

00521
47



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO DEL EFECTO DE POLITICAS DE ADICION
SOBRE LAS PROPIEDADES DE COPOLIMEROS DE
ESTIRENO-CO-N-FENILMALEIMIDA**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A N :
ESCOBEDO CASTRO JULIO CESAR
LEON LOERA ENRIQUE ALEJANDRO**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D.F.

2003



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO
VOCAL: ENRIQUE SALDIVAR GUERRA
SECRETARIO: FRANCISCO LOPEZ SERRANO RAMOS
1er. SUPLENTE: MINERVA ESTELA TELLEZ ORTIZ
2do. SUPLENTE: EDUARDO VIVALDO LIMA

Sitio donde se desarrollo el tema
Laboratorio de Polimeros, Facultad de Química Edificio "D"

Asesor del tema:


M. EN C. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

Sustentantes:


ESCOBEDO CASTRO JULIO CESAR

LEON LOERA ENRIQUE ALEJANDRO

Nuestro agradecimiento muy especial al Prof.
Marco A. Uresti, por su confianza y consejos
que fueron invaluable para la realización de este
trabajo

A todas las personas que nos prestaron su apoyo,
a los doctores Rafael Herrera y Juan José, a la
maestra Ernestina Cervera, a Gilberto Orta.

A todos los maestros que a lo largo de nuestra
educación, no solo se preocuparon por transmitir
sus conocimientos, sino también por formar
mejores personas

A mis padres, por su amor incondicional, y
porque se que siempre estarán conmigo

A mis hermanitas Cristina y Sofía

A Julio, porque este trabajo nos ha permitido
conocernos mas y estrechar nuestra amistad

A toda mi familia y a todas las personas que
forman parte de mi vida.

Enrique Alejandro Dela Perra

Gracias principalmente a mi padre y a mi madre, porque han sabido estar a mi lado, guiándome y ayudándome a alcanzar cada uno de mis metas.

Gracias a ustedes hermanos, porque he podido contar con cada uno de ustedes en todo momento.

Gracias Quique, por haberme brindado la oportunidad de convivir y trabajar contigo a lo largo de toda la carrera.

Gracias también a todos mis familiares y amigos, porque han sido parte fundamental para haber podido llegar a este momento.

Julio César Escobedo Castro

INDICE

CAPITULO I	
INTRODUCCION	6
1.1 Resumen	6
1.2 Introducci3n	8
1.3 Objetivos	10
CAPITULO II	
ANTECEDENTES	11
2.1 Polimerizaci3n	11
2.2 Tipos de polimerizaci3n	11
2.2.1 Polimerizaci3n por reacci3n en etapas	12
2.2.2 Polimerizaci3n por adici3n	13
2.3 T3cnicas de polimerizaci3n por radicales libres	17
2.3.1 Polimerizaci3n en masa	17
2.3.2 Polimerizaci3n en soluci3n	18
2.3.3 Polimerizaci3n en suspensi3n	18
2.3.3 Polimerizaci3n en emulsi3n	19
2.4 Mecanismo de reacci3n de la polimerizaci3n en emulsi3n	23
2.5 Procesos de polimerizaci3n en emulsi3n	27
2.6 Copolimeros	28
2.6.1 Copolimerizaci3n v3a radicales libres	31
2.6.2 Copolimerizaci3n alternada	35
2.7 Co-monomeros	37
2.7.1 Imidas	37
2.7.1.1 N-Fenilmaleimida	37
2.7.2 Estireno	39
2.8 M3todos de caracterizaci3n	40
2.8.1 Propiedades t3rmicas	40
2.8.1.1 Modelos de predicci3n de T_g	43
2.8.2 Peso molecular	46
2.8.3 M3todos espectrosc3picos de an3lisis	48
2.9 Dise1o de experimentos metodo Taguchi	48

CAPITULO III	
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	61
3.1 Reactivos	61
3.2 Descripción del reactor	63
3.3 Diseño experimental por el método Taguchi	65
3.4 Procedimiento	70
3.4.1 Preparación del reactor	70
3.4.2 Preparación de los reactivos	70
3.5 Caracterización	73
3.5.1 Purificación de los productos obtenidos	73
3.5.2 Gravimetría	74
3.5.3 Viscosimetría	75
3.5.4 Espectroscopia de Infrarrojo	76
3.5.5 Calorimetría Diferencial de Barrido	76
3.5.6 Resonancia Magnética Nuclear	77
CAPITULO IV	
ANALISIS DE RESULTADOS	78
4.1 Gravimetría	79
3.2 Viscosimetría	83
3.3 Espectroscopia de Infrarrojo	90
3.2 Resonancia Magnética Nuclear	95
3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido	96
CAPITULO V	
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	99
CAPITULO VI	
CONCLUSIONES	105
CAPITULO VII	
APENDICE	107
CAPITULO VII	
BIBLIOGRAFIA	125

CAPITULO I INTRODUCCION

1.1 RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para la síntesis de copolímeros en emulsión de Estireno-N-Fenilmaleimida, por medio de procesos por lotes y semicontinuo, variando ciertos parámetros de proceso (concentración relativa de monómeros, iniciador, emulsificante, agente de transferencia de cadena y temperatura), utilizando el método de diseño experimental Taguchi, con el fin de estudiar su efecto sobre las propiedades del material obtenido.

Se realizó la caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos por gravimetría, viscosimetría, calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia en la región de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN).

En el caso del proceso por lotes, se obtuvieron las bandas características de infrarrojo, las cuales demostraron tener una concentración relativa muy cercana a la de alimentación, por otra parte, en DSC se obtuvieron dos temperaturas de transición vítrea, una correspondiente un homopolímero de Estireno (104 °C) y la otra correspondiente a un copolímero formado de Estireno-co-N-Fenilmaleimida (205-208 °C).

En caso del proceso semicontinuo, se estudiaron dos sistemas, donde se varió el iniciador utilizado (correspondiendo el sistema "A" a un iniciador por radicales libres y el sistema "B" a un iniciador redox), se obtuvieron las bandas características de infrarrojo, las cuales demostraron tener una concentración relativa muy cercana a la de alimentación, en el caso "A", se obtuvo un copolímero con Tg's de 118 hasta 138 °C, y en el caso "B", al igual que el proceso por lotes, se obtuvieron dos Tg's, demostrando así la importancia del tipo de iniciador en la estructura del material obtenido.

1.2 INTRODUCCION

Los polímeros en la actualidad, son materiales de gran importancia, sus aplicaciones son tan vastas que prácticamente están presentes en cualquier parte del quehacer humano, debido a esto, la necesidad de buscar polímeros con mejores propiedades con el objeto de poder darles nuevos usos y/o aplicaciones.

Uno de los objetivos es el de lograr materiales de gran estabilidad térmica, para lo cual se puede considerar a aquellos que muestran temperaturas de transición vítrea superiores a los 130 °C, los cuales son requeridos para la sustitución de materiales metálicos y cerámicos, en ciertas aplicaciones en la industria electrónica, automotriz, aeroespacial y petrolera.

El estireno es un producto de bajo costo. Sin embargo, este monómero no es capaz de formar polímeros con una elevada temperatura de transición vítrea. Por otra parte, se encuentra reportada en la literatura la copolimerización de N-arilmaleimida con diferentes donadores de electrones y se ha demostrado que se obtienen copolímeros con excelente estabilidad térmica, particularmente cuando se usa la N-fenilmaleimida.

En los intentos que se han hecho para obtener este copolímero se observa la presencia de graves problemas en la reacción por radicales libres, ya que la velocidad de reacción que se obtiene para este sistema es muy baja, la solubilidad del NPM en estireno es muy pobre y se presentan diversos problemas en la manipulación y purificación del copolímero.

Este trabajo pretende estudiar la influencia de la variación de parámetros tales como concentración de monómeros, de iniciador, de agente de transferencia de cadena, y comparar su efecto cuando el proceso por el cual se lleva a cabo la reacción es por lotes o semicontinuo, por lo cual se ha establecido el siguiente objetivo

1.3 OBJETIVOS

Observar el efecto de las diferentes variables que afectan la síntesis del copolímero, para poder establecer un mejor criterio sobre la obtención de estos materiales, para lo cual se propone:

- *Llevar a cabo la síntesis en emulsión de los copolímeros de Estireno-co-N-Fenilmaleimida en procesos por lotes y semicontinuos.*
- *Realizar la caracterización fisicoquímica, de los materiales obtenidos, mediante gravimetría, viscosimetría, calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia en la región de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN).*
- *Realizar una comparación de las propiedades térmicas del material con respecto a su estructura física y los modelos teóricos de predicción de la misma.*

CAPITULO II ANTECEDENTES

2.1 POLIMERIZACION

Un polímero es una especie química de peso molecular muy elevado, formado por la unión de unidades de peso molecular bajo que se repiten a lo largo de cadenas. Estas unidades se conocen como monómeros.

El proceso por el cual el monómero se convierte en polímero se denomina polimerización.

2.2 TIPOS DE POLIMERIZACION ^{7,8}

Una buena forma de clasificar los mecanismos de polimerización se basa en el mecanismo de reacción:

- *Polimerización por reacción en etapas.*
- *Polimerización por adición o crecimiento en cadena.*

La tabla 2.1 se sintetizan las diferencias entre los dos diferentes mecanismos:

2.2.1 Polimerización por reacción en etapas ^{7,8}

La polimerización en etapas se divide en policondensación y poliaductos. La polimerización en condensación se lleva a cabo entre moléculas polifuncionales, al reaccionar estas se forman otras moléculas pequeñas como subproducto de la reacción tales como el agua, estos subproductos se pueden separar del polímero, mientras en los poliaductos no se obtienen subproducto (el caso típico de estos son los poliuretanos).

En este tipo de polimerización: se pueden aislar a los intermediarios de reacción, el monómero se acaba al principio de la reacción, el peso molecular del polímero aumenta continuamente durante la reacción por lo que se requieren tiempos de reacción largos para obtener altos pesos moleculares, es esencial que los monómeros presenten una igual reactividad.

En esta polimerización no existe iniciación, la propagación se da por el crecimiento de ambos lados de las cadenas la terminación se da al establecerse el equilibrio químico, o con la adición de agentes monofuncionales (para evitar el crecimiento, desactivando a los extremos).

<i>Polimerización en cadena</i>	<i>Polimerización por etapas</i>
<i>Sólo la reacción de crecimiento adiciona a la cadena una unidad repetitiva cada vez.</i>	<i>Cualquiera dos especies moleculares presentes pueden reaccionar.</i>
<i>La concentración de monómero disminuye de modo continuo en el transcurso de la reacción.</i>	<i>El monómero desaparece al comienzo de la reacción: cuando el grado de polimerización es igual a 10, queda menos del 1 % de monómero.</i>
<i>Se forma rápidamente el polímero; el peso molecular cambia poco en el transcurso de la reacción.</i>	<i>El peso molecular del polímero aumenta continuamente durante la reacción.</i>
<i>Tiempos de reacción altos conducen a rendimientos elevados.</i>	<i>Tiempos de reacción elevados son esenciales para obtener pesos moleculares elevados.</i>
<i>La mezcla de reacción contiene monómero, polímero, y unos 10^8 partes de radicales en crecimiento.</i>	<i>En cualquier momento todas las especies moleculares están presentes, y tienen una distribución calculable.</i>

Tabla 2.1

2.2.2 Polimerización por adición ^{7,8}

La polimerización por adición se lleva a cabo entre moléculas con enlaces insaturados; en este tipo de polimerización, se alcanzan pesos moleculares altos desde los primeros instantes y cambia poco durante el transcurso de la reacción; tiempos de reacción altos conducen a conversiones altas, pero sin que se vea por ello afectado el peso molecular.

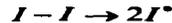
La polimerización por adición consta de los siguientes pasos:

1. Iniciación

Es la formación de un centro activo, transfiriendo el estado activo del iniciador al doble enlace de un monómero, el cual se vuelve capaz de continuar la reacción con un monómero no reactivo.

Dependiendo de la naturaleza del centro activo, la polimerización puede ser de tres diferentes tipos: radical libre, iónica (catiónica y aniónica), o de coordinación.

El tipo de centro activo mas estudiado, sin embargo, es el que se forma a través de un iniciador el cual se descompone en radicales libres.



Y este radical reacciona con un monómero dándole una actividad a la especie capaz de iniciar la polimerización de un monómero en principio no reactivo.



La disociación del iniciador requiere una alta energía de activación y no todos los radicales formados inician una cadena; una fracción de radicales puede desaparecer por una recombinación o por una reacción con oxígeno atmosférico u otros inhibidores.

La velocidad de iniciación depende de a) la velocidad de descomposición del iniciador la cual depende de la temperatura y de la naturaleza del solvente y b) la estabilidad del radical formado.

La iniciación de radicales libres es comúnmente inducida químicamente o por técnicas de radiación. Los iniciadores químicos son compuestos ricos en energía tales como peróxidos o compuestos azo.

La iniciación redox es usada para incrementar la velocidad de descomposición del iniciador peróxido a bajas temperaturas, reduciendo la energía de activación de la reacción de descomposición. Tales sistemas redox

disminuyen la posibilidad de reacciones laterales las cuales pueden cambiar las propiedades del polimero resultante.

Asimismo los radicales libres pueden ser generados por luz, radiación o calentamiento el cual resulta en la excitación del propio monómero, los electrones son movidos de un estado estable a orbitales de mayor energía formando bi-radicales los cuales cambian en polimeros mono-radicales:



Esta técnica es usada frecuentemente para evitar la contaminación del polimero con residuos del iniciador.

2. Propagación

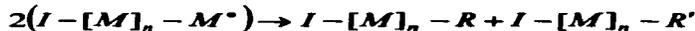
La propagación de la cadena es la rápida adición de una nueva unidad de monómero a la especie activa, para formar un polimero de alto peso molecular. El cambio del enlace π a enlace σ , da como resultado calor por la diferencia de energía de ambos.



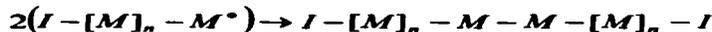
En contraste con la iniciación, la velocidad de la reacción de propagación es menos dependiente de la temperatura, y el grado de polimerización es proporcional a la relación de la rapidez de reacción de propagación y la rapidez de reacción de terminación.

3. Terminación.

La terminación es la desaparición del centro activo. La polimerización por radicales libres siempre involucra la desaparición del electrón no apareado. Esta desaparición puede darse por la fuerte tendencia del radical a reaccionar entre sí o por desproporción entre dos cadenas.



O por recombinación de dos cadenas crecientes



Obviamente las cadenas terminadas por recombinación son más largas que las terminadas por desproporción.

La desactivación de la cadena creciente también puede ocurrir a través de la transferencia del centro activo de la cadena a otra molécula. Esto sucede mediante la abstracción de un átomo de otra molécula tal como el iniciador monómero, solvente, cadenas de polímeros completados, modificadores o impurezas.

La molécula del cual el átomo ha sido abstraído se convertirá en un radical libre y empezará una nueva molécula. De acuerdo con esto la velocidad de polimerización no decrece pero el peso molecular sí decrece.

2.3 TECNICAS DE POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES

La técnica por la cual el monómero se transforma a un polímero depende en gran medida de la naturaleza del monómero, el fin de uso del polímero, el peso molecular deseado, la velocidad de polimerización y el control de reacciones laterales, así como del control del calor de reacción.

Se han desarrollado varias técnicas para la polimerización vía radicales libres y cada una tiene sus propias ventajas y desventajas.

2.3.1 Polimerización en masa ^{7,9,18}

La polimerización en masa es una técnica simple y consiste en llevar a cabo la reacción en el monómero solo, con o sin iniciador, en ausencia de solventes. En esta técnica pueden darse dos casos: a) el polímero es soluble en el monómero y por lo tanto hay un incremento en la viscosidad con el progreso de la polimerización. b) el polímero es insoluble en el monómero y al alcanzar cierto grado de polimerización precipita, sin incrementar la viscosidad de la solución.

La mayor ventaja de la técnica es la alta pureza y el alto peso molecular del polímero formado debido a la disminución de la posibilidad de transferencia de cadena.

2.3.2 Polimerización en solución ^{7.9.14}

En la polimerización en solución el monómero es diluido en un solvente inerte (el cual puede o no ser solvente del polímero) para ayudar a la disipación del calor exotérmico de la reacción y facilitar el contacto entre el monómero y el iniciador.

Si el solvente de la reacción es compatible con el polímero, entonces el polímero puede ser formado en solución y puede ser aislado por adición de un no solvente, el cual causa la precipitación. Sin embargo si el solvente es no compatible con el polímero, entonces el polímero precipita cuando se forma.

La mayor desventaja del método es la posibilidad de que el solvente actúe como un agente de transferencia de cadena, lo que puede llevar a un polímero de bajo peso molecular.

2.3.3 Polimerización en suspensión ^{7.9.15}

Esta polimerización se realiza en un sistema acuoso con el o los monómeros en una fase dispersa, los cuales darán lugar a un polímero como fase sólida dispersa.

El proceso se distingue de la superficialmente similar polimerización en emulsión por la localización del iniciador y la cinética que obedece. En una polimerización en suspensión típica el iniciador esta disuelto en el monómero y la cinética es la misma que la polimerización en masa.

La dispersión del monómero en gotitas, típicamente de 0.01-0.3 cm. de diámetro, se mantiene por una combinación de agitación y uso de agentes estabilizadores solubles en agua.

Entre estos agentes de estabilización puede incluirse materiales orgánicos e inorgánicos insolubles finamente divididos, que interfieren en la aglomeración mecánicamente, electrolíticos para aumentar la tensión interfacial entre las

fases y polímeros solubles en agua para aumentar la viscosidad de la fase acuosa.

La tendencia a aglomerarse puede hacerse crítica cuando la polimerización ha avanzado hasta el punto en el que las perlas del polímero se hacen pegajosas. Al completarse la reacción, a veces se libera el polímero del estabilizador lavándolo, y se seca. En algunas aplicaciones, las perlas y/o gránulos del polímero pueden utilizarse directamente, mientras que en otras es necesaria su compactación.

