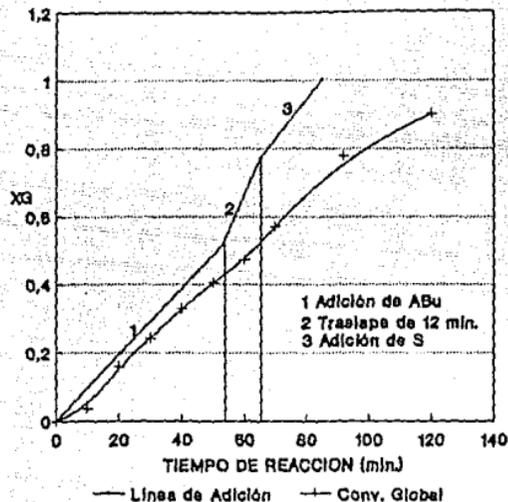


Fig.16. Variación de la conversión global con el tiempo en el experimento 7.
 $V(S) = 1.2 \text{ g/min.}$, $V(ABu) = 1.1 \text{ g/min.}$

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia ABu-S)

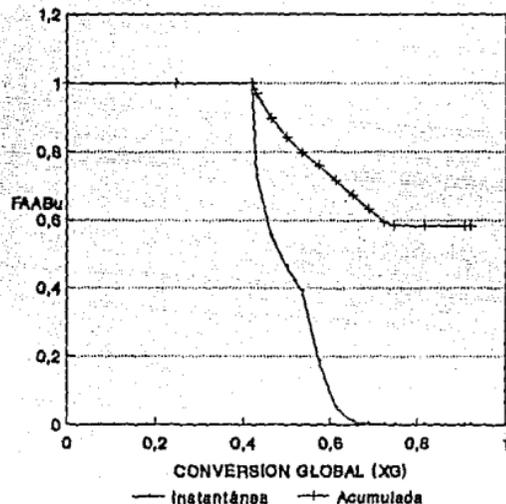


Fig.17. Variación de la composición instantánea y acumulada de acrílate de butilo con la XG, para el experimento 7.

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia ABu-S)

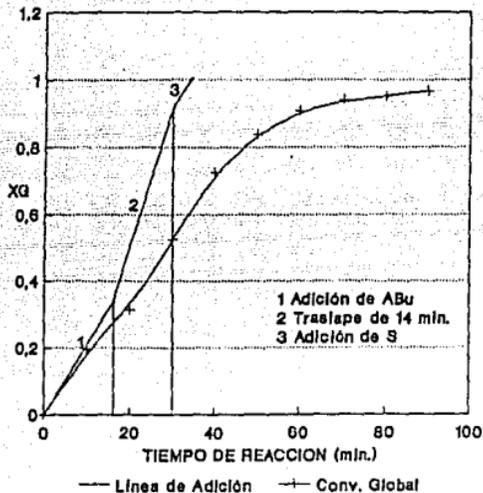


Fig.18. Variación de la conversión global con el tiempo en el experimento 8.
 $V(S) = 2.2$ g/min., $V(ABu) = 2.3$ g/min.

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia ABu-S)

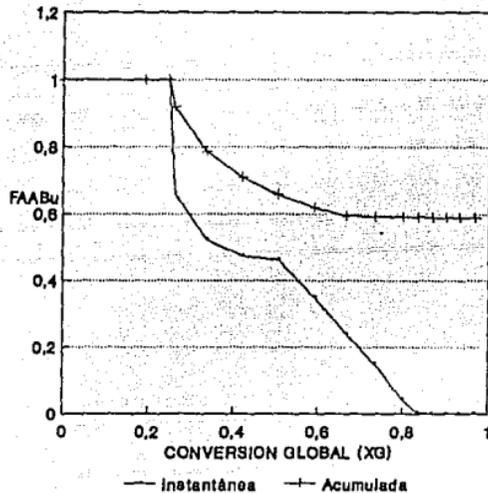


Fig.19. Variación de la composición instantánea y acumulada de acrilato de butilo con la XG, para el experimento 8.

más reactivo (S) continúa adicionándose, la copolimerización prosigue hasta que se agota completamente el ABu, lográndose en parte de este intervalo una aproximación al estado estacionario. El análisis térmico diferencial mostró tres temperaturas de transición vítrea, correspondientes a los dos homopolímeros y a un copolímero intermedio (Tabla 1B).

En el experimento 9 (figuras 20 y 21) se disminuyeron un 25% las velocidades de adición y se aumentó 1.5 veces el tiempo de traslape, respecto al experimento 8. Los resultados muestran que la composición acumulada tiene el mismo comportamiento en ambos experimentos; pero la composición instantánea (Fig. 21) indica que aunque se produce el mismo porcentaje de copolímero, el obtenido en el experimento 9 es menos heterogéneo que el del experimento 8. Una explicación a estas observaciones se logra considerando que la velocidad de aproximación al estado estacionario (relación de conversión S/ABu constante) es inversamente proporcional a la velocidad de alimentación; por lo tanto, en el experimento 9 se alcanza más rápido dicho estado. Las temperaturas de transición vítrea medidas por calorimetría diferencial fueron tres, la de un copolímero intermedio y las de los homopolímeros (Tabla 1B).

Las figuras 22 y 23 muestran los resultados obtenidos en el experimento 10, donde las velocidades de adición de los monómeros disminuyeron a la mitad y se incrementó 1.5 veces aproximadamente el tiempo de traslape, respecto al experimento 8. Los cambios observados fueron la producción de un menor porcentaje de copolímero, pero de composición menos heterogénea que el

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia ABU-S)

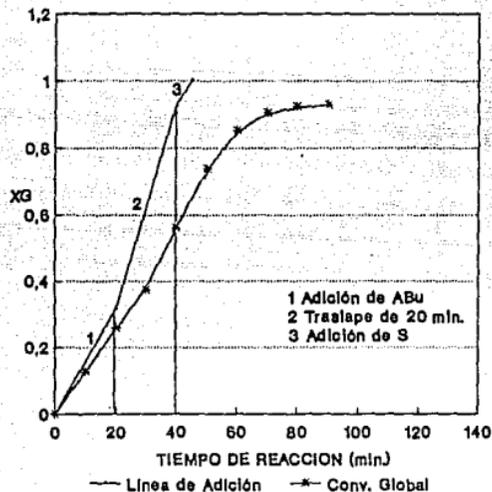


Fig.20. Variación de la conversión global con el tiempo en el experimento 9.
 $V(S) = 1.6 \text{ g/min.}$, $V(ABu) = 1.7 \text{ g/min.}$

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia ABU-S)

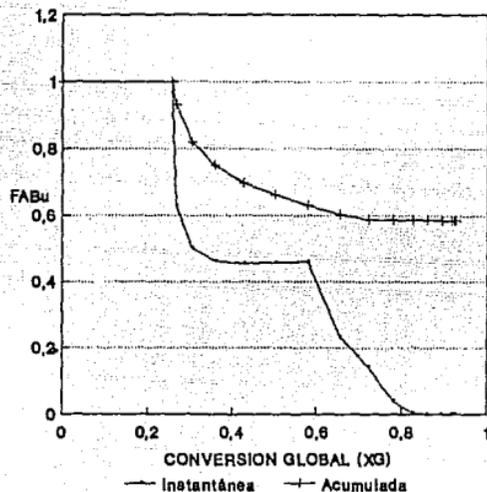


Fig.21. Variación de la composición instantánea y acumulada de acrilato de butilo con la XG, para el experimento 9.

