



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS
MULTIFUNCIONALES PARA LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE
FRAGANCIAS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

CARLOS HIPÓLITO ANTONIO HERNÁNDEZ

Tutor

DR. ALBERTO ROSAS ABURTO

MÉXICO, D.F.

AÑO 2016



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: M. EN C. CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS
VOCAL: DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE
SECRETARIO: DR. ALBERTO ROSAS ABURTO
1ER. SUPLENTE: M. EN C. MARÍA GUADALUPE LEMUS BARAJAS
2° SUPLENTE: DR. EDUARDO VIVALDO LIMA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**CIRCUITO DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA, FACULTAD DE QUÍMICA,
EDIFICIO D, LABORATORIO 324-B, CIUDAD UNIVERSITARIA, COLONIA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, DELEGACIÓN
COYOACÁN, C.P. 04510**

ASESOR DEL TEMA:

DR. ALBERTO ROSAS ABURTO

SUPERVISOR TÉCNICO:

DR. EDUARDO VIVALDO LIMA

SUSTENTANTE:

CARLOS HIPÓLITO ANTONIO HERNÁNDEZ

RESUMEN

El presente trabajo muestra el desarrollo de un proceso preliminar para la síntesis de un polímero multifuncional reticulado, capaz de hincharse con diferentes principios activos, principalmente fragancias. Esto con la finalidad de retenerlas, hasta el momento propicio de su liberación, que se llevará a cabo de forma regulada o controlada, debido a la misma naturaleza y propiedades del polímero multifuncional. La finalidad es emplear estos polímeros multifuncionales reticulados como sistemas encapsulantes de fragancias incluidos en suavizantes de ropa.

El trabajo inicia describiendo la síntesis de copolímeros formados por diferentes parejas de los distintos monómeros que se desean utilizar en el polímero multifuncional. Debido a las diferentes polaridades y afinidades de los monómeros y los polímeros que estos forman, es posible saber con estas primeras pruebas preliminares, si cada uno de estos monómeros se incorporará a la red polimérica. También es posible conocer su reactividad y por consecuencia la política de adición al reactor al momento de formar la red polimérica multifuncional.

Posteriormente, el trabajo se centra en la descripción y el escalamiento del proceso de polimerización que va desde la síntesis vía masa en viales, hasta un sistema de reacción en solución, a escala laboratorio de 500 ml, en semicontinuo, que se empleó para generar el prototipo de polímero reticulado multifuncional. Este estudio está encaminado a proponer las bases de un escalamiento posterior de este proceso a un sistema de reacción en solución, en semicontinuo, a escala banca de 10 galones.

Es por ello, que al final de este trabajo se proponen una serie de actividades como trabajo futuro, que permitan continuar el escalamiento de este desarrollo.

INTRODUCCIÓN

Las redes poliméricas, constituyen un grupo de materiales el cual tiene aplicaciones en la retención y/o liberación de compuestos activos, es así que se pueden emplear desde la absorción de líquidos en pañales, hasta la liberación de fármacos, fragancias o aditivos.

Para la obtención de estas redes poliméricas, se busca emplear por un lado un monómero, que pueda contener un grupo funcional a fin a la sustancia activa. Dicho monómero servirá de base o esqueleto para la red. Por otro lado, se requiere de un segundo monómero capaz de unirse a más de una cadena de moléculas del primer monómero, a este segundo monómero se le conoce como agente entrecruzante, el cual durante el proceso de polimerización forma una red tridimensional con porosidades o huecos, que permiten el almacenamiento de las sustancias activas.

La *copolimerización convencional por radicales libres* (FRC) es uno de los métodos más simples para sintetizar redes poliméricas. Las redes sintetizadas por FRC presentan estructuras heterogéneas, debido a que este proceso une tanto a los monómeros funcionales como al agente entrecruzante de forma aleatoria sin que se pueda tener un control en la arquitectura de la red formada, promoviendo al inicio de la polimerización, que las uniones entre las cadenas estén muy juntas unas de otras o muy separadas entre sí al final del proceso de polimerización cuando ya se agotó el agente entrecruzante. A estas uniones se les conoce como puntos de entrecruzamiento o nodos.

Si bien, no es posible controlar en su totalidad la separación entre los puntos de espaciamiento o nodos, existen técnicas para reducir la heterogeneidad en estas separaciones entre los nodos. Una de las más sencillas, es cambiar de un sistema de reacción por lotes a uno semicontinuo, en el cual se puedan aplicar ciertos criterios o políticas de adición de monómeros para la distribución homogénea de los mismos, así como una mejor distribución del espaciamiento entre nodos de entrecruzamiento.

Esto se logra mediante la dosificación de aquellos reactivos que, por su naturaleza, se les asocia una elevada rapidez de propagación en la reacción de polimerización, por lo que es conveniente mantenerlos en concentraciones controladas o bajas en el seno de la reacción.

Otra solución es recurrir a medios de síntesis basados en la polimerización radicalica por desactivación reversible o radicalica controlada. Esta consiste en emplear durante el proceso de síntesis de un polímero un compuesto químico conocido como controlador el cual tiene la función de adherirse a la cadena en crecimiento para obstruir de forma temporal y reversible al radical activo, retrasando así la propagación de las cadenas y permitiendo con ello que todas crezcan de manera casi uniforme.

Ahora bien, dentro del grupo de trabajo del Dr. Eduardo Vivaldo Lima se trabaja en la síntesis, caracterización y aplicaciones de hidrogeles con estructuras poliméricas reticuladas de alto ordenamiento obtenidas a partir de la adecuación de los procesos de polimerización y de emplear sistemas de polimerización mediante radicalica controlada. Recientemente el Dr. Vivaldo junto con su grupo de trabajo sometió una solicitud de patente en instancia mexicana. Esta patente protege la formación de estructuras de red de alto ordenamiento, a partir de emplear controladores RAFT en un medio de reacción supercrítico. Al hablar de alto ordenamiento se refiere a que se obtienen espaciamientos regulares entre los distintos puntos de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas.

Es así que, mediante la experiencia del grupo de trabajo, fue posible obtener los primeros prototipos de polímeros multifuncionales para aplicaciones en liberación controlada de fragancias utilizando la síntesis en sistemas semicontinuos.

CONTENIDO

.....	i
AGRADECIMIENTOS	¡Error! Marcador no definido.
RESUMEN	ii
INTRODUCCIÓN	iii
CONTENIDO.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABLAS	xi
OBJETIVOS E HIPÓTESIS	xiii
OBJETIVO	xiii
HIPÓTESIS	xiii
ANTECEDENTES	1
PERFUMES Y FRAGANCIAS	1
LIBERACIÓN CONTROLADA DE COMPUESTOS QUÍMICOS.....	6
TERPOLÍMEROS FUNCIONALES	9
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	11
EQUIPOS PARA LA SÍNTESIS	11
PROCEDIMIENTO	17
CARACTERIZACIÓN	52
TAMAÑOS DE PARTÍCULA	52
CROMATOGRAFÍA.....	53
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	55

CARACTERIZACIONES TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	110
CARACTERIZACIONES CROMATOGRAFÍA	113
CONCLUSIONES.....	119
RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO.....	120
BIBLIOGRAFÍA	121
APÉNDICES.....	123

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de los tipos de olores que el ser humano puede distinguir..	2
Figura 2. Familias de compuestos terpénicos relevantes en perfumería.	4
Figura 3. Sistema de polimerización en masa en placas.	12
Figura 4. Sistema de polimerización en masa en placas con fragancia.	12
Figura 5. Bloque de calentamiento.....	13
Figura 6. Seguimiento cinético por gravimetría.	13
Figura 7. Sistema de reacción por lotes para prueba preliminar.	14
Figura 8. Sistema de reacción semicontinuo para prueba preliminar.....	14
Figura 9. Sistema de reacción.....	15
Figura 10. Sistema de copolimerización en solución por lotes y en semicontinuo modificado (escala 500 mL).	16
Figura 11. Adición de reactivos sistema de reacción placas.	18
Figura 12. Perfil de dosificación Reacción CAHSB003.	45
Figura 13. Perfil de dosificación Reacción CAHSB016.	46
Figura 14. Perfil de dosificación Reacción CAHSB017.	46

Figura 15. Perfil de dosificación Reacción CAHSB018.	47
Figura 16. Perfil de dosificación Reacción CAHSB019.	47
Figura 17. Perfil de dosificación Reacción CAHSB020.	48
Figura 18. Perfil de dosificación Reacción CAHSB025.	48
Figura 19. Perfil de dosificación Reacción CAHSB023.	49
Figura 20. Perfil de dosificación Reacción CAHSB028.	49
Figura 21. Perfil de dosificación Reacción CAHSB030.	50
Figura 22. Perfil de dosificación Reacción CAHSB031.	50
Figura 23. Perfil de dosificación Reacción CAHSB033.	51
Figura 24. Perfil de dosificación Reacción CAHSB034.	51
Figura 25. Resumen de información obtenida por equipo de medición de tamaño de partícula.....	52
Figura 26. Material molido obtenido en Reacción ARACB001.	55
Figura 27. Material molido obtenido en Reacción ARACB004.	56
Figura 28. EGDMA seco a diferentes tiempos (a, b, c: 1 minuto, d, e, f: 2 minutos).	57
Figura 29. EGDMA seco a diferentes tiempos (a, b, c: 3 minutos, d, e: 4 minutos, f: 4 minutos material sin secar).....	58
Figura 30. Resultados experimentales obtenidos en la cinética de reacción de homopolimerización de HEMA y EGDMA.	59
Figura 31. Perfil de temperatura Reacción CAHMB001.	60
Figura 32. % Sólidos Reacción CAHMB001.....	60
Figura 33. Perfil de temperatura Reacción CAHSB002.....	61

Figura 34. % Sólidos Reacción CAHSB002.....	62
Figura 35. Copolímero HEMA/EGDMA reacción CAHSB002.....	62
Figura 36. Perfil de temperatura reacción semicontinuo prueba preliminar 2.....	64
Figura 37. % Sólidos reacción semicontinuo prueba preliminar 2.....	64
Figura 38. Polímero formado reacción CAHMB013.	65
Figura 39. % de Sólidos reacción CAHMB014.....	67
Figura 40. Perfil de Temperatura reacción CAHMB014.	67
Figura 41. Polímero formado en reacción CAHSB016.....	69
Figura 42. Polímero formado en reacción CAHSB017.....	70
Figura 43. Sistema de reacción CAHSB018.....	71
Figura 44. Sistema de reacción CAHSB018 a los 15 minutos de reacción.	72
Figura 45. Polímero formado en reacción CAHSB018.....	72
Figura 46. Fracción vapor de componentes en medio de reacción.....	75
Figura 47. Presión de vapor agua y p-dioxano a diferentes temperaturas.	76
Figura 48. Ciclo de enriquecimiento de monómeros en la fase líquida.	77
Figura 49. Reacción CAHSB019 a 34 min.	79
Figura 50. Reacción CAHSB019 a 42 min con sólidos precipitados.	80
Figura 51. Perfil de Temperatura Reacción CAHSB019.	80
Figura 52. % Sólidos Reacción CAHSB019.....	81
Figura 53. Perfil de Temperatura Reacción CAHSB020.	82
Figura 54. Reacción CAHSB020 a 42 min con sólidos precipitados.	82
Figura 55. % Sólidos Reacción CAHSB020.....	83

Figura 56. Muestra 30 min Homopolimerización p-estireno sulfonato de sodio. ...	84
Figura 57. Muestra 120 min Homopolimerización p-estireno sulfonato de sodio. ...	85
Figura 58. Muestra 150 min Homopolimerización p-estireno sulfonato de sodio. ...	85
Figura 59. % Sólidos obtenido en Homopolimerización HEMA.	86
Figura 60. Polímero precipitado Homopolimerización HEMA.	86
Figura 61. % Sólidos reacción CAHSB025.	87
Figura 62. Sistema de reacción CAHSB025.	87
Figura 63. Perfil de Temperatura Reacción CAHSB025.	88
Figura 64. % Sólidos Reacción CAHSB023.	89
Figura 65. Sistema de reacción CAHSB023 al tiempo final.	89
Figura 66. Perfil de temperatura Reacción CAHSB023.	90
Figura 67. Perfil de dosificación de monómeros Reacción CAHSB023.	90
Figura 68. Sistema de Reacción CAHSB028 al tiempo 0 min.	91
Figura 69. Perfil de temperatura Reacción CAHSB028.	92
Figura 70. % Sólidos Reacción CAHSB028.	92
Figura 71. Acrilamida producida Reacción CAHMB029.	93
Figura 72. Perfil de temperatura Reacción CAHMB029.	94
Figura 73. Reacción CAHSB030 a los 3 minutos.	95
Figura 74. % Sólidos Reacción CAHSB030.	95
Figura 75. Reacción CAHSB030 a los 55 minutos.	96
Figura 76. Polímero seco formado en Reacción CAHSB030.	96
Figura 77. Sistema de Reacción CAHSB031 a 79 min.	97

Figura 78. Sistema de Reacción CAHSB031 al tiempo final.	98
Figura 79. % Solidos Reacción CAHSB031.	98
Figura 80. Fragancias para síntesis de terpolímeros.	99
Figura 81. Perfil de dosificación Reacción CAHSB033.	100
Figura 82. Sistema de Reacción CAHSB033.	100
Figura 83. Sistema de Reacción CAHSB033.	101
Figura 84. Perfil de temperatura Reacción CAHSB033.	102
Figura 85. Mezcla inicial de Reacción CAHSB034.	103
Figura 86. Mezcla final de Reacción CAHSB034.	103
Figura 87. Perfil de Temperatura Reacción CAHSB034.	104
Figura 88. Pruebas de estabilidad de fragancia 1 con y sin polímero.	105
Figura 89. Pruebas de estabilidad de fragancia 2 con y sin polímero.	105
Figura 90. Suavizante de telas con y sin polímero para pruebas.	106
Figura 91. Toallas utilizadas para prueba de simulación de lavado.	107
Figura 92. Tamaño de partícula Fragancia 1 con y sin polímero.	110
Figura 93. Tamaño de partícula de la aplicación en Fragancia 1 con y sin polímero.	111
Figura 94. Tamaño de partícula Fragancia 2 con y sin polímero.	111
Figura 95. Tamaño de partícula de la aplicación en Fragancia 2 con y sin polímero.	112
Figura 96. Cromatograma de reacción ARACB001.	113
Figura 97. Cromatograma de reacción ARACB004.	114
Figura 98. Cromatograma de Fragancia 1.	115

Figura 99. Cromatograma reacción CAHSB0033.....	116
Figura 100. Cromatograma de Fragancia 2.....	117
Figura 101. Cromatograma reacción CAHSB0034.....	118

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de Reacción ARACB001*	22
Tabla 2. Condiciones de Reacción ARACB004*	23
Tabla 3. Condiciones de Reacción estudio cinético HEMA.....	24
Tabla 4. Condiciones de Reacción estudio cinético EGDMA.....	24
Tabla 5. Condiciones de Reacción CAHMB001	25
Tabla 6. Condiciones de Reacción CAHSB002.....	26
Tabla 7. Condiciones de Reacción CAHSB003.....	27
Tabla 8. Condiciones de Reacción CAHMB013.....	28
Tabla 9. Condiciones de Reacción CAHMB014.....	29
Tabla 10. Condiciones de Reacción CAHSB016.....	30
Tabla 11. Condiciones de Reacción CAHSB017.....	31
Tabla 12. Condiciones de Reacción CAHSB018.....	32
Tabla 13. Condiciones de Reacción CAHSB019.....	33
Tabla 14. Condiciones de Reacción CAHSB020.....	34
Tabla 15. Condiciones de Reacción CAHMB021.....	35
Tabla 16. Condiciones de Reacción CAHSB025.....	36
Tabla 17. Condiciones de Reacción CAHSB022.....	37

Tabla 18. Condiciones de Reacción CAHSB023.....	38
Tabla 19. Condiciones de Reacción CAHSB028.....	39
Tabla 20. Condiciones de Reacción CAHMB29.....	40
Tabla 21. Condiciones de Reacción CAHSB030.....	41
Tabla 22. Condiciones de Reacción CAHSB031.....	42
Tabla 23. Condiciones de Reacción CAHSB033.....	43
Tabla 24. Condiciones de Reacción CAHSB034.....	44
Tabla 25. Fracción líquido y vapor de los componentes a diferentes alimentaciones.	74
Tabla 26. Resultados de análisis sensorial para fragancia 1.	108
Tabla 27. Resultados de análisis sensorial para fragancia 2.	108

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

OBJETIVO

Realizar un estudio preliminar para la síntesis de redes poliméricas de baja heterogeneidad, a partir de un proceso semicontinuo, que incluya en su estructura diversos monómeros para liberación controlada de fragancias en suavizantes de ropa.

HIPÓTESIS

Es posible elucidar la construcción de un terpolímero mediante la realización de pruebas preliminares en masa y en solución en sistemas semicontinuos, haciendo reaccionar binomios de monómeros.

Es posible controlar la transferencia de calor generado por la reacción de polimerización, así como la heterogeneidad de la red polimérica empleando un sistema de reacción en semicontinuo, aplicando diferentes políticas de adición de monómeros para obtener un polímero reticulado con la capacidad de retener fragancias para su posterior liberación controlada, manteniéndose suspendido en un medio acuoso.

ANTECEDENTES

PERFUMES Y FRAGANCIAS

Se consideran perfumes o fragancias a todas aquellas sustancias químicas que son agradables o positivamente estimulantes a nuestro sentido del olfato. Estas sustancias las utilizamos con el fin de generar estímulos o reacciones favorables ante aquellos que lo perciban.

Lo que comúnmente llamamos como perfume, es una compleja mezcla de sustancias fragantes, las cuales pueden provenir de extractos de esencias naturales o de compuestos sintéticos, así como de disolventes o fijadores como pueden ser el alcohol o los glicoles, los cuales sirven por un lado para dispersar los componentes y por otro lado mantenerlos adheridos a la superficie donde son aplicados.

Los componentes químicos fragantes que constituyen a un perfume son tan variados en su intensidad y presencia aromática, que por ello se encuentran presentes o formulados en diferentes proporciones dentro del mismo perfume. Estas formulaciones tienen como finalidad, evitar la distorsión de la armonía en referencia a la percepción global de la mezcla o perfume.

Si bien existen una infinidad de compuestos químicos fragantes y olorosos, es posible clasificarlos por su percepción, en una serie de olores que el ser humano es capaz de distinguir en ocho grupos principales (Robert R. Calkin 1994), Figura 1:

- Almizcle (Musk): este olor es fuerte, perseverante y repugnante, este tipo de aromas tiene una gran capacidad como fijador. Ejemplo: el orín de la mofeta y otros mamíferos.
- Ámbar-amberino: es un olor amargo y fuerte. Ejemplo: el café.
- Madera: es un aroma asociado con madera recién cortada. Ejemplo: cedro, pino, sándalo.
- Floral: es el aroma más fácil de identificar, es asociado con plantas. Ejemplo: rosa, jazmín, etc.
- Frutal: es un aroma asociado con los sabores de las frutas. Ejemplo: cítricos, frutas tropicales.
- Herbal: es un aroma asociado con césped recién cortado y otras plantas fragantes. Ejemplo: hierbabuena, ruda, tomillo, pasto.
- Marino: es un aroma asociado con el agua, da la sensación de frescura. Ejemplo: desodorantes.
- Especias: es un olor asociado a cierto tipo de plantas que contienen capsaicina o que se usan como especias. Ejemplo: chile, pimienta, canela.



Figura 1. Clasificación de los tipos de olores que el ser humano puede distinguir.

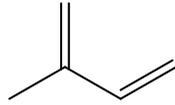
En la perfumería, los compuestos químicos utilizados son en general compuestos orgánicos, es decir, que están hechos de carbono, hidrógeno oxígeno, algunas veces con nitrógeno y rara vez con azufre o cloro. Una de las familias de compuestos químicos más comunes presentes, tanto en fragancias naturales provenientes de plantas o flores como en perfumes sintéticos son los terpenos.

Los terpenos forman uno de los grupos más importantes dentro de los materiales de la perfumería y de la industria farmacéutica. Se originan de forma natural a partir de reacciones químicas catalizadas por vía enzimática dentro de las plantas y las flores principalmente y se caracterizan por ser compuestos químicos orgánicos, algunos de ellos oxigenados y que se forman a partir de compuestos múltiples de cinco carbonos (derivados del isopreno), Figura 2.

Los compuestos fragantes se forman a partir de una (hemiterpenos), dos (monoterpenos) o tres (sesquiterpenos) unidades derivadas del isopreno. Estos compuestos contienen en su estructura uno o más grupos -OH, dándoles su característico olor fragante. Dentro de los más relevantes están los monoterpénicos, los cuales se subdividen en regulares e irregulares en función de cómo se unieron los derivados de isopreno (cabeza-cola o cabeza-cabeza). A su vez cada uno de ellos se subdivide en acíclicos (lineales), monocíclicos o bicíclicos.

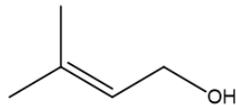
Más allá de 4 moléculas derivadas del isopreno forman otra serie de compuestos. Por ejemplo 4 moléculas (diterpenos) se constituyen en pigmentos y vitaminas como el tocoferol, 6 moléculas (triterpenos) forman precursores del colesterol como el escualeno, 8 moléculas (tetraterpenos) pigmentos naturales como la xantofila y el caroteno.

Isopreno



Hemiterpenos

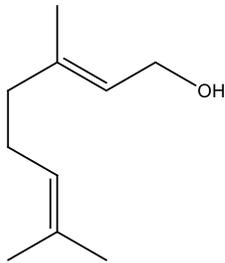
(prenol)



Monoterpenos

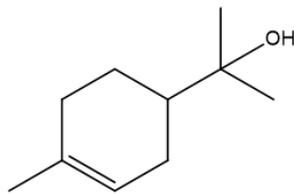
Acíclicos

(geraniol)



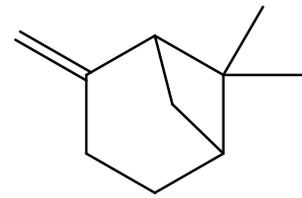
Monocíclicos

(terpineol)



Bicíclicos

(pinenos)



Sesquiterpenos

(farnesol)

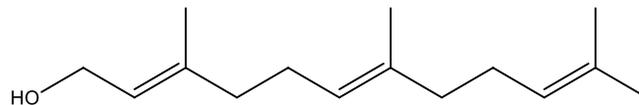


Figura 2. Familias de compuestos terpénicos relevantes en perfumería.

Al ser los perfumes mezclas de compuestos químicos, en su mayoría estos compuestos pueden sufrir deterioro derivado de la descomposición individual de los componentes, debido a reacciones químicas no deseadas o por la acción de agentes ambientales o externos. Desafortunadamente estas reacciones tienden a distorsionar la percepción de los compuestos fragantes y del perfume. La mayor parte de los compuestos que contienen aceites esenciales se deterioran por la exposición al aire, provocado por la presencia de oxígeno (oxidación).

La vida en el almacén de un perfume puede quedar considerablemente reducida por la exposición a altas temperaturas. La evaporación de los componentes ligeros y el deterioro y reacciones no deseadas de los componentes pesados remanentes son las principales causas del deterioro de un perfume. Por ello es necesario llevar a cabo pruebas de envejecimiento acelerado para poder establecer los periodos de caducidad de los perfumes (Robert R. Calkin 1994).

Por otro lado, la persistencia de un perfume depende de la volatilidad relativa de sus componentes. Cuanto mayor sea su volatilidad, menor será el tiempo que el perfume perdurará sobre la superficie impregnada. Sin embargo, en cualquier aplicación dada, la persistencia también depende de la concentración del material empleado y de las fuerzas de adhesión entre los componentes del perfume y la superficie en la que el material ha sido esparcido. El grado de adhesión es conocido en perfumería como sustentividad. La adhesión juega un papel fundamental en la persistencia del perfume sobre la piel, de los champús y los acondicionadores sobre el cabello, y de los detergentes sobre fibras textiles.

En el caso de los textiles, la dependencia de la adhesión sobre la naturaleza de la fibra de textil puede ser fácilmente observada. Bajo condiciones similares de aplicación, ciertos componentes fragantes pueden ser mucho más persistentes sobre fibras de lana, que sobre tejidos de nylon, o de algodón, esto debido a la estructura molecular de cada fibra y su afinidad química en relación al componente fragante del que se trate.

LIBERACIÓN CONTROLADA DE COMPUESTOS QUÍMICOS

Debido a los procesos de evaporación y degradación de los perfumes y los componentes fragantes que los constituyen, es necesario implementar tecnologías capaces de prolongar la vida de los perfumes, antes, durante y después de ser aplicados. Este tipo de tecnologías busca de alguna forma proteger a los componentes fragantes de un perfume ante procesos a los que se somete o cambios ambientales que pudieran alterar la composición y por ende las notas fragantes del perfume mismo. Para ello se ha trabajado en la implementación de diferentes soluciones tecnológicas, para poder contener por largos periodos de tiempo y liberar de forma pausada las fragancias dentro de un perfume.

La tecnología de liberación de fragancias puede ser dividida en dos grupos principales:

Soluciones macroscópicas

En estas soluciones el perfume es absorbido por un material poroso, o liberado directamente de un medio poroso.

- Dispensadores

Es la tecnología más antigua y simple. Consiste en un contenedor de fragancia que es accionado mecánicamente, térmicamente o difusivamente. Es común encontrar esta tecnología en combinación con otra, lo que lo diferencia es la incorporación de otras características que lo hacen más atractivo como formas, figuras, texturas, etc.

- Geles

Los geles se presentan en diferentes formas, desde emulsiones hasta polímeros hinchados. Son fáciles de manejar debido a la consistencia que tienen. Para obtenerlos se necesita un medio de dispersión, el polímero que forma el gel y la molécula activa (fragancia).

- Fragancias en medios porosos

Micro/nano-Soluciones

Son soluciones basadas en interacciones químicas entre la fragancia y un medio de contención muy pequeño, del orden de micras o nanómetros.

- Microcápsulas

Esta tecnología consiste en generar micro esferas o cápsulas llenas del principio activo, las cuales se rompen bajo un estímulo determinado, lo que permite tener una manera selectiva de liberar la sustancia que contienen. Su tamaño está alrededor de micras.

- Profragancias

Las profragancias son ésteres de alto peso molecular que contienen en su estructura, la estructura de la fragancia, y son capaces de descomponerse a sí mismas en fragancias. La reacción puede darse por diferentes mecanismos dependiendo de su aplicación final (enzimas, cambios de pH o temperatura, reacciones con agua).

- Nano contenedores y Nanopartículas superficiales

Es una tecnología similar a las microcápsulas. Son contenedores menores de 100 micras, las cuales contienen moléculas activas. Esta tecnología permite tener largos periodos de liberación de fragancias, además de una liberación de manera selectiva.

- Ciclodextrinas

Son moléculas derivadas de la sacarina, en cuya conformación hay espacios libres capaces de contener otras moléculas. Dependiendo de los grupos funcionales que contiene la estructura, se podrán capturar diferentes aditivos.

- Emulsiones y dispersiones

Una de las formas más simples para dispersar una fragancia es emulsificarla. Las fragancias son principalmente compuestos orgánicos, en su mayoría hidrofóbicos, susceptibles de ser contenidos por partículas de la emulsión.

Las emulsiones son una combinación de una fase dispersante y un compuesto tensoactivo. Las moléculas tensoactivas contienen una parte polar y una no polar. En agua las moléculas tensoactivas tienden a juntarse y formar partículas llamadas micelas, las cuales exponen la parte polar de la molécula hacia el agua y pueden contener la fragancia.

TERPOLÍMEROS FUNCIONALES

En la síntesis de un polímero dentro de un reactor por lotes (batch) la rapidez de polimerización depende de diferentes factores como la concentración y rapidez de propagación del monómero utilizado.

Cuando se desea sintetizar un polímero constituido por uno o más monómeros, es muy común encontrar que la reactividad de los monómeros a utilizar sea diferente, lo que puede generar un copolímero con una deriva en la composición.

Al inicio de la síntesis, el monómero con alta rapidez de polimerización se adicionará con una mayor frecuencia debido a su alta concentración relativa, promoviendo que el polímero no tenga homogeneidad en la estructura. Los polímeros con heterogeneidad en la composición presentan propiedades deficientes, por lo cual no son deseables.

Sin embargo, es posible reducir la heterogeneidad de la estructura del polímero modificando algunas variables durante el proceso de síntesis o inclusive modificando el sistema de reacción.

Una de las formas más eficaces reportada es el empleo de reactores en semicontinuo, a través de los cuales se busca la dosificación de aquellos reactivos que, por su naturaleza, asociada a una elevada rapidez de propagación en la reacción de polimerización, es conveniente mantenerlos en concentraciones controladas o bajas en el seno de la reacción.

Para poder disminuir la heterogeneidad de los polímeros sintetizados, principalmente se utilizan dos políticas de adición o una combinación de ellas.

Políticas de adición

- a) La relación inicial de los monómeros dentro del reactor debe ser la que proporcione la relación deseada (composición) en el copolímero y se deberá agregar el monómero con una constante de propagación mayor con un flujo que conserve dicha relación (el flujo es variable con el tiempo).
- b) La relación inicial de los monómeros dentro del reactor debe ser la que proporcione la relación deseada (composición) en el copolímero, se deberán agregar el monómero uno y dos con un flujo que mantenga la relación de los monómeros constante dentro del polímero (el flujo es variable con el tiempo).