2.3.4 Polimerización en emulsión ^{7, 13, 14}

La polimerización en emulsión es en la actualidad el proceso predominante en las polimerizaciones comerciales de: acetatos de vinilo, cloroprenos, varias copolimerizaciones de acrilatos y copolimerizaciones de butadieno con estireno y acrilonitrilo; es también usada para metacrilatos, cloruro de vinilo, acrilamidas, y algunos etilenos fluorados.

La polimerización en emulsión se diferencia de la polimerización en suspensión en:

- *El tamaño de la gota son del orden de 0.1 μm , unas diez veces menores que las mas pequeñas encontradas en la polimerización en suspensión.*
- *En el tipo de iniciador, ya que en emulsión este es soluble en la fase acuosa, y en suspensión en la fase orgánica*
- *En la dependencia del peso molecular del polímero con los parámetros de reacción.*

El proceso de polimerización en emulsión tiene distintas ventajas, a saber: el estado físico de la emulsión (coloidal), facilita el control del proceso, se evitan los problemas térmicos y de viscosidad que son muy significativos en la polimerización en masa.

Los productos de una polimerización en emulsión, pueden, en muchas instancias, ser usado directamente sin separarse (otra manera de usarse es realizando un proceso de mezclado, (ej. la adición de pigmentos) tales

aplicaciones incluyen pinturas, recubrimientos, acabados, pulidores de piso, pegamentos, etc.

En la polimerización en emulsión se puede aumentar el peso molecular del polímero sin disminuir la rapidez de reacción, o se pueden hacer grandes modificaciones en el peso molecular del polímero, usando un agente de transferencia de cadena, bajando la concentración del iniciador o la temperatura de reacción.

Los componentes típicos del sistema de polimerización en emulsión son: el (los) monómero(s), el iniciador, el dispersante, el emulsificante, un regulador de pH y en ocasiones un agente de transferencia de cadena.

El dispersante (líquido) es el medio en el cual se dispersan los diferentes componentes de la emulsión, generalmente agua deionizada, ya que la presencia de iones extraños o en concentraciones no controladas, puede interferir en el proceso de iniciación y la activación del emulsificante. La proporción de agua con relación al monómero generalmente esta en el intervalo 70/30 a 40/60 (relación peso).

El emulsificante (también llamado surfactante o jabón) es un compuesto en el cual sus moléculas constan de una parte hidrofílica y otra hidrofóbica capaces de formar micelas en la solución. Estos agentes proporcionan la estabilidad coloidal y definen el tamaño y número de partículas de látex. Los emulsificantes se clasifican en aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfiónicos, y zwitteriónicos.

Los emulsificantes aniónicos son los más usados comúnmente en los sistemas de polimerización, en concentraciones del 0.2% al 2% en agua.

Los emulsificantes no iónicos en general, se usan menos ya que su eficiencia para producir emulsiones estables es menor. Sin embargo, se emplea cuando se desea que el látex final sea insensible, en un amplio intervalo, a los cambios de pH. Se usan en mayor concentración que los aniónicos, 2 al 10% con respecto al agua.

Algunos emulsificantes no iónicos, como el polióxido de etileno, el alcohol polivinílico y la hidroxietil celulosa se usan algunas veces junto con surfactantes aniónicos para mejorar algunas propiedades del látex, o bien para controlar el tamaño de partícula y su distribución, para reforzar la

postpolimerización, la estabilidad coloidal contra la agitación mecánica, el congelamiento y los electrolitos agregados.

Los emulsificantes catiónicos se usan menos debido a su poca eficiencia como emulsificantes y a sus efectos adversos sobre el iniciador. Pueden usarse para obtener látex cuyas partículas tengan cargas positivas, y para látex con aplicaciones especiales para recubrimientos de papel y aditivos para asfalto.

Los iniciadores de radicales libres, solubles en agua, predominan sobre los solubles en aceite cuando se preparan emulsiones acuosas y pueden ser de dos tipos:

- **Aquellos que forman radicales libres por ruptura térmica.**
- **Los que generan radicales libres por mecanismos de transferencia de electrones y que requieren de un iniciador de radical libre y un agente reductor (sistemas redox). Estos son los mas comunes, ya que proporcionan fases de iniciación moderadas a temperaturas relativamente bajas (-50 a 50 °C).**

El iniciador soluble en agua, que normalmente se usa es una sal inorgánica de ácido persulfórico, como persulfato de potasio, que se disocia en dos radicales aniónicos de sulfato que pueden comenzar la polimerización.

Los iniciadores redox son una mezcla de agente oxidante y un agente reductor cuyas reacciones generan los radicales (como persulfato-bisulfito), son útiles para la polimerización a bajas temperaturas. Los iniciadores solubles en aceite, como compuestos azo, también se usan en polimerización en emulsión.

Una variedad de agentes de transferencia de cadena, como los mercaptanos, se usan para controlar el peso molecular del polímero principalmente.

2.4 MECANISMO DE REACCIÓN DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION^{13,1719}

Quizás el rasgo más importante de polimerización en emulsión es su heterogeneidad de inicio a fin.

Al mezclar los monómeros, agua y el emulsificante, las moléculas del emulificante se arraciman en micelas con sus centros hidrófobos englobando al monómero; sus diámetros típicos son del orden de 5-15 nm, y su densidad numérica es del orden de 10^{17} - $10^{18}/dm^3$.

El monómero, se encuentra en forma de gotas de gran tamaño con moléculas de surfactante adsorbidas en sus superficies; sus diámetros están típicamente en el intervalo de 1-10 μm , y se encuentran en un número de 10^9 - $10^{11}/dm^3$.

Al agregar el iniciador, se forman radicales en la fase acuosa aproximadamente a razón de 10^{16} - 10^{18} radicales $/dm^3$ s. Estos radicales se propagan en la fase acuosa para formar oligoradicales por la adición de las moléculas del monómero —presente como una pequeña porción del monómero total— disuelto en la fase acuosa.

La nucleación de partícula empieza en este punto a través de uno o mas mecanismos (micelar, homogéneo o gota); formando partículas de polímero, que se hinchan con monómero por difusión de este a partir de sus gotas presentes en el medio.

Estas partículas del polímero, hinchadas con monómero, son los sitios principales donde se llevan a cabo las reacciones de propagación, dando como resultado el crecimiento de la partícula.

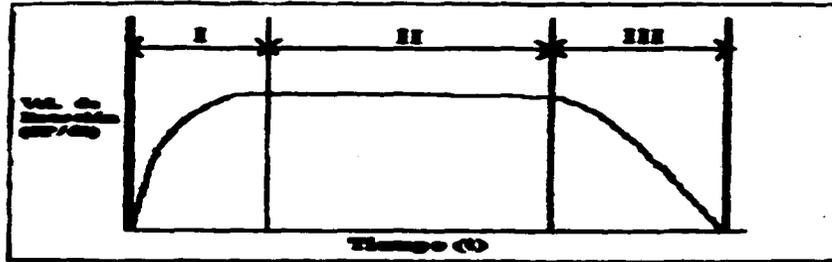
El monómero requerido para esta propagación proviene de las gotas de monómero de donde se difunde a través de la fase acuosa. La redistribución de moléculas del surfactante de las micelas que no han iniciado y/o las superficies de las gotas que desaparecen, y su adsorción en la superficie de las partículas crecientes del polímero mantienen la estabilidad coloidal de las partículas.

La polimerización se completa cuando todo el monómero se convierte en polímero. El producto final comprende partículas submicromicas con polímero dispersas en la fase acuosa, y estabilizadas principalmente por la capa de surfactante adsorbido.

Harkins da una descripción cualitativa de la polimerización en emulsión, y la divide en tres intervalos -I, II y III-

Intervalo I: Este intervalo ocurre al inicio de la reacción en cuanto se introduce el iniciador al sistema y este es descompuesto térmicamente en radicales los cuales son capturados por las micelas.

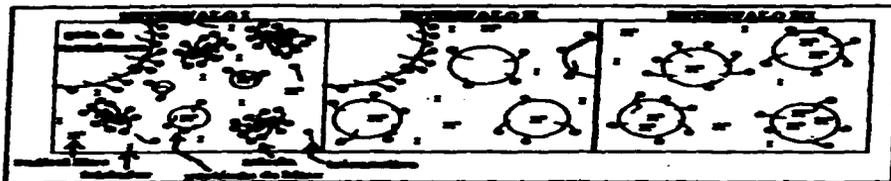
Las partículas de látex se forman en esta etapa y comienzan a crecer en presencia de las gotas de monómero y, normalmente de tensoactivo. La rapidez de reacción aumenta rápidamente en esta etapa, y el sistema presenta una baja viscosidad, correspondiente a una solución micelar de jabón.



Intervalo II: Este intervalo ocurre una vez que la nucleación ha cesado, esto es cuando se han formado todas las partículas que habrá durante el resto del proceso.

Las partículas comienzan a crecer en presencia de las gotas de monómeros, las cuales alimentan a las partículas manteniendo la concentración de monómero constante dentro de las partículas (es importante puntualizar que la polimerización se lleva a cabo dentro de las partículas).

Durante esta etapa la velocidad de reacción se mantiene constante o decrece muy ligeramente. Se observa un aumento significativo en la viscosidad debido a la desaparición del jabón micelar.



Intervalo III: Este intervalo comienza cuando las gotas de monómero se agotan; este cambio puede verse a simple vista cuando la fase dispersa del monómero desaparece. A partir de este momento la polimerización se lleva a cabo usando el monómero residual de las partículas.

La tasa de reacción decrece hasta hacerse igual a cero debido al decremento en la cantidad del monómero.

Intervalo	Tiempo (min)	Monómero	Partículas	Tasa de reacción	Temperatura	Viscosidad	Estado del sistema
I	0-10	PRESENTES	PRESENTES	CRECE	CRECE		PERIODO DE NUCLEACIÓN
II	10-40	AUSENTES	PRESENTES	CONST.	CRECE		CONSTANTE
III	40-100	AUSENTES	PRESENTES	CONST.	APROX. CONST.		DECRECE

Tabla 2.2 Detalles cualitativos de los intervalos de la polimerización en emulsión

2.5 PROCESOS DE POLIMERIZACION EN EMULSION ¹³

Normalmente se usan tres tipos de procesos en polimerización en emulsión: por lotes, semicontinuo y continuo.

En una polimerización por lotes, todos los ingredientes se agregan al inicio de la polimerización, y esta empieza en cuanto se agrega el iniciador, la temperatura aumenta, con la formación y crecimiento simultaneo de partículas látex; es necesario ejercer un control de las variables que pueden afectar el curso de la polimerización, entre otras cosas la temperatura del sistema, es

decir disipar el calor generado por la reacción y mantener una atmósfera inerte.

Con el fin de ejercer algún control en la reproducibilidad del número y tamaño de partículas, con frecuencia se utiliza un látex de semilla prefabricadas al inicio de la polimerización.

En el proceso semicontinuo, uno o más de los ingredientes se agrega continuamente o en incrementos. Los monómeros pueden agregarse solos, o en emulsión. Las diferentes formas de adición de los ingredientes, normalmente conducen a perfiles diferentes de formación y crecimiento de partículas a lo largo del proceso de polimerización

La ventaja de este proceso es la habilidad de ejercer un control riguroso sobre las variables de una polimerización en emulsión que incluyen la rapidez de polimerización así como la rapidez de generación y disipación de calor de polimerización, el número de partículas, la estabilidad coloidal, la composición del copolímero y la morfología de la partícula.

En el proceso continuo, los ingredientes de la polimerización se alimentan de manera continua en uno o más reactores conectados en serie, mientras el producto de látex es simultáneamente sacado en la misma proporción. Los procesos continuos pueden ofrecer las ventajas de alta rapidez de producción, disipación de calor constante, y calidad uniforme de látex.

2.6 COPOLIMEROS ^{15,18,19}

Cuando un polímero se forma por medio de uniones entre sí de un solo tipo de molécula pequeña o monómero, se le dice homopolímero. Cuando, en cambio, dos ó más tipos diferentes de monómeros están unidos a la misma cadena polimérica, el polímero es denominado copolímero. Sean dos monómeros A y B. A y B pueden constituir un copolímero de distintas maneras.

Cuando los dos monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado, el copolímero es denominado obviamente, un copolímero alternante.



copolímero alternado

Si los monómeros no presentan ningún orden se dice que se tiene un copolímero al azar.



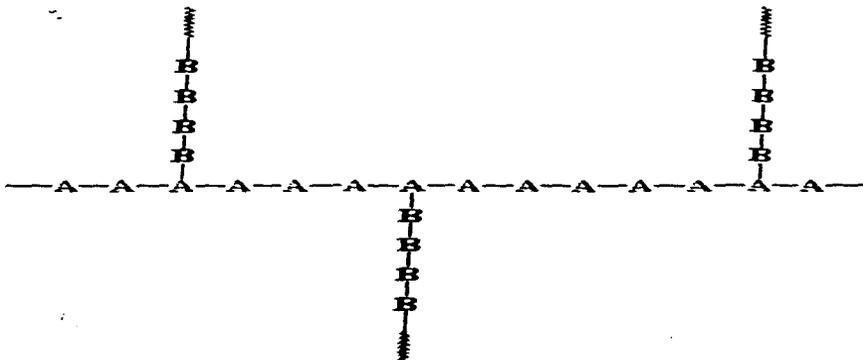
copolímero al azar

En un copolímero en bloque, cada monómero de un mismo tipo se encuentra agrupados entre sí. Un copolímero en bloque se puede imaginar como dos homopolímeros unidos por sus extremos.



copolímero en bloque

Cuando las cadenas de un polímero formado a partir del monómero B se encuentran injertadas en una cadena polimérica del monómero A, se tiene un copolímero de injerto o injertado.



copolímero de injerto

Un tipo de copolímero de injerto es el poliestireno de alto impacto, abreviado en inglés como HIPS. Consta de una cadena principal de poliestireno y cadenas de polibutadieno injertadas en dicha cadena principal. El poliestireno le confiere resistencia al material, en tanto que las cadenas del elastómero polibutadieno le otorgan la elasticidad suficiente como para lograr que sea menos quebradizo.

La copolimerización permite la síntesis de una variedad muy grande de polímeros y se usa frecuentemente para obtener un mejor conjunto de propiedades para aplicaciones comerciales. Las propiedades fisicoquímicas de un mismo copolímero pueden variar de acuerdo a la forma que adopte su estructura y secuencia.

Los copolímeros han recibido un gran interés de parte de investigadores, debido a que la estructura de un polímero puede variar, en función del tipo y concentración de los monómeros base, para obtener un producto con las propiedades deseadas.

Por ejemplo, se puede incluir un monómero capaz de plastificar el polímero, es decir, hacerlo más flexible. O bien, el monómero copolimerizador puede aportar grupos funcionales que a su vez se puedan hacer reaccionar con otros para generar polímeros con diferentes propiedades.

2.6.1 Copolimerización vía radicales libres ^{7,15}

En la copolimerización por radicales libres, la reactividad se ve influenciada por la naturaleza del extremo terminal de la cadena en formación, esto es, del monómero adicionado previamente.

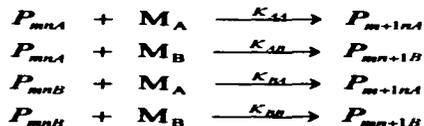
Aunque la reactividad de un monómero en una copolimerización no se puede predecir a partir de su comportamiento en la homopolimerización, con el modelo llamado terminal se puede predecir, con cierto grado de error, la microestructura del copolímero y en algunos casos la velocidad de consumo de los monómeros.

En otros casos será necesario el uso de modelos más sofisticados para predecir detalles en la microestructura de la cadena polimérica.

La hipótesis básica del modelo terminal, consiste en considerar que la reactividad del centro activo depende solamente de la última unidad

monomérica de la cadena, por tanto, para una copolimerización binaria, la microestructura de la cadena y el consumo de monómeros está descrito por solamente cuatro reacciones de propagación.

Cabe mencionar que la cadena debe ser suficientemente larga para asegurar que el consumo de monómero en reacciones laterales sea despreciable (suposición de la cadena larga).



Donde $P_{m n A}$ es una cadena viva con m unidades del monómero A (MA) y n unidades del monómero B y con el centro activo localizado en el monómero terminal A.

Las velocidades de desaparición de los monómeros son:

$$\begin{aligned}
 -\frac{dM_A}{dt} &= K_{AA}[M_A^*][M_A] + K_{BA}[M_B^*][M_A] \\
 -\frac{dM_B}{dt} &= K_{AB}[M_A^*][M_B] + K_{BB}[M_B^*][M_B]
 \end{aligned}$$

Haciendo uso de la suposición del estado estacionario, es decir, que las velocidades de reacción cruzadas son iguales y haciendo la manipulación algebraica adecuada, se puede llegar a la ecuación de copolimerización:

$$\frac{dM_A}{dM_B} = \frac{M_A + r_A M_A + M_B}{M_B + M_A + r_B M_B}$$

En donde r_A , r_B son las llamadas relaciones de reactividad y se definen como:

$$r_A = \frac{K_{AA}}{K_{AB}}$$

$$r_B = \frac{K_{BB}}{K_{BA}}$$

Donde:

K_{ij} son las constantes de velocidad de propagación.

dM_A/dM_B es la relación molar de los monómeros en el copolímero.

M_A , M_B es la concentración molar de los monómeros en la alimentación.

La ecuación de copolimerización se puede expresar en términos de fracción mol. En lugar de concentración. Si f_A y f_B son la fracción mol de los monómeros en la alimentación, entonces:

$$F_A = \frac{M_A}{M_B} * \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2 f_A f_B + r_B f_B^2}$$

Donde F_A , F_B son la fracción mol de los monómeros en el copolímero.

Generalmente en una copolimerización, la composición del copolímero no corresponde a la composición de alimentación, esto se debe a que los monómeros presentan distintas tendencias a reaccionar dependiendo del comonómero con que reaccionen. Pero en el caso en que dichas composiciones sean iguales, entonces se trata de una copolimerización azeotrópica.

Dependiendo de los valores numéricos de las relaciones de reactividad, se pueden tener distintos tipos de comportamiento en la copolimerización:

a) $r_1 r_2 = 1$.

Se llama copolimerización ideal y significa que las dos especies propagantes M_1^* y M_2^* tienen la misma preferencia a reaccionar con uno u otro de los dos monómeros.

b) $r_1 r_2 = 0$.

Este tipo de comportamiento se conoce como polimerización alternada. Bajo estas circunstancias, los monómeros se añaden en cantidades equimolares en un arreglo alternado a la cadena polimérica. El copolímero siempre tiene la misma estructura independientemente de la composición de alimentación. Conforme el producto $r_1 r_2$ tienda a cero, se incrementa la tendencia a la alternancia.

Es importante hacer hincapié en el hecho práctico que cuando $r_1 r_2$ es muy pequeña la tendencia a la alternancia es muy grande y que el intervalo de composiciones de copolímero que se pueden obtener es limitado.

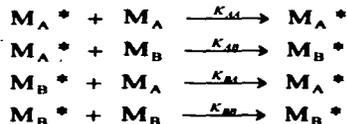
$$c) \quad r_1 > 1, r_2 > 1$$

Cuando se tiene este caso, la tendencia es a formar bloques de ambos monómeros en la cadena. El caso extremo corresponde a la homopolimerización simultánea de los dos monómeros y no se ha observado excepto en uno o dos sistemas

2.6.2 Copolimerización alternada. ^{7,15}

Cuando dos monómeros copolimerizan, la composición del producto es diferente a la composición inicial de alimentación. Esto sugiere que hay factores que gobiernan la incorporación de cada monómero a la cadena en crecimiento.

Si las reacciones de propagación son:



Las constantes de velocidad de reacción se pueden expresar en términos de las relaciones de reactividad: $r_A = K_{AA}/K_{AB}$ y $r_B = K_{BB}/K_{BA}$ las cuales son una medida de la preferencia del radical terminal a agregar un monómero del mismo tipo o a agregar al otro monómero.

Para obtener una estructura alternada los valores de K_{AB} y K_{BA} deben ser mucho mayores que los de K_{AA} y K_{BB} y, por tanto, r_A y r_B tenderán hacia cero. Así, para un copolímero alternado, su composición es esencialmente constante e igual a 1:1 en mol, independientemente de la composición inicial de alimentación.

Sin embargo, este no es el único criterio para determinar la tendencia a formar copolímeros alternados, también hay que tomar en cuenta efectos estéricos, la polaridad de los dobles enlaces de los co-monómeros y la dificultad de éstos para producir los homopolímeros.

En general, cuando en una copolimerización vía radicales libres, se involucra a un fuerte donador de electrones y a un fuerte aceptor de electrones, el copolímero resultante presentará una estructura alternada.

Ejemplos típicos de estos monómeros se muestran en la tabla 2.3 y, por tanto, una copolimerización que involucre a un monómero de una columna con otro monómero de la otra columna, el producto obtenido presentará un alto grado de alternancia.

<i>Donadores</i>	<i>Aceptores</i>
<i>Butadieno</i>	<i>Acrilonitrilo</i>
<i>α-Metilestireno</i>	<i>Anhídrido maleico</i>
<i>Metilmetacrilato</i>	<i>Maleimida</i>
<i>Estireno</i>	<i>Acrilato de metilo</i>
<i>Acetato de Vinilo</i>	<i>N-Fenilmaleimida</i>
<i>Cloruro de vinilo</i>	

Tabla 2.3

2.7 CO-MONOMEROS

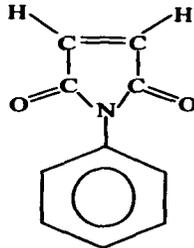
2.7.1 Imidas

Las imidas son compuestos que contienen el grupo funcional CO-N-CO , derivados diácido del amoniaco, que contienen dos grupos acilo atacando al mismo nitrógeno realzando la acidez del grupo NH. Su química se parece mucho a la de las amidas y otros derivados funcionales de los ácidos carboxílicos.

Las imidas son esencialmente neutras en solución acuosa, ya que, el par electrónico del nitrógeno esta parcialmente deslocalizado sobre los grupos carbonilo. Son altamente solubles en polielectrolitos y, para el caso de soluciones estables, existe cierta sensibilidad a la temperatura, concentración y humedad; de hecho, para soluciones concentradas de poliimidas, se tiene que son más estables que soluciones diluidas.

2.7.1.1 N-Fenilmaleimida

La N-Fenilmaleimida, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, con peso molecular de 173.16 g/mol, se encuentra como cristales de color amarillo canario, con punto de fusión 85-89 °C. Es soluble en dimetil acetoimida, acetona, cloroformo, benceno, ciclohexano y xileno.



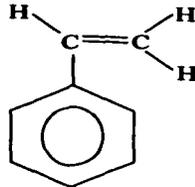
N-Fenilmaleimida

Se han encontrado diversas aplicaciones a la N-Fenilmaleimida, las cuales podemos dividir en tres grupos:

- 1. Polímeros: Fabricación de copolímeros transparentes y coloridos moldeables y resistentes al calor, a la flama y a el impacto.*
- 2. Compuestos: Se realizan investigaciones para que forme parte de ácidos granulares de imidas, agroquímicos, fungicidas y agentes antimicrobianos, inhibidores químicos, agentes absorbentes de agua, drogas, etc.*
- 3. Reacciones específicas: La N-Fenilmaleimida se emplea como cicloaductor en la reacción Diels-Alder y en la obtención de algunas sustancias como la benzaldoxima.*

2.7.2 Estireno

La producción a nivel comercial es por deshidrogenación de etilbenceno, obtenido mediante alquilación de benceno con etileno; también mediante el proceso de Lyondell (POSM) se produce óxido de propileno con estireno como subproducto.



Estireno

Ventajas: los copolímeros del estireno que representan aproximadamente el 18 % de su demanda total, se encuentran bien colocados dentro de sectores específicos del mercado. Así, ABS, SAN y SBR son copolímeros altamente usados en los sectores automotriz, de construcción, electrónico, herramientas, tuberías, neumáticos, etc.

Desventajas: la demanda de poliestireno (66 % de la aplicación del monomero) se ha visto disminuida últimamente, y esto es debido a los bajos costos de ciertos materiales como el etileno producido con gas natural.

2.8 METODOS DE CARACTERIZACION ^{7,10}

La caracterización molecular de un polímero, es el proceso por el cual se obtiene información acerca de:

- *La estructura química de las macromoléculas.*
- *El peso promedio molecular del sistema.*
- *La distribución de pesos moleculares*
- *El tamaño de las macromoléculas.*
- *La forma de las macromoléculas, la forma que toman los agregados moleculares.*
- *Los movimientos moleculares originados por el calentamiento del sistema.*

El objetivo terminal de un proceso de caracterización debe ser, correlacionar las características y propiedades de las moléculas (microestructura) de un polímero, con sus propiedades macroscópicas o sea con aquellos parámetros fisicoquímicos empleados en el diseño de ingeniería.

2.8.1 Propiedades térmicas. ^{7,11,19}

Por medio del análisis térmico, se pueden estudiar los cambios de entalpía asociados con el calentamiento, enfriamiento templado, cristalización, o diferentes tratamientos térmicos de los polímeros, y además se pueden estudiar una gama de respuestas de los sistemas poliméricos a la temperatura, que incluyen polimerización, degradación u otros cambios químicos.

Un polímero puede ser termoplástico, el cual al ser calentado se ablanda ó se funde; o termofijo el cual al ser calentado se descompone antes de fundir.

Los polímeros presentan actividad térmica importante, así pues el tratamiento usual que se le da a una muestra de polímero es un enfriamiento a la temperatura del nitrógeno líquido y posteriormente un calentamiento a rapidez constante, con el fin de registrar las etapas térmicas que presentará el polímero.

La primera etapa que se registra es el cambio de un estado sólido amorfo a un estado viscoelástico esta etapa se llama Temperatura de transición vítrea T_g .

Se aplica a polímeros amorfos, aunque los polímeros semicristalinos también tienen ó presentan T_g porque todos los polímeros tienen regiones amorfas entre las regiones microcristalinas.

Si se emplea un polímero semicristalino a una temperatura superior a la T_g de las regiones amorfas, éstas últimas serán flexibles y el material será viscoelástico. Si la temperatura es inferior a la T_g , las regiones amorfas serán vítreas y el material será quebradizo y duro.

Si se continua el calentamiento, se presenta además una liberación de calor importante cuando la muestra se cristaliza (transición de un líquido viscoso a un sólido microcristalino) temperatura de transición cristalina T_c .

A mayor temperatura, se presenta una absorción de calor que se emplea para fundir al polímero llamada temperatura de fusión T_m .

Si el proceso continúa a mayores temperaturas, pueden darse reacciones que modifican la estructura química. Como pueden ser reacciones de reticulación o de oxidación. Finalmente se presenta una fuerte absorción cuando el polímero se degrada.

La T_g suele ser la mitad o dos tercios de la T_m para casi todos los polímeros cuando las temperaturas están dadas en grados absolutos, las desviaciones a esta regla se deben a distribuciones poco usuales de peso molecular, rigidez en la cadena y simetría.

La T_g puede variar según el peso molecular del polímero, del método de preparación, la distribución de grupos terminales y el grado amorfo de una muestra polimérica.

Estabilidad térmica: se puede presentar inestabilidad térmica a temperaturas elevadas cuando el material se oscurece, hay desprendimiento

de gas, se abrigillanta o hay un incremento o decremento irreversible en la fluidez.

2.8.1.1 Modelos de predicción de la T_g .¹⁵

De los modelos que se han desarrollado, para predecir T_g en copolímeros estadísticos, se describen los de Fox, Gordon-Taylor, Barton y Johnston.

Modelo de Fox

Este modelo propone una relación simple para establecer la dependencia de la temperatura de transición vítrea con la composición para un copolímero. Esta relación es:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a}{T_a} + \frac{W_b}{T_b}$$

T_a y T_b representan las temperaturas absolutas de transición vítrea de cada homopolímero, W_a y W_b son las fracciones en peso en el copolímero.

Modelo de Gordon-Taylor

Gordon y Taylor derivaron una ecuación para predecir la temperatura de transición vítrea a partir de las temperaturas de transición de segundo orden de los polímeros puros.

$$T_g = \frac{T_a T_b}{T_a + (T_b - T_a) W_a}$$

Donde T_a , T_b , W_a y W_b representan lo mismo que en el caso anterior.

Modelo de Barton

Barton, propone una ecuación que relaciona la temperatura de transición vítrea de los copolímeros, con su estructura molecular en términos de la fracción mol, de las diferentes secuencias de diadas formadas de unidades de monómeros combinados en la cadena polimérica y los parámetros de transición vítrea (T_{ij}) característicos de cada tipo de secuencia ij .

En un copolímero formado por los monómeros A y B, hay cuatro secuencias de pares de unidades estructurales, las cuales se pueden representarse por AA, AB, BA y BB. Di Marzio y Gibbs señalaron que la rigidez de la cadena de una secuencia AB o BA es diferente a la de, la secuencia AA o BB y, entonces se debe tener en cuenta la distribución de secuencias con el fin de hacer predicciones adecuadas al valor de T_g en un copolímero cuando la fracción de secuencias AB y BA es grande.

Barton parte de la ecuación de Gibbs y Di Marzio:

$$T_g = n'_a T_a + n'_b T_b$$

T_g , T_a y T_b son los valores de las temperaturas de transición vítrea del copolímero y de los homopolímeros de A y B respectivamente. n'_a , n'_b son las fracciones de enlaces rotacionales en las unidades A y B del copolímero.

Barton propone que se extienda. Para diferenciar las contribuciones a la T_g de todas las secuencias de diadas AA, AB, BA y BB en el copolímero:

$$T_g = n'_{aa} T_{aa} + n'_{bb} T_{bb} + (n'_{ab} + n'_{ba}) T_{ba}$$

T_{aa} , T_{bb} y T_{ab} corresponden a las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros de A y B y a la del copolímero alternado respectivamente. n'_{ij} es la fracción mol de enlaces rotacionales contenidos en la secuencia

Modelo de Johnston

Johnston demuestra que la distribución de secuencias de monómeros en copolímeros puede afectar a la T_g debido a que las interacciones por la formación de diadas AA o AB son diferentes de las que se presentan en las diadas AA o BB, por lo cual para predecir a la T_g es necesario tomar en consideración la distribución de secuencias de los monómeros y asignar a las diadas AB, BA, AA y BB sus propios valores de T_g .

Las probabilidades de enlace pueden calcularse a partir de la composición en la alimentación de monómeros y de las relaciones de reactividad:

$$P_{aa} = \frac{r_1 \cdot \%A_f}{r_1 \cdot \%A_f + \%B_f}$$

$$P_{ab} = \frac{\%B_f}{r_1 \cdot \%A_f + \%B_f}$$

$$P_{ba} = \frac{\%A_f}{\%A_f + r_2 \cdot \%B_f}$$

$$P_{bb} = \frac{r_2 \cdot \%B_f}{\%A_f + r_2 \cdot \%B_f}$$

Donde $\%A_f$ y $\%B_f$ es el porcentaje en mol de A y B en la mezcla inicial de monómeros.

Usando las probabilidades se puede establecer una ecuación para predecir la transición vítrea en copolímeros:

$$\frac{1}{T_R} = \frac{W_a P_{aa}}{T_{Raa}} + \frac{W_a P_{ab} + W_b P_{ba}}{T_{Rab}} + \frac{W_b P_{bb}}{T_{Rbb}}$$

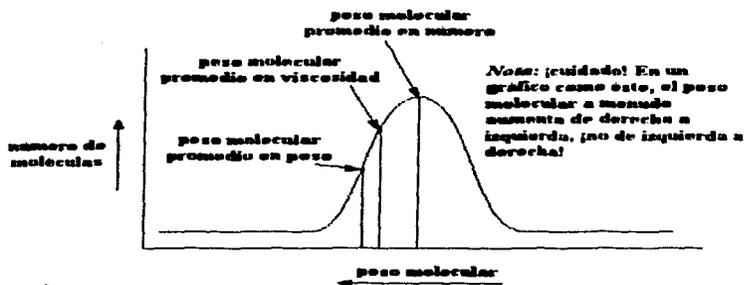
W_a y W_b son las fracciones peso de los monómeros A y B en el copolímero y T_{Raa} , T_{Rbb} y T_{Rab} corresponden a las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros de A y B y del copolímero alternado respectivamente.

2.8.2 Peso molecular ^{11,19}

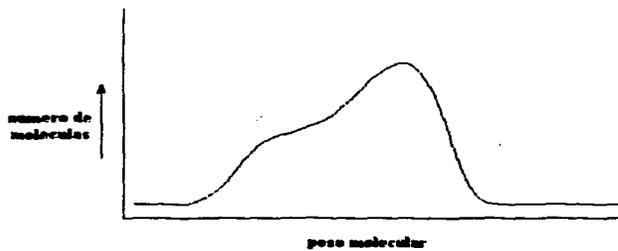
Los productos poliméricos contienen moléculas que presentan longitudes de cadena muy diferentes, la longitud de cadena es determinada por sucesos aleatorios, tanto en los procesos de polimerización por adición como en etapas, por lo tanto se tiene una distribución de pesos moleculares.

Para algunos tipos de polimerización la distribución de pesos moleculares resultante puede calcularse estadísticamente, por lo que, la medición experimental del peso molecular puede dar solo un valor medio.

De manera general se espera una distribución de pesos moleculares de la siguiente forma:



Pero la distribución de pesos moleculares no siempre es así. A veces las distribuciones moleculares se presentan de este modo:



Este tipo de distribución puede resultar de algo llamado efecto Tromsdorff, que encontramos en una polimerización vinílica por radicales libres.

2.8.3 Métodos espectroscópicos de análisis ^{7,9}

Los espectros más comúnmente usados para el estudio de polímeros son:

<i>Vibracional:</i>	<i>Infrarrojo, Raman</i>
<i>Resonancia Spin:</i>	<i>RMN, ESR</i>
<i>Electrónico:</i>	<i>Ultravioleta Visible</i>
<i>Dispersión:</i>	<i>Rayos X, Electrónica, Neutrónica.</i>

2.9 DISEÑO DE EXPERIMENTOS METODO TAGUCHI^{20,21,22,23}

TAGUCHI desarrolló una aproximación al diseño de experimentos con el objetivo de reducir los costos emanados de la experimentación, esta aproximación es más práctica que teórica y se interesa más por la productividad y los costos de producción que por las reglas estadísticas.

Los conceptos de estas técnicas están basados en las relaciones de costos y beneficios.

Existen algunos factores de ruido que afectan los procesos, y son aquellos que causan que una característica funcional se desvíe de un valor objetivo, estos son causantes de variabilidad y pérdida de calidad.

De acuerdo con TAGUCHI esta pérdida de calidad constituye a largo plazo, una pérdida de tiempo y dinero tanto para el consumidor como para el fabricante. Dentro de las actividades del control de calidad, la Ingeniería de la calidad consta de las actividades dirigidas a la reducción de la variabilidad y de las pérdidas.

En su definición de la calidad deja claro este concepto: "evitar la pérdida que un producto causa a la sociedad después de embarcarlo, excepto las pérdidas causadas por funciones intrínsecas".

Para Taguchi, la pérdida de la sociedad incluye;

- Los costos incurridos por no cumplir el producto con las expectativas del cliente*
- Los costos por no cumplir el producto con las características de funcionamiento.*
- Los costos causados por los efectos peligrosos secundarios causados por el producto.*

El Diseño de Experimentos permite:

- *Reducir los costos de la no calidad.*
- *Aumentar la productividad.*
- *Detectar interacciones entre parámetros*
- *Elegir los ensayos sobre bases científicas para detectar los efectos de los parámetros y cuantificarlos.*
- *Hace que dos experimentadores diferentes obtengan diseños equivalentes y, por consiguiente, idénticas conclusiones.*
- *Que dado un cierto número de ensayos, la precisión obtenida en la estimación de los efectos sea la máxima posible.*
- *Decantar un fondo de conocimientos tecnológicos rigurosamente validado y común a la colectividad técnicamente interesada en el proceso.*
- *Intervenir a ciencia cierta en los procesos para optimizarlos, corregirlos y mejorarlos; concentrando un esfuerzo experimental en un corto período inicial, y obtener los puntos, técnica y operativamente óptimos.*
- *Variabilidad funcional y problemas de calidad*

El problema con las fuentes naturales de energía es su variabilidad. El mismo problema ocurre a un mayor o menor grado en los productos y servicios proporcionados por el hombre. Las máquinas se estropean, fallas de poder eléctrico, los trenes llegan tarde, goteras de los tejados. Las razones especificadas están puestas para prevenir muchos de estos problemas. Otro problema es el significado de pérdida. En el contexto de la definición de calidad, la pérdida debe restringirse en dos categorías:

1. *Pérdida causada por la variabilidad de la función.*
2. *Pérdida causada por defectos de tipos dañinos.*

Un artículo con buena calidad realiza sus funciones intencionales sin variabilidad, y causa pequeñas pérdidas a través de los defectos de tipo dañinos, incluso el costo de usarlo.

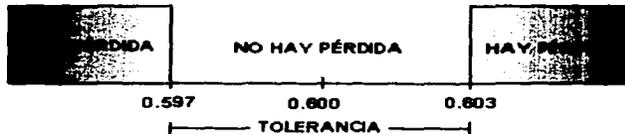
Un procedimiento óptimo puede ser resumido de la siguiente forma:

- Maximizar la sensibilidad
- Maximizar la linealidad
- Minimizar la variabilidad

Función de pérdida

El objetivo de la función de pérdida es evaluar cuantitativamente la pérdida de calidad debido a variaciones funcionales.

Muchas empresas, quedan satisfechas o conformes cuando las características de calidad de un producto quedan dentro de las especificaciones. Según este modelo, se piensa que manteniéndose dentro de la tolerancia, no existen pérdidas asociadas. En un ejemplo, las especificaciones de un determinado producto son $0,600 \pm 0,003$. Esto se refleja en el siguiente gráfico:



Pero la realidad, según Taguchi, es que mientras menor sea la variación con respecto al valor objetivo, mejor será la calidad. La pérdida aumenta, como función cuadrática, cuando uno se aleja más del valor objetivo.

La siguiente gráfica ilustra este concepto:



La función de pérdida que el doctor Taguchi usa es una aproximación de una expansión de la serie de Taylor alrededor de un valor meta "m".

La función de pérdida de calidad se expresa con la ecuación siguiente:

$$L(y) = k(y-m)^2$$

Donde:

$L(y)$ = pérdida en dinero por unidad de producto

y = valor de la característica de calidad, esto es, longitud, anchura, etc.,

m = valor nominal de "y"

k = constante de proporcionalidad.

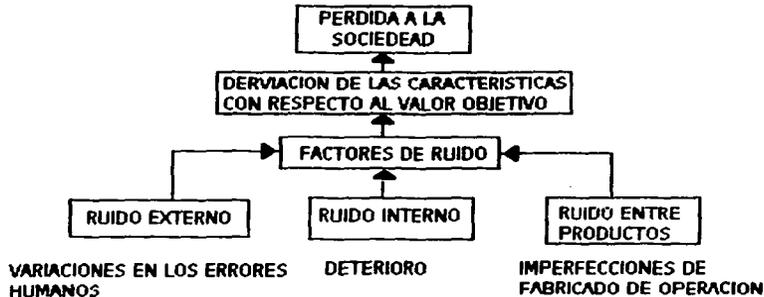
Es importante recordar que:

1. Conformarse con los límites de especificación es un indicador inadecuado de la calidad o pérdida debida a la mala calidad.
2. La pérdida de calidad es causada por la insatisfacción del consumidor.
3. La pérdida de calidad puede relacionarse con las características del producto.
4. La pérdida de calidad es una pérdida financiera.
5. La función de pérdida es una herramienta excelente para evaluar la pérdida en la etapa inicial del desarrollo del producto.

La razón de señal a ruido

Los factores que causan que una característica funcional, se desvíe de su valor objetivo, se llaman factores de ruido. Los factores de ruido causan variación y pérdida de calidad. Durante su experiencia, el Dr. Taguchi observó que ésta pérdida de calidad afecta, en términos de tiempo y dinero, tanto a los consumidores como a los fabricantes, y en último término a la sociedad.

Taguchi llama a los factores incontrolables factores de ruido. Ruido es cualquier cosa que cause que una característica se desvíe de su objetivo, lo cual subsecuentemente causa una pérdida de calidad. En un auto, por ejemplo, la temperatura, altura, y nivel de combustible, son considerados factores externos de ruido porque ocurren fuera del producto. Otros dos tipos de factores que existen son: los internos (ej.: partes críticas de la maquinaria se deterioran) y los factores producto a producto (cuando, por ejemplo, existe variabilidad pieza a pieza en los componentes fabricados).



El método del Dr. Taguchi considera las interacciones como uno de los puntos más importantes de su enfoque. La proporción señal - ruido es un índice de robustidad de calidad, y muestra la magnitud de la interacción entre factores de control y factores de ruido. Los factores de control y ruido deben ser asignados en diferentes grupos para el estudio de la robustidad, el cual es significativamente diferente del enfoque tradicional, donde no hay distinciones entre los factores de ruido y control.

Una diferencia clave de los Métodos Taguchi es el énfasis en medir las cosas correctas para recolección de información. En lugar de medir síntomas causados por la variabilidad de la función, como la tasa de defectos o fallas, medimos una respuesta relacionada con la energía. Cualquier sistema usa energía de transformación para cumplir una función deseada. Reducir la variabilidad de las transformaciones de energía minimizará o eliminará los síntomas. Cuando existe ruido, el objetivo es crear un producto o proceso robusto, que es aquel que es menos sensible al ruido.

Control de Calidad fuera de la línea y sobre la línea.

Ingeniería de la calidad en línea: Calidad en el área de fabricación, se encarga del control y la corrección de procesos así como del mantenimiento preventivo.

- *Producción actual del producto.*
- *Servicio al consumidor.*

Ingeniería de la calidad fuera de línea: Se encarga de la optimización del diseño de productos y de procesos. Una de sus herramientas es el diseño de experimentos.

- *Diseño del producto: Investigación y desarrollo de un prototipo.*
- *Diseño del proceso: Diseño de un proceso de producción para manufacturar el producto.*

El profesor Taguchi propone una filosofía de la ingeniería de calidad fuera de línea que es ampliamente aplicable. El considera tres etapas en el desarrollo de un producto o proceso: diseño del sistema, diseño de parámetros y diseño de tolerancias.

En el diseño del sistema, se usan principios científicos y de ingeniería para determinar la configuración básica.

El diseño de parámetros, determina los valores específicos para los parámetros del sistema.

El diseño de tolerancias se utiliza con objeto de determinar las mejores tolerancias para los parámetros.

Diseño de sistemas

Es la etapa primaria de desarrollo en la cual la arquitectura básica de un producto o proceso es determinado. Durante el diseño de sistema, el diseñador aplica su conocimiento y experiencia en el área de especialización para crear un producto o proceso con capacidades distintivas que más tarde servirán como puntos de venta. El diseñador del sistema usa su experiencia en el diseño de sistemas similares para generar un nuevo sistema que sea superior de alguna forma a los diseños previos.

Diseño de parámetros

Durante el diseño de parámetros, el objetivo es optimizar el diseño de sistema a través de la experimentación para minimizar la variación del rendimiento. Taguchi comienza por identificar las características de calidad que más afectan al rendimiento del sistema, específicamente si afectan al cliente.

Por ejemplo, una característica de calidad para un coche podría ser que siempre arranque fácil y rápidamente, sin importar cuáles son las condiciones externas.

Durante el diseño de parámetro, se seleccionan las características de calidad más adecuadas para la experimentación y se buscan todos los factores que tienen un efecto en él. Entonces, se separan los factores que se pueden controlar de los que no tienen control.

En el caso del automóvil los factores sobre los que no se tiene control podrían ser la temperatura exterior, los niveles de humedad, la altitud a la cual el coche va a ser operado durante su uso, etc. La compañía del automóvil no puede decirle a su cliente que no debería operar su vehículo cuando la temperatura esta bajo cero o arriba de cierto punto. Entonces el objetivo es hacer el auto resistente a estos factores incontrolables, o como diría Taguchi, "robustidad contra el ruido"

Diseño de Tolerancia

Durante el diseño de tolerancia, se especifica sistemáticamente cuánto tendrán que aumentar los niveles de funcionamientos de ciertos factores para completar los requerimientos para la característica de la calidad. En el diseño

de tolerancia, se determina el porcentaje que cada uno de los ruidos contribuye para alcanzar el funcionamiento requerido por la característica de calidad. Con esto, se puede decidir cuánto debe reducir los límites de tolerancia de cada factor para alcanzar el objetivo. El limitar las tolerancias de los factores casi siempre tiene que ver con actualizar con partes o componentes de alto costo.

Arreglos ortogonales

El arreglo ortogonal es una herramienta que simplifica y en algunos casos elimina gran parte de los esfuerzos de diseño estadístico. Es una forma de examinar simultáneamente muchos factores a bajo costo. El Dr. Taguchi recomienda el uso de arreglos ortogonales para hacer matrices que contengan los controles y los factores de ruido en el diseño de experimentos.

Los arreglos ortogonales son herramientas que permiten evaluar qué tan robustos son los diseños del proceso y del producto con respecto a los factores de ruido.

Ventajas

La ventaja del los arreglos ortogonales es que pueden ser aplicados al diseño experimental involucrando un gran número de factores.

Desventajas

La desventaja del arreglo ortogonal es que puede ser únicamente aplicado en la etapa inicial del diseño del sistema del producto o proceso. Un arreglo ortogonal permite asegurar que el efecto de "B" en "A'" es el mismo efecto de "B" en "A". Así se podrá estar seguro de que se está haciendo comparaciones entre efectos de niveles de un factor.

Introducción de los factores a los arreglos ortogonales

Diseño factorial completo: En este diseño se investigan todas las combinaciones de todos los niveles de todos los factores, permitiendo investigar el efecto de varios factores al mismo tiempo. En un diseño experimental de 7 factores en 2 niveles cada uno, se requieren 128 experimentos.

En experimentos de manufactura es común 13 factores con 3 niveles cada uno, siendo entonces necesario $3^{13} = 1,594, 323$ experimentos.

Análisis de datos mediante arreglos ortogonales

Una vez realizados se procede al análisis de los datos obtenidos mediante los siguientes pasos:

- *Determinación de promedios de respuesta para niveles de factores.*
- *Selección de niveles óptimos de un factor mediante la comparación de promedios de respuestas.*
- *Predecir la respuesta promedio del proceso utilizando los niveles óptimos.*
- *Comparación de la predicción con los resultados de una corrida de confirmación.*

Interacciones entre factores: Existe una interacción cuando el efecto de un factor depende del nivel en el que se encuentre otro factor. Se grafican los cambios de un factor "A" y los cambios del factor "B" para ver si hay interacción.

- *Si las líneas trazadas son paralelas, no existe interacción entre los factores.*
- *Si las líneas no son paralelas, quiere decir que el efecto de "A" no es el mismo para "B¹" y "B²", existiendo interacción.*
- *Si las líneas se interceptan en la gráfica, se interpreta que existe una interacción bastante fuerte.*

CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se implementa el método, en base al cual se estructura el diseño de experimentos, se especifican los materiales y las cantidades utilizadas, y se describe el procedimiento que se siguió para la síntesis del producto deseado, así como las diferentes técnicas utilizadas para caracterizar los materiales.

3.1 REACTIVOS

A continuación se enlistan los reactivos y equipo utilizados.

EQUIPO:

- *Equipo de reacción (figuras).*
- *DSC Du Pont Instruments, 910 Differential Scanning Calorimeter.*
- *Viscosímetro de Ostwald-Fenske.*
- *IFT-IR, perkin Elmer 1615 Spectrometer.*
- *Sistema de alimentación (en el semicontinuo).*

En las siguientes tablas se muestran los reactivos empleados así como las cantidades en las que se utilizaron.

Nombre	Estructura	Descripción
Estireno		Monómero Reactivo analítico, Aldrich [100-42-5], 99% de pureza P.M.=104.04 g./gmol
N-Fenilmaleimida		Monómero Reactivo analítico, (Nipón Sokubai Kagaku Kogyo Co.) cristales amarillos, pureza 99% P.M.=173.17 g./gmol
Lauril Sulfato de Sodio		Emulsificante Reactivo analítico SIGMA. P.M.=284.11 g./gmol
Persulfato de Sodio		Iniciador JT. Baker, pureza 99.6 % P.M.=270.352 g./gmol
Dodecil Mercaptano	$CH_3(CH_2)_{11}S-H^+$	Agente de transferencia de cadena P.M.=202.18 g./gmol
Agua desionizada	$H-O-H$	Agente dispersante
Meta-Bisulfato de sodio	$Na_2SO_3O_3$	Regulador de PH, Agente Redox P.M.=190 g./gmol
Hidróxido de Sodio	$NaOH$	Solución al 3%, P.M.=39.97 g./gmol
Hidroquinona		Inhibidor de reacción P.M.=110.11 g./gmol

Tabla 3.1 Reactivos empleados para la síntesis

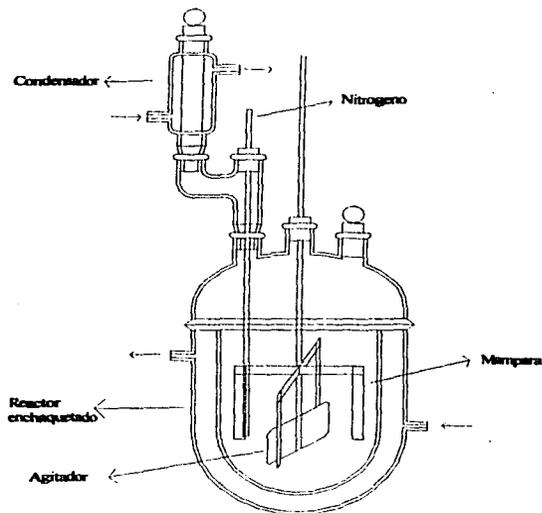
3.2 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR.

La síntesis en emulsión a régimen por lotes y semicontinuo se llevo a cabo en un reactor de vidrio de un litro de capacidad (Figuras 3.1, 3.2).

El reactor esta provisto de una chaqueta de calentamiento, y en su interior se colocaron mamparas de acero inoxidable. La temperatura de la chaqueta se

mantiene constante por medio de un baño de agua que a su vez es calentada por un reóstato.

La tapa del reactor tiene 4 boquillas hembra esmeriladas 24/40.



Equipo de reacción para la síntesis de estireno-co-N-Fenilmaleimida

3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL POR EL METODO TAGUCHI

El establecimiento de las condiciones de reacción para cada uno de los sistemas se llevo de acuerdo al modelo de diseño experimental de Taguchi^{20,21,22,23}, debido a las grandes ventajas que este proporciona comparado con el método estadístico al reducir el numero de experimentos a realizarse. Este consta de los siguientes pasos:

1.- Formulación del problema

Determinar las características de los productos que se desean evaluar. (Tg, viscosidad, conversión, estructura química).

Listar las variables de diseño que intervienen en el proceso y que afectan las propiedades del producto, (concentración relativa de monómeros, concentración. de iniciador, agente emulsificante, agente de transferencia de cadena, velocidad de agitación y temperatura de reacción).

Decidir los niveles de variabilidad para cada parámetro de control. Normalmente dos niveles por variable de diseño resulta en un numero menor de experimentos, pero tres niveles aseguran que se detecte un comportamiento no monótono.

Variable a considerar	Nivel de variabilidad		
	Bajo 1 (0%)	Medio 2 (12%)	Alto 3 (16%)
A.- Concentración molar relativa de NFM			
B.- Conc. de Iniciador	Bajo 1 (0.5%) ¹		Alto 2 (1%) ¹
C.- Agente emulsificante	Bajo 1 (0.06%) ²		Alto 2 (0.18%) ²
D.- Agente de transferencia de Cadena	Bajo 1 (0%) ¹		Alto 2 (0.20%) ¹
E.- Temperatura de reacción	Bajo 1 (60 °C)		Alto 2 (70 °C)

Tabla 3.2 Niveles de variabilidad del sistema por lotes

1- Base monómero. Los cálculos de porcentaje están en función de la cantidad de monómeros

2- Base agua. Los cálculos se realizan a partir de la cantidad de agua presente en el reactor.

Variable a considerar	Nivel de variabilidad	
	A.- Concentración molar relativa de NFM	Bajo 1 (12%)
B.- Conc. De Inicliador	Bajo 1 (0.25%) ¹	Alto 2 (0.5%) ¹
C.- Agente de transferencia de Cadena	Bajo 1 (0%) ¹	Alto 2 (0.20%) ¹
D.- Inicliador	Radicales Libres	Redox

Tabla 3.3 Niveles de variabilidad del sistema semicontinuo

¹ - Base monómero. Los cálculos de porcentaje están en función de la cantidad de monómeros

2.- Planteamiento del experimento

Una manera eficiente para estudiar el efecto de los diferentes parámetros de proceso, de manera simultánea, es planificando experimentos matriciales.

Un experimento matricial, consiste de un juego de experimentos donde los valores de los diferentes parámetros de proceso que se estudian varían de un experimento al otro.

Después de realizar el experimento matricial, los datos obtenidos de todos los experimentos en el juego se juntan y se analizan para determinar el efecto de los diferentes parámetros.

Al construir experimentos matriciales usando matrices especiales, llamadas arreglos ortogonales, se puede determinar el efecto de varios parámetros de manera eficiente, lo que es importante para el diseño robusto de experimentos.

Estos arreglos ortogonales ofrecen varios beneficios. Primero, las conclusiones que se obtienen de dichos experimentos son válidos dentro del intervalo experimental, segundo, hay un gran ahorro en el esfuerzo experimental, y finalmente un fácil análisis de los datos experimentales.

Para llevar a cabo un arreglo ortogonal, los parámetros de control o las variables de diseño se deben asignar a las columnas de un arreglo, y los enteros en las columnas del arreglo se transforman en los diferentes niveles de variabilidad de los parámetros asignados.

Cabe mencionar en esta sección que no se consideró ninguna interacción entre los factores para el análisis. Es decir cada factor es independiente de los valores de las demás interacciones.