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia ABu-S)

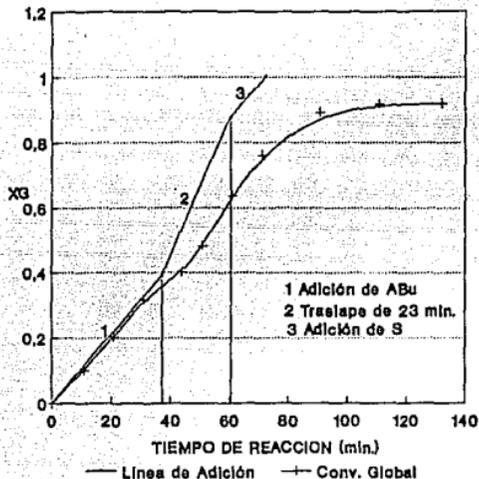


Fig.22. Variación de la conversión global con el tiempo en el experimento 10.
 $V(S) = 1.1 \text{ g/min.}$, $V(ABu) = 1.1 \text{ g/min.}$

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia ABu-S)

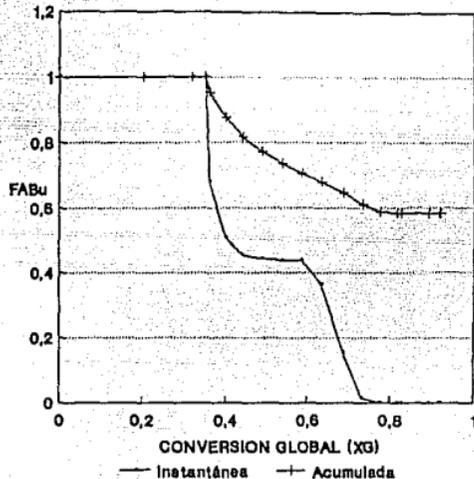


Fig.23. Variación de la composición instantánea y acumulada de acrilato de butilo con la XG, para el experimento 10.

obtenido en el experimento 8. Como ya se mencionó anteriormente, la formación de la meseta en la curva de composición instantánea de la figura 23, se ve favorecida por las velocidades de adición más bajas utilizadas en este experimento. El análisis térmico del polímero producido mostró también tres Tgs, dos de las cuales son de los homopolímeros y una del copolímero formado durante el traslape (Tabla 1B).

En el experimento 11 (figuras 24 y 25), las velocidades individuales de adición de los monómeros son iguales a las del experimento 10, pero el tiempo de traslape se incrementó a 30 min. El aumento del tiempo de traslape tuvo el efecto de elevar el porcentaje de copolímero obtenido, sin modificar apreciablemente la composición instantánea del mismo. Esto se debe probablemente a que la aproximación al estado estacionario es gobernada principalmente por la velocidad de adición, ocasionando que la meseta de la curva de composición instantánea aparezca más rápido a velocidades de adición bajas, salvo a tiempos de traslape pequeños que no son suficientes para establecer un equilibrio entre los monómeros adicionados. El análisis calorimétrico del polímero producido en el experimento 11 reporta tres Tgs, correspondientes al poliacrilato de butilo, copolímero intermedio y poliestireno (Tabla 1B).

Los pesos moleculares de los polímeros obtenidos en los seis experimentos de secuencia de adición ABu-S, se encuentran anotados en la Tabla 1B. Se observa que al igual que en la secuencia S-ABu, el experimento con tiempo de traslape de 0 min. (experimento 6), tuvo el menor peso molecular, pues

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia ABu-S)

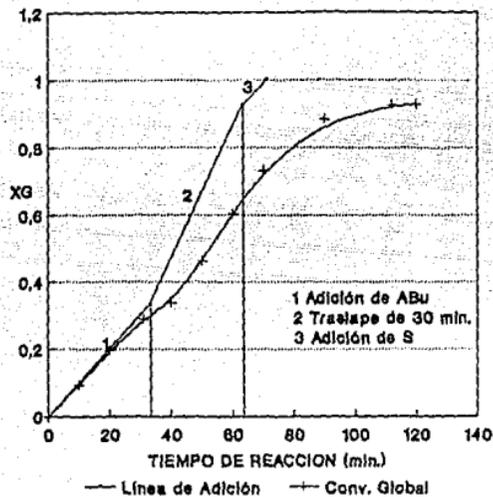


Fig.24. Variación de la conversión global con el tiempo en el experimento 11.
 $V(S) = 1.1 \text{ g/min.}$, $V(ABu) = 1.1 \text{ g/min.}$

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia ABu-S)

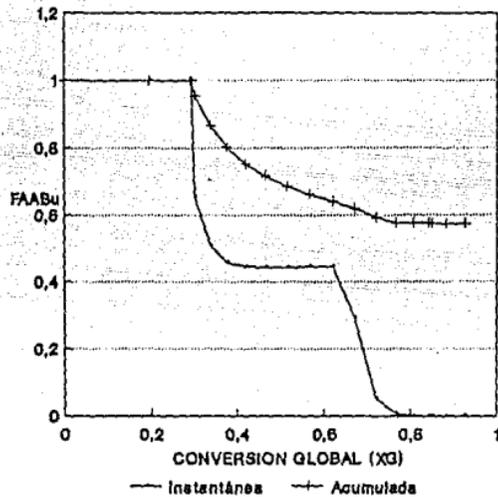


Fig.25. Variación de la composición instantánea y acumulada de acrílate de butilo con la XG, para el experimento 11.

prácticamente no existió formación de copolímero. El aumento del tiempo de traslape sin variar las velocidades de adición (experimentos 7, 10 y 11), provocó un incremento en los pesos moleculares, debido a la formación de mayor porcentaje de copolímero. Sin embargo, el peso molecular más elevado se obtuvo con un tiempo de traslape de 14 min y velocidades de adición de 2.2 g/min para S y 2.3 g/min para ABu (experimento 8). El comportamiento de la viscosidad intrínseca fue similar al de los pesos moleculares (Tabla 1B).

Las figuras 26 y 27 muestran las curvas de conversión global, composición instantánea y composición acumulada obtenidas para el experimento 12, en el cual los monómeros se adicionaron mezclados en una relación 40% S/60% ABu, en peso. Debido a que las velocidades de adición de los monómeros son bajas, el estado estacionario se alcanza rápidamente y las composiciones instantánea y acumulada son prácticamente constantes durante toda la copolimerización. La adición de los monómeros mezclados puede considerarse como un traslape total que a velocidades de adición bajas produce un copolímero homogéneo, sin formación de ninguno de los dos homopolímeros. Lo anterior se confirma con el análisis térmico diferencial, que sólo registró una temperatura de transición vítrea (3°C) para el copolímero producido en este experimento. El peso molecular y la viscosidad intrínseca tuvieron valores intermedios, respecto a los encontrados en las secuencias S-ABu y ABu-S.

La Tabla 2 muestra una comparación entre la composición final acumulada de los 12 experimentos medida con RMN- H^+ y la

COPOLIMERIZACION S-ABu

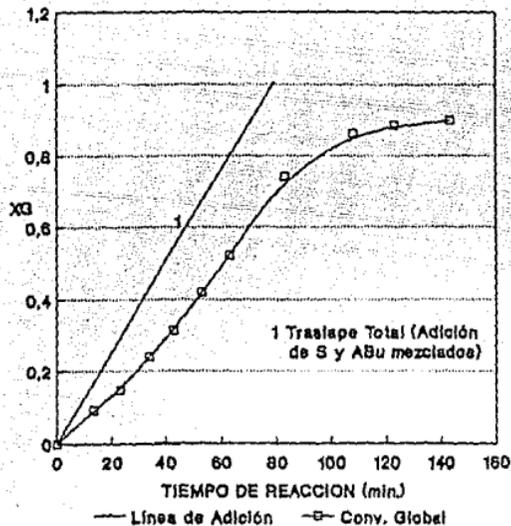


Fig.26. Variación de la conversión global con el tiempo en el experimento 12. $V(S) = 0.61$ g/min., $V(ABu) = 0.76$ g/min.

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Mezclados ABu-S)

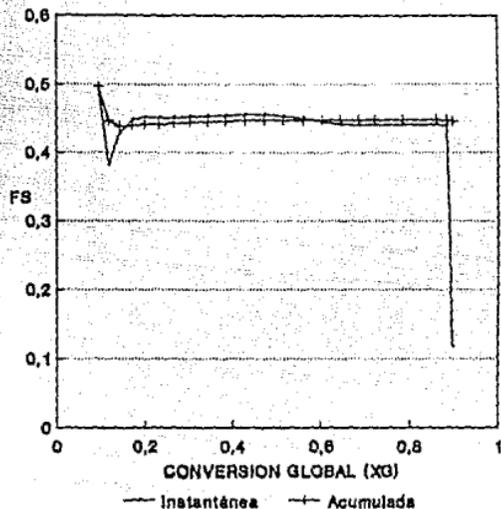


Fig.27. Variación de la composición instantánea y acumulada de estireno con la XG , para el experimento 12.

TABLA 2

COMPARACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON RMN-H⁺ Y LOS CALCULADOS CON EL
 MODELO DE COPOLIMERIZACION.