La política de adición adecuada para el proceso puede ser diseñada a partir de la aplicación de estas políticas de adición y/o una combinación de ellas, pero dependerá de la naturaleza de los monómeros que son utilizados.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El presente capítulo describe todos los equipos y sus variantes, los diferentes procesos de polimerización y las estrategias que se emplearon para realizar la síntesis de los terpolímeros funcionales.

En el apéndice 1 se enlistan los reactivos utilizados para la síntesis de los terpolímeros y se detallan algunas características importantes.

EQUIPOS PARA LA SÍNTESIS

Durante la síntesis del polímero las condiciones de reacción, así como los requerimientos del sistema utilizado fueron evolucionando, por lo que se utilizaron 5 sistemas de reacción diferentes. A continuación, se describen los sistemas empleados.

Sistema de polimerización en masa en placas

Para ver los posibles resultados que se pueden obtener de una reacción con polímero y fragancia, se realizaron reacciones en placas cuadradas de vidrio de 10 cm, el polímero era contenido entre las dos placas por un material resistente a los solventes en forma de hilo, como se muestra en la Figura 3. Para evitar que las placas se separaran, eran unidas por pinzas. La reacción fue hecha a 70°C, al estar listo el sistema fue metido a una estufa de vacío marca Precision, sin hacer uso del vacío.

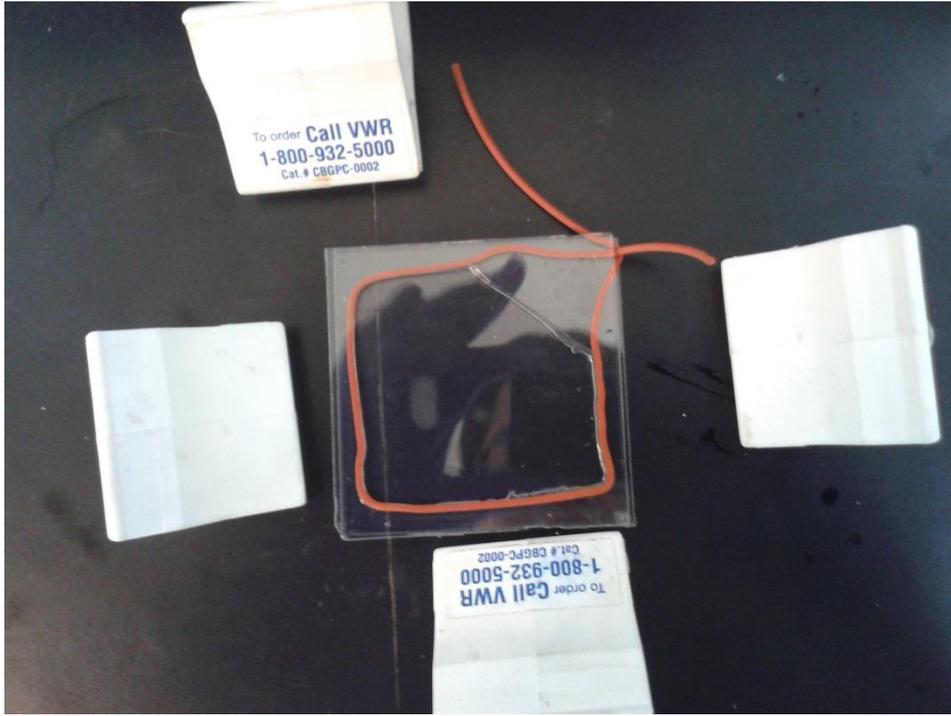


Figura 3. Sistema de polimerización en masa en placas.

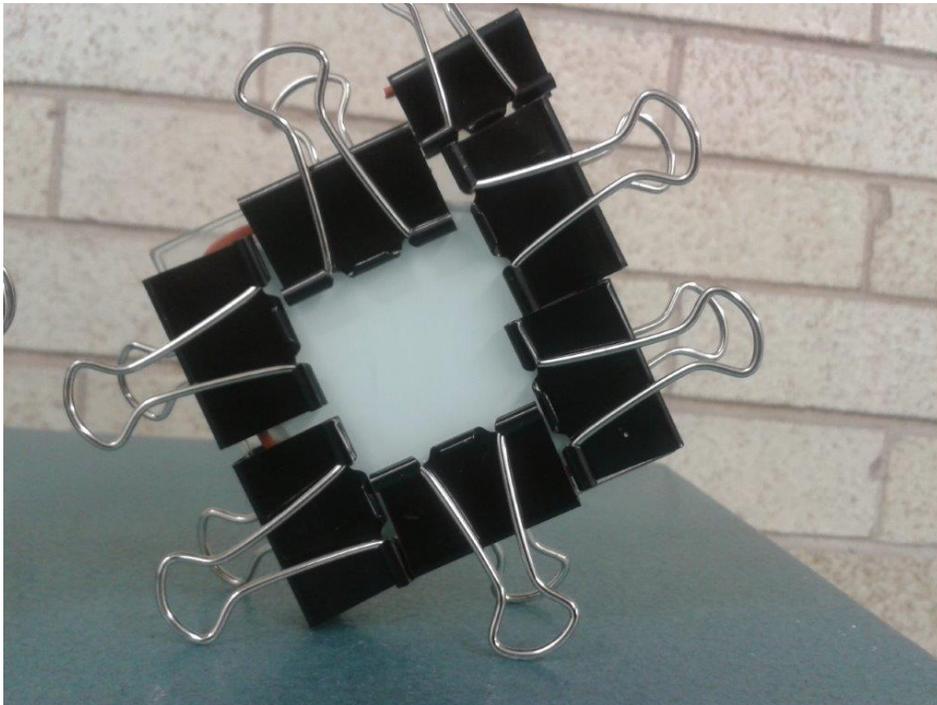


Figura 4. Sistema de polimerización en masa en placas con fragancia.

Sistema de polimerización en masa en viales para estudio cinético

El estudio cinético se llevó acabo en viales sellados de 20 mL, en un equipo de calentamiento por bloques, a una temperatura de 70 °C y en atmósfera de nitrógeno. El sistema de calentamiento puede contener hasta 8 viales.



Figura 5. Bloque de calentamiento.



Figura 6. Seguimiento cinético por gravimetría.

Sistema de polimerización en solución de pruebas preliminares por lotes y en semicontinuo (escala 100 mL)

El equipo consiste en un reactor de vidrio con un volumen de 100 mL. El reactor tiene un agitador tipo mosca, que es impulsado magnéticamente por la parrilla la cual adicionalmente regula la temperatura del reactor. Se desplaza el oxígeno del sistema adicionando un flujo continuo de nitrógeno.

Para el registro de la temperatura se utilizó un termopar, y en las reacciones en sistema semicontinuo la dosificación de los monómeros fue realizada mediante una bomba de pistón marca Watters modelo 510.



Figura 7. Sistema de reacción por lotes para prueba preliminar.



Figura 8. Sistema de reacción semicontinuo para prueba preliminar.

Sistema de copolimerización en solución por lotes y en semicontinuo (escala 500 mL)

El equipo consiste en un reactor de vidrio de doble fondo con un volumen de 500 mL. El reactor tiene una propela de acero inoxidable del tipo de 4 paletas a 45°, que es impulsado por un motovariador IKA RW20 con ajuste manual de rapidez de agitación. El vaso externo del reactor constituye la chaqueta, con la cual se regula la temperatura, y está conectado a un recirculador Vichi FC10, desde donde se fija la temperatura del reactor. Para la dosificación de los monómeros se utilizó inicialmente la bomba Watters 510 y para el registro de la temperatura se utilizó un termopar.



Figura 9. Sistema de reacción.

Sistema de copolimerización en solución por lotes y en semicontinuo modificado
(escala 500 mL)

Dado que esta bomba no nos permitía tener perfiles de dosificación deseados debido a que los flujos que manejaba eran demasiado grandes, se optó por utilizar una nueva bomba XPER-CHROM 400, el registro de temperatura fue realizado por medio de un termómetro digital. El sistema cuenta con la adición de un condensador de vidrio.



Figura 10. Sistema de copolimerización en solución por lotes y en semicontinuo modificado (escala 500 mL).

PROCEDIMIENTO

Para poder sintetizar una red polimérica multifuncional, se eligieron diferentes monómeros que le darán características particulares al polímero sintetizado. Se necesita un monómero que actúe como esqueleto para la red y un monómero para entrecruzar las cadenas poliméricas formadas. Como esqueleto y entrecruzante se eligieron al 2-hidroxi etil metacrilato (HEMA) y al etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) respectivamente, posteriormente se agregaron otros monómeros que le darían al polímero las características deseadas.

Para la identificación de las reacciones se tiene simbología con la cual se puede tener información del sistema utilizado para su síntesis. A continuación, se describe el código de identificación

AAA – BB - ###

AAA: Iniciales de persona que sugiere el experimento o reacción.

BB: Sistema de reacción.

###: Consecutivo de reacción.

BB	Sistema de reacción
CB	Reacción en placas (Cast Batch)
VB	Reacción en viales (Vial Batch)
MB	Reacción por lotes (Mixed Batch)
SB	Reacción en semicontinuo (Semi Batch)

Debido a que las condiciones de reacción se fueron modificando a lo largo de la experimentación, el sistema de reacción se fue modificando. A continuación, se presentan las condiciones con las que se fue trabajando en cada uno de los sistemas de reacción.

Sistema de polimerización en masa en placas

Para las reacciones con fragancia en el sistema de placas, se armó la placa con el elastómero resistente a los solventes y las pinzas que mantienen unido el sistema, posteriormente se preparó la mezcla inicial de reacción y se inyectó al sistema como se muestra en Figura 11.



Figura 11. Adición de reactivos sistema de reacción placas.

Con el sistema listo con la carga se metió a la estufa previamente calentada a 70°C. Las placas se dejan durante una o dos horas en la estufa y al terminar la reacción se sacan y dejan enfriar a temperatura ambiente para posteriormente enfriarlas a 4°C en refrigerador. Se dejan enfriar a temperatura ambiente para evitar que el vidrio se rompa por sufrir un cambio de temperatura tan repentino.

Sistema de polimerización en masa en viales para estudio cinético

El estudio cinético se realizó en viales sellados, sin solvente (polimerización en masa), en un equipo de calentamiento por bloques, a una temperatura de 70 °C y en atmósfera de nitrógeno. El sistema de calentamiento puede contener hasta 8 viales en los respectivos bloques, con lo cual es posible tener hasta ocho muestras en un bloque de estudio.

La mezcla de reacción inicial se preparó pesando la cantidad correspondiente de monómero e iniciador, contabilizando lo necesario para todos los viales que se emplearon. Posteriormente, se dividió y se vertió la cantidad correspondiente de la mezcla de reacción preparada en cada vial, la cual era alrededor de 4 gramos.

Dado que el bloque tiene tan solo 8 espacios, se llevó a cabo el estudio cinético en dos partes, una a tiempos cortos de reacción de 1 a 5 minutos y otra a tiempos más largos mayores a 10 minutos. Los tiempos se definieron en función a pruebas preliminares donde se observó que por debajo de los 10 minutos prácticamente se había solidificado.

De cada vial se tomaron 3 muestras de aproximadamente un gramo, las cuales se mezclaban con una solución de Hidroquinona al 0.05% en THF para detener la reacción. Cada una de estas muestras era puesta en una charola, previamente se pesó la charola vacía, y eran calentadas a 150°C durante 1 minuto para remover el monómero sin reaccionar. Después se pesaba la charola y la diferencia en peso correspondía a la cantidad de polímero formado, que a su vez conocido el peso inicial de la muestra, nos permitía obtener el avance de reacción a diferentes tiempos.

Sistema de polimerización en solución de pruebas preliminares por lotes y en semicontinuo (escala 100 mL)

En el sistema mostrado en la Figura 7 se realizó la homopolimerización de HEMA, y en sistema mostrado en la Figura 8 dos copolimerizaciones HEMA/EGDMA, con el mismo procedimiento.

En el reactor se pone una carga inicial de solvente e iniciador, la cual se calienta hasta una temperatura de 70°C. Para iniciar la reacción se añade todo el HEMA al reactor. En las reacciones en sistema semicontinuo se prepara una mezcla de solvente y todo el EGDMA para ser dosificada, al inicio de la reacción se enciende la bomba dosificadora.

A lo largo de toda la reacción el sistema es burbujeado con nitrógeno. Para el seguimiento de la reacción se midieron los sólidos presentes a diferentes tiempos (gravimetría).

Sistema de copolimerización en solución por lotes y en semicontinuo (escala 500 mL)

Este sistema de reacción (Figura 9) permite que el volumen de reacción sea más grande al sistema de pruebas preliminares por lo cual el volumen de reacción se verá menos afectado por la toma de muestras y la adición de monómeros-solvente al sistema.

En el reactor se pone una carga inicial de solvente e iniciador, la cual se calienta hasta una temperatura de 70°C. Para iniciar la reacción se añade una mezcla de HEMA y EGDMA, en este sistema la cantidad inicial de monómeros se fue modificando desde un 80% hasta un 0% del peso total de los monómeros. La dosificación de los monómeros es una mezcla de HEMA y EGDMA, al inicio de la reacción se enciende la bomba dosificadora. El sistema es inertizado con nitrógeno, además la mezcla a dosificar también es burbujeada con nitrógeno.

Sistema de copolimerización en solución por lotes y en semicontinuo modificado
(escala 500 mL)

Este sistema de reacción (Figura 10) tiene el mismo reactor que el anterior, por lo que tiene el mismo sistema de calentamiento y volumen, se incorpora un condensador y la bomba de dosificación es cambiada debido a que la anterior maneja flujos muy grandes para el sistema. La nueva bomba nos da dos ventajas sobre la anterior, permite tener los perfiles de adición deseados y nos permite dosificar monómeros sin tener que mezclarlos con solvente. Esto representa una gran ventaja para el volumen de reacción ya que tiene menos cambios al adicionar volúmenes pequeños.

En este sistema es en el que las condiciones de reacción varían más debido a que es el que permitió trabajar dando los resultados deseados. La composición del polímero sintetizado cambió pues comenzó con HEMA y EGDMA pero se adiciona p-estireno sulfonato de sodio y acrilamida. El solvente a utilizar en estas reacciones fue agua y posteriormente fragancia.

En las siguientes tablas podemos ver la formulación de las reacciones realizadas, el sistema que se utilizó para su síntesis y el tipo de reacción.

Tabla 1. Condiciones de Reacción ARACB001*

Sistema	Sistema de polimerización en masa en placas
Tipo de reacción	Lotes
Solvente	Fragancia Pesado 2
Iniciador	AIBN
Masa total	8.95g
Monómeros	HEMA/EGDMA
Relación HEMA/EGDMA (masa)	20:1
Porcentaje de monómeros (masa)	60%
Relación monómeros/iniciador (masa)	400:1
Temperatura de reacción	61°C
Tiempo de reacción	35 min
Propósito	Prueba de reacción polimerización con componentes pesados de fragancia

*Esta reacción tiene las iniciales ARA porque pertenece a un diseño de experimentos diferente.

Tabla 2. Condiciones de Reacción ARACB004*

Sistema	Sistema de polimerización en masa en placas
Tipo de reacción	Lotes
Solvente	Fragancia Ligerio 2
Iniciador	AIBN
Masa total	8.95g
Monómeros	HEMA/EGDMA
Relación HEMA/EGDMA (masa)	20:1
Porcentaje de monómeros (masa)	60%
Relación monómeros/iniciador (masa)	400:1
Temperatura de reacción	61°C
Tiempo de reacción	35 min
Propósito	Prueba de reacción polimerización con componentes ligeros de fragancia

*Esta reacción tiene las iniciales ARA porque pertenece a un diseño de experimentos diferente.

Tabla 3. Condiciones de Reacción estudio cinético HEMA.

Sistema	Sistema de polimerización en masa en viales para estudio cinético
Tipo de reacción	Lotes
Iniciador	AIBN
Masa total	16.0429 g
Monómero	HEMA
Relación monómeros/iniciador (masa)	800:1

Tabla 4. Condiciones de Reacción estudio cinético EGDMA.

Sistema	Sistema de polimerización en masa en viales para estudio cinético
Tipo de reacción	Lotes
Iniciador	AIBN
Masa total	16.0429 g
Monómero	EGDMA
Relación monómeros/iniciador (masa)	800:1

Tabla 5. Condiciones de Reacción CAHMB001

Sistema	Sistema de polimerización en solución de pruebas preliminares (escala 100 mL)
Tipo de reacción	Lotes
Solvente	p-Dioxano/agua
Iniciador	AIBN
Masa total	50g
Monómeros	HEMA
Porcentaje de monómeros (masa)	20%
Relación monómeros/iniciador (masa)	400:1
Temperatura de reacción	70°C
Agitación	1100 rpm
Propósito	Prueba de sistema homopolimerización de HEMA

Tabla 6. Condiciones de Reacción CAHSB002

Sistema	Sistema de polimerización en solución de pruebas preliminares (escala 100 mL)
Tipo de reacción	Semicontinuo
Solvente	p-Dioxano/agua
Iniciador	AIBN
Masa total	65g
Monómeros	HEMA, EGDMA
% de monómeros (masa)	20%
Relación HEMA/EGDMA (masa)	20:1
Relación monómeros/iniciador (masa)	400:1
Monómeros dosificados	EGDMA
Volumen adicionado	15 mL
Rapidez de adición	0.5 mL/min
Temperatura de reacción	70°C
Agitación	1100 rpm
Propósito	Prueba de sistema copolimerización HEMA/EGDMA

Tabla 7. Condiciones de Reacción CAHSB003

Sistema	Sistema de polimerización en solución de pruebas preliminares (escala 100 mL)
Tipo de reacción	Semicontinuo
Solvente	p-Dioxano/agua
Iniciador	AIBN
Masa total	80g
Monómeros	HEMA, EGDMA
% de monómeros (masa)	20%
Relación HEMA/EGDMA (masa)	20:1
Relación monómeros/iniciador (masa)	400:1
Monómeros dosificados	EGDMA
Volumen adicionado	30 mL
Rapidez de adición	0.5 mL/min
Temperatura de reacción	70°C
Agitación	1100 rpm
Propósito	Prueba de sistema copolimerización HEMA/EGDMA

Tabla 8. Condiciones de Reacción CAHMB013.

Sistema	Sistema de copolimerización en solución (escala 500 mL)
Tipo de reacción	Lotes
Solvente	p-Dioxano/agua
Iniciador	AIBN
Masa total	120g
Monómeros	HEMA, EGDMA
% de monómeros (masa)	40%
Relación HEMA/EGDMA (masa)	50:1
Relación monómeros/iniciador (mol)	800:1
Temperatura de reacción	70°C
Agitación	1100 rpm
Propósito	Evaluación copolimerización HEMA/ EGDMA

Tabla 9. Condiciones de Reacción CAHMB014.

Sistema	Sistema de copolimerización en solución (escala 500 mL)
Tipo de reacción	Lotes
Solvente	p-Dioxano/agua
Iniciador	AIBN
Masa total	120g
Monómeros	HEMA, EGDMA
% de monómeros (masa)	20%
Relación HEMA/EGDMA (masa)	50:1
Relación monómeros/iniciador (mol)	800:1
Temperatura de reacción	70°C
Agitación	1100 rpm
Propósito	Evaluación copolimerización HEMA/EGDMA

Tabla 10. Condiciones de Reacción CAHSB016

Sistema	Sistema de copolimerización en solución (escala 500 mL)
Tipo de reacción	Semicontinuo
Solvente	p-Dioxano/agua
Iniciador	AIBN
Masa total	120g
Monómeros	HEMA, EGDMA
% de monómeros (masa)	20 %
Relación HEMA/EGDMA (masa)	20:1
Relación monómeros/iniciador (masa)	400:1
Monómeros dosificados	HEMA/EGDMA
% inicial monómero en reactor (masa)	15 %
Masa inicial en el reactor	60 g
Volumen adicionado	60 mL
Rapidez de adición	0.5 mL/min
Temperatura de reacción	70°C
Agitación	1100 rpm
Propósito	Evaluación copolimerización HEMA/EGDMA

Tabla 11. Condiciones de Reacción CAHSB017

Sistema	Sistema de copolimerización en solución (escala 500 mL)
Tipo de reacción	Semicontinuo
Solvente	p-Dioxano/agua
Iniciador	AIBN
Masa total	210g
Monómeros	HEMA, EGDMA
% de monómeros (masa)	20 %
Relación HEMA/EGDMA (masa)	20:1
Relación monómeros/iniciador (masa)	400:1
Monómeros dosificados	HEMA/EGDMA
% inicial monómero en reactor (masa)	10 %
Masa inicial en el reactor	120 g
Volumen adicionado	80 mL
Rapidez de adición	0.5 mL/min
Temperatura de reacción	70°C
Agitación	1100 rpm
Propósito	Evaluación copolimerización HEMA/EGDMA

Tabla 12. Condiciones de Reacción CAHSB018.

Sistema	Sistema de copolimerización en solución (escala 500 mL)
Tipo de reacción	Semicontinuo
Solvente	p-Dioxano/agua
Iniciador	AIBN
Masa total	210g
Monómeros	HEMA, EGDMA
% de monómeros (masa)	20 %
Relación HEMA/EGDMA (masa)	20:1
Relación monómeros/iniciador (masa)	400:1
Monómeros dosificados	HEMA/EGDMA
% inicial monómero en reactor (masa)	0 %
Masa inicial en el reactor	160 g
Volumen adicionado	50 mL
Rapidez de adición	0.5 mL/min
Temperatura de reacción	70°C
Agitación	1100 rpm
Propósito	Evaluación copolimerización HEMA/EGDMA

Tabla 13. Condiciones de Reacción CAHSB019

Sistema	Sistema de copolimerización en solución modificado (escala 500 mL)
Tipo de reacción	Semicontinuo
Solvente	Agua
Iniciador	APS-AA
Masa total	300g
Monómeros	HEMA, EGDMA
% de monómeros (masa)	5 %
Relación HEMA/EGDMA (masa)	99:1
Relación monómeros/iniciador (masa)	7:1
Monómeros dosificados	HEMA/EGDMA
% inicial monómero en reactor (masa)	0 %
Masa inicial en el reactor	285 g
Volumen adicionado	15 mL
Temperatura de reacción	30°C
Agitación	400 rpm
Propósito	Evaluación copolimerización HEMA/EGDMA

Tabla 14. Condiciones de Reacción CAHSB020.

Sistema	Sistema de copolimerización en solución modificado (escala 500 mL)
Tipo de reacción	Semicontinuo
Solvente	Agua
Iniciador	APS-AA
Masa total	300g
Monómeros	HEMA, EGDMA
% de monómeros (masa)	2.5 %
Relación HEMA/EGDMA (masa)	99:1
Relación monómeros/iniciador (masa)	7:1
Monómeros dosificados	HEMA/EGDMA
% inicial monómero en reactor (masa)	0 %
Masa inicial en el reactor	292.5 g
Volumen adicionado	7.5 mL
Temperatura de reacción	30°C
Agitación	400 rpm
Propósito	Evaluación copolimerización HEMA/EGDMA

Tabla 15. Condiciones de Reacción CAHMB021.

Sistema	Sistema de copolimerización en solución modificado (escala 500 mL)
Tipo de reacción	Lotes
Solvente	Agua
Iniciador	APS-AA
Masa total	150g
Monómeros	p-estireno sulfonato de sodio
% de monómeros (masa)	2 %
Relación monómeros/iniciador (masa)	7:1
% inicial monómero en reactor (masa)	100 %
Temperatura de reacción	30°C
Agitación	400 rpm
Propósito	Evaluación homopolimerización p-estireno sulfonato de sodio

Tabla 16. Condiciones de Reacción CAHSB025.

Sistema	Sistema de copolimerización en solución modificado (escala 500 mL)
Tipo de reacción	Semicontinuo
Solvente	Agua
Iniciador	APS-AA
Monómeros	HEMA, p-estireno sulfonato de sodio
% de monómeros (masa)	5 %
Relación monómeros/iniciador (masa)	7:1
Monómeros dosificados	HEMA
% inicial monómero en reactor (masa)	1 %
HEMA	11.8181 g
p-estireno sulfonato de sodio	3 g
Masa inicial en el reactor	288 g
Volumen adicionado	12 mL
Temperatura de reacción	30°C
Agitación	400 rpm
Propósito	Evaluación copolimerización HEMA p-estireno sulfonato de sodio

Tabla 17. Condiciones de Reacción CAHSB022.

Sistema	Sistema de copolimerización en solución modificado (escala 500 mL)
Tipo de reacción	Semicontinuo
Solvente	Agua
Iniciador	APS-AA
Monómeros	p-estireno sulfonato de sodio, EGDMA
% de monómeros (masa)	3 %
Relación p-estireno sulfonato de sodio /EGDMA (masa)	99:1
Relación monómeros/iniciador (masa)	7:1
Monómeros dosificados	EGDMA
% inicial monómero en reactor (masa)	4.4 %
Masa inicial en el reactor	149.9 g
Volumen adicionado	30 mL
Temperatura de reacción	30°C
Agitación	400 rpm
Propósito	Evaluación copolimerización p-estireno sulfonato de sodio EGDMA

Tabla 18. Condiciones de Reacción CAHSB023.

Sistema	Sistema de copolimerización en solución modificado (escala 500 mL)
Tipo de reacción	Semicontinuo
Solvente	Agua
Iniciador	APS-AA
Masa total	300g
Monómeros	HEMA, EGDMA, p- estireno sulfonato de sodio
% de monómeros (masa)	5 %
Relación HEMA/EGDMA (masa)	99:1
Relación monómeros/iniciador (masa)	7:1
Monómeros dosificados	HEMA/EGDMA
HEMA	11.8181 g
EGDMA	0.1819 g
p-estireno sulfonato de sodio	3.0278 g
Volumen adicionado	12 mL
Temperatura de reacción	30°C
Agitación	400 rpm
Propósito	Evaluación primer terpolímero

Tabla 19. Condiciones de Reacción CAHSB028.

Sistema	Sistema de copolimerización en solución modificado (escala 500 mL)
Tipo de reacción	Semicontinuo
Solvente	Agua
Iniciador	APS-AA
Masa total	300g
Monómeros	HEMA, EGDMA, p-estireno sulfonato de sodio
% de monómeros (masa)	5 %
Relación HEMA/EGDMA (masa)	99:1
Relación monómeros/iniciador (masa)	7:1
Monómeros dosificados	HEMA/EGDMA
HEMA	11.8181 g
EGDMA	0.1819 g
p-estireno sulfonato de sodio	3 g
Fragancia (Pesado 2)	15 g
Volumen adicionado	12 mL
Temperatura de reacción	30°C
Agitación	400 rpm
Propósito	Evaluación terpolímero con fragancia

Tabla 20. Condiciones de Reacción CAHMB29.

Sistema	Sistema de copolimerización en solución modificado (escala 500 mL)
Tipo de reacción	Lotes
Solvente	Agua
Iniciador	APS-AA
Masa total	300g
Monómeros	Acrilamida
% de monómeros (masa)	3.3 %
Relación monómeros/iniciador (masa)	7:1
Acrilamida	10 g
Temperatura de reacción	30°C
Agitación	400 rpm
Propósito	Evaluación homopolimerización Acrilamida

Tabla 21. Condiciones de Reacción CAHSB030.

