



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

POLIMERIZACION DE ESTIRENO EN EMULSION INICIADA POR MICROONDAS



EXAMEN DE PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C A

p r e s e n t a

Claudia Georgina Valverde Legorreta



MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

| | |
|---|-----------------------------------|
| INTRODUCCION | 1 |
| OBJETIVOS | 4 |
| CAPITULO I: | ANTECEDENTES TEORICOS |
| I.1. POLIMERIZACION EN EMULSION | 6 |
| I.1.1. MECANISMO DE POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES | 8 |
| I.1.2. CINETICA DE POLIMERIZACION EN EMULSION | 14 |
| I.1.3. TEORIA DE SMITH-EWART | 16 |
| I.1.4. DETERMINACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS | 18 |
| I.2. MICROONDAS | 20 |
| I.2.1. TEORIA | 21 |
| I.2.2. CALENTAMIENTO POR MICROONDAS | 25 |
| I.2.3. EL HORNO DE MICROONDAS | 26 |
| I.2.4. INTERACCION DE LAS MICROONDAS CON LOS MATERIALES | 29 |
| CAPITULO II : | PARTE EXPERIMENTAL |
| II.1. DESCRIPCION DEL EQUIPO | 31 |
| II.1.1. HORNO DE MICROONDAS | 31 |
| II.1.2. REACTOR DE POLIMERIZACION | 32 |
| II.2. REACTIVOS | 34 |
| II.3. PURIFICACION DE REACTIVOS | 34 |

| | |
|---|----|
| II.4. CALIBRACION DEL HORNO DE MICROONDAS | 35 |
| II.5. PREPARACION DE LA EMULSION | 36 |
| II.6. PREPARACION DE LAS POLIMERIZACIONES | |
| II.6.1. POLIMERIZACION EN EMULSION CON MICROONDAS | 37 |
| II.6.2. POLIMERIZACION DEL ESTIRENO EN EMULSION EN UN REACTOR ACTIVADO POR CALENTAMIENTO CONDUCTIVO | 38 |
| II.7. DETERMINACION DE LA CINETICA DE POLIMERIZACION | |
| II.7.1. METODO GRAVIMETRICO | 40 |
| II.7.2. METODO CROMATOGRAFICO | 40 |
| II.8. CARACTERIZACION. PESO MOLECULAR | 41 |
| CAPITULO III: CALCULOS | |
| III.1. CALIBRACION DEL HORNO DE MICROONDAS | 43 |
| III.2. CINETICA | |
| III.2.1. GRAVIMETRIA | 45 |
| III.2.2. CROMATOGRAFIA DE GASES | 47 |
| III.3. PESOS MOLECULARES | 49 |
| CAPITULO IV: ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION | |
| IV.1. CALIBRACION DEL HORNO DE MICROONDAS | 51 |
| IV.2. POLIMERIZACION EN EMULSION INICIADA POR MICROONDAS | 60 |
| IV.3. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR SOBRE LA RAPIDEZ DE POLIMERIZACION | 72 |
| IV.4. POLIMERIZACION EN EMULSION EMPLEANDO COMO | |

| | |
|--|-----------|
| MEDIO DE INICIACION CALENTAMIENTO CONDUCTIVO | 76 |
| IV.5. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR SOBRE EL PESO MOLECULAR | 80 |
| CAPITULO V : CONCLUSIONES | |
| V.1. CONCLUSIONES | 84 |
| BIBLIOGRAFIA | 87 |

INTRODUCCION

Una gran parte de los polímeros industriales son sintetizados mediante polimerización en emulsión. Los principales componentes de un sistema de polimerización en emulsión son monómeros, dispersante, emulsificante y un iniciador soluble en agua. La polimerización en emulsión presenta la ventaja de emplear agua en lugar de los disolventes costosos que se utilizan como medio de dispersión. Los monómeros al ser generalmente insolubles en agua o muy poco solubles, son emulsificados en el sistema y son polimerizados con el iniciador soluble en agua.

La polimerización en emulsión ofrece grandes ventajas comparadas con las que ofrecen otros procesos vía radicales libres; tales como mayor rapidez de reacción, alto peso molecular, un buen control de la temperatura de reacción y de la viscosidad del latex, ya que el agua provee el medio ideal para la transferencia de calor durante la reacción.

Una desventaja del latex polimérico obtenido por este camino es que generalmente contiene pequeñas cantidades de componentes disueltos en el agua, como son el emulsificante y productos de descomposición del iniciador, los cuales son difíciles de eliminar.

El iniciador soluble en agua forma radicales. La manera en que éste se descompone para formar radicales es variable, por ejemplo, se pueden formar por descomposición térmica, descomposición fotoquímica y descarga eléctrica entre otros. La descomposición térmica es la más frecuente en las polimerizaciones industriales vía radicales.

En este trabajo se describe una alternativa al calentamiento conductivo para introducir energía a las reacciones. Se ha encontrado que las microondas

pueden calentar el agua de manera sorprendentemente rápida y desde 1950 empezaron a aparecer los aparatos que incorporaban el uso de esta forma de energía. El uso doméstico del horno de microondas se generalizó durante los 70's y los 80's como resultado de la tecnología japonesa.

El efecto del calentamiento dieléctrico por microondas utiliza la capacidad de algunos líquidos y sólidos de transformar la energía electromagnética en calor y así llevar a cabo reacciones químicas. Este método de conversión de energía resulta atractivo para los químicos, ya que su magnitud depende de las propiedades de las moléculas.

En este trabajo se estudió la polimerización de estireno en emulsión iniciada por microondas y se comparó con una polimerización iniciada por calentamiento conductivo. Para ello, se llevaron a cabo pruebas sobre la activación térmica de las sustancias frente a las microondas a diferentes niveles de potencia del horno, utilizando un horno de microondas de uso doméstico de 2450 Mhz. Con los resultados obtenidos se eligió, el nivel de potencia con el que se trabajó. Fijando las condiciones experimentales, se obtuvo la rapidez de polimerización iniciada por microondas, y se comparó con la correspondiente a la iniciación con calentamiento conductivo. Se estudió también, el efecto de la concentración de iniciador sobre la rapidez de polimerización y sobre el peso molecular del producto final. Se trabajó con estireno, ya que éste es considerado como un sistema "ideal" por varios autores y es extensa la información que sobre él se tiene. Se ha observado que el trabajar con un sistema sembrado simplifica la determinación de los parámetros cinéticos, ya que se evita la nucleación y se cuenta con un número controlado de partículas. Es por esta razón que decidimos utilizar sistemas sembrados.

En el primer capítulo, se presenta una introducción teórica a la polimerización en emulsión, incluyendo una revisión acerca de la determinación

de parámetros cinéticos para estos sistemas. También, se describe brevemente qué son las microondas y cómo funcionan.

El segundo capítulo consiste en una explicación detallada del desarrollo experimental de este trabajo.

En el tercer capítulo se presentan los cálculos realizados para la calibración del horno de microondas y para la determinación de la rapidez de polimerización, tanto para el método iniciado por microondas como para el iniciado por calentamiento conductivo.

En el cuarto capítulo se tienen los resultados obtenidos para la calibración del horno así como los resultados cinéticos. Se analiza el efecto de la concentración de iniciador sobre la rapidez de polimerización y sobre el peso molecular del producto final.

Finalmente, en el quinto capítulo, se presentan las conclusiones generales sobre el análisis de los resultados obtenidos. Se observó que las microondas son un excelente medio de iniciación en la reacción de polimerización de estireno en emulsión. Los tiempos de reacción son muy cortos y de esta manera se reducen costos del proceso.

OBJETIVOS

Calibración del horno de microondas.

Síntesis de poliestireno en emulsión, utilizando sistemas sembrados, por medio de iniciación por microondas.

Obtención de la rapidez de polimerización (R_p) y estudio del efecto de la concentración de iniciador.

Comparación de la rapidez de polimerización obtenida por medio de iniciación por microondas (R_{pMO}), con la obtenida empleando como medio de iniciación calentamiento conductivo (R_{pCOND}).

Determinación del peso molecular para el producto final y estudio del efecto de la concentración de iniciador.

CAPITULO I

ANTECEDENTES TEORICOS

I.1 POLIMERIZACION EN EMULSION

La polimerización en emulsión, fue empleada por primera vez a gran escala para la producción del hule sintético estireno-butadieno durante la década de los 40's, con el objeto de sustituir al hule natural durante la Segunda Guerra Mundial. (1 y 2)

Este tipo de polimerización involucra la polimerización de monómeros que se encuentran formando una emulsión.

La polimerización en emulsión es una reacción heterogénea (1), en la cual monómeros insaturados o soluciones de monómeros se dispersan en una fase continua con la ayuda de un sistema emulsificador y son polimerizados con iniciadores por radicales libres. El producto es llamado látex y es una dispersión coloidal del polímero o de la solución de polímero. La polimerización en emulsión es una de las técnicas más importantes para la producción comercial de polímeros. La química de esta reacción involucra radicales libres los cuales son comunes a los otros métodos de polimerización (polimerización en masa , en solución y en suspensión) pero el grado físico de subdivisión de la mezcla de reacción en el intervalo de tamaño coloidal puede tener una influencia importante en el transcurso de la polimerización y en las características y desarrollo del producto.

La literatura relacionada con la polimerización en emulsión, es muy amplia y contiene varios artículos y patentes (1-25). La representación física de una polimerización en emulsión está basada en los trabajos originales de Harkins (6) y el tratamiento cualitativo de Smith-Ewart (6 y 7), con contribuciones recientes de Ugelstad y Hansen (8), Gardon (9) y Gilbert y Napper (10 y 11) , entre otros.

Los elementos necesarios para una polimerización en emulsión típica son:

- fase continua, la cual generalmente es agua
- monómero, mezcla de monómeros o solución de monómeros.
- emulsificantes y estabilizadores
- iniciador

y otros elementos menos importantes como :

- agentes de transferencia
- buffers* o electrolitos
- disolventes
- agentes hinchantes

En una polimerización en emulsión convencional un monómero hidrofóbico, por ejemplo estireno, se dispersa en una fase acuosa continua con un emulsificante *aceite en agua*. La polimerización se lleva a cabo con un sistema de iniciador soluble en agua. El tamaño de las partículas de polímero en el latex final son generalmente más pequeñas que las gotas formadas cuando el monómero es emulsificado al inicio de la reacción.

Al principio de la polimerización antes aún que la reacción haya empezado, la emulsión se puede dividir en 3 partes, tal como lo muestra la figura 1 (2):

- Una fase acuosa, que contiene una pequeña cantidad de monómeros disueltos y el iniciador soluble en el agua.
- Una fase orgánica, constituida esencialmente por gotas de monómero llamadas *glóbulos de reserva* generalmente muy grandes respecto al tamaño de las partículas del polímero encontradas al final de la reacción.

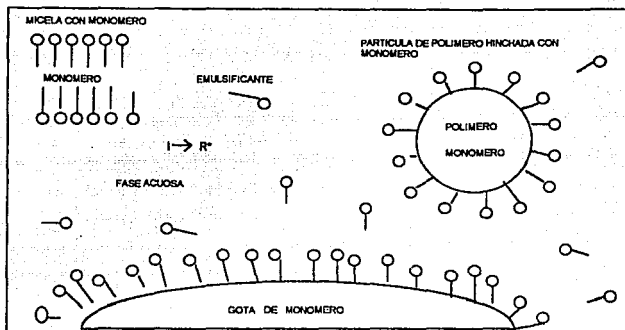


FIGURA 1
REPRESENTACION SIMPLIFICADA DE UN SISTEMA DE POLIMERIZACION EN EMULSION

- Unas moléculas de monómero "solubilizado" por el emulsificante dispersado dentro del agua en micelas y unas moléculas de iniciador también solubilizadas por el emulsificante.

1.1.1 MECANISMO DE POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES

El mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la polimerización en emulsión ha sido estudiado por varios autores (8,10,11,19,20,21). La polimerización en emulsión se lleva a cabo por radicales libres (4). Como ya se explicó anteriormente los radicales son generados en la fase acuosa y se consideran tres etapas para el mecanismo de la polimerización por radicales:

- 1.- Iniciación
- 2.- Propagación
- 3.- Terminación

INICIACION

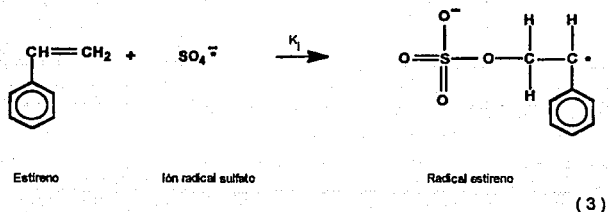
Se considera que el paso de iniciación involucra dos reacciones. La primera es la producción de radicales libres. En nuestro caso se utiliza persulfato de potasio como iniciador. De acuerdo con las ecuaciones siguientes, el ion persulfato, proveniente del persulfato de potasio, sufre una ruptura homolítica que produce dos radicales sulfato. Este sirve como iniciador para las moléculas de monómero disueltas en la fase acuosa. En general, la descomposición del iniciador [I] puede ser expresada por las siguientes ecuaciones en donde k_d es la constante de rapidez de disociación del iniciador.



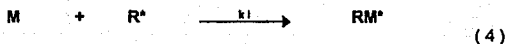
La rapidez de descomposición, R_d , esta dada por:

$$R_d = -d[I] / dt = k_d [S_2O_8^{2-}] \quad (2)$$

La segunda parte de la iniciación involucra la adición de este radical libre a una molécula de monómero, en este caso consiste en una adición al enlace vinílico del estireno.