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>COMPOSICION FINAL (%MOL)</u>			
	<u>RMN-H⁺</u>		<u>MODELO</u>	
	<u>S</u>	<u>ABu</u>	<u>S</u>	<u>ABu</u>
1	44	56	43	57
2	47	53	45	55
3	44	56	45	55
4	44	56	46	54
5	48	52	50	50
6	42	58	42	58
7	42	58	42	58
8	44	56	41	59
9	41	59	41	59
10	42	58	42	58
11	42	58	43	57
12	49	51	44	56

calculada con el modelo de copolimerización propuesto. Se observa que los resultados obtenidos por ambos métodos son muy parecidos.

2. EFECTO DE LA SECUENCIA DE ADICION.

En la Fig 28 se encuentra graficada la conversión global de los experimentos 5 y 10, que se llevaron a cabo con tiempos de traslape y velocidades de adición similares, pero distinta secuencia de adición. Se observa que las curvas se cruzan en un punto, abajo del cual es mayor la conversión global en la secuencia ABu-S. Arriba del punto de intersección el comportamiento se invierte, y es la secuencia S-ABu la que tiene conversiones más altas. El cruce de las curvas casi coincide con el final de la adición de S en la secuencia S-ABu, y el inicio de la adición de S en la secuencia ABu-S. La elevación de la conversión global con la adición de ABu, en la secuencia S-ABu, ya fue discutida en páginas anteriores; mientras que la disminución de la pendiente de dicha conversión al adicionar S, en la secuencia ABu-S, se discutirá a continuación. Cuando sólo existe una pequeña cantidad de S mezclado con grandes cantidades de ABu (inicio del traslape en la secuencia ABu-S), aparecen más radicales con unidades terminales acrílicas, los cuales facilitan una reacción de terminación por cruzamiento. Como la velocidad de terminación por cruzamiento es mucho mayor que la de homoterminación (Snuparek y Krska, 1976), la velocidad de polimerización disminuye.

La Fig. 29 muestra el efecto de la secuencia de adición sobre la composición acumulada de estireno. Puede apreciarse que

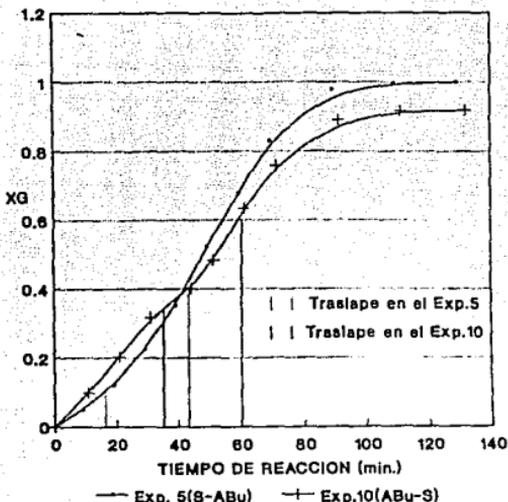


Fig.28. Efecto de la secuencia de adición sobre la conversión global. Exp.5 (Sec. S-ABu) y Exp.10 (Sec. ABu-S).

en la secuencia S-ABu inicialmente se obtiene un producto rico en S, que conforme avanza la polimerización gana ABu hasta alcanzar una composición acumulada final de 50% S/50% ABu. La composición instantánea (Fig. 13) revela que este producto está formado por tres fases: poliestireno, copolímero S-ABu y poliacrilato de butilo. En la secuencia ABu-S (experimento 10), se inicia con un producto rico en ABu, que al aumentar la conversión global gana S, hasta alcanzar una composición acumulada final de 42% S/58% ABu. La composición instantánea (Fig. 23), indica también la presencia de tres fases en el producto final: poliacrilato de butilo, copolímero S-ABu y poliestireno. Cuando se agregan los monómeros mezclados en una proporción de 45% S/55% ABu (40% S/60% ABu en peso), usando velocidades de adición bajas (Exp. 12), rápidamente

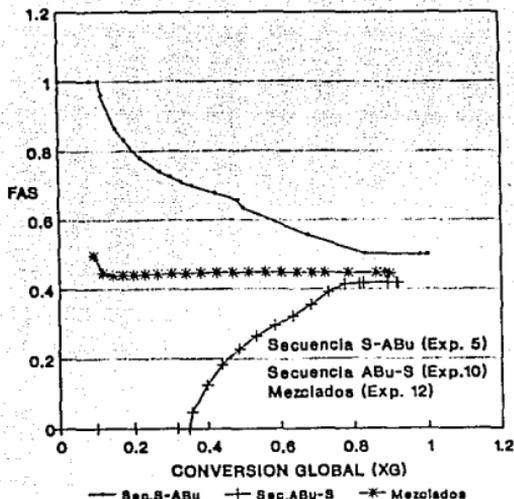


Fig.29. Efecto de la secuencia de adición sobre la composición acumulada de estireno.

se alcanza el estado estacionario, produciéndose un copolímero homogéneo de composición final acumulada 44% S/56% ABu. La composición instantánea en este experimento (Fig. 27) es muy parecida a la acumulada, durante toda la polimerización.

En la Tabla 3 puede verse la distribución de diadas del copolímero producido en el experimento 5. La probabilidad de formar diadas -S-S-, -S-ABu-, -ABu-S- y -ABu-ABu-, casi no varía entre 22.2 y 42.4 % de conversión global, indicando que en este intervalo el copolímero formado es casi homogéneo. Se aprecia en la misma tabla, que la cadena del copolímero esta formada principalmente por diadas -S-S- y -ABu-S-.

La distribución de diadas del copolímero del experimento 10 (Tabla 4), tiene un comportamiento similar, pero entre 44.0 y

TABLA 3

DISTRIBUCION DE DIADAS EN EL COPOLIMERO DEL EXPERIMENTO 10

CONVERSAION GLOBAL (%)	DISTRIBUCION DE DIADAS (%)							
	INSTANTANEAS				ACUMULADAS			
	AA	AB	BA	BB	AA	AB	BA	BB
11.7	86.1	13.9	97.7	2.3	86.1	13.9	97.7	2.3
15.4	50.9	49.1	87.4	12.6	86.2	13.8	97.7	2.3
17.6	43.1	56.9	83.6	16.4	86.3	13.7	97.7	2.3
22.2	36.8	63.2	79.6	20.4	86.3	13.7	97.7	2.3
27.5	34.6	65.4	78.1	21.9	85.8	14.2	97.5	2.5
30.3	34.0	66.0	77.6	22.4	85.4	14.6	97.4	2.6
33.2	33.5	66.5	77.2	22.8	84.9	15.1	97.2	2.8
36.2	33.1	66.9	76.9	23.1	84.2	15.8	96.9	3.1
42.4	32.4	67.6	76.3	23.7	82.5	17.5	96.2	3.8
48.7	11.1	88.9	45.7	54.3	80.1	19.9	95.0	5.0

s = A , ABu = B

TABLA 4

DISTRIBUCION DE DIADAS EN EL COPOLIMERO DEL EXPERIMENTO 10

CONVERSION GLOBAL (%)	DISTRIBUCION DE DIADAS (%)							
	INSTANTANEAS				ACUMULADAS			
	AA	AB	BA	BB	AA	AB	BA	BB
35.8	57.5	42.5	90.1	9.9	57.5	42.5	90.1	9.9
39.8	29.0	71.0	73.3	26.7	58.3	41.7	90.5	9.5
44.0	22.0	78.0	65.4	34.6	59.8	40.2	91.5	8.5
48.6	20.5	79.5	63.5	36.5	61.2	38.8	92.5	7.5
53.4	20.1	79.9	62.8	37.2	62.0	38.0	93.1	6.9
58.4	20.1	79.9	62.8	37.2	62.3	37.7	93.3	6.7
63.4	13.0	87.0	50.1	49.9	62.0	38.0	93.1	6.9
68.4	3.1	96.9	17.7	82.3	60.9	39.1	91.8	8.2
73.1	0.2	99.8	1.3	98.7	59.3	40.7	89.4	10.6

ABu = A , S = B

58.4% de conversión global. La cadena de éste copolímero esta compuesta en su mayoría por diadas -ABu-ABu- y -S-ABu-, y en menor proporción por diadas -ABu-S-.

La Tabla 5 muestra la distribución de diadas en el copolímero homogéneo producido en el experimento 12. Se observa que las probabilidades de formar diadas -ABu-ABu-, -ABu-S-, -S-ABu- y -S-S- permanecen casi constantes durante toda la copolimerización. La cadena de dicho copolímero la integran principalmente diadas -ABu-S- y -S-ABu-, con porcentajes menores de diadas -ABu-ABu- y -S-S-.