Sistema	Sistema de copolimerización en solución modificado (escala 500 mL)
Tipo de reacción	Semicontinuo
Solvente	Agua
Iniciador	APS-AA
Masa total	300g
Monómeros	HEMA, EGDMA, Acrilamida
% de monómeros (masa)	5 %
Relación HEMA/EGDMA (masa)	99:1
Relación monómeros/iniciador (masa)	7:1
Monómeros dosificados	EGDMA
HEMA	11.8181 g
EGDMA	0.1819 g
Acrilamida	3 g
Volumen adicionado	12 mL
Temperatura de reacción	30°C
Agitación	400 rpm
Propósito	Evaluación copolimerización acrilamida EGDMA

Tabla 22. Condiciones de Reacción CAHSB031

Sistema	Sistema de copolimerización en solución modificado (escala 500 mL)
Tipo de reacción	Semicontinuo
Solvente	Agua
Iniciador	APS-AA
Masa total	300g
Monómeros	HEMA, EGDMA, p-estireno sulfonato de sodio, Acrilamida
% de monómeros (masa)	5 %
Relación HEMA/EGDMA (masa)	99:1
Relación monómeros/iniciador (masa)	7:1
Monómeros dosificados	HEMA/EGDMA/Acrilamida
HEMA	11.8181 g
EGDMA	0.1819 g
p-estireno sulfonato de sodio	2 g
Acrilamida	1 g
Volumen adicionado	63 mL
Temperatura de reacción	30°C
Agitación	400 rpm
Propósito	Primer terpolímero con 4 monómeros

Tabla 23. Condiciones de Reacción CAHSB033

Sistema	Sistema de copolimerización en solución modificado (escala 500 mL)
Tipo de reacción	Semicontinuo
Solvente	Fragancia 1
Iniciador	APS-AA
Masa total	300g
Monómeros	HEMA, EGDMA, p-estireno sulfonato de sodio, Acrilamida
% de monómeros (masa)	5 %
Relación HEMA/EGDMA (masa)	99:1
Relación monómeros/iniciador (masa)	7:1
Monómeros dosificados	HEMA/EGDMA/Acrilamida
HEMA	9.8484 g
EGDMA	0.1516 g
p-estireno sulfonato de sodio	1.67 g
Acrilamida	0.83 g
Fragancia	250 g
Volumen adicionado	53 mL
Temperatura de reacción	30°C
Agitación	400 rpm

Propósito	Síntesis de Terpolímero de 4 monómeros con fragancia como solvente
-----------	--

Tabla 24. Condiciones de Reacción CAHSB034

Sistema	Sistema de copolimerización en solución modificado (escala 500 mL)
Tipo de reacción	Semicontinuo
Solvente	Fragancia 2
Iniciador	APS-AA
Masa total	300g
Monómeros	HEMA, EGDMA, p-estireno sulfonato de sodio, Acrilamida
% de monómeros (masa)	5 %
Relación HEMA/EGDMA (masa)	99:1
Relación monómeros/iniciador (masa)	7:1
Monómeros dosificados	HEMA/EGDMA/Acrilamida
HEMA	9.8484 g
EGDMA	0.1516 g
p-estireno sulfonato de sodio	1.67 g
Acrilamida	0.83 g

Fragancia	250 g
Volumen adicionado	21 mL
Temperatura de reacción	30°C
Agitación	400 rpm
Propósito	Síntesis de Terpolímero de 4 monómeros con fragancia como solvente

Al tener la bomba del sistema de copolimerización en solución modificado, se pudieron utilizar los perfiles de dosificación deseados. A continuación se muestran los perfiles utilizados para las reacciones en semicontinuo.

Figura 12. Perfil de dosificación Reacción CAHSB003.

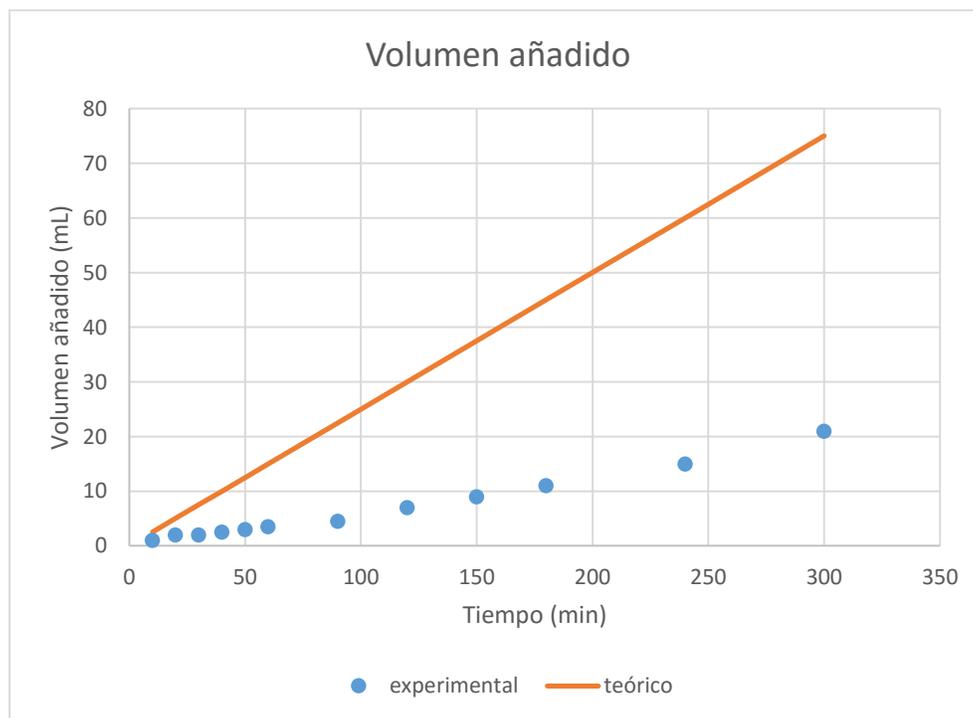


Figura 13. Perfil de dosificación Reacción CAHSB016.

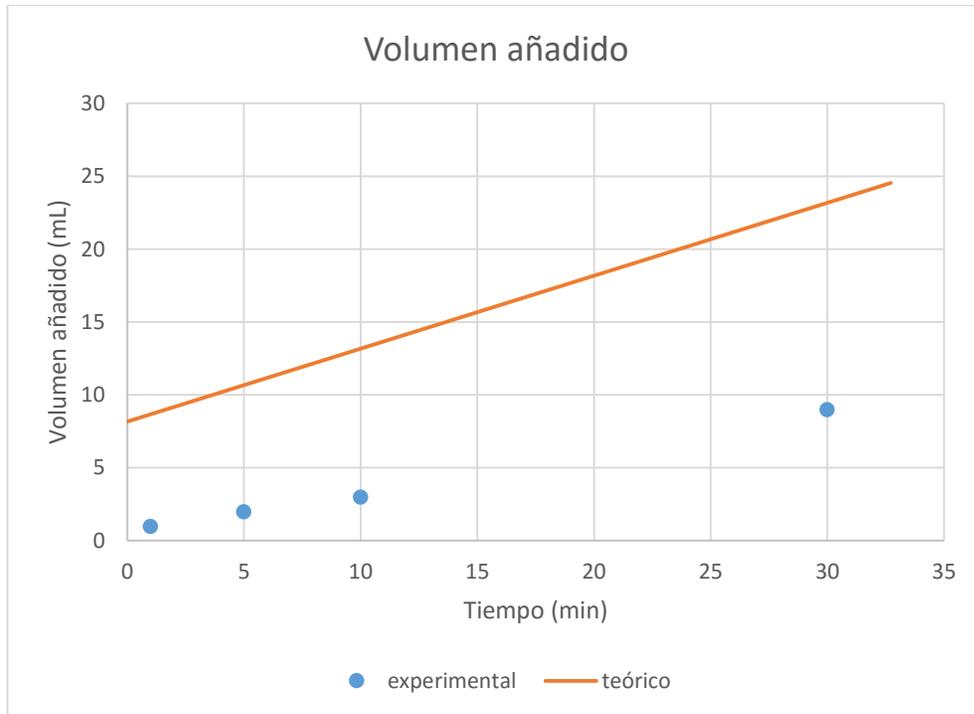


Figura 14. Perfil de dosificación Reacción CAHSB017.

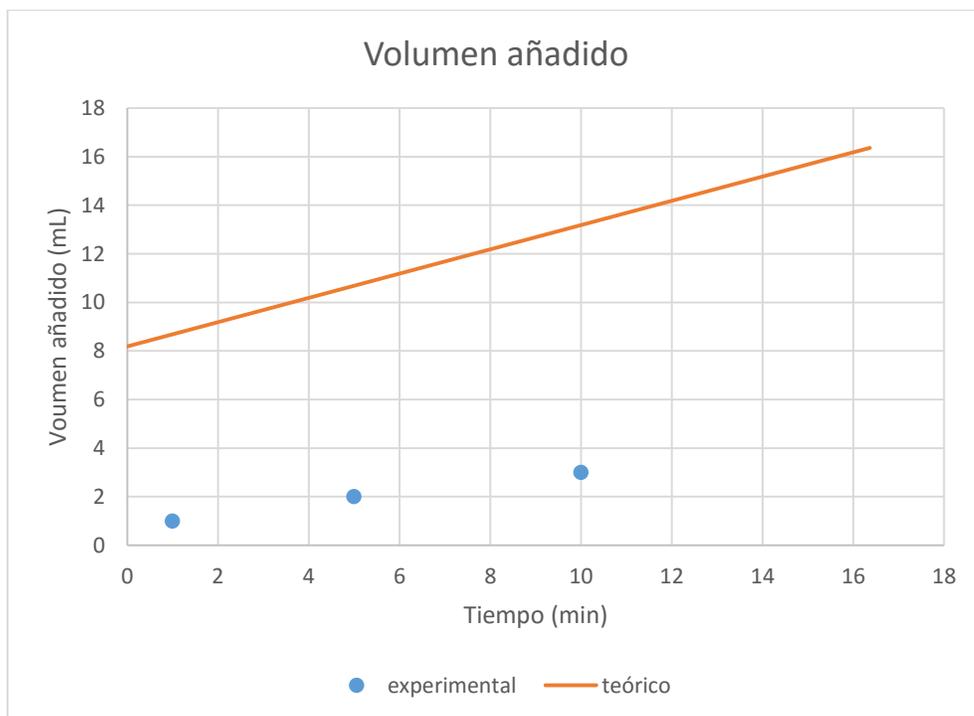


Figura 15. Perfil de dosificación Reacción CAHSB018.

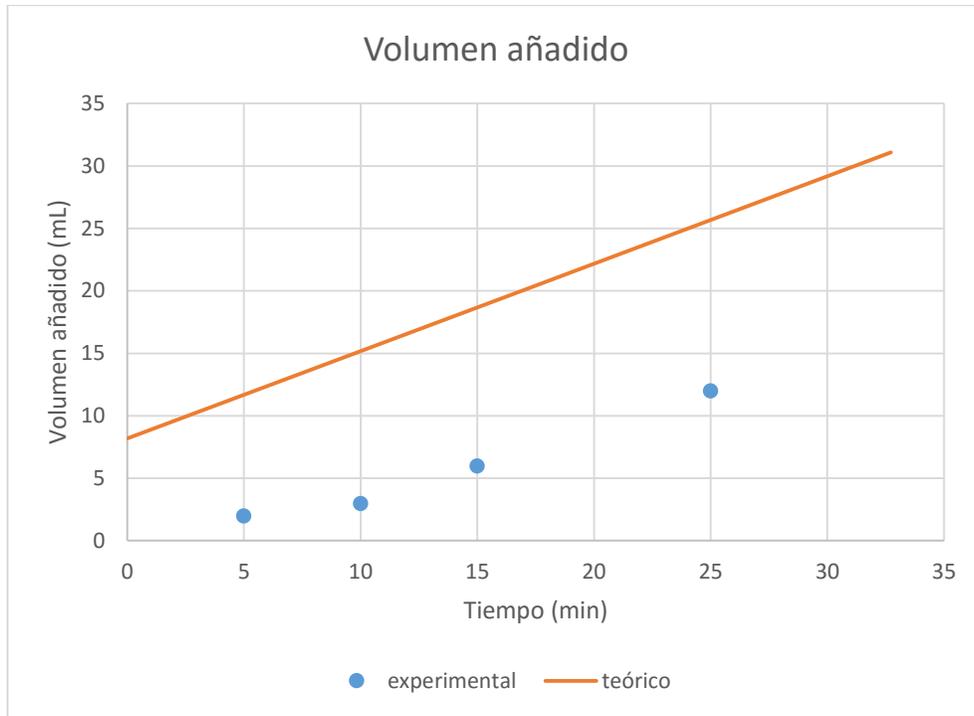


Figura 16. Perfil de dosificación Reacción CAHSB019.

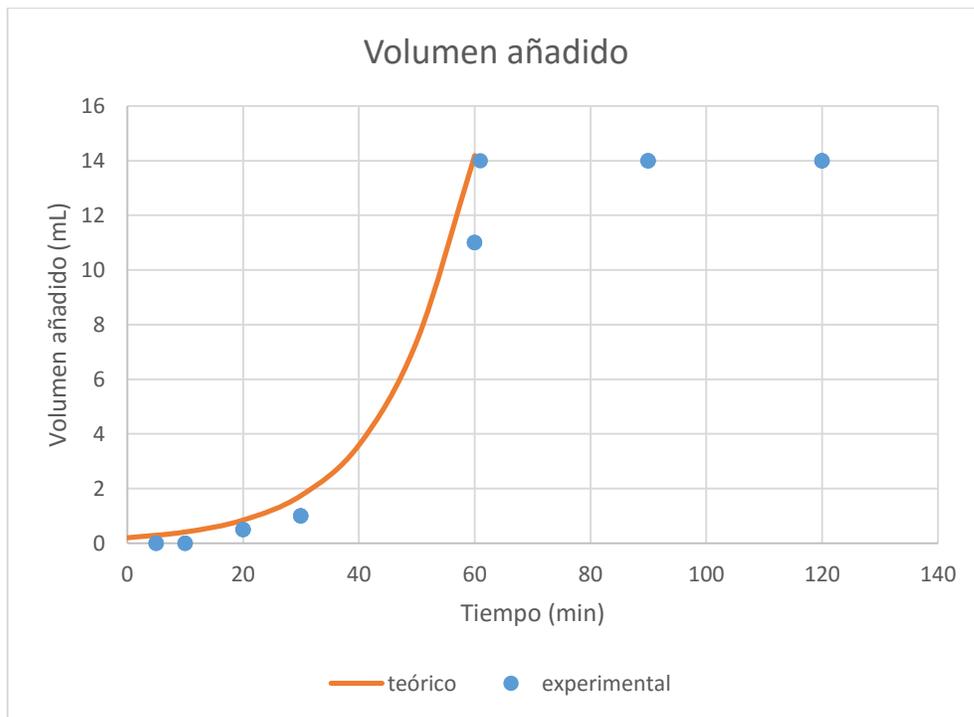


Figura 17. Perfil de dosificación Reacción CAHSB020.

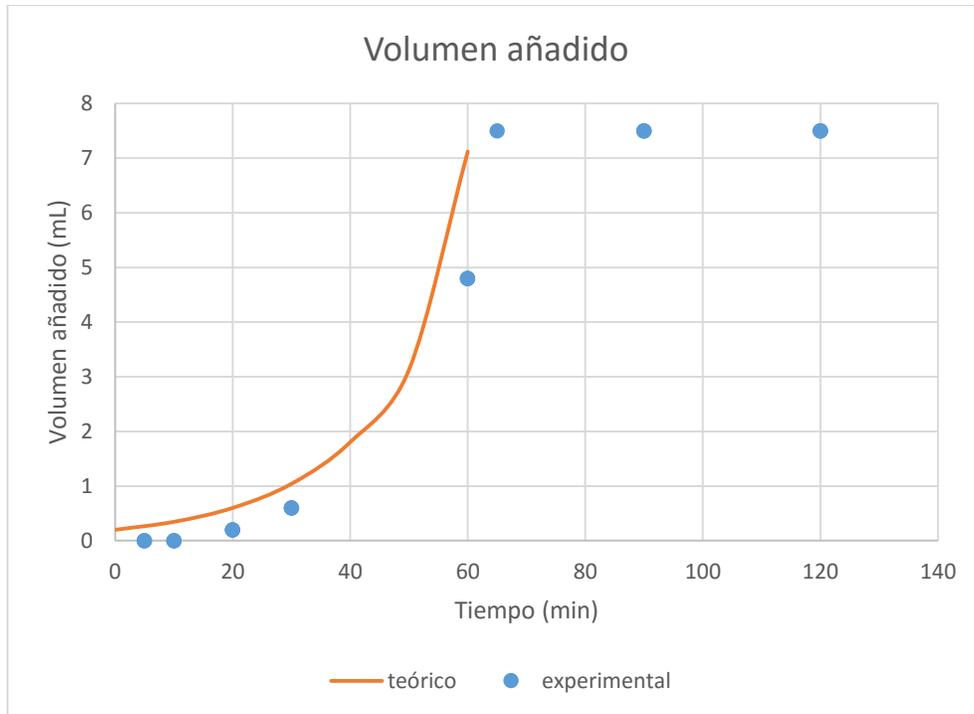


Figura 18. Perfil de dosificación Reacción CAHSB025.

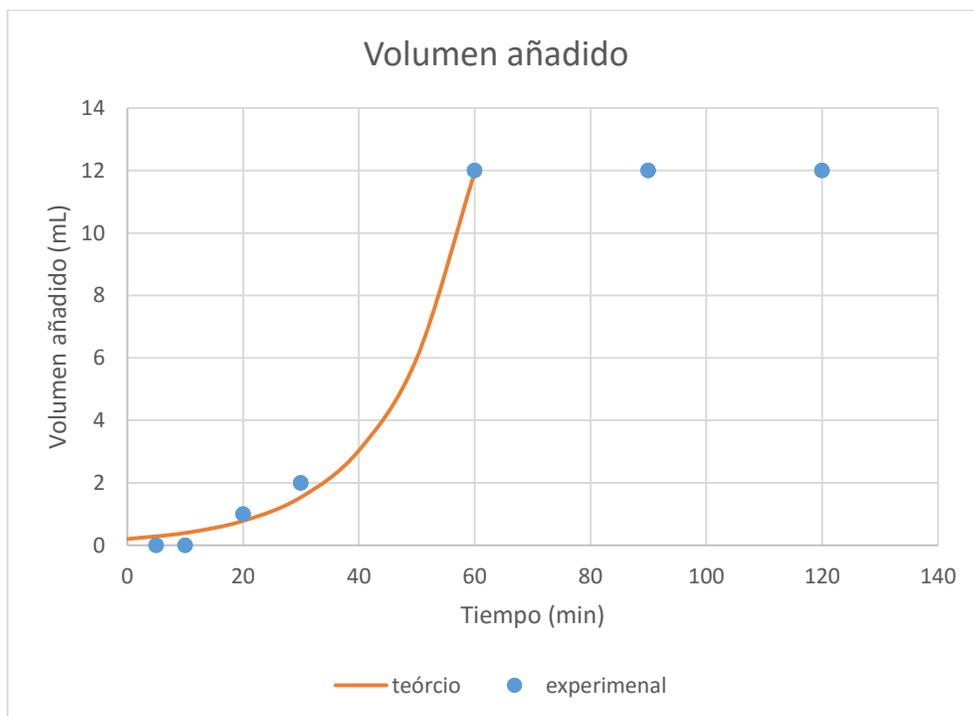


Figura 19. Perfil de dosificación Reacción CAHSB023.

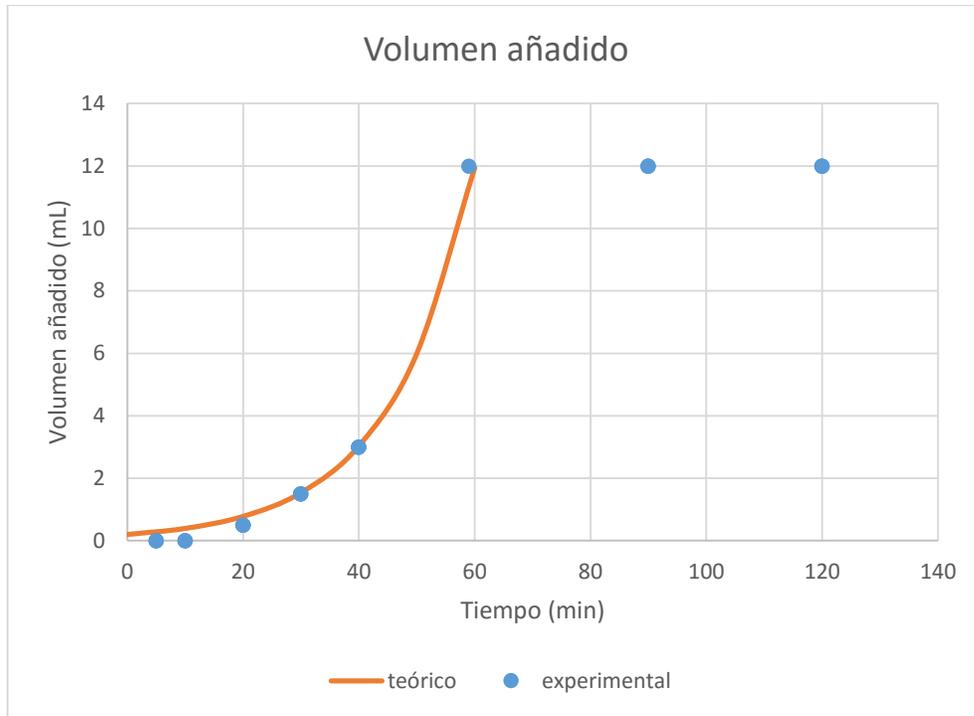


Figura 20. Perfil de dosificación Reacción CAHSB028.

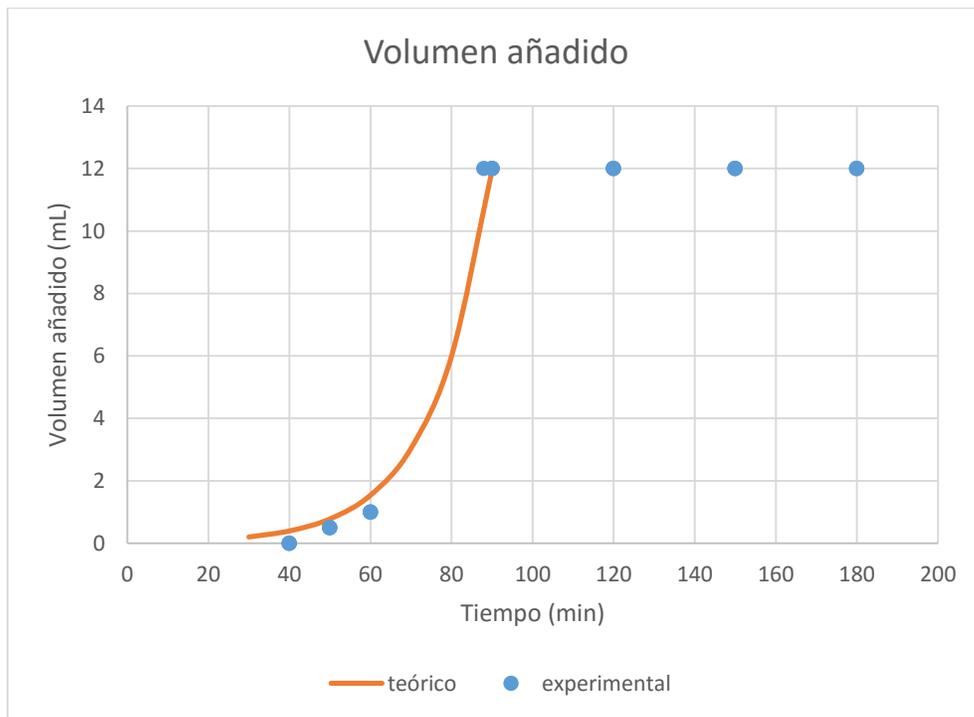


Figura 21. Perfil de dosificación Reacción CAHSB030.

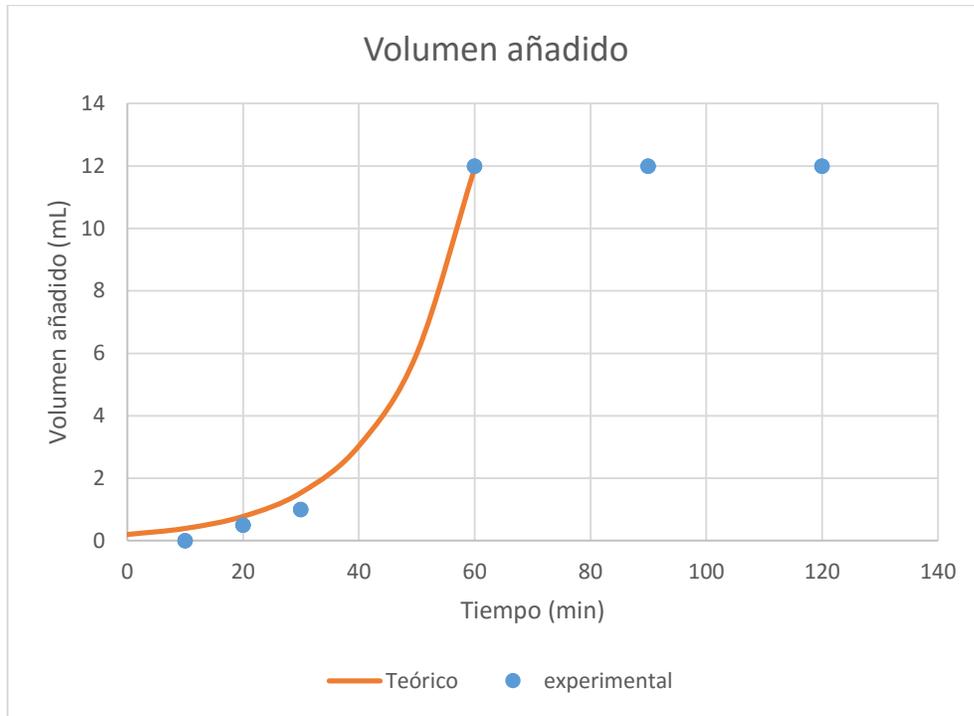


Figura 22. Perfil de dosificación Reacción CAHSB031.

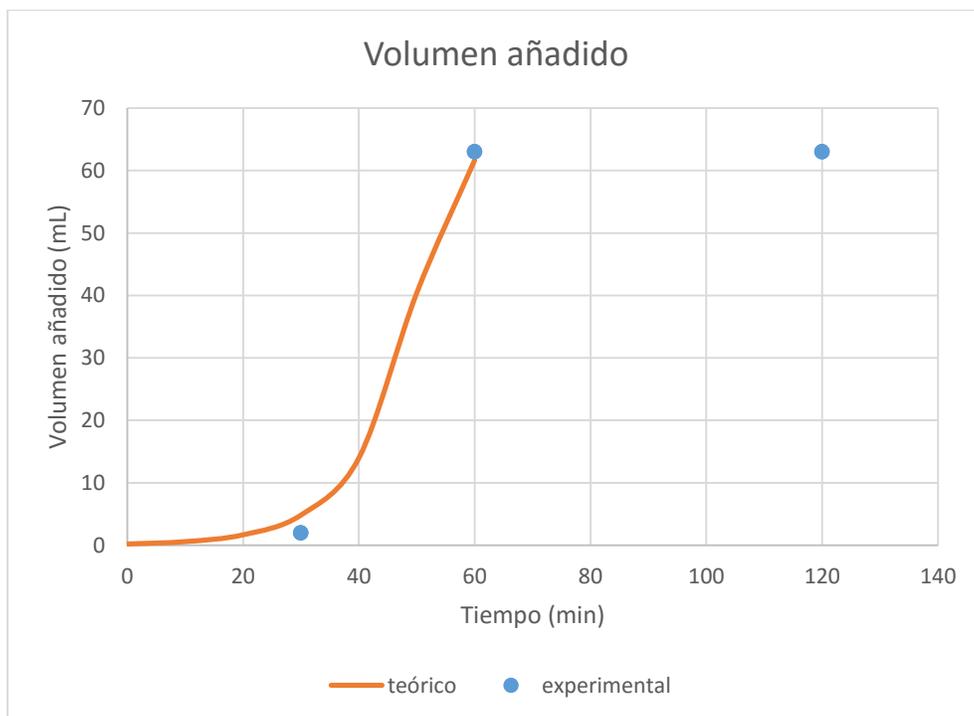


Figura 23. Perfil de dosificación Reacción CAHSB033.

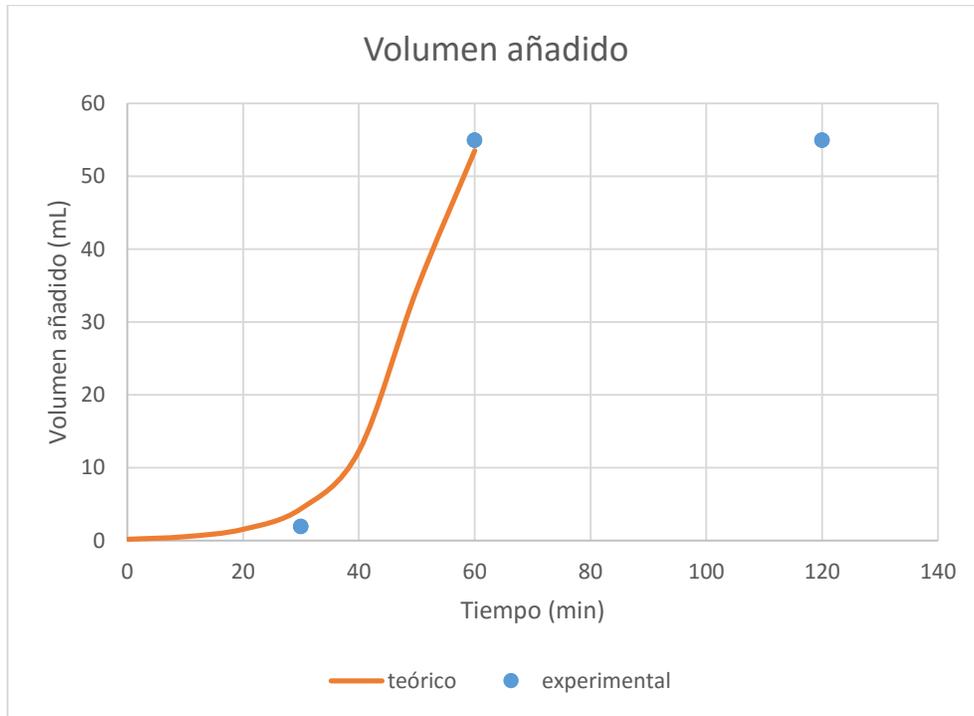
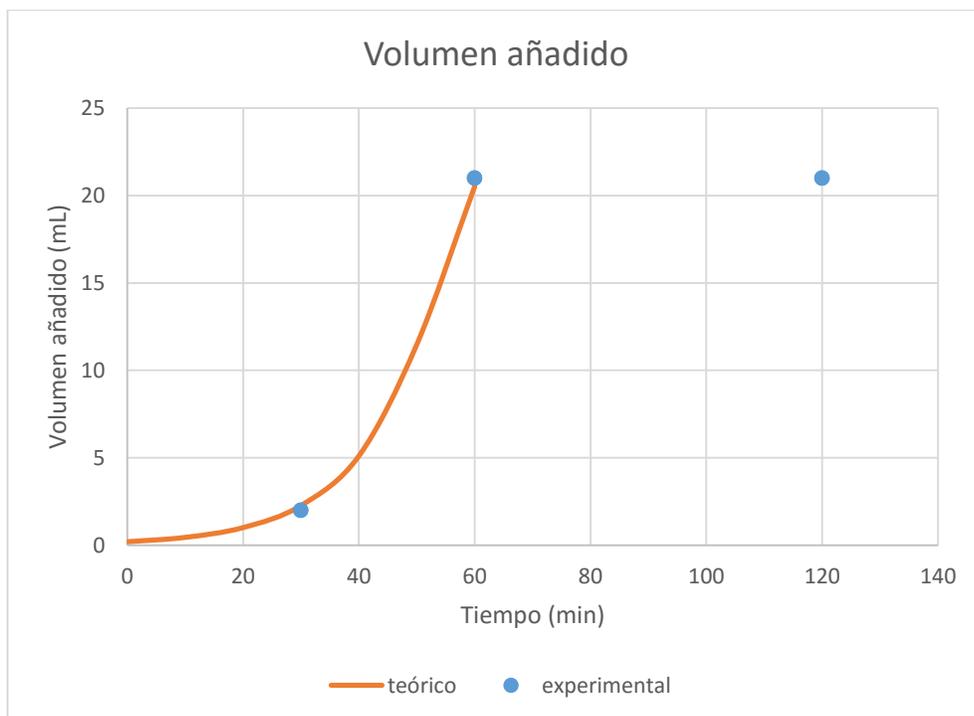


Figura 24. Perfil de dosificación Reacción CAHSB034.