En este caso, los arreglos ortogonales que se utilizaron se muestran en las tablas 3.4, 3.5 y 3.6, mientras que las cantidades específicas se listan en las tablas 3.7 y 3.8

ARREGLO ORTOGONAL USADO EN SISTEMA POR LOTES					
Numero de Reacción	A	B	C	D	E
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	2	1	1	1	1
4	2	2	2	2	2
5	2	1	2	1	2
6	2	2	1	2	1
7	3	1	2	2	1
8	3	2	1	1	2

Tabla 3.4 Arreglo ortogonal usado en sistema por lotes

ARREGLO ORTOGONAL USADO EN SISTEMA SEMICONTINUO A			
Numero de Reacción	A	B	C
1 A	1	1	1
2 A	1	2	2
3 A	2	2	1
4 A	2	1	2

Tabla 3.5 Arreglo ortogonal sistema semicontinuo A

ARREGLO ORTOGONAL USADO EN EL SISTEMA SEMICONTINUO B			
Numero de Reacción	A	B	C
1 B	1	1	1
2 B	1	2	2
3 B	2	2	1
4 B	2	1	2

Tabla 3.6 Arreglo ortogonal usado en el sistema semicontinuo B

Nota: las reacciones que están marcadas con el inciso A se uso persulfato de potasio como iniciador de radicales libres, mientras que en el caso B se utilizó un sistema de iniciadores redox (persulfato de potasio metabisulfito de sodio)

# de Reacción		1	2	3	4	5	6	7	8
Monómeros	Carga total	100 g							
	Relación molar %	0	0	12	12	12	12	16	16
	NFM (g)	0	0	18.5	18.5	18.5	18.5	24.1	24.1
	Estireno (g)	100	100	81.5	81.5	81.5	81.5	75.9	75.9
Persulfato de Potasio Iniciador (g)	0.5	1	0.5	1	0.5	1	0.5	1	
Lauril Sulfato de Sodio Emulsificante (g)	0.24	0.72	0.24	0.72	0.72	0.24	0.72	0.24	
Dodecil Mercaptano ATC (g)	0	0.2	0	0.2	0	0.2	0.2	0	
Agua desionizada	400 g								
Temperatura (°C)	60	70	60	70	70	60	60	70	
Tiempo de reacción	240 min.								

Tabla 3.7 Cantidades usadas en las reacciones del sistema por lotes

# de Reacción		1A	2A	3A	4A	5B	6B	7B	8B
Monómeros	Carga total	100 g							
	Relación molar %	12	12	16	16	12	12	16	16
	NFM (g)	18.5	18.5	24.1	24.1	18.5	18.5	24.1	24.1
	Estireno (g)	81.5	81.5	75.9	75.9	81.5	81.5	75.9	75.9
Iniciador (g)	Persulfato de Potasio	0.25	0.5	0.25	0.5	0.125	0.25	0.125	0.25
	Metabisulfato de sodio	0	0	0	0	0.125	0.25	0.125	0.25
Lauril Sulfato de Sodio Emulsificante (g)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
Dodecil Mercaptano ATC (g)	0	0.2	0	0.2	0	0.2	0.2	0	
Agua desionizada	400 g								
Temperatura (°C)	70								
Tiempo de reacción	240 min.								

Tabla 3.8 Cantidades usadas en las reacciones del sistema semicontinuo

3.4 PROCEDIMIENTO

3.4.1 Preparación del reactor

En cada reacción se prepara el reactor como se muestra en la figura, se le adicionan 300 mL de agua, se le agrega el emulsificante, con el objetivo de asegurar la formación de las micelas, y se comienza el calentamiento y agitación del mismo, a la temperatura establecida para la reacción.

Por otra parte se abre el flujo de nitrógeno y se deja durante un lapso de 15 minutos para eliminar por completo la presencia de oxígeno.

3.4.2 Preparación de los reactivos

Se pesan las cantidades correspondientes de cada uno de los reactivos. El estireno se lava con una cantidad igual de solución de hidróxido de sodio 3% en peso, para eliminar el inhibidor del monómero. Este lavado se realiza en un embudo de separación para separar la fase orgánica de la acuosa, siendo la primera la superior y la segunda la inferior.

La N-fenilmaleimida se disuelve en el estireno ya lavado, y una vez disuelto se agrega el ATC.

Hasta este momento el procedimiento para el sistema de reacción a régimen por lotes y semicontinuo es el mismo. Cuando se realiza una reacción por lotes el procedimiento es el siguiente:

Una vez que el reactor llega a la temperatura establecida, se agrega la solución de emulsificante, y los monómeros; la temperatura desciende un poco pero se recupera rápidamente. La reacción comienza al adicionar la solución de iniciador.

Durante el desarrollo de la reacción se toman periódicamente muestras del sistema de aproximadamente 3 mL, las cuales se colocan en viales limpios y etiquetados, se les agrega unas gotas de una solución de hidroquinona 1% en peso, y se colocan en una cama de hielo para detener el avance de la reacción lo más rápido posible. Estas muestras se usan posteriormente para realizar la gravimetría.

En el semicontinuo el procedimiento es el siguiente:

De la mezcla de monómeros se toman 40 mL. y se colocan por separado. Estos 40 mL se colocan en el dosificador, el cual se programa para realizar la dosificación de los 40 mL durante un lapso de una hora.

Ya que el reactor llega a la temperatura establecida, se agrega la solución de monómeros sobrantes; la temperatura desciende un poco pero se recupera rápidamente. En este momento, se agrega el iniciador y comienza la reacción, 15 minutos después se empieza la dosificación de los monómeros restantes.

En ambos casos, una vez que se termina el tiempo estipulado para la reacción, se suspende el calentamiento; cuando la temperatura dentro del reactor disminuye, se suspende la agitación y se vacía el producto en un frasco de plástico, el cual se coloca en el congelador, para lograr romper la emulsión.

3.5 CARACTERIZACION

Para poder realizar la caracterización es necesario obtener el producto con un alto grado de pureza, para evitar que estas provoquen interferencia en los análisis realizados. Con este fin, se realizó el siguiente procedimiento de purificación.

3.5.1 Purificación de los productos obtenidos

Una vez que el látex se congela se procede a su precipitado y lavado. El procedimiento de esta es el siguiente:

Descongelar el material en baño de agua tibia

Filtrar el material

Lavar el filtrado con baños de etanol y agua desionizada

Filtrar y secar el material en una estufa de vacío a 30 °C

Cuando se obtiene el material seco se realiza la purificación necesaria para las distintas pruebas de caracterización. Esta purificación se llevo a cabo por el método de solvente – no solvente y el procedimiento es el siguiente:

Se disuelven unos gramos de la muestra en 50 mL. de cloroformo. A esta solución se le van agregando pequeñas cantidades de metanol, y el precipitado

se va separando conforme se forma. Este precipitado se seca al vacío y se repite la operación una segunda vez.

El material ya purificado está listo para su caracterización fisicoquímica. Para la cual a los productos obtenidos se les realizaron las siguientes pruebas:

- *Gravimetría; para determinar el desarrollo cinético de la reacción y el porcentaje de conversión.*
- *Viscosimetría; para conocer la viscosidad intrínseca de las muestras.*
- *Espectroscopia de infrarrojo; para determinar la estructura química del material.*
- *Calorimetría diferencial de barrido (DSC); para el análisis térmico.*
- *Espectroscopia por resonancia magnética nuclear; para el análisis de su estructura química.*

3.5.2 Gravimetría

Esta prueba consiste en determinar la cantidad de sólidos presentes en una muestra dada comparada con la cantidad que debería haber si la conversión de la reacción fuera total. Esta prueba se realiza para cada una de las muestras tomadas en los distintos tiempos, y al graficar los resultados, podemos observar el comportamiento de la reacción. El procedimiento para determinar este porcentaje de sólidos es el siguiente:

- *Se toman las muestras que se tomaron a lo largo de la reacción.*
- *Se preparan charolas de aluminio etiquetadas y secas y se pesan (*w* vacío).*
- *Se adiciona una cantidad de muestra suficiente para que cubra el fondo de la charola, y se pesa (*w* húmedo).*
- *Se secan las charolas a 45 °C en una estufa de vacío, se llevan a peso constante y se obtiene el peso de la charola + polímero, (*w* seco).*

Los cálculos para determinar el avance de la reacción son los siguientes:

$$\% \text{ sólidos conversión total} = \frac{W_{\text{monómeros}} + W_{\text{iniciador}} + W_{\text{emulsificante}} + W_{\text{ATC}}}{W_{\text{monómeros}} + W_{\text{iniciador}} + W_{\text{emulsificante}} + W_{\text{ATC}} + W_{\text{agua}}} * 100$$

$$\% \text{ sólidos} = \frac{W_{\text{seco}} - W_{\text{vacío}}}{W_{\text{húmedo}} - W_{\text{vacío}}}$$

$$\% \text{ conversión} = \frac{\% \text{ sólidos}}{\% \text{ sólidos conversión total}}$$

3.5.3 Viscosimetría

Por medio de esta técnica se puede obtener la viscosidad intrínseca. El método consiste en medir el tiempo que tarda en fluir una dilución del polímero en un volumen dado, esto por medio de un viscosímetro Cannon - Fenske. Se realizan varias diluciones para obtener el tiempo (t) a diferentes concentraciones (C) en un volumen constante.

El solvente utilizado para el caso del método experimental es cloroformo. Para obtener la viscosidad de cada dilución se toma el tiempo que tarda en fluir el mismo volumen de cloroformo sin polímero, y esto se toma como el tiempo inicial (t₀), después con la fórmula siguiente se calcula la viscosidad:

$$\eta = (t - t_0) / (t_0 C)$$

Después al graficar η vs. C se obtiene la viscosidad intrínseca (la ordenada al origen).

3.5.4 Espectroscopia de Infrarrojo

Los análisis se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación localizada en el edificio "B" de la Facultad de Química. Se llevaron a cabo en un espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier Perkin Elmer 1615, con un intervalo de longitudes de 2.5×10^{-4} cm a 2.5×10^{-3} cm. El análisis se llevo a cabo en pastilla, utilizando KBr.

3.5.5 Calorimetría Diferencial de Barrido

El análisis de DSC se realizó en el Instituto de Materiales por el Dr. Miguel Ángel Canseco y en el edificio "E" del anexo de la Facultad de Química por el M. en C. Juan José. Las pruebas se realizaron a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto, desde temperatura ambiente hasta 250°C.

3.5.6 Resonancia Magnética Nuclear

Los análisis se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación localizada en el edificio "B" de la Facultad de Química. Los análisis realizados fueron de (¹H) a 300 MHz, y con este fin se prepararon soluciones de polímero en cloroformo protonado. Las pruebas se realizaron en un Espectro Variant, modelo Unity Inova.

CAPITULO IV

ANALISIS DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados que se obtuvieron de los procedimientos descritos en el capítulo anterior y se realiza el análisis de dichos resultados.

Para el análisis de resultados se sigue haciendo uso del método Taguchi, que nos provee una buena herramienta para determinar el efecto relativo de los diferentes factores.

El método propone un análisis que consta de dos etapas principales. Primero se realiza un análisis de promedio y posteriormente se realiza un análisis de varianza del sistema. Cabe señalar que cada uno de estos análisis se realizan por separado para cada una de las características del producto que se evaluaron (Tg, conversión, viscosidad intrínseca, etc.)

Análisis de promedio

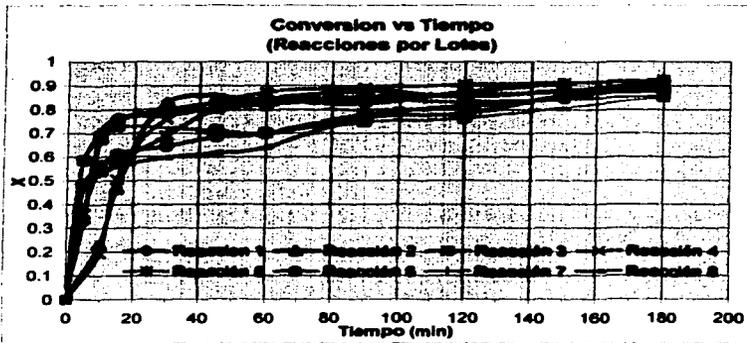
Este análisis sirve para determinar los efectos de los diferentes parámetros o variables de diseño sobre las diferentes propiedades del producto. Para esto es necesario calcular el efecto promedio de cada uno de los parámetros en cada uno de sus niveles de variabilidad. Al realizar una gráfica de efectos principales, es más fácil observar el efecto de los diferentes factores.

Análisis de varianza

El análisis de varianza es una técnica que nos permite determinar la importancia relativa de los diferentes parámetros de diseño. Primero se estima la suma de las varianzas de las mediciones con respecto al promedio general del sistema. Posteriormente se evalúa la varianza de los efectos principales. El efecto relativo del factor es la relación entre la varianza del efecto principal y la varianza total de los resultados.

4.1 Gravimetría

Los resultados obtenidos del procedimiento de gravimetría se muestran en la gráfica siguiente.



En base a estos valores se puede obtener la conversión final para cada una de las reacciones del sistema por lotes. Dichos valores de conversión se muestran en la tabla 4.1.

Reacción	%NFM	INIC	EMULS	ATC	Temp	% Conv
1	1	1	1	1	1	0.917
2	1	2	2	2	2	0.903
3	2	1	1	1	1	0.853
4	2	2	2	2	2	0.923
5	2	1	2	1	2	0.889
6	2	2	1	2	1	0.922
7	3	1	2	2	1	0.857
8	3	2	1	1	2	0.879

Tabla 4.1 Resultados de Conversión del Sistema por lotes

Para el caso del sistema semicontinuo, no se realizó el análisis de gravimetría ya que, el hecho de que en este caso el sistema no se encuentra a régimen permanente ocasiona que un análisis como la gravimetría sea elaborado e impreciso, esto debido al procedimiento de muestreo que se tendría que llevar a cabo.

A continuación se realiza el análisis de promedio y de varianza del sistema. Para ejemplificar el uso del método Taguchi, se hará paso por paso el análisis de promedio para el caso de los parámetros de diseño % de NFM y concentración de iniciador. El análisis de varianza se ejemplifica con el análisis de la Viscosimetría para el sistema semicontinuo A.

$$n_{NFM} (\text{nivel1}) = \frac{\%conv_1 + \%conv_2}{2} = \frac{0.917 + 0.904}{2} = 0.911$$

$$n_{NFM} (\text{nivel2}) = \frac{\%conv_3 + \%conv_4 + \%conv_5 + \%conv_6}{4}$$

$$n_{NFM} (\text{nivel2}) = \frac{0.853 + 0.923 + 0.889 + 0.922}{4} = 0.897$$

$$n_{NFM} (\text{nivel3}) = \frac{\%conv_7 + \%conv_8}{2} = \frac{0.857 + 0.879}{2} = 0.868$$

$$m_{\text{iniciador}} (\text{nivel1}) = \frac{\%conv_1 + \%conv_3 + \%conv_5 + \%conv_7}{4}$$

$$m_{\text{iniciador}} (\text{nivel1}) = \frac{0.917 + 0.853 + 0.889 + 0.857}{4} = 0.879$$

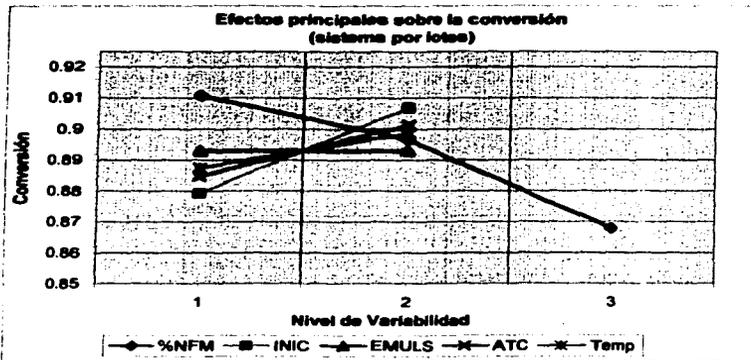
$$m_{\text{iniciador}} (\text{nivel2}) = \frac{\%conv_2 + \%conv_4 + \%conv_6 + \%conv_8}{4}$$

$$m_{\text{iniciador}} (\text{nivel2}) = \frac{0.903 + 0.923 + 0.922 + 0.879}{4} = 0.907$$

Nivel de variabilidad	%NFM	INIC	EMULS	ATC	T
1	0.911	0.879	0.893	0.885	0.887
2	0.897	0.907	0.893	0.901	0.899
3	0.868	---	---	---	---

Tabla 4.2 Efectos principales sobre la conversión sistema por lotes

Al graficar el valor del promedio contra el nivel de variabilidad se obtiene la gráfica de efectos principales.



Los resultados del análisis de varianza para la conversión del sistema por lotes se muestran en la tabla 4.3.

