

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**EFFECTO DE LA RELACIÓN ESTIRENO/ACRILATO DE ETILO SOBRE  
LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA EN POLÍMEROS A BASE  
DE ESTIRENO, ACRILATO DE ETILO Y ÁCIDO ACRÍLICO**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

**ETHEL PARCERO HERRERA**

MÉXICO, D.F.

2001.

---



## **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.

---

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Prof. Jesús Gracia Fadrique  
Vocal: Prof. María del Rayo Salinas Vázquez  
Secretario: Prof. Rafael Herrera Nájera  
1er Suplente: Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado  
2do Suplente: Prof. Minerva Estela Téllez Ortíz

Sitio donde se realizó el tema:

Facultad de Química, Laboratorio de Polímeros, L-213, Conjunto E

**Asesor del tema:**

---

**Dr. Rafael Herrera Nájera**

**Sustentante:**

---

Ethel Parceró Herrera

---

---

## **DEDICATORIAS**

*A mis padres Ethel y Arturo porque gracias a ellos he logrado llegar hasta aquí.*

*A mis mejores amigas, Tania y Katia.*

*A Mauricio por su apoyo incondicional.*

---

---

## **A G R A D E C I M I E N T O S**

A DUPONT y al proyecto CONACyT 27981-U por hacer posible este trabajo.

A los miembros del H. Jurado, por su tiempo y apoyo para mejorar este trabajo.

Al Doctor Rafael Herrera por su tiempo, paciencia y por todo lo que he aprendido de él.

A Bibiana por su apoyo en la realización de este trabajo.

A mis compañeros del laboratorio.

A mis amigos, compañeros y maestros.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme ser parte de ella.

---

---

# **ÍNDICE**

## **Resumen**

## **I. Introducción**

## **II. Objetivos**

## **III. Antecedentes**

### 3.1 Generalidades

### 3.2 Polimerización por radicales libres

### 3.3 Polimerización en emulsión

#### 3.3.1 Componentes del sistema

#### 3.3.2 Mecanismo de la polimerización en emulsión

#### 3.3.3 Tipos de procesos

### 3.4 Caracterización de los polímeros

#### 3.4.1 Peso molecular

#### 3.4.2 Tamaño de Partícula

#### 3.4.3 Composición Química

#### 3.4.4 Temperatura de transición Vítrea

#### 3.4.5 Formación de Película

## **IV. Desarrollo experimental**

### 4.1 Material

#### 4.1.1 Equipo

#### 4.1.2 Reactivos

### 4.2 Prodedimiento

#### 4.2.1 Síntesis

##### 4.2.1.1 Lavado de estireno

##### 4.2.1.2 Preparación de la hidroquinona

##### 4.2.1.2 Obtención de las muestras

#### 4.2.2 Caracterización

##### 4.2.2.1 Gravimetría

##### 4.2.2.2 Tamaño de partícula

##### 4.2.2.3 Infrarrojo

##### 4.2.2.4 DSC

##### 4.2.2.5 GPC

##### 4.2.2.6 Película

## **V. Presentación y análisis de resultados**

### 5.1 Porcentaje de sólidos

### 5.2 Tamaño de partícula

### 5.3 Distribución de pesos moleculares

### 5.4 Infrarrojo

### 5.5 Temperatura de transición vítrea

### 5.6 Formación de película

## **VI. Conclusiones y recomendaciones**

## **VII. Bibliografía**

## **VIII. Apéndices**

---

---

## ***R E S U M E N***

Con el fin de estudiar los efectos de la proporción de estireno-acrilato de etilo sobre la temperatura de transición vítrea de terpolímeros a base de estireno, acrilato de etilo y ácido acrílico, se sintetizaron varios polímeros en emulsión, bajo las mismas condiciones de reacción y diferentes composiciones monoméricas, en un intervalo de 0 a 97 partes de acrilato de etilo y 97 a 0 partes de estireno. La caracterización de los polímeros se efectuó mediante calorimetría diferencial de barrido, espectroscopia de infrarrojo, cromatografía de permeación en gel y dispersión de luz.

Se obtuvieron polímeros con distribuciones de partícula amplias, pesos moleculares relativamente bajos (~80,000 g/mol) y con una sola temperatura de transición vítrea. Esta temperatura aumentó en un intervalo de -11 a 82°C conforme se disminuyó la cantidad relativa de acrilato de etilo. Este comportamiento es consistente con el predicho por los modelos de Fox y Pochan.

---

---

# **I. INTRODUCCIÓN**

En la actualidad, los polímeros son parte esencial de nuestras vidas diarias. Plásticos, fibras, adhesivos y recubrimientos son parte del mundo de las macromoléculas o polímeros.

La variedad de aplicaciones que tienen estos compuestos se deben principalmente a sus propiedades mecánicas o a la capacidad que tienen los polímeros de fluir o deformarse bajo ciertas condiciones; así mismo, presentan propiedades específicas como resistencia eléctrica, química y física, permeabilidad, dureza, viscosidad, adhesión y solubilidad. Estas propiedades varían dependiendo del grado de cristalinidad, entrecruzamiento y de sus temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) y de fusión cristalina.

La temperatura de transición vítrea, es un parámetro importante en la aplicación de polímeros y es específica para cada polímero, dependiendo de su composición, morfología, estructura y del grado de orden de sus moléculas.

Las propiedades de los polímeros, incluyendo la temperatura de transición vítrea, se pueden modificar combinando diferentes monómeros con características diferentes para darles aplicaciones específicas.

En esta tesis se llevó a cabo la polimerización en emulsión de tres monómeros: acrilato de etilo, estireno y ácido acrílico. Este tipo de copolímeros se utiliza principalmente en la industria de los recubrimientos.

---

---

## **II. OBJETIVOS**

- Sintetizar copolímeros a base de estireno, acrilato de etilo y ácido acrílico por medio de polimerización en emulsión, variando la proporción de los dos primeros en cada síntesis.
  - Caracterizar los polímeros obtenidos para determinar su peso molecular, tamaño de partícula, composición global y temperatura de transición vítrea, mediante las técnicas de cromatografía de permeación en gel, espectroscopia de infrarrojo, dispersión de luz y calorimetría diferencial de barrido.
  - Observar la influencia de la composición monomérica en la formación de película.
  - Determinar el efecto de la relación de estireno y acrilato de etilo sobre la temperatura de transición vítrea del polímero.
  - Conocer las temperaturas de transición vítrea de los polímeros por medio de modelos teóricos y compararlas con las obtenidas experimentalmente.
-

---

## **III. ANTECEDENTES**

### **3.1 Generalidades**

Se llama polímero (del griego *poli*-muchos y *meros*-partes) a la molécula de gran tamaño o macromolécula, compuesta de unidades repetitivas (monómeros) y unidas por enlaces covalentes. Estas moléculas forman cadenas hasta de 1000 unidades monoméricas, que pueden alcanzar pesos moleculares de millones de g/mol. Actualmente son de gran importancia por la variedad de aplicaciones que tienen en la industria y se clasifican por su uso en elastómeros, plásticos, fibras, polímeros de recubrimiento, adhesivos, etc.

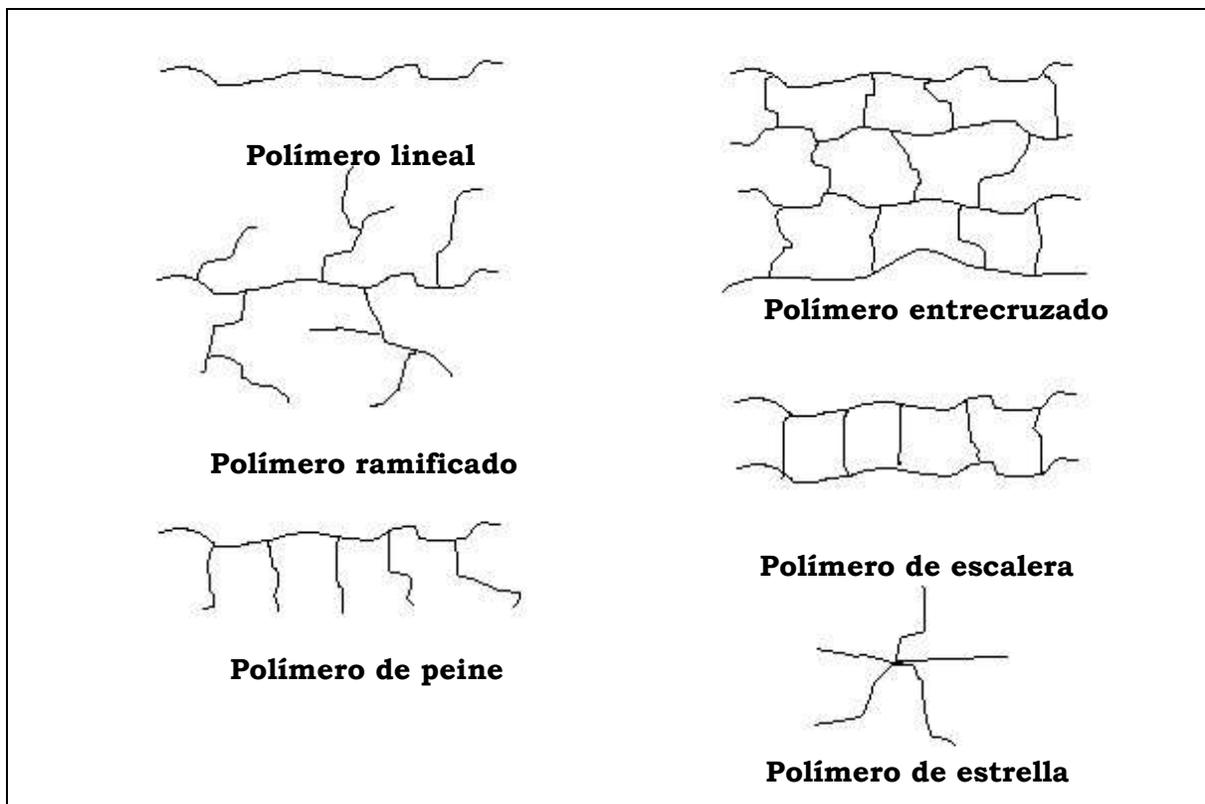
En las últimas décadas, el área de los polímeros se ha desarrollado de manera importante y se ha buscado sintetizar polímeros con características específicas, de acuerdo al uso de los productos finales. Para obtener estos materiales existen diferentes técnicas de polimerización; una de ellas es la polimerización llamada en emulsión, de la cuál se hace una breve descripción en esta tesis, por ser ésta la forma que se utilizó para preparar los polímeros que se estudiaron.

Como generalmente un homopolímero (que es un polímero que contiene una sola unidad repetitiva) no reúne todas las características deseadas, se recurre con frecuencia a la copolimerización de dos o más monómeros para obtener productos con propiedades cristalinas y plásticas muy variadas, aprovechando las propiedades que cada uno de los monómeros utilizados puede aportar.

---

---

Estas características también están afectadas por la estructura del polímero. Muchos polímeros están constituidos de tal manera que sus moléculas forman largas cadenas lineales; otros forman ramificaciones de cadenas secundarias que se unen a la cadena principal. Algunas veces, las cadenas principales se encuentran unidas entre sí por otras cadenas formando redes de macromoléculas y entonces se denominan polímeros entrecruzados. Existen también otros tipos de estructuras menos comunes, algunas de las cuáles se representan en la Figura 3.1-1.



**Figura 3.1-1 Algunas estructuras de los polímeros**

En el caso de los copolímeros, la distribución de los diferentes tipos de monómeros también afecta las propiedades del polímero final. Los monómeros pueden encontrarse distribuidos en forma de bloques, al azar o alternados, también pueden haber cadenas injertadas en una cadena principal; estas distribuciones se encuentran en la Figura 3.1-2.

---

Copolímero en Bloque	Copolímero al azar	Copolímero alternado	Copolímero injertado
<b>AAAAAABBBBB</b>	<b>AABBBABBAABA</b>	<b>ABABABABABAB</b>	<b>AAAAAAAAA</b> <b>B B B</b> <b>B B B</b> <b>B B B</b>

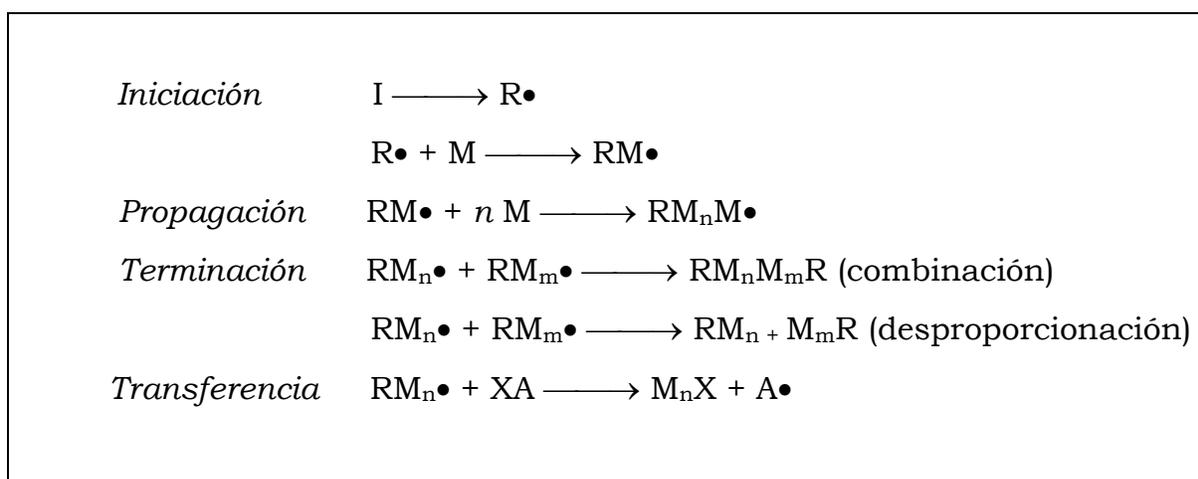
**Figura 3.1-2 Tipos de copolímeros**

### **3.2 Polimerización por radicales libres**

Antes de proceder a hablar de la polimerización en emulsión, es conveniente considerar los dos mecanismos de reacción principales de polimerización; estos son: a) la polimerización por pasos, también llamada policondensación; y b) la polimerización por reacción en cadena, también llamada poliadición. La primera se caracteriza por llevarse a cabo a partir de monómeros polifuncionales, e implica la eliminación de moléculas pequeñas como subproductos, tales como el agua; la segunda se caracteriza por llevarse a cabo a partir de monómeros con enlaces insaturados, que al abrirse, forman cadenas que unen los átomos de los monómeros precursores; por ello se le llama también polimerización vinílica. La polimerización en emulsión se da por reacción en cadena y solamente se tocarán algunos puntos importantes de este mecanismo (14).

La polimerización por reacción en cadena se inicia con la formación de una especie reactiva,  $R^*$ , la cuál se produce a partir un iniciador (I) capaz de generar un radical libre, un catión o un anión. En el caso de la polimerización en emulsión, la especie reactiva es un radical libre ( $R\bullet$ ). El radical libre se adiciona al monómero (M) al romperse el enlace  $\pi$  del grupo vinilo, formando un centro reactivo, que a su vez se propaga al irse adicionando nuevas moléculas de monómero, como se representa en la Figura 3.2-1. Una de las características principales de este tipo de polimerización es que se alcanzan pesos moleculares muy altos desde los

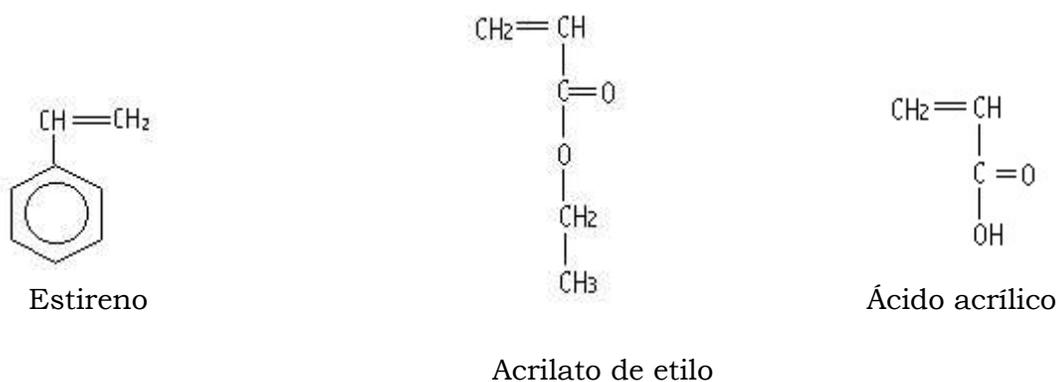
primeros instantes de la reacción, aún cuando la conversión es muy baja. El monómero se va agotando conforme el tiempo transcurre de manera que en cualquier instante se tiene en el sistema, monómero, polímero de alto peso molecular y las cadenas en crecimiento. Es una característica importante de este tipo de polimerización el hecho de que el peso molecular se mantiene prácticamente constante a lo largo del tiempo, mientras la conversión va aumentando. A diferencia de lo que ocurre en las polimerizaciones catiónica y aniónica, en la polimerización por radicales libres, se presentan reacciones de terminación, al reaccionar un centro reactivo con otro. Dicha terminación se lleva a cabo por dos mecanismos principalmente: desproporciónación y combinación (ver Figura 3.2-1). También pueden ocurrir reacciones de transferencia de cadena en las que una cadena polimérica en crecimiento termina cuando acepta un átomo (X) de otra especie presente en el sistema (XA), que puede ser monómero, iniciador o solvente, y que a su vez se convierte en una especie reactiva. Las reacciones de transferencia de cadena tienen como consecuencia una disminución en el peso molecular del polímero.



**Figura 3.2-1 Mecanismo de la polimerización por radicales libres**

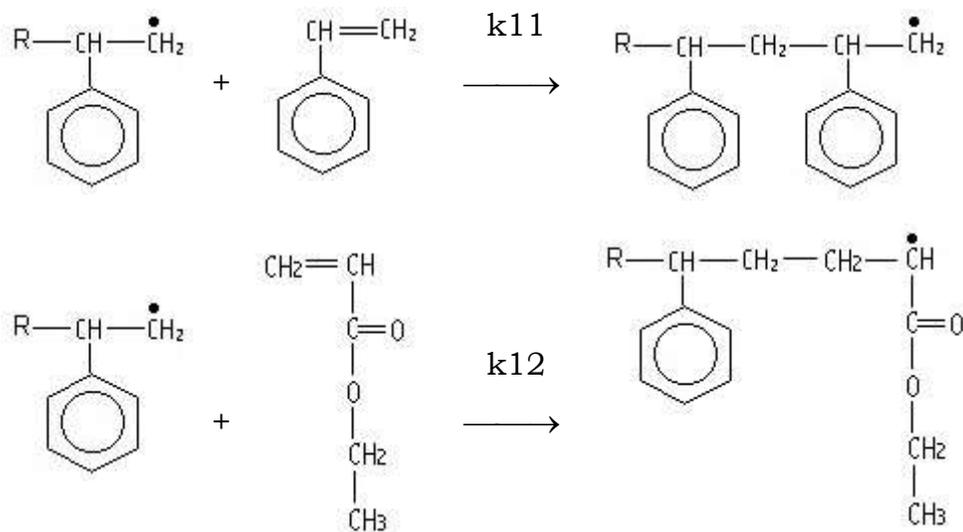
El caso de la terpolimerización es relativamente complejo porque las reacciones de propagación posibles son nueve, debido a que cada

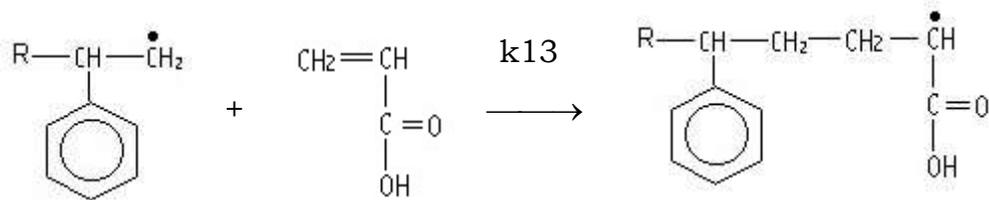
monómero puede reaccionar consigo mismo y con los otros dos (14). Cada reacción tiene su propia rapidez de polimerización, la cuál depende de las reactividades y de las concentraciones de los monómeros utilizados. En el caso de esta tesis los monómeros utilizados fueron estireno (S), acrilato de etilo (AE) y ácido acrílico (AA) (ver Figura 3.2-2).



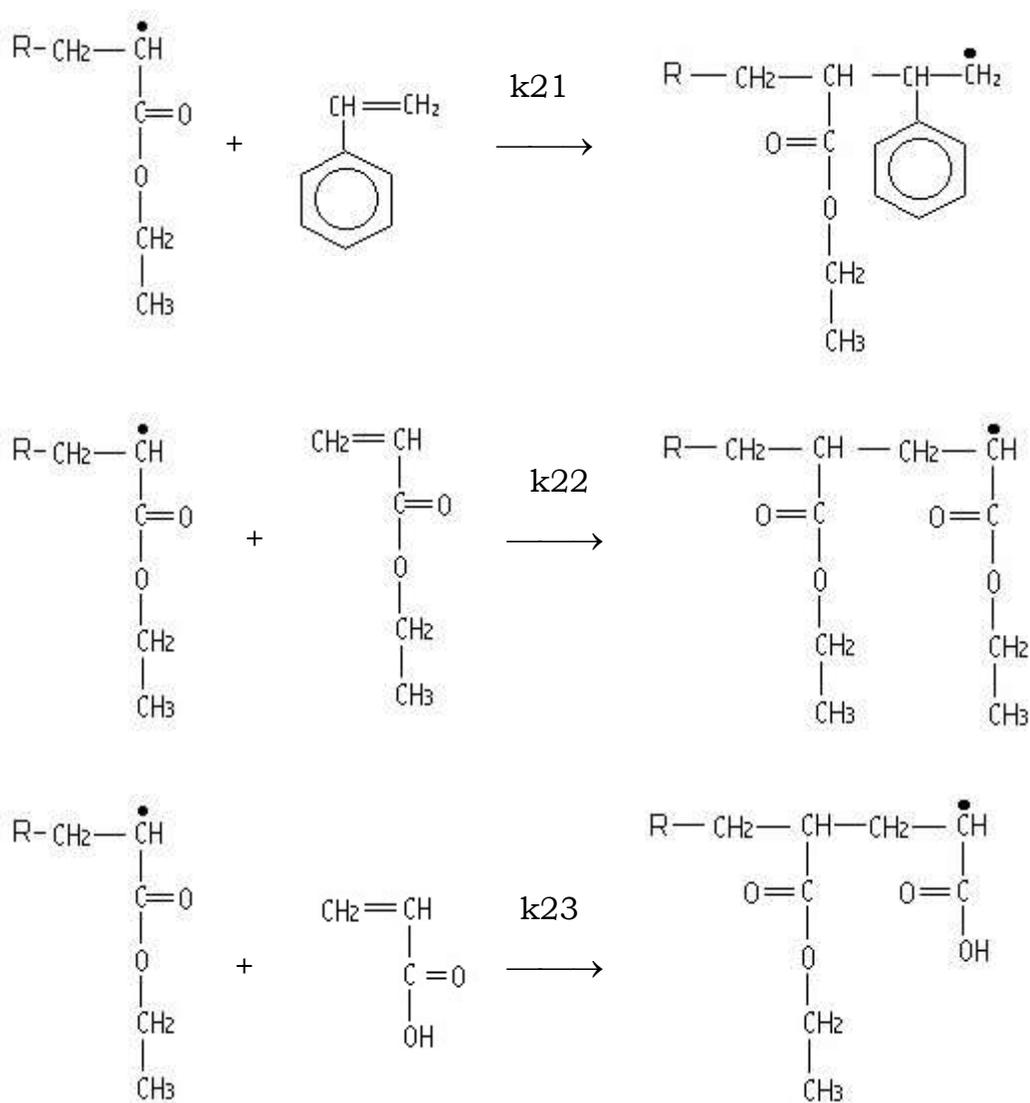
**Figura 3.2-2 Estructura de los monómeros S, AE y AA**

Las reacciones de propagación posibles para la terpolimerización de S, AE y AA son las que se muestran en las Figura 3.2-3 a, b y c.