CARACTERIZACIÓN

TAMAÑOS DE PARTÍCULA

Los tamaños de partícula fueron medidos en un equipo Malvern modelo Mastersizer 2000, con alimentador automático Hydro 2000MU.

En la Figura 25 se muestra un resumen de los datos que se obtienen en la medición de los tamaños de partícula de las muestras.

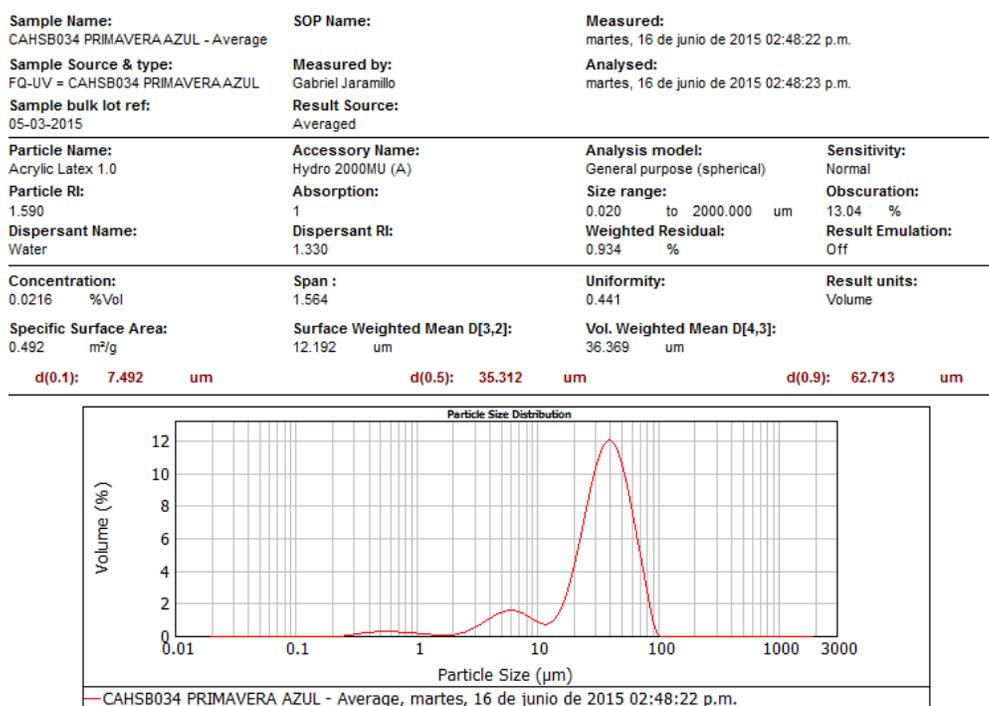


Figura 25. Resumen de información obtenida por equipo de medición de tamaño de partícula.

CROMATOGRAFÍA

Para la cromatografía se utilizó un Cromatógrafo de gases 6890 de Agilent.

A continuación, se muestran las condiciones bajo las cuales se realizó el análisis cromatográfico.

Método

Horno

Temperatura inicial: 70°C

Temperatura Máxima: 260°C

Tiempo inicial: 3.00 min

Tiempo de equilibrio: 1.50 min

Rampas:

#	Razón	Temperatura final	Tiempo final
1	5.00	230	20.00
2	0.00 apagar		

Temperatura final: 250°C

Tiempo final: 5.00 min

Tiempo de la corrida: 55.00 min

ENTRADA FRONTAL (SPLIT/SPLITLESS)

Modo: Split

Temperatura inicial 230°C

Presión: 8.80 psi

Razón de split: 80:1

Flujo de split: 79.9 mL/min

Flujo total: 84.0 mL/min

Ahorrador de gas: Encendido

Flujo protector: 20.0 mL/min

Tiempo protector: 2.0 min

Tipo de gas: Helio

COLUMNA 1

COLUMNA 2

Columna capilar

(no instalada)

Modelo: Agilent 19091N-133

HP-INNOWax: Polietilen glicol

Temperatura máxima: 260°C

Longitud nominal: 300 m

Diámetro nominal: 250.00 μ m

Espesor nominal: 0.25 μ m

Modo: Flujo constante

Flujo inicial: 1.0 mL/min

Presión nominal de entrada: 8.81psi

Rapidez promedio: 37 cm/s

Entrada: Entrada frontal

Salida: (no especificada)

Presión de salida: Vacío

Detector de masas 5973 de Agilent

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Sistema de polimerización en masa en placas

Para realizar pruebas de polimerización con fragancias, se pidió a la empresa proporcionar dos fracciones de una de las fragancias a utilizar, una fracción pesada y una fracción ligera. Las mezclas contienen los tres componentes más ligeros y los tres más pesados.

Al tiempo final de reacción de la copolimerización HEMA/EGDMA en presencia de la fracción pesada de los componentes de la fragancia (30 minutos), se obtuvo una placa de material seco con el aroma de la fragancia. El material fue molido y se obtuvo un polvo fino con el aroma de la fragancia (Figura 26).

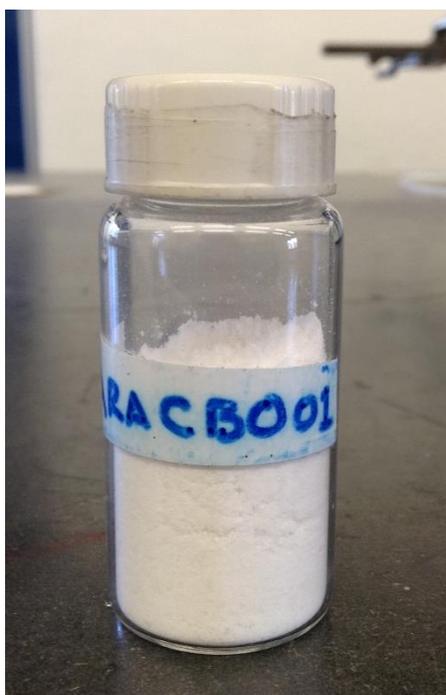


Figura 26. Material molido obtenido en Reacción ARACB001.

Al tiempo final de reacción de la copolimerización HEMA/EGDMA en presencia de la fracción ligera de los componentes de la fragancia (30 minutos), se apreciaba líquido dentro de la placa, por lo que se decidió dar un mayor tiempo de reacción. A los 50 minutos de reacción se obtuvo una placa de material que no estaba seco y tenía el aroma de la fragancia y a monómeros. El material fue molido, pero no se obtuvo un polvo, se obtuvo una pasta (Figura 27).

Las condiciones de reacción en ambos experimentos eran las mismas; temperatura, concentración de reactivos, concentraciones de iniciador y concentración de fragancia. Sin embargo, la polimerización en presencia de la fracción ligera de la fragancia se vio retardada, por lo cual, a los 30 minutos de reacción, tiempo final de reacción, el sistema de reacción aun contenía monómeros sin reaccionar.



Figura 27. Material molido obtenido en Reacción ARACB004.

Esta prueba, aunque muy sencilla, nos indica que dependiendo de los componentes que constituyen a la fragancia, la rapidez de reacción y de la formación de las redes poliméricas se ve afectada. Una evidencia de esto es el monómero residual (HEMA), medido por cromatografía de gases masas, que llega hasta 10 % en peso para reacción ARACB004, hecha con la fracción ligera de la fragancia. Por su parte la reacción ARACB001, hecha con la fracción pesada de la fragancia, no mostró rastro de monómero residual. La razón puede deberse a los grupos -OH de los terpénicos o las dobles ligaduras presentes en estos compuestos.

Resultados de Sistema de polimerización en masa en viales para estudio cinético

La prueba anterior nos indica diferencias en la rapidez de reacción, pero esto nos lleva a tener que estimar la rapidez de reacción a partir de las constantes de propagación. En la literatura no se encuentran reportados valores de las constantes de propagación del entrecruzante empleado (EGDMA), solo se cuenta con relaciones de esta constante con otros monómeros, por lo que para diseñar la política de adición adecuada para el sistema fue necesario realizar el seguimiento de la cinética de la homopolimerización de ambos monómeros.

Las muestras obtenidas de la cinética de EGDMA se observan en la Figura 28 y Figura 29.



Figura 28. EGDMA seco a diferentes tiempos (a, b, c: 1 minuto, d, e, f: 2 minutos).



Figura 29. EGDMA seco a diferentes tiempos (a, b, c: 3 minutos, d, e: 4 minutos, f: 4 minutos material sin secar).

Las muestras obtenidas para ambos monómeros desde el minuto 1 y hasta el 5 eran aún “líquidas”, pero de consistencia viscosa. Una vez que se les retiró el monómero residual a las muestras, estas se apreciaban rígidas, quebradizas y ligeras.

Las muestras obtenidas a tiempos mayores a 10 minutos se apreciaban sólidas dentro del vial. Sin embargo, las muestras de homopolímero de HEMA tenían una consistencia más suave que las muestras del homopolímero de EGDMA que eran más rígidas.

Los resultados de la gravimetría de HEMA y EGDMA se muestran en la Figura 30. Se observa, de la Figura 30, que la rapidez de reacción de la homopolimerización de HEMA es apenas mayor que la del EGDMA. Esto se apreciaba físicamente ya que a los 5 minutos de reacción se observaba que dentro del vial se tenía una muestra practicante sólida, mientras que para ese mismo tiempo el EGDMA aún se observaba como una muestra fluida.

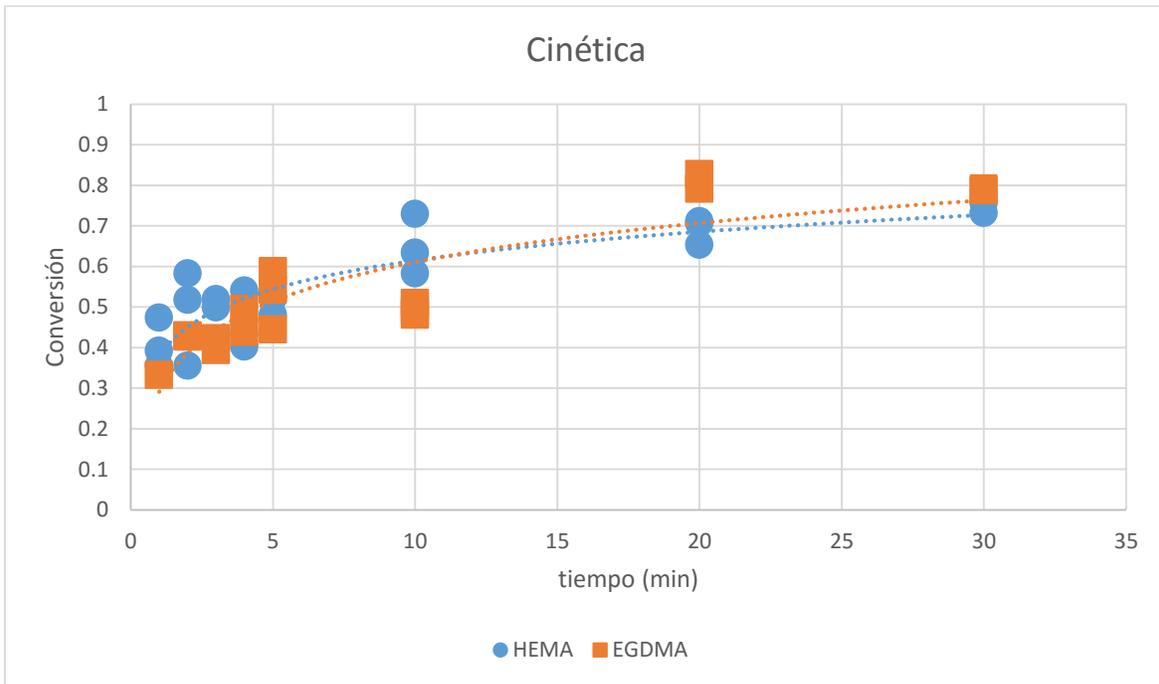


Figura 30. Resultados experimentales obtenidos en la cinética de reacción de homopolimerización de HEMA y EGDMA.

Podemos observar que para la homopolimerización de ambos monómeros el consumo de monómero y la aparición de su respectivo polímero se da en tiempos muy cortos, por lo que se tuvieron que empatar los tiempos de muestreo.

Como una primera conclusión de los resultados obtenidos de la cinética de homopolimerización de HEMA y EGDMA podemos apreciar que su rapidez de consumo es muy similar, estos resultados permiten generar la política de adición adecuada para nuestro sistema. Si alimentamos al inicio de la reacción todo el HEMA y dosificamos el EGDMA, debido a la rapidez con la que polimeriza el HEMA, se obtendrán cadenas muy largas desde el inicio y poco a poco se entrecruzarán, lo cual no permitirá tener un buen control de la red. Por otro lado, si se alimenta todo el EGDMA al inicio de la reacción y se dosifica el HEMA, se promovería la generación de una red altamente reticulada, antes de que sea dosificado el HEMA.

Como conclusión, se optó por dosificar una mezcla de HEMA/EGDMA con la relación adecuada para generar la composición deseada en el polímero.

Resultados de Sistema de polimerización en solución de pruebas preliminares por lotes y en semicontinuo (escala 100 mL)

La primera prueba fue la homopolimerización de HEMA, durante la polimerización se tuvo un buen control de la temperatura (Figura 31) y no se obtuvo material precipitado en el seno de la reacción, los resultados del seguimiento de la reacción se muestran en la Figura 32.

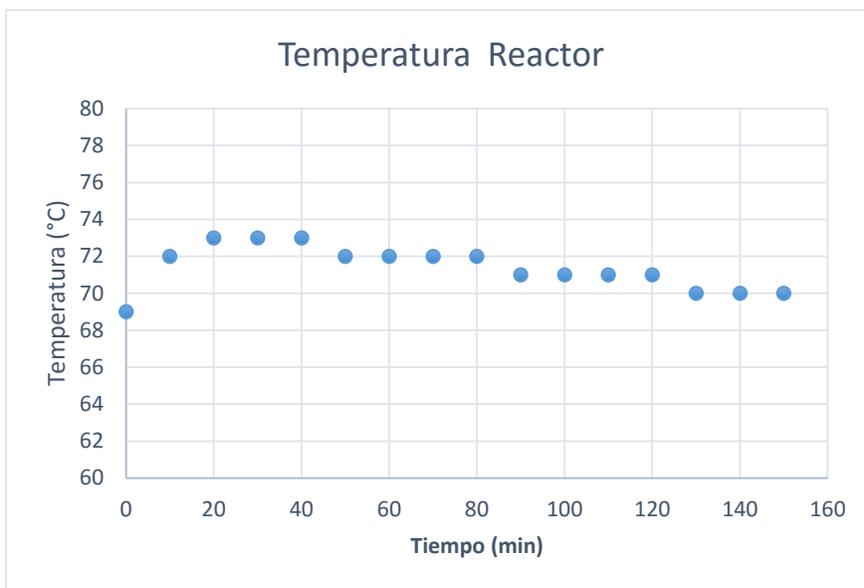


Figura 31. Perfil de temperatura Reacción CAHMB001.

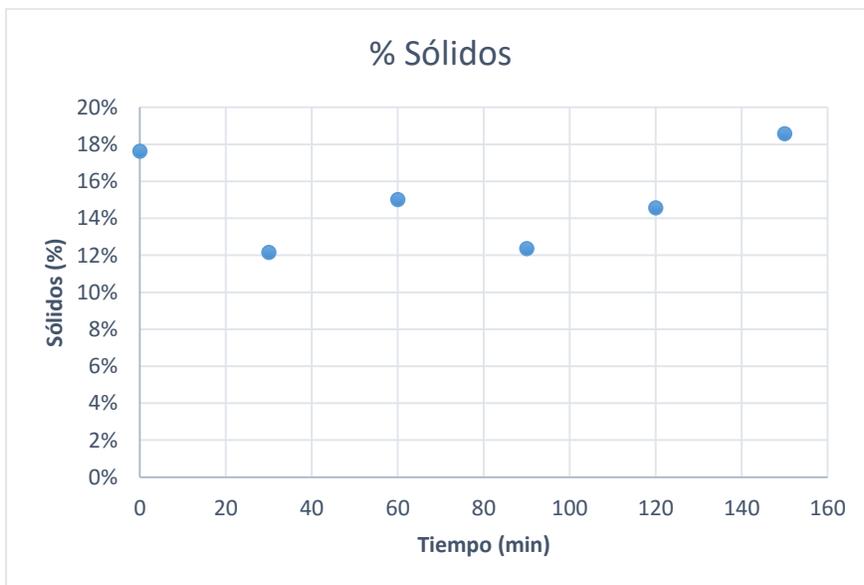


Figura 32. % Sólidos Reacción CAHMB001.

En la Figura 32 observamos que desde el tiempo inicial se tiene una conversión alta, esto puede ser debido a que la mezcla inicial se cargó en el reactor a temperatura ambiente y tomó aproximadamente una hora en llegar a la temperatura de reacción. Los resultados del seguimiento de la reacción mediante los sólidos no fueron satisfactorios.

La siguiente reacción fue la copolimerización de HEMA/EGDMA en un sistema semicontinuo. En la carga inicial del reactor se adicionó solvente, todo el HEMA y AIBN y se dosificó una mezcla de solvente y todo el EGDMA.

En esta reacción se observó un aumento drástico en la temperatura como se observa en la Figura 33. Se formó un precipitado blanco que se pegó a las paredes del reactor, lo que hizo que el porcentaje de sólidos disminuyera (Figura 34). Del polímero sintetizado que se obtuvo aun disperso, se secó una fracción para poder observarlo (Figura 35).

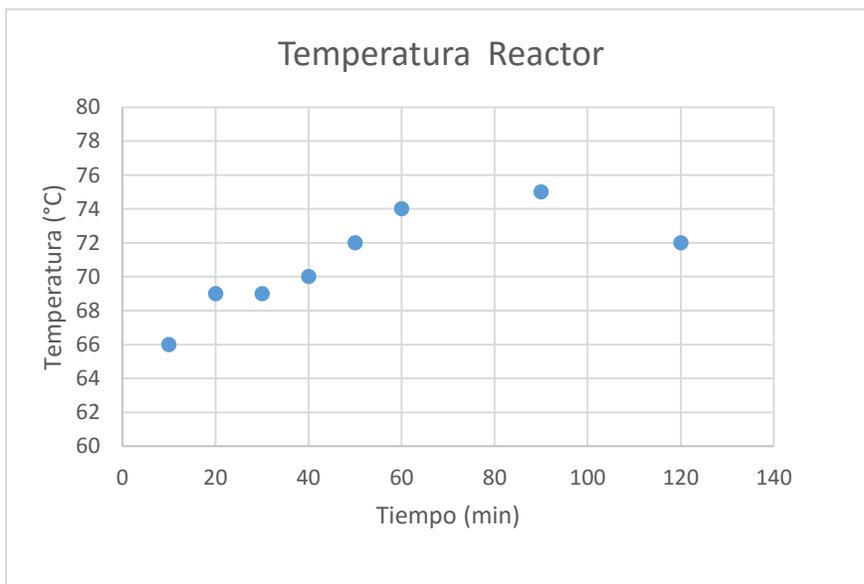


Figura 33. Perfil de temperatura Reacción CAHSB002.

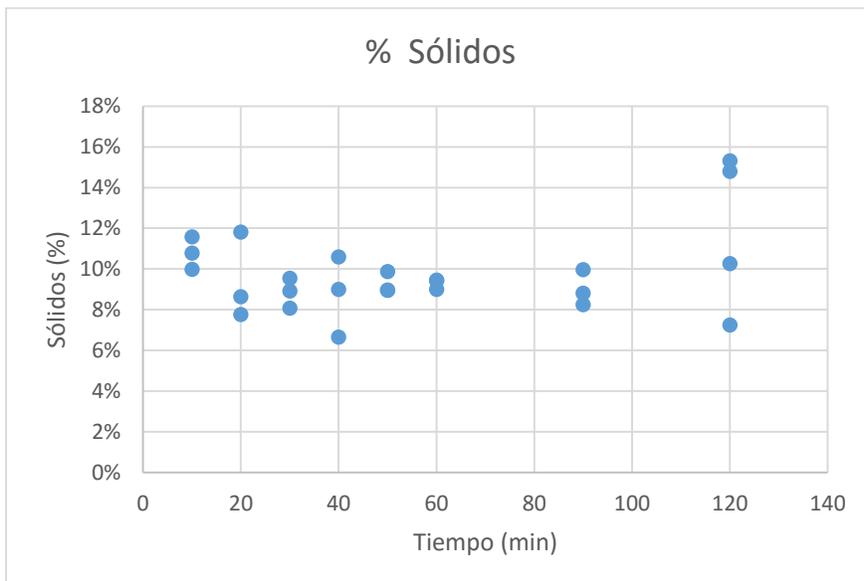


Figura 34. % Sólidos Reacción CAHSB002.



Figura 35. Copolímero HEMA/EGDMA reacción CAHSB002.

Debido a la obtención de un polímero sólido, se optó por dosificar el entrecruzante con una menor rapidez.

La bomba para la dosificación nos limita a tener una dosificación mínima de 0.5 mL/min, por lo cual se optó por diluir el entrecruzante de esa forma dosificarlo más lento.

Para esta reacción el control de temperatura se mantiene entre 60 °C y 66 °C (Figura 36), pero se sigue observando polímero formado en las paredes del reactor, por lo cual el porcentaje de sólidos disminuye, además de un efecto de dilución que se tiene al agregar una cantidad considerable de solvente (Figura 37).

Dados los resultados obtenidos se ve que es necesario trabajar con un sistema cuya capacidad nos permita trabajar con un mayor volumen de reacción.

Para la copolimerización es posible aplicar políticas de adición de los monómeros al sistema (citadas en el presente trabajo) para tener un control sobre la polimerización.

En la mayoría de los casos el agente entrecruzante es el monómero con una constante de propagación mayor, por lo que se recomienda que éste sea el que se dosifique.

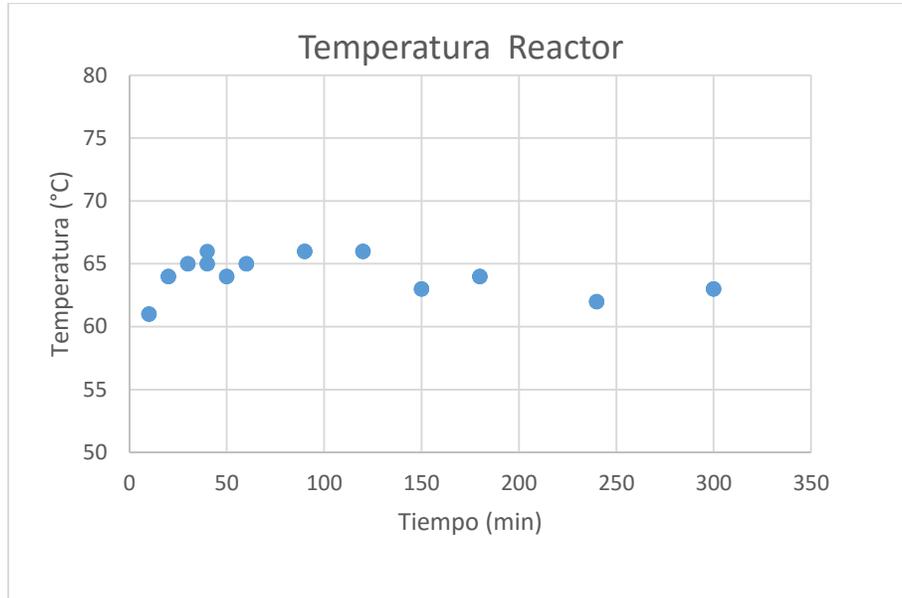


Figura 36. Perfil de temperatura reacción semicontinuo prueba preliminar 2.

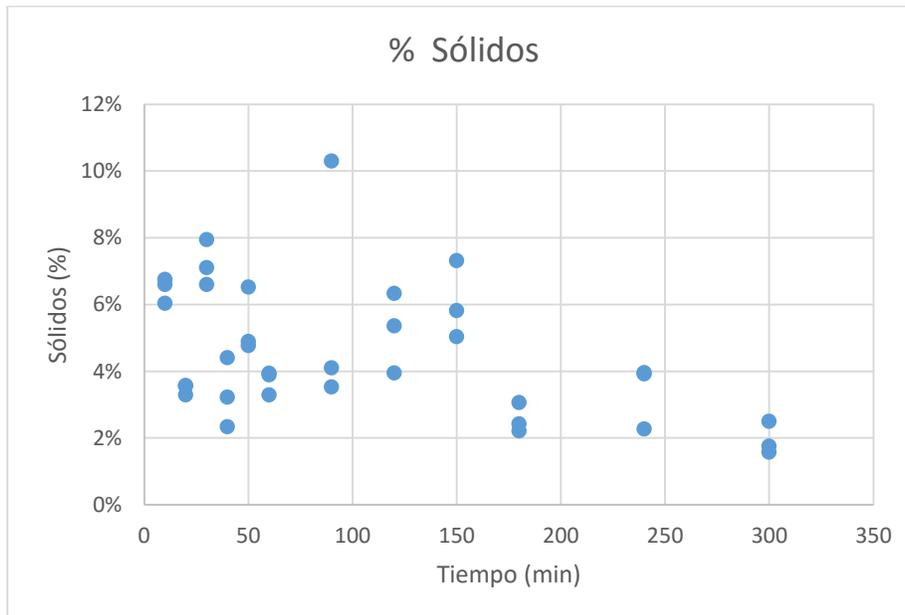


Figura 37. % Sólidos reacción semicontinuo prueba preliminar 2.

Resultados de Sistema de copolimerización en solución por lotes y en semicontinuo (escala 500 mL)

Para ver cómo se comporta el nuevo sistema de reacción, se realizó la reacción de copolimerización de HEMA/EGDMA por lotes, por lo que no se utilizó la bomba. El solvente utilizado fue el mismo que las reacciones de prueba, p-dioxano con aproximadamente 3% en peso de agua. La reacción tenía como objeto determinar la cantidad de monómeros, en peso, que el sistema podría tener sin formar precipitados.

Durante la reacción se observó una gran pérdida de solvente lo que disminuyó considerablemente el volumen de reacción. A los ocho minutos de reacción el polímero llegó al punto gel, por lo cual se formó un polímero sólido que se hinchó con el resto de solvente que aún había en el reactor (Figura 38).



Figura 38. Polímero formado reacción CAHMB013.

Cuando el contenido del reactor era completamente sólido, se detuvo la agitación, pero no el recirculador pues las reacciones de polimerización presentan exotermas y es peligroso pues el p-dioxano seco puede formar peróxidos explosivos, esta reacción llegó a los 140 °C.

El HEMA por encima de los 97 °C forma mezclas explosivas con aire. El tener una atmósfera inerte en el reactor (atmósfera de N₂), es para evitar que el oxígeno disuelto en los monómeros inhiba la polimerización, pero también ayuda evitando la formación de mezclas explosivas dentro del reactor.