TABLA 5

DISTRIBUCION DE DIADAS EN EL COPOLIMERO DEL EXPERIMENTO 12

CONVERSION GLOBAL (%)	DISTRIBUCION DE DIADAS (%)							
	INSTANTANEAS				ACUMULADAS			
	AA	AB	BA	BB	AA	AB	BA	BB
9.5	28.3	71.7	72.6	27.4	28.3	71.7	72.6	27.4
13.2	42.8	57.2	83.4	16.6	32.7	67.3	75.8	24.2
17.2	35.8	64.2	79.0	21.0	33.9	66.1	76.8	23.2
21.7	35.2	64.8	78.5	21.5	34.2	65.8	77.2	22.8
26.8	35.4	64.6	78.6	21.4	34.4	65.6	77.5	22.5
32.4	35.1	64.9	78.4	21.6	34.5	65.5	77.6	22.4
38.5	34.7	65.3	78.1	21.9	34.6	65.4	77.7	22.3
45.0	34.6	65.4	78.0	22.0	34.6	65.4	77.8	22.2
51.7	35.0	65.0	78.3	21.7	34.6	65.4	77.8	22.2
58.3	36.0	64.0	79.0	21.0	34.7	65.3	77.9	22.1
64.6	37.0	63.0	79.8	20.2	34.9	65.1	78.1	21.9
70.4	37.2	62.8	79.9	20.1	35.1	64.9	78.2	21.8
75.6	36.8	63.2	79.4	20.6	35.1	64.9	78.2	21.8
81.2	36.9	63.1	79.7	20.3	34.8	65.2	78.0	22.0
86.1	19.1	80.5	62.0	38.0	34.2	65.8	77.1	22.9
88.4	1.0	99.0	6.2	93.8	33.5	66.5	75.6	24.4
89.8	0.0	100.0	0.0	100.0	31.2	68.8	70.4	29.6

ABu = A , S = B

3. EFECTO DEL TIEMPO DE TRASLAPE.

Aunque ya fue mencionada la influencia del tiempo de traslape sobre el porcentaje de copolímero formado, la intención de esta sección es la de reafirmar lo ya expuesto y agregar el efecto que tiene el traslape sobre la conversión global.

En la Fig. 30 se observan las curvas de conversión global vs tiempo, para 18 min. de traslape (experimento 4) y 26 min. de traslape (experimento 5), ambos experimentos correspondientes a la secuencia de adición S-ABu y realizados con velocidades individuales de adición de los monómeros similares. Puede apreciarse que la conversión global aumentó al incrementarse el tiempo de traslape, manteniéndose esta tendencia durante toda la polimerización. Así también, a tiempos de traslape mayores se

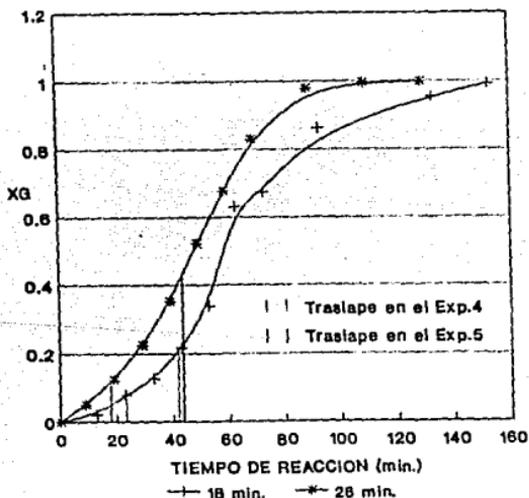


Fig.30. Efecto del tiempo de traslape sobre la conversión global. Exp.4(18min) y Exp.5(26min).

produce más copolímero con una composición menos heterogénea (Fig. 31).

En la secuencia de adición ABu-S (Fig. 32), prácticamente no existe efecto del tiempo de traslape sobre la conversión global. Sin embargo, el porcentaje de copolímero formado y la homogeneidad de su composición, si aumentan al incrementarse el tiempo de traslape (Fig. 33).

El análisis con resonancia magnética nuclear protónica (RMN- H^+) de los polímeros sintetizados, nos puede ayudar a evaluar cualitativamente la cantidad de copolímero formado en el producto final.

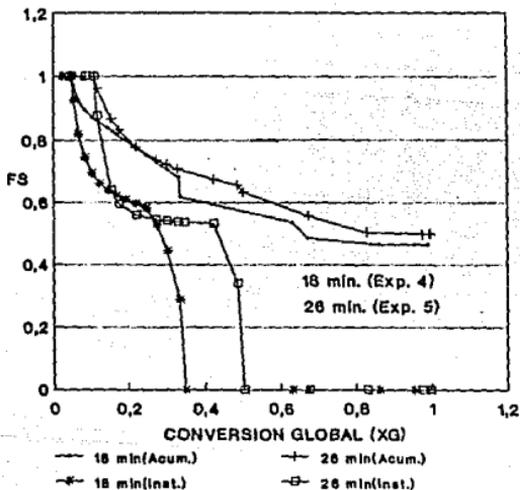


Fig.31 Efecto del tiempo de traslape sobre la composición instantánea y acumulada de estireno.

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia ABU-S)

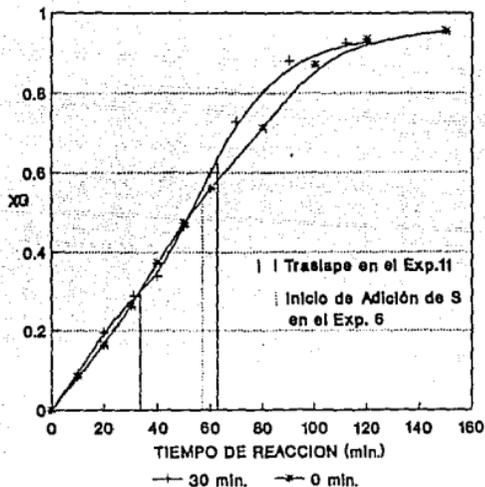


Fig.32. Efecto del tiempo de traslape sobre la conversión global. Exp. 11 (30 min) y Exp. 6 (0 min).

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia ABU-S)

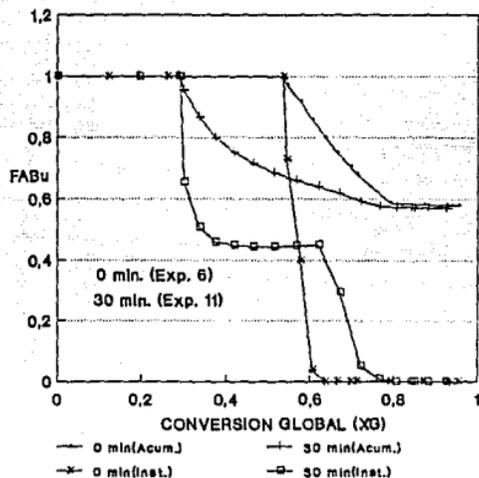
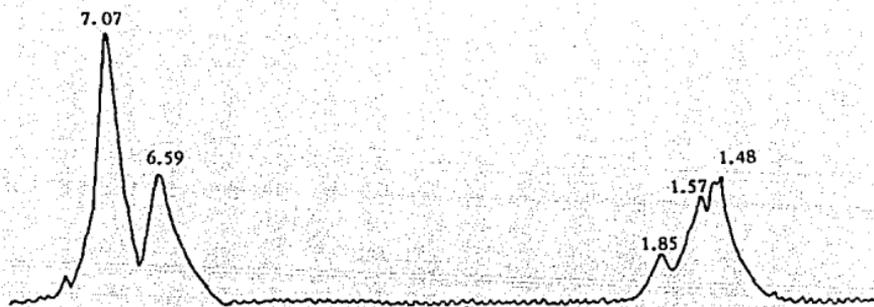


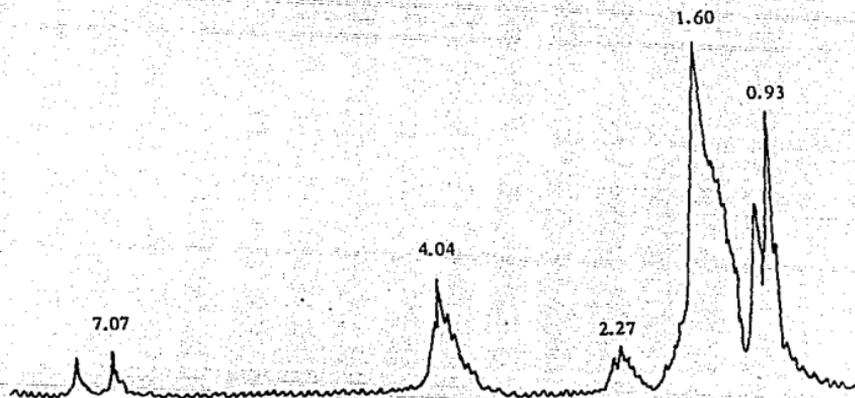
Fig.33. Efecto del tiempo de traslape sobre la composición instantánea y acumulada de acrilato de butilo.