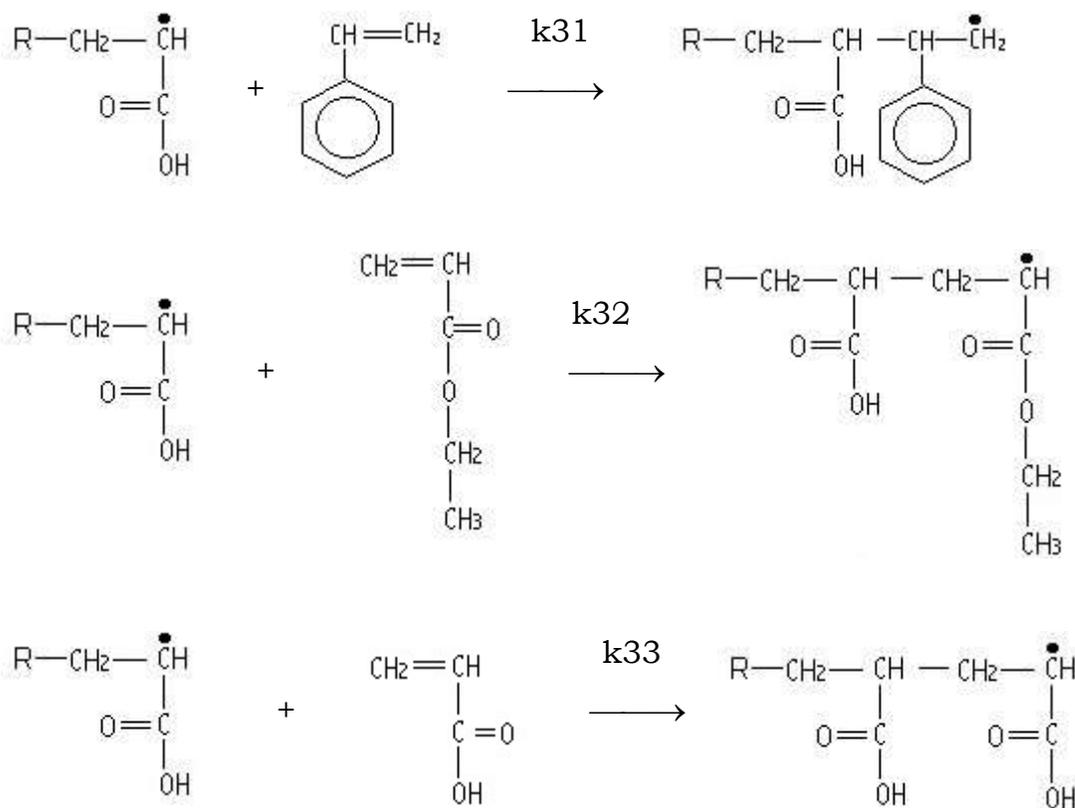




**Figura 3.2-3 a Reacciones de propagación mediante el radical del estireno**



**Figura 3.2-3 b Reacciones de propagación mediante el radical del acrilato de etilo**



**Figura 3.2-3 c Reacciones de propagación mediante el radical del ácido acrílico**

Aunque en esta tesis no se estudia la cinética de las reacciones involucradas, es importante tener presentes las diferentes trayectorias de reacción que se pueden presentar para entender algunas características de los polímeros sintetizados. A continuación se mencionan las ecuaciones Q-e de Price y Alfrey (14), que se han propuesto para explicar las reactividades entre un monómero y otro. La ecuación Q-e se basa en la polaridad de los enlaces dobles de los monómeros y la reactividad tanto del radical polimérico como del monómero y se puede utilizar para estimar las relaciones de reactividad entre los monómeros, de la siguiente manera:

$$r_1 = k_{11}/k_{12} = Q_1/Q_2 \exp(-e_1(e_1-e_2))$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21} = Q_2/Q_1 \exp(-e_2(e_2-e_1))$$


---

---

donde  $Q_1$  y  $Q_2$  son factores de resonancia y  $e_1$  y  $e_2$  son factores de polaridad;  $r_1$  es la capacidad de un centro reactivo que termina en el monómero 1 ( $M_1\bullet$ ) de reaccionar consigo mismo ( $k_{11}$ ) o con el monómero 2 ( $k_{12}$ );  $r_2$  es la capacidad de un centro reactivo que termina en el monómero 2 ( $M_2\bullet$ ) de reaccionar consigo mismo ( $k_{22}$ ) o con el monómero 1 ( $k_{21}$ ). Estas expresiones pueden ser utilizadas para obtener una idea de la distribución de cada monómero en la cadena polimérica. Si  $r_1 > 1$  significa que  $M_1\bullet$  tiende a polimerizar con mayor facilidad con  $M_1$  que con  $M_2$ ; y lo contrario si  $r_1 < 1$ .

De esta manera y con los datos de  $Q$  y  $e$  reportados en la literatura, se pueden obtener valores de reactividades que aunque no son muy exactos, sirven para tener una idea del comportamiento de un monómero frente al otro. Sin embargo, estas ecuaciones no son muy confiables porque en este enfoque se considera que la reactividad del centro activo depende únicamente de la unidad repetitiva terminal en la que se encuentra, sin considerar las interacciones de éste con las unidades repetitivas anteriores y con los otros monómeros presentes. Es necesario reconocer que este esquema no puede ser usado como base para la obtención de radios de reactividad totalmente exactos sino únicamente para obtener estimados razonables. Con respecto a esto último, este esquema provee una guía muy útil para predecir la conducta de copolimerización por lo que normalmente es ampliamente usado para dicho fin.

Los valores de  $Q$  y  $e$  para el estireno, el acrilato de etilo y el ácido acrílico se encuentran en la Tabla 3.2-1(29).

---

---

**Tabla 3.2-1 Valores de Q y e**

<b>Monómero</b>	<b>Q</b>	<b>E</b>
Estireno	1.00	-0.80
Acrilato de etilo	0.34	0.58
Ácido acrílico	1.08	1.09

A continuación se presentan las relaciones de reactividad del sistema de interés: estireno, acrilato de etilo y ácido acrílico, obtenidas por el esquema Q-e y las reportadas en la literatura (2) para el estireno y ácido acrílico. Los radios de reactividad para el acrilato de etilo no se encuentran reportados. (El índice 1 se refiere al monómero de la izquierda y el 2 al de la derecha).

**Tabla 3.2-2 Reactividades**

<b>Monómeros</b>	<b>r1 (2)</b>	<b>r2 (2)</b>	<b>r1 (Q-e)</b>	<b>r2 (Q-e)</b>
S-AE	---	---	0.975	0.153
S-AA	0.25	0.15	0.204	0.137
AE-AA	---	---	0.423	1.822

### **3.3 Polimerización en emulsión**

#### **3.3.1 Componentes del Sistema**

La polimerización por radicales libres se puede llevar a cabo por diferentes técnicas: suspensión, masa, solución y emulsión. Cada una de ellas tiene sus ventajas y desventajas en relación con las otras; la polimerización en emulsión se utilizó por primera vez durante la Segunda Guerra Mundial para producir caucho sintético a partir de butadieno y estireno. Desde entonces, la polimerización en emulsión ha tenido un avance considerable, desde la producción del caucho sintético, hasta la polimerización de acetatos de vinilo, cloropreno y copolimerizaciones de butadieno con estireno y acrilonitrilo, acrilatos, metacrilatos, entre otros. Sus productos se han dirigido a satisfacer necesidades de los mercados de

---

---

polímeros de ingeniería, espumas, pinturas, recubrimientos, adhesivos, aditivos para recubrimientos, selladores, entre otras.

Los componentes principales para llevar a cabo este tipo de polimerización son: la fase continua, generalmente agua; el monómero o mezcla de monómeros; el emulsificante o tensoactivo; el iniciador; y en algunas ocasiones otros ingredientes tales como agentes de transferencia de cadena y buffers. El monómero o mezcla de monómeros se dispersa en una fase continua acuosa que contiene un emulsificante, para formar un producto llamado látex, que es una dispersión coloidal de partículas de polímero en medio acuoso. Todos estos ingredientes afectan la velocidad de reacción y las características finales del polímero. Así mismo, una vez terminada la polimerización, se pueden agregar algunos compuestos para darle al látex las características deseadas, entre las cuáles destacan una mayor estabilidad, prevención de reacciones de oxidación, inhibición de crecimiento de hongos y degradación bacteriana y modificación de la reología del látex para ciertos usos específicos (9).

### ***Fase continua***

El material que se utiliza en mayor cantidad constituye la fase continua y la mayoría de las veces es agua; en términos generales debe de ser inerte e inmisible con los monómeros; actúa para mantener baja la viscosidad del sistema y como un buen medio de transferencia de calor; aísla el sitio de la polimerización; es un medio de transferencia del monómero desde las gotas de éste hasta las micelas (partículas poliméricas); es el medio donde ocurre la descomposición del iniciador y la formación de oligómeros; y en su seno ocurre el intercambio dinámico de tensoactivo entre las diferentes interfases del sistema.

---

---

El agua natural contiene gases y minerales disueltos en ella como son: sales de calcio y magnesio (dureza), sodio, potasio, cloro, sulfatos, nitratos, fluoruros, fosfatos, boro, boratos y oxígeno. En la síntesis en emulsión estabilizada por aniones, los cationes multivalentes presentes en el agua pueden influir en la nucleación de partículas y en la estabilidad. Los cambios en la dureza del agua modifican el tamaño de partícula y pueden provocar la inestabilidad del sistema durante la polimerización. Por esto se debe usar agua desionizada. Algunos métodos para eliminar los iones del agua son: intercambio iónico, ósmosis inversa y destilación. El oxígeno disuelto en el agua también es indeseable porque al ser este elemento un aceptor de radicales libres, retarda e incluso puede llegar a inhibir completamente la polimerización. Por esto se utiliza una atmósfera de nitrógeno durante la polimerización en emulsión.

### ***Monómeros***

La selección de el o los monómeros que deben polimerizarse y el proceso de polimerización están definidas en función tanto de las características que debe reunir el polímero final, como del procesamiento que debe sufrir dicho polímero antes de llegar a sus condiciones de uso. Se ha comprobado que los copolímeros, es decir, polímeros constituidos por dos o más monómeros, exhiben una gama más amplia de propiedades físico-químicas, lo cuál los hace más atractivos que los correspondientes homopolímeros. Por lo que se refiere al procesamiento que debe soportar el polímero, es pertinente mencionar que se debe asegurar la compatibilidad del látex con pigmentos y compuestos con los que se va a mezclar y la estabilidad del polímero durante procesos de bombeo, mezclado, extracción de monómero residual, etc.

A continuación se presentan algunas de las características de los monómeros utilizados en esta tesis.

---

---

### *Estireno (S)*

El estireno es un líquido que generalmente está inhibido con 10-50 ppm de p-terbutilcatecol (TBC) para evitar su autopolimerización mientras está almacenado. El TBC es efectivo en presencia de oxígeno; como el TBC inhibe la acción de los radicales libres (iniciadores de la polimerización en emulsión), se debe tomar en cuenta el contenido de TBC antes de formular las condiciones de polimerización del estireno. El estireno se puede copolimerizar con varios monómeros, tales como los acrilatos, acrilonitrilos y cloruro de vinildieno. El estireno se utiliza frecuentemente en copolimerizaciones por ser un compuesto barato y que tiene cualidades como su contribución a la dureza y resistencia del polímero al agua, detergentes, sales, humedad y decoloración.

Los copolímeros de estireno se utilizan principalmente en el mercado de los plásticos de ingeniería, de los recubrimientos para papel, pinturas y encuadernaciones, etc.

### *Acrilato de etilo (AE)*

La preferencia por copolímeros que contienen AE radica en que los monómeros de acrilatos contribuyen a la plasticidad, flexibilidad, adhesión y resistencia al ambiente, y en algunos casos a la dureza, fuerza, claridad y compatibilidad de color.

Los monómeros de esta familia sufren de descomposición térmica, por lo que se deben almacenar a temperaturas mucho menores que 100 °C debido a que a esta temperatura estos monómeros se descomponen y/o polimerizan en pocas horas. Los monómeros acrílicos son atacados por el

---

---

oxígeno, formando peróxidos y otros productos. Estos monómeros son muy irritantes, por lo que se debe evitar la exposición a sus vapores.

El acrilato de etilo es un monómero que forma polímeros elásticos y en particular contribuye a la transparencia, a la adhesión, a la formación de película y a la flexibilidad del polímero, por lo que se utiliza ampliamente en el mercado de las pinturas.

Como ya se mencionó, el S y AE son insolubles en agua. La insolubilidad de los monómeros en la fase acuosa causan que la transferencia de masa disminuya, afectando el equilibrio entre las gotas de monómeros y las partículas hinchadas de polímero. Si la mezcla no se hace adecuadamente, la concentración de monómeros en las partículas de polímeros se encuentra debajo del equilibrio y el polímero formado contiene menos cantidad de los monómeros que son difíciles de transportarse.

### *Ácido acrílico*

En cuanto a su polimerización, los monómeros como el ácido acrílico y metacrílico son monómeros funcionales y tienen la particularidad de ser solubles en agua. Los monómeros funcionales se pueden copolimerizar con monómeros estirénicos y acrílicos que no son solubles en agua. Estos monómeros se utilizan en cantidades muy pequeñas (1-3% en la formulación). Se llaman así porque contienen grupos funcionales en su estructura. El ácido acrílico contiene un grupo funcional carboxílico. Los grupos carboxílicos se introducen en la formulación de un látex para actuar como sitios de entrecruzamiento en reacciones post-polimerización; para modificar la reología de la dispersión polimérica o para mejorar la estabilidad coloidal de las partículas del látex. También tienden a mejorar la estabilidad mecánica del látex, tolerancia a los electrolitos, dureza de

---

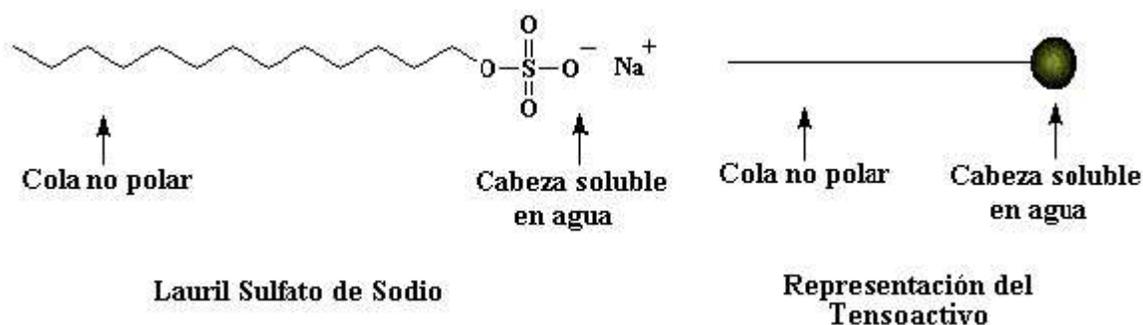
---

película y adhesión de la película en un sustrato. También son capaces de formar puentes de hidrógeno y enlaces covalentes y se pueden entrecruzar iónicamente.

El ácido acrílico es un líquido con punto de ebullición a 141 °C (9) y su homopolímero tiene una Tg de 106 °C (4). La solubilidad en agua de estos monómeros y su repartición entre las fases acuosa y orgánica, afecta la posición de los grupos carboxílicos en las partículas de látex resultantes. Una cantidad considerable de polímero soluble en agua se puede formar durante la polimerización en emulsión. La forma en la que estos monómeros se agreguen al sistema también afecta su localización en el polímero final. La distribución de estos monómeros se lleva a cabo casi exclusivamente en la fase acuosa donde las reacciones de iniciación y propagación son muy importantes. Al final se distribuyen en la superficie de la partícula de látex.

### **Tensoactivos**

Los tensoactivos son sustancias como jabones y detergentes que tienen la particularidad de poseer una “cabeza” hidrófila y una “cola” hidrófoba. La cabeza polar es soluble en agua y contiene un grupo funcional iónico o no iónico y la cola lipófila es soluble en aceite y es una cadena hidrocarbonada (Figura 3.3.1-1).



**Figura 3.3.1-1 Estructura de un tensoactivo (34)**

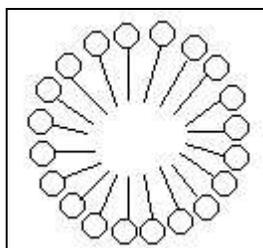
---

---

El tensoactivo o emulsificante provee las condiciones para la nucleación de partículas, así como estabilidad coloidal a las partículas crecientes como resultado de su adsorción en la interfase partícula-agua. Específicamente sus funciones son: estabilizar las gotas de monómero en la emulsión; solubilizar el monómero en las micelas; estabilizar las partículas de látex que se forman y crecen durante la polimerización; y servir como sitio de nucleación.

Los tensoactivos determinan el tamaño y la distribución de tamaños de las partículas formadas. Se llama concentración micelar crítica, CMC, a la concentración a la cuál las moléculas de tensoactivo se asocian formando agregaciones coloidales o micelas; en estas condiciones, la energía libre de la disolución disminuye, al igual que la tensión superficial, definiendo así, un estado estable del sistema. En la mayoría de las polimerizaciones en emulsión la concentración de tensoactivo se encuentra por encima de la CMC, debido a que deben existir suficientes micelas donde se lleve a cabo la polimerización y al mismo tiempo suficientes partículas de tensoactivo que aseguren la estabilidad del sistema. Las micelas pueden ser esféricas o tubulares dependiendo del tipo de emulsificante y su concentración. Las moléculas de tensoactivo se encuentran arregladas en tal forma que sus porciones hidrocarbonadas (hidrófobas) se colocan hacia el interior de la micela, mientras que sus cabezas iónicas (hidrófilas) lo hacen hacia el exterior (Figura 3.3.1-2). En general, a mayor cantidad de emulsificante, mayor será el número de micelas y menor su tamaño; la cantidad de los tensoactivos se usa en un rango de 1-6% en peso con respecto a los monómeros.

---



**Figura 3.3.1-2 Micela**

Para predecir la eficiencia del emulsificante se utiliza el criterio de balance hidrofílico-lipofílico de los componentes polares y no polares de la molécula de tensoactivo (HLB). Los tensoactivos con HLB bajo (menor de 7) son emulsificantes de agua en aceite; mientras que los que tienen HLB alto (mayor de 8) son adecuados para emulsiones de aceite en agua (Tabla 3.3.1-1). Este criterio sirve únicamente como guía para reducir el proceso de prueba y error que se sigue en la selección del emulsificante.

**Tabla 3.3.1-1 Escala de HLB (11)**

<b>HLB</b>	<b>Aplicación</b>
4-6	Emulsificantes agua en aceite
7-9	Agentes humectantes
8-18	Emulsificantes aceite en agua

En la polimerización en emulsión, los emulsificantes se requieren para dispersar aceite en agua y por lo tanto tienen un HLB en el rango de 8-18. El lauril sulfato de sodio es un tensoactivo aniónico con un HLB elevado (alrededor de 40 (15)), por lo que es un emulsificante de aceite en agua. Los valores de HLB para muchos emulsificantes se pueden encontrar en la literatura (21). Los tensoactivos más utilizados son los aniónicos y los no iónicos por su compatibilidad con las partículas de látex cargadas negativamente.

---

---

### *Tensoactivos aniónicos*

Los grupos hidrófilos cargados negativamente de los tensoactivos aniónicos incluyen los grupos sulfato, sulfonato, sulfosuccinato o fosfato que se encuentran en la cadena hidrocarbonada e hidrófoba. La naturaleza del grupo hidrófilo influye en la estabilización electrostática, grado de hidrólisis y la variación en la estabilidad del látex con el tiempo de polimerización y a diferentes condiciones de temperatura y pH. La naturaleza de la cadena hidrófoba influye en factores tales como la adsorción del tensoactivo en la partícula de látex, la concentración micelar crítica, la tensión interfacial (que afecta la emulsificación del monómero) y la estabilidad estérica.

El lauril sulfato de sodio (dodecil sulfato de sodio con una CMC entre 0.06 y 0.085 %) (9) es un ejemplo de tensoactivo aniónico con un grupo sulfato hidrofílico. Es uno de los más comunes en la polimerización en emulsión de monómeros diferentes. Otros ejemplos son el dodecibencénsulfonato de sodio; los compuestos DOWFAX, los tensoactivos fluorados; etc.

### *Tensoactivos catiónicos*

Estos son utilizados con poca frecuencia porque no son compatibles con los tensoactivos aniónicos y con las cargas negativas de las partículas de látex. Los más comunes son las sales de aminas de cadenas largas, poliaminas y sus sales, sales cuaternarias de amonio y óxidos de aminas.

---

---

### *Tensoactivos no iónicos*

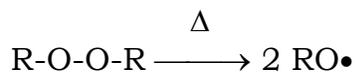
Se utilizan algunas veces junto con los tensoactivos aniónicos para mejorar la estabilidad del polímero o para ayudar a controlar el tamaño y distribución de tamaños de partículas. También se utilizan cuando el polímero final debe ser insensible a los cambios de pH. Casi no se utilizan solos porque son menos eficientes para estabilizar los polímeros en emulsión que los aniónicos. Algunos ejemplos de tensoactivos no iónicos son el óxido de polietileno, alcohol polivinílico y la hidroxietil celulosa.

### ***Iniciadores***

La polimerización en emulsión se lleva a cabo mediante radicales libres; para ello, debe existir una fuente de radicales libres, los cuáles se producen por descomposición térmica o por reacciones redox a partir de un iniciador. Éste puede ser soluble en agua o en el monómero y se utiliza dependiendo de la fase en donde se requiere que se produzcan los radicales libres.

### *Iniciadores Térmicos*

Los iniciadores térmicos solubles en agua más frecuentemente utilizados son los que contienen grupos peróxido (-O-O-) o azo (-N=N-), como son los persulfatos, peróxidos y azo compuestos. Las sales de sodio, potasio y amonio se utilizan en un intervalo de temperaturas de 50 a 90°C; la descomposición se lleva a cabo en la forma como se presenta en la Figura 3.3.1-3:



**Figura 3.3.1-3 Producción térmica de radicales libres**

Se cree que los iniciadores solubles en agua forman radicales oligoméricos de diferentes tamaños en la fase acuosa, los cuáles son capturados por las micelas o partículas existentes. Algunos iniciadores comúnmente usados son el persulfato de sodio y amonio y el peróxido de sodio y potasio.

En este tipo de sistema se requiere que el iniciador sea soluble en agua porque las partículas poliméricas deben formarse en las micelas y no en las gotas de monómero; esto distingue la polimerización en emulsión de la polimerización en solución.

Existen otros compuestos que se agregan a la emulsión para modificar, mejorar, estabilizar o proteger al polímero final; entre estos están los coloides de protección, agentes de transferencia de cadena, estabilizantes, etc.

Si bien es cierto que todos y cada uno de los componentes utilizados para producir un polímero en emulsión tienen un efecto directo en los parámetros de reacción y del producto final, también lo es que se pueden obtener diferencias significativas en el curso de la reacción y en los productos finales utilizando una misma receta pero con diferentes tipos de reactores y condiciones de operación de los mismos.

---

---

### **3.3.2 Mecanismo de la polimerización en emulsión**

Lo que ocurre durante la polimerización en emulsión se puede describir mediante el modelo cualitativo de Harkins que fue propuesto para describir sistemas en los que se utilizan monómeros insolubles en agua, iniciadores solubles en agua y tensoactivos aniónicos. En su modelo, Harkins propone tres intervalos que se describen a continuación brevemente (9, 14).

#### ***Intervalo I***

El intervalo I es el de nucleación de partícula; durante él, el número de partículas y la rapidez de reacción aumentan en función del tiempo. Dependiendo del lugar donde se lleve a cabo la nucleación, esta puede ser micelar, homogénea o en las gotas de monómero. Se cree que estos tres mecanismos se dan simultáneamente durante la polimerización en emulsión y compiten entre sí.

#### ***Nucleación Micelar***

En la nucleación micelar los radicales libres disueltos en el agua reaccionan con el monómero formando oligómeros en la fase acuosa, que emigran a las micelas hinchadas de monómero y ahí comienza a crecer el polímero. Estas nuevas partículas son estabilizadas por el tensoactivo del sistema, el cuál está repartido entre las micelas que no han formado partículas y el que se encuentra estabilizando las gotas de monómero. El monómero se difunde de las gotas de monómero hacia las partículas en crecimiento para convertirse en polímero. La fase de nucleación termina cuando las micelas se agotan y todo el tensoactivo se encuentra estabilizando las partículas de polímero en crecimiento.

---

---

### *Nucleación Homogénea*

En la nucleación homogénea los oligómeros formados en la fase acuosa se propagan ahí mismo, precipitándose y dando lugar a oligómeros “muertos”, que también son estabilizados por el tensoactivo que se encuentra en las micelas o alrededor de las gotas de monómero. El tipo de nucleación depende de la solubilidad de los monómeros y de la cantidad de tensoactivos; la nucleación micelar se favorece cuando los monómeros son poco solubles en agua y se tienen cantidades relativamente grandes de tensoactivo.

### *Nucleación en el monómero*

La nucleación en las gotas de monómero ocurre cuando los radicales y los oligómeros entran en ellas, dando lugar a que las partículas de polímero crezcan ahí. Esto casi no ocurre en la polimerización en emulsión convencional porque la superficie total de monómero es menor que la de las micelas y no compite efectivamente con la nucleación micelar y homogénea.

En esta tesis, la nucleación micelar domina por la naturaleza de los monómeros utilizados que son poco solubles en agua y porque la concentración de tensoactivo se encuentra por arriba de la CMC.

### ***Intervalo II***

En el intervalo II ocurre el crecimiento de las partículas. Durante este período, el monómero se difunde desde las gotas de monómero hacia las partículas en crecimiento. Las gotas de monómero son cada vez más pequeñas y se necesita menos tensoactivo para estabilizarlas; durante este proceso el tensoactivo se desorbe de la superficie del monómero y se

---

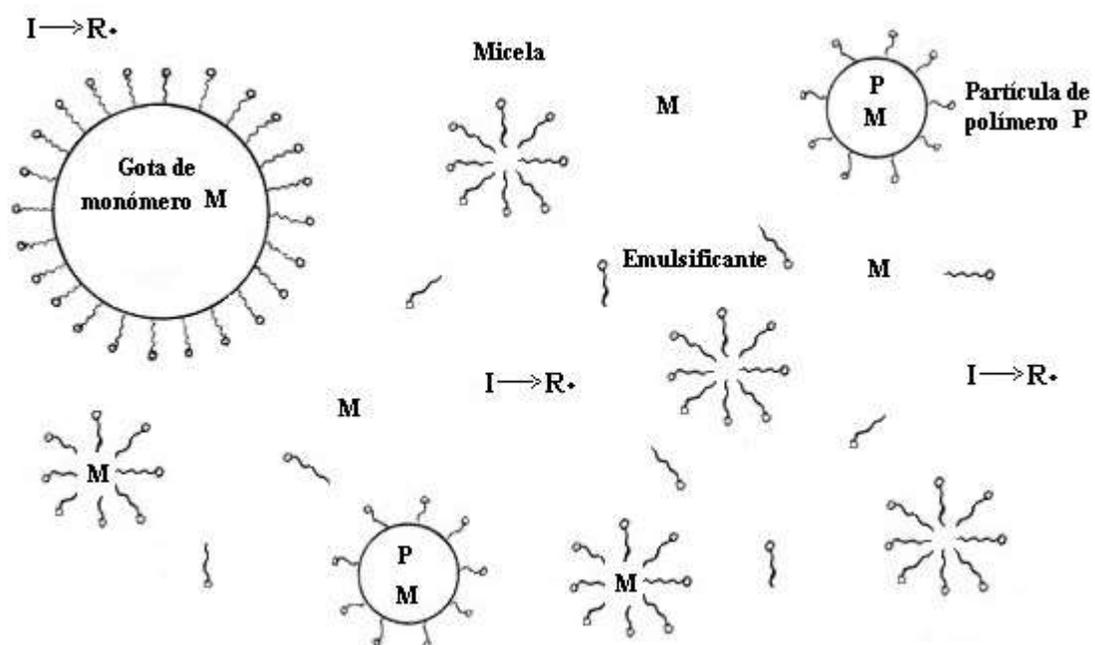
---

adsorbe en la superficie de las partículas de polímero en crecimiento. El monómero se encuentra en las partículas en crecimiento y en las gotas de monómero. En este período pueden formarse también nuevas partículas lo (nucleación secundaria).