Debido a esto se realizó otra reacción por lotes, conservando las condiciones de reacción (temperatura, agitación, masa de reacción, concentración de iniciador), pero ya que buscamos que el sistema de reacción fuese homogéneo (líquido) se optó por cambiar el porcentaje de solvente en el sistema de reacción, aumentándolo a un 80%.

Esto fue con la premisa de que la cantidad de solvente no era la suficiente para contener el gel en formación, sino que por el contrario el gel una vez formado termina por absorber el solvente a su alrededor.

Así la reacción se repitió con las mismas condiciones de reacción, solo modificando la composición dentro del reactor con un 20 % de monómeros y un 80% solvente.

La reacción se detuvo a los 95 minutos pues el porcentaje de sólidos variaba alrededor del 8% y ya no mostraba un cambio significativo. El porcentaje de sólidos y el perfil de temperatura se muestran en la Figura 39 y Figura 40 respectivamente.

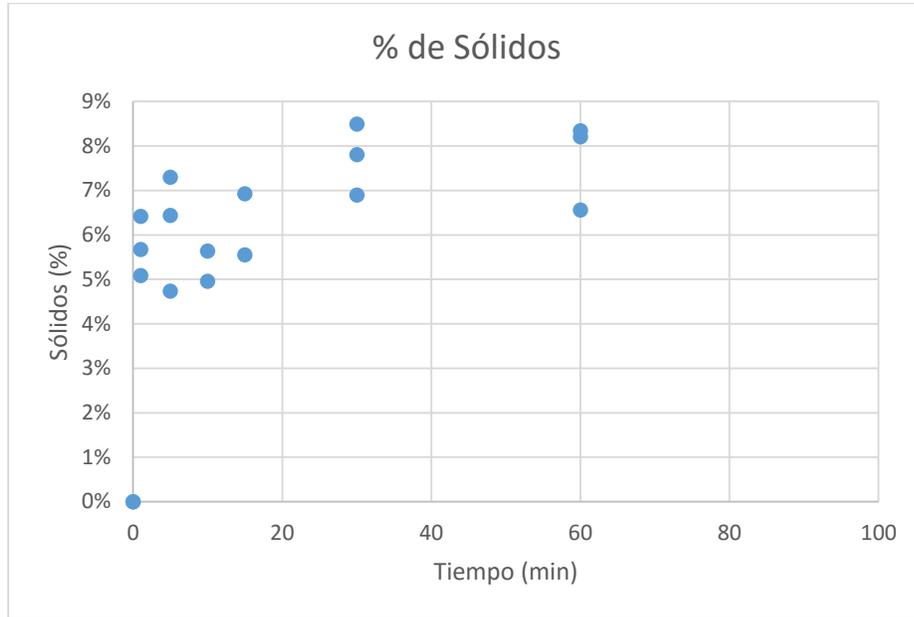


Figura 39. % de Sólidos reacción CAHMB014.

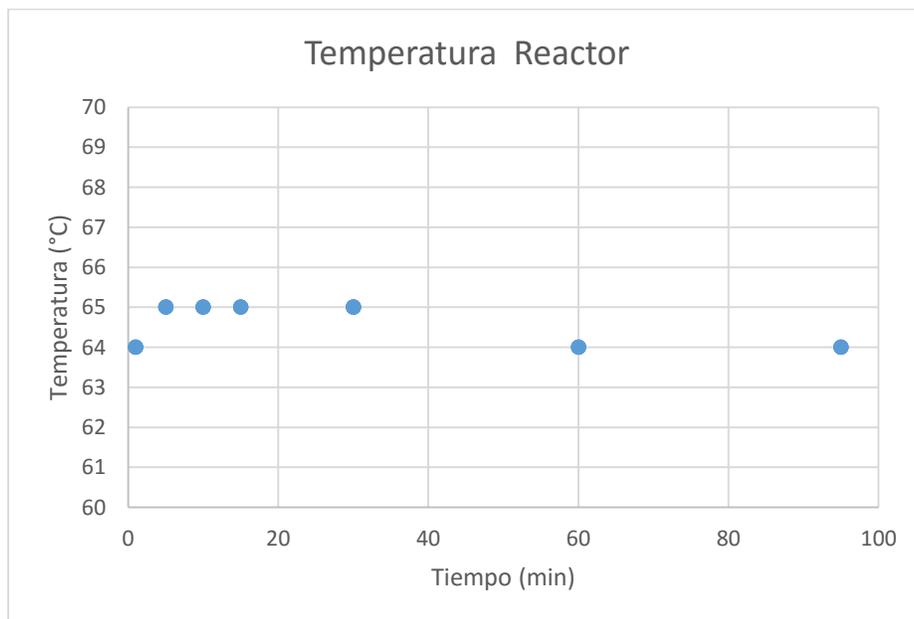


Figura 40. Perfil de Temperatura reacción CAHMB014.

Por lo que respecta al porcentaje de sólidos se observa una desviación significativa a cada tiempo, cabe recordar que por cada tiempo registrado se tomaron 3 muestras o hasta 4 muestras. A pesar de ello, la cantidad de sólidos máxima a la que llegó la mezcla de reacción fue alrededor del 8 % a los 60 minutos. El porcentaje máximo esperado para dicha reacción era de 20 % (correspondiente a la cantidad de monómeros presente en la mezcla), esto quiere que la conversión máxima alcanzada es del orden del 40 %. El que la reacción se haya detenido, es quizá a causa de efectos difusionales que impiden el avance de la reacción, que observamos eran significativos en las reacciones de la homopolimerización del HEMA, más aun, estando el EGDMA presente entrecruzando las cadenas de HEMA, la movilidad de dichas moléculas, se ve reducida todavía más.

La cantidad de sólidos es muy baja, lo que nos puede hablar de una conversión de polímero muy baja, debido a esto, el polímero se mantiene suspendido en la fase líquida, lo cual es una condición deseada, pero el tener una conversión tan baja hace que los resultados obtenidos no sean aceptables.

La siguiente fue una reacción con dosificación de un 60% del total de los monómeros. Dentro del reactor se tenía el 55% de la masa total de la reacción para evitar que por falta de volumen la agitación no fuera la requerida.

Como medida para evitar que el polímero dentro del reactor se presente en fase sólida, se adicionó una composición original en el reactor de 15% monómeros y 75% solvente y se agrega a razón de 0.5 mL/min una mezcla de 25% monómeros y 75% solvente, todo el iniciador se agrega a la carga inicial del reactor.

A los 65 minutos de reacción el sistema se hizo sólido, tal y como se observa en la Figura 41.

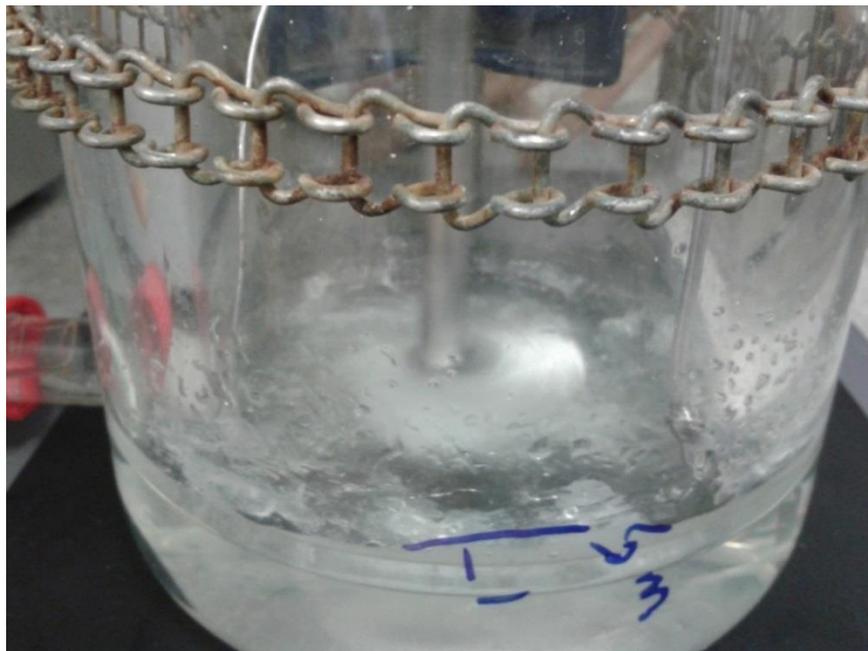


Figura 41. Polímero formado en reacción CAHSB016.

La reducción del volumen de reacción fue algo muy evidente, en la Figura 41 (el volumen marcado en azul es el volumen inicial), este cambio puede ser debido a tres factores:

- Las reacciones de polimerización presentan una contracción de volumen debido a la conversión de monómero en polímero.
- El sistema tiene un fuerte olor a p-dioxano, además se observa solvente condensado en la parte exterior de la flecha del sistema de agitación, lo cual da indicios de una gran pérdida de solvente por evaporación.
- Debido a que las reacciones llegan a conversiones mayores al 90% en menos de 15 minutos, se toman muestras (4-5 mL) a tiempos bajos y cercanos (1, 5, 10 minutos).

Debido a que no se obtuvieron los resultados esperados, la reacción se realizó por segunda vez.

Para la siguiente prueba, la cantidad total de monómeros se repartió entre el reactor y lo que se debía adicionar para evitar que el polímero dentro del reactor se presente en fase sólida, disminuyendo la cantidad inicial en el reactor.

Se adicionó una composición inicial en el reactor de 10% monómeros y 90% solvente y se agrega a razón de 0.5 mL/min una mezcla de 35% monómeros y 65% solvente. Adicionalmente para evitar que el volumen dentro del reactor disminuyera demasiado debido a la cantidad de materia que se retira en los muestreos, la masa total de reacción se incrementó de 120 g a 200 g, todo el iniciador se agrega a la carga inicial del reactor.

A pesar de las nuevas condiciones de reacción se obtuvieron los mismos resultados que en la primera reacción, pues a los 60 minutos de reacción el polímero llegó al punto gel, como se observa en la Figura 42.

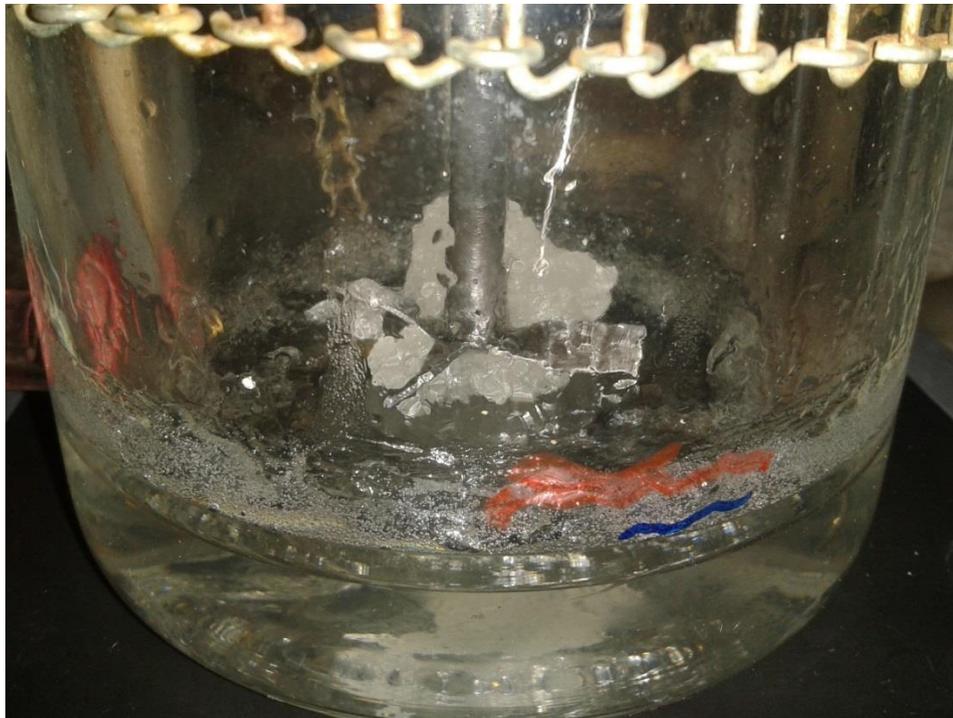


Figura 42. Polímero formado en reacción CAHSB017.

La relación monómeros-iniciador está calculada a partir de la concentración total de monómeros (monómeros en el reactor y monómeros por adicionar), por lo que al inicio la relación molar monómeros-iniciador es 200-1 lo que genera que los monómeros dentro del reactor reaccionen en menor tiempo.

Debido a que no se obtuvieron los resultados esperados, la reacción se realizó por tercera vez.

De la segunda reacción podemos ver que el volumen dentro del reactor aun contiene demasiado polímero para el solvente y que el muestreo no influyó en gran medida a la disminución del volumen.

Para la tercera reacción se mantuvo la cantidad de 200 g totales, además se optó por tener una composición original en el reactor de 0% monómero y 100% solvente y se agrega a razón de 0.5 mL/min una mezcla de 100% monómeros y 0% solvente, todo el iniciador se agrega a la carga inicial del reactor. Debido a que todo el monómero se está adicionando, se agregó una conexión para burbujear nitrógeno a los monómeros antes de ser alimentados al sistema.

El volumen del reactor disminuyó, como se tenía esperado, debido a la naturaleza de la reacción y la toma de muestras (Figura 43).

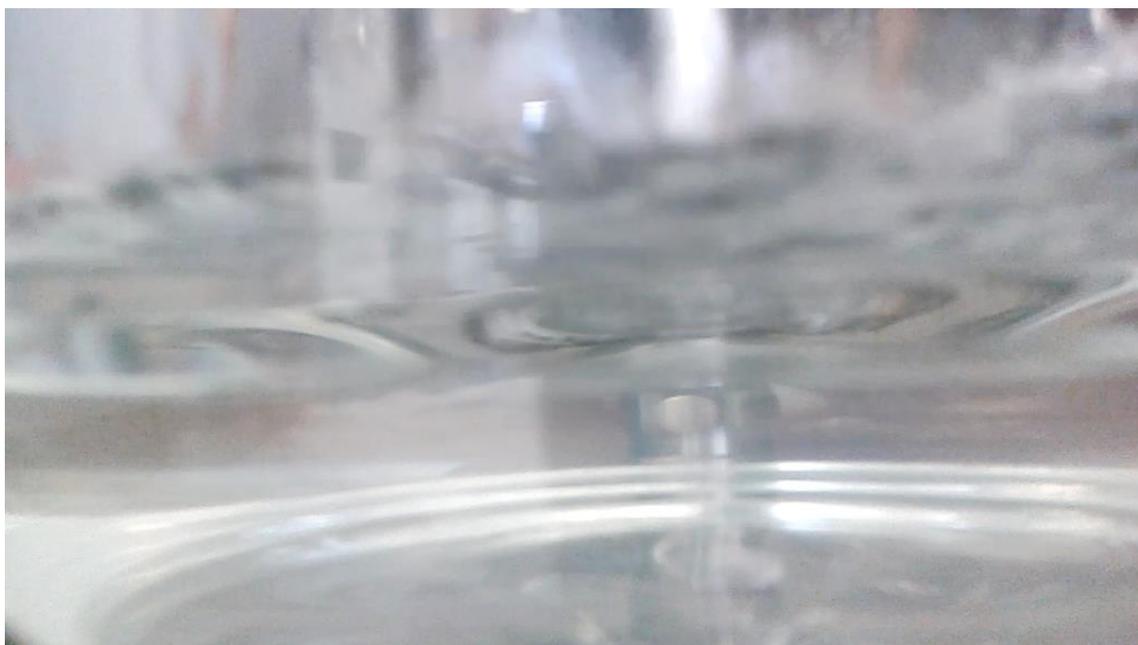


Figura 43. Sistema de reacción CAHSB018.

A los 15 minutos de reacción ya se podía observar dentro del reactor la presencia de una cantidad importante de gel (Figura 44).



Figura 44. Sistema de reacción CAHSB018 a los 15 minutos de reacción.

A los 25 minutos de reacción el polímero alcanzó el punto gel, como se muestra en la Figura 45.

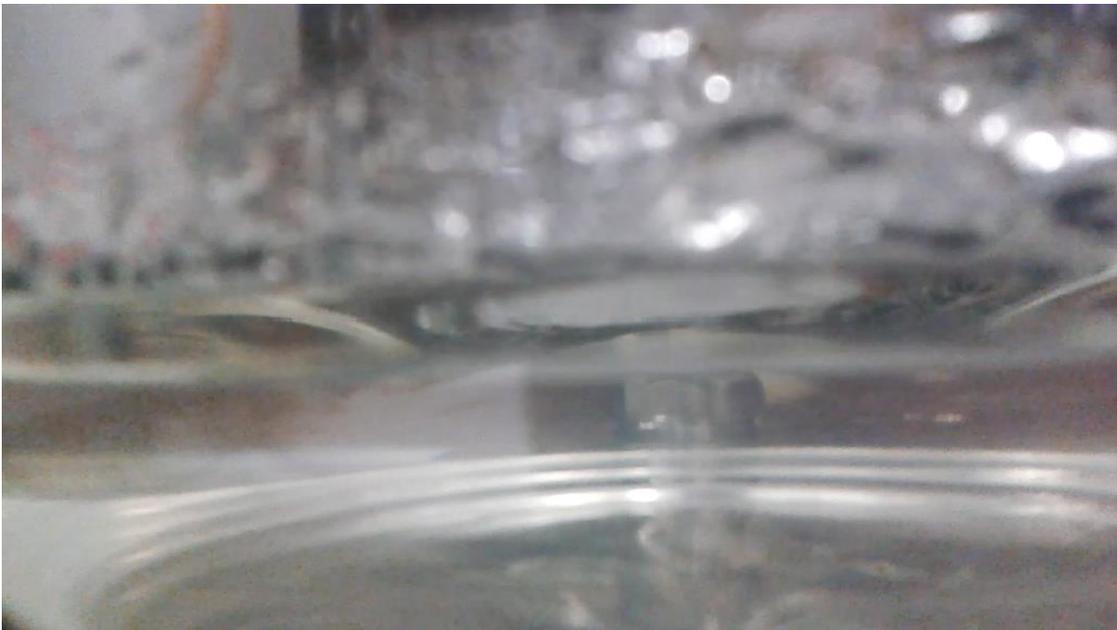


Figura 45. Polímero formado en reacción CAHSB018.

La disminución en el tiempo de polimerización se puede atribuir a dos factores:

- La presencia de oxígeno en los monómeros puede inhibir la polimerización. En las dos primeras reacciones la mezcla a alimentar al reactor no fue inertizada, en este caso, la mezcla si fue inertizada con N₂.
- En las reacciones anteriores la relación monómeros-iniciador es muy alta debido a la adición de parte de los monómeros, en este caso el monómero que sea alimentado al reactor polimerizará muy rápido debido al exceso de iniciador.

El volumen adicionado al reactor fue medido a lo largo del tiempo de reacción, en el momento que se llegó al punto gel se habían adicionado 12 mL. Después de recuperar el material se obtuvieron alrededor de 10 g, lo cual indica que el monómero se ha convertido por completo en polímero.

Debido a la gran pérdida de volumen de reacción, es necesario estimar si una cantidad considerable de solvente se está vaporizando, pues el olor a p-dioxano durante la reacción siempre está presente y es muy fuerte, por lo cual mediante el simulador HYSYS se simuló una mezcla, en diferentes proporciones, de los componentes que tienen un mayor volumen en la reacción, a las condiciones de operación (presión y temperatura).

En la Tabla 25 se pueden observar las diferentes composiciones alimentadas al sistema y las composiciones en el líquido y vapor que las condiciones de operación nos dan.

Tabla 25. Fracción líquido y vapor de los componentes a diferentes alimentaciones.

Temperatura: 65°C

Presión: 586 mm Hg

Componentes	Fracción		
	Alimentación	Salida	
		Líquido	Vapor
H2O	0.01	0.01	0.0120
p-Dioxano	0.79	0.79	0.9853
HEMA	0.2	0.2	0.0027
H2O	0.01	0.01	0.0145
p-Dioxano	0.69	0.69	0.9812
HEMA	0.3	0.3	0.0043
H2O	0.01	0.01	0.0278
p-Dioxano	0.59	0.59	0.9677
HEMA	0.4	0.4	0.0045

En la Figura 46, podemos observar que en un intervalo amplio en la composición inicial de la mezcla de p-dioxano, la composición resultante en la fase vapor, a 65 °C y presión atmosférica, es mayormente p-dioxano, tanto el agua como el HEMA no representan una cantidad considerable de la fracción vapor. Podemos decir que todo el vapor que sale del sistema proviene del p-dioxano.

Esto nos lleva a tener que reconsiderar la temperatura de polimerización, ya que a pesar de que se encontró que para el p-dioxano su temperatura de ebullición era de 101 °C, esto no implica que desde 70 °C su presión de vapor no sea elevada comparada con los otros componentes de la mezcla de reacción. Algo muy similar sucedería si pusiéramos una fragancia como medio de dispersión para ser encapsulada.

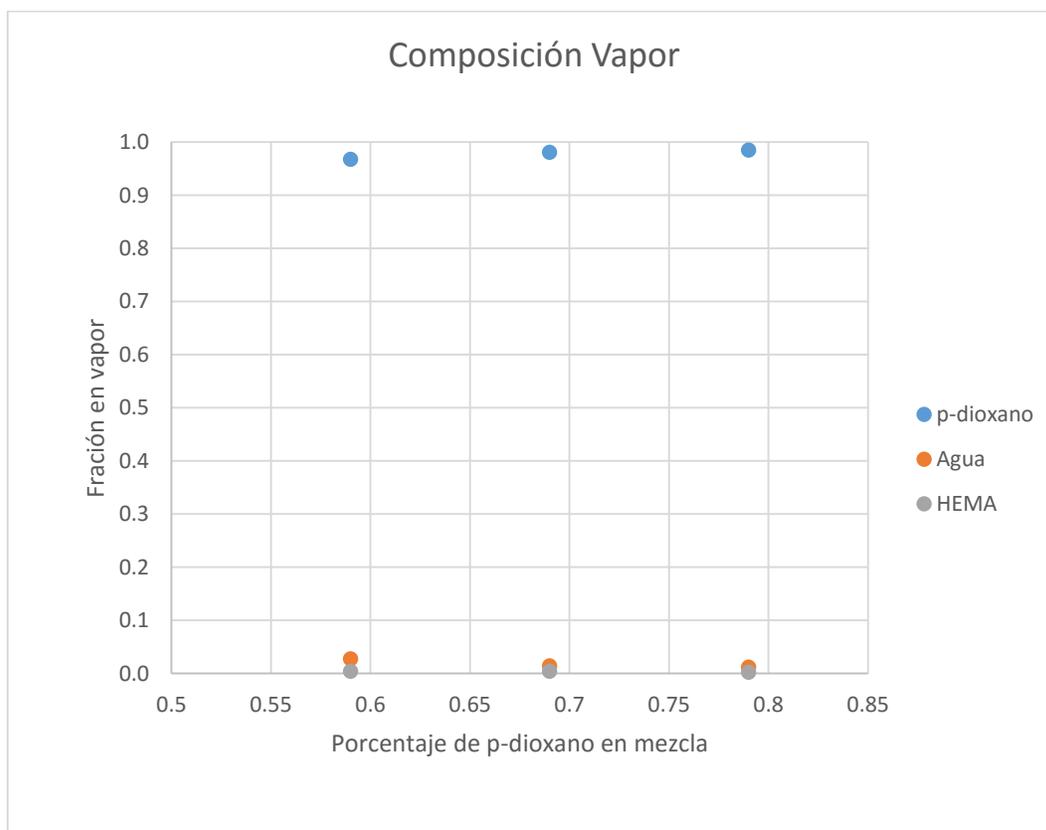


Figura 46. Fracción vapor de componentes en medio de reacción.

Como se observa en la Figura 47 donde se comparan la presión de vapor del p-dioxano con la del agua como referente, ya que ambos tienen una temperatura de ebullición similar, la presión de vapor del p-dioxano siempre es mayor que la del agua a cualquier temperatura en el intervalo entre 273 K y 357 K (cabe recordar que la reacción se lleva a cabo a 343.15 K).

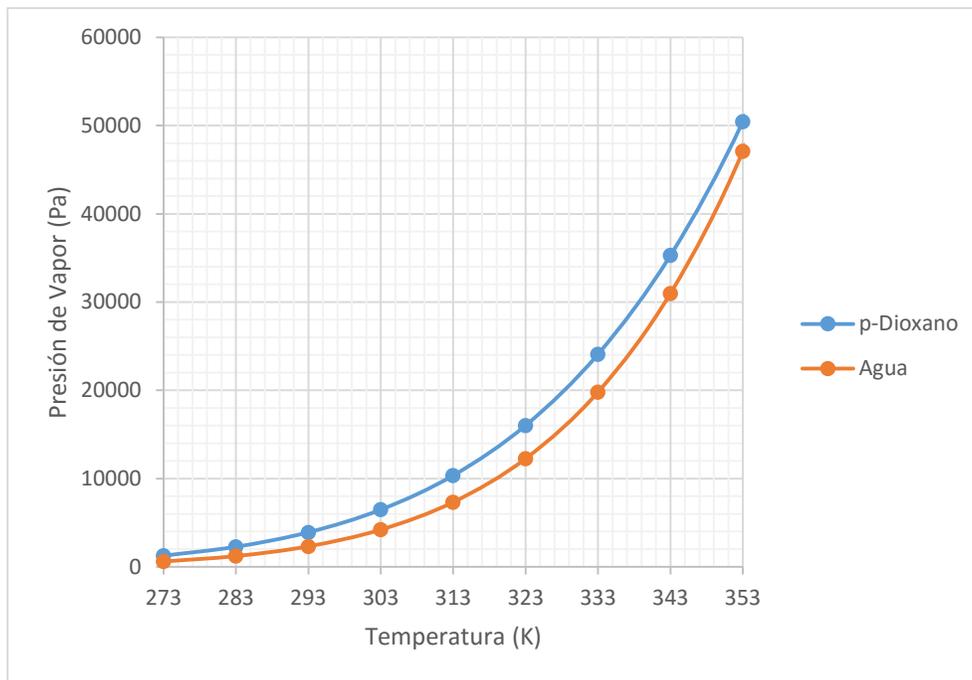


Figura 47. Presión de vapor agua y p-dioxano a diferentes temperaturas.

Como se aprecia en los cálculos hechos en HYSYS y a partir de los datos de la gráfica de presiones de vapor, la fase vapor del sistema de reacción es muy rica en el solvente (p-dioxano), lo que ocasiona que la fase líquida se enriquezca de monómeros, iniciador y agua.

Cabe recordar que la rapidez de polimerización de cualquier monómero, es una función de su concentración y de la concentración del iniciador en el medio, así como de la temperatura. Al enriquecer la fase líquida con los monómeros, aumenta su concentración, [HEMA] y [EGDMA], así como la del iniciador [AIBN], y como consecuencia se incrementa la rapidez de polimerización (r_p) en forma exponencial, lo que conlleva a un aumento en la temperatura y a un mayor ritmo de evaporación del p-dioxano enriqueciendo aún más la fase líquida en monómeros, Figura 46.

$$r_p = k [HEMA]^\alpha \times [EGDMA]^\beta \times [AIBN]^\gamma$$

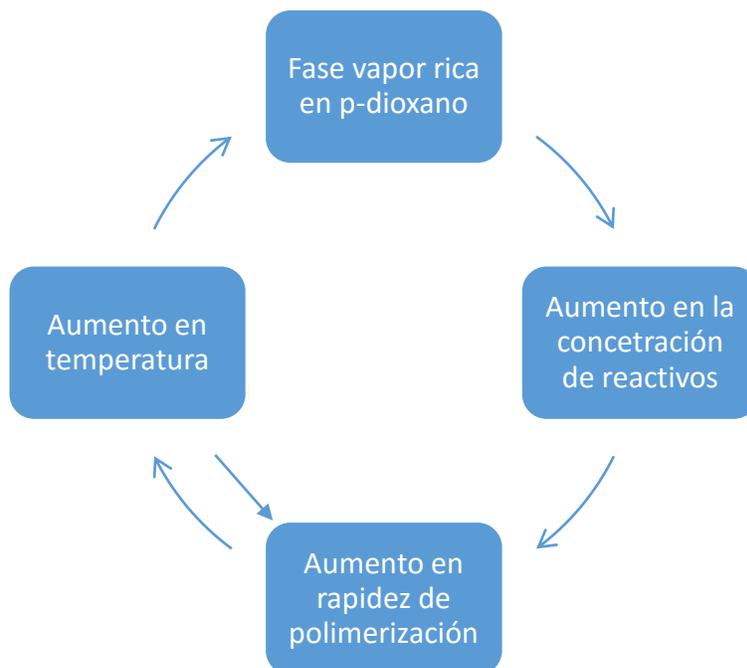


Figura 48. Ciclo de enriquecimiento de monómeros en la fase líquida.

Como pudimos apreciar, la evaporación del solvente es un problema, tanto por la temperatura a la que se trabaja como por la naturaleza del mismo solvente.

Todo esto es desfavorable para la incorporación de las fragancias en el sistema de reacción. Dado que no es conveniente trabajar a una temperatura que fomente la evaporación del medio de dispersión, se realizó la búsqueda para el uso de otro iniciador que trabajara con los monómeros empleados.