ó



La rapidez de iniciación, R_i , esta dada por

$$R_i = d[\text{M}]/dt = K_i [\text{R}^{\cdot}] [\text{M}] \quad (5)$$

ó

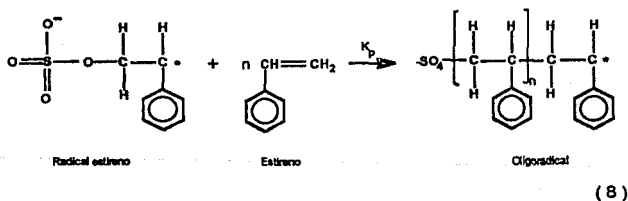
$$R_i = K_i [\text{SO}_4^{\cdot-}] [\text{Estireno}] \quad (6)$$

En una polimerización por radicales libres la etapa que controla, es la rapidez de iniciación, la cual esta relacionada a la eficiencia, f , en la producción de los dos radicales de cada molécula de iniciador, por lo que:

$$R_i = 2 K_d f [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (7)$$

PROPAGACION

La propagación consiste en el crecimiento del radical iniciador de cadenas por la adición de cientos y quizás miles de moléculas de monómero. Cada adición crea un nuevo radical que tiene la misma forma que el anterior, excepto que es mayor por una unidad. Se considera que la constante de rapidez de propagación es independiente de la longitud de la cadena, por lo que las constantes específicas para cada etapa de la propagación se consideran iguales, permitiendo que todas las etapas de propagación sean descritas por una sola constante de rapidez de propagación. Por lo que la expresión para el proceso de propagación global será de la forma:



ó



donde k_p es la constante de rapidez de propagación.

La rapidez de desaparición del monómero respecto al tiempo o rapidez de polimerización está dada por:

$$-d[M]/dt = k_p[M^*][M] + k_t[R^*][M] \quad (10)$$

ya que el consumo de monómero se lleva a cabo solamente en las etapas de propagación y de iniciación. Para cadenas largas la cantidad de monómero consumido por la etapa de iniciación es mucho menor al consumido por la etapa de propagación por lo que la segunda parte de la ecuación anterior es despreciable, quedando entonces:

$$R_p = -d[M]/dt = k_p[M^*][M] \quad (11)$$

TERMINACION

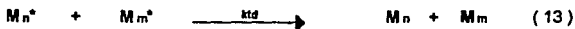
En un cierto punto, la cadena que se propaga deja de crecer y se termina. La terminación ocurre por la aniquilación de dos radicales cuando los centros radicales reaccionan entre sí. Los dos radicales reaccionan de dos formas diferentes, por combinación o por desproporción.

En el caso de combinación:



donde k_{tc} es la constante de terminación por combinación.

En el caso de desproporción:



donde k_{td} es la constante de terminación por desproporción.

La terminación por desproporción es rara, y ésta involucra la transferencia de un átomo de hidrógeno de una cadena al centro radical de la otra cadena. Esto da como resultado la formación de dos moléculas de polímero, una saturada y otra insaturada.

La ecuación cinética para la terminación está dada por:

$$R_t = -d[M^*] / dt = 2k_t [M^*] [M^*] \quad (14)$$

Como la concentración de M^* es difícil de cuantificar, se hace una aproximación al estado estacionario, esto es que el número de cadenas en crecimiento es aproximadamente constante a lo largo de una parte de la reacción. Es decir, $d[M] / dt = 0$, por lo que reorganizando la ecuación 11, la rapidez de polimerización está dada por:

$$R_p = k_p [M] \left(R_i / 2k_t \right)^{1/2} \quad (15)$$

I.1.2 CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

De acuerdo con las teorías de Smith-Ewart (8) y Harkins (5), la cinética de un proceso de polimerización en emulsión, se puede dividir en 3 periodos diferentes, comúnmente llamados intervalos

INTERVALO I

Este ocurre al principio del proceso de polimerización cuando se forman las partículas de látex. Es durante este intervalo en el que ocurre la nucleación, es decir, se lleva a cabo la formación de partículas de látex. El fin de este intervalo no es dependiente del grado de conversión, sino de la cantidad de polímero formado. El iniciador, por la elevación de temperatura, se descompone e inicia la reacción sobre las moléculas que se encuentran dentro de las micelas, sin que haya iniciación dentro de los *glóbulos de reserva*. De esta forma es en el interior de las partículas con monómero solubilizado en donde empieza la polimerización. La función de los *glóbulos de reserva* es la de alimentar los nuevos centros de iniciación y los centros que contienen cadenas en crecimiento para dar partículas de monómero-polímero.

Esto provoca que las gotas de estireno disminuyan de tamaño y que las partículas monómero-polímero y los nuevos centros formados consuman cada vez mayor cantidad de emulsificante.

Esto sucede en una primera etapa, quedando solamente los centros de iniciación de polímero y las partículas de monómero-polímero que han alcanzado el máximo de su tamaño.

INTERVALO II

Este intervalo inicia cuando termina el intervalo I, es decir, cuando cesa la nucleación, y termina hasta que el monómero desaparece. Durante este intervalo ocurre la polimerización dentro de las partículas de latex. En este intervalo se observa que el número de partículas es constante, la concentración de monómero dentro de las partículas es constante y el volumen de la partícula se incrementa proporcionalmente con la conversión. Al terminar el intervalo I, la polimerización continúa nada más por crecimiento de las cadenas ya iniciadas. Durante este tiempo la conversión es lineal y mucho más rápida que en la primera parte.

INTERVALO III

Este inicia una vez que las "gotas" de monómero se han agotado y el monómero restante está dentro de las partículas de látex. Durante este intervalo la reserva de monómero sin reaccionar disminuye a un grado tal que la polimerización ya no es lineal y la curva de conversión cambia de pendiente.

Debido a que el sistema es muy heterogéneo, la cinética es muy compleja, aunque uno espera que los distintos mecanismos involucrados asuman su importancia en cada uno de los tres intervalos.

Existe una amplia bibliografía en los estudios en la dependencia de la velocidad de polimerización en el estado estacionario (R_p es) del Intervalo II y

de la densidad final del número de partículas de latex (N_c) en la concentración de iniciador $[I]$ y en la concentración de emulsificante $[E]$. Esto siguió al trabajo pionero de Smith - Ewart (6), para un mecanismo de un sistema que involucra la formación de partículas (Intervalo I). Pero estos estudios presentaban complicaciones para la determinación de algunos parámetros cinéticos, por lo que es ahora común que se realicen estudios cinéticos en sistemas sembrados. Estos sistemas se realizan utilizando un latex bien caracterizado y así de esta forma se elimina el intervalo I, es decir, la nucleación.

Esta técnica fué primeramente sugerida por Smith (7). En la presente tesis se estudian los datos cinéticos que se obtienen utilizando sistemas sembrados.

I.1.3 TEORIA DE SMITH - EWART (6,12)

Smith-Ewart establecen la hipótesis de que, en un sistema ideal en emulsión los radicales libres se generan en la fase acuosa a una rapidez de 10^{13} radicales por centímetro cúbico por segundo, que existen del orden de 10^{14} partículas de polímero por centímetro cúbico. Y establecen por cálculos simples que la terminación de radicales libres en la fase acuosa es despreciable y que las corrientes de difusión son las adecuadas para la rápida difusión de radicales libres hacia las partículas de polímero. También establecen a partir de las constantes de rapidez de terminación ya conocidas, que dos radicales dentro de la misma partícula de polímero terminan en milésimas de segundos. Por eso, cada partícula de polímero debe contener la mayor parte del tiempo uno o ningún radical libre. Es decir, a cualquier tiempo,

la mitad de las partículas (en promedio) contiene un radical libre, y la otra mitad ninguno. Entonces, si la rapidez de polimerización está dada por la ecuación 11, y tomando en cuenta todo lo anterior,

$$R_p = k_p [M] (N / 2) \quad (16)$$

donde N es el número de partículas. Ya que la concentración de monómero es aproximadamente constante, la rapidez depende principalmente de el número de partículas presentes y no de la rapidez de generación de radicales.

En una polimerización en masa, la rapidez se puede aumentar solamente si se incrementa la rapidez de iniciación. En una polimerización en emulsión, la rapidez se puede incrementar si se aumenta el número de partículas.

Ya que el número de partículas de polímero está determinada por el número de micelas presentes al inicio, la rapidez depende de la concentración de emulsificante, [E].

También está determinada por la rapidez de generación de radicales. Gardon (8), encontró que la relación para el estireno es :

$$N = 0.43 \left(\frac{R_i}{\mu} \right)^{0.4} \left(a_s [E] \right)^{0.8} \quad (17)$$

donde R_i es la rapidez de generación de radicales, μ es la rapidez de incremento de volumen de partículas, a_s es el área interfacial de una partícula, y [E] es la concentración de emulsificante. Por lo tanto:

$$R_p \propto N, [I]^{0.4}, [E]^{0.8} \quad (18)$$

1.1.4 DETERMINACIÓN DE LOS PARAMETROS CINÉTICOS (10,11,13,16,18,22,23,24)

En una polimerización en emulsión, la variable más fácilmente obtenible es la conversión fraccional de monómero a polímero, x . En general para el intervalo II y III,

$$dx/dt = N C_M k_p \bar{n} M_o / g_m N_A = A \bar{n} = k_p [M] N \bar{n} \quad (19)$$

donde:

k_p = constante de rapidez de propagación

N_A = Número de Avogadro

M_o = Peso molecular del monómero

g_m = masa inicial de monómero por unidad de volumen

C_M = concentración de monómero dentro de las partículas

N = número de partículas por unidad de volumen

\bar{n} = número de radicales por partícula

En general, se considera que k_p permanece constante durante el curso de la polimerización, excepto cuando se presenta el caso extremo de efecto gel o Trommsdorff.

A partir de varios estudios en el intervalo II para la obtención de la ecuación (19), se asume que C_M permanece constante, esta suposición implica que $\bar{n}(t)$ no depende explícitamente de x . Esta ecuación al ser integrada:

$$x(t) = A \int_0^t \bar{n}(t) dt \quad (20)$$

Una consecuencia importante de esta ecuación es que para el caso particular de un sistema en el estado estacionario (ss) durante el intervalo II, se obtiene:

$$dx/dt = A \bar{n}_{ss} \quad (21)$$

Esta ecuación sirve para determinar valores de \bar{n}_{ss} de datos experimentales. Una prueba para verificar si $\bar{n}_{ss} = 1/2$ (Teoría de Smith-Ewart, caso 2) es variar la concentración del iniciador sobre al menos un orden de magnitud. Si la velocidad de polimerización es invariante a $[I]$ sobre todo el intervalo, es seguro concluir que $\bar{n} = 0.5$. (10)

Se ha señalado en varios artículos (13,7,14) que la ecuación 19, puede ser utilizada para determinar k_p , si los valores de C_M y \bar{n}_{ss} se conocen. El valor y los cambios de C_M han sido determinados directamente (13) para un sistema ideal como el estireno.

Es necesario evitar la nucleación secundaria durante la polimerización, por lo que para un estudio del intervalo II, el intervalo de concentraciones de iniciador y el número de partículas no son ilimitados.

Así como se requieren experimentos en los cuales las condiciones sean las necesarias para evitar la nucleación, es necesario llevar a cabo estudios bajo condiciones en las cuales el acercamiento al estado estacionario, sea observable con suficiente precisión.

Se han realizado extensos estudios en sistemas sembrados, utilizando estireno, por ser éste considerado como un sistema " ideal" (13,14,11,15,17,25).

I.2 MICROONDAS (26,27)

El desarrollo del radar durante la Segunda Guerra Mundial estimuló el rápido crecimiento de la tecnología de microondas. Una de las primeras aplicaciones fue el calentamiento de comida con energía de microondas. Este desarrollo condujo al uso de hornos de microondas domésticos en gran escala. La investigación sobre aplicaciones industriales del calentamiento del horno de microondas empezaron durante la década de los 40's. Debido a la necesidad de una mejor comprensión de cómo interactúan las microondas con distintas muestras y de la búsqueda de nuevas tecnologías, se han publicado recientemente diversos artículos. Las aplicaciones industriales de la tecnología de las microondas incluye el tratamiento de carbón con microondas para eliminar azufre y otros contaminantes, vulcanización de hule y secado de alimentos (26).

Hasta la fecha se ha realizado dentro de los laboratorios químicos un trabajo muy importante en la síntesis de compuestos orgánicos, inorgánicos, organometálicos y poliméricos (27).

Diversas publicaciones recientes han descrito el uso del horno de microondas de uso doméstico dentro de los laboratorios químicos, para acelerar reacciones orgánicas. Su gran eficiencia en el calentamiento produce mayores rendimientos y el tiempo de reacción se reduce sorprendentemente (28,29,30,31,32).

También se ha utilizado para el análisis de humedad y para el tratamiento de materiales biológicos y geológicos (28).

Ha sido utilizado también en la síntesis de compuestos de metales de transición (33), compuestos organometálicos (34), obteniéndose buenos rendimientos en tiempos cortos. Se ha aplicado el uso de microondas en

reacciones cerámicas, síntesis del estado sólido y reacciones de descomposición entre otras (27).

Las microondas se han aplicado con mucho éxito en la industria de las tintas, polímeros, curtidos, etc; por ser un método económico, limpio y rápido. Dentro de la síntesis de polímeros, se han empleado en el curado de materiales acrílicos para bases dentales, de poliuretanos, resinas epóxicas y en la formación de películas de PVAC y PTFE (35,36,37,47).

El calentamiento tradicional por convección (parrillas, hornos de convección y flama) no es homogéneo, mientras que el calentamiento con microondas, que involucra la absorción directa de energía por el material a ser calentado, si lo es.

1.2.1 TEORIA

Las microondas son energía electromagnética. Es energía no ionizante que causa movimiento molecular por migración de iones y rotación de dipolos (26), pero no causa cambios en la estructura molecular. La región de microondas en el espectro electromagnético se encuentra entre la radiación infrarroja y las radiofrecuencias (Ver figura 2). La energía de microondas tiene un intervalo de frecuencias desde 300 hasta 300,000 Mhz, (longitudes de onda entre 1cm y 1 m). Las longitudes de onda entre 1 cm y 25 cm se utilizan para la transmisión por radar y el intervalo sobrante se utiliza para telecomunicaciones. Para no interferir con estos usos, los hornos de microondas industriales y domésticos operan a 2450 Mhz o a 900 MHz. Un horno doméstico común opera a 2450 MHz.