En la Fig. 34 aparecen los espectros RMN- H^+ del poliestireno (PS) y poliácrlato de butilo (PABu). Las señales entre 7.07-6.59 ppm corresponden a los H^+ del grupo fenilo del PS, la señal a 4.04 ppm es provocada por el grupo $O-CH_2$ del PABu, y las señales a 2.27-0.93 ppm son de los grupos $-CH_2$ y $-CH$. La Fig. 35 muestra los espectros RMN- H^+ de los copolímeros obtenidos en tres experimentos con secuencia de adición S-ABu y diferentes tiempos de traslape. Pueden distinguirse en los tres espectros a 7.06-6.57 ppm las señales del grupo fenilo en el PS, a 4.00 ppm la del grupo $O-CH_2$ del PABu y a 2.23-0.87 ppm las atribuidas a los grupos $-CH_2$ y $-CH$. Sin embargo, en los espectros de los experimentos 5 (26 min. de traslape) y 12 (traslape total) se aprecia una señal a 3.80-3.77 ppm, que no aparece en el espectro del experimento 1 (0 min. de traslape). Dicha señal es tan grande en el experimento 12, que cubre el pico del grupo $O-CH_2$ del PABu. Esta señal tampoco aparece en los espectros del PS y PABu (Fig. 34), por lo tanto puede ser atribuida a enlaces formados en el copolímero durante la polimerización y nos proporciona un método cualitativo útil para tener una idea aproximada del copolímero que se formó durante el traslape. Basándose en lo anterior, se observa en la Fig. 35 que al aumentar el tiempo de traslape aumenta también la cantidad de copolímero formado.

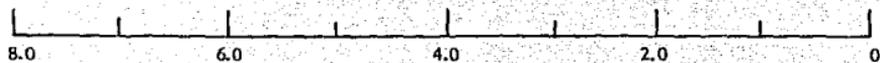
La Fig. 36 corresponde a espectros RMN- H^+ de experimentos con secuencia de adición ABu-S y diferentes tiempos de traslape. Las señales que aparecen son similares a las de la Fig. 35 y puede apreciarse, basándose en los picos a 3.66 y 3.77 ppm, que al aumentar el tiempo de traslape se incrementa la cantidad de copolímero formado. Espectros semejantes a los



Espectro RMN- H^+ del Poliestireno

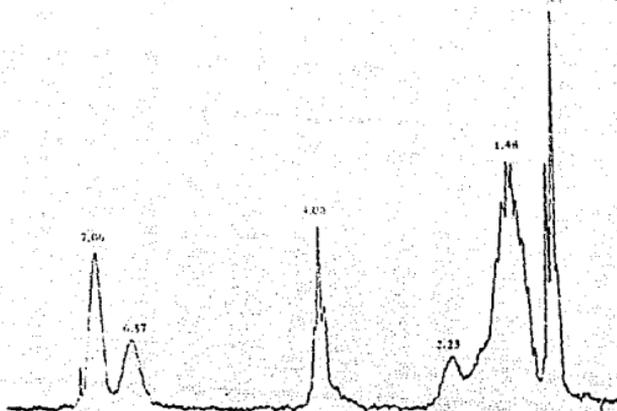


Espectro RMN- H^+ del Poliacrilato de butilo

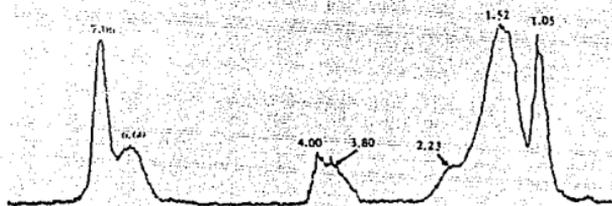


(ppm)

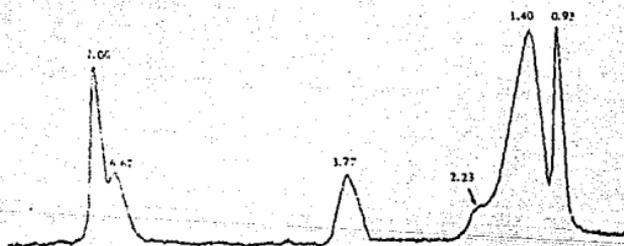
Fig. 34



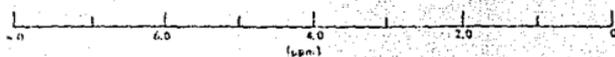
RMN- H^+ del Experimento 1 (0 min de traslape)

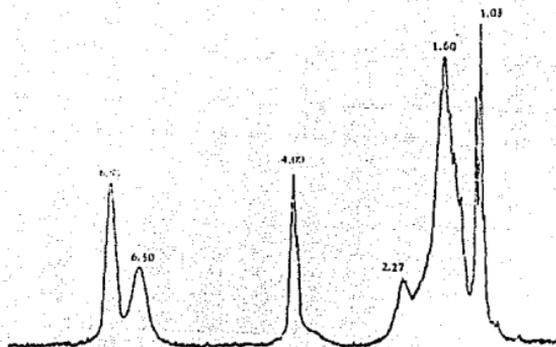


RMN- H^+ del Experimento 5 (26 min de Traslape)

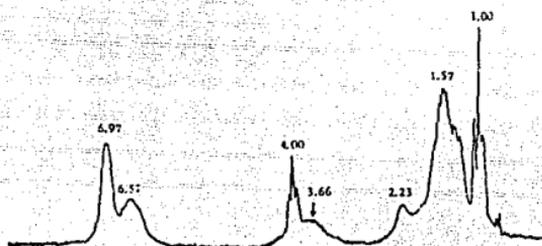


RMN- H^+ del Experimento 12 (traslape total)

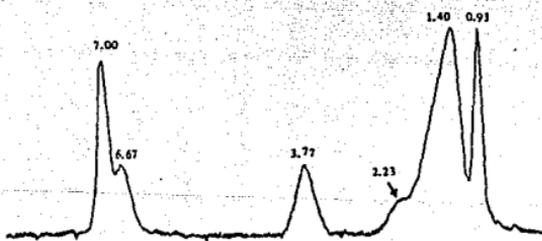




RMN-H⁺ del Experimento 6 (0 min de traslaje)



RMN-H⁺ del Experimento 10 (23 min de traslaje)



RMN-H⁺ del Experimento 12 (traslaje total)

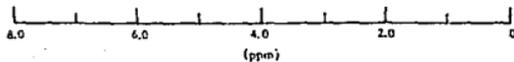


Fig. 36

presentados en este trabajo fueron reportados por Min y col. en 1983.

4. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE ADICION.