Es sabido que los sistemas redox utilizados como iniciadores, pueden trabajar incluso a temperatura ambiente, por lo que es una buena opción para ser utilizado en la síntesis de polímeros que contengan fragancias pues una temperatura elevada conllevaría a la pérdida de componentes ligeros de la fragancia y por ende a modificar la percepción del aroma que da la fragancia.

En la literatura se encontró que el sistema redox Persulfato de Amonio (APS) y Ácido ascórbico (AA) como iniciador para la copolimerización de esferas de polimetilmetacrilato y una coraza de HEMA entrecruzándolas con EGDMA. Este sistema redox trabaja a temperatura ambiente, por lo que se realizaron pruebas.

Para la futura incorporación de fragancias, las reacciones siguientes fueron realizadas en agua, y utilizando el sistema redox como iniciador, por lo que es factible trabajar a temperaturas bajas.

La bomba utilizada para la dosificación de los monómeros nos da un flujo mínimo de 0.5 mL/min, lo que nos obliga a que la dosificación de los monómeros sea con una gran cantidad de solvente, por lo cual se consiguió otra bomba que nos permitió realizar la dosificación con flujos menores y realizar la dosificación de los monómeros sin ser mezclados con solvente.

El solvente utilizado en estas reacciones fue agua. También fue factible aumentar la masa total de reacción a 300 g. La relación molar entre HEMA y el entrecruzante EGDMA es 99:1 pues se buscó un material que no fuese muy rígido, por lo que se sintetizó un material con bajo contenido de entrecruzantes. La relación másica entre la cantidad de monómeros y cada uno de los compuestos en el par redox como iniciador es de 7:1 (relación reportada en referencia).

Resultados de Sistema de copolimerización en solución por lotes y en semicontinuo modificado (escala 500 mL)

Se realizó la copolimerización de HEMA y EGDMA en el sistema modificado, dosificando ambos monómeros. Al inicio de la reacción todo el sistema era transparente, pero a los 34 minutos de reacción el sistema comenzó a verse turbio, no solo por la presencia de materia orgánica, si no por presencia de la formación del gel (Figura 49).



Figura 49. Reacción CAHSB019 a 34 min.

A los 42 minutos de reacción se observan partículas de gel que han precipitado y se adhieren a las paredes del reactor como se observa en

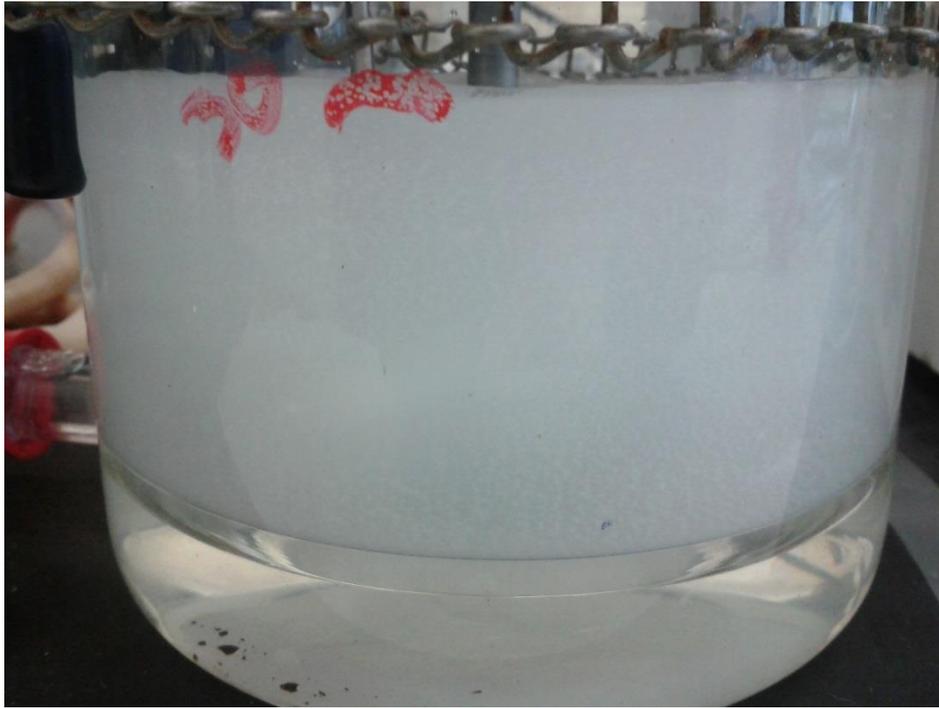


Figura 50. Reacción CAHSB019 a 42 min con sólidos precipitados.

El perfil de temperatura y sólidos se puede ver en la Figura 51 y Figura 52

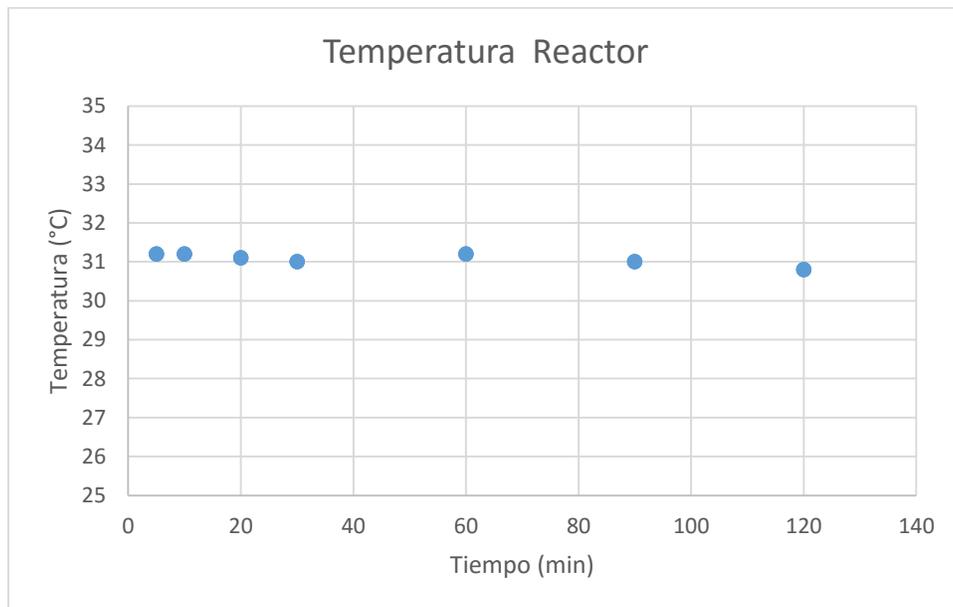


Figura 51. Perfil de Temperatura Reacción CAHSB019.

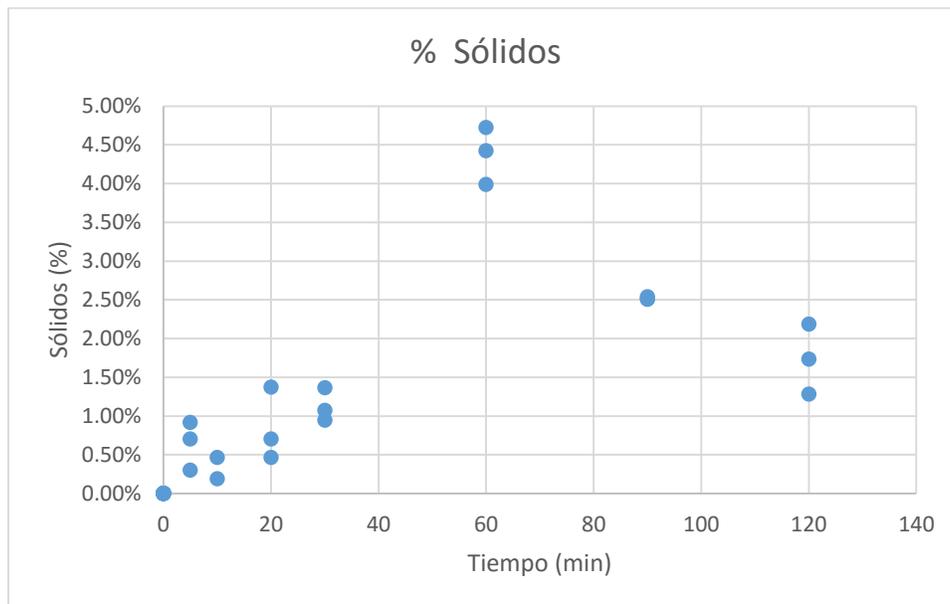


Figura 52. % Sólidos Reacción CAHSB019.

El porcentaje de sólidos máximo que se pudo alcanzar en esta reacción fue del 5%, (el porcentaje de sólidos que representan tanto el persulfato de amonio como el ácido ascórbico es contemplado para que no sea considerado como polímero formado) y en la Figura 52 podemos observar que a los 60 minutos de reacción se alcanza un porcentaje de 4.5%.

Esto nos indica que se llegó aproximadamente a un 90% de conversión. Sin embargo, el % de sólidos disminuye, lo cual nos habla del polímero que se precipita.

Dado que la síntesis del polímero en el cual el 5 % de la masa total representa monómeros y se precipita material, se realizó una nueva reacción en la cual el 2.5% de la masa total es monómeros.

La dosificación de los monómeros se llevó a cabo en el mismo tiempo que la reacción anterior, aproximadamente 60 min y el perfil de temperatura es muy similar, no hay cambios de temperatura apreciables (Figura 53), sin embargo, a pesar de la dilución que se realizó para esta reacción, el polímero que se forma precipitó como se observa en la Figura 54.

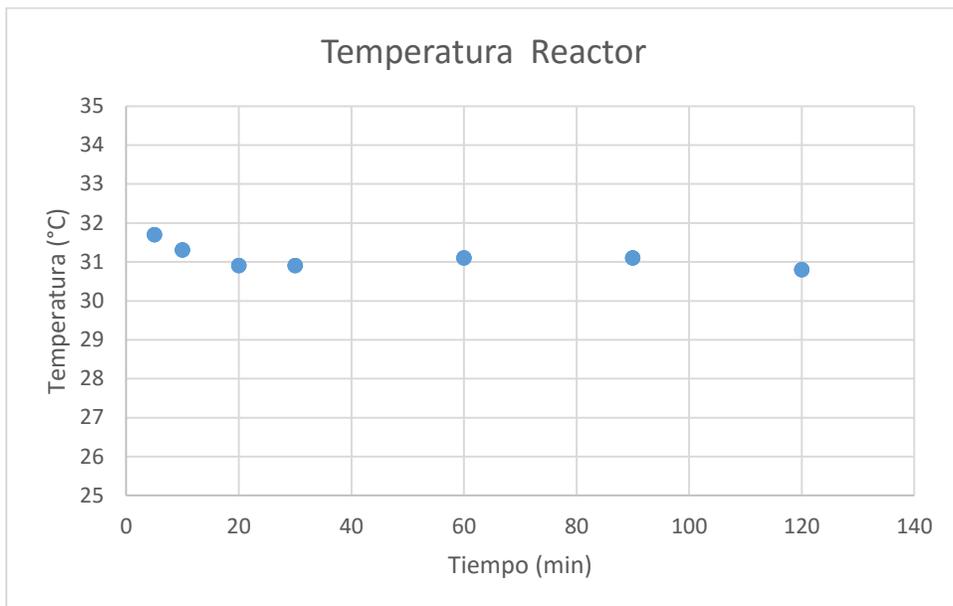


Figura 53. Perfil de Temperatura Reacción CAHSB020.



Figura 54. Reacción CAHSB020 a 42 min con sólidos precipitados.

Nuevamente, el perfil de sólidos obtenidos en la reacción disminuye, como se aprecia en la Figura 55, como consecuencia de la precipitación de polímero.

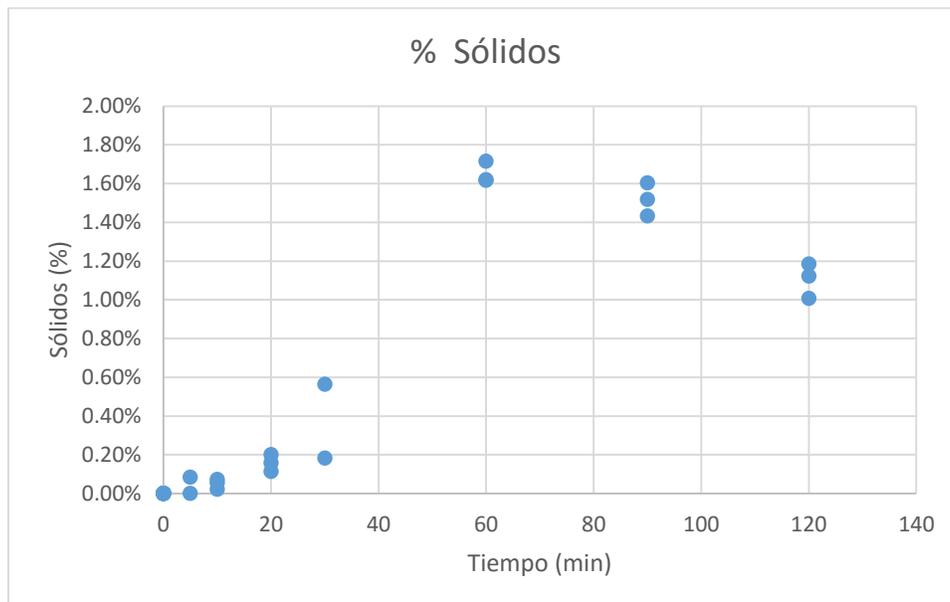


Figura 55. % Sólidos Reacción CAHSB020.

El gel formado durante la copolimerización en el sistema semicontinuo no se mantuvo disperso, aun cuando el polímero representa el 2.5 % de la masa total, por lo cual se tomó la decisión de incluir un tercer monómero en la síntesis del gel que le dé la capacidad de mantenerse disperso en el medio. Para ello, se seleccionó el p-estireno sulfonato de sodio, que forma un polímero soluble en agua debido a sus grupos funcionales.

Para determinar si el p-estireno sulfonato de sodio reacciona a la temperatura de reacción y con el sistema redox seleccionado como iniciador, se realizó una homopolimerización por lotes.

Para determinar si el p-estireno sulfonato de sodio polimeriza bajo estas condiciones, se tomaron diferentes muestras, se secaron y se evaluaron.

La muestra de los 30 minutos, Figura 56, no parece tener una cantidad considerable de polímero, pero las siguientes muestras mostraron el polímero formado (Figura 57 y Figura 58).



Figura 56. Muestra 30 min Homopolimerización p-estireno sulfonato de sodio.



Figura 57. Muestra 120 min Homopolimerización p-estireno sulfonato de sodio.



Figura 58. Muestra 150 min Homopolimerización p-estireno sulfonato de sodio.

La polimerización de p-estireno sulfonato de sodio sí se llevó a cabo, por lo que el siguiente paso fue evaluar si hay reacción entre este nuevo monómero con HEMA y con el agente entrecruzante.

La síntesis de un homopolímero de HEMA nos arroja un perfil de sólidos como el que se muestra en la Figura 59 debido a que el polímero formado no es capaz de mantenerse suspendido en el medio Figura 60.

En la reacción CAHSB025 el perfil de sólidos, Figura 61, aumenta hasta 4.6% sin disminuir, lo que indica la formación de un polímero que se mantiene disperso en el medio como se observa en la Figura 62. La dosificación del monómero se realizó en una hora y la temperatura se mantuvo constante a lo largo de la reacción (Figura 63).

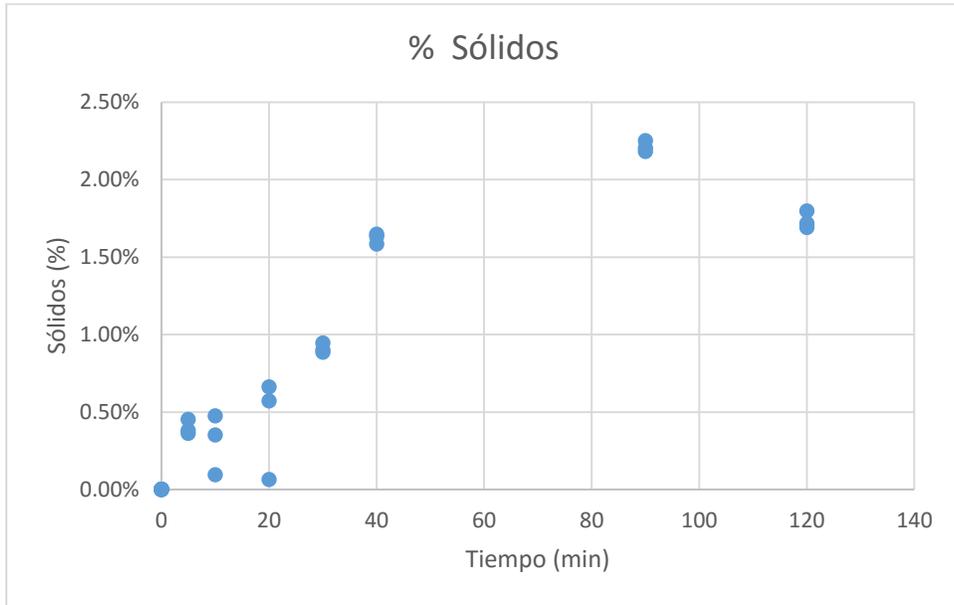


Figura 59. % Solidos obtenido en Homopolimerización HEMA.



Figura 60. Polímero precipitado Homopolimerización HEMA.

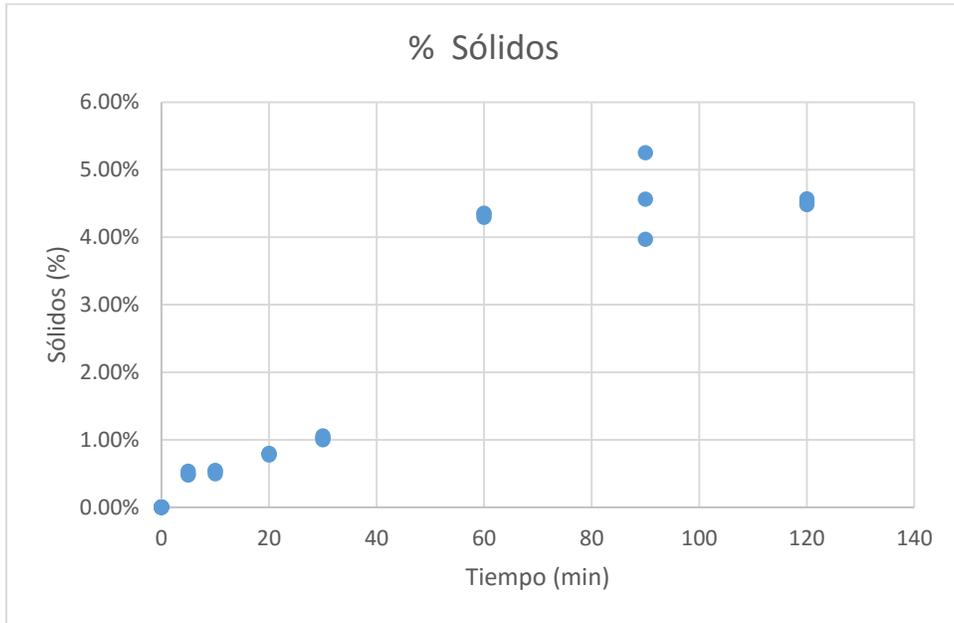


Figura 61. % Solidos reacción CAHSB025.



Figura 62. Sistema de reacción CAHSB025.

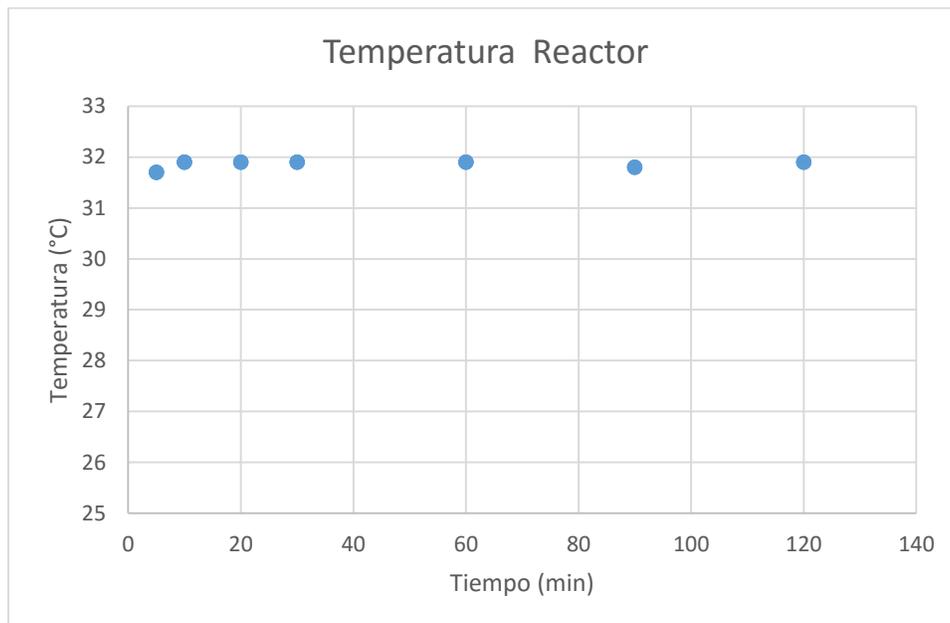


Figura 63. Perfil de Temperatura Reacción CAHSB025.

Debido a que la cantidad de EGDMA para la reacción es 0.1g, no es posible dosificarlo solo, por lo que se adicionó con 20 mL del solvente, y adicionalmente de agregaron 10 mL más a la probeta que contenía la mezcla para evitar que se quedara EGDMA sin dosificar ya que el agua y el EGDMA no son miscibles y se apreciaban dos fases en la probeta.

La reacción fue realizada con el único fin de probar si había una reacción entre EGDMA y p-estireno sulfonato de sodio, por lo tanto, no se llevó a cabo una cinética de la reacción. Se tomó una muestra a los 60 minutos y otra a los 120, en ambas se podía apreciar la formación del gel, por lo que se decidió realizar la primera prueba utilizando los tres monómeros en la síntesis de la red.

La prueba fue realizada para buscar sintetizar un gel con la capacidad de mantenerse disperso en el medio, y el resultado obtenido es satisfactorio debido a que el porcentaje de sólidos, Figura 64, va en aumento hasta llegar a un 4.5%, lo que indica que la reacción se está llevando a un 90% de conversión aproximadamente. En el medio de reacción solo se observa un cambio de transparente a blanco-lechoso como se observa en la Figura 65, lo que nos habla de la formación del gel, pero al agregar el tercer monómero (p-estireno sulfonato de sodio) todo el gel formado se mantiene suspendido en el medio.

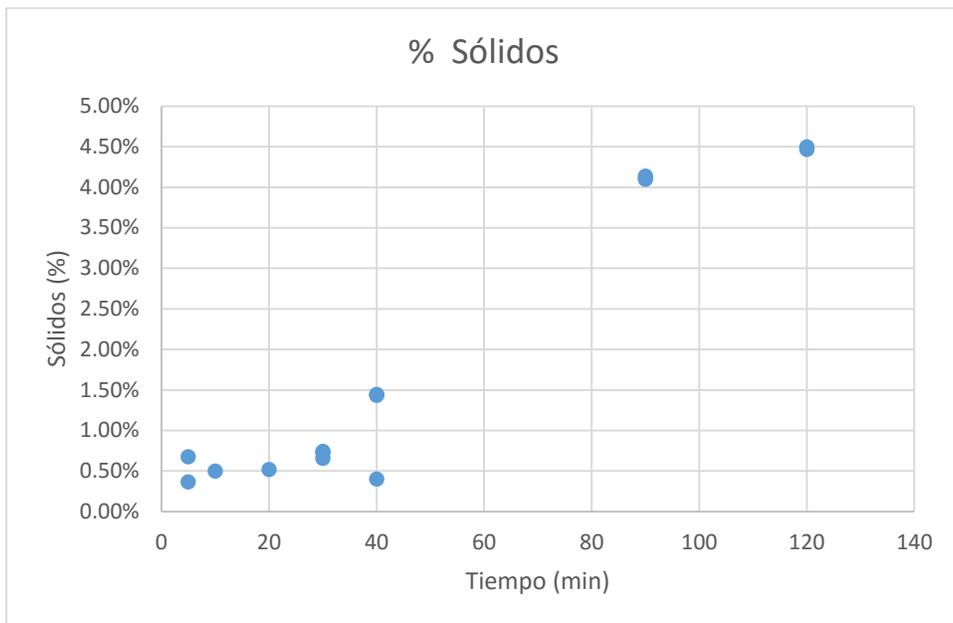


Figura 64. % Sólidos Reacción CAHSB023.



Figura 65. Sistema de reacción CAHSB023 al tiempo final.

Cuando en la síntesis del polímero el gel comienza a precipitarse en el medio, en el porcentaje de sólidos se puede observar una disminución, lo cual no ocurre en esta reacción.

Al observar el perfil de temperatura de la reacción, Figura 66, y el perfil de dosificación de monómeros, Figura 67; se puede apreciar como con la dosificación de los monómeros la temperatura aumenta lo que nos habla de la energía producida por la reacción. Cerca de los tiempos finales de la reacción la temperatura disminuye lo que da indicios de que la reacción está llegando a su fin.

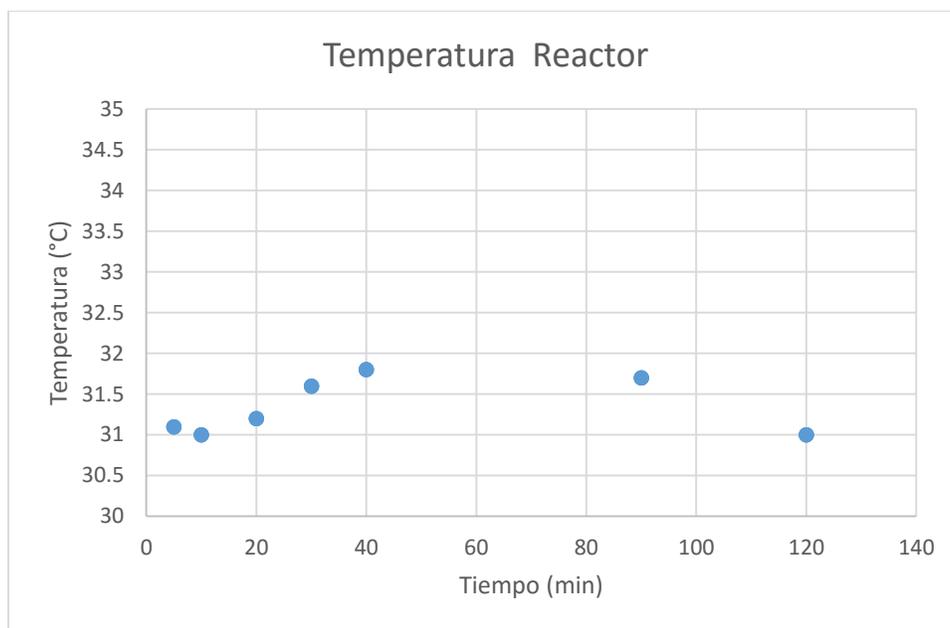


Figura 66. Perfil de temperatura Reacción CAHSB023.

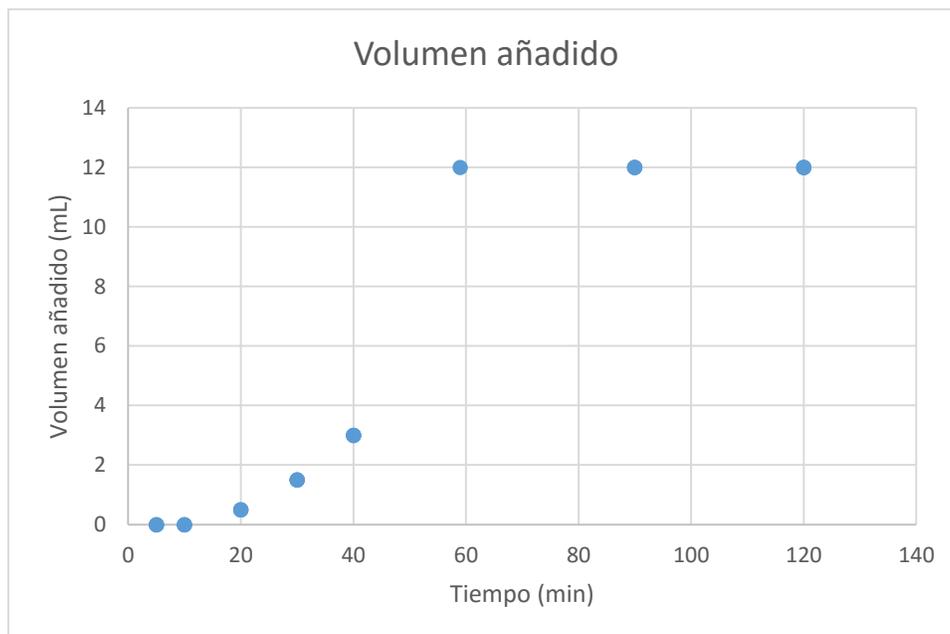


Figura 67. Perfil de dosificación de monómeros Reacción CAHSB023.