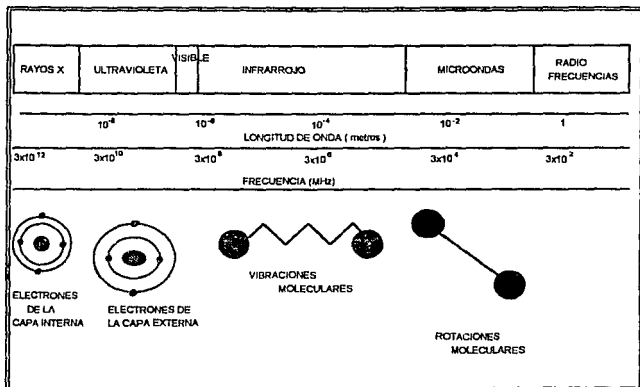


FIGURA 2
ESPECTRO ELECTROMAGNETICO

Un material puede ser calentado, aplicandole energía en forma de ondas electromagnéticas de alta frecuencia (27). El efecto de calentamiento producido por estas ondas electromagnéticas de alta frecuencia, surge de la capacidad de un campo eléctrico de ejercer una fuerza sobre las partículas cargadas. Si las partículas presentes en la sustancia se pueden mover libremente, entonces se induce una corriente. Sin embargo, las partículas cargadas se mueven hasta llegar a ciertas regiones donde encuentran una fuerza contraria que las equilibra y el resultado completo es una polarización dieléctrica.

Tanto la conducción como la polarización dieléctrica son fuentes de calentamiento por microondas (43). Entonces el efecto de calentamiento por microondas depende de la frecuencia y de la potencia aplicada.

La teoría de calentamiento por microondas, ha sido desarrollada por varios autores, entre ellos Debye, Frohlich, Daniel, Cole y Cole, Hill y Hasted, y en general han sido recopiladas y tratadas por Mingos (27) y por Neas y Collins (28).

El patrón de calentamiento para una muestra que es calentada con microondas depende, en parte del factor de disipación de la muestra ($\tan \delta$). El factor de disipación ($\tan \delta$) se define como el cociente de el factor de pérdida dieléctrica (ϵ'') entre su constante dieléctrica (ϵ'), e indica la capacidad de un material a convertir la energía electromagnética a energía calorífica a una frecuencia y temperatura dadas. La constante dieléctrica (ϵ') es una medida de la capacidad de la muestra a obstruir la energía de microondas al pasar a través de ella, y el factor de pérdida (ϵ'') mide la capacidad de la muestra para disipar esta energía. Cuando las microondas penetran una muestra, la energía es absorbida por la muestra a una velocidad que depende de su factor de disipación. Se considera una penetración infinita en materiales que son transparentes a las microondas y se considera cero en materiales reflectivos, como los metales. Muestras con un gran factor de disipación presentan una penetración pequeña de las microondas a una frecuencia dada.

Típicamente, la energía de las microondas se "pierde" dentro de la muestra por dos mecanismos: conducción iónica y rotación de dipolos, los cuales llegan a ocurrir simultáneamente.

CONDUCCION IONICA

La conducción iónica es la migración conductiva, de iones disueltos dentro del campo eléctrico que se aplica. Esta migración iónica dependerá del tamaño, carga y conductividad de los iones presentes y del campo eléctrico y está sujeta a los efectos de las interacciones ion-disolvente. Los parámetros que afectan la conducción iónica son la concentración y movilidad de iones y la temperatura de la solución.

ROTACION DE DIPOLOS

La rotación de dipolos se refiere al alineamiento de las moléculas de la muestra, debido a la presencia de un campo eléctrico, las cuales tienen un momento dipolo permanente o inducido. La rotación de dipolo se lleva a cabo de la siguiente forma: a medida que aumenta el campo eléctrico producido por las microondas, las moléculas polarizadas se alinean. Cuando disminuye el campo, el desorden se reestablece. A 2450 MHz, el alineamiento de las moléculas seguido por su regreso al desorden ocurre 4.9×10^9 veces por segundo, lo que causa un calentamiento muy rápido. En sí, la eficiencia del calentamiento por rotación de dipolo depende del tiempo de relajación dieléctrica la cual es característica de la muestra, que a su vez depende de la temperatura y de la viscosidad de la muestra.

I.2.2 CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

Comparando el calentamiento por convección con el calentamiento por microondas la diferencia se debe al modo en que se lleva a cabo. En el método por conducción usualmente se utilizan recipientes malos conductores del calor, por lo que se lleva tiempo calentar el recipiente y transferir esta energía a la muestra. También debido a la vaporización que ocurre en la superficie de la muestra, se establece un gradiente de temperaturas por corrientes de convección y solamente una pequeña porción del fluido esta a la temperatura de la fuente de energía que se está aplicando fuera del recipiente.

Por otro lado las microondas calientan toda la muestra simultáneamente sin calentar el recipiente, debido a esto la velocidad de calentamiento es más rápida y uniforme.

La constante dieléctrica para algunos de las sustancias utilizadas se muestra a continuación (47):

Constante dieléctrica (25°C)

| | |
|---------------------|--------------|
| Agua | 78.54 |
| Estireno | 2.43 |
| Poliestireno | 2.54 |

I.2.3 EL HORNO DE MICROONDAS

Está constituido principalmente por los siguientes componentes: el generador de las microondas o magnetrón, la onda guía, la cavidad de microondas, un agitador y un circulador. Un esquema de un horno de microondas se muestra en la figura 3. Las microondas se producen por el magnetrón, se propagan por la onda guía y son inyectadas dentro de la cavidad donde el agitador distribuye estas ondas en varias direcciones.

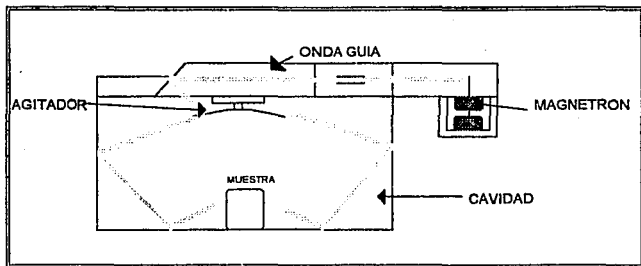


FIGURA 3
ESQUEMA DE UN HORNO DE MICROONDAS

La potencia que aporta el magnetrón es medida en watts y es de típicamente de 600 a 700 W. Esta potencia puede ser determinada midiendo el aumento de temperatura de una cantidad de agua en un tiempo determinado.

El procedimiento para determinar la potencia aparente del horno de microondas, puede obtenerse de conceptos térmicos (27,42). Conociendo la capacidad térmica de una sustancia, C , la masa, m , y la elevación de

temperatura, ΔT , es posible obtener la cantidad de energía absorbida por la sustancia, ΔE .

$$\Delta E = C m \Delta T \quad (22)$$

Si se conoce el intervalo de tiempo, Δt , necesario para absorber esa cantidad de energía, la potencia absorbida P se define como $\Delta E/\Delta t$, entonces

$$P = C m (\Delta T/\Delta t) \quad (23)$$

La velocidad de incremento de temperatura debido a un campo eléctrico de radiación de microondas, está determinada por la siguiente ecuación (39):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\text{constante } \epsilon''}{\rho C_p} f E_{ms}^2 \quad (24)$$

donde E_{ms} es la intensidad del campo eléctrico, ρ es la densidad de la muestra, C_p es la capacidad calorífica específica de la muestra y ϵ'' es el factor de pérdida dieléctrica y f es la frecuencia de la radiación electromagnética

Las pérdidas por radiación están dadas por (39).

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-e \alpha}{\rho C_p} \left(\frac{\text{área}}{\text{volumen}} \right)_{\text{muestra}} T^4 \quad (25)$$

donde e es la emisividad de la muestra, y α es la constante de Stefan-Boltzmann. Entonces el aumento de temperatura resultante, está determinado por las pérdidas dieléctricas, la capacidad calorífica, la emisividad de la muestra, así como de la fuerza del campo eléctrico aplicado. Estas propiedades físicas de las muestras sólidas o líquidas son dependientes de la temperatura, haciendo el estudio teórico del calentamiento dieléctrico matemáticamente muy complejo. Respecto a esto se ha estudiado la evaporación de líquidos polares en presencia de microondas (40,41).

Entonces el tiempo de calentamiento depende del tipo de horno de microondas diseñado y del tamaño de la muestra y no solamente de la absorptividad dieléctrica de la muestra.

Se ha observado una disminución en la cantidad de la energía de microondas absorbida en muestras pequeñas (26). Cuando se tienen muestras pequeñas, una gran cantidad de energía no es absorbida, es decir, es reflejada. La energía reflejada puede causar daño al magnetrón, por lo que no se recomienda trabajar con muestras demasiado pequeñas o bien se recomienda utilizar un horno de microondas diseñado para proteger el magnetrón de la energía reflejada.

1.2.4 INTERACCION DE LAS MICROONDAS CON LOS MATERIALES

Existen tres tipos de materiales que interaccionan de diferente forma con las microondas (ver figura 3):

- Reflectivos
- Transparentes
- Absorbentes

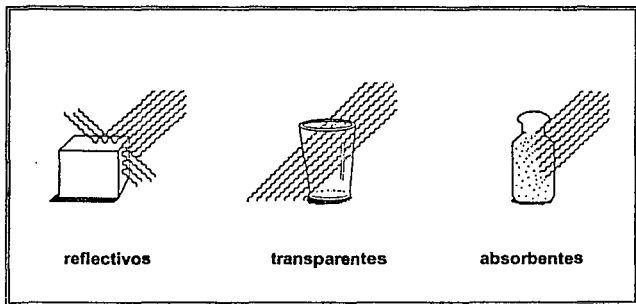


FIGURA 4
INTERACCION DE LAS MICROONDAS CON LOS MATERIALES

Los materiales reflectivos son por ejemplo los metales, los cuales tienen la propiedad de reflejar la energía de las microondas y no son calentados.

Los materiales transparentes permiten el paso de las microondas y no son calentados por ejemplo el vidrio, la cerámica, el papel y el plástico.

Los materiales absorbentes son materiales dieléctricos y éstos, como su nombre lo indica, absorben las microondas y son calentados.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II PARTE EXPERIMENTAL

II.1 DESCRIPCION DEL EQUIPO

HORNO DE MICROONDAS

Se utilizó un horno de microondas doméstico Marca PORTLAND Modelo DMR-141, de 2450 Mhz. Este horno tiene una selección de nueve niveles de potencia, de 78 a 700 Watts, con un control de temperatura de 0°F a 200°F. La frecuencia correspondiente para cada nivel de potencia está dada por la siguiente tabla:

TABLA 1
Potencias emitidas por el horno de microondas para distintos niveles de potencias

| Nivel de Potencia | Potencia emitida | |
|-------------------|------------------|-------------|
| | (Watts) | (cal/seg) |
| 1 | 78 | 18.63 |
| 2 | 156 | 37.25 |
| 3 | 233 | 55.64 |
| 4 | 311 | 74.27 |
| 5 | 389 | 92.89 |
| 6 | 467 | 111.52 |
| 7 | 544 | 129.91 |
| 8 | 622 | 148.53 |
| 9 | 700 | 167.16 |

Este horno permite programas de tiempo, temperatura y 9 niveles de potencias. Para programas de temperatura, contiene un sensor de temperatura, el cual se introduce en la muestra y cuando llega a la temperatura programada automáticamente se desconecta. El horno presenta otro tipo de función llamada de "calentar y mantener", la cual opera unicamente con el sensor de temperatura, se puede programar el horno para que llegue a una temperatura determinada y ahí se mantiene el tiempo que uno desee.

II.1.2 REACTOR DE POLIMERIZACION (44)

El reactor es un recipiente de vidrio PYREX, diseñado para trabajar a presión atmosférica y altas temperaturas, tiene una capacidad de dos litros. Este se muestra en la figura 5. Consta de dos piezas, el vaso del reactor, que se encuentra inmerso -casi en su totalidad- en un baño de agua y la tapa del reactor la cual tiene cuatro boquillas; por una de ellas se alimenta la emulsión y el iniciador, en otra se coloca el termómetro el cual nos permite saber la temperatura de reacción, una tercera por la que se introduce el sistema de agitación y una cuarta que cumple con dos funciones, la de permitir el paso de una corriente de nitrógeno y la de obtener muestras por medio de succión con vacío.

BAÑO DE AGUA ELECTRICO

Es un baño circular de Marca COLORA, equipado con un sistema interno de bombeo y control automático de temperatura.

SISTEMA DE AGITACION

Consta de un motor, con regulador de velocidad. Se le acondicionó un eje de vidrio el cual en la parte final tiene una hélice de acero inoxidable.

MUESTREADOR

Consta de un tubo de vidrio adaptado a una llave de paso que a su vez se conecta a un tubo para vacío en el cual se colectan las muestras.

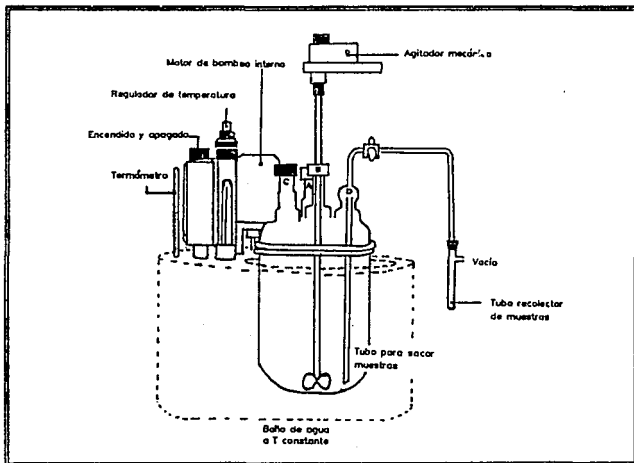


FIGURA 5
REACTOR DE POLIMERIZACION

II.2 REACTIVOS

Para llevar a cabo las polimerizaciones en emulsión iniciadas por microondas y las iniciadas mediante calentamiento convectivo, se utilizaron los siguientes reactivos:

-MONOMERO

Estireno

-MEDIO DISPERSANTE

Agua destilada, desionizada y desoxigenada

-EMULSIFICANTE

Lauril sulfato de sodio, $C_{12}H_{25}Na SO_4$, Marca Aldrich, reactivo analítico.