La Fig. 37 muestra el efecto de la velocidad de adición sobre la conversión global, en los experimentos 7 y 8. Se observa que al aumentar las velocidades individuales de adición de los monómeros, aumenta también la conversión global. Esto se debe a que la velocidad de polimerización en una partícula individual (polímero/monómero) es proporcional a la concentración de monómero sin reaccionar; por lo tanto, es posible obtener velocidades de polimerización más altas aumentando las velocidades de

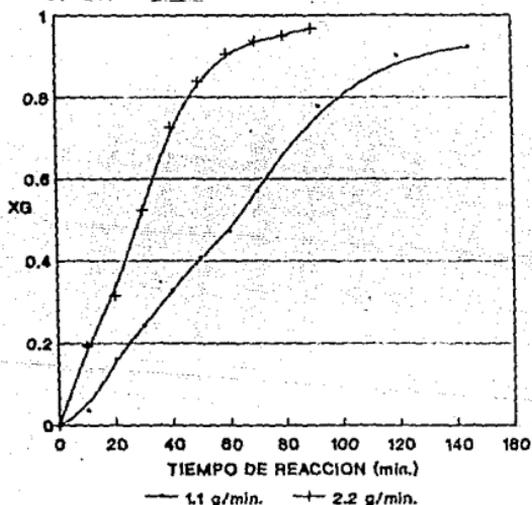


Fig.37. Efecto de la velocidad de adición sobre la conversión global. Exp.7 (Vel.=1.1g/min.) y Exp.8(Vel.=2.2g/min)

alimentación, pues de esta forma se incrementa la concentración de monómero libre en la partícula. Lo anterior es cierto, sólo si las velocidades de adición no exceden a la velocidad de polimerización máxima. En el caso de velocidades de adición bajas, donde el contenido de monómero en las partículas de latex es muy bajo, el monómero se difunde rápidamente hacia el interior de las partículas y las gotas que continuamente son alimentadas al sistema desaparecen en corto tiempo. Así, el contenido de monómero sin reaccionar que existe en la mezcla reaccionante, prácticamente se encuentra en las partículas (polímero/monómero). Si las velocidades de adición exceden a la velocidad de polimerización máxima, una parte del monómero sin reaccionar se difunde hacia las partículas (polímero/monómero), mientras el resto (exceso) forma gotas en la fase binaria, provocando conversiones de monómero a polímero más bajas. Las máximas velocidades de adición utilizadas en este trabajo fueron: 2.2 g/min (3.5×10^{-4} mol/s) para S y 2.3 g/min (3.0×10^{-4} mol/s) para ABu, las cuales pueden ser consideradas como velocidades de adición bajas (Mendez, 1985).

El incremento en las velocidades individuales de adición produjo a su vez, la formación de mayor porcentaje de copolímero (Fig. 38) y un aumento en el peso molecular del polímero sintetizado (Tabla 1B).

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

COPOLIMERIZACION S-ABu
(Secuencia ABu-S)

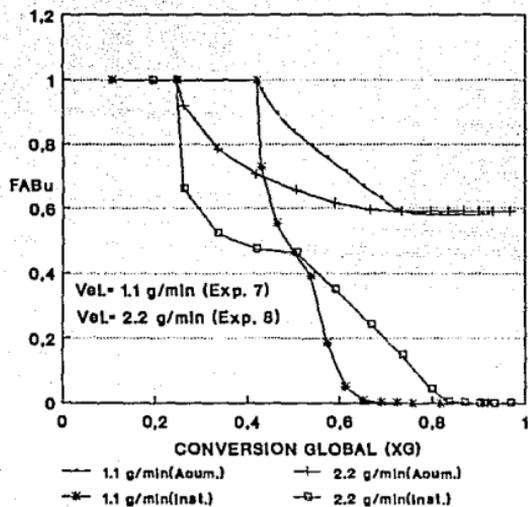


Fig.38. Efecto de la velocidad de adición sobre la composición instantánea y acumulada de acrilato de butilo.

VIII. CONCLUSIONES .

El sistema semicontinuo estudiado en este trabajo puede ser de gran utilidad a nivel laboratorio ó industrial, pues se obtienen en una sola etapa: (1) productos formados solamente por los dos homopolímeros (PS y PABu), probablemente con morfología núcleo-coraza; (2) productos formados por fases homopolímero-copolímero-homopolímero, dispuestos posiblemente en multicapas; y (3) copolímeros homogéneos. Todas estas alternativas se logran variando la secuencia de adición, el tiempo de traslape y las velocidades individuales de adición de los monómeros.

En la secuencia de adición S-ABu, la conversión global aumentó al incrementarse el tiempo de traslape; mientras que en la secuencia ABu-S, se obtuvo un resultado similar al incrementar las velocidades individuales de adición de los monómeros.

La producción de copolímero se ve favorecida al aumentar el tiempo de traslape y las velocidades individuales de adición de los monómeros, sin rebasar la velocidad de polimerización máxima. Además, las velocidades de adición bajas disminuyen la heterogeneidad del copolímero formado.

En ambas secuencias de adición (S-ABu y ABu-S) los pesos moleculares crecieron directamente con el tiempo de traslape y las velocidades individuales de adición de los monómeros.

Es factible detectar cualitativamente la presencia del copolímero S/ABu formado, analizando las señales de los espectros de RMN- H^+ . Este método debe complementarse con los resultados del análisis térmico diferencial.

El modelo desarrollado basado en la ecuación de copolimerización, fue útil para obtener mayor información sobre la composición y microestructura de los copolímeros producidos, lo que ayudó a explicar mejor los resultados experimentales.

IX. RECOMENDACIONES .

Debido a que el presente trabajo fue un estudio preliminar del efecto del programa de adición en la copolimerización en emulsión del sistema estireno-acrilato de butilo, dentro de un reactor semicontinuo; será de utilidad para futuras investigaciones en este sistema ó su extensión a otros, tener en cuenta las siguientes recomendaciones:

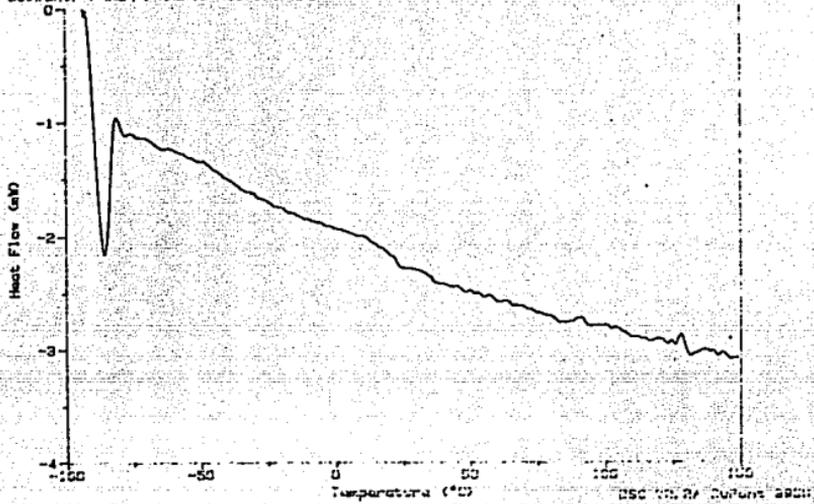
1. Implementar un sistema de adición automatizado, para controlar con mayor precisión los tiempos de traslape y las velocidades individuales de adición de los monómeros.
2. Utilizar la microscopía electrónica para realizar un estudio profundo del efecto de la secuencia de adición, tiempo de traslape y velocidades individuales de adición de los monómeros, sobre la morfología de los copolímeros producidos.

X. A P E N D I C E .

En este apéndice se encuentran las gráficas correspondientes al análisis térmico diferencial de los copolímeros producidos en algunos de los experimentos realizados. Los resultados se obtuvieron con un equipo DuPont 9900, usando panel abierto y una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$. La calibración se hizo con Indio.

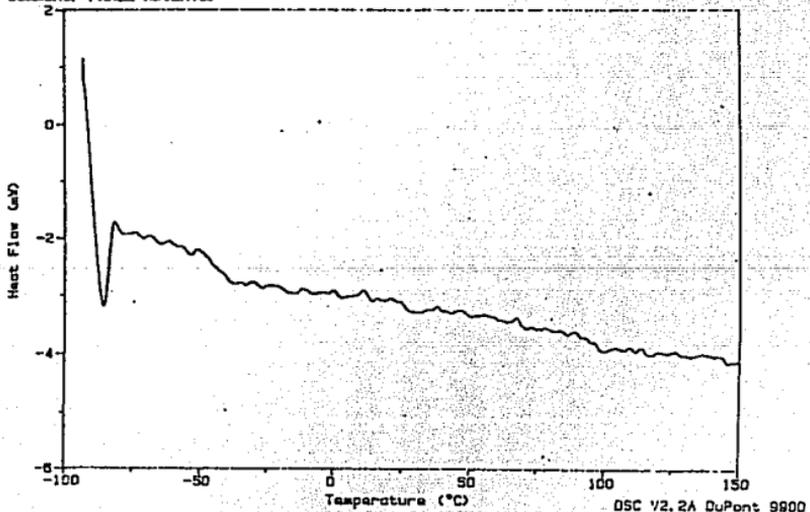
Sample: Exp. 5 SC-AB(100/60)PLURIFICAL
Method: EBNER
Comment: PANEL AB(100/60)