El polímero formado por HEMA EGDMA y p-estireno sulfonato de sodio, ya posee la capacidad de mantenerse disperso en el medio por lo cual se realizó con él la primera prueba utilizando fragancia.

La reacción se realizó manteniendo las mismas condiciones de reacción, pero en este caso el 5% de la masa total era fragancia, en la mezcla inicial se agregó toda la fragancia junto con el monómero menos reactivo (p-estireno sulfonato de sodio).

La carga inicial del reactor contenía solvente (agua), p-estireno sulfonato de sodio, iniciador (par redox) y 15 g de fragancia. Antes de comenzar la dosificación de los monómeros más reactivos, se dejó reaccionar durante media hora la mezcla inicial y debido a que se observaban dos fases como se aprecia en la Figura 68, se buscó promover la formación de micelas. La agitación fue suficiente para que la materia orgánica, que en un inicio estaba en la parte de arriba, se mezclara con el agua.

La temperatura aumentó debido a la reacción de los monómeros más reactivos, como se observa en Figura 69 y fue descendiendo poco a poco lo que indica el fin de la reacción.



Figura 68. Sistema de Reacción CAHSB028 al tiempo 0 min.

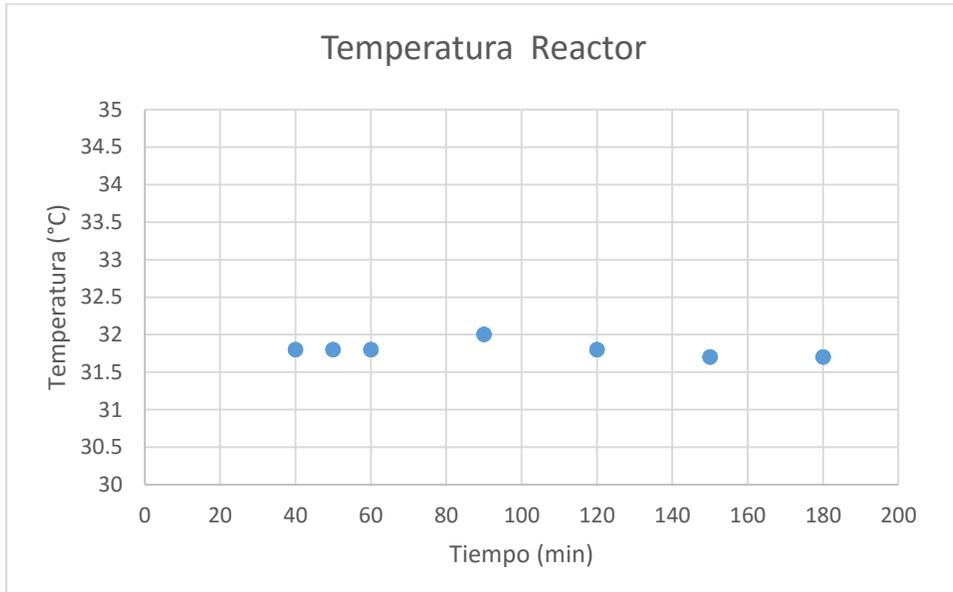


Figura 69. Perfil de temperatura Reacción CAHSB028.

Dado que la dosificación de los monómeros más reactivos comenzó a los 30 minutos de reacción, el porcentaje de sólidos comienza a subir significativamente a partir de este tiempo y llegan a un 5% lo que representaría un 100% de conversión (Figura 70).

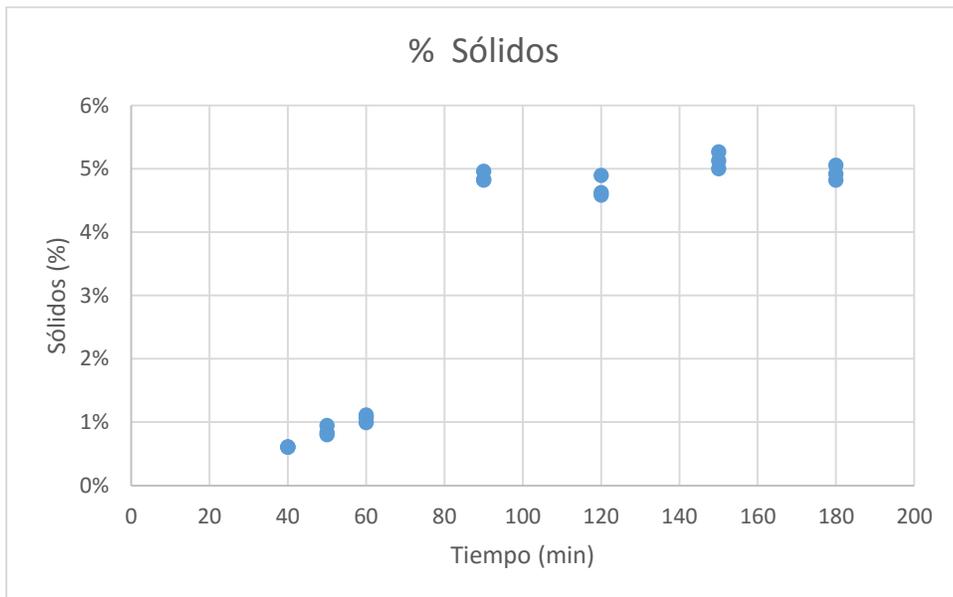


Figura 70. % Solidos Reacción CAHSB028.

El polímero sintetizado debe tener la capacidad de absorber, retener y liberar la fragancia, lo cual es obtenido a partir del esqueleto. El polímero adquiere la capacidad de mantenerse disperso en el medio gracias al p-estireno sulfonato de sodio. En los pigmentos de ropa, la acrilamida es utilizada para hacer que el tinte se adhiera a la ropa y en el polímero esa es su función, por lo cual se realizó una prueba de acrilamida para determinar si el sistema redox que se utiliza como iniciador y la temperatura a la cual se trabaja, permiten que se lleve a cabo la polimerización de la acrilamida.

Dado que la reacción fue realizada con el fin de evaluar si la acrilamida polimerizaba con el sistema redox como iniciador y a 30 °C, solo se tomó una muestra al final de la reacción, Figura 71, además se hizo un seguimiento de la temperatura debido a que se sabe que este monómero presenta grandes exotermias (Figura 72).

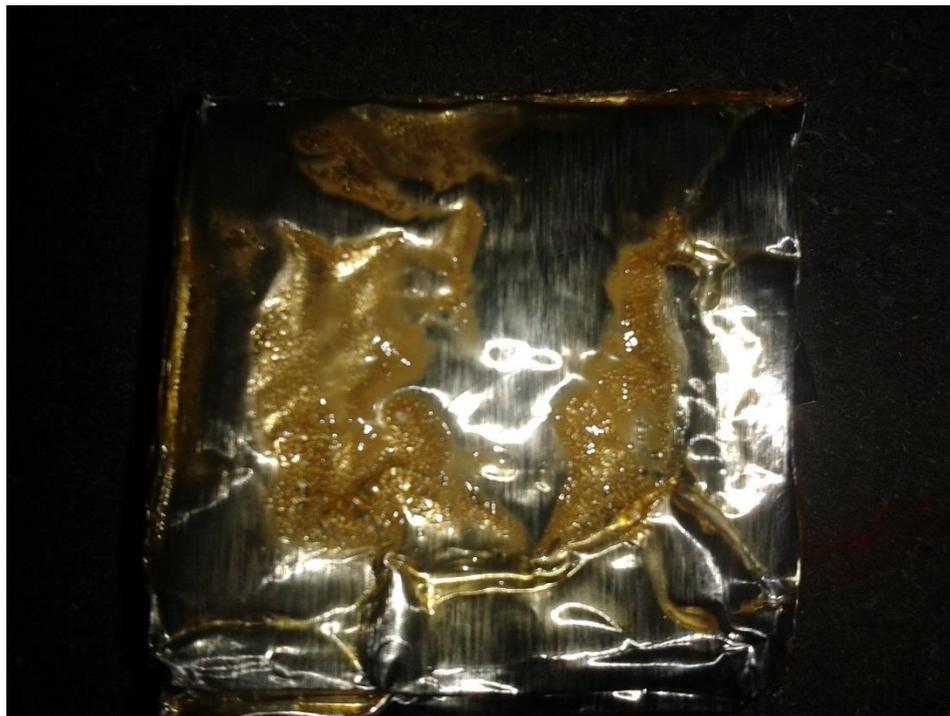


Figura 71. Acrilamida producida Reacción CAHMB029.

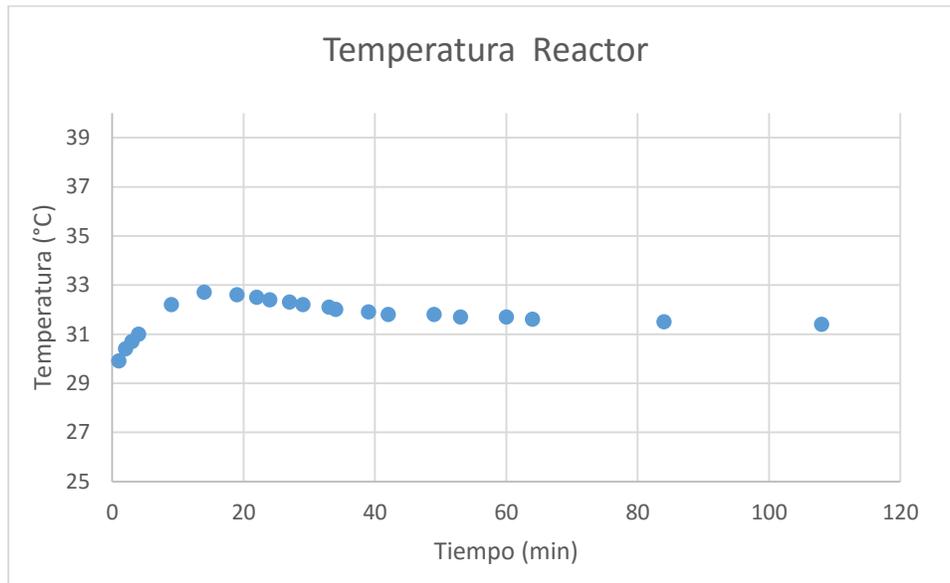


Figura 72. Perfil de temperatura Reacción CAHMB029.

El polímero se obtuvo utilizando los iniciadores redox por lo cual vemos que es factible incorporarlo al polímero que se desea sintetizar.

En la Figura 72 podemos observar que, si hay un aumento en la temperatura debido a la reacción de polimerización, pero al trabajar con concentraciones muy diluidas el cambio en la temperatura es relativamente pequeño, cercano a los 3 °C.

La poliacrilamida es un polímero miscible con el agua por lo que se realizó una prueba con HEMA, EGDMA y acrilamida, dado que la acrilamida es un monómero que reacciona en un tiempo relativamente similar a HEMA y EGDMA, la primera prueba será realizada con HEMA, y acrilamida en la carga inicial del reactor y se dosificó HEMA con agua procurando que todo e HEMA sea dosificado.

Desde los tres minutos de reacción se observaba el polímero formado como se observa en la Figura 73 por lo que los sólidos medidos van disminuyendo (Figura 74). Desde tiempos muy cortos se ha precipitado el polímero formado y a lo largo de la reacción se puede observar como el plumero pasa de la fase líquida a la sólida (Figura 75).

El polímero precipitado es homogéneo y tiene una consistencia muy viscosa por lo que se dejó secar, Figura 76, el polímero formado seco se ve homogéneo, pero con cierta coloración amarilla debido al par redox utilizado como iniciador.



Figura 73. Reacción CAHSB030 a los 3 minutos.

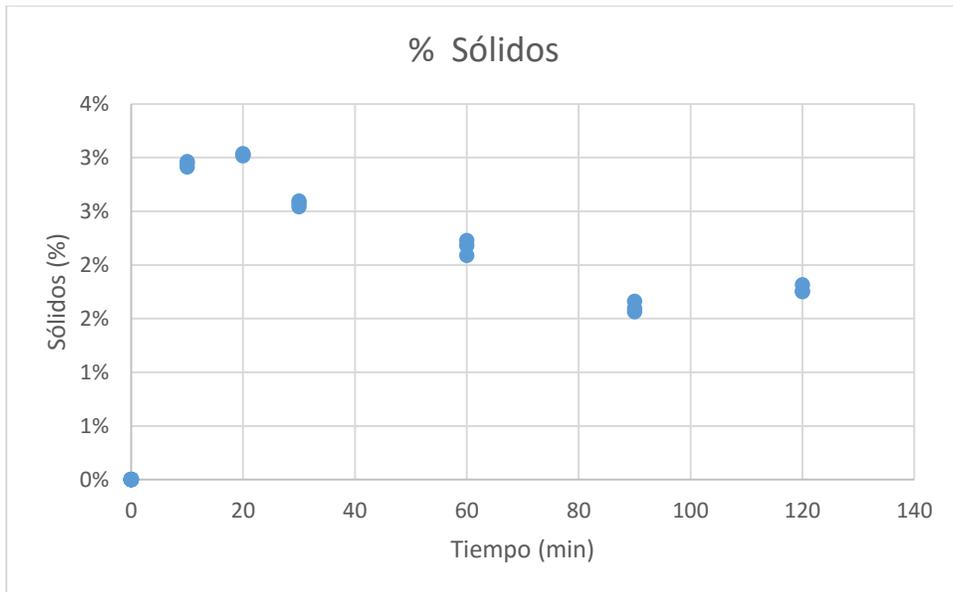


Figura 74. % Solidos Reacción CAHSB030.

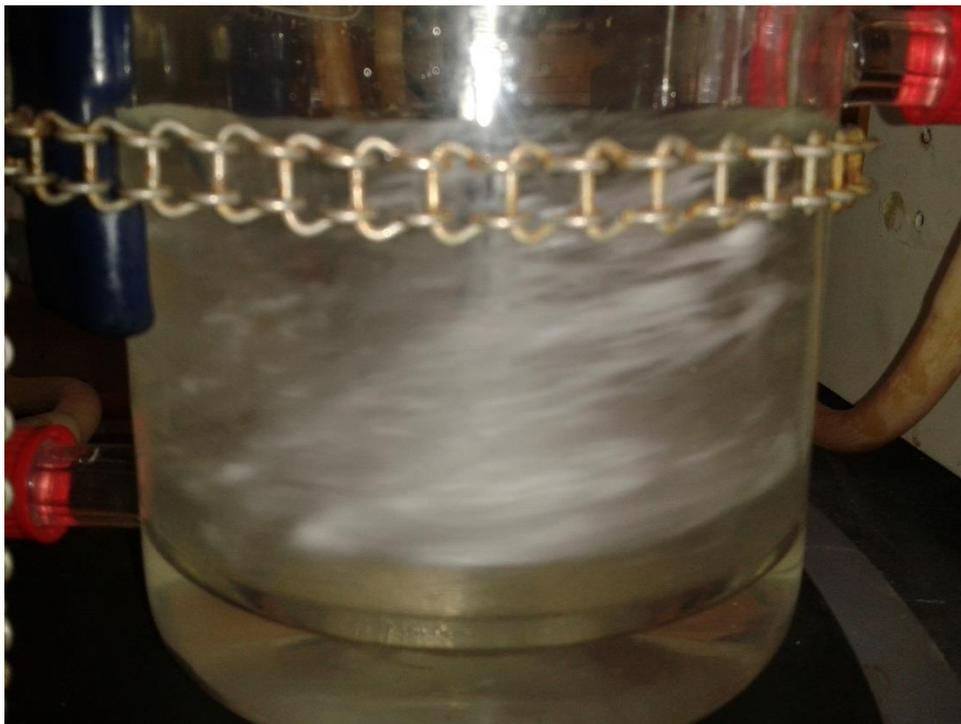


Figura 75. Reacción CAHSB030 a los 55 minutos.



Figura 76. Polímero seco formado en Reacción CAHSB030.

Por los resultados obtenidos con la reacción CAHSB030 sabemos que no es posible sustituir el p-estireno sulfonato de sodio por la acrilamida para mantener el polímero en el líquido por lo cual la síntesis del polímero debe tener los 4 monómeros.

Los monómeros HEMA, EGDMA y acrilamida deben ser dosificados, mientras que el p-estireno sulfonato de sodio debe estar en la carga inicial del reactor. En la mezcla de monómeros a dosificar se agregó agua para disolver la acrilamida.

El sistema de reacción comenzó a verse turbio como se muestra en la Figura 77 a los 79 minutos y terminó como se muestra en la Figura 78: Se puede apreciar que el sistema de reacción pasó de cristalino a turbio, pero no hubo formación de precipitados.

El porcentaje de monómeros en esta reacción es 5% y en los sólidos determinados podemos ver que se alcanza un 5% (Figura 79) por lo que podemos decir que los monómeros se han convertido en polímero en su totalidad.



Figura 77. Sistema de Reacción CAHSB031 a 79 min.



Figura 78. Sistema de Reacción CAHSB031 al tiempo final.

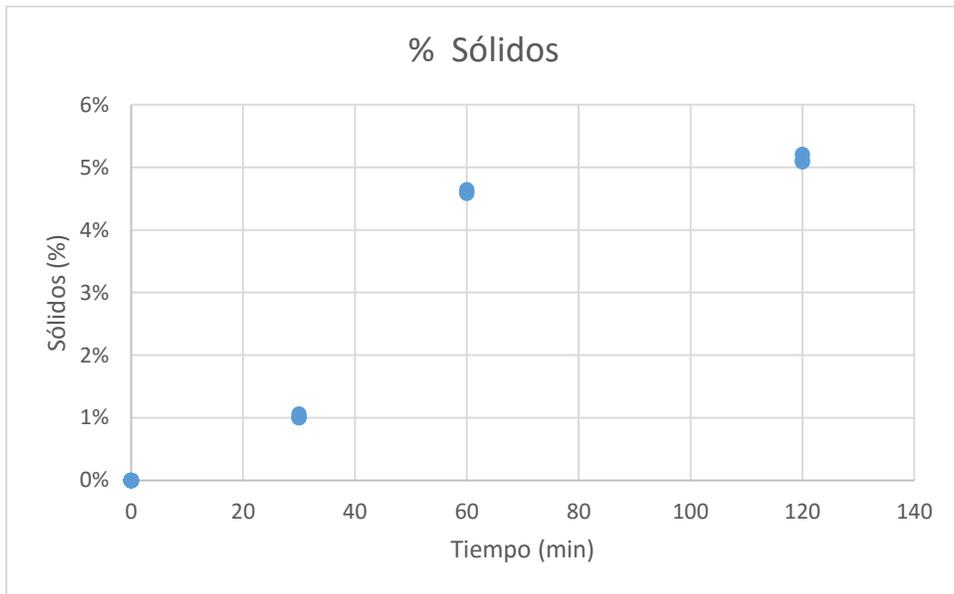


Figura 79. % Solidos Reacción CAHSB031.

Los resultados obtenidos son satisfactorios y este polímero es un buen candidato a ser probado con fragancias. Para buscar reproducibilidad el experimento se realizó una vez más con las mismas condiciones, los resultados obtenidos fueron muy parecidos en cuanto a sólidos, perfil de temperatura y tiempo en el que se aprecian cambios en la mezcla de reacción.

Se tienen tres fragancias, Figura 80, de las cuales con dos se realizaron pruebas utilizando la fragancia como solvente para realizar una polimerización in situ y el producto obtenido pueda ser probado.



Figura 80. Fragancias para síntesis de terpolímeros.

Debido a pruebas que se habían realizado de polimerización en masa con fragancias se pudo observar que las fragancias con aromas florales o componentes ligeros, hacían que el periodo en el cual la reacción se llevaba a cabo era mayor, por el contrario, las fragancias con aromas resinosos o de maderas no presentaban esta complicación. La fragancia 1 es la que tiene un aroma más acercado a resinas o maderas por lo que se decidió utilizar esta fragancia primero. Debido a que el par redox que se utiliza como iniciador y la acrilamida se deben disolver en agua, hay 20 g de agua inicialmente en el reactor y 43 g de agua en la mezcla a dosificar.

A pesar del gran volumen que se dosificó, se utilizó un perfil de adición tal que, todo el volumen fuera adicionado en una hora (Figura 81).

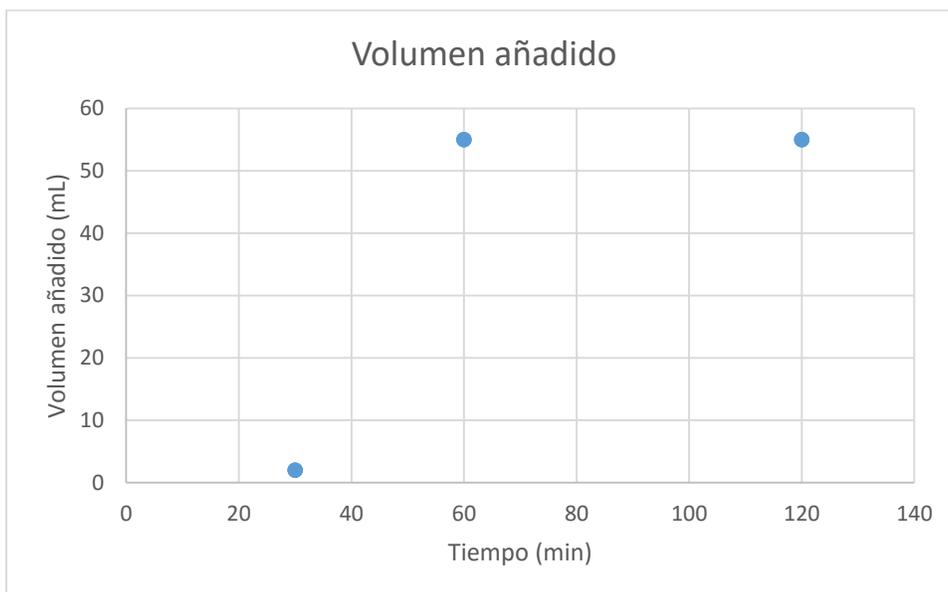


Figura 81. Perfil de dosificación Reacción CAHSB033.

Al comenzar la reacción, la mezcla de reacción no era transparente, se veía como en la Figura 82 debido a la presencia de agua.



Figura 82. Sistema de Reacción CAHSB033.

A lo largo del tiempo de reacción, la mezcla de reacción se veía cada vez más transparente y a los 45 minutos de reacción se podía observar como se ve en la Figura 83.

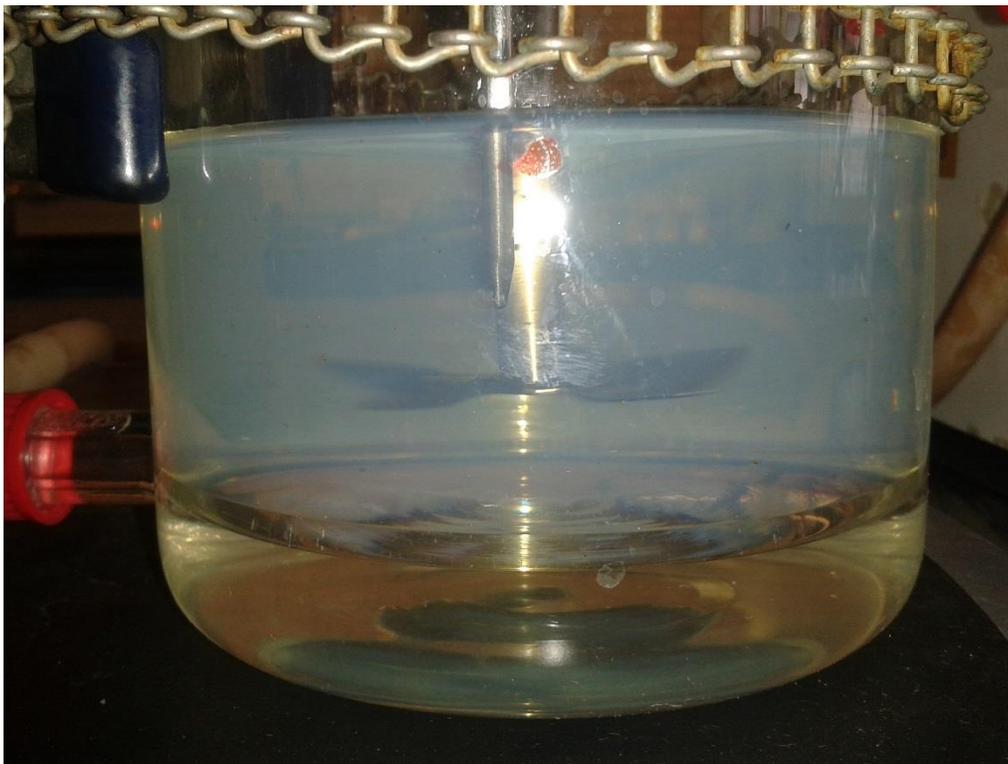


Figura 83. Sistema de Reacción CAHSB033.

Después de los 45 minutos la mezcla de reacción no cambió mucho su apariencia. La viscosidad del medio utilizando fragancia como solvente es más alta comparada con las reacciones en las que se utiliza agua.

La temperatura inicial de esta reacción es más elevada que en otras reacciones aun cuando el baño que mantiene la temperatura del sistema no ha sido modificado, la temperatura disminuye a lo largo de la reacción como se ve en la Figura 84, pero no hay una variación considerable.

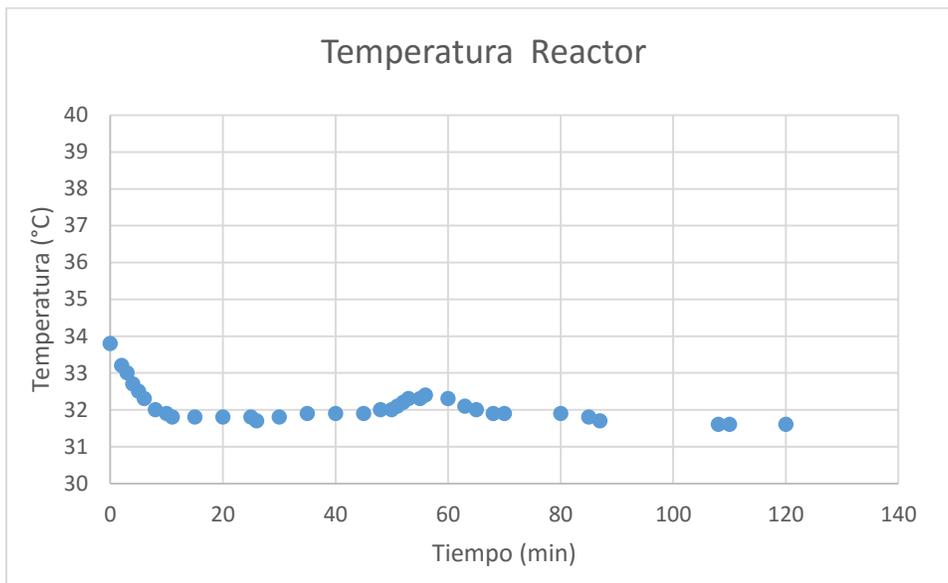


Figura 84. Perfil de temperatura Reacción CAHSB033.

A los 50 minutos de reacción se observa un pequeño aumento en la temperatura, esto es debido a que a ese tiempo la dosificación de monómeros tiene la mayor rapidez, lo que genera mayor calor y un aumento en la temperatura.

Se realizó una prueba más con fragancia como solvente, en este caso se utilizó la fragancia 2.

Se busca disminuir la cantidad de agua presente en la síntesis del polímero, por lo que esta reacción se realizó con la mínima cantidad posible de agua necesaria para que los componentes que la requieran se puedan disolver.

La carga inicial de reactor contenía 20 gramos y la mezcla a dosificar contenía 10 gramos más.

La presencia de agua en esta reacción hace que la mezcla de reacción se vea lechosa como se observa en la Figura 85.



Figura 85. Mezcla inicial de Reacción CAHSB034.

Conforme la reacción avanza, la mezcla de reacción pierde opacidad y se ve cada vez más translúcida. EL producto final obtenido se puede observar en la Figura 86.



Figura 86. Mezcla final de Reacción CAHSB034.

Al igual que la otra reacción en la cual el solvente es la fragancia, esta reacción comenzó con una temperatura máxima que fue disminuyendo a lo largo de la reacción (Figura 87). La viscosidad del medio es menor que la viscosidad de la reacción anterior, pero mayor a la que se observa cuando el solvente es agua.

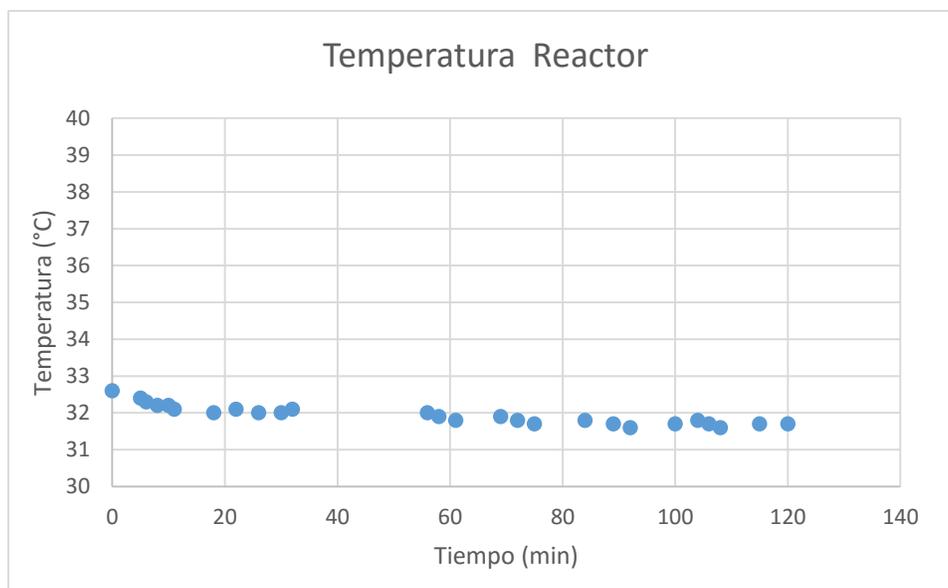


Figura 87. Perfil de Temperatura Reacción CAHSB034.