-INICIADOR

Persulfato de Potasio, $K_2S_2O_8$, Productos Químicos Monterrey, S.A., reactivo analítico.

-SEMILLA

Poliestireno Comercial (vaso de poliestireno), ID = 2.1
Mn = 289,911
Mw = 810,978

II.3 PURIFICACION DE REACTIVOS

El estireno se purificó, destilándolo bajo presión reducida (14mmHg, 40°C), para eliminar el inhibidor que este contiene antes de realizar cualquier experimento. Tanto el emulsificante como el iniciador no necesitaron purificación posterior, ya que ambos son de grado analítico.

II.4 CALIBRACION DEL HORNO DE MICROONDAS (26,42)

Se colocó dentro de un vaso de precipitados, una cantidad conocida de la sustancia a la que se le determina la energía absorbida por unidad de tiempo. Se midió la temperatura inicial, se tomó en general una temperatura de 20°C aproximadamente, se introdujo dentro del horno de microondas y se irradió por un tiempo determinado, por ejemplo 20 segundos y se registró la temperatura final. De esta forma se puede conocer la energía absorbida por unidad de tiempo en la muestra.

Una serie de experimentos se realizó con agua. Se trabajó utilizando 4 niveles de potencias del horno de microondas. Se manejaron el 30, 50, 70 y 90 niveles de potencias. Esta técnica se llevó a cabo de igual forma para el estireno, y se utilizaron los mismos niveles de potencia del horno de microondas.

II.5 PREPARACION DE LA EMULSION

La formulación base para todos los experimentos se seleccionó después de varias pruebas realizadas, tomando en cuenta la cantidad de semilla necesaria para obtener una emulsión estable , considerando además trabajos realizados anteriormente dentro de este laboratorio y en base a mantener las condiciones de \dot{n} = constante y de número de partículas constante.

La formulación utilizada es la siguiente:

| | |
|------------------|---------|
| Agua desionizada | 300gr |
| Estireno | 21.7gr |
| Semilla | 0.22gr |
| Emulsificante | 1.266gr |

Método de preparación de la emulsión.

1. Se preparan 300 ml de solución de lauril sulfato de sodio(L.S.S.), para ello se disuelven 1.266 gr de L.S.S en 300 ml de agua desionizada.
2. Se disuelven 0.22gr de poliestireno en 24ml de estireno.
3. Una vez disuelto todo el poliestireno , se le agrega poco a poco y con agitación la solución previamente preparada del emulsificante.
4. La emulsión formada se agita mecánicamente y con ultrasonido hasta que ésta sea estable (aproximadamente 12 hrs), se burbujea nitrógeno ocasionalmente para eliminar el oxígeno presente, ya que este inhibe la polimerización.
5. Todo esto se lleva a cabo a temperatura ambiente.
6. Se preparan 30 ml de solución acuosa de iniciador, pesando la cantidad necesaria de persulfato de potasio para cada corrida.

II.6 PREPARACION DE LAS POLIMERIZACIONES

II.6.1 POLIMERIZACION EN EMULSION INICIADA POR MICROONDAS

Se utilizaron tubos de vidrio de 20 ml de capacidad con tapón de baquelita y el método es el siguiente:

1. En un vaso de precipitados de 1lt se agregó vermiculita, con el objeto de disponer de un sólido transparente a las microondas que sirviera de soporte a los tubos.
2. Se colocaron seis tubos con agua dentro del vaso, en forma circular.
3. En otro tubo se agregaron 10 ml de emulsión al cual se le adicionaron 3 ml de la solución de iniciador previamente preparada.
4. Se burbujeó nitrógeno suavemente dentro del tubo y se tapó.
5. Se colocó el tubo en el centro del vaso y junto a él otro tubo con agua. En este tubo con agua se colocó el sensor de temperatura del horno de microondas.
6. Se introdujo el vaso dentro del horno de microondas, se conectó el sensor de temperatura y se cerró la puerta del horno.
7. Se programó el horno de microondas para mantener la temperatura alrededor de 50 °C.
8. Se inició el calentamiento y se mantuvo durante un tiempo necesario. Con el objeto de seguir la cinética de polimerización se colocó dentro del horno un tubo con la emulsión durante 10 segundos, otro tubo durante 20 segundos, y así consecutivamente 30, 40 50, 60, 80, 100, 120, 140, 180, 240, 300, 360, 420 segundos, etc.

9. Una vez terminada la reacción, se sacó el vaso del horno de microondas, se tomó el tubo de reacción y se colocó dentro de un vaso con hielo.
10. Se destapó el tubo y se agregaron unas gotas de solución de hidroquinona para detener la reacción.
11. De este tubo se tomaron con una pipeta 2 ml de la emulsión y se agregaron en un frasco previamente pesado y etiquetado, se pesó con la emulsión y se le agregaron 5 ml de metanol. Se filtró para separar el polímero formado y se analizó por cromatografía de gases el líquido restante.
12. Del mismo tubo se tomaron 5 ml de la emulsión y se colocaron en una charola de aluminio previamente pesada, para seguir por gravimetría la cinética de la polimerización en emulsión.
13. Se repite el mismo procedimiento para cada muestra correspondiente a diferentes tiempos de reacción.

II.6.2 POLIMERIZACION DEL ESTIRENO EN EMULSION EN UN REACTOR ACTIVADO POR CALENTAMIENTO CONDUCTIVO

1. El agua previamente destilada se desionizó mediante un sistema marca Barnstead Thermolyne. Posteriormente se llevó a ebullición durante 10 minutos y se dejó enfriar a temperatura ambiente, antes del inicio de la reacción para eliminar el oxígeno disuelto.
2. Se pesaron todos los reactivos por separado y el monómero se destiló como ya se mencionó anteriormente.
3. Con el 80% del agua se preparó la emulsión de la misma manera que en el procedimiento anterior, utilizando la misma formulación con el propósito de hacer las comparaciones necesarias.

4. Se adicionó la emulsión dentro del reactor y se llevó a la temperatura deseada (50°C) y se mantuvo agitación constante.
5. Se pasó una corriente suave de nitrógeno por el reactor durante 10 minutos.
6. Se agregó la cantidad de iniciador calculada para ese experimento, disuelta en el agua restante.
7. Inmediatamente se tomó la primera muestra que representaba el tiempo cero.
8. Se tomaron muestras cada 15 minutos la primera hora, posteriormente cada 10 minutos las 3 horas siguientes, y cada 20 minutos la última hora.
9. El volumen de cada muestra es de aproximadamente de 7 ml, al tubo colector se le agregó una gota de solución de hidroquinona al 5% para detener la reacción y se enfrió a 0°C en un baño de hielo. 4 ml se vertieron en cada charola de aluminio previamente pesada y etiquetada, 2 ml en cada frasco, también pesado y etiquetado para el análisis cromatográfico.

II.7 DETERMINACION DE LA CINETICA DE POLIMERIZACION

La cinética de polimerización se siguió por dos métodos, gravimetría y cromatografía de gases, para determinar la cantidad de monómero que reacciona a diferentes tiempos. Esto se llevó a cabo tanto para las polimerizaciones iniciadas por microondas, así como para las polimerizaciones iniciadas por calentamiento conductivo.

II.7.1 METODO GRAVIMETRICO (44)

De cada muestra que se tomó y fué vertida en las charolas de aluminio, inmediatamente se registró su peso. Se registró la masa a la que se le denomina masa húmeda Mh. Se dejó secar aproximadamente 24 horas y se volvió a pesar, a esta masa la denominamos masa seca Ms. A partir de los datos obtenidos, se realizaron los cálculos correspondientes a la conversión instantánea de acuerdo con la ecuación 26.

II.7.2 METODO CROMATOGRAFICO (45,46)

Mediante esta técnica se analizó la cantidad de monómero de estireno residual en cada una de las muestras. Una vez tomada la muestra en el frasco previamente pesado y etiquetado, se registró el peso de la emulsión. Se le agregaron 5 ml de Metanol grado R.A. para precipitar el polímero formado y se filtró. El filtrado es analizado por cromatografía de gases. Se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Series II, con una columna de fenilmetilsilicón al 50%, como gas acarreador nitrógeno y con la siguiente rampa de calentamiento:

| | |
|----------------------------|------------|
| Temperatura inicial | 60°C |
| tiempo inicial | 0.50 min |
| velocidad de calentamiento | 35°C / min |
| temperatura final | 100°C |
| tiempo final | 2 min |

Se inyectó 1µl del filtrado a la columna y se analizó en el cromatógrafo antes especificado, con un tiempo de corrida de 3.64 minutos. Bajo estas

condiciones se obtuvieron diferentes concentraciones de estireno a diferentes tiempos. Haciendo cálculos sabemos la cantidad de estireno final de acuerdo con la expresión 30.

II.8 CARACTERIZACION

PESO MOLECULAR

La determinación del peso molecular de cada polímero se realizó por cromatografía de permeación en gel (G.P.C.) en un cromatografo de líquidos Waters modelo 600 E , empleando columnas de Styragel. La fase móvil fué tetrahidrofurano (THF) grado cromatográfico, utilizando como patrón poliestireno de peso molecular conocido, a un flujo de 1ml/min y una presión de 498-510 psi. El detector del aparato es de índice de refracción. Los resultados se muestran en las tabla 11.

CAPITULO III

CALCULOS

III CALCULOS

III.1 CALIBRACION DEL HORNO DE MICROONDAS

Como ya se especificó en el capítulo anterior, mediante esta técnica se desea conocer la potencia efectiva del horno de microondas, calculando la cantidad de energía que absorbe la muestra en un tiempo unitario. A partir de la fórmula 23, es posible calcular la potencia, la cual esta definida por:

$$P = C m (\Delta T / \Delta t)$$

donde:

P= Potencia (Watts ó cal / seg)

C=Capacidad calorífica de la sustancia (calorías / g °C)

m= masa de la sustancia (gramos)

ΔT = Incremento de temperatura (°C)

Δt = Intervalo de tiempo requerido para alcanzar la temperatura tope a partir de una temperatura inicial fija(segundos).

Para obtener la potencia en Watts es necesario utilizar el siguiente factor de conversión:

$$14.33 \text{ cal / min} = 1 \text{ Watt}$$

Se calcula la potencia con agua y estireno utilizando los siguientes valores de C, capacidad calorífica:

$$C_{\text{agua}} = 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$$

$$C_{\text{estireno}} = 0.4139 \text{ cal/ g } ^\circ\text{C}$$

Un ejemplo del cálculo para el agua ,utilizando el 5o nivel de potencia, es el siguiente:

masa= 465 gramos
temperatura inicial = 18°C
temperatura final = 29°C
 $\Delta T = 11^\circ\text{C}$
 $\Delta t = 68.5 \text{ seg}$
 $\Delta T / \Delta t = 0.16 \text{ }^\circ\text{C} / \text{seg}$

Utilizando la ecuación 23,

$$P = (465 \text{ g}) * (1 \text{ cal} / \text{g } ^\circ\text{C}) * (0.16 \text{ }^\circ\text{C} / \text{seg})$$

$$P = 74.67 \text{ cal} / \text{seg}$$

Lo que nos indica que al introducir 465 gramos de agua al horno de microondas, ésta absorbe 74.67 calorías en un segundo. Como ya se dijo antes, cuando se trabaja con el 50. nivel de potencia, el horno emite una potencia de 389 Watts.

Entonces, utilizando el factor de conversión,

$$389 \text{ Watts} = 92.9061 \text{ cal} / \text{seg}$$

Por lo tanto, el horno emite en un segundo 92.9061 cal , y nos interesa saber qué porcentaje absorbe el agua de ese total,

$$\% \text{ Potencia Absorbida} = (\text{Potencia} \times 100) / 92.9061 \text{ cal} / \text{seg}$$

En este ejemplo:

$$\% \text{ Potencia absorbida} = 80.37$$

lo cual nos indica que 465 gramos de agua dentro del horno de microondas, absorben en un segundo el 80.37% de la energía emitida.

Así como en este ejemplo, se calcula la potencia y el % de potencia absorbida (entendiendo por potencia absorbida la cantidad de energía absorbida por segundo), para cada muestra de agua y de estireno , utilizando diferentes niveles de potencia del horno de microondas.

III.2 CINETICA

III.2.1 GRAVIMETRIA

Para cada una de las reacciones se determinó la conversión de monómero a polímero en función del tiempo, con base a las muestras obtenidas de cada polimerización, para obtener con estos resultados las curvas de conversión contra tiempo (44).