File: AB(100/60)
Operator: LUZ MARIA C. RUIZ
Run Date: 04/10/91 13:17



Sample: Exp. 6 AB-St(00/40) PURIF. DSC
Method: EBNER
Comment: PANEL AB(100/60)

File: EBNER.02
Operator: LUZ MARIA C. RUIZ
Run Date: 04/10/91 13:17

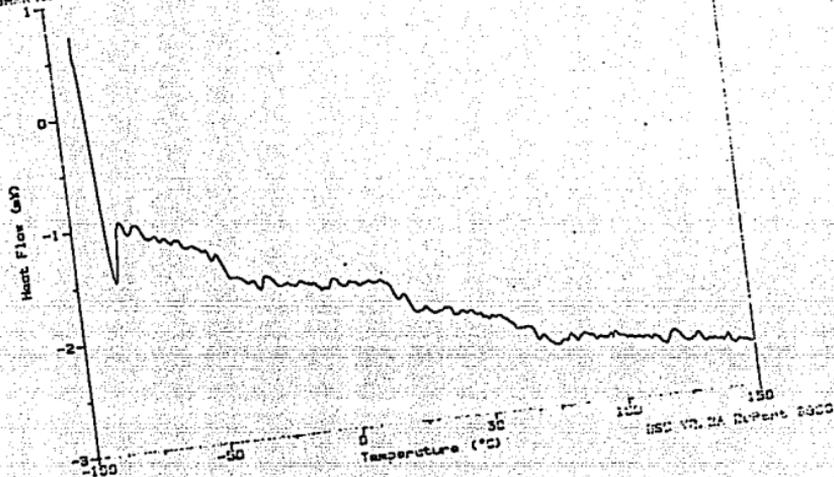


Sample: Esp. 7

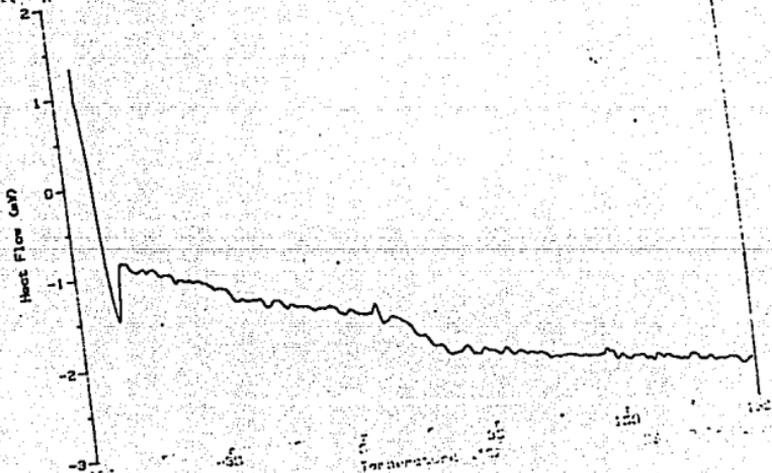
AS-St (60, 40) PUMIF.

File: 171.06
Date: 10/10/68
Run: 10/10/68

Method: DSC, IR
Comments: FINE, ANIPTRD.



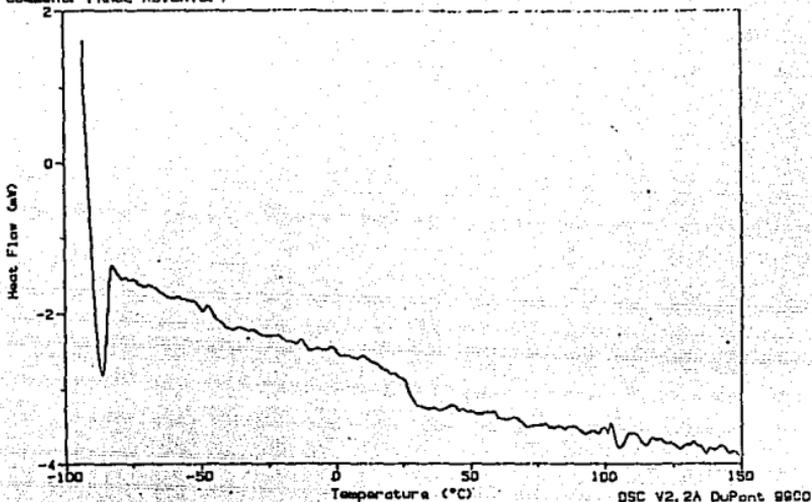
Sample: Esp. 8



Sample: Exp. 7 AB-St (80/40) PURIF. DSC

File: EBNER.90
Operator: LUZ MARIA C. RUIZ
Run Date: 04/10/91 11:30

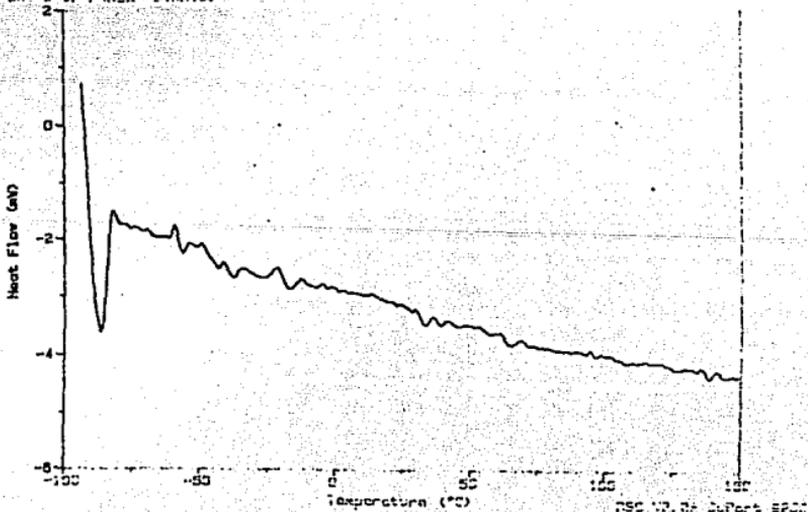
Method: EBNER
Comments: PANEL ABIERTO.



Sample: Exp. 10 AB-St (80/40) PURIF.

File: EBNER.80
Operator: LUZ MARIA C. RUIZ
Run Date: 04/10/91 11:30

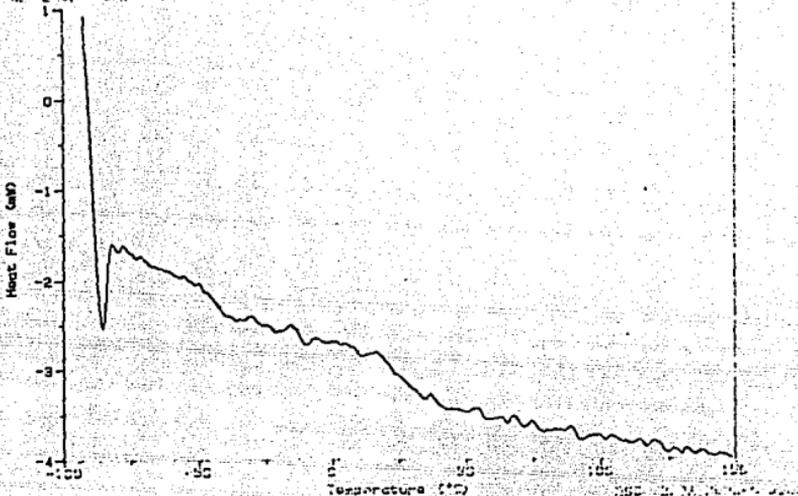
Method: EBNER
Comments: PANEL ABIERTO.



Sample: Exp. 11

File: EBNER.94
Operator: LUZ MARIA C. RUIZ
Run Date: 04/11/01 10:48

Method: EBNER
Comment: PANEL ABIERTO

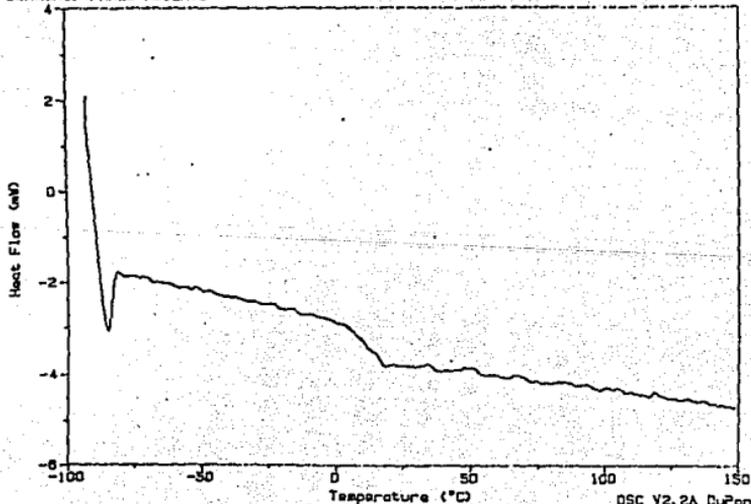


Sample: Exp. 12 AB-St. (50/40) PURIF.