El material obtenido en las reacciones CAHSB033 y CAHSB034 contiene el polímero con los 4 monómeros y fragancia como medio de dispersión, por lo que son materiales que pueden ser evaluados en la aplicación.

La empresa realizó pruebas de estabilidad de ambos materiales (Figura 88 y Figura 89) y a la mezcla del material con la base (suavizante de telas sin perfume) que se aprecian en la Figura 90. Las pruebas consisten en dejar reposar tanto los materiales como la mezcla del material con base durante 28 días a diferentes temperaturas (ambiente, 4°C y 45°C) y observar si hay separación de fases. Adicionalmente, cada 7 días se evalúa la apariencia del material y el aroma. También se realiza una prueba con el material para evaluar su comportamiento con cambios drásticos de temperatura, la prueba consiste en tomar una muestra que está a 45°C y llevarla súbitamente a 4°C.



Figura 88. Pruebas de estabilidad de fragancia 1 con y sin polímero.



Figura 89. Pruebas de estabilidad de fragancia 2 con y sin polímero.



Figura 90. Suavizante de telas con y sin polímero para pruebas.

Después de las pruebas de estabilidad de los materiales y los materiales con base, se realiza una prueba de simulación de lavado. La empresa tiene un protocolo establecido para esta prueba para asegurar que los resultados puedan ser comparados entre sí. Las pruebas de lavado fueron realizadas para comparar el lavado de toallas de algodón (Figura 91) utilizando 4 diferentes mezclas enlistadas a continuación.

- Base con fragancia 1.
- Base con fragancia 1 contenida en polímero.
- Base con fragancia 2.
- Base con fragancia 2 contenida en polímero.



Figura 91. Toallas utilizadas para prueba de simulación de lavado.

La mezcla del material obtenido en la reacción CAHSB033 y la base presentó una disminución de la viscosidad comparado con la mezcla de base y fragancia sin polímero.

La mezcla del material obtenido en la reacción CAHSB034 y la base presentó un aumento de la viscosidad comparado con la mezcla de base y fragancia sin polímero. Esto es un resultado que puede favorecer para la producción del suavizante de telas ya que en la mezcla se agregan agentes que aumenten la viscosidad y esto puede ayudar a reducir la cantidad necesaria de este compuesto en la mezcla final.

En los materiales obtenidos en las reacciones CAHSB033 y CAHSB034 se pudo observar una separación de fases en la prueba de estabilidad, pero al tener el material obtenido con la base, fue estable para ambos casos, por lo que, en este sentido, es factible utilizar ambos materiales.

A continuación, se presenta una tabla con los resultados del análisis sensorial que se realizó a las dos fragancias para comparar el desempeño de la base con fragancia y la base con fragancia contenida en polímero, en la prueba de simulación de lavado.

Tabla 26. Resultados de análisis sensorial para fragancia 1.

	Base con fragancia	Base con fragancia contenida en polímero
Aroma mezcla con base	mayor	menor
Aroma mezcla con base durante prueba de lavado	mayor	menor
Aroma mezcla con base en toalla	mayor	menor
Aroma mezcla con base en toalla 1 mes después	Casi imperceptible	Casi imperceptible

Tabla 27. Resultados de análisis sensorial para fragancia 2.

	Base con fragancia	Base con fragancia contenida en polímero
Aroma mezcla con base	similar	similar
Aroma mezcla con base durante prueba de lavado	menor	mayor
Aroma mezcla con base en toalla	menor	mayor
Aroma mezcla con base en toalla 1 mes después	Casi imperceptible	mayor

Los resultados obtenidos con la fragancia 1 no son los deseados, debido a que el análisis sensorial nos indica que la base que contiene la fragancia sin polímero nos da un mayor olor en todas las fases de la prueba (mezcla, prueba de lavado y toalla).

Los resultados obtenidos con la fragancia 2 son los deseados y muy prometedores. La mezcla de la base con fragancia huele muy similar cuando contiene polímero y cuando no contiene. En la fase de lavado el aroma es más intenso en la base que contiene la fragancia con polímero. En la toalla el aroma es más intenso cuando contiene el polímero, el aroma que se percibe en la toalla es el más importante ya que es la función que se desea cumpla el polímero. Después de un mes de realizar la prueba de lavado se realizó nuevamente la comparación de las toallas y en la toalla en la que se utilizó la base con fragancia y polímero aún se apreciaba el aroma de la fragancia mientras que en la toalla que se lavó con la fragancia sin polímero el aroma era casi imperceptible.

CARACTERIZACIONES TAMAÑO DE PARTÍCULA

Se realizó la medición de tamaño de partícula para ambas fragancias con y sin polímero, y para la aplicación (suavizante) con y sin polímero. En la Figura 92 podemos ver los resultados de la Fragancia 1 comparando el tamaño con y sin polímero. En la Figura 93 podemos ver los resultados de la Fragancia 1 comparando el tamaño del suavizante con y sin polímero.

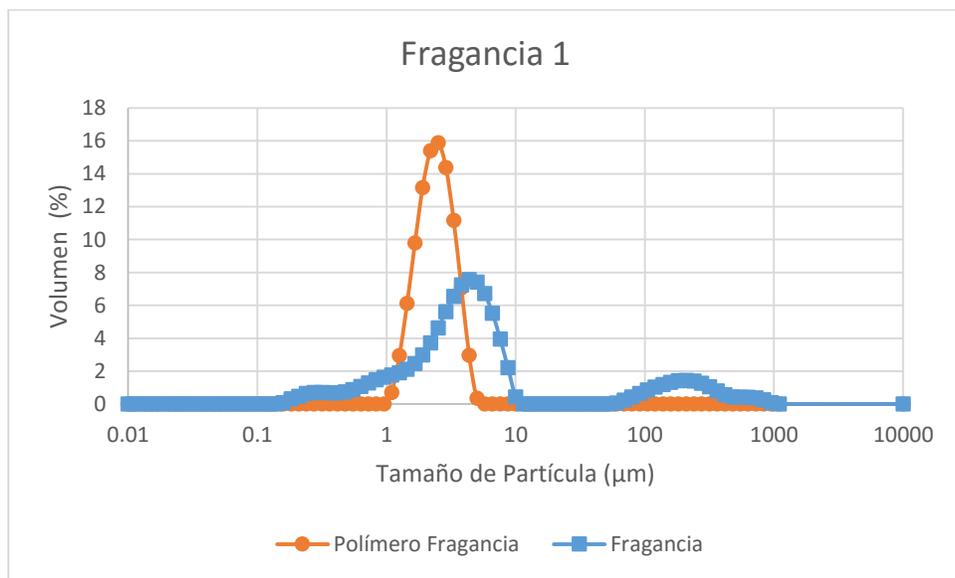


Figura 92. Tamaño de partícula Fragancia 1 con y sin polímero.

Como se observa en la figura anterior, cuando se tiene el material que contiene la fragancia, el tamaño de partícula se hace más homogéneo y alrededor de 2.5 μm . La distribución de partículas es más amplia cuando se tienen la fragancia 1 sola.

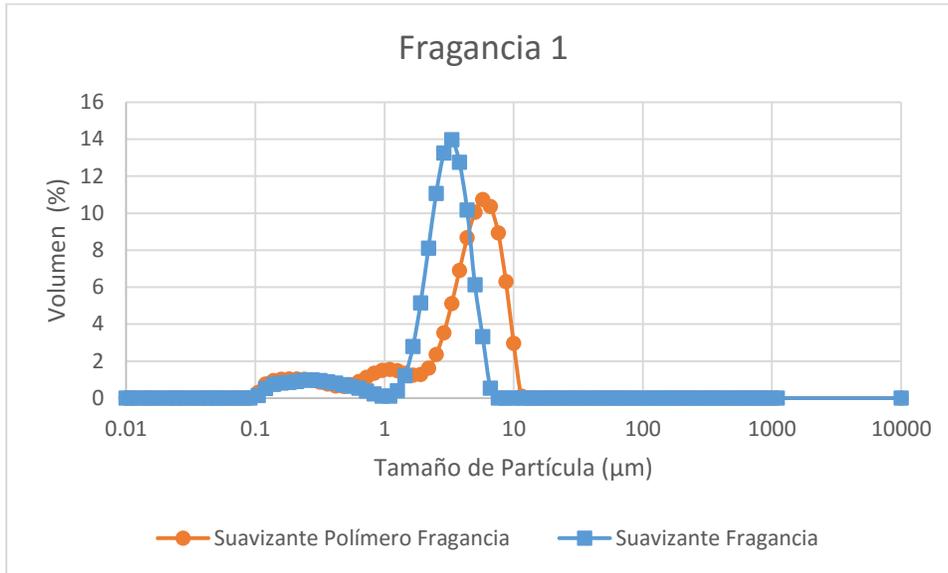


Figura 93. Tamaño de partícula de la aplicación en Fragancia 1 con y sin polímero.

A pesar de que la distribución del tamaño de partícula se ve ensanchada cuando se compara la fragancia con polímero, en la Figura 93 vemos que el tamaño crece sin polímero, sin embargo, el cambio no afecta la aplicación final.

En la Figura 94 podemos ver los resultados de la Fragancia 2 comparando el tamaño con y sin polímero. En la Figura 95 podemos ver los resultados de la Fragancia 2 comparando el tamaño del suavizante con y sin polímero.

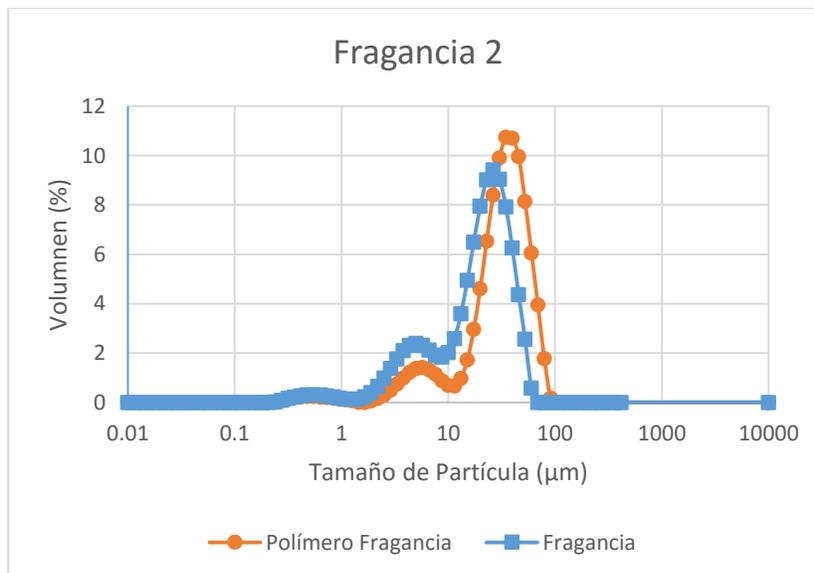


Figura 94. Tamaño de partícula Fragancia 2 con y sin polímero

Comparado con la fragancia 1, el tamaño de partícula en la fragancia dos es mayor, en la Figura 94 se observa que las partículas son de 30 μm , y a diferencia de la fragancia 1, el tamaño de partícula de la fragancia con polímero aumenta.

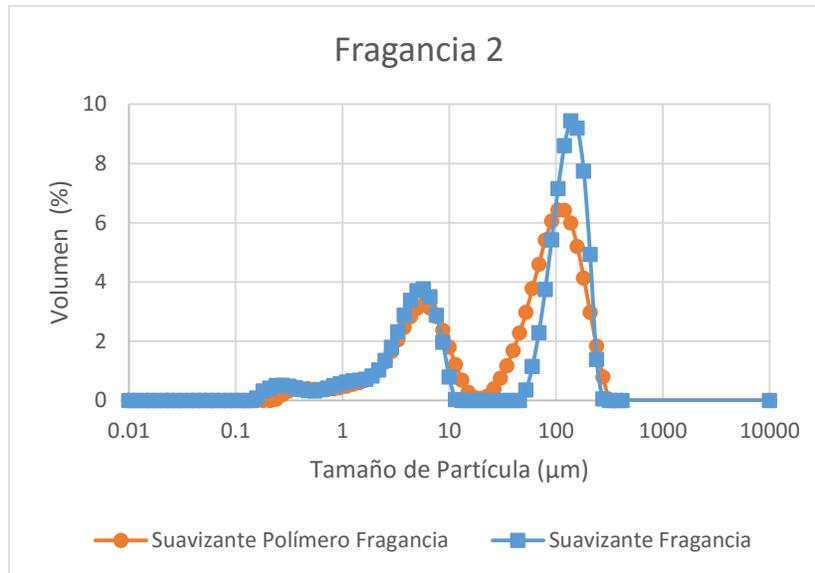


Figura 95. Tamaño de partícula de la aplicación en Fragancia 2 con y sin polímero.

En la Figura 95 se puede observar que el tamaño de partícula cuando la aplicación tiene polímero y cuando no lo tiene es muy similar. La aplicación con polímero no tuvo problemas en el desempeño.

CARACTERIZACIONES CROMATOGRAFÍA

Las reacciones ARACB001 y ARACB004 fueron analizadas con cromatografía para evaluar si después de la polimerización había monómero residual.

En la Figura 96 y Figura 97 se presentan los cromatogramas de la reacción ARACB001 y ARACB004 respectivamente.

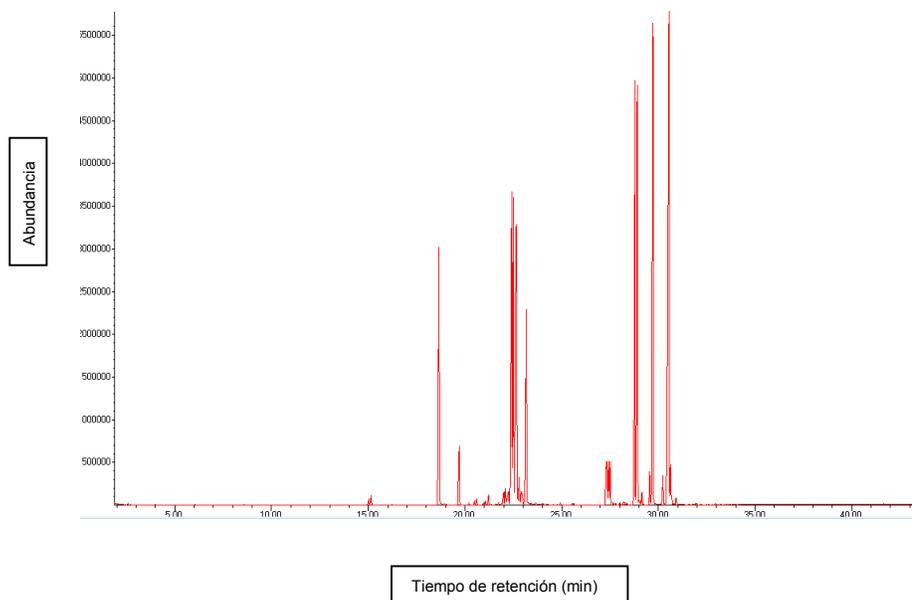


Figura 96. Cromatograma de reacción ARACB001.

A continuación, se mencionan algunos componentes encontrados por cromatografía.

Tiempo de retención	Compuesto
18.6645	HEMA
19.6974	Ácido carboxílico 1
22.512	Compuesto 1
29.7128	Compuesto 2
30.5539	Compuesto 3

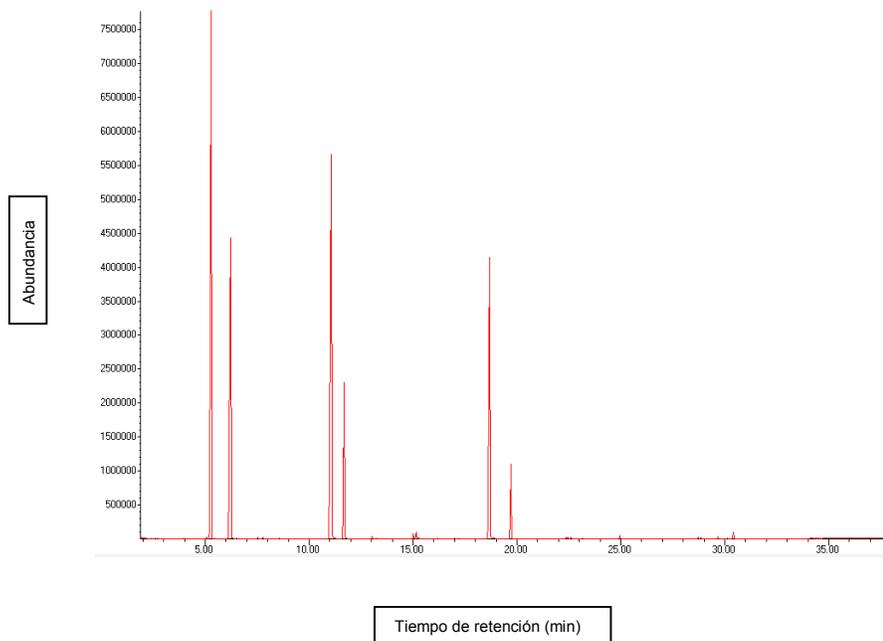


Figura 97. Cromatograma de reacción ARACB004.

A continuación, se mencionan algunos componentes encontrados por cromatografía.

Tiempo de retención	Compuesto
5.2957	Compuesto derivado de plantas 1
6.2253	Cetona 1
11.0762	Cetona 2
18.6864	HEMA
19.7009	Ácido carboxílico 1

Del resultado de las cromatografías podemos ver que en ambas se tiene monómero residual, sin embargo, en la reacción con la fracción pesada, la cantidad de monómero residual es menor. De este punto se partió para comenzar con las fragancias que por su aroma dieran la sensación de ser más ricos en componentes pesados. Cabe mencionar que las fragancias ligero 1 y pesado 1 son componentes pesados y ligeros de una misma fragancia.

En la Figura 98 y Figura 99 se muestran los cromatogramas de la Fragancia 1 y la Fragancia 1 con polímero respectivamente.

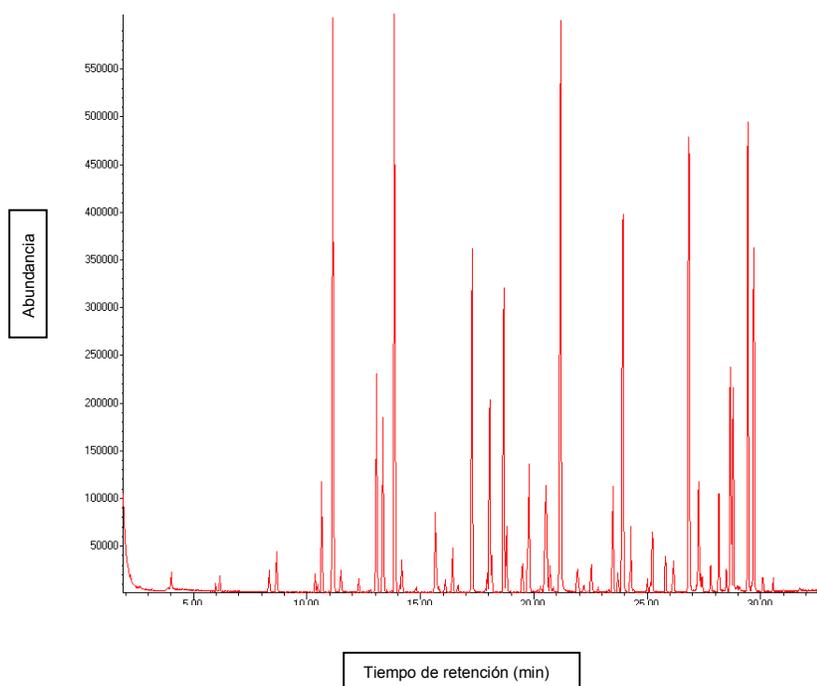


Figura 98. Cromatograma de Fragancia 1.

A continuación, se mencionan algunos componentes encontrados por cromatografía.

Tiempo de retención	Compuesto
13.864	Acetato 1
16.2768	Acetato 2
18.0527	Terpeno derivado de cítricos
18.6708	Compuesto derivado de ácido propanoico
20.5382	Acetato 3
21.1853	Alcohol 1

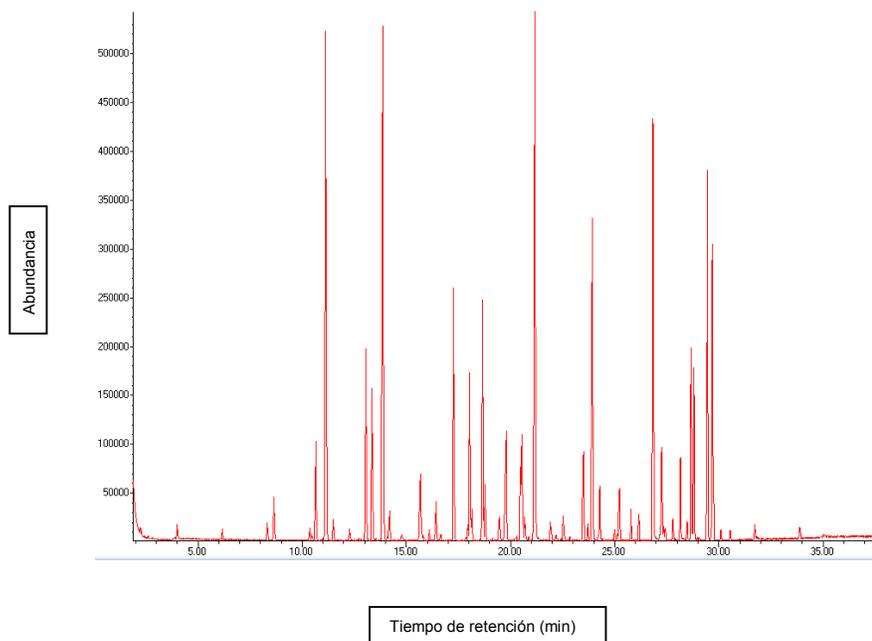


Figura 99. Cromatograma reacción CAHSB0033.

A continuación, se mencionan algunos componentes encontrados por cromatografía.

Tiempo de retención	Compuesto
13.8704	Acetato 1
17.2799	Acetato 2
18.0494	Terpeno derivado de cítricos
18.674	Compuesto derivado de ácido propanoico
20.5446	Acetato 3

A pesar de que en la cromatografía se encuentran compuestos que pueden ser monómeros residuales debido a que son muy parecidos en estructura, no se encontraron HEMA, EGDMA o acrilamida. Cabe mencionar que debido a la técnica no es posible observar el p-estireno sulfonato de sodio.

En la Figura 100 y Figura 101 se muestran los cromatogramas de la Fragancia 2 y la Fragancia 2 con polímero respectivamente.

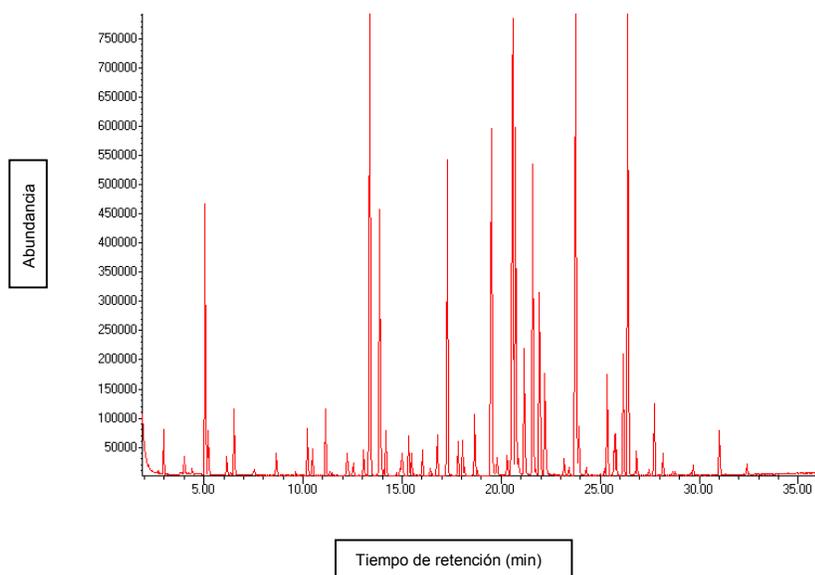


Figura 100. Cromatograma de Fragancia 2.

A continuación, se mencionan algunos componentes encontrados por cromatografía.

Tiempo de retención	Compuesto
13.8641	Acetato 1
17.23	Acetato 2
19.5176	Glicol 1
21.1693	Glicol 2
21.9291	Compuesto derivado de ácido propanoico

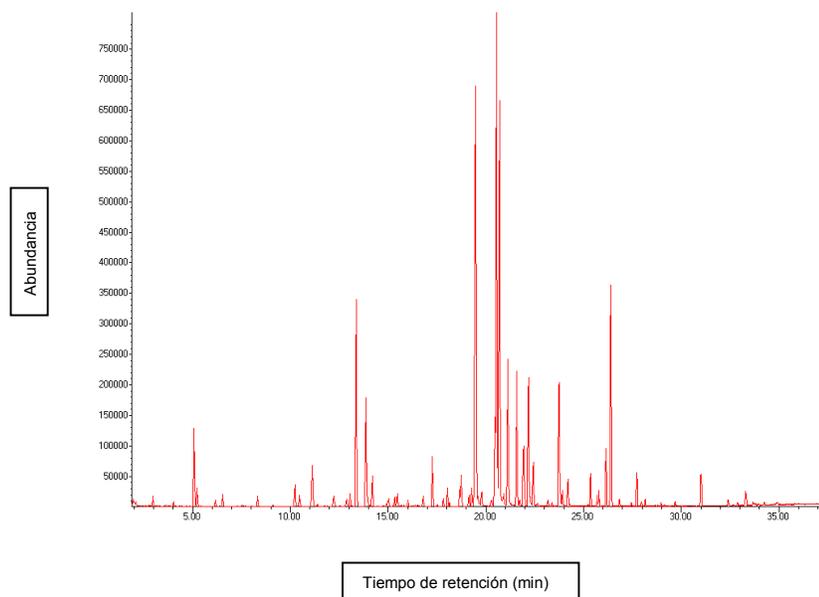


Figura 101. Cromatograma reacción CAHSB0034.

A continuación, se mencionan algunos componentes encontrados por cromatografía.

Tiempo de retención	Compuesto
13.8738	Acetato 1
17.2801	Acetato 2
19.4919	Glicol 1
20.4771	Alcohol
20.5576	Glicol 3
20.7089	Glicol 4
21.1339	Glicol 5

Al igual que en la reacción CAHSB034, se encuentran muchos compuestos parecidos a los monómeros utilizados, sin embargo, no se encontraron monómeros residuales.

CONCLUSIONES

Evaluar la interacción entre el polímero formado y la fragancia es importante debido a que el resultado de la polimerización puede no ser el deseado, aun cuando se realizase el mismo procedimiento con diferentes fragancias.

La pérdida de solvente en una reacción debe ser tomada en cuenta ya que puede llevar a una autoaceleración de la reacción.

El realizar copolimerizaciones de parejas de monómeros que se desean utilizar en el terpolímero final, nos arroja resultados que nos dicen sí hay reacción entre los diferentes monómeros y si éstos se podrán integrar en la red polimérica.

Realizando la copolimerización de parejas de monómeros que se desean utilizar y la evaluación de estos resultados, es posible obtener un terpolímero con aplicación en el proceso de limpieza de una prenda de vestir.

RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

El trabajo experimental realizado puede ser complementado con simulación, sin embargo, para realizar simulaciones se necesitan datos cinéticos que no están reportados en la literatura o que no son confiables (suposiciones). La obtención de estos datos cinéticos no fue tema de la tesis.

El polímero obtenido de la reacción CAHSB034 (Tabla 24) ya es un buen candidato para ser utilizado en la aplicación que se desea, sin embargo, se pueden realizar diferentes pruebas para evaluar las diferentes características deseadas que tiene el polímero.

Evaluar la cantidad de fragancia que puede contener el polímero modificando la cantidad de entrecruzante. Aumentar la cantidad de sólidos que se utilizan en la reacción sin perder la capacidad de mantener el terpolímero en medio disperso. Evaluar la adhesión del polímero a la ropa, buscando disminuir la proporción de acrilamida en terpolímero. Evaluar el tiempo de liberación de fragancia que tiene el polímero. Si es necesario reformular la composición de la fragancia para buscar que no cambie la percepción del aroma de la fragancia, esto debe ser realizado por la empresa. