



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN DE ACETATO DE
VINILO Y ACRILONITRILO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

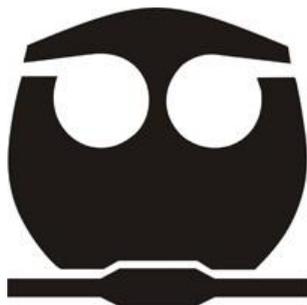
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

RICARDO FLORES JIMÉNEZ

MÉXICO, D.F.

2010





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	Prof. Carlos Guzmán de las Casas.
Vocal	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado.
Secretario	Prof. Francisco López Serrano.
1er suplente	Prof. Minerva Estela Téllez Ortiz.
2do suplente	Prof. Ma. Guadalupe Lemus Barajas.

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Circuito de la investigación científica. Facultad de Química. Conjunto D.

Laboratorio de Polímeros.

Asesor del tema:

Dr. Francisco López Serrano.

Sustentante:

Ricardo Flores Jiménez

A mi familia cuyo apoyo hizo posible mi formación tanto como profesionista y ser humano de bien.

A mis amigos que estuvieron en esos momentos en que eran necesarios y me brindaron su apoyo y amistad incondicional.

A todos aquellos profesores cuyos conocimientos me fueron compartidos y cuyas palabras solo me alentaron a terminar la carrera.

A mi asesor por la confianza que me brindo.

Al programa PAPIIT IN103109 por la beca otorgada.

ÍNDICE

Capítulo

Glosario de términos.....	5
I. Introducción.....	7
II. Antecedentes.....	8
III. Desarrollo Experimental.....	35
IV. Resultados.....	43
V. Discusión de Resultados.....	51
VI. Conclusiones.....	55
VII. Referencias.....	56
Apéndice 1. Memoria de cálculo para la conversión.....	59

Glosario de términos

[M₁]: Concentración del monómero 1

[M₂]: Concentración del monómero 2

A22: Aerosol 22

ABS: Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno

ADI: Agua desionizada

AIBN: Azobisisobutilonitrilo

AN: Acrilonitrilo

APS: Persulfato de amonio

DMF: Dimetilfurano

F1: Fracción mol del monómero 1 en el copolímero

f1: Fracción mol del monómero 1 en la alimentación

F2: Fracción mol del monómero 2 en el copolímero

f2: Fracción mol del monómero 2 en la alimentación

HLB: Balance hidrofílico lipofílico

k₁₁: Constante de rapidez de formación de M₁*

k₁₂: Constante de rapidez de formación de M₂*

k₂₁: Constante de rapidez de formación de M₁*

k₂₂: Constante de rapidez de formación de M₂*

M.H.: Muestras húmedas

M₁*: Especie activa de monómero 1

M₁: Monómero 1

M₂*: Especie activa de monómero 2

M_2 : Monómero 2

o/w: Aceite en agua

$r_{AN/VAc}$: Cociente de reactividad AN/VAc

RPM: Revoluciones por minuto

$r_{VAc/AN}$: Cociente de reactividad VAc/AN

SBR: Caucho Estireno-Butadieno

St: Estireno

T_g : Temperatura de transición vítrea

T_m : Temperatura de fusión

VAc: Acetato de Vinilo

w/o: Agua en aceite

I. Introducción

El presente trabajo tiene como objeto de estudio la reacción de copolimerización en microemulsión de AN/VAc, y se tiene como meta lo siguiente:

- Obtener conversiones altas del copolímero
- Obtener el tamaño de partícula

La metodología utilizada para obtener la conversión fue mediante la gravimetría. El tamaño de partícula se obtuvo de forma estadística a partir del análisis de muestras por medio de un microscopio electrónico; la técnica usada fue la microscopía de transmisión.

I. Antecedentes

La polimerización por radicales libres en dispersiones coloidales, tales como emulsiones, han llegado a ser una técnica estándar para la producción de polímeros industriales en la forma de polímeros coloidales o látex que son las bases para pinturas, adhesivos, limpiadores y otros recubrimientos. El aislamiento de radicales libres solos en lugares de pequeñas dimensiones proporciona un medio para alcanzar simultáneamente altos pesos moleculares y altas rapidez de reacción. La polimerización en emulsión ha sido estudiada extensivamente por más de 60 años, y la cinética de reacción y los aspectos mecánicos de los procesos son bien entendidos.

En contraste, el concepto de polimerización en microemulsión apareció alrededor de 1980 Stoffer y Bone, probablemente como una consecuencia de los numerosos estudios llevados a cabo sobre estos sistemas después de la crisis de petróleo de 1974. Desde entonces, el campo se ha desarrollado rápidamente. Los siguientes rasgos interesantes de las microemulsiones las convierten en un microambiente único que puede ser utilizado para producir materiales novedosos con morfologías interesantes o polímeros con propiedades específicas como son:

- Área promedio interfacial grande (alrededor de $100 \text{ m}^2/\text{mL}$)
- Transparencia óptica y estabilidad termodinámica
- Gran variedad de estructuras

- Pequeño tamaño de las esferas (10~30 nm)

La polimerización en microemulsión como ya se mencionó puede proveer partículas muy pequeñas. En muchos de los casos se obtienen microesferas con diámetros de 10-60 nm.

Existen microemulsiones aceite/agua (o/w), bicontinuas, y w/o. Estos tres tipos de microemulsión se forman en función de las cantidades relativas de la fase aceite y la fase acuosa, y de los valores del balance hidrofílico-lipofílico del emulsificante, Cabek y col. (1994). Comparado con la emulsión convencional, las gotas de monómero no están presentes en el sistema de microemulsión Kunio Esumi (1999); esto es, todo el monómero es solubilizado dentro de la micela para formar microgotas o es disuelto en la fase continua. Por lo tanto, la microemulsión es transparente o azulada, dependiendo de la cantidad de monómero solubilizado en las micelas Kunio Esumi (1999).

Para una mayor estabilidad de las micelas solubilizadas de monómero y extender la región de microemulsión, usualmente se usan alcoholes de cadena media como cosurfactantes, además de una gran cantidad de emulsificante. El alcohol de cadena media se localiza en la interface entre la micela hinchada de monómero y la fase continua para disminuir la energía interfacial. Es conveniente utilizar un diagrama de fase triangular para localizar la región de microemulsión, antes de llevar a cabo la polimerización.

La microemulsión o/w es formada cuando la fase aceite disminuye y el valor del HLB del emulsificante aumenta, mientras que una microemulsión w/o es formada bajo la condición inversa Cabek y col. (1994). La fase bicontinua es una fase intermedia donde la emulsión o/w se transfiere a la emulsión w/o y es formada cuando la cantidad de aceite y agua son casi la misma y el valor de HLB se encuentra en el intervalo intermedio de los dos casos.

Como se describe anteriormente, la gama de ventajas que brinda la polimerización en microemulsión tienen un efecto importante en la vida cotidiana, ya que el uso de los látex obtenidos por medio de este proceso puede mejorar el desempeño y calidad de diversos productos como pinturas, recubrimientos, adhesivos, etc.

Existe un tipo de polimerización, la cual consiste en llevar a cabo una reacción con dos monómeros distintos; este proceso es llamado copolimerización. Ha habido enormes éxitos comerciales en la síntesis de varios copolímeros. En la actualidad las investigaciones en esta área son muy amplias y variadas, siendo objeto de estudio diferentes combinaciones de monómeros.

La síntesis de un copolímero ofrece la oportunidad de alterar las propiedades de un homopolímero en la forma deseada por la introducción de un segundo monómero apropiadamente seleccionado. Se tiene el potencial para combinar las propiedades que se deseen de dos homopolímeros diferentes dentro de un copolímero.

La copolimerización es utilizada para alterar propiedades de los polímeros como cristalinidad, flexibilidad, T_m , y T_g . Dichas propiedades dependen algunas veces del tipo de arreglo que posea el copolímero.

a temperatura de fusión de algún material cristalino formado es usualmente más baja que la de cada homopolímero. El valor de T_g estará entre los valores de los homopolímeros. Los copolímeros alternados tienen una estructura regular, y sus cristalinidades podrían no ser significativamente afectadas a menos que una de las unidades repetitivas contenga segmentos de cadena rígidos, voluminosos o excesivamente flexibles. Los valores de T_m y T_g de un copolímero alternado son intermedios a los valores para los homopolímeros.

Los copolímeros en bloque usualmente muestran un comportamiento significativamente distinto comparado a los copolímeros alternados y estadísticos. Por ejemplo, el poli-estireno es un material barato pero quebradizo y con poca resistencia a los disolventes, el poli-acrilonitrilo presenta alta resistencia a los disolventes y el poli-butadieno es un elastómero. El terpolímero que contiene a estos tres monómeros es un material resistente al impacto y a los disolventes y se le conoce como ABS, que es ampliamente utilizado como carcasas de equipos eléctricos y electrónicos.

La copolimerización brinda una amplia variedad de características de entre las de los homopolímeros correspondientes con el objeto de mejorar las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, químicas, físicas. En el caso de los copolímeros de

acrilonitrilo (AN)/acetato de vinilo (VAc) existen aplicaciones importantes en industrias dedicadas a pinturas, barnices, lacas y adhesivos principalmente (Yildirim Erbil 2000).

La gran importancia de este plástico se debe a la gran resistencia que posee a la degradación ambiental, por lo que este material tolera cambios ambientales fuertes y por ende su vida útil es mayor. Pero aun mas importante sería poder obtener este copolímero vía microemulsión, ya que mediante este proceso se lograrían obtener tamaños de partícula mucho más pequeños e incrementar notoriamente el área interfacial.

Este trabajo de tesis tiene como objetivo lograr conversiones altas para la reacción de copolimerización de acrilonitrilo/acetato de vinilo en microemulsión, para ello se tomaron como referencia algunas investigaciones antes realizadas.

En la actualidad existen muchos datos reportados en la literatura sobre el copolímero de acrilonitrilo/acetato de vinilo, pero hasta ahora no hay nada sobre este copolímero obtenido vía microemulsión.

En las investigaciones hechas por Zhang y col. (2002) así como las de Qiu y col. (2001) se reportan los cocientes de reactividad (r). El cociente de reactividad r_{ANVAc} es mayor que 2 en ambos casos y para el cociente r_{VAcAN} los valores son cercanos a cero (la tendencia de dos monómeros a copolimerizar es denotada por r , para el caso de la copolimerización existen r_1 y r_2 ; para este caso en particular son r_{ANVAc} ,

si se obtienen valores mayores a la unidad significa que el acrilonitrilo preferencialmente reaccionara con el mismo, en el caso de r_{VAcAN} los valores son cercanos a cero y esto significa que el acetato de vinilo no es capaz de reaccionar). Lo que significa que en dicha copolimerización el VAc actuara como inhibidor durante la reacción.

En el 2006 Yang y col. reportaron una conversión de 70 % a 65 °C, 250 bar, durante 18 horas, para un proporción en peso de 90 % AN y 10 % VAc. Como se puede apreciar el tiempo de reacción es muy grande, por ello la microemulsión representa una gran opción ya que los tiempos de reacción por medio de este proceso son cortos O'Donnell y col. (2007). Este trabajo es introductorio esperando obtener altas conversiones, así como observar las diferencias y similitudes que existen entre los distintos medios de polimerización (solución, masa, suspensión). También es de gran importancia ya que marcaria la pauta para trabajos de investigación en un futuro, en donde se pudieran obtener las constantes y cinética de dicha reacción vía microemulsión.