El cálculo de conversión se realiza con la siguiente ecuación:

$$X = \frac{M_s - M_q - (F_c \cdot M_h)}{F_m \cdot M_h} \quad (26)$$

$$M_h = M_{\text{charola}} + \text{polímero húmedo} - M_{\text{charola}}$$

$$M_s = M_{\text{charola}} + \text{polímero seco} - M_{\text{charola}}$$

donde:

X= conversión del monómero a polímero

Mh= peso de la muestra líquida (gramos)

Ms= peso de la muestra seca y sólida (gramos)

Mq= peso del inhibidor (gramos)

Fm= fracción en peso del monómero en la mezcla inicial (gramos)

Fc= fracción en peso de los compuestos no volátiles en la mezcla inicial (gramos)

$$F_c = \frac{m_{\text{Lea}} + m_{\text{semilla}} + m_{\text{Iniciador}}}{m_T} \quad (27)$$

$$F_m = \frac{m_{\text{estireno}}}{m_T} \quad (28)$$

$$m_T = m_{\text{agua}} + m_{\text{semilla}} + m_{\text{estireno}} + m_{\text{LSS}} + m_{\text{Iniciador}} \quad (29)$$

donde:

m_T = masa total (gramos)

m_{agua} = masa de agua en la emulsión (gramos)

m_{semilla} = masa de la semilla de poliestireno (gramos)

m_{estireno} = masa de estireno (gramos)

m_{LSS} = masa de lauril sulfato de sodio (gramos)

$m_{\text{Iniciador}}$ = masa del persulfato de potasio (gramos)

Por ejemplo para el experimento 7 , al tiempo 1500 seg , se obtiene el siguiente cálculo:

Al pesar la charola con la emulsión , y al pesarla después ya seca, se obtuvieron los siguientes resultados:

$M_h = 4.8850$ gramos

$M_s = 0.2708$ gramos

$F_m = 0.05135$

$F_c = 0.008711$

$M_q = 0$ gramos

Entonces sustituyendo en la ecuación 26, se obtiene:

$$X = 0.9099$$

y el % de conversión estará dado por

$$\% \text{ de Conversión} = X \times 100$$

$$\% \text{ Conversión} = 90.99 \%$$

2.2 CROMATOGRAFIA DE GASES

Mediante esta técnica se determinó también la conversión, determinando por el método cromatográfico ya antes descrito, el estireno residual de cada muestra a diferentes tiempos. Los cálculos necesarios se realizan de acuerdo con (45,46), los cuales consisten en:

a) Realización de una curva patrón de estireno con varias concentraciones, con el objeto de conocer la concentración de estireno para cada reacción al tiempo cero, a la que se le denomina S_0 , y registrando también el área normalizada para esa muestra, A_{S_0} .

b) Se toman los valores estandarizados del área de los picos de estireno correspondientes a diferentes tiempos de reacción, A_{S_r} .

c) Se calcula la concentración de estireno residual, S_r .

$$S_r = A_{S_r} * (S_0 / A_{S_0}) \quad (30)$$

La conversión esta dada por:

$$S_r = S_0 - X S_0$$

$$S_r = S_0 (1 - X)$$

$$X = 1 - S_r / S_0 \quad (31)$$

donde:

S_r = Estireno residual al tiempo t

S_0 = Estireno inicial alimentado ($t=0$)

X = Conversión total al tiempo t

Haciendo un cálculo, tomando la misma muestra del experimento 7, que tiene un tiempo de reacción de 1500 segundos como ejemplo, obtenemos los siguientes resultados:

$$A_{Sr} = 254,200$$

$$A_{So} = 3,200,782$$

$$So = 0.01697 \text{ g/ ml}$$

Sustituyendo en la ecuación 30,

$$Sr = A_{Sr} \times (So / A_{So})$$

$$Sr = (254200) \times (0.01697 / 3200782)$$

$$Sr = 0.0013477 \text{ g/ ml}$$

Sustituyendo estos datos en la ecuación 31;

$$X = 0.9206$$

$$\% \text{ de Conversión} = 92.06$$

Estos mismos cálculos se realizan para todas las muestras de cada experimento, con el objeto de obtener las curvas cinéticas para cada uno de ellos. Así como para las muestras obtenidas de la polimerización iniciada por calentamiento conductivo.

III.3 PESOS MOLECULARES

En el caso de pesos moleculares, no es necesario realizar cálculos, ya que el cromatógrafo de líquidos tiene integrado el programa MAXIMA, el cual realiza la curva de calibración e integra los picos de las muestras de acuerdo a esta curva de calibración. Los resultados obtenidos se muestran en el siguiente capítulo.

CAPITULO IV

ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

IV ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

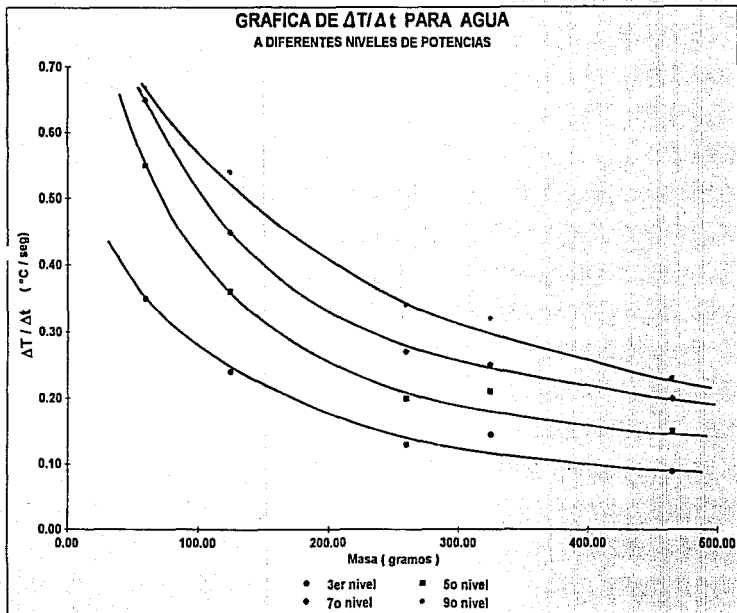
IV.1 CALIBRACION DEL HORNO DE MICROONDAS

A continuación se presentan los resultados más importantes referentes a la calibración del horno de microondas, obtenidos mediante la técnica explicada anteriormente. Se realizaron diversos experimentos utilizando agua y estireno. Se determinó en cada uno de ellos el incremento de temperatura y el intervalo de tiempo necesario para incrementar esa temperatura. Con los cálculos realizados para estos, se logró determinar la energía absorbida por unidad de tiempo para la muestra en (cal/seg), tanto para el agua como para el estireno.

Las tablas 2 y 3 muestran la rapidez de calentamiento para estas dos sustancias respectivamente, a diferentes niveles de potencias del horno de microondas.

TABLA 2
Rapidez de calentamiento para diferentes masas de agua, utilizando diferentes niveles de potencia del horno.

| masa (g) | $\Delta T / \Delta t$ ($^{\circ}\text{C} / \text{seg}$) | | | |
|----------|---|----------|----------|----------|
| | 3er Nivel | 5o Nivel | 7o Nivel | 9o Nivel |
| 60 | 0.35 | 0.55 | 0.65 | 0.67 |
| 125 | 0.24 | 0.36 | 0.45 | 0.54 |
| 260 | 0.13 | 0.21 | 0.27 | 0.34 |
| 325 | 0.145 | 0.20 | 0.25 | 0.32 |
| 465 | 0.09 | 0.16 | 0.2 | 0.23 |

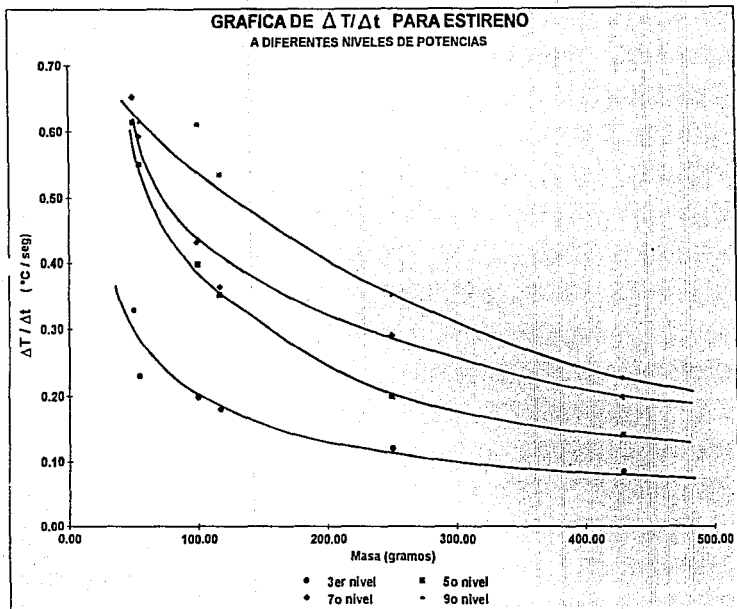


GRAFICA 1

TABLA 3
Rapidez de calentamiento para diferentes masas de estireno, utilizando diferentes niveles de potencia del horno

| masa (g) | 3er Nivel | $\Delta T / \Delta t$ ($^{\circ}\text{C} / \text{seg}$) | | |
|----------|-----------|---|----------|----------|
| | | 5o Nivel | 7o Nivel | 9o Nivel |
| 27 | 0.19 | 0.52 | 0.51 | 0.47 |
| 49.9 | 0.33 | 0.61 | 0.65 | 0.62 |
| 54.4 | 0.23 | 0.55 | 0.59 | 0.62 |
| 99.7 | 0.2 | 0.4 | 0.43 | 0.61 |
| 116.9 | 0.18 | 0.35 | 0.36 | 0.54 |
| 250 | 0.12 | 0.2 | 0.29 | 0.35 |
| 428.8 | 0.09 | 0.14 | 0.2 | 0.23 |

A partir de estos resultados se obtienen las gráficas 1 y 2 las cuales corresponden a las tablas 2 y 3 respectivamente. De estos resultados podemos observar que para el 9o nivel de potencia, la rapidez de calentamiento es mayor que para las otras, esto se debe a que a esta potencia el horno emite una mayor cantidad de energía por segundo. También es posible observar que a medida que aumenta la masa de la sustancia, la rapidez de calentamiento disminuye; es decir, en un segundo el aumento de temperatura en la muestra es menor para masas mayores. De acuerdo con estos resultados y debido a que requerimos conocer la conversión a tiempos cortos, se decidió trabajar a una potencia del horno la cual presentará una rapidez de calentamiento intermedia. Por esta razón trabajamos con el 5o nivel de potencia en el horno de microondas.

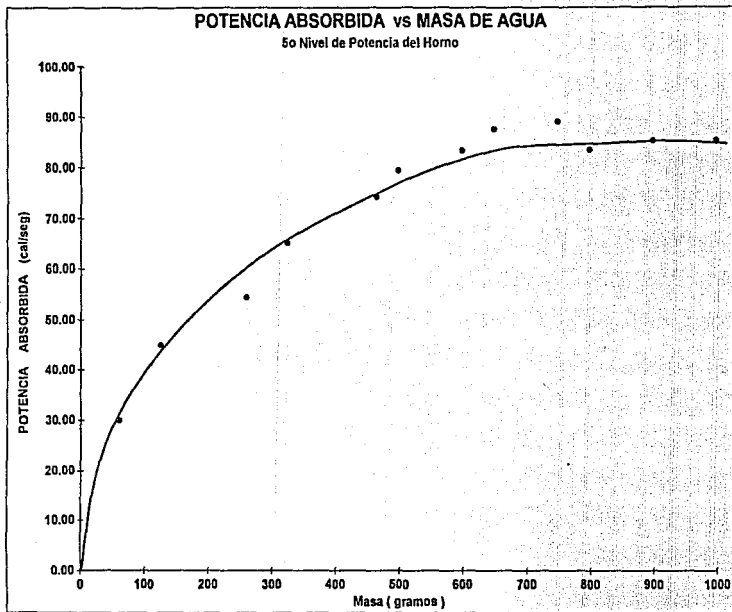


GRAFICA 2

A este nivel se emite una potencia de 389 Watts, de acuerdo con la tabla 1, equivalente a 92.90 cal/segundo. Con los resultados obtenidos anteriormente para ambas sustancias y tomando en cuenta la masa, la capacidad calorífica de cada una de ellas y utilizando la ecuación 23, obtenemos la energía absorbida por unidad de tiempo (potencia absorbida) para cada sustancia. Los resultados obtenidos para el agua y el estireno se presentan a continuación en las tablas 4 y 5 respectivamente.

TABLA 4
Potencia absorbida en función de la masa de agua, utilizando el 6o nivel de potencia del horno

| masa (g) | Potencia absorbida (cal / seg) | % de Potencia absorbida |
|----------|--------------------------------|-------------------------|
| 60 | 30.00 | 32.29 |
| 125 | 45.00 | 48.44 |
| 260 | 54.60 | 58.77 |
| 325 | 65.00 | 69.97 |
| 465 | 74.40 | 80.09 |
| 500 | 79.42 | 85.49 |
| 600 | 83.28 | 89.64 |
| 650 | 87.52 | 94.21 |
| 750 | 89.12 | 95.93 |
| 800 | 83.35 | 89.72 |
| 900 | 85.15 | 91.66 |
| 1000 | 85.19 | 91.70 |

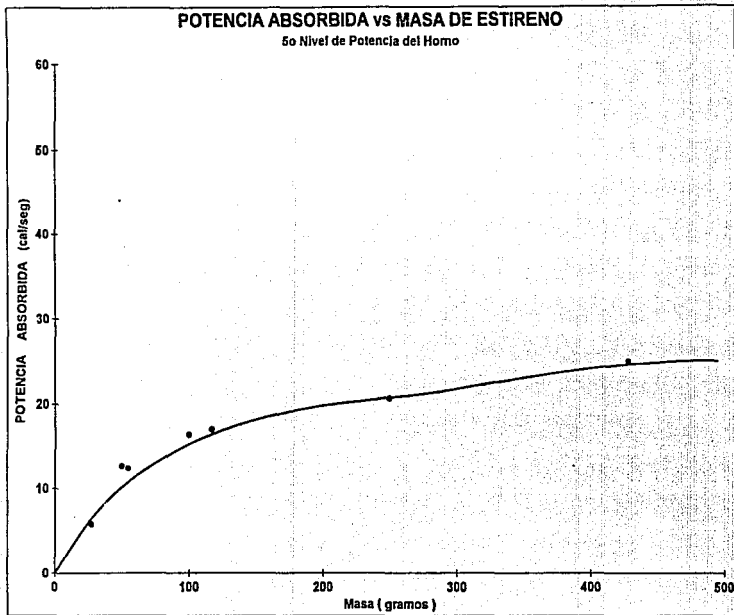


GRAFICA 3

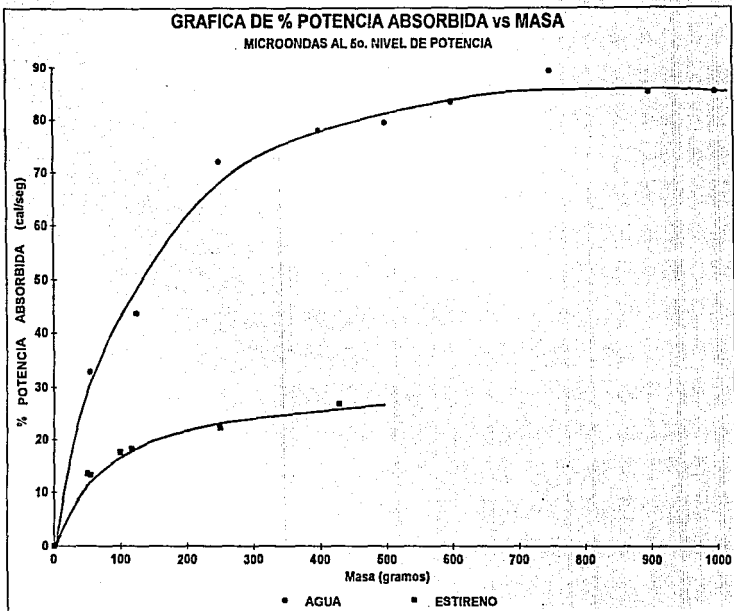
TABLA 5
Potencia Absorbida en función de la masa de estireno, utilizando el 5o nivel de potencia del horno

| masa (g) | Potencia Absorbida (cal / seg) | % de Potencia absorbida |
|----------|-----------------------------------|-------------------------|
| 27 | 5.811 | 6.25 |
| 49.9 | 12.68 | 13.65 |
| 54.4 | 12.43 | 13.38 |
| 99.8 | 16.41 | 17.66 |
| 116.9 | 17.02 | 18.32 |
| 250 | 20.7 | 22.28 |
| 428.8 | 24.88 | 26.78 |