DSC

File: EBNER.94
Operator: LUZ MARIA C. RUIZ
Run Date: 04/11/01 10:48

Method: EBNER
Comment: PANEL ABIERTO



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

1. Alfrey, T. y Goldfinger, G. 1944. J. Chem. Phys., 12: 205.
2. Basset, D.R. y Hay, K.S. 1980. Emulsion Polymerization. D.R. Basset and A.H. Hamielec Editors A.C.S.- Symposium Series. 165: 371.
3. Cruz, M.A., Palacios, J., García-Rejón, A., Ruiz, L.M. y Ríos, L. 1985. Copolymérisation en émulsion styrene-acrylate de butyle en reacteur fermé. Makromol. Chem. Suppl. 87-103.
4. Cruz, M.A., Ríos, L. y Pichot, C. 1987. Estructura y propiedades de látices Estireno-Acrilato de Butilo.
5. Dimonie, V.L., El-Aasser, M.S., Vanderhoff, J.W. y Klein, A. 1986. Particle morphology of seeded composite latexes.
6. Fenner, R.T. 1980. Principles of polymer processing. Chemical Publishing Co., Inc., New York, N.Y. 10011.
7. García-Rejón, A., Rangel, C., Ríos, L. y Cid, F. 1983. Polym. Eng. Sci. 23: 452.
8. García-Rejón, A. y Ríos, L. 1986. Effect of synthesis conditions on the rheological properties of styrene-butyl acrylate copolymers. Journal of Applied Polymer Science. 31:1483-1498.
9. García-Rejón, A., Ríos, L. y López-Latorre, L.A. 1987. Styrene/Butyl Acrylate Copolymerization with Layer Morphology: Kinetics and Viscoelastic Properties. Polymer Engineering and Science. 27(6): 463-469.
10. Gilbert, R.G. y Napper, D.H. 1983. The direct determination of kinetic parameters in emulsion polymerization systems. JMS-Rev.

Macromol. Chem. Phys. C23(1):127-186.

11. Guillaume, J.L., Pichot, C. y Revillon, A. 1985. Approches cinétiques du mécanisme de la copolymérisation styrene acrylate de butyle.
12. Guillot, J. 1981. Kinetics and thermodynamic aspects of emulsion copolymerization. Acrylonitrile-styrene copolymerization. Acta Polymerica. 32:593-600.
13. Guillot, J. y Hamaide, T. 1982. Schéma général de la copolymérisation de monomères vinyliques et diéniques. Makromol. Chem., Rapid Commun. 3: 575-580.
14. Guillot, J. 1985. Some thermodynamic aspects in emulsion copolymerization. Makromol. Chem. Suppl. 235-264.
15. Guyot, A., Guillot, J., Pichot, C. y Ríos, L. 1980. Organic Coatings and Plastics Preprints. 43: 629.
16. Guyot, A., Guillot, J., Pichot, C. y Ríos, L. 1980. Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization. D.R. Basset and A.E. Hamielec Editors, A.C.S.- Symposium Series. 165: 415.
17. Harkins, W.D. 1945. J. Chem. Phys., 13: 381.
18. Harkins, W.D. 1946. J. Chem. Phys., 14: 47.
19. Harkins, W.D. 1947. J. Am. Chem. Soc., 69: 1428.
20. Harkins, W.D. 1950. J. Polym. Sci., 5: 217.
21. Johnston, W. 1974. J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp. 25: 19.
22. Llauro-Darricades, M.F., Pichot, C., Guillot, J., Ríos, L., Cruz, M.A. y Guzman, C. 1986. Microstructure study of styrene/n-butyl acrylate emulsion copolymers by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy. Polymer. 27: 889-898.

23. Mackenzie, R.C. 1980. Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry: Similarities and Differences. Proceedings of the Analytical Division of the Chemical Society. Summaries of papers presented at a meeting on 'Fundamentals and Quantitative Applications of DTA and DSC', November 15-16, 1979.
24. Mayo, F.R. y Lewis, F.M. 1944. J. Am. Chem. Soc., 66: 1594.
25. Mendez, J.C., Guzmán, C., García-Rejón, A. y Ríos, L. 1985. Semi-Continuous Emulsion Copolymerization of Butyl Acrylate-Styrene.
26. Min, T.I., Klein, A., El-Aasser, M.S. y Vanderhoff, J.W. 1983. Morphology and grafting in polybutylacrylate-polystyrene core-shell emulsion polymerization. Journal of Polymer Science. 21: 2845-2861.
27. Misra, S.C., Pichot, C., El-Aasser, M.S. y Vanderhoff, J.W. 1979. J. Polymer Sci., Polym. Letters. 17: 567.
28. Morgan, L.W. 1982. Multifeed Emulsion Polymers: The Effects of Monomer Feed Sequence and the Use of Seed Emulsion Polymers. Journal of Polymer Science. 27: 2033-2042.
29. Noolandi, J. y Hong, K.M. 1982. Macromolecules. 15: 482.
30. Nomura, M. y Fujita, K. 1985. On the prediction of the rate of emulsion copolymerization and copolymer composition. Makromol. Chem. Suppl. 25-42.
31. Odian, G. Principles of Polymerization. 2nd. Ed. J. Wiley, N.Y. (1981).
32. Polymer Handbook II-47, J. Brandrup, E.H. Immergut, Eds. 2nd. Ed. J. Wiley, N.Y. (1975).

33. Rochefort, W.E., Smith, G.C., Rachapudy, H., Raju, V.R. y Graessley, W.W. 1979. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 17: 1197.
34. Schlund, B., Guillot, J. y Cruz, A. 1987. Mechanical properties of films obtained by emulsion copolymerization of styrene and n-butylacrylate. European Symposium on Polymeric Materials.
35. Smith, W.V. y Ewart, R.H. 1948. J. Chem. Phys., 16: 592.
36. Smith, W.V. 1948. J. Am. Chem. Soc., 70: 3695.
37. Smith, W.V. 1949. J. Am. Chem. Soc., 71: 4077.
38. Snuparek Jr., J. 1972a. A contribution to the semicontinuous emulsion polymerization. I. Thermometric Study. Die Angewandte Makromolekulare Chemie. 25: 105-112.
39. Snuparek Jr., J. 1972b. A contribution to the semicontinuous emulsion polymerization. II. Copolymerization of butyl methacrylate and butyl acrylate. Die Angewandte Makromolekulare Chemie. 25: 113-119.
40. Snuparek Jr., J. y Kleckova, Z. 1984. Some factors affecting the particle growth in semicontinuous emulsion polymerization of acrylic monomers. Journal of Applied Polymer Science. 29: 1-11.
41. Snuparek Jr., J. y Krska, F. 1976. Semicontinuous emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate. Journal of Applied Polymer Science. 20: 1753-1764.
42. Somani, R.H. y Shaw, M.T. 1981. Macromolecules. 14: 1549.
43. Staudinger, H. y Schneiders, J. 1939. Ann. Chim. (Paris), 541: 151.

44. Stutman, D.R., Klein, A., El-Aasser, M.S. y Vanderhoff, J.W. 1985. Mechanism of core/shell emulsion polymerization. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24: 404-412.
45. Ugelstad, J. y Hansen, F.K. 1976. Rubber Chemistry and Technology, 49: 3.
46. Vanderhoff, J.W. 1985. Mechanism of emulsion polymerization. Journal of Polymer Science. 72: 161-198.
47. Wall, F.T. 1944. J. Am. Chem. Soc., 66: 2050.
48. Wessling, R.A. y Gibbs, D.S. 1973. A study of emulsion polymerization kinetics by the method of continuous monomer addition. J. Macromol. Sci.-Chem., A7(3): 647-676.