### **Intervalo III**

Durante el intervalo III las gotas de monómero han desaparecido, el monómero que no ha reaccionado se encuentra dentro de las partículas en crecimiento y todo el tensoactivo se encuentra estabilizando estas partículas. En este período termina la polimerización del monómero.

A continuación se muestra la representación gráfica simplificada de una polimerización en emulsión (Figura 3.3.2-1).



**Figura 3.3.2-1 Esquema de una polimerización en emulsión**

---

---

### **3.3.3 Tipos de procesos**

La forma de operación de un reactor tiene efectos importantes en el látex resultante y en las propiedades del polímero; los tipos principales de operación del reactor son: lotes, semi-lotes y flujo continuo; cada uno tiene sus características propias, ventajas y desventajas.

#### ***Lotes***

En el proceso por lotes se cargan en el reactor todos los reactivos al principio de la reacción; de esta manera solamente se pueden controlar pocas variables, tales como la temperatura, tipo y velocidad de agitación. Esto restringe la utilidad comercial de los procesos por lotes. El control de la temperatura es importante y a escala industrial esto es difícil por la gran cantidad de calor generado durante la polimerización; por eso se prefieren otros tipos de procesos.

#### ***Semi-lotes***

Este proceso consiste en introducir una parte de los componentes de la reacción al principio y lo demás se agrega durante el curso de la polimerización. Por la versatilidad que se tiene para dosificar los componentes y con ello controlar diferentes aspectos tanto del proceso como del producto, este tipo de reacción es el más utilizado en la polimerización en emulsión. Así se pueden definir los ciclos de reacción de tal modo que se controlen la generación de calor, número y tamaño de partícula, morfología de partícula, etc.

---

---

Una de las características principales en este tipo de proceso, es la dosificación del monómero al reactor que facilita el control sobre el curso de la polimerización, la generación de calor y las propiedades y morfología de las partículas formadas. El monómero se puede dosificar puro o previamente emulsificado. En la adición por emulsión el tensoactivo es dosificado durante el período de crecimiento de partícula. En la adición del monómero puro, el tensoactivo se introduce totalmente antes de la polimerización; en general es más conveniente agregarlo durante la reacción, en un flujo separado, para tener un mejor control de la distribución del tamaño de las partículas. El método que se utiliza para introducir el monómero al reactor tiene efectos significativos en el tamaño de partícula y distribución del látex.

La rapidez de polimerización máxima ( $R_p^{\max}$ ) se alcanza cuando se llega a la concentración de saturación de las partículas de monómero ( $(M)_p^{\max}$ ). Por esto es importante controlar la rapidez de adición del monómero ( $R_m$ ).

Si  $R_m > R_p^{\max}$ , entonces se tiene  $(M)_p = (M)_p^{\max}$  en el seno del sistema, y el exceso de monómero en el reactor propicia la formación de gotas; en estas condiciones de exceso de monómero se cumple que  $R_p = R_p^{\max}$  y la polimerización se lleva a cabo como si fuera por lotes en lugar de semi-lotes.

Si  $R_m < R_p^{\max}$ , hay una falta de monómero:  $(M)_p = (M)_p^{\max}$ ; esto se puede corregir directamente con la velocidad de adición de monómero  $R_m$ .

Para obtener ventaja total del proceso por semi-lotes, es necesario trabajar en condiciones de *falta de monómero*, porque así se tiene la ventaja de controlar  $R_p$  directamente regulando  $R_m$  y limitando la generación de calor.

---

---

Cuando  $R_p \approx R_m$ , las moléculas de monómero que se adicionan reaccionan inmediatamente y así se puede controlar la composición del polímero. Es de esperarse que si la mezcla de monómeros polimeriza inmediatamente después de ser agregada, el copolímero formado tendrá la misma composición de la mezcla.

En condiciones de reacción de falta de monómero la polimerización es lenta e influye en el peso molecular del copolímero. Como la concentración de monómero es baja, el peso molecular de los polímeros formados también disminuye. Para evitar esto se han desarrollado otras alternativas; una es alimentar los monómeros por separado monitoreando la concentración de cada monómero en el reactor; al detectar cambios en las concentraciones de los monómeros que no han reaccionado es posible ajustar las velocidades de alimentación de monómero de manera que la composición del copolímero sea constante. Cuando se dispone de un dispositivo que predice la rapidez con la cuál reaccionan los monómeros del sistema en turno, en particular el conocimiento de las velocidades de partición, relaciones de reactividad, coeficientes de velocidades, etc., entonces se ahorra el análisis químico de la mezcla de reacción.

Los procesos por semi-lotes se utilizan en gran cantidad de polimerizaciones a nivel industrial por su versatilidad. Se pueden preparar muchos látexes diferentes utilizando un mismo reactor solo cambiando los flujos de entrada y el tipo y velocidad de agitación, lo cuál representa otra ventaja a nivel industrial. Sin embargo, algunas desventajas que presenta es la dificultad para controlar la agitación, los flujos de alimentación y los ciclos pueden ser muy largos, lo cuál afecta la productividad.

En esta tesis se utilizó un proceso de semi-lotes para la síntesis de los polímeros, en donde los períodos de nucleación y crecimiento se dan simultáneamente.

---

---

## ***Reactores Continuos***

Este proceso consiste en alimentar continuamente los reactivos en una o varias corrientes y el producto se remueve también en forma continua. Generalmente se utilizan varios reactores en series; las variaciones cíclicas de conversión y concentración de partícula debido a la entrada y salida de reactivos y productos, es uno de los problemas que enfrenta la polimerización en reactores agitados de flujo continuo. Estos procesos requieren un excelente control porque ello redundaría en las propiedades finales del polímero. Este tipo de proceso es atractivo cuando se requiere producir un solo tipo de látex en cantidades industriales.

### **3.4 Caracterización de los polímeros**

La caracterización de polímeros se refiere a la aplicación de diferentes técnicas analíticas para la determinación de las propiedades de los polímeros que les dan sus características específicas. A continuación se presentan las propiedades que se analizaron en los polímeros del presente trabajo y las técnicas de caracterización utilizadas para ello.

#### ***3.4.1 Peso molecular***

El peso molecular de los polímeros, proporciona una idea del tamaño de la cadena polimérica y es un parámetro importante que influye definitivamente en sus propiedades físico-químicas y mecánicas. El peso molecular de un polímero no es un número sino un promedio; esto se debe a que, en general, una muestra de polímero está constituida por una mezcla de cadenas de diferentes pesos moleculares y por ello se utiliza el peso molecular promedio de la muestra para referirse a su tamaño. Se han definido varios valores promedios para el peso molecular; los más

---

---

importantes son el peso molecular número promedio ( $M_n$ ) y el peso molecular peso promedio ( $M_w$ ):

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$
$$M_w = \frac{\sum w_i N_i}{\sum w_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

donde  $N_i$  es el número de moléculas con peso molecular  $M_i$  y  $w_i$  es la fracción peso de moléculas con peso molecular  $M_i$ .

La representación gráfica del número de cadenas que existen en una muestra de polímero en función del peso molecular, constituye la distribución de pesos moleculares. A la relación  $M_w/M_n$  se le llama polidispersidad e indica la amplitud de la distribución de los pesos moleculares, que tanto se aparta del peso molecular promedio la curva de distribución. Esta relación sería igual a 1 en polímeros perfectamente monodispersos, es decir, polímeros en los cuáles todas sus cadenas tuviesen el mismo peso molecular. En todos los polímeros este valor siempre es mayor que 1 y mientras más grande sea, más amplia es la distribución de los pesos moleculares.

A continuación se presenta en forma cualitativa la influencia que pueden tener el peso molecular y la distribución de pesos moleculares sobre algunas propiedades físicas de los polímeros:

---

---

**Tabla 3.4.1-1 Influencia del incremento del peso molecular y la distribución de pesos moleculares sobre algunas propiedades físicas de los polímeros (20)**

<b>Propiedad</b>	<b>Aumento en el peso molecular</b>	<b>Aumento en la amplitud de la distribución de pesos</b>
Tensión	Aumenta	Disminuye
Elongación	Aumenta	Aumenta
Tenacidad	Aumenta	Disminuye
Fragilidad	Aumenta	Aumenta
Dureza	Aumenta	Aumenta
Resistencia a la abrasión	Aumenta	Disminuye
Temperatura de ablandamiento	Aumenta	Disminuye
Viscosidad	Aumenta	Disminuye
Adhesión	Disminuye	Aumenta
Resistencia química	Aumenta	Disminuye
Solubilidad	Disminuye	No afecta
Facilidad de proceso	Disminuye	Aumenta

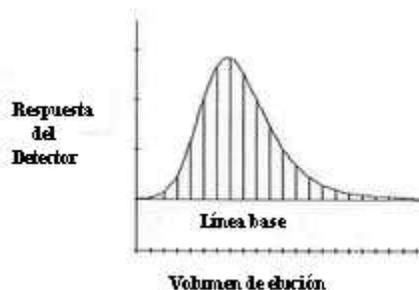
Existen diferentes métodos para medir pesos moleculares y sus distribuciones, se les clasifica como primarios y secundarios. Los métodos primarios o absolutos miden  $M_n$  mediante las propiedades coligativas. Los métodos secundarios requieren de calibración con polímeros de composición y tamaño conocidos; entre ellos destacan la viscosimetría y la cromatografía de permeación en gel.

La cromatografía de permeación en gel es uno de los métodos más útiles en la actualidad para determinar peso molecular promedio y distribución de pesos moleculares. El método consiste en inyectar una disolución de polímero a través de columnas empacadas con material poroso y en cuyo interior la disolución definida de polímero se eluye y las cadenas poliméricas son separadas por sus tamaños. Las moléculas penetran los poros en mayor o menor grado, dependiendo de su tamaño. Las moléculas grandes no pueden penetrar los poros y pasan a través de la columna entre los espacios que dejan los empaques. Así, las moléculas pequeñas tardan más tiempo en pasar que las grandes. El flujo continuo

---

---

de la muestra de polímero separa a las moléculas de acuerdo a su tamaño, de manera que las moléculas más grandes se eluyen antes que las más pequeñas, que requieren mayor tiempo de elución. En general, el volumen de elución es inversamente proporcional al tamaño de las partículas. Las fracciones de diferentes pesos moleculares, las cuáles tienen su propio volumen de elución, son analizadas por un detector que mide la concentración de polímero que pasa a través de la columna en un tiempo determinado. Los detectores de índice de refracción y ultravioleta son de los más utilizados. La figura 3.4.1-1 muestra un esquema de un cromatograma obtenido por GPC.



**Figura 3.4.1-1 Cromatograma típico obtenido por GPC (18)**

Los datos de la curva obtenida se tratan mediante programas de computadora integrados al aparato, para obtener los pesos moleculares promedio y la polidispersidad. Los cromatogramas pueden ser unimodales o multimodales, dependiendo del tamaño de las cadenas que predominan en la muestra. Para analizar hacer los cálculos se necesita una curva de calibración que relacione el peso molecular con el volumen de elución. Para la curva de calibración se analizan muestras de poliestireno de pesos moleculares conocidos. Estrictamente, el uso de estas curvas solo se debe aplicar a polímeros de la misma naturaleza del estándar. Con la información de los estándares se hace la curva de calibración universal, que consiste en la gráfica de  $\log M[\eta]$  en función del volumen de elución, donde  $M$  es el volumen molar y  $[\eta]$  la viscosidad intrínseca del polímero

---

---

estándar. El fundamento de la curva universal consiste en que  $M[\eta]$  para una columna, temperatura y volumen de elución dados, es constante para todos los polímeros. La corrección por medio de la curva de calibración se puede hacer fácilmente para homopolímeros pero no para los copolímeros, porque el efecto de la composición puede cambiar en forma importante el tiempo de elución, y con ello los cálculos de  $M_n$ ,  $M_w$ , y momentos superiores.

### **3.4.2 Tamaño de Partícula**

Al igual que el peso molecular y su distribución, el tamaño de partícula y su distribución (DTP) también influyen de manera determinante en las características del polímero. Se ha comprobado que estos parámetros proporcionan información importante acerca de la historia de formación y crecimiento de partículas durante el proceso de polimerización (27).

El tamaño de partícula promedio y la DTP, son información común y valiosa en las industrias de pinturas, textil, alimenticia, de aceites, cerámicas, polímeros de ingeniería etc. En el caso de los recubrimientos, por ejemplo, el tamaño de partícula está relacionado con la formación de la película y propiedades ópticas. Muestras con tamaños de partícula y DTP's grandes dan lugar a películas no uniformes y quebradizas con poco brillo; tamaños de partículas y DTP's pequeños favorecen la uniformidad de las películas y el brillo, pero trae como consecuencia que la viscosidad aumente y cambios importantes en el comportamiento reológico del producto. El tamaño de partícula y su distribución, están determinados por la formulación del sistema, en particular por la cantidad de tensoactivo y por el tipo de proceso.

---

---

La determinación de distribuciones de tamaños de partículas se lleva a cabo vía espectroscopía de dispersión de luz. Esta técnica se basa en que las partículas de una dispersión coloidal dispersan la luz en todas direcciones. En este sentido, una emulsión es una dispersión coloidal de partículas líquidas en otro líquido.

Hay diferentes maneras para medir la dispersión de luz y a partir de la información obtenida, calcular el tamaño de partícula. Una de ellas consiste en medir las fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada por las partículas que constituyen la dispersión coloidal, por medio de un contador de fotones. Estas fluctuaciones ocurren en milisegundos, dependiendo del tamaño de las partículas. Como las partículas más grandes se difunden más lentamente que las pequeñas, las fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersa ocurren en tiempos más largos en partículas grandes que en pequeñas. De esta forma, un análisis estadístico de las fluctuaciones da como resultado una función de correlación que es función del coeficiente de difusión (D); éste a su vez se relaciona con el diámetro de partícula mediante la ecuación de Stokes-Einstein:

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

donde K es la constante de Boltzman ( $1.38 \times 10^{16}$  erg/K),  $\eta$  la viscosidad de la disolución, T la temperatura y d es el diámetro de la partícula.

Los cálculos se efectúan mediante programas de cómputo que están integrados a los instrumentos de medición. Los resultados que se obtienen a partir de un análisis por dispersión de luz, son la distribución de tamaños de partículas presentes en la dispersión coloidal y el tamaño de partícula correspondiente. Generalmente se obtienen distribuciones monomodales que varían en amplitud, dependiendo de las

---

---

particularidades del sistema. Los datos más importantes que se obtienen por este método, son el diámetro promedio de partícula y la desviación estándar.

Medir el tamaño de partícula no es tarea fácil, empezando por la selección y preparación de la muestra. Uno de los principales problemas es conseguir muestras representativas del polímero, puesto que las emulsiones son sistemas heterogéneos. Existen factores que influyen en los valores que se obtienen de tamaño de partícula y su distribución, como son floculación, aglomeración de partículas, contaminación de las muestras, etc. Por lo tanto no es un método absoluto y los resultados varían dependiendo de la técnica y de los modelos utilizados en el análisis de resultados.

### ***3.4.3 Composición Química***

Existen diversas técnicas para determinar o estudiar la composición química de los polímeros. Una técnica que se utiliza con mucha frecuencia es la espectroscopía de infrarrojo. Esta técnica se basa en los movimientos vibratorios que son característicos de las especies que constituyen las moléculas del polímero. Los enlaces de las moléculas presentan movimientos vibratorios de estiramiento y doblamiento que influyen en la absorción de luz infrarroja; el espectro de infrarrojo se localiza en la región de frecuencia que va desde 650 hasta 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Cuando la luz infrarroja se hace incidir en una muestra de polímero, algunas frecuencias se absorben y otras se transmiten, dependiendo de los movimientos que puedan darse en los enlaces presentes en el polímero. El espectro que se obtiene indica la intensidad de absorción en función del número o longitud de onda. Los grupos específicos de átomos en la molécula dan lugar a bandas de absorción características, independientemente de la composición del resto de la molécula.

---

---

Hay diferentes tipos de espectrómetros de infrarrojo, pero la mayoría siguen los mismos principios. Actualmente los instrumentos de doble haz son muy utilizados. Consisten en una fuente de radiación, espejos, celdas, monocromador, detector, amplificador. Brevemente puede decirse que un haz de luz es emitido por la fuente de radiación y separada en dos haces que son enfocados a la celda de referencia y a la de la muestra, por medio de un sistema de espejos. Al pasar a través de la celda una fracción de la luz es absorbida y otra es transmitida. La luz transmitida pasa a un monocromador que orienta los haces de luz, dependiendo de su longitud de onda. De ahí pasan al detector donde se comparan las intensidades de la celda de referencia y la de la muestra. Si las intensidades son iguales no hay señal en el amplificador. La señal se produce cuando hay diferencia entre las intensidades de las celdas de referencia y de la muestra. La relación de intensidades se presenta como % de transmitancia ( $I/I_0$ ) o como absorbancia ( $\ln(I/I_0)$ ) en función del número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) o longitud de onda ( $\mu$ ).

Una de las ventajas que tiene esta técnica es que se pueden analizar las muestras en disolución o en películas o, si son insolubles, en pastillas que se preparan mezclando el polímero con sales de KBr o AgCl.

El análisis por infrarrojo permite obtener información cualitativa y cuantitativa de los polímeros que incluyen determinación grupos funcionales, pesos moleculares número promedio, grado de ramificaciones, reacciones químicas de moléculas poliméricas, grado de cristalinidad, configuraciones cis y trans, tacticidad, entre otras aplicaciones. Para análisis cuantitativos completos, la espectroscopia de infrarrojo se usa generalmente junto con otras técnicas como resonancia magnética o espectrometría de masas.

---

El análisis cualitativo de los polímeros se hace mediante la determinación de los grupos funcionales que se encuentran en sus moléculas. En el caso de los copolímeros, se busca determinar la presencia de las unidades monoméricas individuales. Generalmente, esto se hace comparando los espectros de los copolímeros con aquellos de los homopolímeros. A continuación se presentan los espectros del estireno, acrilato de etilo y ácido acrílico (16), por ser los monómeros precursores que se utilizaron en este trabajo.

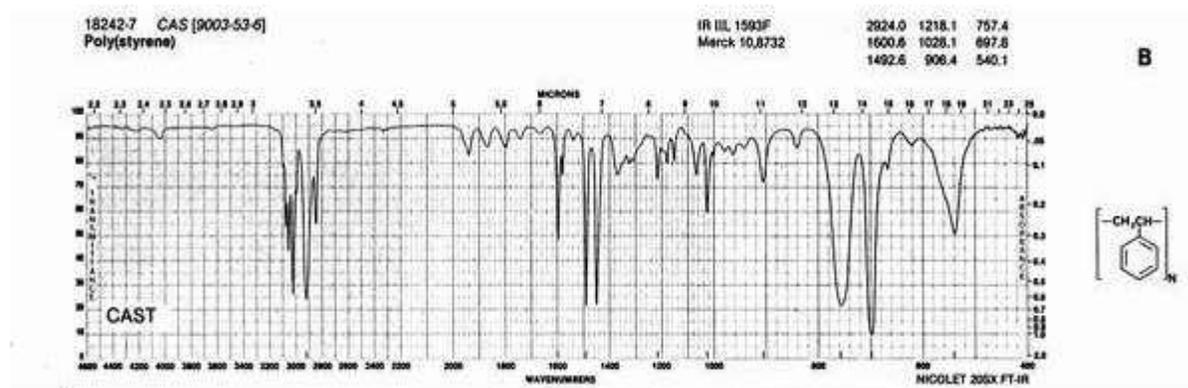


Figura 3.4.3-1 Espectro de infrarrojo del poliestireno

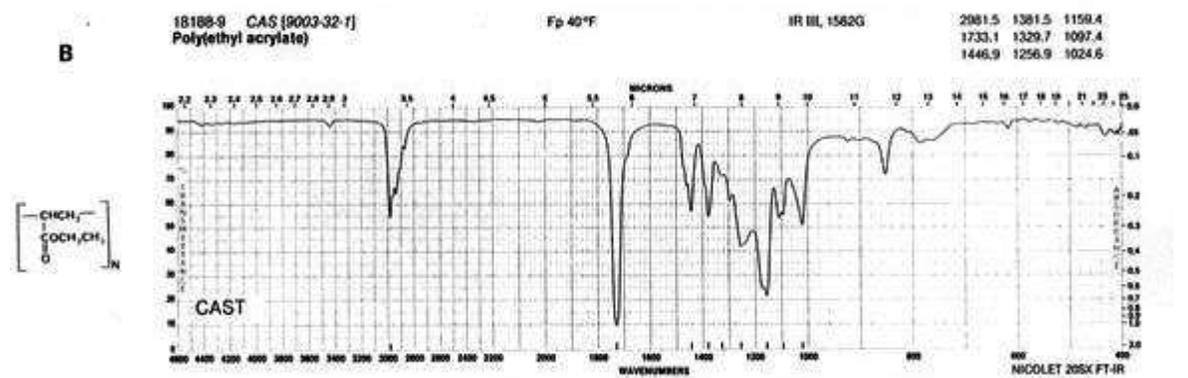
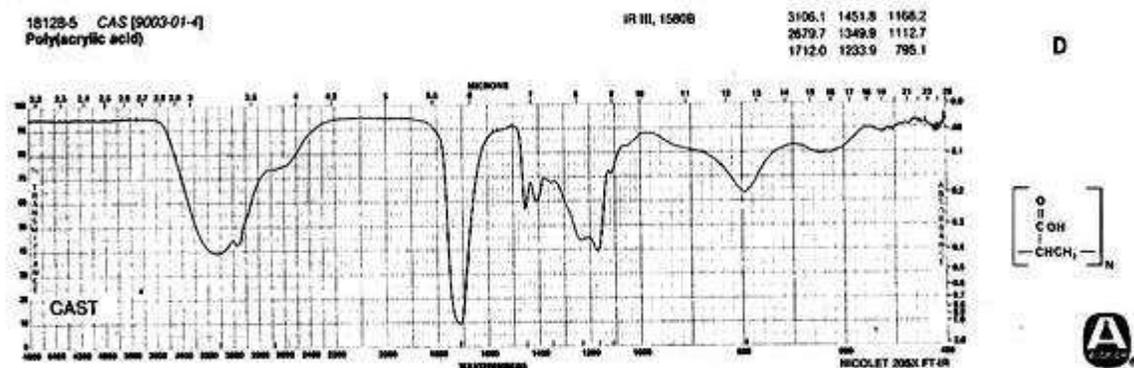


Figura 3.4.3-2 Espectro de infrarrojo del poli(acrilato de etilo)



**Figura 3.4.3-3 Espectro de infrarrojo del poli(ácido acrílico)**

### **3.4.4 Temperatura de Transición Vítrea**

La morfología de los polímeros influye de manera contundente en las propiedades de los polímeros. La mayoría de los polímeros tienen características de sólidos cristalinos y de líquidos muy viscosos dependiendo de las condiciones térmicas en las que se encuentren; esto puede explicarse en términos del orden en las cadenas del polímero. Cuando las cadenas de un polímero se encuentran ordenadas el polímero es cristalino, en cambio, si están en desorden es amorfo; un polímero no puede ser totalmente cristalino, entre otras razones porque una muestra de polímero implica cadenas de tamaños diferentes. Cuando sus cadenas están ordenadas en su mayoría, pero embebidas en una matriz desordenada, se llama semicristalino porque exhibe cierto grado de comportamiento cristalino. Los polímeros que tienen cadenas simétricas tienden a cristalizar, mientras que los que tienen fuertes irregularidades en su estructura tienden a formar sólidos amorfos. Los copolímeros sintetizados en esta tesis son amorfos debido a su estructura irregular y asimétrica.

---

Los materiales poliméricos se caracterizan por dos temperaturas de transición, temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en polímeros amorfos y temperatura de fusión cristalina ( $T_m$ ) en polímeros cristalinos. Los polímeros semicristalinos presentan ambas transiciones. La  $T_m$  es la temperatura a la cuál un polímero cristalino se funde. Como en este trabajo se trata con polímeros amorfos, la temperatura es de transición vítrea.

La temperatura de transición vítrea se define como la temperatura a la cuál un polímero amorfo que se está enfriando cambia su comportamiento de sólido flexible a rígido. Esto se debe a que, conforme disminuye la temperatura, el polímero se contrae porque las cadenas se mueven menos y se atraen más. El volumen libre o los espacios entre las moléculas del polímero van disminuyendo, los segmentos de las cadenas tienen cada vez menos lugar para girar, hasta que al llegar a  $T_g$ , dejan de hacerlo, entonces el material se comporta como un sólido rígido (vítreo).

Abajo de la  $T_g$ , el material es un sólido vítreo de gran rigidez, la única deformación posible se debe al estiramiento y doblamiento de los enlaces covalentes que unen a los átomos en la cadena y al estiramiento de los enlaces intermoleculares. Esta deformación no es permanente ni puede ser muy pronunciada. A temperaturas superiores a  $T_g$ , la deformación es más extensa y dependiente de la historia termo-mecánica del material. En esas condiciones, las moléculas tienen mayor libertad y cambian continuamente su forma y posición. Si la temperatura es mayor, pero cercana a  $T_g$ , la deformación es prácticamente reversible y se debe al reordenamiento de segmentos cortos de las cadenas.