A partir de estos resultados se realizaron las graficas 3 y 4, donde se muestra la potencia absorbida por la muestra en función de la masa de esta. Como se puede observar, el agua absorbe un porcentaje de energía mayor que el estireno. Esto se muestra en la gráfica 5, la cual es una gráfica comparativa entre estas dos sustancias. El hecho que el agua absorba una mayor energía se debe a que las moléculas de agua tiene un momento dipolo y una constante dieléctrica mucho mayor que las de estireno. De esta forma la energía que emite el microondas origina una rotación de dipolos en las moléculas de agua, lo cual causa un aumento de temperatura y tomando en cuenta su capacidad calorífica, la energía absorbida por unidad de tiempo, es mayor. Otro aspecto importante es el tamaño de las moléculas, las moléculas de agua son más pequeñas que las de estireno, lo que permite que sea más fácil su rotación.



GRAFICA 4



GRAFICA 5

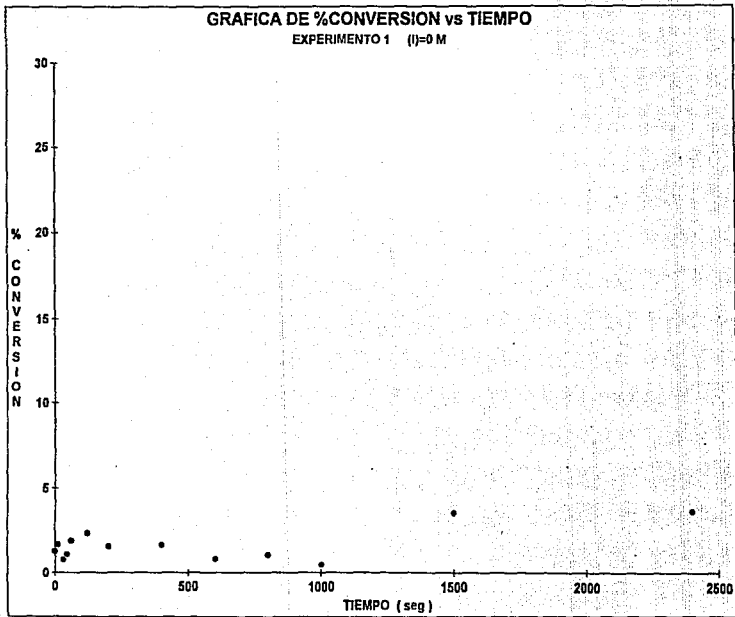
Para el caso de la emulsión, como ésta contiene aproximadamente un 95% de agua, consideramos que su comportamiento es similar al del agua por lo que debe absorber mayor energía por unidad de tiempo que el estireno.

IV.2 POLIMERIZACION EN EMULSION INICIADA POR MICROONDAS

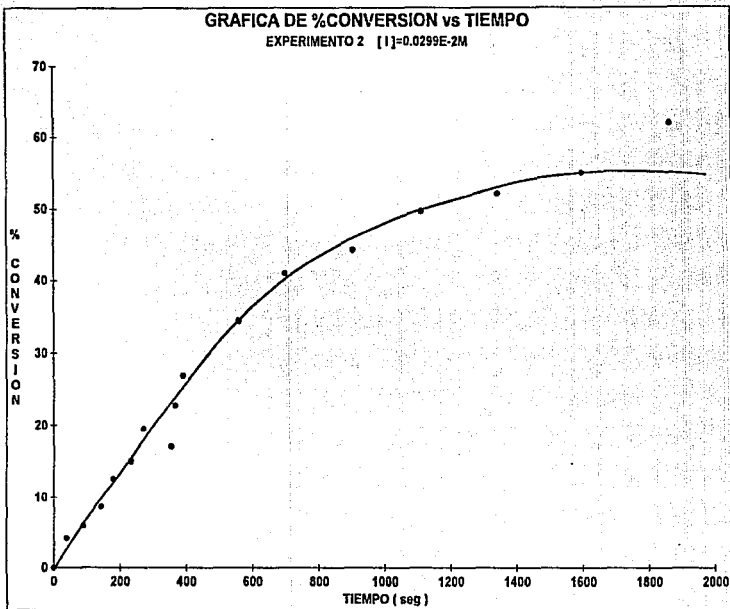
Como ya se indicó en capítulos anteriores se utilizó una formulación base para todas las polimerizaciones y se varió la concentración de iniciador para cada corrida. Con los resultados anteriores decidimos trabajar utilizando el 50 nivel de potencia del horno. Se llevaron a cabo ocho experimentos, los cuales se muestran a continuación en la tabla 6 :

TABLA 6
Experimentos realizados para la determinación de la constante de rapidez para la polimerización iniciada por microondas

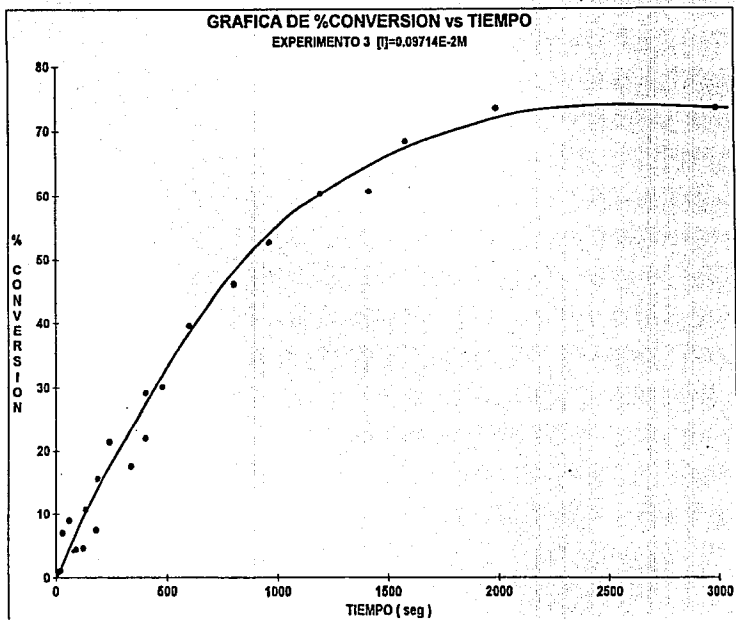
| Experimento | Concentración de Iniciador (mol / l) | Gráfica |
|-------------|---|---------|
| 1 | 0 | 6 |
| 2 | 0.0299×10^{-2} | 7 |
| 3 | 0.0971×10^{-2} | 8 |
| 4 | 0.3115×10^{-2} | 9 |
| 5 | 1.246×10^{-2} | 10 |
| 6 | 1.922×10^{-2} | 11 |
| 7 | 2.696×10^{-2} | 12 |
| 8 | 3.115×10^{-2} | 13 |