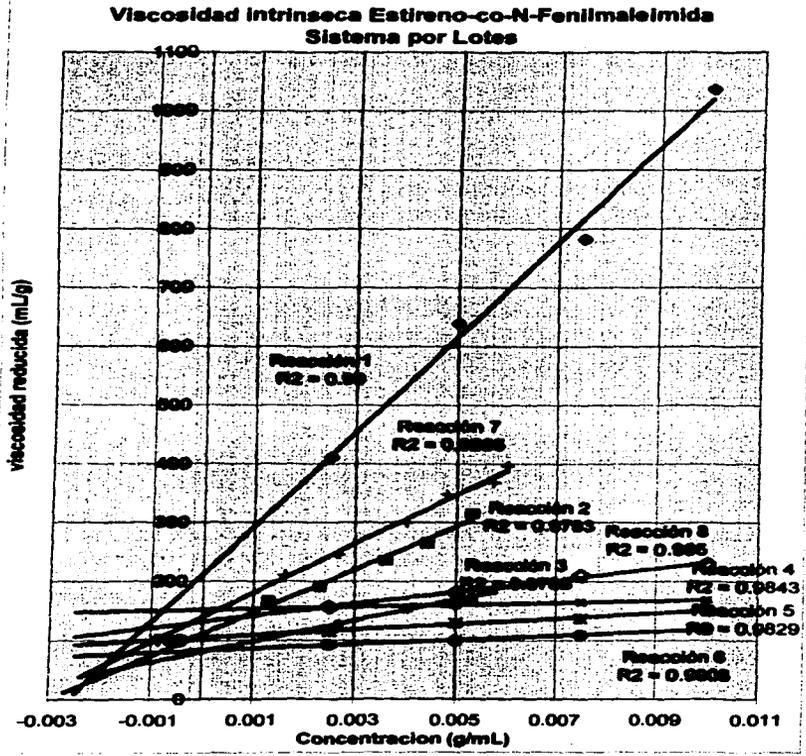
	Varianza	Efecto del Factor
% NFM	0.02071	62.13%
Iniciador	0.00648	24.92 %
Emulsificante	0.00425	0 %
ATC	0.00872	8.88 %
T	0.00274	4.07 %
Total	0.04291	100 %

Tabla 4.3 Análisis de varianza sobre la conversión del sistema por lotes

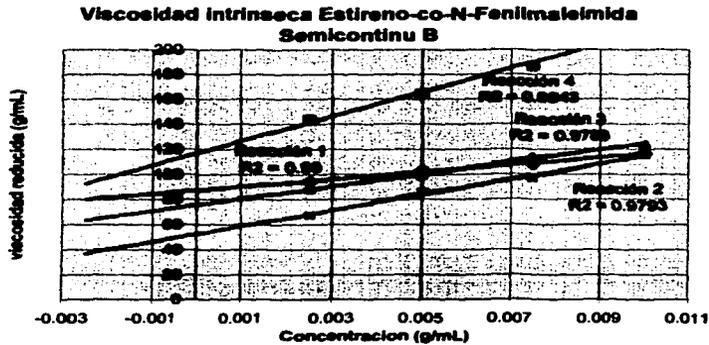
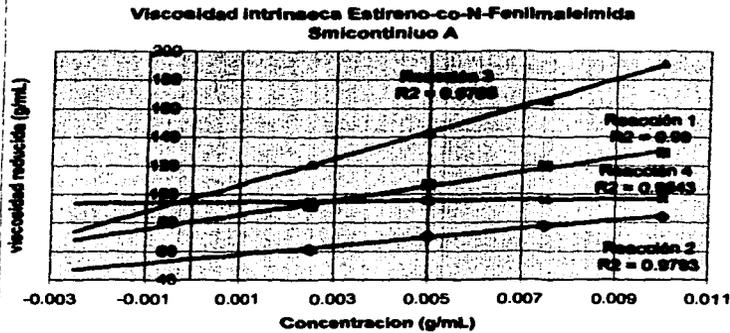
4.2 Viscosimetría

Para realizar el análisis por Viscosimetría, se hace uso de la viscosidad intrínseca de cada uno de los productos, la cual se obtiene al graficar los valores de viscosidad específica; estos valores presentan un comportamiento lineal y la ordenada al origen corresponde a la viscosidad intrínseca.

Los valores de viscosidad intrínseca se obtienen de las siguientes gráficas:



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



TESIS CON
FALSA DE ORIGEN

De estas se puede obtener las tablas 4.4, 4.5 y 4.6 para análisis:

Reacción	%NFM	INIC	EMULS	ATC	Temp	7%
1	1	1	1	1	1	212.1
2	1	2	2	2	2	151.7
3	2	1	1	1	1	110.5
4	2	2	2	2	2	81.1
5	2	1	2	1	2	104.5
6	2	2	1	2	1	83.2
7	3	1	2	2	1	138.7
8	3	2	1	1	2	131.5

Tabla 4.4 Resultados de Viscosimetría del Sistema por lotes

Reacción	%NFM	INIC	ATC	7%
1	1	1	1	80.6
2	1	2	2	54.8
3	2	2	1	97.1
4	2	1	2	94.3

Tabla 4.5 Resultados de Viscosimetría del Sistema semicontinuo A

Reacción	%NFM	INIC	ATC	7%
1	1	1	1	87.3
2	1	2	2	52.6
3	2	2	1	75.6
4	2	1	2	117

Tabla 4.6 Resultados de Viscosimetría del Sistema semicontinuo B

De estas tablas de resultados, se puede obtener las siguientes tablas de efectos principales y sus correspondientes gráficas:

Nivel de variabilidad	%NFM	INIC	EMULS	ATC	T
1	181.9	141.45	134.325	139.65	136.125
2	94.825	111.875	119	113.675	117.2
3	135.1	—	—	—	—

Tabla 4.7 Efectos principales sobre la viscosidad sistema por lotes

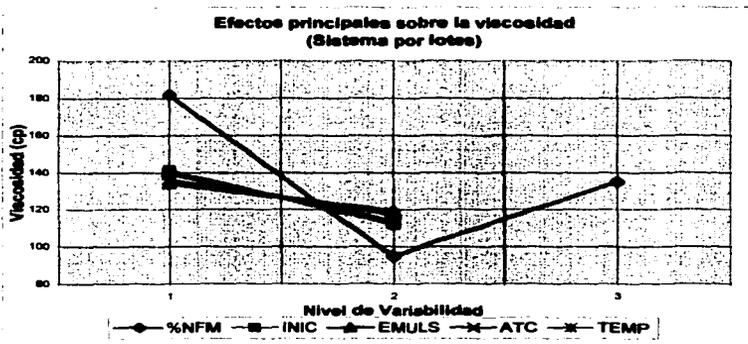
TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

Nivel de variabilidad	% NFM	INIC	ATC
1	67.7	87.45	88.85
2	95.7	75.95	74.55

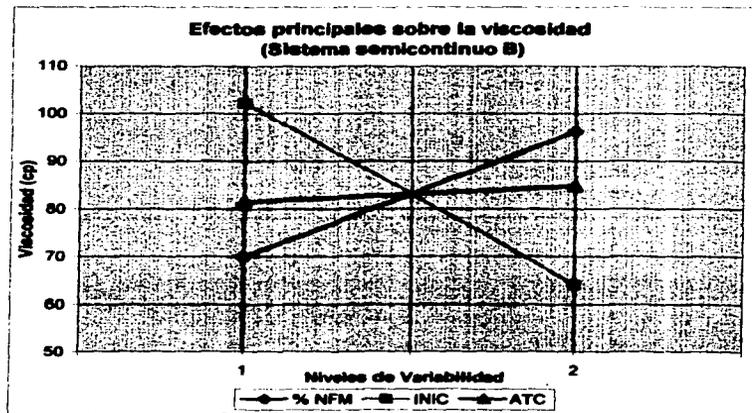
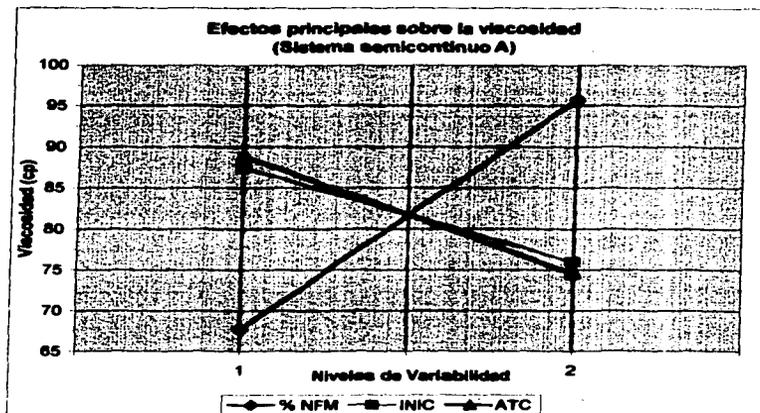
Tabla 4.8 Efectos principales sobre la viscosidad sistema semicontinuo A

Nivel de variabilidad	% NFM	INIC	ATC
1	69.95	102.15	81.45
2	96.3	64.1	84.8

Tabla 4.9 Efectos principales sobre la viscosidad sistema semicontinuo B



**TEJIS CON
FALTA DE ORIGEN**



FEJIS CON
VAL A LE ORIGIN

Los resultados del análisis de varianza se muestran en las tablas 4.10, 4.11 y 4.12

	<i>Varianza</i>	<i>Efecto del Factor</i>
% NFM	12984.58	49.97 %
Iniciador	2023.09	7.79 %
Emulsificante	10.25	0.39 %
ATC	9202.21	35.4 %
T	1675.85	6.44 %
Total	25985.96	100 %

Tabla 4.10 Análisis de varianza sobre la Viscosidad del sistema por lotes

El análisis de varianza se ejemplifica paso por paso para el sistema semicontinuo A

El primer paso es calcular el promedio general del sistema:

$$n_{prom} = \frac{n_1 + n_2 + n_3 + n_4}{4} = \frac{80.6 + 54.8 + 97.1 + 94.3}{4} = 81.7$$

Posteriormente se calcula la suma total de cuadrados:

$$TSS = (n_1 - n_{prom})^2 + (n_2 - n_{prom})^2 + (n_3 - n_{prom})^2 + (n_4 - n_{prom})^2 =$$

$$TSS = (80.6 - 81.7)^2 + (54.8 - 81.7)^2 + (97.1 - 81.7)^2 + (94.3 - 81.7)^2 = 1120$$

La suma de los cuadrados debido a los factores se calcula de la siguiente manera:

$$SSsf_{NFM} = 2(n_{NFM}(\text{nivel1}) - n_{prom})^2 + 2(n_{NFM}(\text{nivel2}) - n_{prom})^2$$

$$SSsf_{NFM} = 2(87.45 - 81.7)^2 + 2(75.95 - 81.7)^2 = 784$$

$$SSsf_{INIC} = 2(n_{NFM}(\text{nivel1}) - n_{prom})^2 + 2(n_{NFM}(\text{nivel2}) - n_{prom})^2$$

$$SSsf_{INIC} = 2(87.45 - 81.7)^2 + 2(75.95 - 81.7)^2 = 132.25$$

$$SSsf_{ATC} = 2(n_{NFM}(\text{nivel1}) - n_{prom})^2 + 2(n_{NFM}(\text{nivel2}) - n_{prom})^2$$

$$SSsf_{ATC} = 2(88.85 - 81.7)^2 + 2(74.55 - 81.7)^2 = 204.49$$

A continuación se comprueba que la suma total de cuadrados sea igual a la suma de las sumas de cuadrados debido a los factores:

$$TSS = SSsf_{NFM} + SSsf_{INIC} + SSsf_{ATC} = 784 + 132.25 + 204.49 = 1120.74$$

Por ultimo, el porciento de efecto del factor se calcula como la relación entre la suma de cuadrados debido al factor entre la suma total de cuadrados.

$$\% \text{ EFECTO} = \frac{SSS_{\text{FACTOR}}}{TSSS} \cdot 100$$

	<i>Varianza</i>	<i>Efecto del Factor</i>
% NFM	784	69.95%
Iniciador	132.25	11.80%
ATC	204.5	18.25%
Total	1120.74	100%

Tabla 4.10 Análisis de varianza sobre la Viscosidad del sistema Semicontinuo A

	<i>Varianza</i>	<i>Efecto del Factor</i>
% NFM	694.32	32.24%
Iniciador	1447.80	67.24%
ATC	11.22	0.52%
Total	2153.34	100%

Tabla 4.11 Análisis de varianza sobre la Viscosidad del sistema Semicontinuo B

4.3 Espectroscopia de infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo obtenidos se muestran en el anexo. En la bibliografía (4) se encontró que existe una dependencia lineal entre el contenido de NFM en el copolímero y la relación de las absorbancias de los picos encontrados a 1182 cm^{-1} (enlace C-N) y a 1453 cm^{-1} (que refleja el estrechamiento y flexión del enlace C-H del anillo bencénico monosustituido).

Dicha relación se describe mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{A_{1183}}{A_{1453}} = 0.038 (\text{wt } \%_{\text{NFM}})$$

En base a esta relación se pueden obtener las tablas 4.12, 4.13 y 4.14.

Reacción	%NFM	INIC	EMULS	ATC	Temp	% NFM
1	1	1	1	1	1	0.00
2	1	2	2	2	2	0.00
3	2	1	1	1	1	11.80
4	2	2	2	2	2	10.01
5	2	1	2	1	2	10.48
6	2	2	1	2	1	7.53
7	3	1	2	2	1	12.78
8	3	2	1	1	2	17.05

Tabla 4.12 Resultados de % mol de NFM (por IR) del Sistema por lotes

Reacción	% NFM	INIC	ATC	% NFM
1	1	1	1	11.08
2	1	2	2	11.80
3	2	2	1	13.86
4	2	1	2	18.17

Tabla 4.13 Resultados de % mol de NFM (por IR) del Sistema semicontinuo A

Reacción	% NFM	INIC	ATC	% NFM
1	1	1	1	8.33
2	1	2	2	12.65
3	2	2	1	17.58
4	2	1	2	14.03

Tabla 4.14 Resultados de % mol de NFM (por IR) del Sistema semicontinuo B

Los efectos principales calculados son los siguientes:

Nivel de variabilidad	%NFM	INIC	EMULS	ATC	T
1	0	8.8	9.1	9.8	8.0
2	10.1	8.7	8.4	7.7	9.5
3	14.9	—	—	—	—

Tabla 4.15 Efectos principales sobre el % mol de NFM sistema por lotes

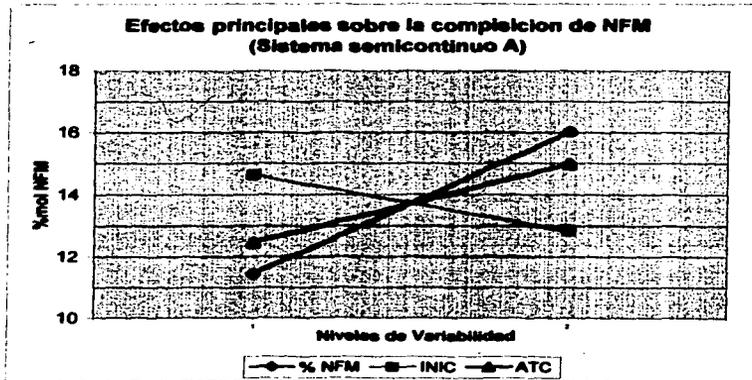
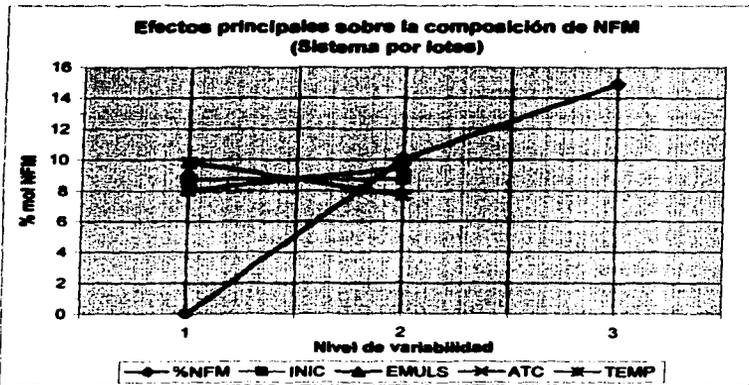
Nivel de variabilidad	% NFM	INIC	ATC
1	11.4	14.6	12.5
2	16.0	12.8	14.9

Tabla 4.16 Efectos principales sobre el % mol de NFM sistema semicontinuo A

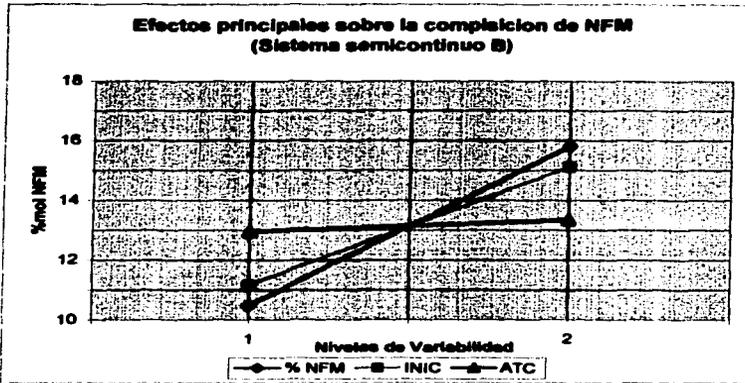
Nivel de variabilidad	% NFM	INIC	ATC
1	10.5	11.2	12.9
2	15.8	15.1	13.3

Tabla 4.17 Efectos principales sobre el % mol de NFM sistema semicontinuo B

ANÁLISIS CON
FALLA DE ORIGEN



TEJIS CON
FALTA DE ORIGEN



El análisis de varianza es el siguiente:

	Varianza	Efecto del Factor
% NFM	623.097	96.712
Iniciador	0.028	0.004%
Emulsificante	1.784	0.277
ATC	14.206	2.205
T	5.167	0.802
Total	644.282	100 %

Tabla 4.18 Análisis de varianza sobre el % mol de NFM del sistema por loles

	Varianza	Efecto del Factor
% NFM	39.69	68.33%
Iniciador	6.24	10.75%
ATC	12.16	20.92%
Total	58.09	100%

Tabla 4.19 Análisis de varianza sobre el % mol de NFM del sistema Semicontinuo A

	<i>Varianza</i>	<i>Efecto del Factor</i>
% NFM	53.15	64.53%
Iniciador	28.99	35.2%
ATC	0.22	0.27%
Total	82.36	100%

Tabla 4.20 Análisis de varianza sobre el % mol de NFM del sistema Semicontinuo B

4.4 Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de resonancia magnética obtenidos se muestran en el anexo. En este caso solamente se pudieron mandar 2 muestras a análisis, lo cual imposibilita la realización de un análisis por medio del método Taguchi, sin embargo estos resultados son útiles para contrastar con los resultados de contenido de NFM obtenidos mediante los espectros de infrarrojo. El contenido de NFM en el material se calcula en base a la información obtenida y a la asesoría prestada a la Profesora Ernestina Cervera.

<i>Sistema</i>	<i>Reacción</i>	<i>% NFM</i>
Lotes	8	18.65%
Semi continuo A	3	15.13%

Tabla 4.21 Resultados de % mol de NFM (por RMN)

4.5 Calorimetría Diferencial de Barrido

En esta sección se realiza el análisis de la Tg, la cual se obtiene de los análisis de DSC. Las gráficas se muestran en el anexo.

En dichas gráficas se observa que cuando el material se obtiene por un sistema por lotes, o en un sistema semicontinuo, pero con iniciador redox, presenta dos temperaturas de transición vítrea, y que solo en el caso del material obtenido en un sistema semicontinuo con un iniciador de radicales libres, se obtiene un material con una sola Tg.

Reac	%NFM	INIC	EMULS	ATC	Temp	T ₂₁	T ₂₂
1	1	1	1	1	1	101	-
2	1	2	2	2	2	-	-
3	2	1	1	1	1	-	-
4	2	2	2	2	2	105	191
5	2	1	2	1	2	-	207
6	2	2	1	2	1	102	215
7	3	1	2	2	1	119	211
8	3	2	1	1	2	-	-

Tabla 4.21 Resultados de Tg del Sistema por lotes

Debido a esto, solo se realiza el análisis de resultados del método Taguchi para el sistema semicontinuo A, sin embargo se muestran los valores de las Tg's obtenidas, para su discusión en el capítulo posterior.

Reacción	% NFM	INIC	ATC	T _g
1	1	1	1	119.25
2	1	2	2	118.59
3	2	2	1	127.78
4	2	1	2	138.6

Tabla 4.22 Resultados de Tg del Sistema semicontinuo A

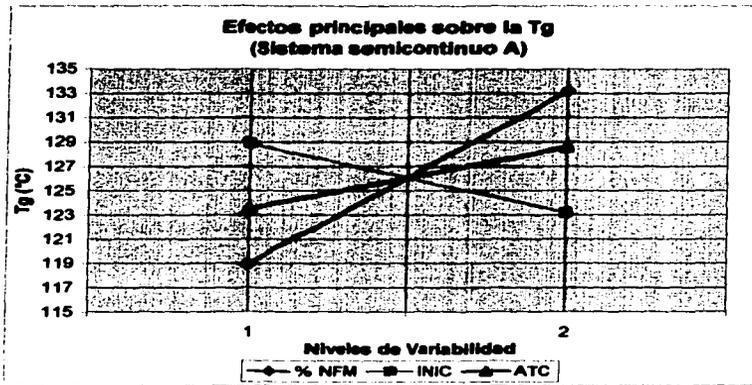
Reacción	% NFM	INIC	ATC	T _g	T _g
1	1	1	1	106	211
2	1	2	2	106	211
3	2	2	1	106	215
4	2	1	2	114	206

Tabla 4.23 Resultados de Tg del Sistema semicontinuo B

El análisis de promedio para el sistema semicontinuo A es el siguiente:

Nivel de variabilidad	% NFM	INIC	ATC
1	118.92	128.925	123.515
2	133.19	123.185	128.595

Tabla 4.24 Efectos principales sobre Tg sistema semicontinuo A



Los resultados del análisis de varianza se muestran en la tabla 4.25.

	<i>Varianza</i>	<i>Efecto del Factor</i>
<i>% NFM</i>	203.63	77.60%
<i>Iniciador</i>	32.94	12.56%
<i>ATC</i>	25.81	9.84
<i>Total</i>	262.38	100%

Tabla 4.25 Análisis de varianza sobre Tg del sistema Semicontinuo A

CAPITULO V DISCUSION DE RESULTADOS

El objetivo de este capitulo es hacer una comparación de las diferencias entre los efectos que ocasionan las variables de reacción en las propiedades del material, cuando se obtienen a regimenes distintos (por lotes y semicontinuo).

El primer punto que se observa es que, en prácticamente todos los análisis, la variable que más peso tiene sobre el comportamiento de las propiedades de los copolímeros, es la concentración relativa de estireno-N-fenilmaleimida. Este comportamiento se observa tanto en el sistema por lotes como en el semicontinuo.

Otro punto muy importante a destacar, ya que forma parte de una de la hipótesis que se planteó, es el que si se presenta una interacción entre todos los factores, lo cual es contrario a nuestra hipótesis, pero la interacción mas marcada es la que se da entre la concentración relativa de monómeros y los otros factores, este hecho es mas apreciable para los casos de sistema por lotes.

Estas interacciones, funcionan como factores independientes, lo que implica que al no considerarlos, estamos asignando su efecto al efecto de los factores que si se toman en cuenta. Para resolver esto, seria necesario complementar el arreglo ortogonal con experimentos adicionales para desconfundir los efectos de interacciones de los efectos puros. Sin embargo, podemos considerar que aun así, el efecto de las interacciones es menor que el efecto de los factores independientes, y que por lo tanto, no desvian significativamente los resultados alcanzados.

Los resultados de conversión muestran que se obtienen altos niveles de esta, ya que va desde 85 hasta un 92% de conversión, y que las condiciones a las que se sostuvo el proceso tienen un efecto notable. Es de notar que tanto el efecto de la temperatura como de el iniciador, no muestran un gran efecto sobre la conversión, como era de esperarse.

La viscosidad intrínseca es un parámetro que está estrechamente relacionado con el peso molecular del copolímero, por lo que se puede tomar como una referencia en su comportamiento con respecto al peso molecular.

Bajo esta óptica, se puede aseverar que en el proceso por lotes se obtienen materiales de mayor longitud de cadena que en el proceso semicontinuo. Este comportamiento puede derivarse de las diferentes velocidades de alimentación de monómeros, que resultan en una velocidad de reacción diferente.

Otro punto interesante, es el diferente comportamiento que se presenta en el proceso semicontinuo, al cambiar el iniciador, donde el ATC prácticamente no tiene un efecto apreciable al realizarse la polimerización mediante un iniciador redox.

En el análisis de infrarrojo, lo primero que se puede observar es que demuestran la presencia de la N-fenilmaleimida y el estireno, ya que se encuentran los picos característicos de cada uno.

Algunos de estos picos característicos son:

- *Para el estireno: a 1452 y 1493 cm^{-1} (estrechamiento semicircular y flexión C-H conjugada del anillo bencénico monosustituido), a 700 cm^{-1} (anillo bencénico monosustituido).*
- *Para la N-fenilmaleimida: a 1180 cm^{-1} (enlace C-N), a 1380 cm^{-1} (anillo de cinco miembros), y a 1710 cm^{-1} (C=O).*

Por otro lado el análisis para la determinación de la relación de estireno y N-fenilmaleimida, presentes en el copolímero, es una aproximación, por lo que no se puede tener una confianza plena en los resultados obtenidos. Esto hace necesario corroborar estos resultados con los obtenidos por medio de otros métodos.

Se puede observar que en el proceso por lotes, al observar el análisis de varianza, el contenido de N-fenilmaleimida es función casi exclusivamente del % de N-fenilmaleimida alimentada. Sin embargo esto puede deberse a que en los primeros 2 experimentos (nivel 1) no se alimenta N-fenilmaleimida, ocasionando una gran desviación en la varianza de este nivel. Sin embargo, en el caso del sistema semicontinuo, se observa otro comportamiento, donde también los otros parámetros de diseño afectan el contenido de N-fenilmaleimida.

En el caso de la T_g , se observa que el proceso de obtención del copolímero es determinante en la estructura final del mismo, y por lo tanto en su comportamiento térmico. Tanto en el sistema por lotes como en el sistema semicontinuo B, se observa que el material exhibe dos temperaturas de

transición vítrea, mientras que en el sistema semicontinuo A, el material obtenido solo tiene una T_g .

En el caso del material con dos T_g , se puede decir que el material esta constituido por dos cadenas de diferente composición; por una parte se tiene una cadena, con una T_g alrededor de 205 °C, lo cual permite suponer que esta constituida por cantidades equimolares de estireno y N-fenilmaleimida. Por otro lado, el material con una T_g de alrededor de 105 °C, el cual puede estar constituido casi en su totalidad por estireno.

Este fenómeno, se puede explicar, para el caso del sistema por lotes, si suponemos que el proceso de polimerización esta dividido en dos etapas.

Durante la primera etapa, la N-fenilmaleimida reacciona con el estireno de una manera prácticamente alternada debido a que la N-fenilmaleimida no homopolimeriza, y tiene una mayor tendencia a adicionarse al estireno que la que tiene el mismo estireno, formándose así el material con una concentración casi equimolar de estireno-co-N-fenilmaleimida. Conforme este proceso avanza, la N-fenilmaleimida se agota; cuando esto ocurre empieza la segunda etapa, donde el estireno es prácticamente la única especie presente y la reacción continua como una homopolimerización.

En el caso del sistema semicontinuo A, el material obtenido presenta una sola T_g , lo que evidencia un material con una estructura mas uniforme. Esto puede justificarse, debido a que en este caso, la cantidad de N-fenilmaleimida presente en el sistema, si bien es menor inicialmente, se mantiene mas uniforme debido a la alimentación de monómeros. Esto permite que la cantidad de N-fenilmaleimida se distribuya mejor a lo largo de la reacción, y se obtiene un copolimero al azar.

El sistema semicontinuo B, presenta un comportamiento parecido al del sistema por lotes, ya que el material presenta dos T_g 's. Una posible explicación a este comportamiento, se encuentra en la naturaleza del iniciador. Como ya sabemos, el iniciador redox genera centros activos mas rápido que el iniciador por descomposición térmica; esto ocasiona que al principio de la reacción, haya mas cadenas poliméricas en crecimiento, de forma que la N-fenilmaleimida se agota mas rápidamente, a pesar de la dosificación existente. El efecto final es similar al del proceso por lotes.

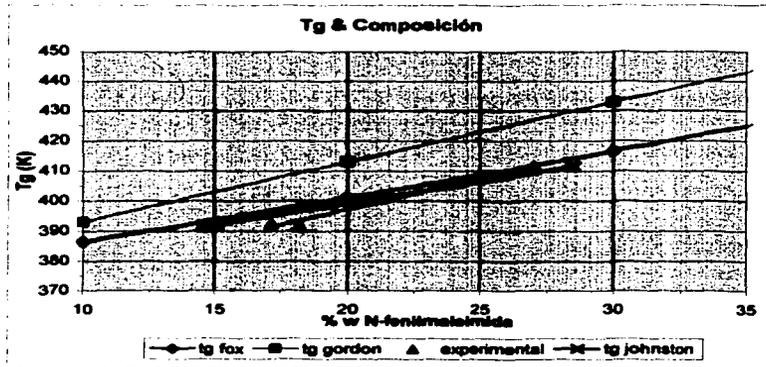
Al comparar los resultados obtenidos de composición de NFM obtenidos por medio de Resonancia Magnética Nuclear, se observa una gran semejanza

entre estos resultados y los obtenidos por medio del análisis de infrarrojo, lo cual nos permite tener mayor confianza en dichos valores.

Al analizar las gráficas de efectos principales del sistema semicontinuo A para el contenido de N-fenilmaleimida (obtenido mediante infrarrojo) y la de T_g (obtenida por DSC), se observa que ambos muestran la misma dependencia con respecto a las diferentes variables. Esto puede apuntar al hecho de que la T_g sea principalmente dependiente del contenido de N-fenilmaleimida en el material.

Para analizar la naturaleza de esta dependencia, se hace una comparación entre el comportamiento experimental de la T_g con respecto a la composición, y el comportamiento que predicen diferentes modelos teóricos.

Los modelos con los que se realiza esta comparación, son el modelo de Gordon, el modelo de Fox y el modelo de Johnston. Para realizar esta comparación, se calcula la T_g que predice cada uno de estos modelos, usando el contenido de N-fenilmaleimida obtenido mediante la espectroscopia de infrarrojo y se comparan con la T_g obtenida en cada caso mediante DSC.



De esta comparación se hace aparente que el modelo que se ajusta mejor a los resultados experimentales es el modelo de Johnston.

CAPITULO VI CONCLUSIONES

La copolimerización en emulsión de estireno con N-fenilmaleimida produce materiales con distinta estructura y propiedades al variar el régimen de alimentación de los monómeros al sistema.

Cuando el proceso de síntesis se realiza en un régimen por lotes, el copolímero obtenido tiene una estructura de cadena heterogénea consistente básicamente de componentes de poli estireno-co-N-fenilmaleimida y poli estireno, lo que queda evidenciado por las dos T_g 's existentes en el material.

Si el proceso de síntesis se realiza en un régimen semicontinuo, se obtiene un material con una estructura mas homogénea, cuya T_g presenta un comportamiento parecido al predicho por el modelo de Johnston en el intervalo de composición estudiado.

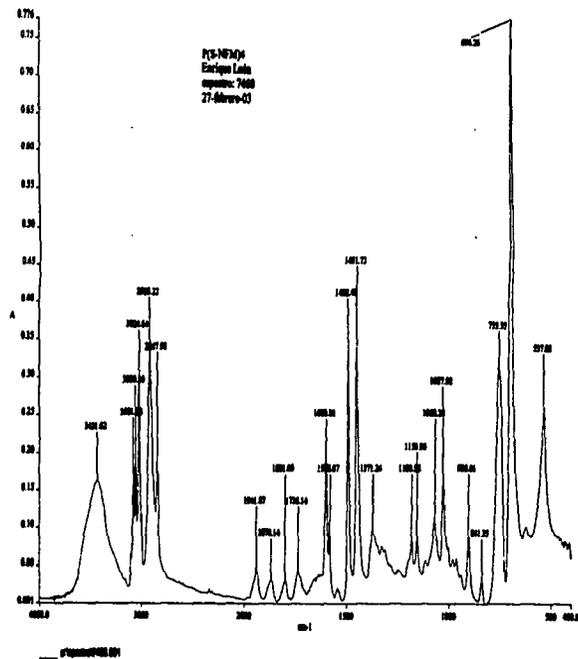
Las propiedades térmicas del copolímero tales como la temperatura de transición vítrea no solamente son afectadas por la composición del copolímero, si no que también es afectada por la estructura y distribución en el copolímero

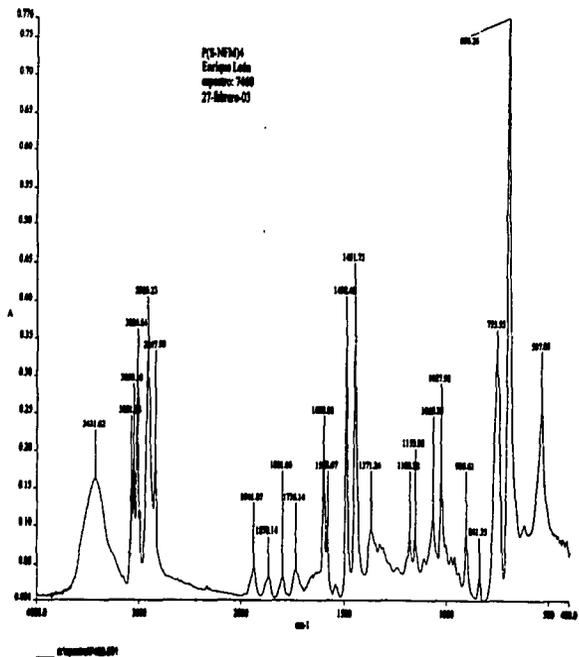
Los rendimientos obtenidos son altos, a pesar de que el tiempo de reacción necesario para obtener estos rendimientos es considerable. Esto puede indicar que la reacción es factible para su producción a mayor escala.

El uso del diseño experimental Taguchi es de gran utilidad ya que, permite optimizar el número de parámetros de reacción que se pueden estudiar, sin incrementar el número de experimentos necesarios para realizar este estudio, a la vez que facilita el análisis de los resultados experimentales obtenidos.

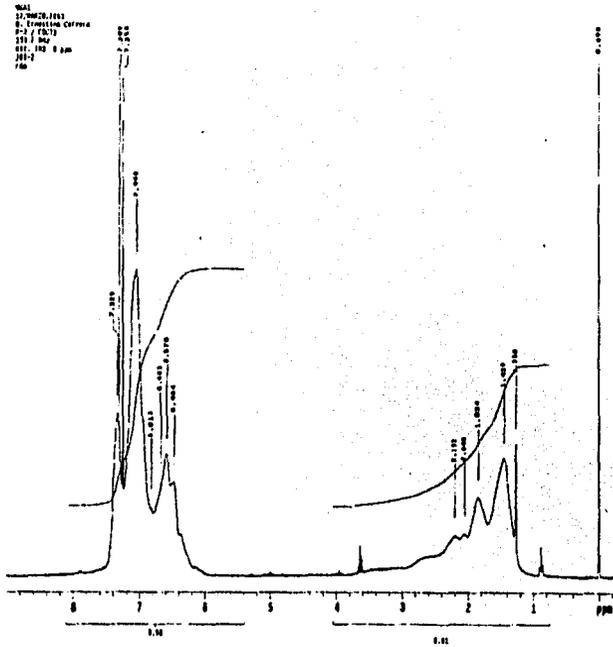
CAPITULO VII
APENDICE

Espectros de Infrarojo





Espetros de Resonancia Magnética Nuclear



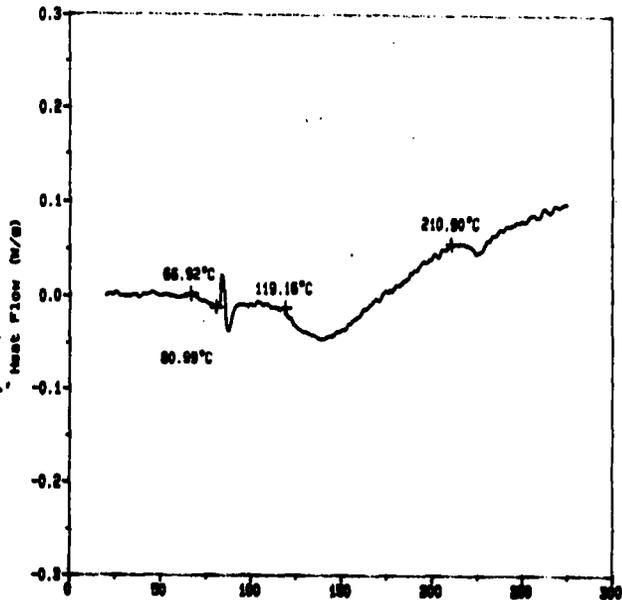
ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Termogramas (DSC)

Sample: MUESTRA SC-9 JULIO
Size: 14.2600 mg
Method: CALENTAMIENTO
Comment: ATH DE AIRE VEL. DE CAL. 10°C/MIN. M.A.U.

DSC

File: C:\ECTEC\1.153
Operator: M.A. CAMBICO
Run Date: 25-Feb-02 11:58



TECIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.000g

Sample: MUESTRA 9-0 JULIO

Size: 21.2000 mg

Method: CALENTAMIENTO

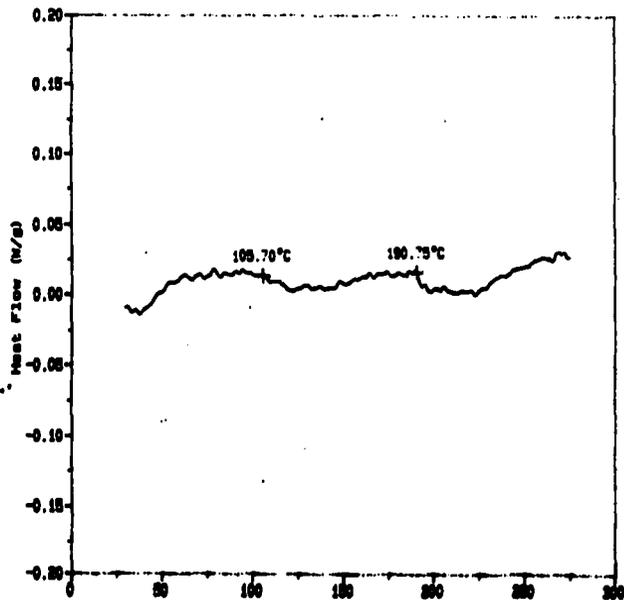
Comment: ATN DE AIRE VEL. DE CAL. 10°C/MIN. N.A.U.

DSC

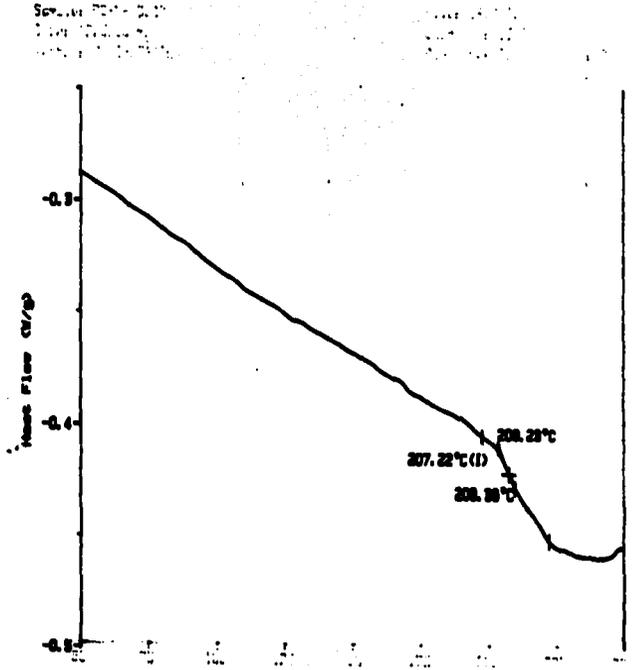
File: C:\ECTECI.106

Operator: N.A. CAMERO

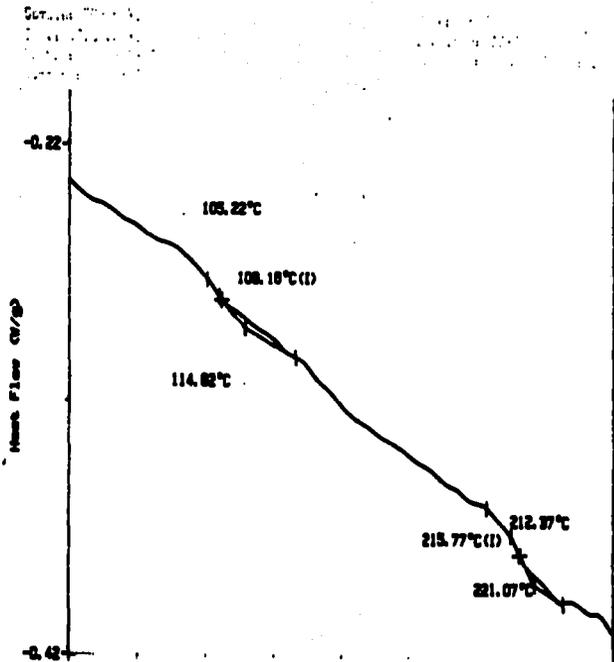
Run Date: 28-Feb-02 09:51



TECIS CON
FALTA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA LE OR.GFN

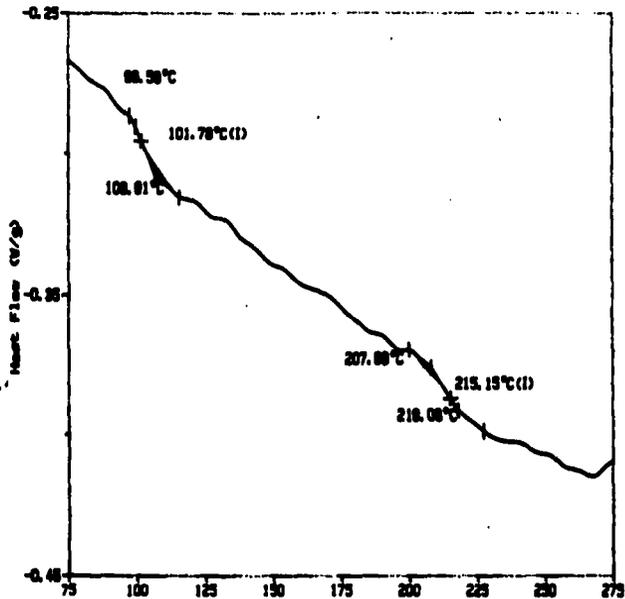


TESIS CON
FUGA DE ORGÁN

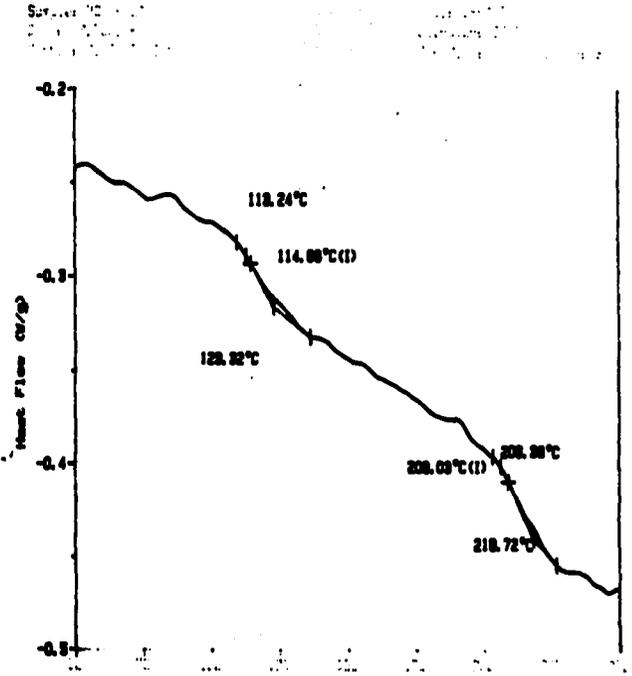
Sample: PS-1F EMULS
Size: 15.0000 mg
Method: POLIBUTADIENO

DSC

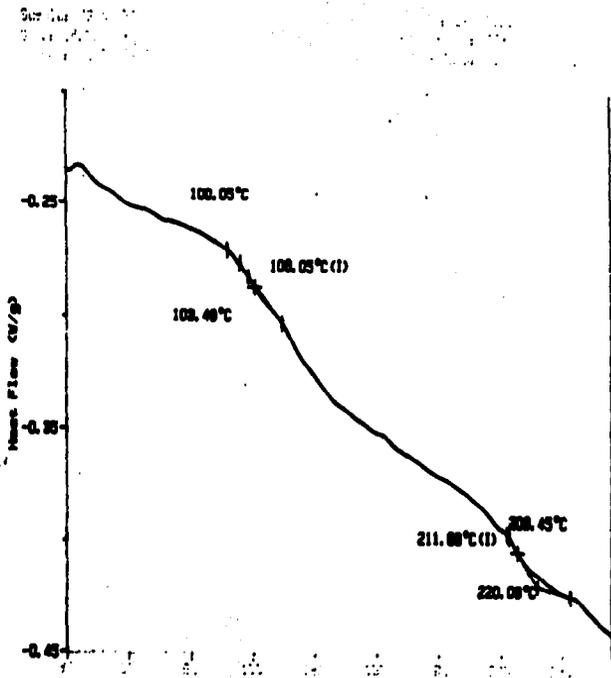
File: UREST1.0
Operator: JBT
Run Date: 20-Oct-02 17:42



TFCIS CCN
FALLA LE ORIGEN



TESIS CON
FALSA DE ORIGEN

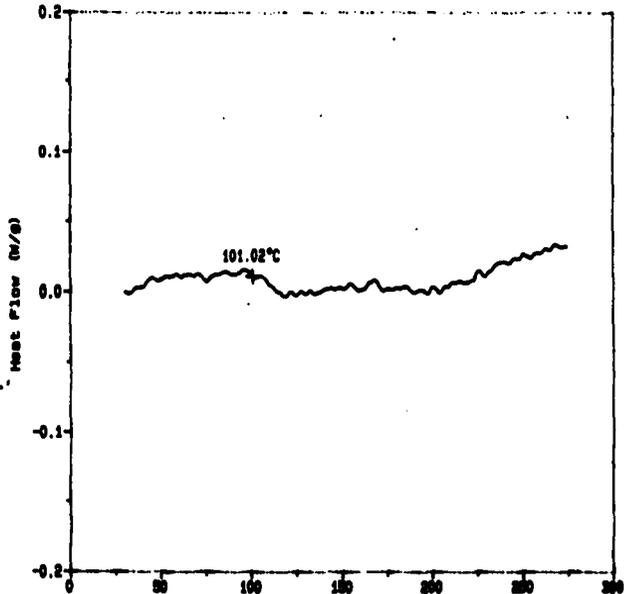


TESIS CON
FOLIA DE COPIA

Sample: MUESTRA 0-7 JULIO
Size: 22.2000 mg
Method: CALENTAMIENTO
Comment: ATN DE AIRE VEL. DE CAL. 10°C/MIN. M.A.U.

DSC

File: C:\ECTECI.105
Operator: M.A. CANEDO
Run Date: 28-Feb-02 08:33



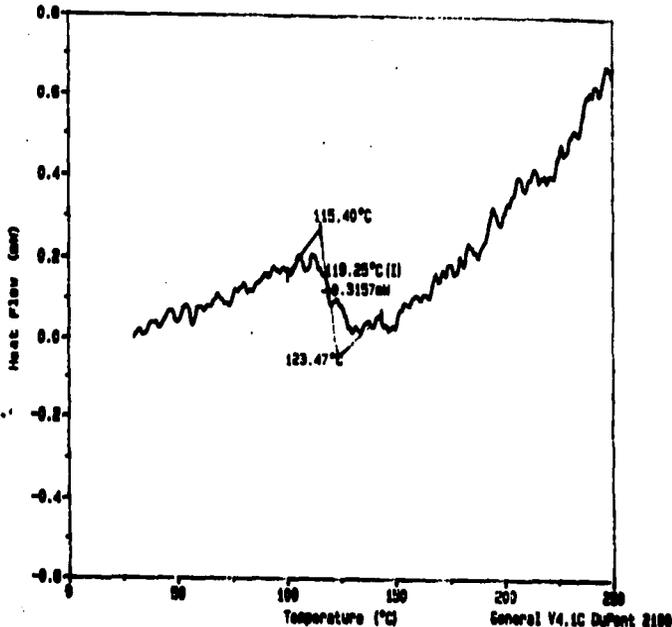
TESIS CON
FALLA LE ORIGEN

ENT 1

Sample: MUESTRA 1 NFM-ST SEMICONTINUO RE
Size: 10.4000 mg
Method: T. CGAMA
Comment: ATM DE AIRE VEL. DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: C:\SECTEG\243
Operator: M.A. CANDECO
Run Date: 15-Mar-02 14:27



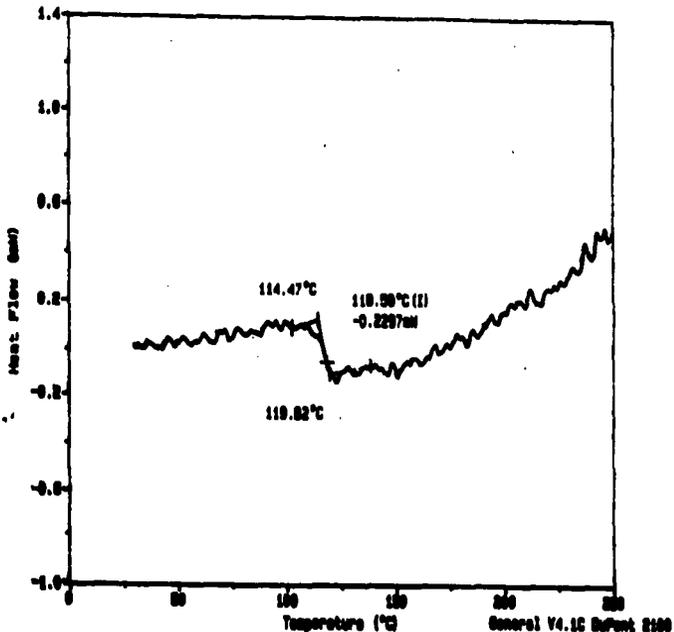
TESIS CON
FOLIO 6 DE 08 GEN

Exp. 1

Sample: MUESTRA 4 NFW-ST DEMICONTENIDO RE
Size: 10.6000 mg
Method: T. OSAMA
Comment: ATM DE AIRE VEL. DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: C:\DSC\ECT.211
Operator: M.A. CANDECO
Run Date: 19-Mar-93 12:49



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

217

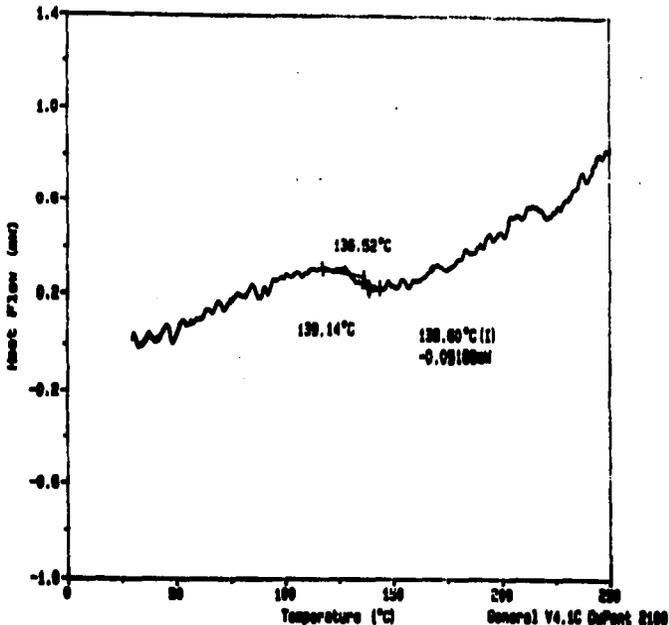
MUESTRA 3 NPM-OT SEMICONTINUO NET DSC

10.0000 mg

DE T. OGAMA

File: C:\DSC\Iniciado
Operator: M.A. CANZICO
Run Date: 21-Mar-02 10:52

Vel. ant: ATM DE AIRE VEL. DE CAL. 10°C/MIN.



TESIS CON
FOLIO 11 CUBO

***CAPITULO VII
BIBLIOGRAFIA***

1. Guodong Liu, Xiucuo Li, Liucheng Zhang. "Thermal Analysis of Solution Copolymers of Styrene with N-Phenylmaleimide" *Journal applied of Polymer Science*, Vol. 83, 417-422 USA November.
2. Guodong Liu, Zhi-Xue Weng, Zhi-Ming Huang, Zu-Ren Pan. "Studies on the Microstructure of Vinyl/N-Phenylmaleimide Copolymers by NMR and Their Applications" *Journal applied of Polymer Science*, Vol. 77, 19 September 2000, Pag 2581-2587.
3. J. Lokaj, P. Holler. " Copolymerization and Addition of Styrene and NPhenylmaleimide in the Presence of Nitroxide", *Journal of Applied Polymer science* Vol. 76, 16 May 200, pag. 1093-1099.
4. Yoan, Siegmann, Narkis. "Emulsion Copolymerization of N-Phenylmaleimide with Styrene", *Journal Applied of Polymer Science*. Vol 61, 8 August 1996, pag 1049-1054.
5. Guo-Rong "Free radical of Copolymerization and kinetic treatment of st with NPI", *Journal Applied of Polymer Science*. Vol 64, 1997, pag 1535-1542.
6. Guo-Rong "A New Model of Mechanisc and treatment of Kinetics for St-NPI copolymerization", *Macromolecules*. Vol 30, 1997, pag 1279-1284.
7. Billmeyer Fred W. "Ciencia de los Polímeros", Barcelona, 1975.
8. SchoroderElizabeth "Polymer Characterization" Editorial Reverte 1989
9. Raymound B. Seymour. "Introducción a la Química de los Polímeros", Editorial Reverte S. A. España 1ed Edición.
10. Atilano Gutiérrez Carrillo. "Taller de Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear", UAM-Iztapalapa 1997.
11. John Wiley. "Polymers: Polymers Characterization and Analysis", *Encyclopedia Reprint Series*.

12. William D. J. "Polymer science and Engineering". Prentice Hall, USA. 1971, pag 110-126
13. Peter A. Lovell. "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymer". John Wiley and Sons. 1997
14. Odian George. "Principles of Polymer Polimerization". John Wiley and Sons. 1981
15. Fernando Luna Canut. "Copolímeros de N-Fenilmaleimida-alfa-Metilestireno: Síntesis y Caracterización", Tesis Maestría, UNAM Facultad de Química 1992.
16. Jorge Godínez Sánchez. "Obtención y Caracterización de Copolímeros N-Fenilmaleimida", Tesis Licenciatura UNAM, Facultad de Química 2002.
17. Carlos rene López Barrón. "Modelamiento y Simulación de Sistemas de Copolimerización en Emulsión", Tesis de Licenciatura UNAM Facultad de Química 1999.
18. Flores Carrillo Ma. Del carmen "Polímeros" Tesis de licenciatura UNAM Facultad de Química 1992.
19. <http://www.psrc.usm.edu>
20. http://www.amsup.com/taguchi_methods/index.htm
21. <http://kernow.curtin.edu.au/www/Taguchi/CAE204.HTM>
22. <http://www.itch.edu.mx/academic/industrial/ingcalidad/index.html>
23. <http://www.cnde.iastate.edu>