---

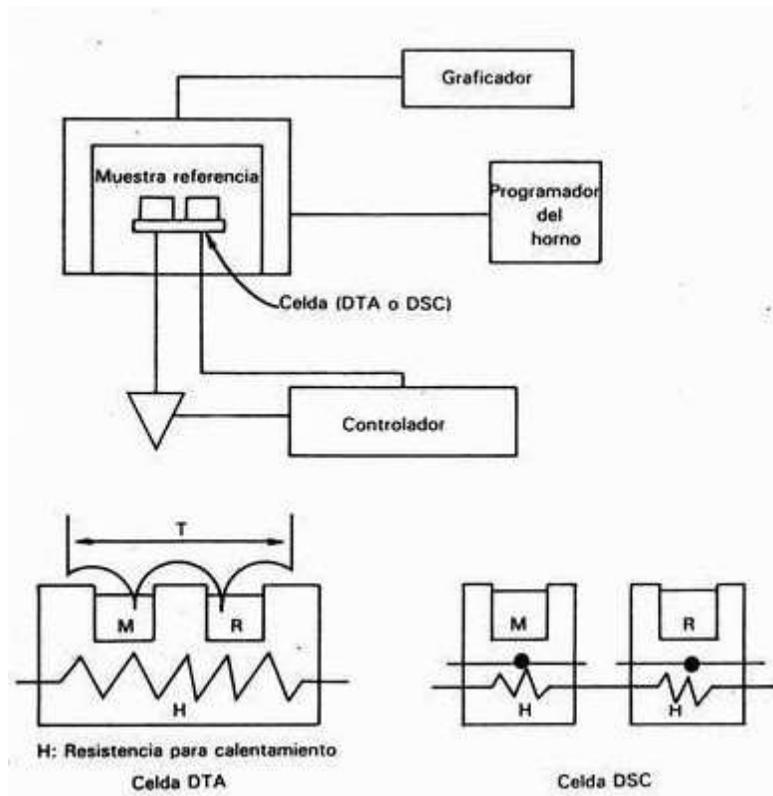
---

Desde el punto de vista termodinámico, la temperatura de transición vítrea es una transición de segundo orden, en donde ocurre un cambio en la capacidad calorífica. La entalpía no sufre un cambio abrupto y se considera  $\Delta H = 0$ . Los cambios que sufren los polímeros al ser calentados se pueden detectar por medio de análisis térmicos que sirven para evaluar parámetros físicos característicos de dichos materiales. Existen cuatro técnicas de análisis térmico: termogravimetría, análisis térmico diferencial, análisis termomecánico y análisis dinámico mecánico.

El análisis térmico diferencial es una técnica en que la temperatura de una muestra, comparada con la de un material térmicamente inerte, se monitorea a través de la muestra a medida que se calientan o enfrían a velocidad constante. La calorimetría diferencial de barrido o dsc, es una técnica de análisis térmico diferencial para la investigación de materiales poliméricos. Sirve para medir la diferencia de energía entre una sustancia y un material de referencia sometidas a un programa de temperatura controlada. El dsc mide todos los eventos entálpicos como reacciones químicas y transiciones físicas; por lo que los resultados pueden verse afectados por reacciones paralelas. Las pérdidas o ganancias de materia durante la reacción o transición, cambia la capacidad calorífica y produce errores. El análisis es cuantitativo.

En la Figura 3.4.4-1 se muestra un esquema de un equipo para DSC que consiste en una balanza donde se colocan la muestra y el material de referencia, dentro de un calorímetro; la temperatura se programa en un rango dependiendo de las sustancias a analizar. El aparato mide la diferencia de energía en un programa de calentamiento y enfriamiento constante entre el polímero y el material de referencia.

---

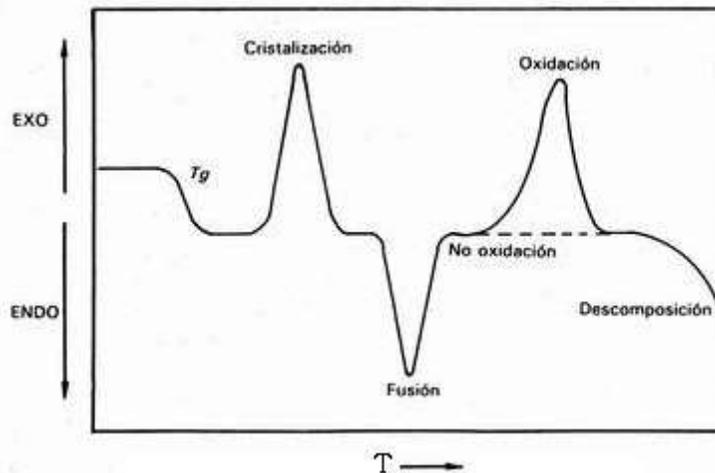


**Figura 3.4.4-1 Equipo para DSC y DTA (20)**

Con los resultados obtenidos traza una curva  $\Delta H$  vs.  $T$  donde se pueden observar los eventos térmicos principales. Si ocurre un evento endotérmico ( $\Delta H$  positivo) como una fusión, aparece un pico endotérmico; si ocurre un evento exotérmico como una cristalización o una oxidación, aparece un pico exotérmico. Si ocurre una transición de segundo orden como la temperatura de transición vítrea aparece una discontinuidad en la línea base del termograma. Las convenciones con respecto a la dirección de un cambio endotérmico y uno exotérmico varía con el tipo de aparato. Para nuestro caso, consideramos un cambio endotérmico como un cambio negativo y como uno exotérmico un cambio positivo. En el caso de que existan materiales volátiles, estos causan una variación en la línea base en la dirección endotérmica debido a que la capacidad calorífica disminuye al ocurrir una disminución en la masa de la muestra; por eso es importante que las muestras estén bien secas y no presenten solventes volátiles que

---

puedan interferir en las curvas. Una curva típica de un polímero orgánico se muestra en la Figura 3.4.4-2.



**Figura 3.4.4-2 Eventos térmicos observados por DSC**

Las curvas obtenidas en el dsc dependen de la historia térmica de la muestra de polímero, por lo tanto, si se quieren reproducir resultados iguales para hacer comparaciones, las especies se deben tratar de la misma manera.

Para obtener mejores valores de Tg, el aparato se debe calibrar con sustancias de puntos de fusión conocidos, el indio es una buena opción. La determinación Tg por este método requiere muestras pequeñas y es rápido, debido a que se lleva a cabo en pocas horas dependiendo del rango de temperatura y el número de muestras.

El estado vítreo es una característica de cada polímero, los que sean más flexibles, con menos grupos voluminosos o con heteroátomos en sus cadenas, podrán girar o permanecer flexibles a temperaturas menores que otros que no tengan esas particularidades. El poli(acrilato de etilo), por ejemplo, tiene una temperatura de transición vítrea de  $-22^{\circ}\text{C}$ , en cambio, polímeros con grupos grandes o grupos muy polares, tienen de por sí tan

---

---

baja movilidad que son vítreos a temperatura ambiente y para reblandecerlos se requiere de altas temperaturas, como el poliestireno ( $T_g = 100^\circ\text{C}$ ).

La  $T_g$  de polímeros relativamente grandes no depende del peso molecular, sin embargo, cuando la cadena polimérica es más corta, se puede apreciar que la  $T_g$  disminuye considerablemente respecto a la que manifiesta el mismo polímero pero con mayor peso molecular, debido a que los dos extremos de la cadena se pueden mover más libremente que cualquier segmento dentro del interior de la cadena.

La  $T_g$  de un homopolímero se puede modificar, introduciendo otro monómero a la cadena polimérica, es decir, copolimerizándolo con otro. Así se pueden modificar sus propiedades de acuerdo a los usos que se le quiera dar al producto final.

En el caso de polímeros al azar y mezclas de polímeros compatibles, existe una sola  $T_g$  que se encuentra entre las  $T_g$ 's de los homopolímeros correspondientes. En el caso de polímeros de bloque o de mezclas de polímeros no compatibles, se encuentran dos valores de  $T_g$  que se acercan a las  $T_g$ 's de los homopolímeros correspondientes aunque no sean exactamente iguales debido a la solubilidad de un componente en la fase segregada del otro. Este comportamiento permite utilizar la  $T_g$  para determinar la compatibilidad de mezclas poliméricas o la formación de bloques o polímeros al azar.

Para los copolímeros al azar y mezclas de polímeros compatibles, se han desarrollado algunas ecuaciones para determinar la  $T_g$  aproximada dependiendo de su composición (12):

---

---

*Ecuación de Gordon-Taylor:*

$$T_g = \frac{W_A T_{gA} \Delta\alpha_A + W_B T_{gB} \Delta\alpha_B}{W_A \Delta\alpha_A + W_B \Delta\alpha_B}$$

*Ecuación de Fox:*

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_{gA}} + \frac{W_B}{T_{gB}}$$

*Ecuación de Pochan:*

$$T_g = W_A T_{gA} + W_B T_{gB}$$

en donde  $W_A$  y  $W_B$  son las fracciones peso;  $X_A$  y  $X_B$  son las fracciones mol;  $T_{gA}$  y  $T_{gB}$  son las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros; y  $\Delta\alpha_A$  y  $\Delta\alpha_B$  son las diferencias entre coeficientes de expansión térmica del estado líquido y del estado cristalino a presión constante de A y B respectivamente.

Los valores de las  $T_g$ 's de algunos homopolímeros se encuentran reportados en la literatura (2) y con estos valores se pueden estimar las  $T_g$ 's de los copolímeros con las ecuaciones anteriores. Las  $T_g$ 's reportadas en la literatura de los homopolímeros de estireno, acrilato de etilo y ácido acrílico (Tabla 3.4.4-1).

**Tabla 3.4.4-1 Temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros de S, AE y AA**

<b>Homopolímero</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>g</sub> (K)</b>	<b>Referencia</b>
Poliestireno	100	373	(29)
Poli(acrilato de etilo)	-22	251	(29)
Poli(ácido acrílico)	106	379	(4)

---

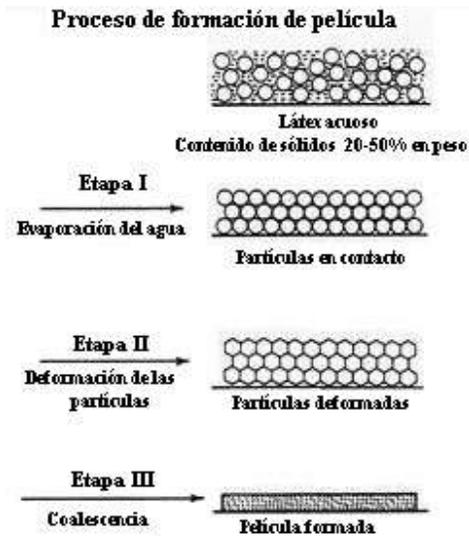
---

### **3.4.5 Formación de Película**

Una de las aplicaciones principales que tienen los polímeros en emulsión son los recubrimientos. En estas aplicaciones, el látex que originalmente es una dispersión coloidal, se convierte en una película polimérica homogénea con propiedades mecánicas específicas. Para que esto pueda ocurrir la temperatura de aplicación debe ser mayor que la temperatura mínima de formación de película, la cuál generalmente corresponde a la temperatura de transición vítrea del polímero. Además debe existir adhesión suficiente entre las partículas adyacentes del polímero para que la película adquiera las propiedades deseadas.

El proceso de formación de película es muy complejo. Como los objetivos de esta tesis no son estudiar a fondo la formación de película, a continuación se da una breve explicación del fenómeno. Básicamente, el proceso de formación de película sigue una secuencia que va desde que se aplica la capa líquida de látex hasta que se forma el recubrimiento en su totalidad. Los tres pasos principales que ocurren son: 1) evaporación del agua que hace que las partículas se acerquen entre sí; 2) deformación de las partículas para formar una estructura sólida sin huecos pero aún débil; y 3) fusión entre partículas adyacentes para dar una película sólida y fuerte (ver Figura 3.4.5-1). Estas etapas son complejas pero este esquema da una idea clara de lo que ocurre durante la formación de película (4, 18, 30).

---



**Figura 3.4.5-1 Proceso de formación de película (9)**

Existen técnicas para estudiar las películas, desde el proceso de secado hasta las características finales de la película. En esta tesis solamente se efectuó una descripción cualitativa de las películas formadas con el fin de observar de una manera subjetiva la influencia de la composición monomérica en la formación de película.

---

## ***IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL***

En este capítulo se describen el equipo y materiales utilizados para sintetizar los polímeros estudiados, así como las condiciones de reacción y métodos de caracterización.

### **4.1 Material**

#### ***4.1.1 Equipo***

En la Figura 4.1.1-1 se presenta un esquema del sistema utilizado para la síntesis de los polímeros. Este sistema estuvo integrado por las siguientes partes:

Reactor de vidrio pyrex de 3000 ml con tapa de vidrio con 4 entradas.

Tapa metálica para sellar el reactor con empaque

Termómetro Brannan escala de -10 a 260 °C

Embudo de adición de 500 ml de vidrio pyrex

Embudo de adición de 150 ml de vidrio pyrex

2 adaptadores Claison 24/40 de vidrio pyrex

Refrigerante pirex con mangueras de hule

Agitador mecánico

Tripie metálico para montar el reactor

Mantilla de calentamiento

Reóstato Siaco Modelo 3PN10108

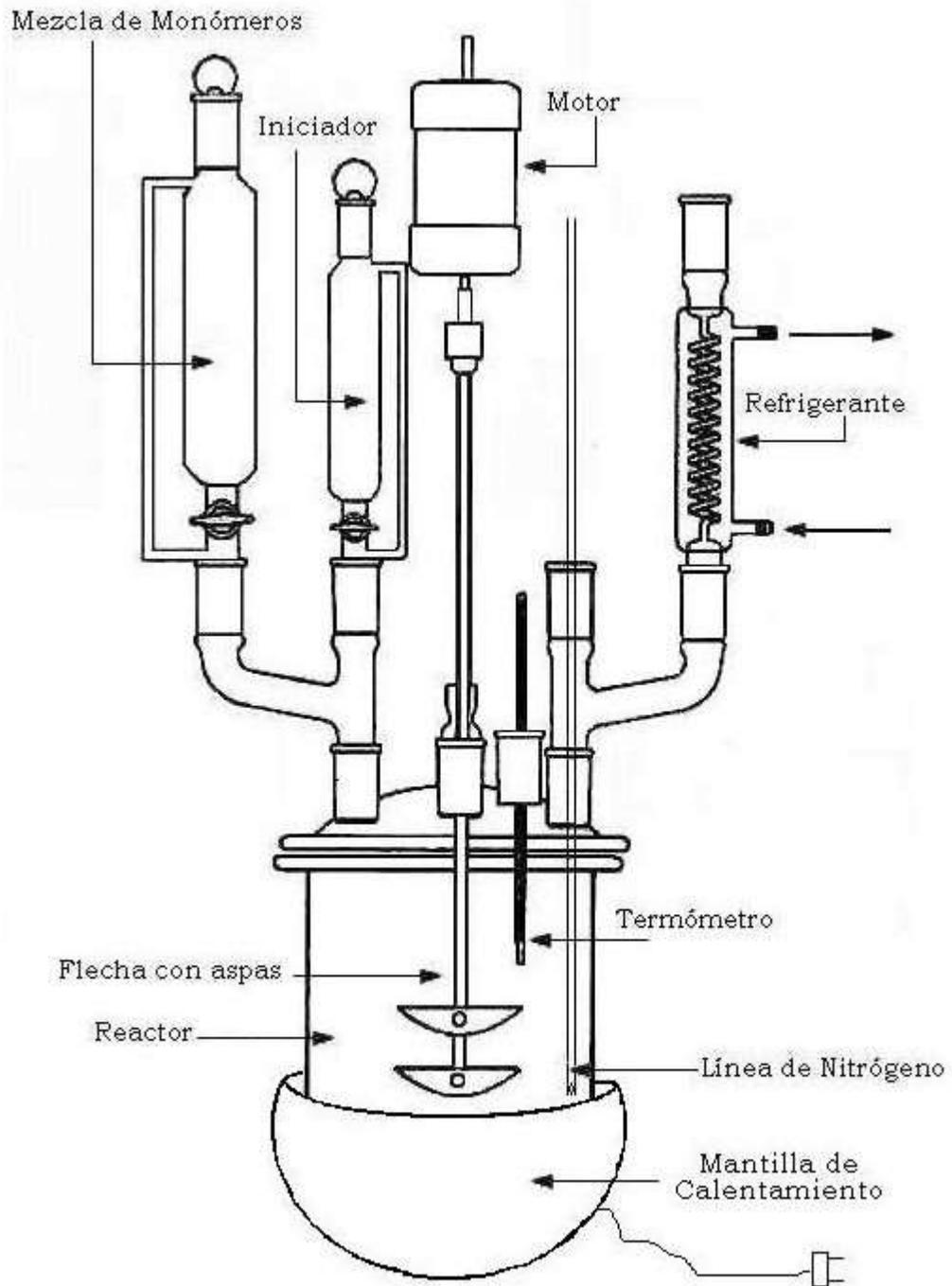
Soportes universales con pinzas

Tubo metálico para tomar las muestras

Matraces Erlenmeyer de 125 ml.

Charolas de aluminio

---



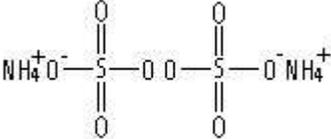
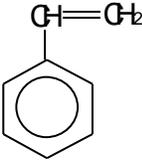
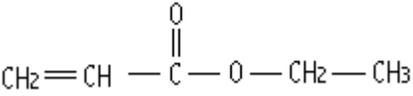
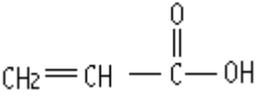
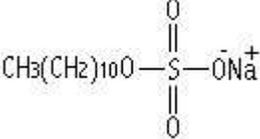
**Figura 4.1.1-1** Equipo para síntesis de polímeros en emulsión

---

### 4.1.2 Reactivos

Los materiales utilizados para la síntesis de la copolimerización estudiada se presenta en la Tabla 4.1.2-1, en la cuál se menciona el papel que desempeñó cada uno de ellos.

**Tabla 4.1.2-1 Reactivos utilizados en la copolimerización de S, AE y AA.**

Nombre	Estructura Química	Función en la polimerización
Persulfato de amonio		Iniciador
Estireno		Monómero
Acrilato de etilo		Monómero
Ácido acrílico		Monómero
Lauril sulfato de sodio		
Hidroquinona		Inhibidor

---

---

## 4.2 Procedimiento

### 4.2.1 Síntesis

Se realizaron siete polimerizaciones, todas con la misma política de operación, modificando únicamente las cantidades de los monómeros utilizados. Las condiciones de la reacción fueron iguales para todas las reacciones y la composición en partes por 100 de monómero fue la siguiente:

**Tabla 4.2.1-1 Tabla de composiciones**

<b>Componente</b>	<b>Partes</b>
<b>Agua (I)</b>	123.74
<b>Tensoactivo</b>	2.98
<b>Monómeros</b>	100
<b>Iniciador</b>	0.42
<b>Agua (II)</b>	25.24

La composición de la mezcla de monómeros fue diferente en cada reacción, la composición en partes de estireno, acrilato de etilo y ácido acrílico utilizados en cada caso se muestran en la Tabla (4.2.1-2):

**Tabla 4.2.1-2 Tabla de composición monomérica**

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
<b>Estireno</b>	0	16.73	33.24	49.45	65.45	81.35	97.06
<b>Acrilato de etilo</b>	96.94	80.23	63.74	47.55	31.57	15.69	0
<b>Ácido acrílico</b>	3.06	3.04	3.02	3.00	2.98	2.96	2.94

La polimerización se realizó para 1000 g de carga total, aproximadamente, y se llevó a cabo de la siguiente manera:

1.- Se montó el reactor que se muestra en la Figura 4.1.1-1. Se utilizó una mantilla conectada al reóstato como medio de calentamiento. La

---

---

temperatura se controló con una aproximación de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ , regulando la corriente eléctrica que se alimentó a la mantilla por medio del reóstato. El reactor se cubrió con fibra de vidrio para disminuir las pérdidas de calor. Primero se agregaron 75 partes del agua (I) únicamente. Se prendió el reóstato para iniciar el calentamiento del agua.

- 2.- Se pesó el tensoactivo y se disolvió en la otra parte del agua (I).
  - 3.- Se lavó el estireno como se indica en el inciso 4.2.1.1.
  - 4.- Se midió el volumen de cada uno de los monómeros y se mezclaron en un vaso de precipitados; después se colocó la mezcla en el embudo.
  - 5.- Se pesó el iniciador y se disolvió con el agua (II) en la tabla; se vació esta disolución en un embudo para su posterior dosificación.
  - 6.- Se colocaron los embudos en sus lugares correspondientes (Figura 4.1.1-1).
  - 7.- Cuando el agua en el reactor hirvió, se apagó el reóstato y se dejó que bajara la temperatura; cuando la temperatura llegó a  $70^{\circ}$  se burbujeó nitrógeno para eliminar el oxígeno del agua y tener una atmósfera inerte.
  - 8.- Se agregó el tensoactivo y se inició la agitación.
  - 9.- Se inició el goteo de los monómeros.
  - 10.- Se inició el goteo de iniciador.
  - 11.- Se preparó la hidroquinona como se indica en el inciso 4.2.1.2.
  - 12.- Para observar el proceso de polimerización se sacaron muestras cada 30 minutos durante las primeras cuatro horas, parando la reacción con hidroquinona, de acuerdo con el procedimiento que se indica en el inciso 4.2.1.3.
  - 13.- El monómero y el iniciador se agregaron en cinco horas; después de lo cual se dejó que la polimerización continuara durante 30 minutos más, a la misma temperatura, manteniendo la agitación.
  - 14.- Se agregó la hidroquinona agitando durante 5 minutos más y se dejó enfriar.
  - 15.- Se desmontó el equipo y se puso el polímero en un frasco etiquetado.
  - 16.- Se procedió a la caracterización de los polímeros.
-

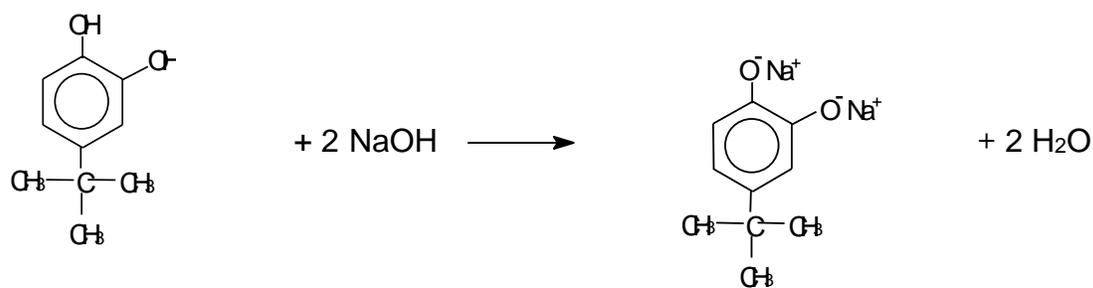
---

Este protocolo fue común para todas las reacciones. El monómero y el iniciador se agregaron gota a gota durante 5 horas. La temperatura se mantuvo a 70°C.

#### 4.2.1.1 Lavado de estireno

El estireno se trató con alúmina y se lavó con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) con el fin de eliminar el inhibidor (ter-butil catecol, TBC). Para esto se colocó en un frasco con alúmina durante un día. El lavado se realizó previo a iniciar la reacción. El estireno vació en un embudo de separación; por cada 100 ml de estireno, se agregaron 25 ml de una solución 5% peso de NaOH. Después de agitarlo se dejó reposar para que se separaran las fases. Se abrió la llave del embudo y se desechó la fase acuosa. Esto se hizo dos veces para asegurar que se eliminara todo el inhibidor.

Después de haber lavado el estireno con NaOH, se enjuagó con agua destilada para eliminar los residuos de hidróxido que se hubieran podido quedar. Para esto se colocó el estireno lavado en el embudo y se agregaron 25 ml de agua por cada 100 ml. Se agitó, se dejó reposar y se desechó la fase acuosa. Este ciclo de lavado se realizó dos veces para asegurar que se eliminara todo el NaOH. La siguiente reacción se lleva a cabo durante el lavado:



TBC

Sal de sodio de TBC (soluble en agua)

---

---

#### 4.2.1.2 Preparación de la hidroquinona

Con el propósito de detener el proceso de polimerización (por radicales libres) se adicionó al sistema cierta cantidad de hidroquinona, para desactivar los radicales libres que aún tuviera el sistema. Sabiendo que: a) el iniciador fue persulfato de amonio (PA) y se agregaron 1.6632 g; b) los pesos moleculares de éste y de la hidroquinona (HQ) son: 228.20 g/mol y 110 g/mol respectivamente; y c) asumiendo una estequiometría de desactivación de 1 mol de HQ:1 mol de PA, para desactivar un gramo de PA, se adicionaron al sistema:

$$1.6632 \text{ g PA} * (1 \text{ mol de PA}/228.2 \text{ g PA})*(110 \text{ g HQ}/1 \text{ mol HQ})*(1 \text{ mol HQ}/1 \text{ mol PA}) = 0.8017 \text{ gramos de HQ}$$

Estos gramos de hidroquinona se disolvieron en 40 ml de agua desionizada. Esta cantidad siempre va a ser mayor que la cantidad de radicales libres que se tendrán al final de la polimerización por las reacciones de terminación inherentes a este tipo de polimerización y la eficiencia de descomposición del iniciador (Sección 1.2).

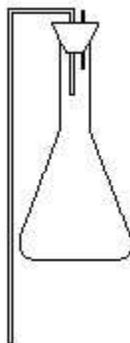
#### 4.2.1.3 Obtención de las muestras

Una vez iniciada la reacción se procedió a extraer una muestra cada media hora durante las primeras cuatro horas, con un muestreador que se muestra en la Figura 4.2.1.3. En el tubo corto se coloca una manguera que se conecta a la llave del vacío, el tubo largo se introducía en el reactor por la entrada del termómetro para tomar la muestra. El tapón sella un matraz Erlenmeyer de 125 ml en donde se extrae la muestra, a la cuál se agregaban unas gotas de hidroquinona para detener la reacción. Después

---

---

se coloca el termómetro de nuevo, se abre la llave de nitrógeno por unos minutos y la reacción continúa.