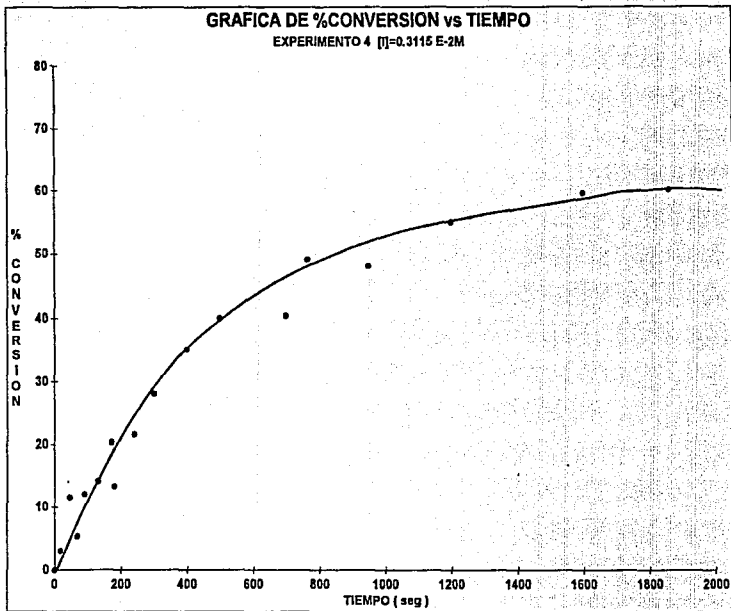


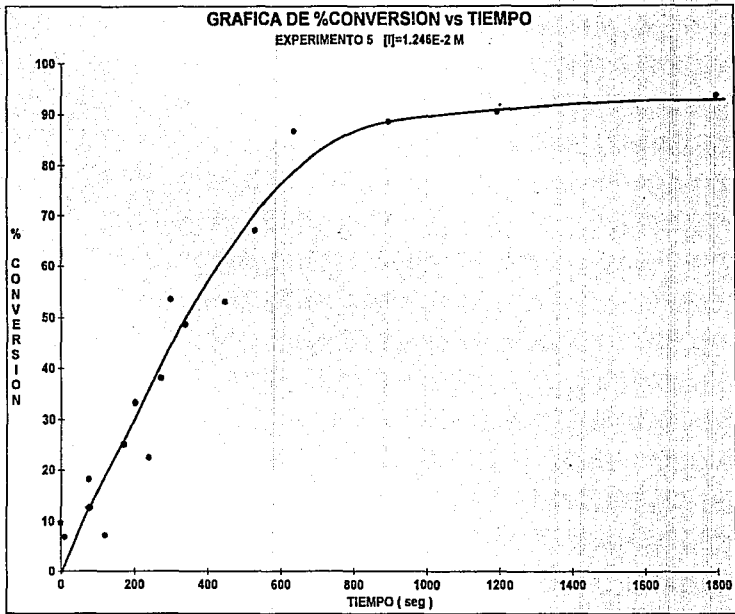
GRAFICA 6



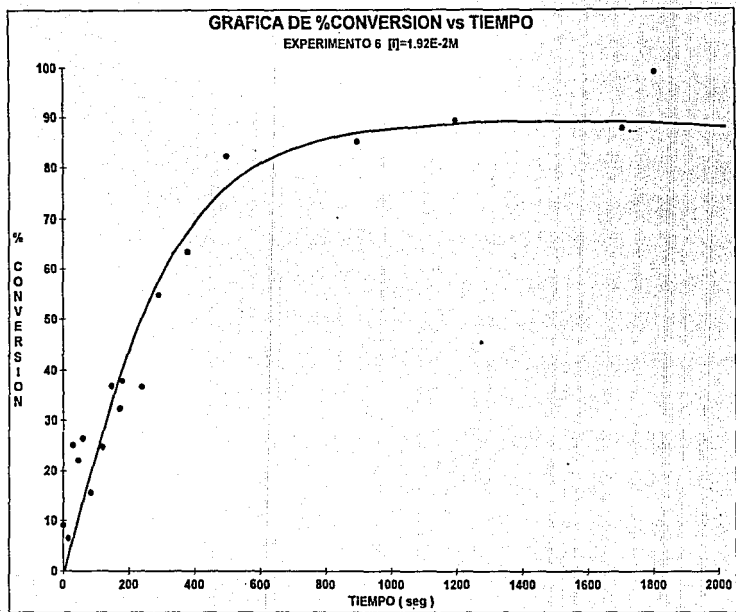
GRAFICA 7



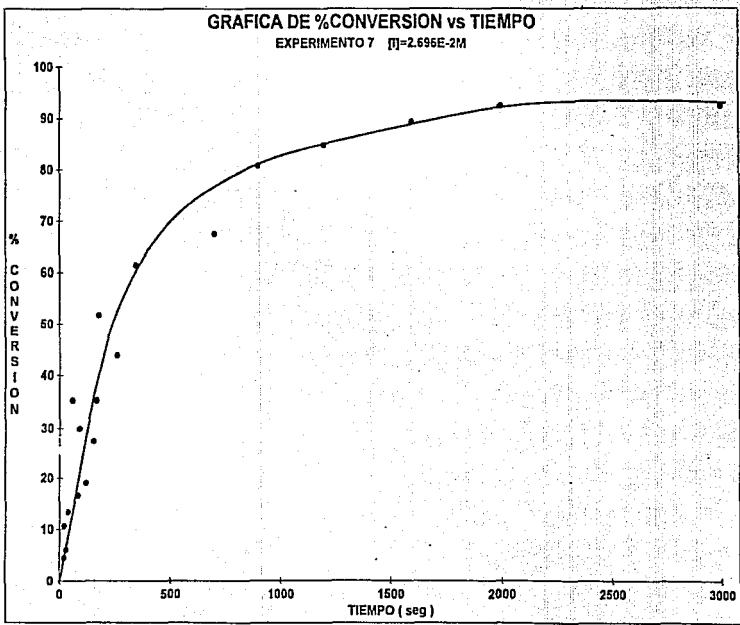




GRAFICA 10

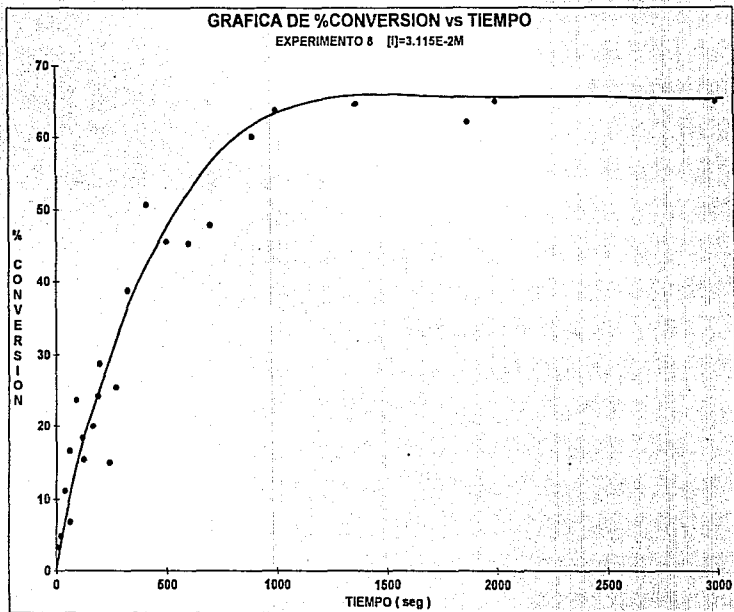


GRAFICA 11



GRAFICA 12

89



GRAFICA 13

Como ya se explicó en el capítulo anterior, la conversión se determinó gravimétricamente y por cromatografía de gases, mediante las fórmulas 26 y 31, respectivamente, llevando a cabo los cálculos de la misma forma que en el capítulo anterior. Se observó que los resultados obtenidos por ambos métodos son muy similares, por lo que se decidió trabajar con los resultados obtenidos por cromatografía de gases.

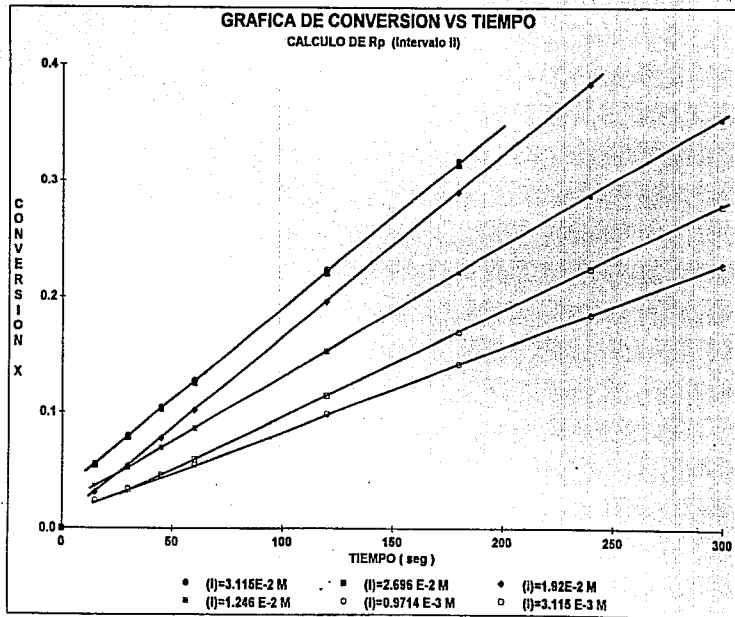
Para cada experimento se obtuvo una gráfica de % de conversión en función del tiempo. Las graficas 6 -13 , muestran cada uno de los experimentos, realizados a 50°C en el horno de microondas utilizando el 5o nivel de potencia del horno.

A partir de estos resultados y tomando en cuenta la teoría de Smith y Ewart (8) así como los trabajos de Gilbert & Napper (10,11,13), es en el intervalo II y hasta un 30 % de conversión, en el que la constante de rapidez de polimerización es constante.

Entonces, analizando las graficas 6-13 , vemos la zona donde se observa una pendiente constante, la cual corresponde a la rapidez de polimerización.

Graficando este Intervalo II, hasta un 30 % de conversión y haciendo regresiones lineales para todos los experimentos, se obtuvieron los siguientes resultados. Ver tabla 7.

Donde la pendiente para cada gráfica, corresponde a la rapidez de polimerización para ese experimento. Como podemos observar, se obtienen resultados de correlación aceptables. Las rectas obtenidas se presentan en la gráfica 14.



La rapidez de polimerización (R_p) en la tabla 7 está dada en (1 / seg), se acostumbra reportar el valor de R_p en (mol / l seg). Los valores de R_p en estas unidades se presentan en la tabla 8.

TABLA 7
Regresiones lineales para los experimentos 1-8

| EXPERIMENTO | m | b | r |
|-------------|-----------|----------|--------|
| 2 | 0.0004107 | 0.02423 | 0.9863 |
| 3 | 0.000712 | 0.013712 | 0.9792 |
| 4 | 0.000905 | 0.00639 | 0.9802 |
| 5 | 0.001109 | 0.02061 | 0.9825 |
| 6 | 0.001566 | 0.00796 | 0.9814 |
| 7 | 0.001567 | 0.03182 | 0.9899 |
| 8 | 0.00158 | 0.0333 | 0.9845 |

donde m= pendiente (1 / seg)
 b= ordenada al origen
 r= coeficiente de correlación

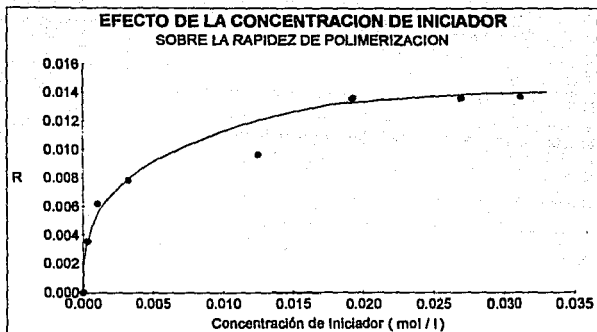
IV.3 EFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR EN LA RAPIDEZ DE POLIMERIZACION

A partir de los resultados obtenidos anteriormente, de cada experimento se obtiene la velocidad de polimerización que como ya hemos visto, esta es la pendiente de la curva de x vs tiempo hasta el 30 % de conversión. De los ocho experimentos, se obtienen las pendientes para cada uno de ellos. En la tabla siguiente se muestran los valores de R_p para cada uno de los experimentos:

TABLA 8
Rapidez de polimerización para diferentes concentraciones de iniciador

| EXPERIMENTO | [I] (mol / l) | R_p (mol / l seg) |
|-------------|----------------------|--------------------------|
| 1 | 0 | 0 |
| 2 | 0.0002999 | 0.00357 |
| 3 | 0.0009714 | 0.0062 |
| 4 | 0.003115 | 0.00788 |
| 5 | 0.01246 | 0.00965 |
| 6 | 0.0192 | 0.01363 |
| 7 | 0.02696 | 0.01365 |
| 8 | 0.03115 | 0.01375 |

Es posible determinar la dependencia de la concentración de iniciador en la velocidad de polimerización R_p . Esto se muestra en la gráfica 15:



GRAFICA 15

Como se puede observar a bajas concentraciones de iniciador, este tiene influencia en la velocidad de polimerización, pero a concentraciones mayores de 1.5×10^{-2} M, la velocidad de polimerización es independiente de la concentración de iniciador, lo cual concuerda con los resultados reportados en la literatura, Gilbert & Napper (10).

Para obtener la dependencia de la concentración de iniciador en la velocidad de polimerización a bajas concentraciones de iniciador, se puede utilizar la ecuación 18,

$$R_p = N \cdot [I]^{\alpha} \cdot [E]^{\beta}$$

ó

$$R_p = N \cdot [I]^{\alpha} \cdot [E]^{\beta} \quad (32)$$

y tomando el logaritmo natural de la ecuación es posible conocer el exponente α de la expresión 32, haciendo esto se obtiene

$$\ln R_p = \alpha \ln [I] + \beta \ln [E] + \ln N \quad (33)$$

y simplificando la expresión 33,

$$\ln R_p = \alpha \ln [I] + \text{constante} \quad (34)$$

Tabulando el logaritmo natural de los resultados de la tabla 8, se obtiene la tabla 9, con el objeto de conocer la dependencia de la concentración de iniciador sobre la rapidez de polimerización.

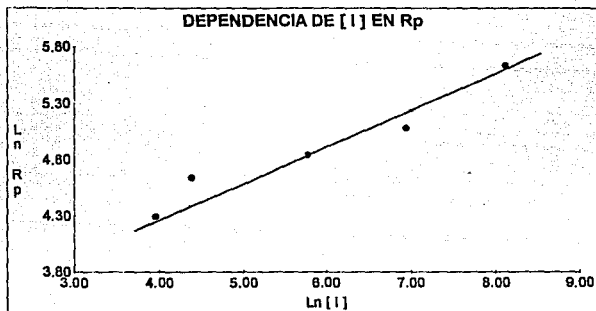
TABLA 9
Dependencia de la concentración de iniciador sobre la rapidez de polimerización.

| EXPERIMENTO | $\ln [I]$ | $\ln R_p$ |
|-------------|-----------|-----------|
| 2 | 8.11 | 5.64 |
| 3 | 6.94 | 5.08 |
| 4 | 5.77 | 4.84 |
| 5 | 4.39 | 4.64 |
| 6 | 3.95 | 4.30 |

Graficando estos resultados obtenemos la gráfica 16. En esta se obtiene una recta, con su correspondiente ecuación (34), la cual tiene una

pendiente $\alpha = 0.28$, una ordenada al origen de 3.261 y un coeficiente de correlación de 0.9723. Es decir,

$$\ln R_p = 0.28 \ln [I] + 3.261 \quad (35)$$



GRAFICA 16

De la teoría de Smith-Ewart, se sabe que la rapidez de polimerización depende de la concentración de iniciador a la 0.4. En nuestro caso se obtiene que esta dependencia es de la concentración de iniciador a la 0.28.

$$R_p \propto [I]^{0.28}$$

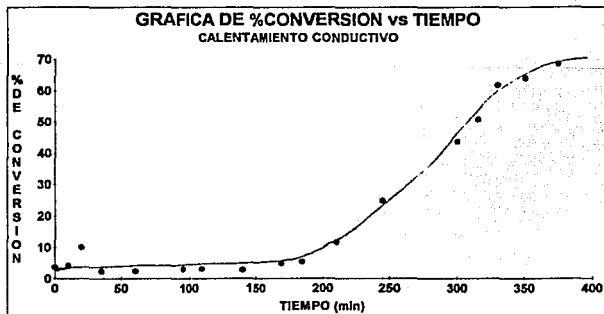
IV.4 POLIMERIZACION EN EMULSION EMPLEANDO COMO MEDIO DE INICIACION CALENTAMIENTO CONDUCTIVO.

En este caso se utilizó la misma formulación que se empleó para las polimerizaciones anteriores.

Trabajamos solamente con una concentración de iniciador, $1.92 \times 10^{-2}M$, para comparar con el experimento 6, al cual le corresponde esa concentración de iniciador. A este experimento se le denominó 9.

Para el experimento 9 se trabajó con el reactor y con la técnica descrita, en el segundo capítulo. La reacción se llevó a cabo a $50^{\circ}C$ y con la concentración de iniciador antes indicada.

Los resultados obtenidos de % de conversión para distintos tiempos se presentan en la gráfica 17.



GRAFICA 17

En este caso se obtiene, a bajas conversiones y en el intervalo II una rapidez de polimerización de 0.00357 min^{-1} . Esta se obtuvo de la misma forma ya antes explicada para las otras polimerizaciones. Los resultados obtenidos para esta polimerización son los siguientes:

| EXPERIMENTO | [I] | Rp (seg) | Rp (mol/lseg) |
|-------------|---------------------------------|-------------------------|------------------------|
| 9 | $1.92 \times 10^{-2} \text{ M}$ | 5.9566×10^{-5} | 5.184×10^{-2} |

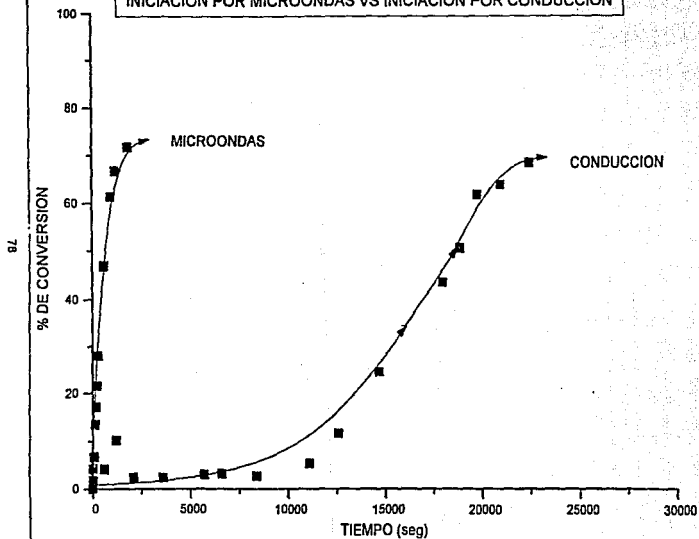
Comparando la rapidez de polimerización en ambos experimentos realizados con la misma concentración de iniciador pero iniciados de manera diferente, se obtiene la tabla 10:

| EXPERIMENTO | [I] (mol / l) | Rp (mol / l seg) | METODO DE INICIACION |
|-------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| 7 | 1.92 E -2 | 0.01365 | MICROONDAS |
| 9 | 1.92 E -2 | 0.0005184 | CONDUCTIVO |

Es posible graficar los resultados de % de conversión vs tiempo para ambos experimentos. Esta gráfica se muestra a continuación (Grafica 18).