Copolímero

Un heteropolímero o copolímero es un polímero derivado de dos (o más) especies monoméricas, en comparación con un homopolímero donde sólo un monómero se utiliza Odian G. (2004). Comercialmente los copolímeros relevantes incluyen el Plástico ABS, SBR, Caucho nitrilo, estireno- acrilonitrilo, Estireno - isopreno -estireno (SIS) y etileno- acetato de vinilo.

Tipos de copolímeros

Un copolímero es formado por al menos dos tipos de unidades constitutivas, los copolímeros pueden ser clasificadas en función de cómo estas unidades se disponen a lo largo de la cadena Jenkins A. D (1996). Estos incluyen:

- Copolímeros alternados: alternancia regular de las unidades A y B
- Copolímero periódico: las unidades A y B dispuestas en una secuencia repetitiva (por ejemplo, (ABABBAAAABBB)_n)
- Copolímeros aleatorios: son copolímeros en los cuales la secuencia de las unidades sigue una regla estadística. Si la probabilidad de encontrar un tipo de monómero en un punto determinado de la cadena es igual a la fracción molar de dicho monómero de la cadena.
- Copolímeros de bloque: comprenden dos o más subunidades de homopolímero unidas por enlaces covalentes. La unión de las subunidades

de homopolímero puede requerir una subunidad intermedia que no se repite, conocida como bloque de unión.

Los Copolímeros también pueden ser descritos en términos de la disposición de ramas en la estructura del polímero. Los copolímeros lineales consisten en una única cadena principal, mientras que los copolímeros ramificados constan de una sola cadena principal con una o más cadenas laterales poliméricas. Los copolímeros de injerto son un tipo especial de copolímero ramificada en la que las cadenas laterales son estructuralmente distintas de la cadena principal. Sin embargo, las cadenas individuales de un copolímero de injerto pueden ser homopolímeros o copolímeros. La diferencia en la secuencia del copolímero es suficiente para definir una diferencia estructural, por tanto, un copolímero dibloque A-B con un copolímero alternado A-B de cadenas laterales es propiamente llamado copolímero de injerto.

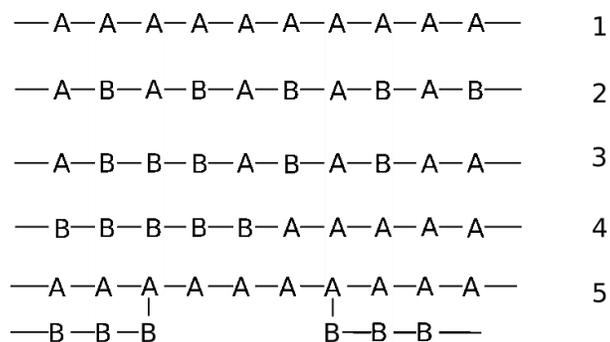
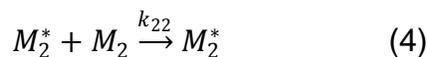


Figura 1. 1 - Homopolímero, 2 - copolímero alternado, 3 - copolímero aleatorio, 4 - copolímero en bloque, 5 - copolímero de injerto.

Composición en el copolímero

La composición de un copolímero no puede ser determinada a partir de las rapidezces de homopolimerización de los dos monómeros. La determinación de la composición de la copolimerización ha sido aclarada suponiendo que la reactividad química de la cadena de propagación depende solamente de la identidad de la especie activa al final de la cadena e independiente de la composición de la cadena procedente de la ultima unidad de monómero (Alfrey y Goldfinger, 1944; Mayo y Lewis, 1944; Wall, 1944; Walling, 1957). Esto es referido para el modelo de primer orden Markov o modelo terminal de copolimerización. Considérese el caso para la copolimerización de los dos monómeros M_1 y M_2 . Aunque la copolimerización radical ha sido ampliamente estudiada y es más importante que la copolimerización iónica, consideraremos el caso general sin importar el modo de iniciación ya sea radical, iónico o catiónico. La copolimerización de los dos monómeros nos lleva a dos tipos de propagación, una con M_1 en la propagación final y la otra con M_2 . Esto puede ser representado por M_1^* y M_2^* donde los asteriscos representan un radical, un carbocatión, o un carbanión como la especie de propagación dependiendo del caso en particular. Si se supone que la reactividad de las especies en propagación depende solo de la unidad de monómero en el final de la cadena, cuatro reacciones de propagación son posibles.



donde k_{11} es la constante de rapidez para una terminación de la cadena de propagación en M_1 añadida al monómero M_1 , k_{12} para una terminación de la cadena de propagación en M_1 añadida al monómero M_2 , y así respectivamente. La propagación de un centro reactivo por adición del mismo monómero es referida a una homopropagación o autopropagación; la propagación de un centro reactivo por adición de otro monómero se refiere a una propagación de cruce o una reacción de cruce. Todas las reacciones de propagación se suponen son irreversibles.

El monómero M_1 desaparece por las reacciones 1 y 3, mientras el monómero M_2 desaparece por las reacciones 2 y 4. Las rapidezces de desaparición de los dos monómeros, las cuales son iguales a las rapidezces de entrada dentro del copolímero, están dadas por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (5)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (6)$$

Dividiendo la ecuación 5 con la ecuación 6 obtenemos el cociente de las rapidezces al cual los dos monómeros entran al copolímero, esto es, la composición del copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad (7)$$

Para sustituir los términos de concentración en M_1^* y M_2^* de la ecuación (7), una concentración en estado estacionario es propuesta para cada una de las especies reactivas M_1^* y M_2^* . Para las concentraciones de M_1^* y M_2^* no permanece constante, sus rapidezces de interconversión deben ser igual. En otras palabras, las rapidezces de las reacciones (2) y (3) deben ser iguales:

$$k_{21}[M_2^*][M_1^*] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (8)$$

La ecuación 8 puede ser rearrreglada y combinada con la ecuación 7 para obtener:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[M_2^*][M_1]^2}{k_{12}[M_2]} + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{21}[M_2^*][M_1]} \quad (9)$$

Dividiendo por $k_{21}[M_2^*][M_1]$ y combinando el resultado con los parámetros r_1 y r_2 , los cuales son definidos por:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (10)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (11)$$

finalmente se obtiene

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1]+[M_2])}{[M_2](r_2[M_2]+[M_1])} \quad (12)$$

La ecuación 12 es conocida como la ecuación de copolimerización o la ecuación de composición del copolímero. La composición del copolímero, $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$, es el cociente molar de las dos unidades de monómero en el copolímero. $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ es expresada por la ecuación 12 para ser relacionada a las concentraciones de los dos monómeros en la alimentación, $[M_1]$ y $[M_2]$, y los parámetros r_1 y r_2 . Los parámetros r_1 y r_2 son los cocientes de reactividad del monómero. Cada r fue definida arriba por las ecuaciones 10 y 11, es el cociente de la constante de rapidez para una especie de propagación reactiva añadiendo su propio tipo de monómero a la constante de rapidez para su adición al otro monómero. La tendencia de los dos monómeros a copolimerizar es denotada por los valores de r entre cero y la unidad. Un valor de r_1 mas grande que la unidad significa que M_1^* preferencialmente se adiciona a M_1 en vez de M_2 , mientras un valor de r_1 menor a uno significa que M_1^* preferencialmente se adiciona a M_2 .

La ecuación de copolimerización puede ser expresada en términos de las fracciones mol en vez de las concentraciones. Si f_1 y f_2 son las fracciones mol de los monómeros M_1 y M_2 en la alimentación, y F_1 y F_2 son las fracciones mol de M_1 y M_2 en el copolímero, entonces:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (13)$$

y

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (14)$$

Combinando las ecuaciones 13 y 14 con la ecuación 12, obtenemos

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (15)$$

Cocientes de reactividad

Los parámetros r_1 y r_2 son los vehículos por los cuales la naturaleza de los reactivos entra en la ecuación de composición del copolímero. Los cocientes también describen la copolimerización que involucra los intermediarios iónicos. Hay cosas muy importantes a considerar sobre los cocientes de reactividad:

1. El subíndice usado para etiquetar r es el índice del radical.
2. r_1 es el cociente de dos constantes de propagación que involucra el radical 1: El cociente siempre compara la constante de propagación para el mismo monómero adicionando al radical relativo a la constante de propagación para la adición de otro monómero. Así, si $r_1 > 1$, $M_1 \cdot$ se adiciona M_1 con preferencia a M_2 ; si $r_1 < 1$, $M_2 \cdot$ se adiciona M_2 con preferencia a M_1 .
3. Aunque r_1 es descriptivo del radical $M_1 \cdot$, también depende de la identidad del monómero 2; el par de parámetros r_1 y r_2 son requeridos para caracterizar un sistema particular, y el producto de $r_1 r_2$ es usado para cuantificar esto por un parámetro sencillo.
4. El recíproco de un cociente de reactividad radical puede ser usado para cuantificar la reactividad del monómero M_2 comparando su rapidez de adición al radical con respecto a $M_1 \cdot$ con la rapidez de adición de M_1 a $M_1 \cdot$.

5. Como cociente de dos constantes de rapidez, el cociente de reactividad radical sigue la ecuación de Arrhenius con una energía aparente de activación igual a la diferencia en las energías de activación para las constantes individuales. Así para r_1 , $E_{app}^* = E_{p11}^* - E_{p12}^*$. La dependencia de r con la temperatura es relativamente pequeña.

Efectos de los valores de r

Los cocientes de reactividad de un sistema de copolimerización son los parámetros fundamentales en términos en los que el sistema es descrito. De la ecuación 12 de composición del copolímero que relaciona las composiciones del producto y la alimentación, está claro que los valores de r pueden ser evaluados de datos experimentales en los cuales las composiciones correspondientes son medidas. Existen tablas de valores de r . Un recurso especialmente conveniente de esta información es el Polymer Handbook. La tabla 1 muestra algunos valores típicos de r a 60 °C.

La tabla 1 no contiene sistemas para los cuales r_1 y r_2 son ambos mayores que la unidad. De hecho, tales sistemas son muy raros. Se entiende esto reconociendo que, al menos en el caso extremo de cocientes de reactividad muy grandes, estos monómeros tenderían a homopolimerizar simultáneamente. Debido a esta preferencia hacia la homopolimerización, algún copolímero que se forme en

sistemas con r_1 y r_2 ambos mayores que la unidad será un polímero de tipo bloque con secuencias muy largas de una sola unidad repetitiva.

Tabla 1. Valores de los cocientes de reactividad r_1 y r_2 y el producto r_1r_2 a 60 °C.