**Fig. 4.2.1.3 Muestreador**

## **4.2.2 Caracterización**

### **4.2.2.1 Gravimetría**

Para determinar el porcentaje de sólidos, que es una medida del avance de la polimerización, se aplicó el método tradicional de gravimetría, según el cuál, primero se pesa primero la charola vacía en una balanza analítica; se pone una muestra de aproximadamente un gramo de polímero o lo suficiente para que forme una capa delgada en el fondo de la charola y se pesa. Se mete la muestra a un horno con vacío a una temperatura de 90°C durante media hora. Se saca la charola y se pesa. Para determinar el porcentaje de sólidos se usó la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{\text{Peso charola con la muestra seca} - \text{Peso de la charola vacía}}{\text{Peso charola con la muestra húmeda} - \text{Peso de la charola vacía}} \times 100$$

De la misma manera se prepararon las muestras que para las pruebas de FTIR, DSC y GPC.

---

---

#### **4.2.2.2 Tamaño de partícula**

Las mediciones de tamaño de partícula se determinaron con un Analizador Coulter modelo N4. Esta determinación se hizo a muestras tomadas cada media hora durante las primeras cuatro horas y al final de la reacción, la reacción en cada muestra se frenó con unas gotas de hidroquinona.

Es importante dejar que el analizador se estabilice, para ello el aparato se debe prender y dejar encendido unos 15 minutos; después se escoge el tipo de análisis a realizar mediante el software del equipo, que en este caso fue el de tamaño de partícula. Una vez hecho esto, se colocan las muestras en las celdas y se lleva a cabo el análisis. Las muestras deben diluirse con agua antes de cada medición. Las diluciones no pudieron ser exactamente iguales en cada una de las mediciones porque en una misma reacción las primeras muestras contienen más agua y monómero y, por lo tanto, la dispersión no estaba bien formada; mientras que las últimas muestras tenían un alto porcentaje de sólidos que requería más agua para alcanzar una dilución adecuada. Además, las reacciones con alto contenido de estireno presentaban conversiones menores y por lo mismo requerían de menos agua. Las muestras tienen que verse ligeramente turbias pero ser translúcidas. Las muestras estuvieron preparadas adecuadamente cuando su concentración fue de entre  $5.00E+04$  y  $1.00E+6$  cuentas/seg. Las muestras estudiadas mostraron un valor entre  $4E+05$  y  $1.00E+6$ . Cuando la dilución estaba lista, se llenaba la celda con esta y se tapaba. Después, se iniciaba el análisis. Pasados 60 segundos, aparecían los resultados en la pantalla. Estos datos se reportan en los resultados de esta tesis.

---

---

#### **4.2.2.3 Infrarrojo**

La caracterización por infrarrojo fue realizada en el laboratorio de la USAI, Facultad de Química, UNAM. Se usó un espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier con un intervalo de longitudes de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . El análisis se llevó a cabo en disolución, utilizando tetrahidrofurano como disolvente.

#### **4.2.2.4 DSC**

La temperatura de transición vítrea se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido, en un analizador térmico Du Pont Instruments, 910 Differential Scanning Calorimeter. Para esto se pesaron entre 10 y 20 mg de cada una de las muestras secas de polímero. Se puso cada muestra en la charola, se le puso la tapa y se selló con una prensa para hacer las mediciones con panel semihermético. Las pruebas pueden hacerse a panel abierto o semihermético; se escogió el panel semihermético después de hacer una corrida de una muestra para cada caso. En los termogramas obtenidos se observó que con el panel semihermético la temperatura de transición vítrea se registraba con un cambio de pendiente más claro y había menos "ruido" en la gráfica.

El equipo se debe encender 15 minutos antes de empezar a trabajar para que se estabilice. Se abre la válvula de nitrógeno con un flujo de 50 a 60 L/min para tener una atmósfera libre de oxígeno y evitar así reacciones de oxidación al momento de llevar a cabo el análisis. Una vez hecho esto, se escoge el tipo de análisis, en este caso "temperatura de transición vítrea", se fija el rango de temperaturas al que se va a trabajar y el tipo de panel (semihermético), y se introducen los datos de la muestra (nombre y peso). Se pone la muestra en uno de los termopares de la celda, y una charola vacía en el termopar de referencia; las charolas deben quedar

---

---

alineados y dentro de sus espacios correspondientes en la celda. Después de esto, se comienza con el análisis.

Para todas las muestras, se trabajó con un rango de temperaturas de  $-70$  a  $150^{\circ}\text{C}$ , el cuál se seleccionó de acuerdo a las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros de los monómeros utilizados, considerando que la temperatura de transición vítrea del copolímero se encuentra en un punto entre las temperaturas de los homopolímeros. Para llegar a la temperatura requerida, se utilizó un dewar, colocado por encima de la celda, al que se le agregó nitrógeno líquido; una vez que se había llegado a los  $-71^{\circ}\text{C}$ , se retiraba el dewar, se colocaba una tapa de vidrio y se comenzaba el calentamiento. La misma corrida se llevaba a cabo dos veces para obtener mejores resultados. Si en la muestra de polímero quedaban trazas de disolvente o agua, éstos se evaporaban durante la primera corrida, notándose su presencia en el termograma, por lo que se utilizó la segunda corrida en la determinación de la temperatura de transición vítrea. Todas las muestras se trataron de la misma manera, considerando que la historia térmica de las muestras influye en los resultados.

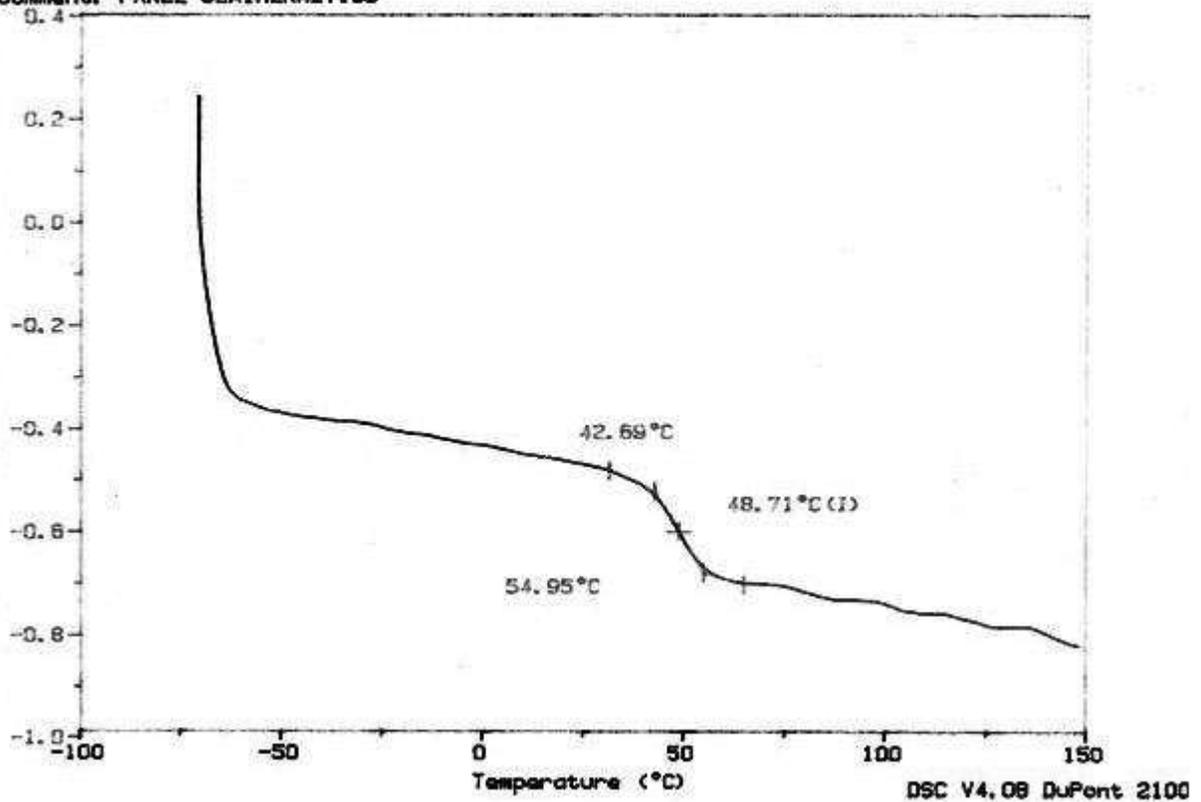
Una vez realizadas las corridas, se analizaron los termogramas (el segundo de cada corrida) y para identificar la temperatura de transición vítrea correspondiente, se seleccionaron los puntos para interpolar el valor medio de la zona que será la temperatura de transición vítrea, como se muestra en la Figura 4.2.2.4. Los termogramas correspondientes a los polímeros estudiados aparecen en el Apéndice 8.1 y un resumen de las Tg's observadas se presentan en las Tablas 5.5-2 y 5.5-3.

---

Sample: S-EA-AA 5  
Size: 11.4000 mg  
Method: ETHEL  
Comment: PANEL SEMIHERMETICO

DSC

File: C:\ETHEL.980  
Operator: EPH  
Run Date: 24-Jan-01 17:22



**Figura 4.2.2.4 Termograma correspondiente a la reacción 5**

#### 4.2.2.5 GPC

Los polímeros también se caracterizaron por cromatografía de permeación en gel, para determinar la distribución de pesos moleculares, peso molecular promedio ( $M_n$ ) y polidispersidad.

---

Para esto se utilizó un cromatógrafo HP1100. Se prepararon las muestras disolviendo 0.01 g de polímero en 4 ml de tetrahidrofurano, se filtraron y se inyectaron al cromatógrafo con un flujo de 1 ml/min. Se utilizaron estándares de poliestireno como referencia.

#### **4.2.2.6 Película**

La formación de película se realizó sobre placas de vidrio transparentes, utilizando una varilla de vidrio para extender el polímero. En esta prueba de carácter meramente cualitativo, no se utilizó referencia con ningún patrón. Se calificó la apariencia física de la película y la coloración después de la aplicación, una semana y un mes después, para ver si sufrían cambios significativos. Para esto se utilizó la escala y criterios siguientes:

<b>Calificación</b>	<b>Apariencia</b>	<b>Coloración</b>
+	Película homogénea y lisa	Totalmente transparente
+/-	Película rugosa	opaca
-	Película irregular y quebradiza	blanca

Se dieron calificaciones arbitrarias para apariencia y coloración, considerando que las películas presentaros combinaciones de los criterios anteriores.

---

---

## **V. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS**

A continuación se presentan y discuten los resultados del desarrollo descrito en el capítulo IV de este trabajo. Algunas tablas y gráficas complementarias se encuentran en capítulo VIII correspondiente a los apéndices.

### **5.1 Porcentaje de Sólidos**

Con el fin de dar seguimiento a las polimerizaciones realizadas, se obtuvo el porcentaje de sólidos de cada polímero cada media hora, utilizando el método de gravimetría. El porcentaje de sólidos se relaciona con la conversión de monómeros a polímero. Dichos porcentajes se presentan en la Tabla 5.1-1.

**Tabla 5.1-1 Porcentaje de sólidos**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Reacción 1</b>	<b>Reacción 2</b>	<b>Reacción 3</b>	<b>Reacción 4</b>	<b>Reacción 5</b>	<b>Reacción 6</b>	<b>Reacción 7</b>
<b>30</b>	8.54	8.36	7.26	6.67	3.28	3.34	5.51
<b>60</b>	12.12	11.09	12.38	10.03	6.54	5.83	8.50
<b>90</b>	19.87	16.49	17.14	13.23	11.62	9.56	8.63
<b>120</b>	21.89	19.82	23.08	17.73	17.30	10.64	8.90
<b>150</b>	25.14	23.83	24.22	21.61	21.19	13.66	9.19
<b>180</b>	27.99	25.96	29.11	25.72	24.19	17.64	9.56
<b>210</b>	29.05	29.10	29.34	26.28	25.48	19.90	11.67
<b>240</b>	34.83	31.87	32.03	29.26	28.86	23.52	11.87
<b>300</b>	39.55	39.18	38.62	33.47	35.76	28.57	14.09

A partir de los porcentajes de sólidos finales se obtuvo la conversión final correspondiente. Para esto se obtuvo primero el porcentaje de sólidos teóricos para cada reacción, de la siguiente manera:

---

---

$$\% \text{ Sólidos teóricos} = \frac{M + I + T + P}{M + I + T + P + A} \times 100$$

M = gramos de monómero

I = gramos de iniciador

T = gramos de tensoactivo

P = gramos de inhibidor

A = gramos de agua

La conversión se calculó de la siguiente manera:

$$xf = \frac{\% \text{ sólidos finales}}{\% \text{ sólidos teóricos}} \times 100$$

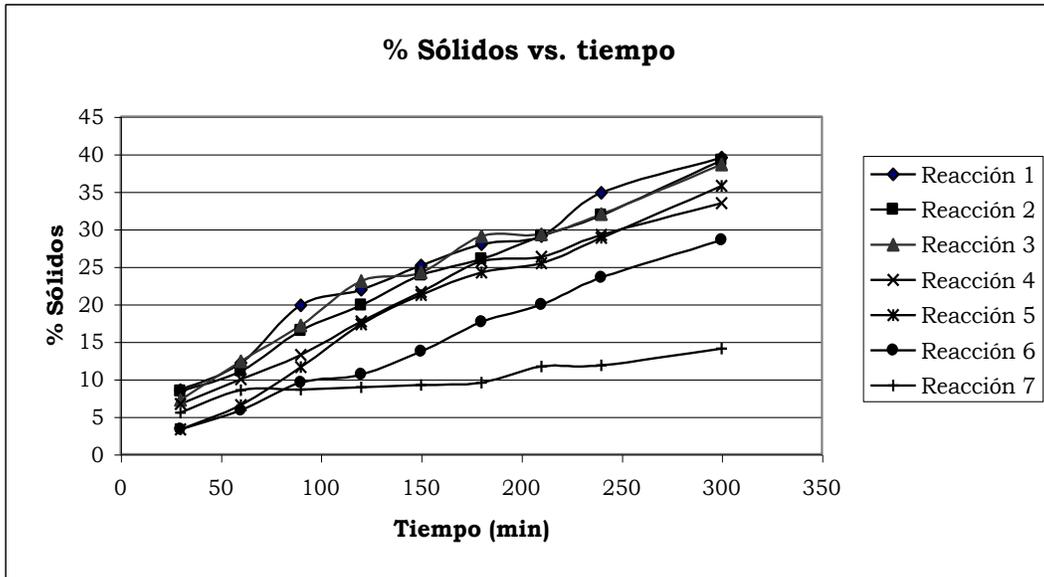
Los resultados de la conversión final, xf, alcanzada en cada una de las reacciones se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 5.1-2 Conversión final**

	<b>% sólidos finales</b>	<b>% sólidos teóricos</b>	<b>Conversión (xf)</b>
<b>1</b>	39.5534	39.4466	100
<b>2</b>	39.1830	39.4829	99.24
<b>3</b>	38.6182	39.4668	97.85
<b>4</b>	33.4711	39.5054	84.72
<b>5</b>	35.7560	39.4310	90.68
<b>6</b>	28.5690	39.4180	72.48
<b>7</b>	14.0903	39.4578	35.71

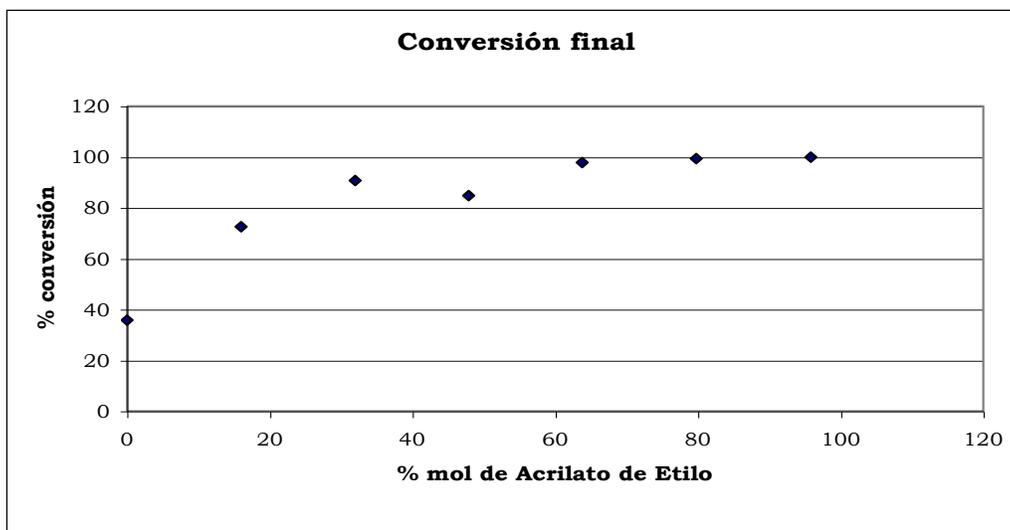
Como se puede observar en la siguiente gráfica, donde se trazan los datos de la tabla 5.1-1, el porcentaje de sólidos de las reacciones aumenta a través del tiempo con una tendencia prácticamente lineal. Se puede notar que todas las reacciones muestran esta tendencia, pero las que contienen mayor cantidad de acrilato de etilo aumentan más rápidamente que las que contienen estireno, como se ve claramente al comparar, por ejemplo, la línea de Reacción 1 con la de Reacción 7.

---



**Gráfica 5.1-1 Porcentaje de sólidos vs. tiempo**

De aquí se concluye que el acrilato de etilo polimeriza más rápidamente que el estireno; por esto las primeras reacciones tuvieron mayores conversiones que las últimas. Esto se puede observar en la siguiente gráfica, en la cuál se presenta el % de conversión en función porcentaje de acrilato de etilo utilizado en la formulación del polímero.



**Gráfica 5.1-2 Conversión vs. % de acrilato de etilo**

Todas estas reacciones se efectuaron en 5 horas, tiempo que no es suficiente para que el estireno polimerice completamente cuando se encuentra en proporciones mayores al 50% en mol. Si se quisieran obtener conversiones del 100% para polimerizaciones con proporciones altas de estireno, se tendría que cambiar la política de operación del reactor, por ejemplo, el goteo de monómero se tendría que hacer en un periodo de tiempo mayor.

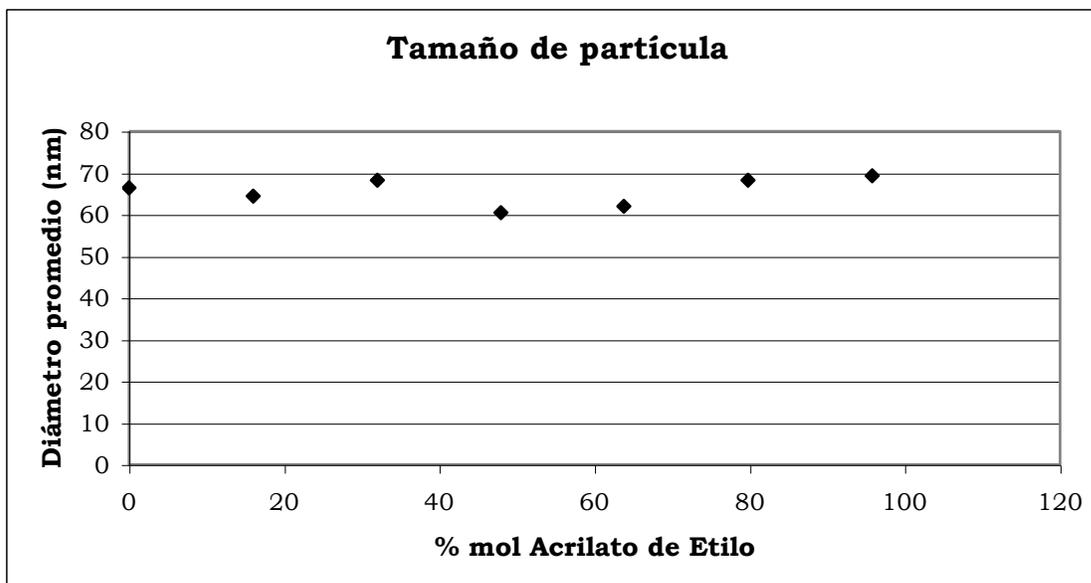
## 5.2 Tamaño de Partícula

En la tabla 5.2-1 se presentan los resultados de diámetro de partícula obtenidos por dispersión de luz, que se discuten a continuación.

**Tabla 5.2-1 Diámetro de partícula (nm)**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Reacción 1</b>	<b>Reacción 2</b>	<b>Reacción 3</b>	<b>Reacción 4</b>	<b>Reacción 5</b>	<b>Reacción 6</b>	<b>Reacción 7</b>
<b>30</b>		32.4	28.2	29.5		172.5	31.4
<b>60</b>	28.6	26.6	33.6	33.6	29.5	410.5	44.0
<b>90</b>	34.7	33.7	35.4	40.7	99.8	285	45.3
<b>120</b>	35.9	41.4	43.8	52.9	88.9	326.5	45.8
<b>150</b>	40.2	36.6	52.5	44.6	116.5	387.5	52.6
<b>180</b>	44	41.6	49	47	85.7	139.5	104.5
<b>210</b>	48.7	43.5	53.4	48.3	75.1	83.8	105.5
<b>240</b>	53.9	45.9	55.5	49.8	71	76.6	93.7
<b>300</b>	69.3	68.2	62	60.6	68.3	72.6	80.6

El tamaño de partícula depende, entre otras variables, de la cantidad de tensoactivo y de la agitación. Como todas las reacciones se llevaron a cabo con la misma cantidad de lauril sulfato de sodio y con la misma agitación, era de esperarse que el tamaño de partícula fuera muy semejante en todas las muestras. Se puede decir que la composición monomérica no afecta notablemente al tamaño de partícula final, porque éste se mantiene prácticamente constante para todas las reacciones al disminuir la cantidad relativa de acrilato de etilo (Gráfica 5.2-1).

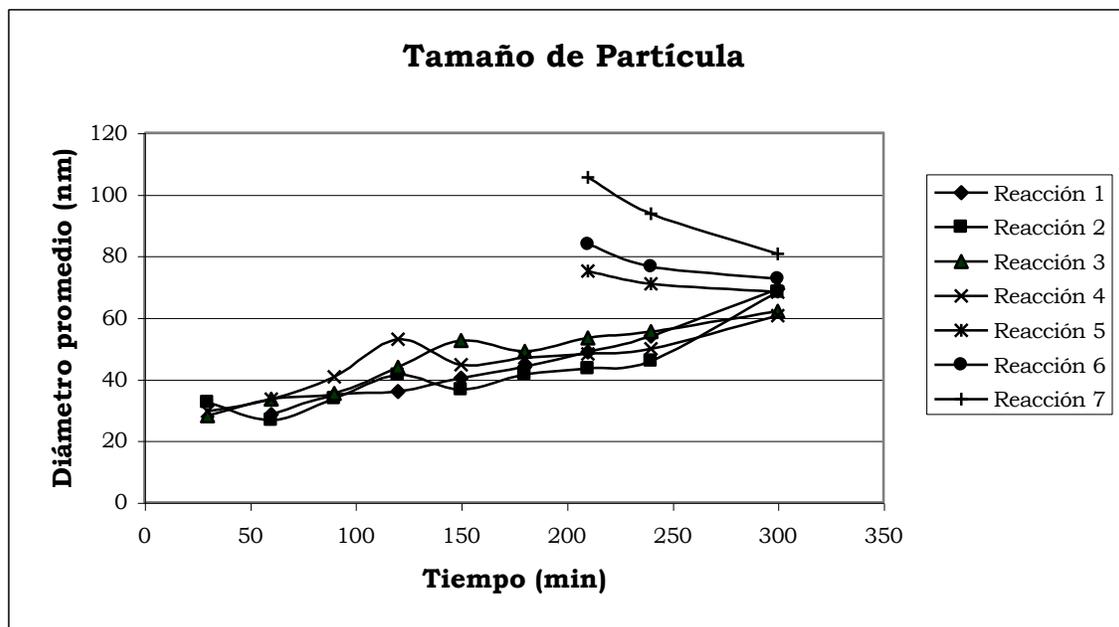


**Gráfica 5.2-1 Diámetro promedio vs. % mol de acrilato de etilo**

Teóricamente, el diámetro de partícula crece conforme avanza la reacción. Se puede observar que en las primeras cuatro reacciones, el diámetro de partícula va creciendo hasta llegar a un tamaño de partícula máximo. Esta tendencia se puede observar en la gráfica 5.2-2. El tamaño final no varía significativamente de una reacción a otra, y la tendencia de crecimiento del diámetro de partícula a lo largo de la reacción es similar en las primeras cuatro reacciones.

En las últimas tres reacciones, que contienen una proporción mayor de estireno, el comportamiento es diferente. Por esto solo se graficaron los diámetros de partícula de las últimas dos horas, que se acercan a los tamaños de partícula que se encontraron en otras reacciones. Aunque este comportamiento no se puede explicar porque las reacciones sólo se realizaron una vez y el equipo utilizado no es muy confiable, se puede ver que el tamaño de partícula al final de la reacción es similar en las siete reacciones, por lo que se puede afirmar que la proporción de monómeros no afecta al tamaño de partícula.

---



**Gráfica 5.2-2 Diámetro promedio vs. Tiempo**

La distribución de los diámetros de las partículas resultó muy grande como se puede ver en las desviaciones estándar; esto también se debe a las condiciones de reacción. Los datos de desviación estándar se muestran en el Apéndice 8.3. Al final de la reacción el tamaño de partícula promedio llega a un valor de entre 60 y 70 nanómetros promedio en todas las reacciones.

---

---

### 5.3 Distribución de Pesos Moleculares

Por medio de GPC se obtuvieron los siguientes pesos moleculares número promedio (Mn) y polidispersidades para los polímeros sintetizados.

**Tabla 5.3-1 Tabla de pesos moleculares y polidispersidades**

Polímero	Mn (g/mol)	Polidispersidad
<b>1</b>	-----	-----
<b>2</b>	77987	1.20
<b>3</b>	96832	3.54
<b>4</b>	135803	3.95
<b>5</b>	67222	2.57
<b>6</b>	60020	2.49
<b>7</b>	11623	11.18

Se puede observar que, con excepción de los polímeros 4 y 7, los demás tuvieron un peso molecular de alrededor de 80,000 g/mol, que son relativamente bajos para este tipo de polimerización, resultado de las condiciones de síntesis. No se tiene una explicación al peso molecular del polímero 4, aproximadamente un 40% mayor que las demás.

Esta información permite afirmar que los pesos moleculares resultantes se deben a las condiciones de polimerización: formulación (cantidad total de monómeros, iniciador y tensoactivos), temperatura y tiempo; en cambio, no se observa un efecto significativa de la cantidad relativa de monómero sobre el peso molecular.

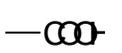
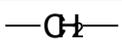
---

---

## 5.4 Infrarrojo

Con el propósito de verificar la copolimerización de los tres monómeros, se analizaron por espectroscopia de infrarrojo las muestras de los copolímeros estudiados. En la tabla 5.4-1 se presentan algunos grupos funcionales contenidos en los monómeros y sus bandas características (19, 21).

**Tabla 5.4-1 Bandas características de algunos grupos funcionales**

Grupo	Intervalo normal (cm <sup>-1</sup> )
	3000-2840
—CH = CH—	<3000
	3200-3650
C=C	1790-1650
	3550-2500
	770-720 1475-1450
	1250-800 1395-1365 1470-1430

Estos valores son una buena aproximación para detectar los grupos que existen en los espectros obtenidos, partiendo de que conocemos los monómeros presentes en el látex producido.

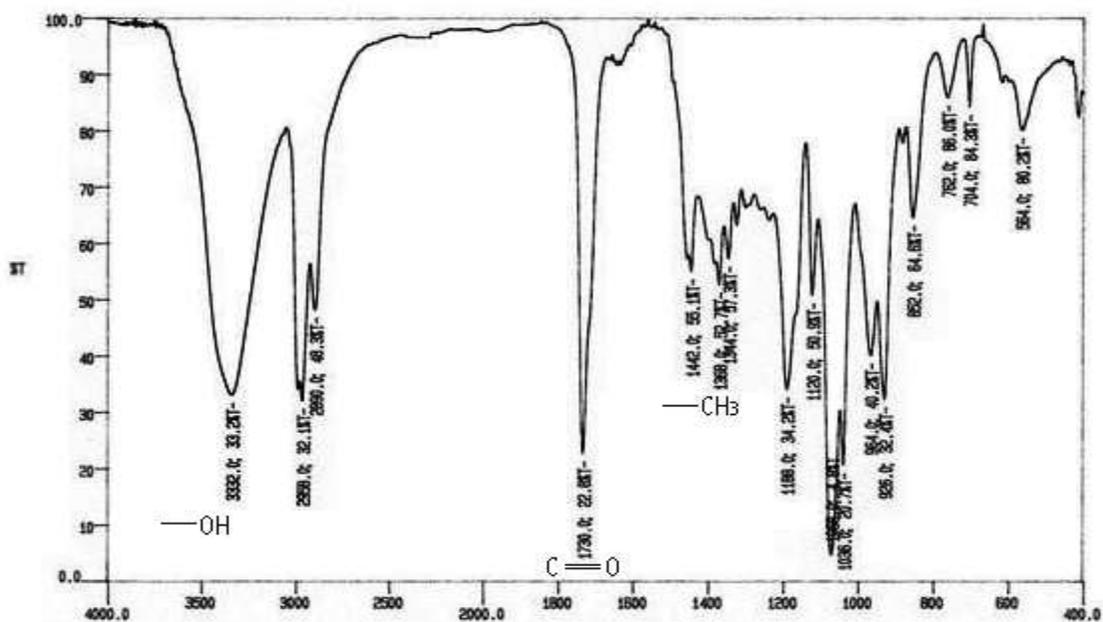
Las bandas características que presentan los homopolímeros de estireno, acrilato de etilo y ácido acrílico se obtuvieron a partir de los espectros de infrarrojo reportados en la literatura. Los espectros se encuentran en la Sección 1.4.3.

---

**Tabla 5.4-2 Bandas características de los homopolímeros**

<b>Monómero</b>	<b>Bandas características cm<sup>-1</sup></b>		
<b>Estireno</b>	2924	1218.1	757.4
	1600.6	1028.1	697.8
	1492.6	906.4	540.1
<b>Acrilato de etilo</b>	2981.5	1381.5	1159.4
	1733.1	1329.7	1097.4
	1446.9	1256.9	1024.6
<b>Ácido acrílico</b>	3106.1	1451.8	1168.2
	2679.7	1349.9	1112.7
	1712.0	1233.9	795.1

A continuación se presentan los espectros de infrarrojo obtenidos para los polímeros sintetizados 2, 5 y 7, debido a que en estos tres espectros se pueden comparar claramente las bandas de los compuestos. Los espectros de los demás polímeros se encuentra en el Apéndice 8.2.1. El grupo funcional al que corresponden las bandas más importantes se indica en los mismos.



**Figura 5.4-1 Espectro reacción 2**

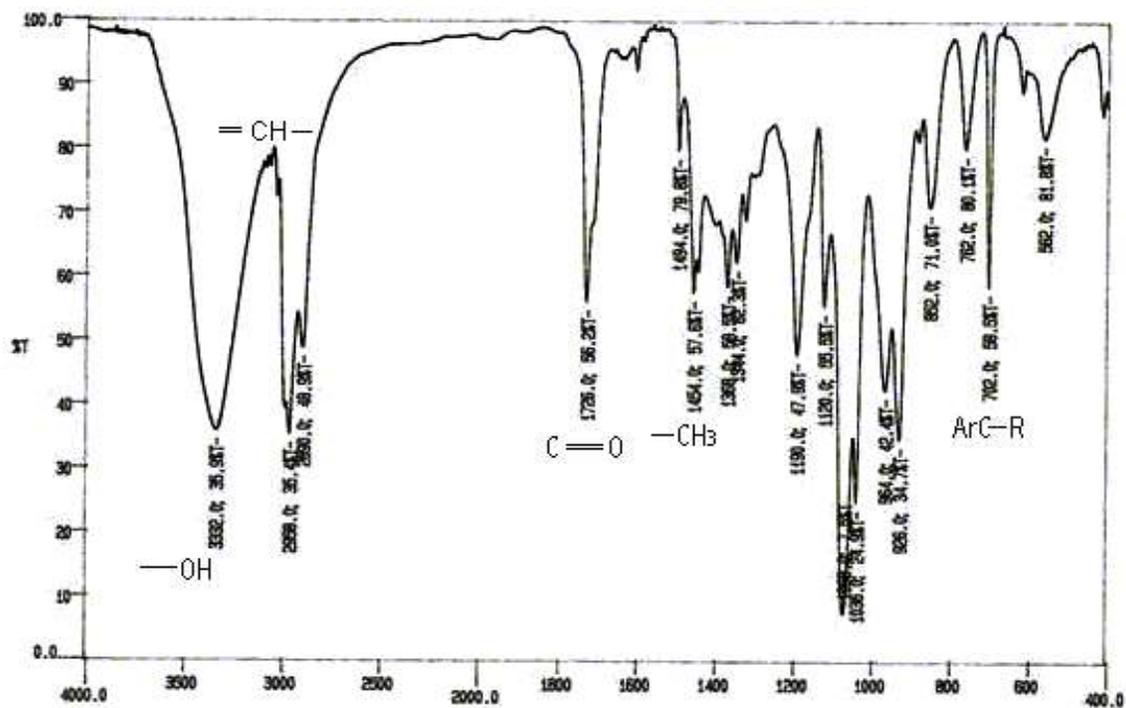


Figura 5.4-2 Espectro reacción 5

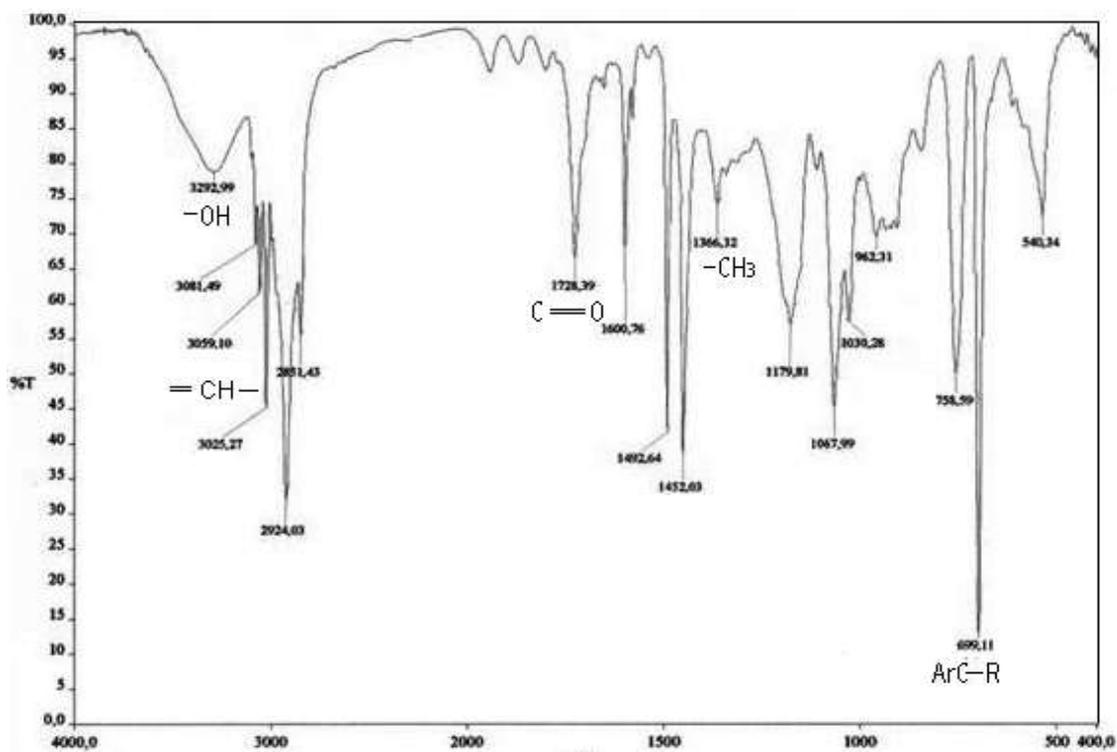


Figura 5.4-3 Espectro reacción 7

---

Para interpretar los resultados obtenidos por espectroscopía de infrarrojo, los espectros obtenidos se compararon con los de los homopolímeros de los monómeros utilizados, es decir, del poliestireno, poli(acrilato de etilo) y poli(ácido acrílico), mismos que se encuentran en la Sección 3.4.3.

A partir de los resultados presentados en las tablas 5.4-1 y 5.4-2 y en las Figuras 5.4-1 a 3 y las presentadas en el Apéndice 8.2.1, se puede ver que todos los espectros presentan una banda ancha alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$  que se puede atribuir a los grupos  $-\text{OH}$  del ácido acrílico. Se puede ver en el espectro del poli(ácido acrílico) una banda muy ancha alrededor de dicho número de onda.

También se puede observar en todos los espectros un pico pronunciado en  $1730\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente que se debe al grupo  $\text{C}=\text{O}$  del acrilato de etilo. Se puede ver que este pico se hace más pequeño conforme disminuye la proporción de acrilato de etilo en el polímero.

A partir del tercer espectro empiezan a aparecer picos después de  $3000\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a los enlaces  $=\text{CH}-$  del anillo aromático. Estos se hacen más evidentes en los últimos dos espectros que contienen una alta proporción de estireno. Así mismo, a partir del segundo espectro comienzan a aparecer picos a  $700\text{ cm}^{-1}$ , característicos del estireno; dichos picos se vuelven más intensos conforme se aumenta la proporción de estireno en los polímeros.

Se puede ver que los tres monómeros se encuentran en los polímeros sintetizados, puesto que se encontraron sus grupos funcionales característicos en los espectros. El laurilsulfato de sodio, la hidroquinona y el persulfato de amonio se encuentran en proporciones tan pequeñas que sus señales no se pueden detectar en los espectros de infrarrojo.

---

---

## 5.5 Temperatura de transición vítrea

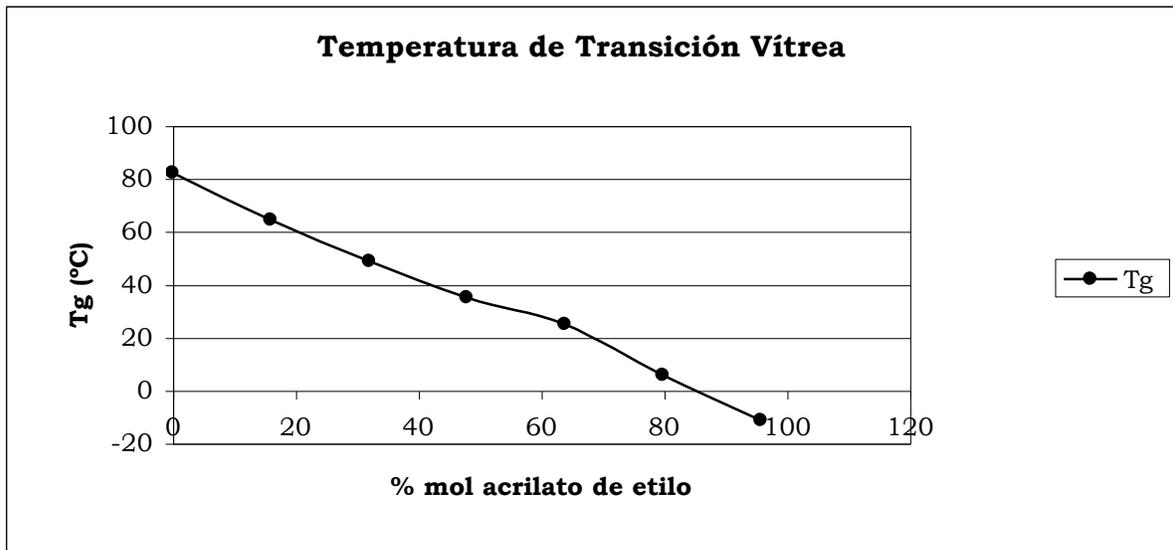
Los copolímeros también se analizaron a través de análisis térmico diferencial. Por este medio se obtuvieron las temperaturas de transición vítrea de los polímeros sintetizados y se presentan en la Tabla 5.5-1.

**Tabla 5.5-1 Temperaturas de transición vítrea obtenidas por DSC**

<b>Reacción</b>	<b>Tg experimental (K)</b>	<b>Tg experimental (°C)</b>
1	261.55	-11.45
2	278.69	5.69
3	298.05	25.05
4	308.17	35.17
5	321.71	48.71
6	337.38	64.38
7	355.13	82.13

Cuando un copolímero presenta una sola temperatura de transición vítrea, su valor es intermedio entre las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros correspondientes, dependiendo de la proporción de los monómeros en el polímero final. El acrilato de etilo presenta una Tg mucho menor que la del estireno, por lo tanto, tal como se esperaba, al ir aumentando la cantidad relativa de acrilato de etilo la Tg del copolímero fue disminuyendo, desde la Tg cercana del poliestireno hasta la Tg del poli(acrilato de etilo), como se observa en la Gráfica 5.5-1. El ácido acrílico contribuye poco en la Tg final del copolímero porque se encuentra en una cantidad pequeña ( alrededor 3% mol) respecto a los otros dos monómeros.

---



**Gráfica 5.5-1 Temperatura de transición vítrea de los copolímeros en función del % acrilato de etilo, experimental**

El hecho de que en los termogramas aparezca una sola temperatura de transición vítrea, es una evidencia que permite considerar que en el copolímero formado predomina una configuración al azar. En la polimerización por radicales libres es probable que se obtengan polímeros al azar. Si el copolímero estuviera en bloques, se verían dos temperaturas de transición vítrea, correspondientes a cada bloque del homopolímero. En los termogramas se observa una zona definida que corresponde a una Tg única intermedia entre las de los homopolímeros.

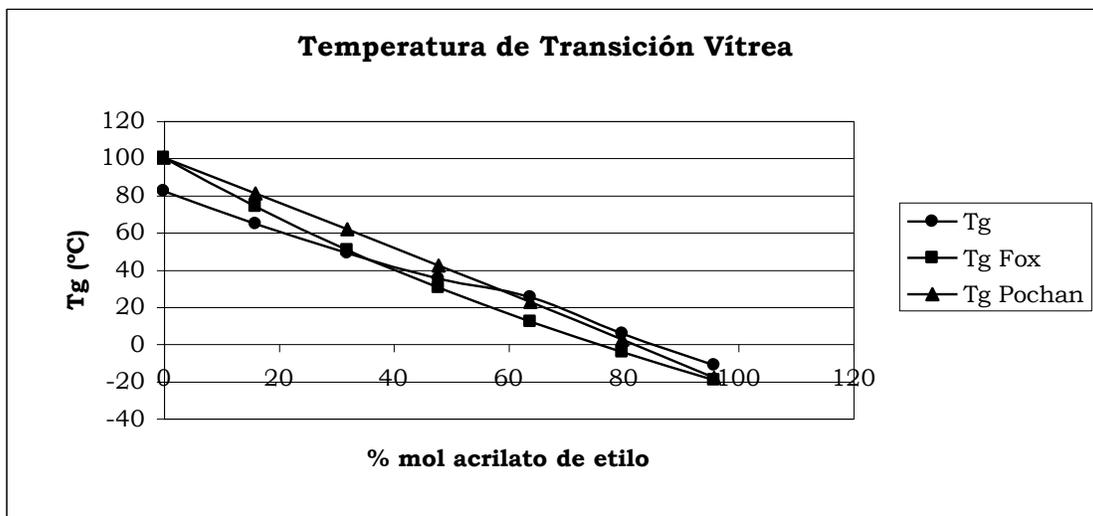
Las temperaturas de transición vítrea obtenidas experimentalmente se compararon con las teóricas, calculadas por los modelos de Pochan y de Fox, explicados en la Sección 3.4.4. Las Tg's obtenidas mediante estos modelos se presentan en la Tabla 5.5-2.

---

**Tabla 5.5-2 Temperaturas de Transición Vítrea Teóricas**

Reacción	Tg (K) Fox	% Error Fox	Tg (K) Pochan	% Error Pochan
1	253.62	-3.13	254.91	-2.60
2	268.44	-3.82	275.30	-1.23
3	284.88	-4.62	295.42	-0.89
4	303.09	-1.68	315.16	2.22
5	323.51	0.56	334.66	3.87
6	346.72	2.70	354.04	4.70
7	373.17	4.84	373.18	4.84

La tendencia de las Tg's teóricas y las experimentales es la misma. Las ecuaciones de Fox y Pochan presentan una desviación pequeña en comparación con las Tg's experimentales. La diferencia que hay entre las Tg's teóricas y la experimental se debe a que las correlaciones teóricas no toman en cuenta la estructura del copolímero y las Tg's experimentales implican un error que se comete al interpolar del valor medio del cambio de pendiente. Sin embargo es una buena aproximación para saber alrededor de qué temperatura puede estar la Tg del copolímero como se ve en la Gráfica 5.5-2. Los termogramas obtenidos del DCS se encuentran en el Apéndice 8.1.



**Gráfica 5.5-2 Temperatura de transición vítrea de los copolímeros en función del % acrilato de etilo, experimental y obtenida por ecuaciones teóricas**

---

## 5.6 Formación de película

Los copolímeros de estireno y acrilatos en emulsión, tienen aplicaciones en la industria de las pinturas. Los polímeros sintetizados en esta tesis se aplican en esta industria, por lo que se formaron películas y se calificó su apariencia física.

Las calificaciones a las películas formadas se encuentran en la Tabla 5.6.

**Tabla 5.6 Películas**

No. Reacción	Apariencia	Coloración	Apariencia	Coloración	Apariencia	Coloración
	Después de aplicación		Una semana después		Un mes después	
<b>1</b>	++	++	s/c	s/c	s/c	s/c
<b>2</b>	++	++	s/c	s/c	s/c	s/c
<b>3</b>	+ -	++	s/c	s/c	s/c	s/c
<b>4</b>	--	+ -	s/c	s/c	s/c	s/c
<b>5</b>	--	+ -	s/c	s/c	s/c	s/c
<b>6</b>	--	+ -	s/c	s/c	s/c	s/c
<b>7</b>	--	-	s/c	s/c	s/c	s/c

Las películas mantuvieron sus características después de un mes sin sufrir cambios (s/c) en su apariencia y coloración. Las películas 1 a 3 fueron las mejores en cuanto a apariencia y transparencia. Las primeras 2 que contienen gran cantidad relativa de acrilato de etilo estaban pegajosas y se les adhirieron partículas de polvo del ambiente durante el proceso de secado. La película no. 7 fue la que presentó una apariencia más irregular debido a que contenía menos del 15% de sólidos. Las películas con mayor cantidad de acrilato de etilo por lo tanto tuvieron más transparencia y flexibilidad, las películas con mayor cantidad de estireno se tornaron blancas y quebradizas. También se puede decir que los polímeros que tienen Tg menor o cercana a la temperatura ambiente forman películas más lisas, estos corresponden a los polímeros 1, 2 y 3; mientras que las que tienen Tg mayor a la temperatura ambiente forman películas quebradizas (polímeros 4, 5, 6 y 7).

---

---

Este análisis es descriptivo únicamente y no se puede considerar como un parámetro definitivo para decir si una película es mejor que la otra o si una formulación es mejor que la otra. Se tendrían que hacer pruebas de resistencia al ambiente, a los solventes, pruebas de rayado, etc. dependiendo del uso final. Además, estos polímeros no se usan directamente sino que se mezclan con resinas compatibles que modifican sus Tg's y sus propiedades, por lo tanto, este análisis solo nos da una idea de la influencia de los monómeros en la formación de película.

---

---

## **VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

Después de hacer la síntesis y caracterización de polímeros en emulsión a base de estireno, acrilato de etilo y ácido acrílico, se puede concluir que:

- La temperatura de transición vítrea es una característica de los polímeros que depende de su composición. Por lo tanto se pueden modificar la composición de los polímeros para modificar su temperatura de transición vítrea.
  - Al variar la cantidad de acrilato de etilo y estireno, se modificó la Tg del polímero, de tal manera que a altas proporciones de acrilato de etilo, la Tg del polímero disminuye y a altas proporciones de estireno, la Tg del polímero aumenta.
  - En los termogramas se observa una zona bien definida que corresponde a una Tg única intermedia entre las de los homopolímeros. Esto nos permite considerar que se trata de polímeros con distribución monomérica al azar.
  - Debido a las condiciones de reacción utilizadas, se obtuvieron pesos moleculares de alrededor de 80,000 g/mol, que se consideran relativamente bajos para este tipo de polimerización. También se obtuvieron polidispersidades típicas para polimerizaciones en emulsión. En trabajos futuros se pueden realizar las síntesis disminuyendo la cantidad de iniciador y controlando la atmósfera dentro del reactor para evitar la entrada de oxígeno que captura los radicales libres, y lograr un mejor control.
-

- 
- La distribución de tamaño de partícula fue dispersa. En trabajos futuros esto se puede controlar utilizando el método de semilla.
  - Las reacciones con altos contenidos de estireno presentan conversiones bajas, por lo que se propone aumentar el tiempo de adición de los monómeros para este tipo de polimerizaciones, así como mejorar el sistema de polimerización para evitar la entrada de oxígeno que inhibe la polimerización del estireno.
-

---

## **VII. BIBLIOGRAFÍA**

### **Bibliografía**

- 1) Athey, J.R., EMULSION POLYMER TECHNOLOGY, Marcel Dekker Inc., USA, 1991, pags. 7-17, 304 pp.
  - 2) Brandrup, J. Et. al. POLYMER HANDBOOK, John Wiley & Sons, 4a ed., 1999, USA.
  - 3) Bikales, Norbert M. CHARACTERIZATION OF POLYMERS, Wiley-Interscience, U.S.A., 1971.
  - 4) Campbell, D., White, J.R. POLYMER CHARACTERIZATION. Physical Techniques, Chapman and Hall, Cambridge University Press, Gran Bretaña, 1989, 362 pp.
  - 5) Cherry, B.W. POLYMER SURFACES, Cambridge University Press, Gran Bretaña, 1981, 161 pp.
  - 6) Hunk, B.J. and James M.I. POLYMER CHARACTERIZATION, Blackie Academic & Professional, 1a ed., 1993, Great Britain, p.362
  - 7) Koenig, Jack L. SPECTROSCOPY OF POLYMERS, ACS Professional Reference Book, U.S.A., 1992
  - 8) Kroschwitz, J. POLYMERS: POLYMER CHARACTERIZATION AND ANALYSIS, John Wiley & Sons, 1990, USA, 957 pp.
  - 9) Lovel, P. A., El-Aasser, M. S. EMULSION POLYMERIZATION AND EMULSION POLYMERS, John Wiley & Sons, 1997, USA, 801 pp.
-

- 
- 10) Mark, H.F., et. al. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, vol. 3, John Wiley & Sons, 2a ed., 1985, USA, p. 615-674.
- 11) Mark, H.F., et. al. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, vol. 6, John Wiley & Sons, 2a ed., 1985, USA, p. 1-51.
- 12) Mark, H.F., et. al. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, vol. 7, John Wiley & Sons, 2a ed., 1985, USA, p. 531-544.
- 13) Martens, C. R., EMULSION AND WATER SOLUBLE PAINTS AND COATINGS, 2<sup>nd</sup> printing, Reinhold Publishing Corporation, Chapman & Hall, USA, 1965, 160 pp.
- 14) Odian, G. PRINCIPLES OF POLYMERIZATION, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1991, pags. 1-35,198-353, 453-523
- 15) Piirma, I. EMULSION POLYMERIZATION, Academic Press, NY, USA, 1982, 454 pp.
- 16) Pouchet, C.J., THE ALDRICH LIBRARY OF FT-IR SPECTRA, Aldrich chemical Company Inc., 1a ed., Vols. 1 y 2, 1985, USA.
- 17) Rabeck, J. F. EXPERIMENTAL METHODS IN POLYMER CHEMISTRY. Physical Principles and Applications. John Wiley & Sons, 1980, Inglaterra, 861 pp.
- 18) Ravve, A. PRINCIPLES OF POLYMER CHEMISTRY, Plenum Press, NY, USA, 1995, pags. 1-75.
-

---

19) Ritchey, W. M. ATLAS OF SPECTRAL DATA AND PHYSICAL CONSTANTS FOR ORGANIC COMPOUNDS, Vol. I, CRC Press, U.S.A., 1975, pag. 350.

20) Sánchez, A. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE POLÍMEROS, Ed. Limusa, México, 1994, 107 pp.

21) Simon, W.; Seibl, J.; Pretsch, E.; Clerc, P. TABLAS PARA LA ELUCIDACIÓN ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS ORGÁNICOS POR MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS, Ed. Alhambra, Madrid, 1985, pags. i5-i260.

22) Sociedad Química de México. TENSOACTIVOS Y SU APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA, México, 1978

23) Stevens, Malcolm P. POLYMER CHEMISTRY. AN INTRODUCTION, Oxford University Press, U.S.A., 1990, 235 pp.

24) Stoye, Dieter. PAINTS, COATINGS AND SOLVENTS, VCH, 1a ed., Alemania, 1993, pag. 409.

25) Sun, S.F. PHYSICAL CHEMISTRY OF MACROMOLECULES. BASIC PRINCIPLES AND ISSUES, Wiley & Sons, Inc. U.S.A., 1994

26) Wasan T. Datsh, et. al. SURFACTANTS IN CHEMICAL PROCESS ENGINEERING, Consulting Editors, 1988, USA, pags. 263-313.

27) Washington, C. PARTICLE SIZE ANÁLISIS IN PHARMACEUTICS AND OTHER INDUSTRIES. THEORY AND PRACTICE, Ed. Ellis Horwood, Gran Bretaña, 1992, 243pp.

---

---

28) Wunderlich, Bernard. THERMAL ANÁLISIS, Academic Press Inc. , U.S.A., 1990,437 pp.

### **Artículos**

29) Klein, Dieter H. “Concepts Involved in Designing Acrylic Copolymers in solution”, presented to the Houston Society for Paint Technology, 42, (545) June (1970).

30) Swaraj, Paul. “Water-Borne Acrylic Emulsion Paints”, Progress in Organic Coatings, 5, 79-96 (1977).

31) Werner, Funke. “New Aspects of Paint Films with Inhomogeneous Structures”, Progress in Organic Coatings, 2, 289-313 (1973/74).

### **Tesis**

32) Giordano, A., Villalobos, M.A. Síntesis de un terpolímero estireno/butadieno/ ácido metacrílico, mediante polimerización en emulsión, UNAM (F.Q.) 1985.

33) Reyes, A., García, R. Copolimerización en Emulsión de Estireno-Acrilato de Butilo, UNAM (F.Q.) 1985.

### **Internet**

34) <http://www.pscr.edu/macrog.htm>

---

---

## VIII. A P É N D I C E S

### 8.1 Termogramas

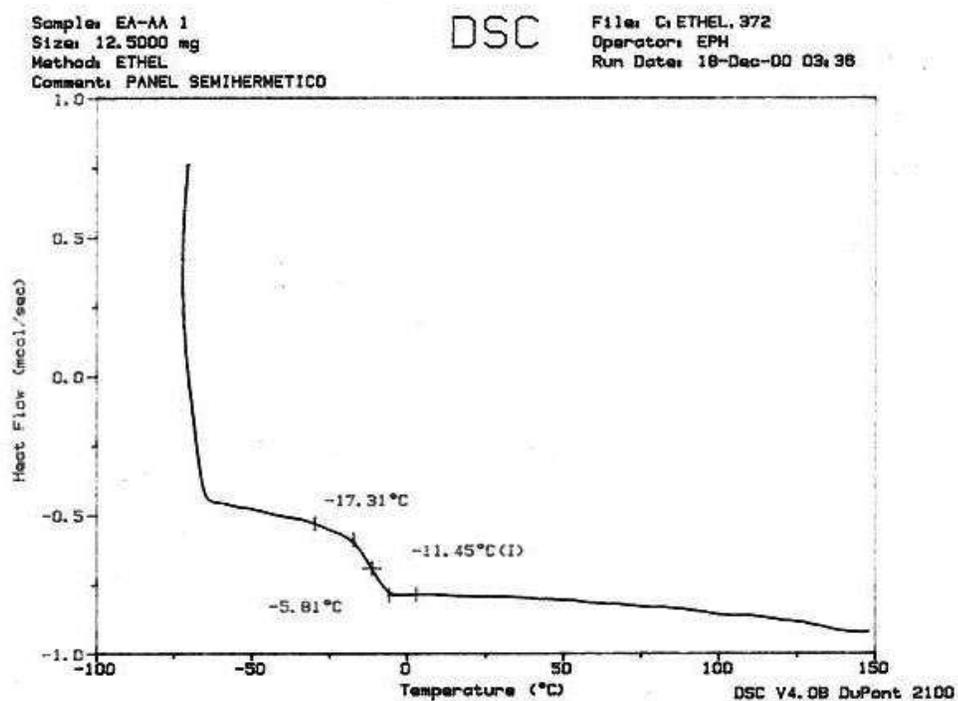


Figura 8.1-1 Termograma correspondiente a la reacción no. 1

---

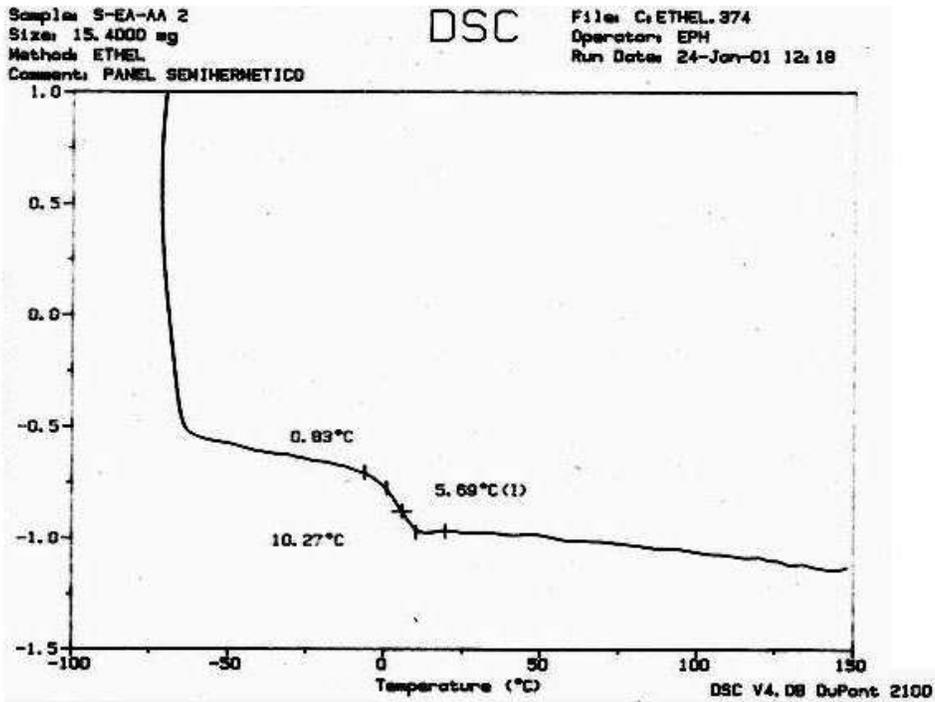


Figura 8.1-2 Termograma correspondiente a la reacción no. 2

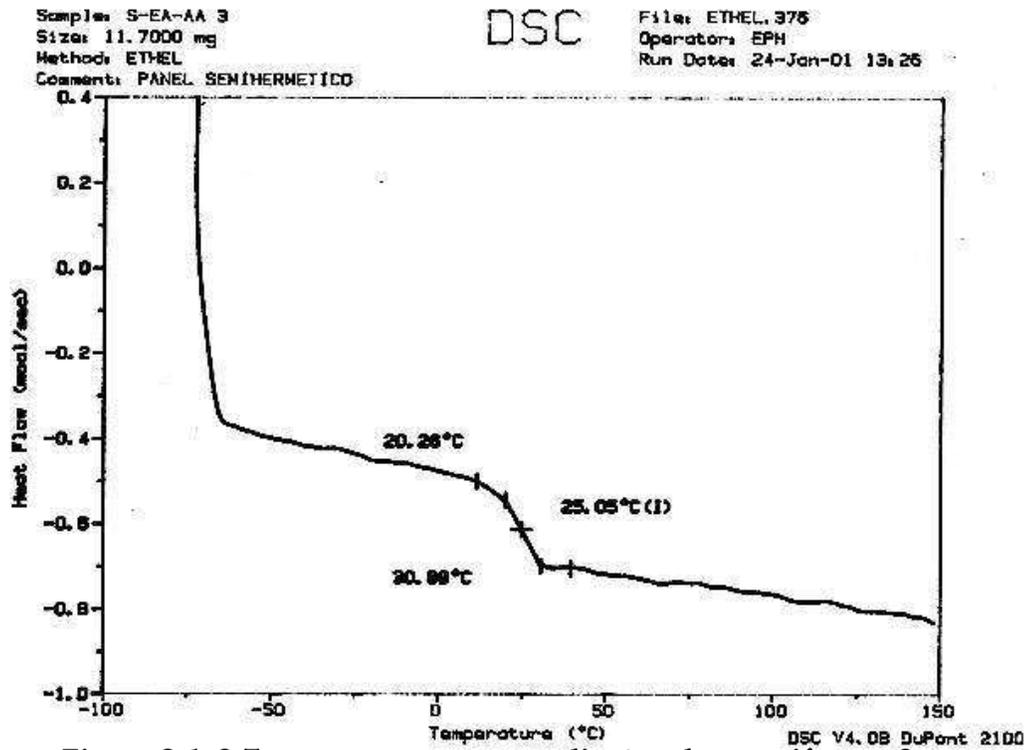


Figura 8.1-3 Termograma correspondiente a la reacción no. 3

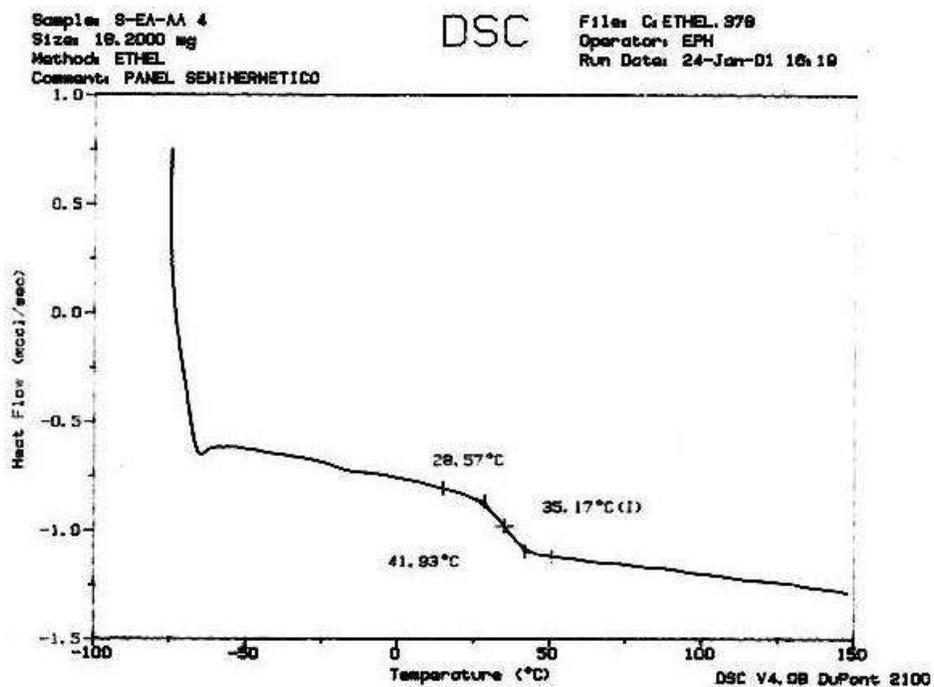


Figura 8.1-4 Termograma correspondiente a la reacción no. 4

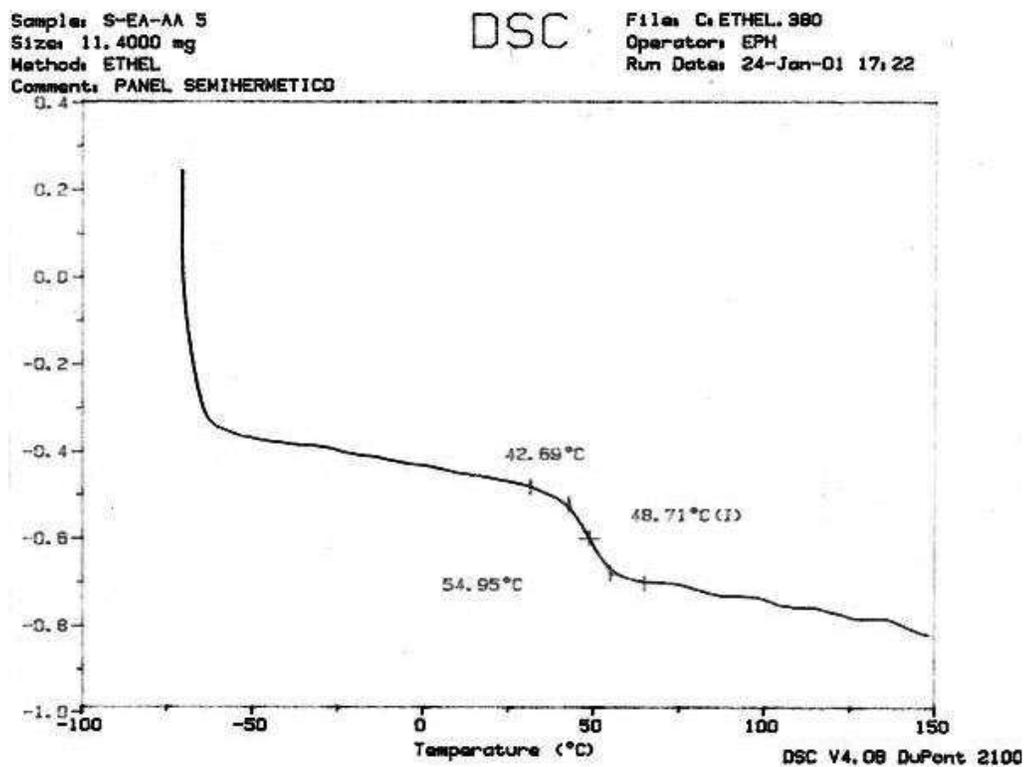


Figura 8.1-5 Termograma correspondiente a la reacción no. 5

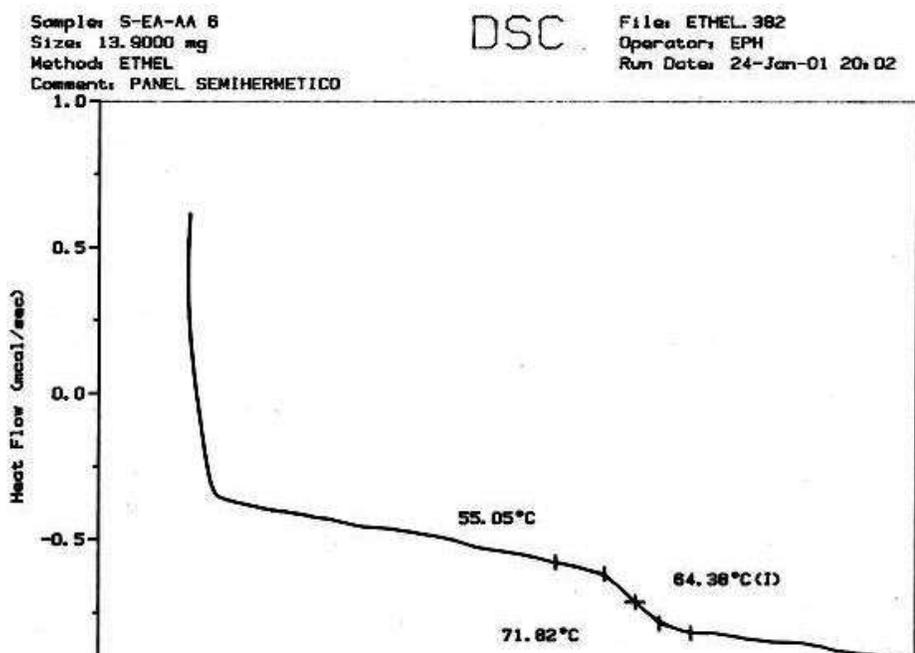


Figura 8.1-6 Termograma correspondiente a la reacción no. 6

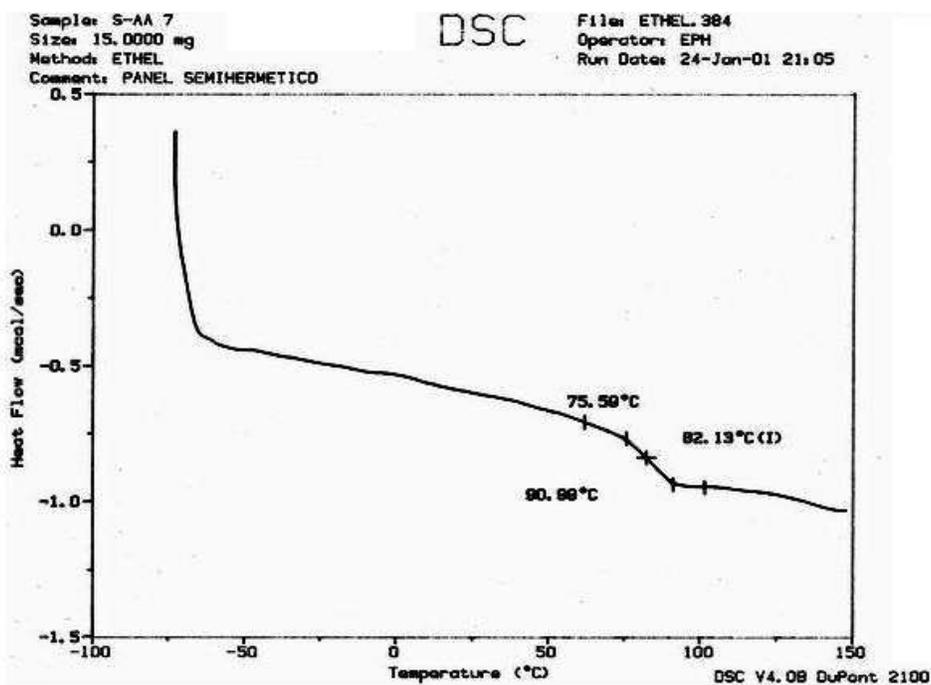


Figura 8.1-7 Termograma correspondiente a la reacción no. 7

## 8.2 Espectros de Infrarrojo

### 8.2.1 Espectros de los polímeros sintetizados

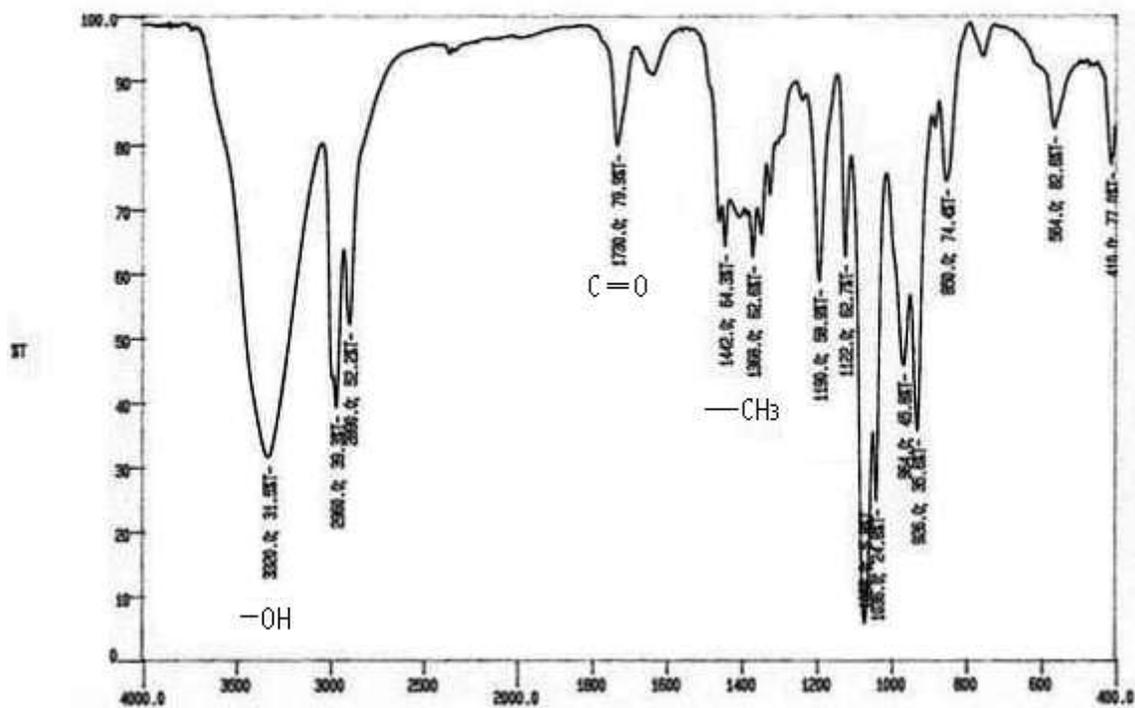


Figura 8.2.1-1 Espectro reacción 1

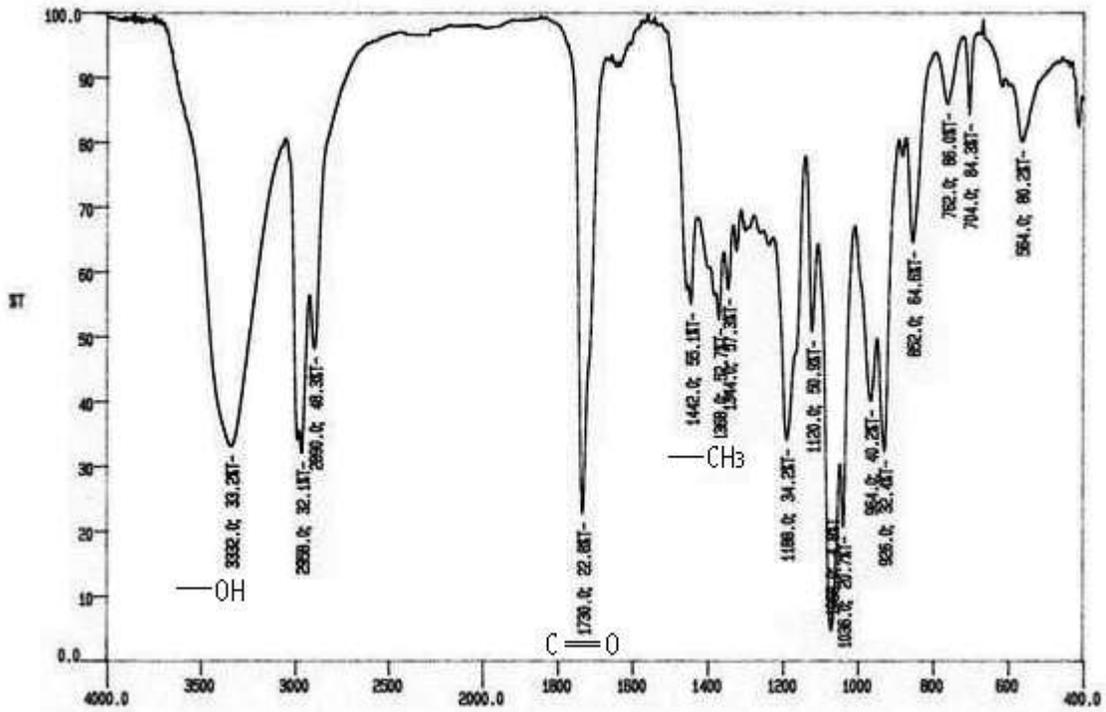


Figura 8.2.1-2 Espectro reacción 2

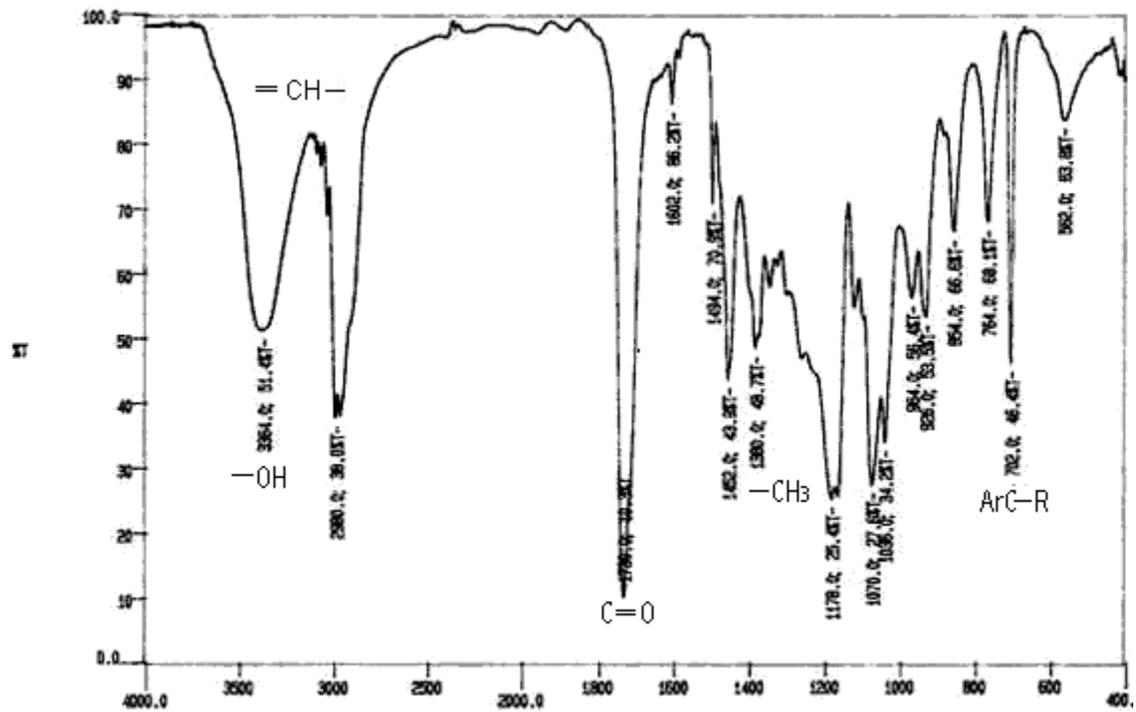


Figura 8.2.1-3 Espectro reacción 3

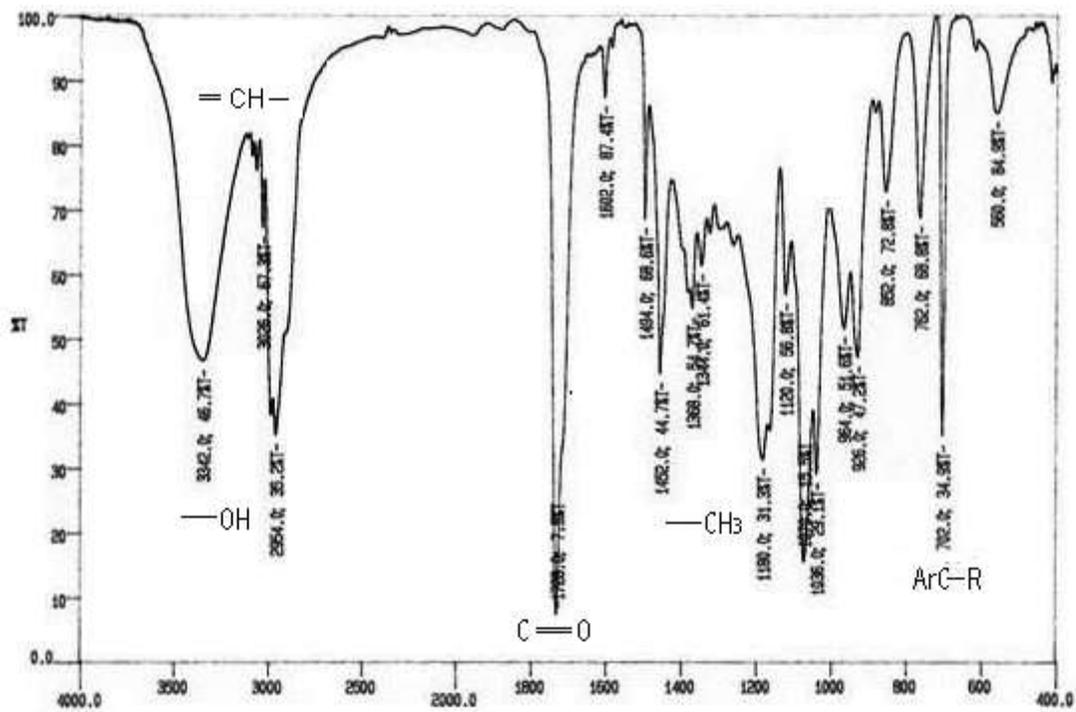


Figura 8.2.1-4 Espectro reacción 4

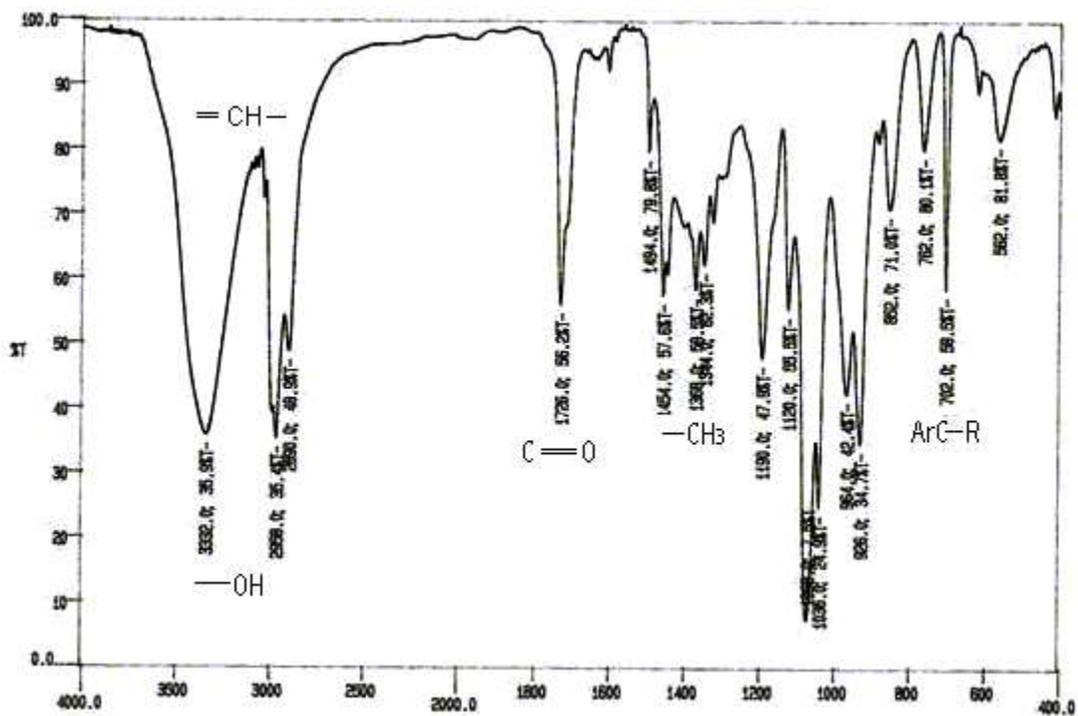


Figura 8.2.1-5 Espectro reacción 5

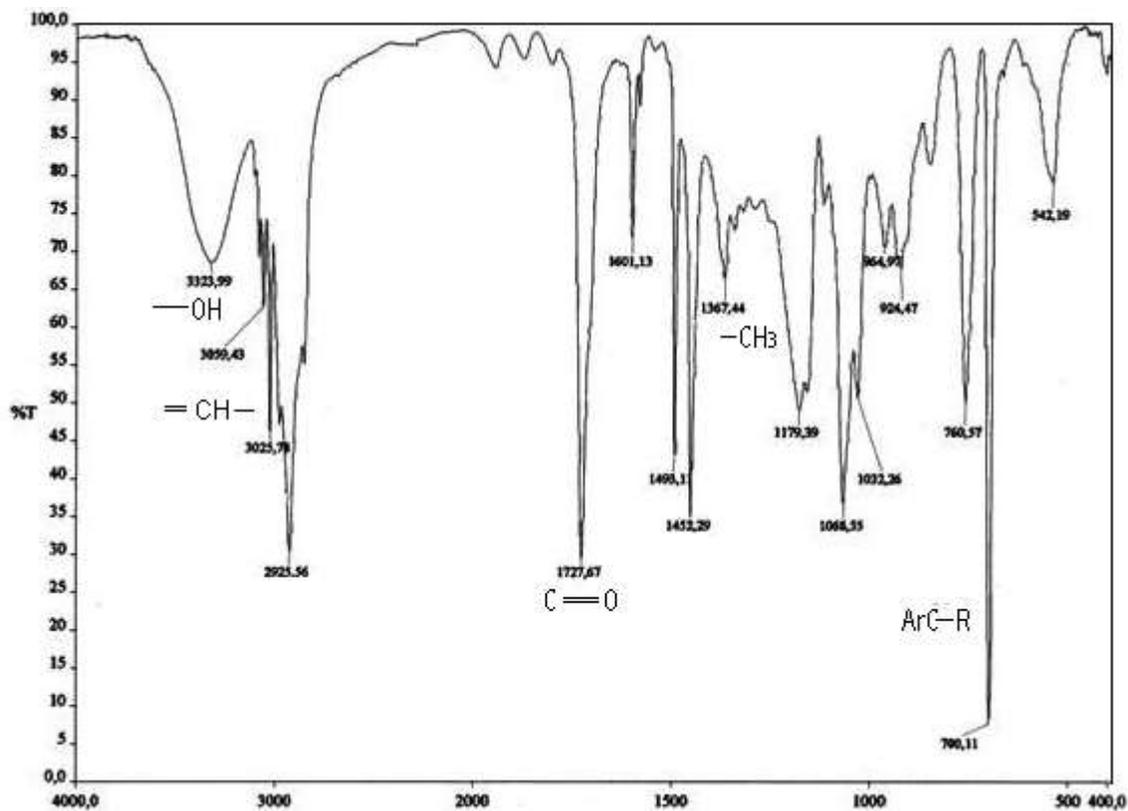


Figura 8.2.1-6 Espectro reacción 6

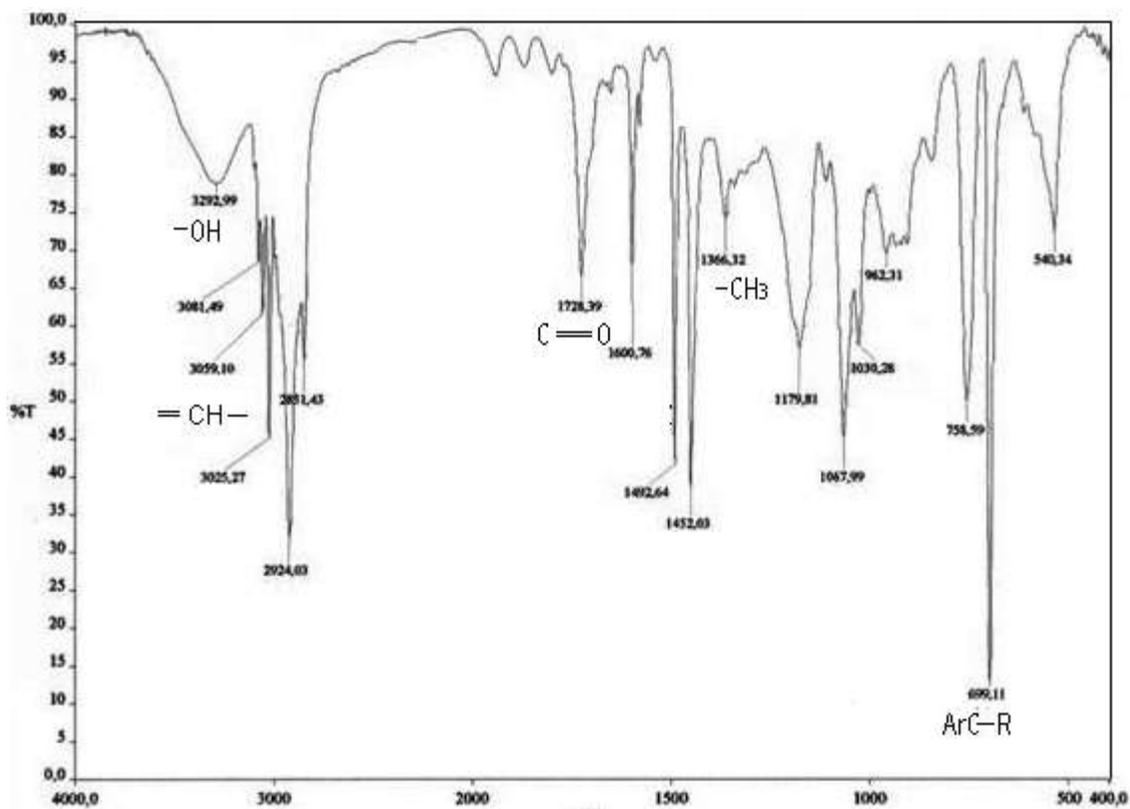


Figura 8.2.1-7 Espectro reacción 7

### 8.3 Resultados de Tamaño de Partícula

Tiempo	$\phi$ (nm)	95% límites (nm)	$\sigma^2$ (nm)	coef. difusión (cm <sup>2</sup> /s)
30 min	75	74.3-75.8	B	5.72E-08
30 min	83.1	80.7-85.5	B	5.16E-08
<b>Prom. 30 min</b>	79.05			5.44E-08
60 min	27.4	27.2-27.7	10	1.56E-08
60 min	29.8	29.6-30	B	1.44E-08
<b>Prom. 60 min</b>	28.6			0.000000015
90 min	34.9	34.3-35.5	13	1.23E-07
90 min	34.5	34.4-34.7	13	1.24E-07
<b>Prom. 90 min</b>	34.7			1.235E-07
120 min	35.3	34.9-35.6	12	1.21E-07
120 min	36.5	36.2-36.8	13	1.17E-07
<b>Prom. 120 min</b>	35.9			0.000000119
150 min	40.4	39.6-41.2	14	1.06E-07
150 min	40.1	39.8-40.5	14	1.07E-07
<b>Prom. 150 min</b>	40.25			1.065E-07
180 min	44.6	43.9-45.3	15	9.62E-08
180 min	43.4	43.2-43.7	15	9.88E-08
<b>Prom. 180 min</b>	44			9.75E-08
210 min	48.8	48.1-49.6	16	8.79E-08
210 min	48.7	48.5-49.0	13	8.81E-08
<b>Prom. 210 min</b>	48.75			0.000000088
240 min	53.2	52.4-54	14	8.07E-08
240 min	54.7	53.9-55.6	15	7.84E-08
<b>Prom. 240 min</b>	53.95			7.955E-08
<b>Final</b>	69.1	68.8-69.3	24	6.21E-08
<b>Final</b>	69.5	69.1-69.9	26	6.17E-08
<b>Prom. Final</b>	69.3			6.19E-08

Tabla 8.3-1 Tamaño de partícula para reacción 1

<b>Tiempo</b>	<b><math>\phi</math> (nm)</b>	<b>95% límites (nm)</b>	<b><math>\sigma^2</math> (nm)</b>	<b>coef. difusión (cm<sup>2</sup>/s)</b>
<b>30 min</b>	30.8	30.4-31.1	B	1.39E-07
<b>30 min</b>	34	33.4-34.6	B	1.26E-07
<b>Prom. 30 min</b>	32.4			1.325E-07
<b>60 min</b>	26.9	26.8-27.0	10	1.59E-07
<b>60 min</b>	26.3	26.2-26.4	10	1.63E-07
<b>Prom. 60 min</b>	26.6			0.000000161
<b>90 min</b>	33.3	33-33.5	12	1.25E-07
<b>90 min</b>	34.1	34.4-34.7	13	1.24E-07
<b>Prom. 90 min</b>	33.7			1.245E-07
<b>120 min</b>	41.6	38.8-39.9	B	1.09E-07
<b>120 min</b>	41.2	41.0-41.5	15	1.04E-07
<b>Prom. 120 min</b>	41.4			1.065E-07
<b>150 min</b>	36.6	36.5-36.8	13	1.17E-07
<b>150 min</b>	36.7	36.5-36.8	13	1.17E-07
<b>Prom. 150 min</b>	36.65			0.000000117
<b>180 min</b>	41.4	41.2-41.5	15	1.03E-07
<b>180 min</b>	41.8	41.6-42.1	15	1.02E-07
<b>Prom. 180 min</b>	41.6			1.03E-07
<b>210 min</b>	42.5	42.3-42.6	14	1.01E-07
<b>210 min</b>	44.5	44.3-44.7	15	9.64E-08
<b>Prom. 210 min</b>	43.5			9.87E-08
<b>240 min</b>	46.4	46.2-46.6	15	9.24E-08
<b>240 min</b>	45.5	45.4-45.7	15	9.42E-08
<b>Prom. 240 min</b>	45.95			9.33E-08
<b>Final</b>	68.5	67.9-69.1	18	6.26E-08
<b>Final</b>	67.9	67.4-68.3	n	6.32E-08
<b>Prom. Final</b>	68.2			6.29E-08

**Tabla 8.3-2 Tamaño de partícula para reacción 2**

<b>Tiempo</b>	<b><math>\phi</math> (nm)</b>	<b>95% límites (nm)</b>	<b><math>\sigma^2</math> (nm)</b>	<b>coef. difusión (cm<sup>2</sup>/s)</b>
<b>30 min</b>	28	27.9-28.1	9	1.57E-07
<b>30 min</b>	28.4	28.3-28.5	8	1.51E-07
<b>Prom. 30 min</b>	28.2			0.000000154
<b>60 min</b>	33.2	33-33.4	11	1.29E-07
<b>60 min</b>	34	33.8-34.1	11	1.26E-07
<b>Prom. 60 min</b>	33.6			1.275E-07
<b>90 min</b>	35	34.9-35.2	11	1.22E-07
<b>90 min</b>	35.9	35.8-36.1	12	1.19E-07
<b>Prom. 90 min</b>	35.45			1.205E-07
<b>120 min</b>	44.4	44.1-44.7	16	9.66E-08
<b>120 min</b>	43.2	43-43.5	16	9.93E-08
<b>Prom. 120 min</b>	43.8			9.795E-08
<b>150 min</b>	52.1	51.9-52.3	B	8.24E-08
<b>150 min</b>	52.9	52.7-53.1	B	8.11E-08
<b>Prom. 150 min</b>	52.5			8.175E-08
<b>180 min</b>	50	49.8-50.2	18	8.58E-08
<b>180 min</b>	48	47.7-48.2	17	8.95E-08
<b>Prom. 180 min</b>	49			8.77E-08
<b>210 min</b>	51.5	51.3-51.7	18	8.33E-08
<b>210 min</b>	55.3	55-55.6	20	7.76E-08
<b>Prom. 210 min</b>	53.4			8.045E-08
<b>240 min</b>	56	55.8-56.3	19	7.66E-08
<b>240 min</b>	55.1	54.9-55.4	19	7.79E-08
<b>Prom. 240 min</b>	55.55			7.725E-08
<b>Final</b>	63	62.7-63.3	19	6.81E-08
<b>Final</b>	61	60.7-61.2	20	7.04E-08
<b>Prom. Final</b>	62			6.925E-08

**Tabla 8.3-3 Tamaño de partícula para reacción 3**

<b>Tiempo</b>	<b><math>\phi</math> (nm)</b>	<b>95% límites (nm)</b>	<b><math>\sigma^2</math> (nm)</b>	<b>coef. difusión (cm<sup>2</sup>/s)</b>
<b>30 min</b>	30.2	30-30.3	10	1.42E-07
<b>30 min</b>	28.9	28.8-29.1	10	1.48E-07
<b>Prom. 30 min</b>	29.55			0.000000145
<b>60 min</b>	33.6	33.5-33.7	11	1.27E-07
<b>60 min</b>	33.6	33.4-33.7	10	1.27E-07
<b>Prom. 60 min</b>	33.6			0.000000127
<b>90 min</b>	42	41.6-42.5	15	1.02E-07
<b>90 min</b>	39.4	39.2-39.6	14	1.09E-07
<b>Prom. 90 min</b>	40.7			1.055E-07
<b>120 min</b>	53.7	53.4-54.0	B	7.99E-08
<b>120 min</b>	52.2	52.0-52.4	B	8.22E-08
<b>Prom. 120 min</b>	52.95			8.105E-08
<b>150 min</b>	44.5	44.6-45.1	17	9.57E-08
<b>150 min</b>	44.8	44.6-45.1	17	9.57E-08
<b>Prom. 150 min</b>	44.65			9.57E-08
<b>180 min</b>	46.9	46.7-47.2	16	9.14E-08
<b>180 min</b>	47.1	46.8-47.3	17	9.12E-08
<b>Prom. 180 min</b>	47			9.13E-08
<b>210 min</b>	48	47.7-48.2	17	8.95E-08
<b>210 min</b>	48.6	48.4-48.8	17	8.83E-08
<b>Prom. 210 min</b>	48.3			8.89E-08
<b>240 min</b>	49.5	49.3-49.8	17	8.66E-08
<b>240 min</b>	50.1	49.9-50.4	17	8.56E-08
<b>Prom. 240 min</b>	49.8			8.61E-08
<b>Final</b>	60.6	60.1-61	20	7.08E-08
<b>Final</b>	60.7	60.4-61.00	19	7.07E-08
<b>Prom. Final</b>	60.65			7.075E-08

**Tabla 8.3-4 Tamaño de partícula para reacción 4**

---

<b>Tiempo</b>	<b>φ (nm)</b>	<b>95% límites (nm)</b>	<b>σ<sup>2</sup> (nm)</b>	<b>coef. difusión (cm<sup>2</sup>/s)</b>
<b>60 min</b>	30.7	30.5-30.8	11	1.39E-07
<b>60 min</b>	28.4	28.3-28.5	11	1.51E-07
<b>Prom. 60 min</b>	29.55			0.000000145
<b>90 min</b>	98.7	98-99.5	B	4.34E-08
<b>90 min</b>	101	100-102	B	4.24E-08
<b>Prom. 90 min</b>	99.85			4.29E-08
<b>120 min</b>	88.6	88-89.1	B	4.84E-08
<b>120 min</b>	89.2	88.6-89.88	B	4.81E-08
<b>Prom. 120 min</b>	88.9			4.825E-08
<b>150 min</b>	115	116-116	B	3.71E-08
<b>150 min</b>	118	117-119	B	3.63E-08
<b>Prom. 150 min</b>	116.5			3.67E-08
<b>180 min</b>	85.4	84.6-86.2	B	5.02E-08
<b>180 min</b>	86.1	85.5-86.6	B	4.98E-08
<b>Prom. 180 min</b>	85.75			5.00E-08
<b>210 min</b>	76.1	75.7-76.5	B	5.64E-08
<b>210 min</b>	74.1	73.7-74.4	B	5.79E-08
<b>Prom. 210 min</b>	75.1			5.715E-08
<b>240 min</b>	71.2	70.6-71.8	B	6.02E-08
<b>240 min</b>	70.8	70-71.5	B	6.06E-08
<b>Prom. 240 min</b>	71			6.04E-08
<b>Final</b>	67.5	67.1-68	25	6.35E-08
<b>Final</b>	69.1	68.6-69.5	25	6.21E-08
<b>Prom. Final</b>	68.3			6.28E-08

**Tabla 8.3-5 Tamaño de partícula para reacción 5**

---

---

<b>Tiempo</b>	<b><math>\phi</math> (nm)</b>	<b>95% límites (nm)</b>	<b><math>\sigma^2</math> (nm)</b>	<b>coef. difusión (cm<sup>2</sup>/s)</b>
<b>30 min</b>	142	141-143	B	3.01E-08
<b>30 min</b>	203	200-205	B	2.11E-08
<b>Prom. 30 min</b>	172.5			2.56E-08
<b>60 min</b>	395	390-400	150	1.08E-08
<b>60 min</b>	426	420-432	B	1.00E-08
<b>Prom. 60 min</b>	410.5			1.04E-08
<b>90 min</b>	272	270-274	B	1.57E-08
<b>90 min</b>	298	294-302	B	1.44E-08
<b>Prom. 90 min</b>	285			1.505E-08
<b>120 min</b>	346	341-350	B	9.05E-09
<b>120 min</b>	307	305-310	B	1.39E-08
<b>Prom. 120 min</b>	326.5			1.1475E-08
<b>150 min</b>	409	403-415	B	1.04E-08
<b>150 min</b>	366	363-370	B	1.17E-08
<b>Prom. 150 min</b>	387.5			1.105E-08
<b>180 min</b>	143	142-144	B	2.99E-08
<b>180 min</b>	136	135-137	B	3.15E-08
<b>Prom. 180 min</b>	139.5			3.07E-08
<b>210 min</b>	83.7	83.4-84.1	B	5.12E-08
<b>210 min</b>	83.9	83.6-84.3	B	5.11E-08
<b>Prom. 210 min</b>	83.8			5.115E-08
<b>240 min</b>	77.7	77.3-78.1	B	5.52E-08
<b>240 min</b>	75.5	75.1-75.8	B	5.68E-08
<b>Prom. 240 min</b>	76.6			0.000000056
<b>Final</b>	72.6	72.2-72.9	B	5.91E-08
<b>Final</b>	72.7	72.3-73	B	5.91E-08
<b>Prom. Final</b>	72.65			5.91E-08

**Tabla 8.3-6 Tamaño de partícula para reacción 6**

---

---

<b>Tiempo</b>	<b><math>\phi</math> (nm)</b>	<b>95% límites (nm)</b>	<b><math>\sigma^2</math> (nm)</b>	<b>coef. difusión (cm<sup>2</sup>/s)</b>
<b>30 min</b>	31.1	30.9-31.3	10	1.38E-07
<b>30 min</b>	31.8	31.6-31.9	11	1.35E-07
<b>Prom. 30 min</b>	31.45			1.365E-07
<b>60 min</b>	43.4	43.3-43.6	16	9.88E-08
<b>60 min</b>	44.7	44.5-44.9	16	9.61E-08
<b>Prom. 60 min</b>	44.05			9.745E-08
<b>90 min</b>	45	44.8-55.2	17	9.54E-08
<b>90 min</b>	43.1	42.9-43.3	16	9.96E-08
<b>Prom. 90 min</b>	45.3			9.475E-08
<b>120 min</b>	46	45.8-46.2	17	9.33E-08
<b>120 min</b>	45.6	45.4-45.8	17	9.41E-08
<b>Prom. 120 min</b>	45.8			9.37E-08
<b>150 min</b>	51.4	51.2-51.6	B	8.36E-08
<b>150 min</b>	53.9	53.7-54	B	7.96E-08
<b>Prom. 150 min</b>	52.65			8.16E-08
<b>180 min</b>	107	107-108	B	4.00E-08
<b>180 min</b>	102	102-102	B	4.21E-08
<b>Prom. 180 min</b>	104.5			4.11E-08
<b>210 min</b>	106	105-106	B	4.06E-08
<b>210 min</b>	105	105-106	B	4.07E-08
<b>Prom. 210 min</b>	105.5			4.065E-08
<b>240 min</b>	92.7	92.1-93.2	B	4.63E-08
<b>240 min</b>	94.8	94.3-95.3	B	4.52E-08
<b>Prom. 240 min</b>	93.75			4.575E-08
<b>Final</b>	82.8	82.4-83.2	30	5.18E-08
<b>Final</b>	78.5	78.1-78.9	28	5.46E-08
<b>Prom. Final</b>	80.65			5.32E-08

**Tabla 8.3-7 Tamaño de partícula para reacción 7**

---