GRAFICA COMPARATIVA

INICIACION POR MICROONDAS VS INICIACION POR CONDUCCION



Como se ha observado, para alcanzar un 70% de conversión por el método tradicional (iniciación por calentamiento conductivo), son necesarias aproximadamente 6 horas, mientras que en el método con microondas, se requieren solamente de 33 minutos aproximadamente para alcanzar esa misma conversión.

Para conocer cuantas veces es mayor la rapidez de polimerización iniciada por microondas que aquella iniciada por calentamiento conductivo, se realiza un cociente de Rp_{MO} entre Rp_{COND} , con el cual obtenemos:

$$\frac{Rp_{MO}}{Rp_{COND}} = \frac{0.01365 \text{ (mol / l seg)}}{0.0005184 \text{ (mol / l seg)}} = 26.33$$

$$\frac{Rp_{MO}}{Rp_{COND}} = 26.33$$

Como se puede observar, la rapidez de polimerización iniciada por microondas es 26.33 veces mayor que aquella iniciada por calentamiento conductivo. Lo cual indica que las microondas son un excelente medio de activación para las polimerizaciones.

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

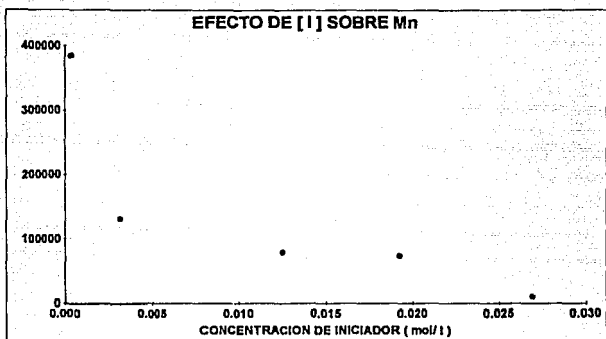
IV.5 EFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR EN EL PESO MOLECULAR

Anteriormente se han presentado los resultados obtenidos al determinar el efecto de la concentración de iniciador sobre la rapidez de polimerización, ahora se desea conocer su efecto sobre el peso molecular. Se determina el peso molecular para muestras de 5 experimentos, utilizando las muestras de más alta conversión. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 11.

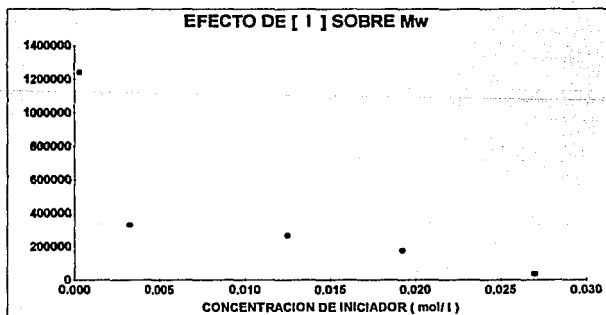
TABLA 11
Efecto de la concentración de iniciador sobre el peso molecular del producto final.

| Concentración de iniciador (mol / l) | Mn | Mw | ID |
|---|-----------|-----------|-----------|
| 0.000299 | 385,107 | 1,242,856 | 3.23 |
| 0.003115 | 131,826 | 331,131 | 2.51 |
| 0.01246 | 79,726 | 266,881 | 3.35 |
| 0.0192 | 74,443 | 177,166 | 2.38 |
| 0.02696 | 10,827 | 38,063 | 3.52 |

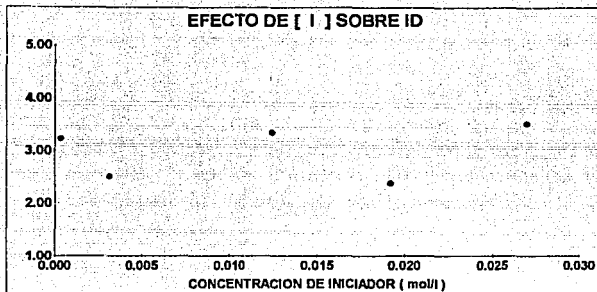
Los datos presentados en esta tabla se graficaron por separado para observar el efecto de la concentración de iniciador sobre el peso molecular número (Mn), el peso molecular (Mw), y sobre el índice de polidispersidad (ID). Los resultados se muestran en las gráficas 19, 20 y 21.



GRAFICA 19



GRAFICA 20



GRAFICA 21

Se observa que a mayor concentración de iniciador se obtienen menores pesos moleculares. Esto se debe a que cuando existe una mayor concentración de iniciador, hay un mayor número de radicales, por lo que se inician un mayor número de cadenas de polímero. Entonces son más cadenas, pero la cantidad de monómero que pueden incorporar es menor, por lo que se obtienen muchas cadenas de bajo peso molecular. En cuanto al índice de polidispersidad, se obtienen en general productos polidispersos, y no se observa alguna tendencia, es decir, no se presenta que la concentración de iniciador tenga un efecto claro sobre este índice.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

A lo largo de este trabajo y a partir de los resultados obtenidos y del análisis realizado en el capítulo anterior, se llegó a las siguientes conclusiones:

Fue posible calibrar un horno de microondas de uso doméstico. La rapidez de calentamiento de una muestra depende de la cantidad de materia que se tenga dentro de la cavidad del horno de microondas. Además, para muestras de la misma masa a diferente nivel de potencia, se observa que a niveles mayores la rapidez de calentamiento es mayor. También, se observó que a un nivel de potencia constante, si se incrementa la masa, la rapidez de calentamiento disminuye.

En el caso del agua se observó que esta absorbe mayor energía por unidad de tiempo comparada con la energía absorbida por el estireno. Esto es una consecuencia del momento dipolo que presenta el agua y de su constante dieléctrica, la cual es 78.54 a 25°C y que es mayor a la del estireno, 2.43.

Otra conclusión importante respecto a la potencia absorbida, es que la cantidad de energía que absorbe una muestra por unidad de tiempo depende de su capacidad calorífica, a mayores capacidades caloríficas se absorbe una mayor energía en una unidad de tiempo.

La emulsión al estar formada por un 95% de agua, debe presentar un comportamiento similar al del agua. Al llevar a cabo nuestras polimerizaciones dentro del horno de microondas, se puede conocer la cantidad de energía que absorbe la emulsión por unidad de tiempo, a un nivel de potencia constante.

Como en el horno se introducen aproximadamente 100 gramos (entre agua y emulsión), es posible saber la cantidad de energía absorbida en un intervalo de tiempo.

En cuanto a las polimerizaciones dentro del horno, se llegó a las siguientes conclusiones;

A medida que aumenta la concentración de iniciador en el sistema, la rapidez de polimerización aumenta hasta cierto límite. Es decir, existe una concentración límite de iniciador , 1.5×10^{-2} M, hasta la cual se observa un efecto sobre la rapidez de polimerización. Estos resultados concuerdan con aquellos obtenidos por Napper y Gilbert (10). A concentraciones de iniciador mayores a 1.5×10^{-2} M se observa que la rapidez de polimerización, R_p , es independiente de $[I]$. Con estos resultados es posible asegurar un número promedio de radicales , $\bar{n} = 0.5$, lo cual esta de acuerdo con el caso 2 de la teoría de Smith-Ewart.

Para bajas concentraciones de iniciador menores a 1.5×10^{-2} M, se observó que estas sí tienen efecto sobre la rapidez de polimerización, R_p . Se encontró que la rapidez de polimerización depende de la concentración de iniciador a la 0.28.

En cuanto al efecto de la concentración de iniciador sobre el peso molecular del producto final, se observó que al aumentar la concentración de iniciador en el sistema, se obtienen productos de peso molecular menor.

Iniciando la polimerización en emulsión por microondas, se obtiene una rapidez de polimerización la cual es 26.33 veces mayor a la obtenida utilizando como medio de iniciación calentamiento conductivo.

La técnica de polimerización en emulsión se favorece sensiblemente por el empleo de microondas como medio de activación, reduciéndose considerablemente los tiempos de reacción.

BIBLIOGRAFIA

1. Kline, B.B., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol 6, John Wiley & Sons, N.Y. (1986).
2. Odian, George. *Principles of Polymerization*. Second Edition. John Wiley & Sons, N.Y., Caps 3 y 4. (1981).
3. Billmeyer, Fred., *Textbook of Polymer Science*. Second Edition. John Wiley & Sons, N.Y., (1971).
4. Seymour, Raymond and Carraher, Charles. *Polymer Chemistry: An Introduction*. Dekker, N.Y., (1981).
5. Harkins, William., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1428 (1947).
6. Smith, W. V. and Ewart, R. , *J. Chem. Phys.*, **16**, 592 (1948).
7. Smith, W. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3695 (1948).
8. Ugelstad, J. and Hansen, F.K., *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 536(1976)
9. Gardon, J.L., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **6**, 643-710 , (1968).
10. Gilbert, R. G., and Napper, D. H., *IMS- Rev. Macrom. Chem. Phys.*, **C23 (1)**, 127 (1983).
11. Hawket, B. S., Gilbert, R. G., and Napper, D. H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, **77**, 2395 (1981).
12. Gilbert, R. G., and Napper, D. H., *J. Chem. Soc., Faraday I*, **70**, 391 (1974).
13. Gilbert, R. G., and Napper, D. H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, **76**, 1323 (1980).
14. Lansdowne, S.W., Gilbert, R. G., Napper, D. H. and Sangster D.F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, **76**, 1344 (1980).
15. Penboss, I.A., Gilbert, R. G., and Napper, D. H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, **79**, 1257 (1983).

16. Ballard, M.J., Gilbert, R. G., and Napper, D. H., *J. Polymer Science. Polymer Chemistry Edition*, **22**, 3225 (1984).
17. Lichti, G., Sangster, D.F., Whang, B.C.Y., Gilbert, R. G., and Napper, D.H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, **78**, 2129 (1982).
18. Van der Hoff, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1250 (1956). Van der Hoff., *Advances in Chemistry Series*
19. Kolthoff and Dale ., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1672 (1945).
20. Price and Adams., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1674 (1945).
21. Mazza, R.J., *J. Chem. Ed.*, **52**, 476 (1975).
22. Moss, S., *J. Chem. Ed.*, **59**, (1982).
23. Matheson , Aver , Berilacqua and Hart., *J. Am. Chem. Soc.*, **73** , 1700 (1951).
24. Hawkett, B. S., Gilbert, R. G., and Napper, D. H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans I* , **71** , 2288 (1975).
25. Lichti, G., Ballard M.J., Whang, B.C.Y., Gilbert, R. G., and Napper, D.H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans I* , **78** , 1117 (1982).
26. Kingston, M.H. and Jassie L.B., *Introduction to Microwave Sample Preparation. Theory and Practice*. ACS. Professional Reference Book. Capitulo 2. U.S.A. (1988).
27. Mingos, M.P. and Baghurst, D.R. , *Chem. Soc. Rev.*, **20**, 1-47 (1991).
28. Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L. , Laberge, L and Rousell, J., *Tetrahedron Letters*, **27** , 3 , 279 (1986).
29. Gutierrez , Loupy , Bram and Ruiz-Hitzky., *Tetrahedron Letters* , **30** , 8 , 945 (1989).
30. Guiguere, R., Bray, T. and Duncan, S. , *Tetrahedron Letters* , **27** , 41 , 4945 (1986).

31. Gedye, R.N., Smith, F.E. and Westaway, K.C., *Can. J. Chem.*, **66**, 17 (1988).
32. Bram, Loupy and Majdoub, *Synthetic Communications*, **20**, 1, 125 (1990).
33. Baghurst, D.R. and Mingos, D.M.P., *J. Organomet. Chem.*, **C57**, 384 (1990).
34. Baghurst, D.R., Mingos, D.M.P. and Watson, M.J., *J. Organomet. Chem.*, **C43**, 368 (1989).
35. Silinsky, B., Kuzmycz, C. and Gourdenne, A., *Eur. Polym. J.*, **23**, 273 (1987).
36. Le Van, Q. and Gourdenne, A., *Eur. Polym. J.*, **23**, 777 (1987).
37. Bazaird, Y., and Gourdenne, A., *Eur. Polym. J.*, **24**, 881 (1988).
38. Meek, T.T., *J. Mat. Sci. Lett.*, **6**, 638 (1987).
39. Alberty, K.A., *Physical Chemistry*, 7th Edition, John Wiley & Sons, N.Y., 326, (1987).
40. Thiebaut, J.M., Colin, P. and Roussy, G., *Journal of Thermal Analysis*, **28**, 37, (1983).
41. Roussy, G., Colin, P., Thiebaut, J.M., Bertrand, G. and Watelle, G., *Journal of Thermal Analysis*, **28**, 49, (1983).
42. Watkins, K.W., *J. Chem. Ed.*, **60**, 12, 1043 (1983).
43. Kline, B.B., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol 5, John Wiley & Sons, N.Y. (1986)
44. Reyes Bustamante Miguel Angel, Flores Reyes Roberto. *Copolimerización en emulsión de estireno-acrilato de 2-etilhexilo por el método semicontinuo*. Tesis. Facultad de Química, UNAM (1991)

45. Gutiérrez Ayala Dora Graciela, López Gómez Manuel de Jesús. ***Determinación de la cinética de terpolimerización de S, MMA y ABU por cromatografía de gases.*** Tesis. Facultad de Química, UNAM. (1989).
46. Sierra Gutiérrez Jorge Octavio., ***Estudio cinético de la reacción del copolímero poli(metacrilato de metilo-co-metacrilato de 2-hidroxiétilo).*** Tesis. Facultad de Química. UNAM, (1990).
47. C.R.C. ***Handbook of Chemistry and Physics.*** 1st. Student Edition. CRC Press. (1988).