Reacciones vía radicales. Datos de Young, L. J. en *Polymer Handbook*, 3rd edición, Brandrup, J. y Immergut, E.H., Wiley, Nueva York, 1989

M ₁	M ₂	r ₁	r ₂	r ₁ r ₂
Acrilonitrilo	Metil vinil cetona	0.61	1.78	1.09
	Metacrilato de metilo	0.13	1.16	0.15
	α-metil estireno	0.04	0.20	0.008
	Acetato de vinilo	4.05	0.061	0.25
Metacrilato de metilo	Estireno	0.46	0.52	0.24
	Acido metacrilico	1.18	0.63	0.74
	Acetato de vinilo	20	0.015	0.30
	Cloruro de vinilideno	2.53	0.24	0.61
Estireno	Acetato de vinilo	55	0.01	0.55
	Cloruro de vinilo	17	0.02	0.34
	Cloruro de vinilideno	1.85	0.085	0.16
	2-vinil piridina	0.55	1.14	0.63
Acetato de vinilo	1-Buteno	2.0	0.34	0.68
	Isobutileno	2.15	0.31	0.67
	Cloruro de vinilo	0.23	1.68	0.39

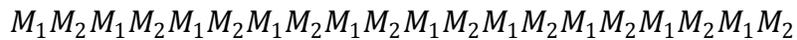
En el caso extremo donde $r_1 r_2 = 0$ porque ambos r_1 y r_2 son igual a cero, el copolímero adiciona monómeros con alternación perfecta. Esto es claro de la definición de r , la cual compara la adición del mismo monómero contra el otro monómero para un radical particular. Si ambos cocientes de reactividad son cero, no hay tendencia para un radical a agregar monómero del mismo tipo al final creciente, cualquier especie es la unidad terminal. Cuando solamente uno de los cocientes de reactividad es cero, por decir r_1 , entonces la alternación ocurre siempre que el radical termine con una unidad $M_1 \cdot$. Hay así una tendencia hacia la alternación en este caso, aunque es menos pronunciado que en el caso donde los cocientes de reactividad son cero. Se encontró una tendencia en aumento hacia la alternación cuando $r_1 \rightarrow 0$ y $r_2 \rightarrow 0$ o mejor aun cuando $r_1 r_2 \rightarrow 0$.

Por otra parte tenemos el producto $r_1 r_2 \rightarrow 1$. Este límite corresponde a la copolimerización ideal y significa que los dos monómeros tienen la misma tendencia relativa a agregarse a ambos radicales. Así si $r_1 \rightarrow 10$, el monómero 1 es 10 veces más probable que se agregue a $M_1 \cdot$ que el monómero 2. Al mismo tiempo $r_2 = 0.1$, lo cual también significa que el monómero 1 también es 10 veces más probable que se agregue a $M_2 \cdot$. En este caso los radicales ejercen la misma influencia, así que los monómeros se agregan al azar en la proporción gobernada por los valores específicos de los cocientes de reactividad.

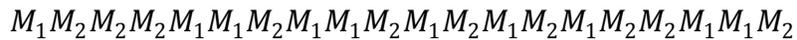
El reconocimiento de estas diferencias en comportamiento señala una importante limitación sobre la ecuación de composición del copolímero. La ecuación describe

la composición promedio del copolímero, pero no da información en absoluto sobre la distribución de los diferentes tipos de unidades repetitivas dentro del copolímero. Mientras la composición promedio es un rasgo importante de la molécula. Es posible para copolímeros con la misma composición promedio para tener muy diferentes propiedades debido a las diferencias en microestructura. Se tiene lo siguiente:

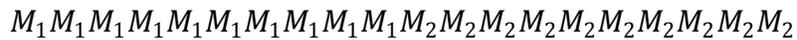
1. Las estructuras alternadas son promovidas por $r_1 \rightarrow 0$ y $r_2 \rightarrow 0$:



2. Estructuras al azar son promovidas por $r_1r_2 \rightarrow 1$:



3. Estructuras en bloque son promovidas por $r_1r_2 > 1$:



Cada uno de estos polímeros tiene una proporción 50:50 de los dos componentes, pero los productos probablemente difieren en propiedades. Como ejemplos de tales diferencias, se tiene lo siguiente:

4. Los copolímeros alternados, son caracterizados combinando las propiedades de los dos monómeros junto con regularidad estructural.
5. Los copolímeros al azar tienden a promediar las propiedades del monómero constituyente en proporción a la abundancia relativa de los dos comonómeros.

Los copolímeros en bloque son más cercanos a mezclas de homopolímeros en propiedades, pero sin las tendencias posteriores a sufrir separación de fases. Los copolímeros en dibloque pueden ser usados como surfactantes para enlazar mezclas de homopolímero inmiscibles y así mejorar sus propiedades mecánicas. Los copolímeros de bloque son generalmente preparados por adición secuencial de monómeros a polímeros vivientes.

Como se puede ver los cocientes de reactividad son muy importantes y nos brindan información sobre el comportamiento de la reacción, así como del arreglo que el polímero puede tener. Ahora bien a continuación se citan varias investigaciones sobre copolimerización, esto con el fin de tener en cuenta lo que se ha realizado con anterioridad y tener una idea de cómo es que se comportará la copolimerización de AN/VAc vía microemulsión.

Susuki y col. (1961), realizaron un trabajo sobre la copolimerización de acrilonitrilo con estireno y acetato de vinilo; para ambos sistemas de copolimerización la temperatura fue de 20 °C. La tabla 2 muestra los datos reportados:

Tabla 2. Valores de cocientes de reactividad reportados a 20 °C Susuki y col. (1961).

	AN-St	VAc-AN
Cocientes de reactividad	$r_{ANSt} = 0.04$ $r_{StAN} = 0.41$	$r_{VAcAN} = 0.06$ $r_{ANVAc} = 4.05$

García Rubio y col. (1985) realizaron experimentación con la copolimerización en masa de St-AN y reportaron los siguientes cocientes de reactividad: $r_{StAN} = 0.36$ y $r_{ANSt} = 0.078$.

Cywar y Tirrell (1986) experimentaron con la copolimerización de St-AN en benceno, en dicho trabajo se reportan las conversiones; las cuales evidentemente aumentan conforme se aumenta la cantidad de estireno.

De estos tres trabajos es posible apreciar una coherencia con los resultados reportados, en la tabla 2 se observan los cocientes de reactividad y estos son valores muy pequeños para acrilonitrilo mientras que para estireno es de 0.41, lo reportado por Garcia Rubio y col. es similar a lo reportado por Cywar y Tirrell. Mientras que en el trabajo de Cywar y Tirrell (1986) las conversiones obtenidas son acordes a los cocientes de reactividad anteriormente obtenidos. Por ende al aumentar la cantidad de acrilonitrilo la conversión es menor, debido a que el acrilonitrilo parece ser inhibido por el estireno, razón por la cual, al aumentar la cantidad de estireno; la conversión se favorece.

Klumperman y Kraeger (1993) investigaron sobre el efecto del solvente sobre la copolimerización de St-AN, dichas reacciones fueron llevadas a cabo a 60 °C en masa, tolueno, butanona, DMF, la tabla 3 muestra los datos reportados:

Tabla 3. Cocientes de reactividad para la copolimerización de St-AN a 60 °C Klumperman y Kraeger (1993).

Solvente	r_{StSt}	r_{ANSt}	r_{StAN}	r_{ANAN}
Masa	0.250 ± 0.013	0.604 ± 0.028	0.105 ± 0.007	0.070 ± 0.004
Tolueno	0.242 ± 0.008	0.559 ± 0.016	0.119 ± 0.005	0.108 ± 0.005
Butanona	0.242 ± 0.005	0.570 ± 0.017	0.132 ± 0.005	0.063 ± 0.002
DMF	0.227 ± 0.011	0.440 ± 0.020	0.175 ± 0.009	0.105 ± 0.005

Estos datos fueron calculados con el modelo de la unidad penúltima. Como se aprecia en los resultados reportados en la tabla 3 los cocientes de reactividad cambian, dependiendo del proceso que se utilice para la copolimerización.

Qiu y col. (2001), publicaron un trabajo en el cual trabajaron sobre la copolimerización de acrilonitrilo-acetato de vinilo-meta sulfonato de sodio. Las copolimerizaciones se llevaron a cabo en masa y suspensión, la tabla 4 muestra los datos obtenidos:

Tabla 4. Cocientes de reactividad para AN-VAc para la copolimerización en masa y suspensión a 65 °C Qiu y col. (2001).

	Polimerización en masa AN-VAc	Polimerización en suspensión AN-VAc
r_{ANVAc}	2.85	3.58
r_{VAcAN}	0.11	0.39

Otro dato importante en este trabajo es que se obtiene una conversión máxima de 85 % cuando la cantidad de acetato de vinilo en la alimentación es mínima, en este caso solo se utilizó 10.48 % peso y el resto fue acrilonitrilo.

Zhang y col. (2002) publicaron su trabajo sobre la copolimerización de AN-VAc en una emulsión concentrada a 80 °C. En este trabajo se reportó una conversión máxima del 83 % para un tiempo de reacción de 30 minutos. Algo importante es que la conversión final se incrementaba mientras la proporción peso de acrilonitrilo

al inicio de la reacción era mayor; parece ser que a mayor cantidad de VAc la reacción se inhibe.

En ese mismo año Zhang y col. Presentaron un trabajo sobre la copolimerización de acrilonitrilo-acrilato de butilo en una emulsión concentrada. En este trabajo como en el anterior el comportamiento es similar, a diferencia de que en este trabajo se utilizó acrilato de butilo. Los resultados reportados son similares, a mayor proporción peso de acrilonitrilo, la conversión se favorece; y de forma contraria a menores proporciones la conversión es desfavorecida.

A condiciones supercríticas (250 bar y 12 h) y a la temperatura de 65 °C Yang y col. (2006) reportaron una conversión de 70 % para una proporción 9:1 de AN/VAc.

Sahloul y col. (2004) en su trabajo "Copolimerización a alta temperatura de estireno-acrilato de etilo: estimación de cocientes de reactividad en masa y en solución", reportan los resultados; los cuales dejan claro que los cocientes se ven afectados por el proceso mediante el cual es llevada a cabo la copolimerización.

La tabla 5 muestra los datos reportados, así como algunos datos de otras investigaciones:

Tabla 5. Valores de cocientes de reactividad para estireno-acrilato de etilo

$r_{StAcrilato}$	$r_{AcrilatoSt}$	Condición	Referencia
0.781	0.171	Masa/40°C	Fukuda y col. (1989)
0.727	0.128	Masa/AIBN/50°C/EVM	Mclsaac (1994)
0.717	0.128	Masa/AIBN/50°C/EVM	McManus y Penlidis (1996)
1.16	0.22	Masa/BPO/70°C	Brar y Sunita (1993)
0.78	0.19	Solución, 50°C	Wittmer (1974)
0.9	0.17	Emulsión, 60°C	Djekhaba y Guillot (1990)
0.8996	0.2071	Masa, tBP, 100°C	Sahloul y col. (2004)
0.9129	0.2219	Masa, tBP, 130°C	Sahloul y col. (2004)
0.8895	0.1997	Masa, 100°C	Sahloul y col. (2004)
0.9742	0.2224	Masa, 130 °C	Sahloul y col. (2004)
0.9014	0.2125	30 % peso m-xileno, 100 °C	Sahloul y col. (2004)
0.9066	0.2083	60 % peso m-xileno, 100 °C	Sahloul y col. (2004)
0.8802	0.1969	30 % peso p-xileno, 100 °C	Sahloul y col. (2004)
0.9826	0.2100	60 % peso p-xileno, 100 °C	Sahloul y col. (2004)
0.9293	0.2221	30 % peso m-xileno, 130 °C	Sahloul y col. (2004)
0.9305	0.1996	60 % peso m-xileno, 130 °C	Sahloul y col. (2004)
0.9058	0.2342	30 % peso p-xileno, 100 °C	Sahloul y col. (2004)
0.9426	0.2353	60 % peso p-xileno, 100 °C	Sahloul y col. (2004)

Todos estos datos reportados servirán como punto de referencia y en particular aquellos que son obtenidos de polimerizaciones de AN/VAc.

Para la obtención de datos se utilizo la técnica de gravimetría, mientras que se utilizo un microscopio de transmisión para obtener el tamaño de partícula.

Análisis gravimétrico

En química, el análisis gravimétrico consiste en determinar la cantidad proporcionada de un elemento, radical o compuesto presente en una muestra, eliminando todas las sustancias que interfieren y convirtiendo el constituyente o componente deseado en un compuesto de composición definida, que sea susceptible de pesarse. La 'gravimetría es un método analítico cuantitativo; es decir, que determina la cantidad de sustancia, midiendo el peso de la misma (por acción de la gravedad).

Los cálculos se realizan con base en los pesos atómicos y moleculares, y se fundamentan en una constancia en la composición de sustancias puras y en las relaciones ponderales (estequiometría) de las reacciones químicas.

Métodos utilizados en el análisis gravimétrico

- Método por precipitación: Técnica analítica clásica que se basa en la precipitación de un compuesto de composición química conocida tal que su peso permita calcular mediante relaciones, generalmente estequiométricas, la cantidad original de analito en una muestra.

En este tipo de análisis suele prepararse una solución que contiene al analito, a la que posteriormente se agrega un agente precipitante, que es un compuesto que reacciona con el analito en la solución para formar un compuesto de muy baja solubilidad. Posteriormente se realiza la separación del precipitado de la solución madre empleando técnicas sencillas de separación tales como la decantación y/o el filtrado. Una vez separado el sólido precipitado de la solución se procede a secarlo en un horno o estufa para eliminar el remanente de humedad, para finalmente pesarlo y relacionar de esta forma la cantidad de precipitado con la cantidad de analito en la muestra original. el analito a cuantificar se establece de acuerdo a la reacción y su relación estequiométrica con el agente precipitante

En este método el analito es convertido en un precipitado poco soluble, luego se filtra, se purifica, es convertido en un producto de composición química conocida y se pesa.

Para que este método pueda aplicarse se requiere que el analito cumpla ciertas propiedades:

- Baja solubilidad
- Alta pureza al precipitar
- Alta filtrabilidad
- Composición química definida al precipitar

- Método por volatilización: En este método se miden los componentes de la muestra que son o pueden ser volátiles. El método será directo si evaporamos el analito y lo hacemos pasar a través de una sustancia absorbente que ha sido previamente pesada así la ganancia de peso corresponderá al analito buscado; el método será indirecto si volatilizamos el analito y pesamos el residuo posterior a la volatilización así pues la pérdida de peso sufrida corresponde al analito que ha sido volatilizado.

El método por volatilización solamente puede utilizarse si el analito es la única sustancia volátil o si el absorbente es selectivo para el analito.

- Método por electrodeposición: Este método se basa en la deposición sobre un electrodo de un compuesto de relación conocida con el analito que se requiere cuantificar. La cuantificación se realiza mediante la diferencia de peso que se produce en los electrodos antes y después de realizar una reacción redox en la solución problema, que se ocasione la precipitación del analito o de un compuesto formado por el mismo.

III. Desarrollo Experimental

III.1.- Materiales y equipo

Reactivos:

- Acetato de Vinilo (VAc, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3\text{CH}_2$)
- Acrilonitrilo (AN, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$)
- Agua desionizada (ADI)
- Aerosol 22 (Surfactante anionico, $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{NO}_{10}\text{Na}_4\text{S}$, tetrasodio N(1,2-dicarboxil)-N-octadecil sulfosuccianato)
- Persulfato de Amonio (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)
- Hidroquinona (C_6H_4 -1,4-(OH)₂)

Equipo:

- Reactor de vidrio de 1 litro
- Baño
- Agitador

III.2.- Procedimiento

1) Armar el reactor como se muestra en la figura 2

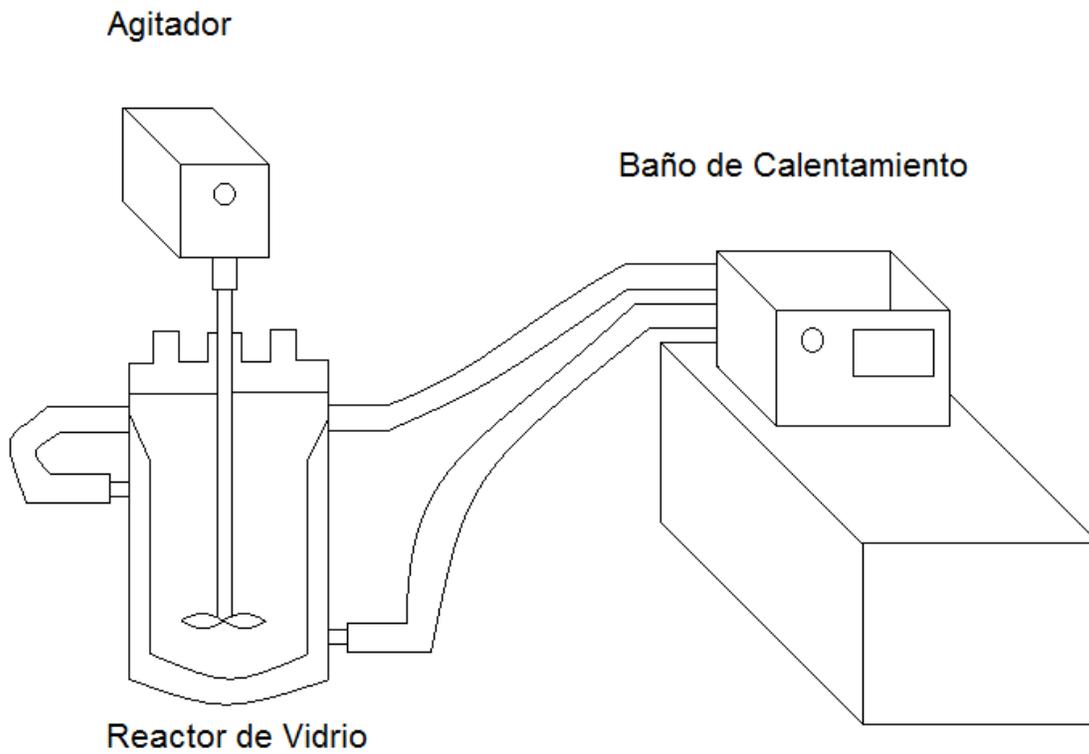


Figura 2. Muestra el reactor armado.

2) Cargar el reactor

- Se pesaron todos los reactivos en una balanza analítica.

- Se encendió el baño, para que este alcanzara los 65 °C y se colocó la mitad de agua en el reactor y todo el emulsificante, posteriormente se encendió el agitador y se ajustó a 200 RPM.
- Una vez alcanzada dicha temperatura se vertía el monómero, se le daba un tiempo para que alcanzase el equilibrio de temperatura y se mezclara bien en el reactor.
- Por último se agregaba el iniciador, se tapaba el reactor y a partir de verter el iniciador se tomaba el tiempo con un cronómetro.
- Con la otra mitad de agua que no se agregaba se lavaron los vasos donde se tenían el A22, el monómero y se disolvió el iniciador APS.

3) Pesaje de los viales

- Antes de pesar los reactivos, se pesaban los viales (de vidrio) y se registraban los pesos en una bitácora. El número de viales utilizados por reacción dependía del número de muestras que se obtenían a lo largo de la reacción.
- Cuando la reacción estaba en marcha antes de sacar cada muestra, se pesó la hidroquinona, la cual se utilizaba para inhibir la reacción.

- Una vez que la hidroquinona era colocada en el vial, se sacaba la muestra en el tiempo determinado, se colocaba dentro del vial y se pesaba la muestra húmeda.

4) Secado de las muestras.

- Tras haber sido pesada la muestra, se colocaban los viales dentro del horno a una temperatura de 80 °C para acelerar el secado de la muestra.
- Se pesaron las muestras diario hasta que las masas no variaban, haciendo esto evidente que la muestra estaba seca. La conversión se calculó con la técnica de gravimetría, por ello se pesaron las muestras tanto húmedas como secas.

III.3.- Diseño Experimental

Las solubilidades de los monómeros en 100 mL de agua a 20 °C son, para el AN 7 g y para el VAc 2.5 g. La solubilidad de ambos monómeros en el agua es baja, por ellos se llevaron a cabo las pruebas de solubilidad para el AN y el VAc, utilizando un surfactante (A22) se obtuvo lo siguiente:

- Solubilidad del acetato de vinilo

Para hacer esta prueba, primero se fijo la masa total del sistema en este caso se considero el ADI, A22 y VAc. La masa total seleccionada fue de 300 g de los cuales 42.5 g corresponderían a los sólidos del surfactante. En base a esto se selecciono la cantidad de monómero a disolver en dicho lote. Como se mencionó anteriormente el A22 se encuentra al 35 % de sólidos, el resto es agua. La siguiente tabla muestra las pruebas de solubilidad:

Tabla 6. Resultados de las pruebas de solubilidad para VAc.

	ADI (g)	A22 (g)	A22 Sólidos (g)	VAc (g)	Observaciones
Prueba 1	168.57	121.43	42.5	10	Una fase
Prueba 2	158.57	121.43	42.5	20	Una fase
Prueba 3	148.57	121.43	42.5	30	Una fase
Prueba 4	143.57	121.43	42.5	35	Una fase
Prueba 5	138.57	121.43	42.5	40	Dos fases

Las pruebas se realizaron con dichas proporciones pero en un sistema con masa total de 10 g para así no desperdiciar reactivos. Observándose que dicha microemulsión se conservaba en una sola fase hasta con 35 g de monómero, por lo que la cantidad de monómero seleccionada para ser polimerizada fue de 15 g de acetato de vinilo.

- Solubilidad del acrilonitrilo

Las pruebas de solubilidad para acrilonitrilo se realizaron de la siguiente forma:

Tabla 7. Resultados de las pruebas de solubilidad para AN.

	ADI (g)	A22 (g)	A22 Sólidos (g)	AN (ml)	AN (g)	Observaciones
Prueba 1	16.357	12.143	4.25	1	0.806	Una fase
Prueba 2	16.357	12.143	4.25	2	1.612	Una fase
Prueba 3	16.357	12.143	4.25	3	2.418	Una fase
Prueba 4	16.357	12.143	4.25	4	3.224	Una fase
Prueba 5	16.357	12.143	4.25	5	4.030	Una fase
Prueba 6	16.357	12.143	4.25	6	4.836	Dos fases

De la tabla 7 se obtiene que para un lote con 163.57 g de agua y 121.43 g de A22 (42.5 sólidos) la cantidad máxima de acrilonitrilo que se puede solubilizar en el sistema es de 40.3 g, así que este es nuestro límite de solubilidad. $\rho_{acrilonitrilo} = 0.806 \frac{g}{ml}$. Para la reacción se utilizaron 15 g de acrilonitrilo.

Las observaciones que se hicieron de la solubilidad para ambos monómeros solo fueron visuales, si se observase por microscopio ambos sistemas lo que se observaría serían pequeñas esferas que contienen al monómero, pero a simple vista no son visibles porque son de un tamaño muy pequeño.

En base a los resultados de solubilidad se plantearon las siguientes reacciones que se encuentran en las tablas 8 y 9.

- Homopolimerizaciones de Acetato de Vinilo y Acrilonitrilo

Condiciones: la reacciones 1 y 2 fueron llevadas a cabo a 65 °C, con una agitación de 200 RPM y las cantidades de reactivos usados fueron las siguientes:

Tabla 8. Formulación para las reacciones de homopolimerización de VAc y AN

	Homopolimerizacion VAc	Homopolimerizacion AN
A22 (g)	121.43	121.43
VAc (g)	15.00	-----
AN (g)	-----	15.00
ADI (g)	163.57	163.57
APS (g)	0.75	0.75
Masa total (g)	300.75	300.75

De la tabla 8 podemos notar que la cantidad de polímero para ambas homopolimerizaciones es de casi el 5 % en peso, mientras que la cantidad de surfactante utilizado es de 42.5 g; dicha cantidad es casi el triple con respecto a la masa usada de monómero. Dos reacciones fueron realizadas para tener repetibilidad en los datos.

- Copolimerización en microemulsión de Acrilonitrilo/Acetato de vinilo

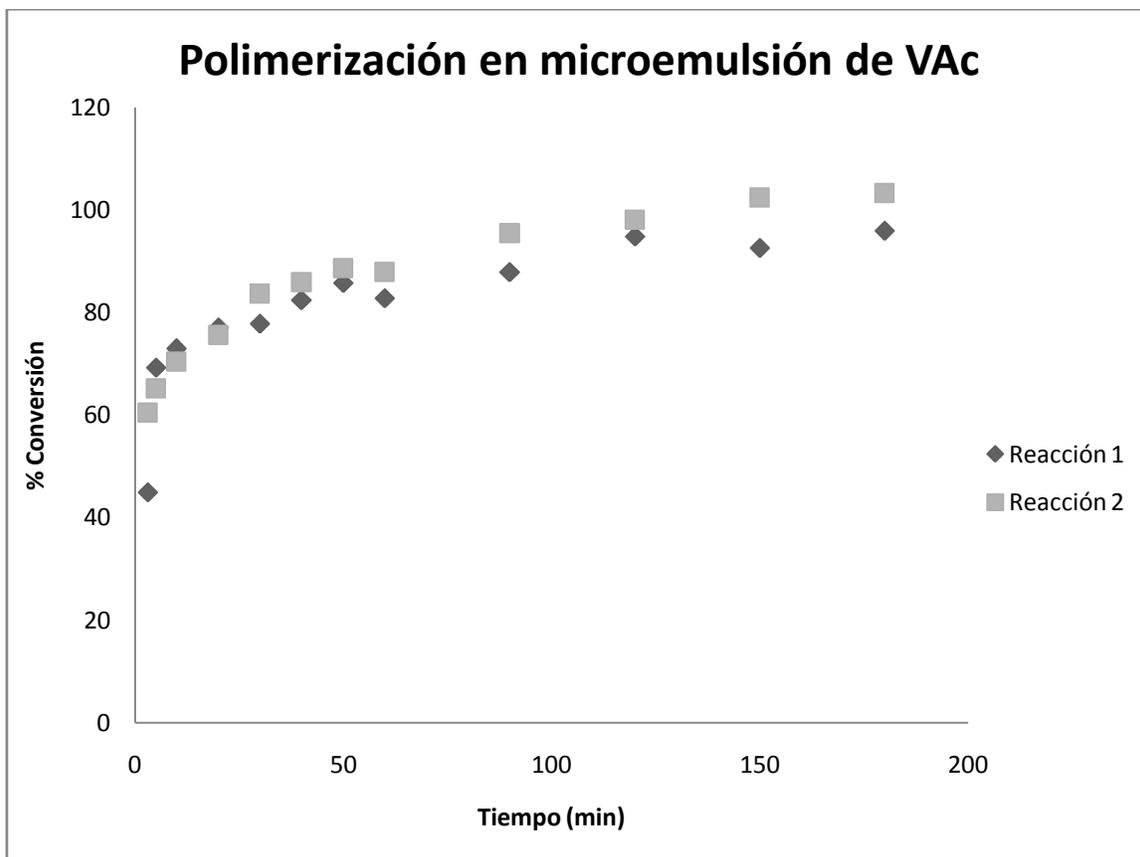
Condiciones: las reacciones fueron llevadas a cabo a 65 °C, con una agitación de 200 RPM. Las cantidades de reactivos usados fueron las siguientes:

Tabla 9. Formulación para las reacciones de copolimerización de AN/VAc
(0.25/0.75)

	Copolimerización de AN/VAc (fracción mol)			
	0.25/0.75	0.5/0.5	0.75/0.25	(0.95/0.05)
A22	121.43	121.43	121.43	121.43
VAc	16.59	12.37	7.02	1.5726
AN	3.41	7.63	12.98	18.4274
ADI	163.57	163.57	163.57	163.57
APS	0.75	0.75	0.75	0.75
Masa Total	305.75	305.75	305.75	305.75

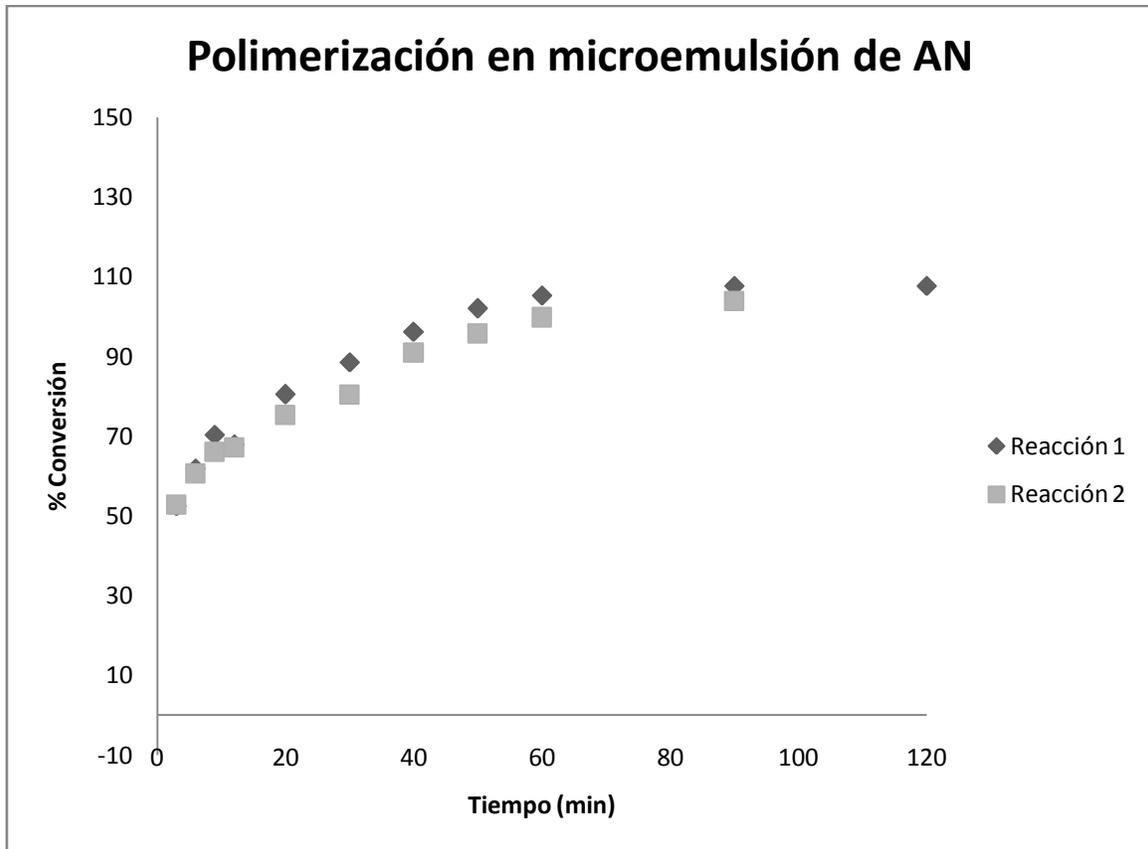
En la tabla 9 se muestran las cantidades usadas para las reacciones de copolimerización, la cantidad total de monómero utilizada fue de 20 gramos y las cantidades de los otros reactivos fueron iguales a las usadas en las reacciones de homopolimerización. Todas las reacciones se realizaron dos veces.

IV. Resultados



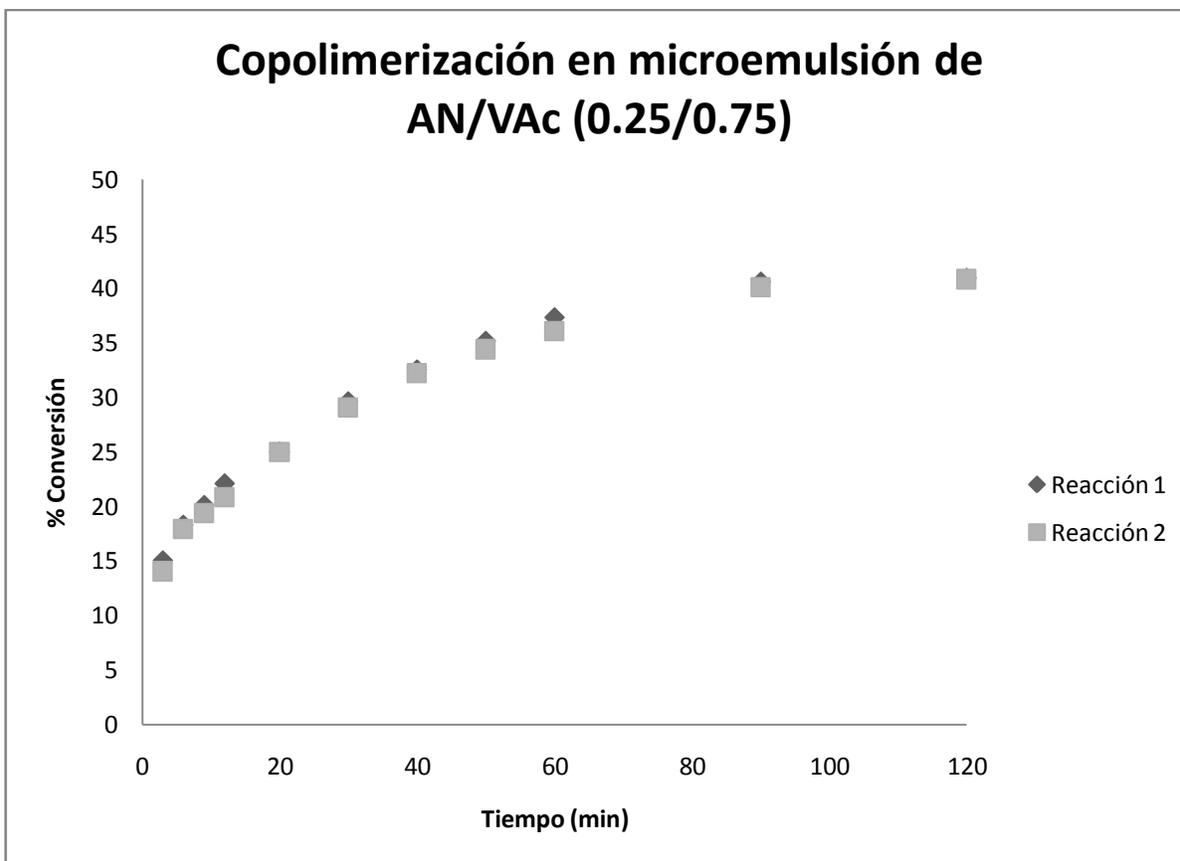
Grafica 1. Conversión para la reacción de homopolimerización en microemulsión de VAc.

En la grafica 1 se observa que la conversión máxima es de aproximadamente 100 % al final de 150 minutos de reacción, es una conversión alta y muy favorable ya que reacciona casi todo el monómero, transformándose en polímero. La conversión se dispara, ya que a los 3 minutos de reacción se tiene ~ 45 %.



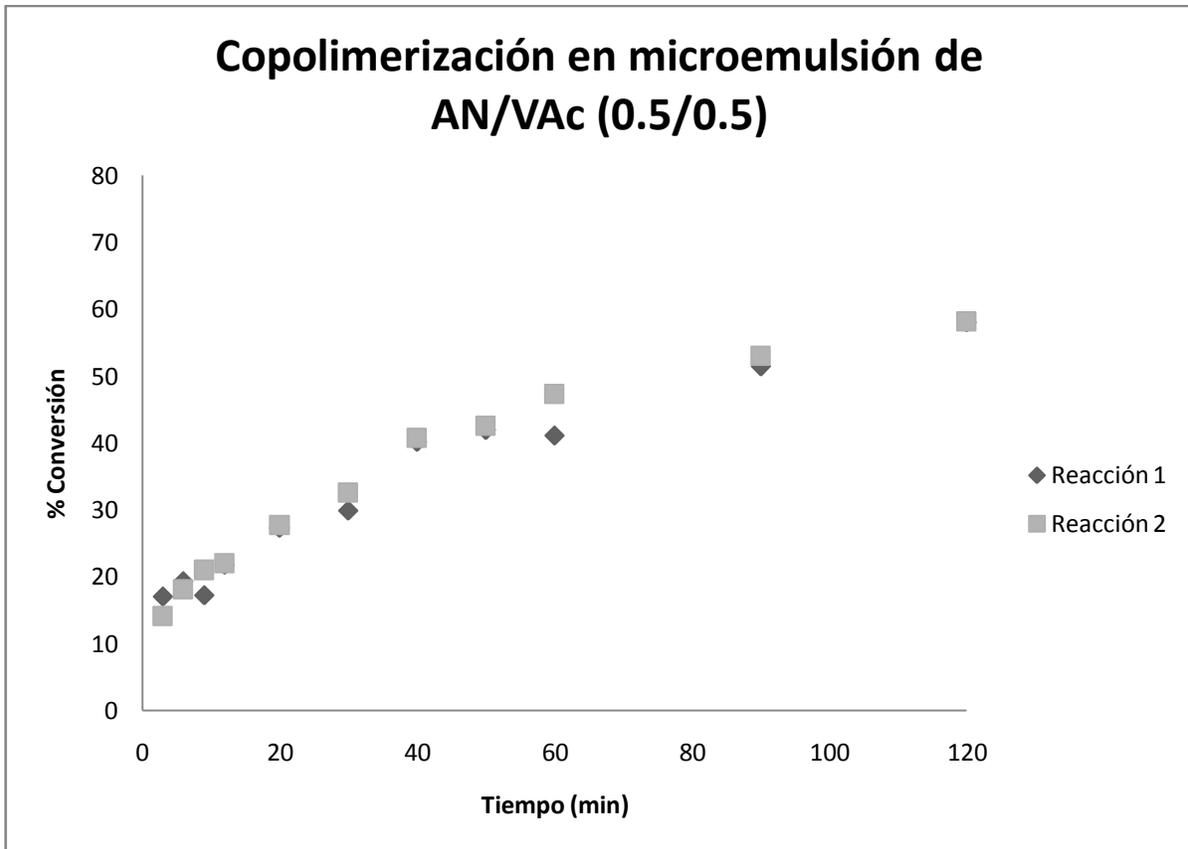
Gráfica 2. Conversión para la reacción de homopolimerización en microemulsión de AN.

La reacción de homopolimerización en microemulsión de AN muestra conversiones por arriba del 100 % como se muestra en la grafica 2, esto debido a que el AN es un polímero que tiende a atrapar moléculas de agua entre su estructura y es difícil secar el polímero. El AN suele retener entre el 4 y 8 % de agua Polymer Handbook 1998. La conversión a los 3 minutos de reacción es de ~ 52 %, como se puede apreciar la conversión se dispara en los primeros tres minutos para después tener un avance de reacción más lento.



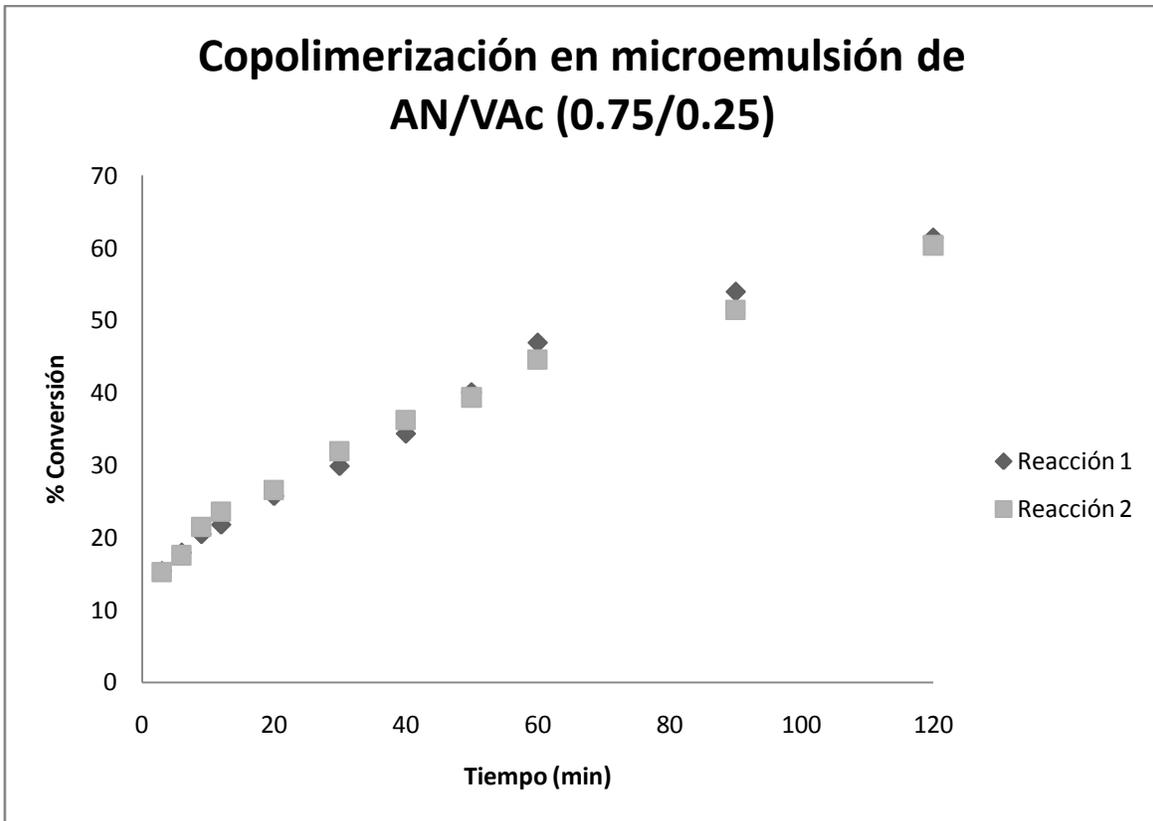
Grafica 3. Conversión para la reacción de copolimerización en microemulsión de AN/VAc (0.25/0.75).

En la grafica 3 se puede apreciar que la máxima conversión para esta reacción se logra al término de 90 minutos de reacción y esta es de aproximadamente 40 %. La reacción se dispara ya que a los 3 minutos de reacción se tiene una conversión de ~ 14 %.



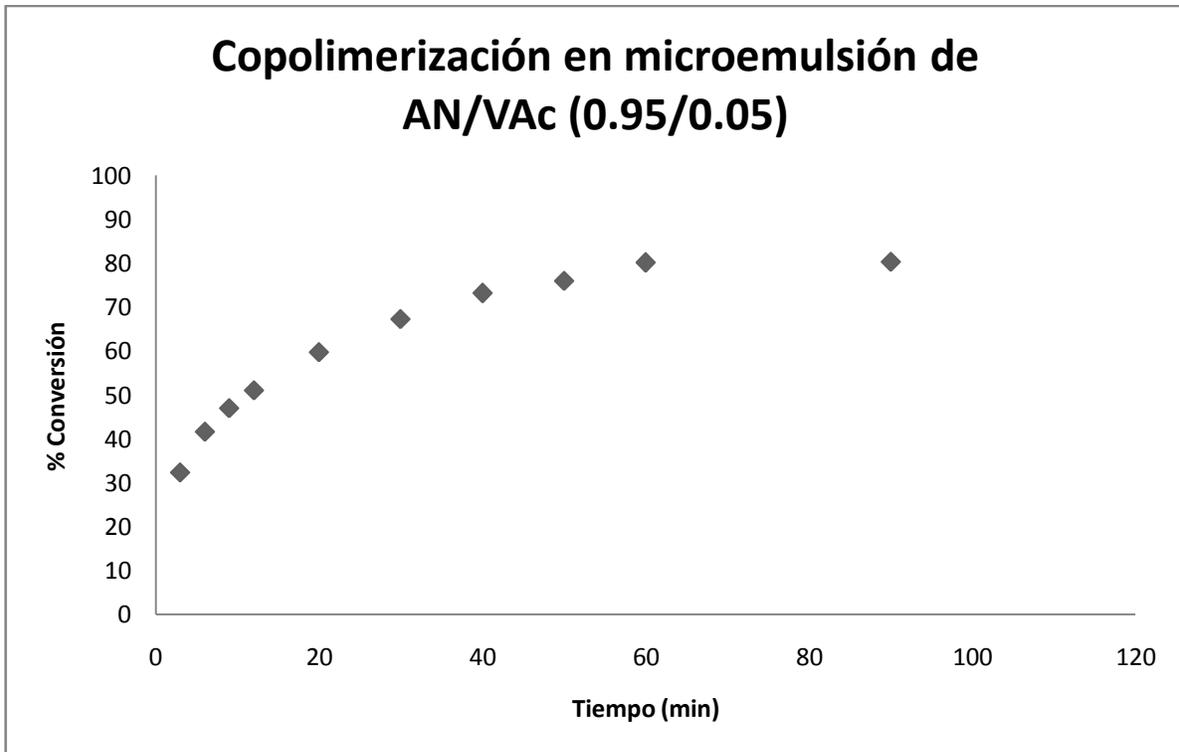
Grafica 4. Conversión para la reacción de copolimerización en microemulsión de AN/VAc (0.5/0.5).

La grafica 4 nos muestra los resultados de conversión para la reacción AN/VAc (0.5/0.5), lo que se puede apreciar es que la conversión a los 3 minutos de reacción es de ~ 15 %, mientras que la conversión máxima es de ~ 58 % al final de 120 minutos de reacción.



Gráfica 5. Conversión para la reacción de copolimerización en microemulsión de AN/VAc (0.75/0.25).

De la grafica 5 podemos apreciar que la conversión a los 3 minutos de reacción es de ~ 17 % y la conversión máxima es de ~ 60 % al final de 2 horas de reacción.



Gráfica 6. Conversión para la reacción de copolimerización en microemulsión de AN/VAc (0.95/0.05).

La grafica 6 nos muestra las conversiones a lo largo de 120 minutos de reacción. A los 3 minutos de reacción de reacción se tiene una conversión de ~ 30, mientras que la máxima conversión se logra a los 60 minutos de reacción y es de ~ 80 %.

Los parámetro de solubilidad para el poliacrilonitrilo es de $31.5 \left[\frac{J}{cm^3} \right]^{\frac{1}{2}}$, para el caso

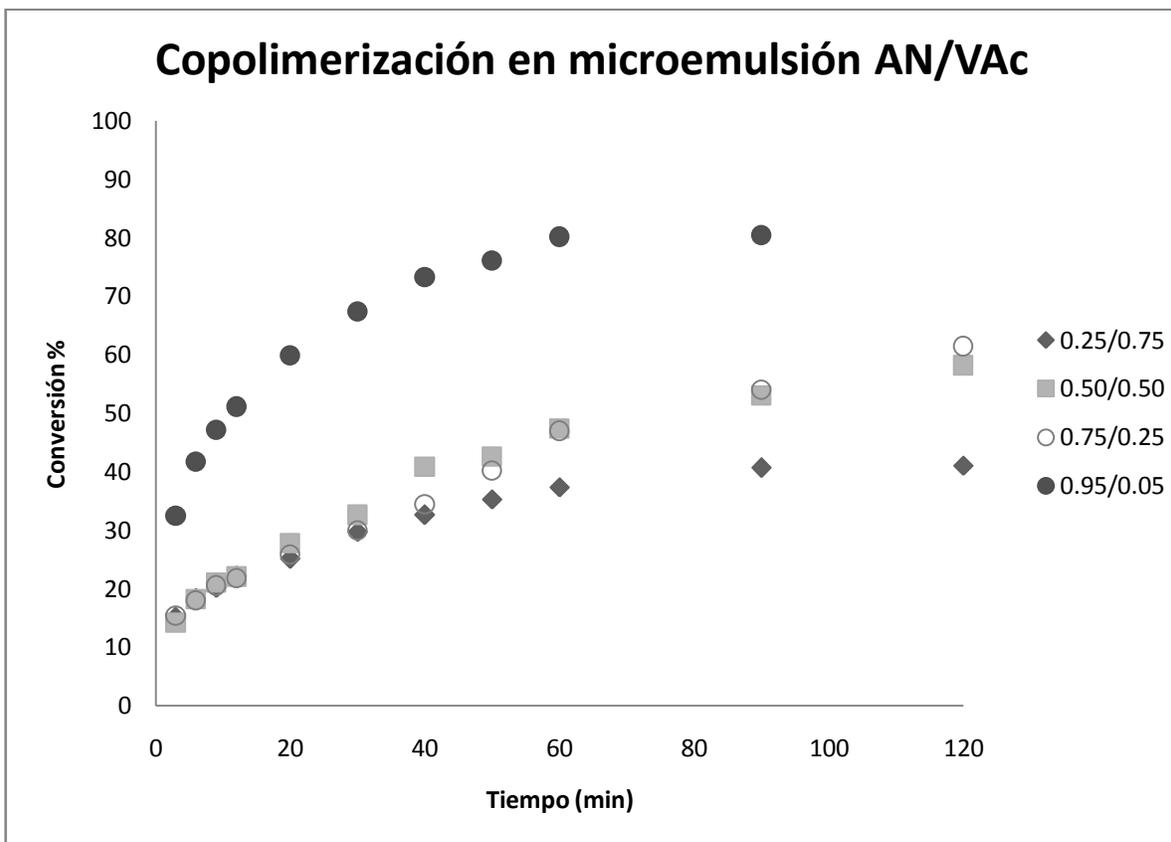
del poliacetato de vinilo es de $21.07 \left[\frac{J}{cm^3} \right]^{\frac{1}{2}}$; mientras que para el agua es de 47.9

$\left[\frac{J}{cm^3} \right]^{\frac{1}{2}}$. Típicamente un polímero se disuelve en líquidos que no difieren de un

parámetro de solubilidad en más de 2 o 3 $\left[\frac{J}{cm^3} \right]^{\frac{1}{2}}$.

Cuando se lleva a cabo la reacción de copolimerización en microemulsión el polímero que se va formando a lo largo de la reacción precipitara dentro de la gota en la cual se formo, debido a que el polímero formado, ya sea rico en AN o VAc; no es soluble en el agua.

Para poder comparar los resultados de las reacciones de copolimerización, se tiene la siguiente grafica en donde se condensan los resultados obtenidos:



Grafica 7. Condensado de datos de conversión.

En la grafica 7 podemos observar las conversiones para las cuatro reacciones de copolimerización a distintas proporciones. Los resultados parecen normales a

excepción de la conversión obtenida para la proporción de AN/VAc de 0.75/0.25, la conversión para esta reacción muestra un comportamiento poco usual, a conversiones menores del 35 % parece tener el mismo comportamiento que la reacción para la proporción 0.50/0.50; además la conversión al final de los 120 minutos en ambas reacciones es aproximadamente la misma.

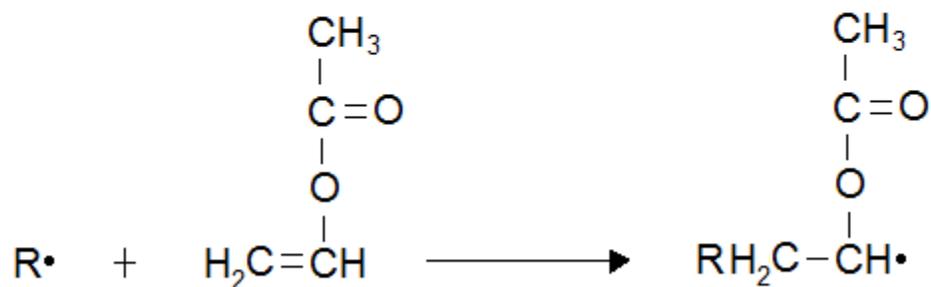
V. Discusión de resultados

Los resultados de conversión contra tiempo para el caso de las reacciones de homopolimerización de AN y VAc fueron de casi el 100 %. En la grafica 7 se muestran los resultados para la copolimerización de AN/VAc a distintas proporciones, para las proporciones de VAc 0.75-0.25 existe una similitud en la conversión hasta aproximadamente el 30 %, lo que corresponde al minuto 30 de reacción. El caso 0.50/0.50 muestra un comportamiento poco usual, puesto que a conversiones menores al 35 % se asemeja al de 0.25/0.75 y a conversiones mayores al 40 % es muy similar al de 0.75/0.25. Cabe señalar que en todos los casos la conversión máxima obtenida es inferior al 100 %, lo que comprueba que en la polimerización en microemulsión el cociente de reactividad r_{VAcAN} es muy pequeño.

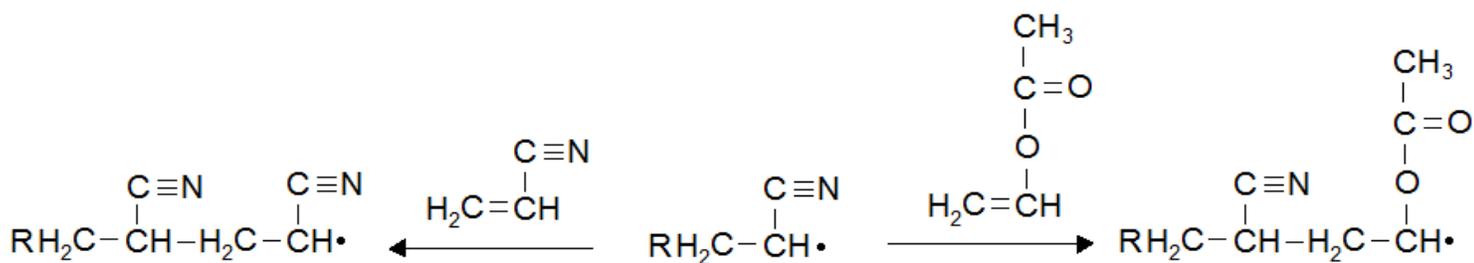
Los datos reportados por Susuki y col. (1961), Qiu y col. (2001), Zhang y col. (2002) muestran que el cociente de reactividad r_{VAcAN} es cercano a cero, lo cual se comprueba en esta tesis; puesto que ello significa que el acetato de vinilo actúa como inhibidor de la reacción porque este no tiende a reaccionar con el acrilonitrilo, mientras que el cociente de reactividad r_{ANVAc} es mayor que la unidad, razón por la cual a mayor cantidad de AN la conversión aumenta.

La razón por la que el acetato de vinilo actúa como inhibidor es la siguiente:

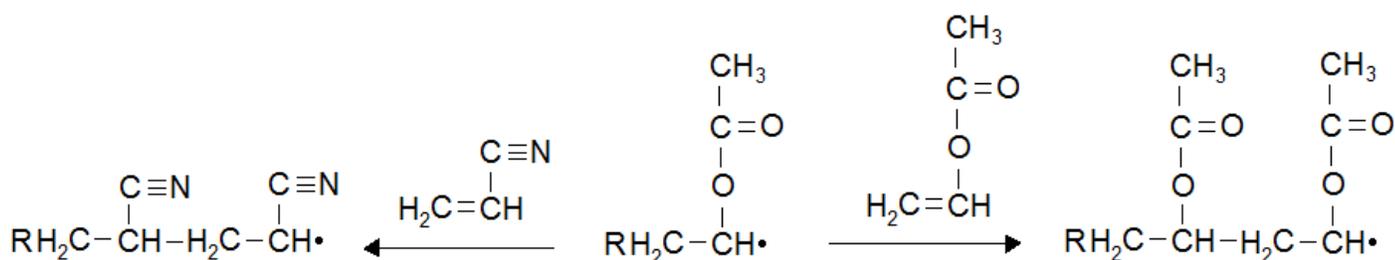
- En la reacción de copolimerización de AN/VAc se tienen las siguientes reacciones, primero el radical reacciona con los monómeros para dar como resultado los radicales de AN y VAc.



- Una vez que se tienen los radicales AN y VAc, estos reaccionan con los monómeros.



Para el caso del radical AN, este puede reaccionar con el AN y el VAc. La reacción que se ve favorecida es la del radical AN reaccionando con el AN. La proporción es 5 a 1 favoreciendo la reacción con el AN; esto debido a la polaridad de las moléculas, ya que la nube de electrones que posee la especie nucleófila (VAc) hace menos probable que reaccione con esta, mientras que la especie electrófila (AN) no presenta este problema; por ello reacciona preferencialmente con el AN.



El radical VAc reacciona con el AN y el VAc. La reacción del radical con el VAc es más lenta debido a la nube de electrones dificulta la reacción de estos, pero como también se encuentra presente el AN reacciona preferencialmente con esta especie electrófila; la proporción es de 18 a 1 favoreciendo al AN.

Por dicha razón el VAc actúa como inhibidor en esta reacción de copolimerización.

A pesar de que los resultados reportados para el sistema AN/VAc fueron obtenidos mediante distintos procesos (masa, suspensión, emulsión concentrada y microemulsión), existe una similitud en el comportamiento de la reacción en todos los casos, ya que en todos los procesos el VAc actúa como inhibidor de la

reacción. Si lo que se desea es aumentar la conversión del copolímero, basta con aumentar la cantidad de AN.

VI. Conclusiones

La copolimerización en microemulsión es un proceso alternativo que nos permite utilizar pares de monómeros en los que uno de ellos no tienda a reaccionar con el otro, dicho de otra forma, el cociente reactividad de este sea cercano a cero. Otra ventaja importante de este proceso es que los tiempos de reacción en los cuales se puede obtener una conversión alta es menor comparado con el proceso en masa, solución, etc. En los experimentos realizados en esta tesis la conversión es inferior al 100 %. Para la proporción 0.95/0.05 AN/VAc se obtuvo una conversión de alrededor de 80 % a los 90 minutos de reacción. Es de gran importancia continuar con una investigación a futuro sobre este sistema para poder presentar un modelo matemático que lo describa y lograr incrementar la conversión.

VII. Referencias

- Brandrup J., E. H. Immergut, E. A. Grulke, "Polymer Handbook", 4th edition, John Wiley and Sons, 1998, pp 763-765
- Cabek Barton. In: J Barton, J Capek, eds. "Radical Polymerization in disperse Systems". London: Ellis Horwood, 1994, pp 186-215
- Douglas A. Cywar, David A. Tirrell, "Model copolymerization reactions. Determination of the relative rates of addition of styrene and acrylonitrile to the 1-phenylethyl radical", *Macromolecules* 1986, 19, 2908-2911
- Esumi Kunio, "Polymer Interfaces and emulsions", 1st edition, CRC press, 1999 New York
- Flory Paul J., "Principles of polymer chemistry", 1st edition, Cornell University Press, 1953 Ithaca, chapter 5
- Fukuda, T.; Ma, Y.; Kubo, K.; Takada, A. *Polymer J* 1989, 21(12), 1003–1009
- Garcia Rubio LH, Lord MG, MacGregor JF, Hamieler AE, *Polymer* (1985); 26 2001-2013
- Hans George Elias, "Macromolecules, Vol. 2", 2nd edition, Plenum press, 1984 New York, Chapter 22
- Hill DJT, Lang AP, O`Donnell JH, O`Sullivan PW, *App Polym J* 1989; 25: 911-5

- Jenkins, A. D.; Kratochvíl, P.; Stepto, R. F. T.; Suter, U. W. (1996). "Glossary of Basic Terms in Polymer Science". *Pure Appl. Chem.* 68: 2287–2311
- Klumperman Bert, Ivo R. Kraeger, "Effect of solvent on the copolymerization of styrene and acrylonitrile. Application of the Bootstrap effect to the penultimate model", *Macromolecules*, 1994, 27, 1529-1534
- McManus, N.; Penlidis, A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 1996, 34, 237–248.
- Nahla Sahloul, Alexander Penlidis, "High temperature copolymerization of styrene/ethyl acrylate: Reactivity ratio estimation in bulk and solution", *Advances in Polymer Technology*, Vol. 23, No. 3, 186-195 (2004)
- Odian George, "Principles of polymerization", 4th edition, Wiley Interscience, 2004 United States of America
- Odian, G. (2004). "Principles of Polymerization". Wiley-Interscience. p. 464
- Painter P. C. and Coleman M. M., "Fundamentals of Polymer Science", CRC Press, 1997, p 14
- Qiu Gao, Zhi-Lian Tang, Nan-Xun Huang, Hong-Jun Chen, "Investigations of the copolymerization of acrylonitrile with vinyl acetate and sodium methallylsulfonate", *J of Applied Polymer Science*, Vol. 82, 854-860 (2001)
- Ravve A, "Principles of polymer chemistry", 1st edition, Plenum press, 1995 New York, 55-57
- Stevens Malcolm P., "Polymer chemistry", 3rd edition, Oxford University Press, 1999 New York, 194-201

- Susuki M., H. Miyama, S. Fujimoto, "Vinyl copolymerization. II. Copolymerization of acrylonitrile with Styrene and Vinyl Acetate", J. Polymer Sci, 1961
- Yildirim Erbil H., "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers", 1st edition, CRC press, 2000 New York, chapter 1
- Zhang Chen, Zhongjie Du, Hangquan Li, Eli Ruckenstein, "Acrylonitrile co.vinyl acetate with uniform composition via adiabatic, self heating copolymerization in a concentrated emulsion", Polymer 43 (2002) 2945-2951
- Zhang Chen, Zhongjie Du, Hangquan Li, Eli Ruckenstein, "High-rate polymerization of acrylonitrile and butyl acrylate based on a concentrated emulsion", Polymer 43 (2002) 5391-5396

Apéndice 1. Memoria de cálculo para la conversión

Ejemplo de cálculo para la conversión de la copolimerización en microemulsión de AN/VAM (0.25/0.75)

Vial	Tiempo (min)	Vial (g)	Vial y M.H. (g)	Inhibidor (g)	Muestra Seca y vial (g)
1	3	27.8847	29.6012	0.207	28.1525
2	6	27.8387	29.5341	0.19	28.1048
3	9	28.6518	30.154	0.2381	28.875
4	12	27.8327	29.1694	0.1924	28.031
5	20	28.3252	29.7938	0.266	28.5361
6	30	28.6518	30.3095	0.1998	28.912
7	40	28.3335	29.9727	0.2156	28.5882
8	50	28.6702	30.3628	0.2158	28.9342
9	60	14.6933	16.3154	0.2072	14.9516
10	90	16.1272	17.7909	0.2199	16.4029
11	120	27.7608	29.8396	0.2134	28.1133

Tabla 1. Datos obtenidos durante la experimentación.

De la siguiente ecuación se obtiene la conversión:

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{\text{Inhibidor} + \text{Emulsificante} + \text{Iniciador} + XM_0}{\text{Masa total}} * 100$$

$$X = \frac{(\% \text{ Sólidos})(\text{Masa total})}{100} - (\text{Inhibidor} + \text{Emulsificante} + \text{Iniciador})$$

$$M_0$$

M_0 = cantidad de monómero inicial en la muestra

X = conversión

Masa total = masa de la muestra húmeda

Inhibidor = sólidos correspondientes del inhibidor

Emulsificante = sólidos correspondientes del emulsificante

Iniciador = sólidos correspondientes del iniciador

Para esta reacción se tienen las siguientes cantidades de reactivos:

	Cantidad (g)
A22	121.43
VAM	16.59
AN	3.41
ADI	163.57
APS	0.75
Masa Total	305.75

La técnica usada fue gravimetría, por lo que solo se consideran los sólidos para poder calcular la conversión, ya que el agua se pierde cuando la muestra es puesta a secar dentro del horno.

Para el caso del monómero se considera el total de masa de ambos monómeros.

Fracción del monómero:

$$\text{Fracción del monómero} = \frac{20 \text{ g}}{305.75 \text{ g}} = 0.065413$$

Para el A22 se debe considerar que el 35 % corresponde a los sólidos. Fracción del surfactante

$$\text{Fracción del Surfactante} = \frac{(121.43 \text{ g})(0.35)}{305.75 \text{ g}} = 0.139004$$

Fracción del iniciador

$$\text{Fracción del Iniciador} = \frac{0.75 \text{ g}}{305.75 \text{ g}} = 0.002453$$

Como inhibidor se utilizó hidroquinona, la cual estaba al 1 % disuelta en agua.

De los datos de la tabla 1 y la ecuación antes mencionada se obtuvieron las conversiones de la siguiente manera:

$$\text{Fracción del monómero} = \frac{\text{Monómero total}}{\text{Masa total}} = \frac{20 \text{ g}}{305.75 \text{ g}} = 0.065413$$

- Para el minuto 9

$$\text{Muestra húmeda} = \text{Masa del Vial y Muestra húmeda} - \text{Masa del vial}$$

$$\text{Muestra húmeda} = 30.154 \text{ g} - 28.6518 \text{ g} = 1.5022 \text{ g}$$

$$\text{Sólidos del Inhibidor} = \text{Masa del Inhibidor} * 0.01$$

$$\text{Sólidos del Inhibidor} = 0.2381 \text{ g} * 0.01 = 0.002381 \text{ g}$$

Muestra seca = Masa de la muestra seca y vial – Masa del vial

$$\text{Muestra seca} = 28.875 \text{ g} - 28.6518 \text{ g} = 0.2232 \text{ g}$$

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{\text{Muestra seca}}{\text{Muestra húmeda}} * 100$$

$$\text{Muestra seca} = \frac{(\% \text{ Sólidos})(\text{Muestra húmeda})}{100}$$

$$\text{Sólidos del emulsificante} = \text{Muestra húmeda} * 0.139004$$

$$\text{Sólidos del emulsificante} = 1.5022 \text{ g} * 0.139004 = 0.208812 \text{ g}$$

$$\text{Sólidos del iniciador} = \text{Muestra húmeda} * 0.002453$$

$$\text{Sólidos del iniciador} = 1.5022 \text{ g} * 0.002453 = 0.003685 \text{ g}$$

$$M_0 = \text{Muestra húmeda} * 0.065413$$

$$M_0 = 1.5022 \text{ g} * 0.065413 = 0.098263 \text{ g}$$

Los datos obtenidos se sustituyen en la siguiente ecuación:

$$X = \frac{\frac{(\% \text{ Sólidos})(\text{Masa total})}{100} - (\text{Inhibidor} + \text{Emulsificante} + \text{Iniciador})}{M_0}$$

$$X = \frac{0.2232 \text{ g} - (0.002381 \text{ g} + 0.208812 \text{ g} + 0.003685 \text{ g})}{0.098263 \text{ g}} * 100 = 8.4691 \%$$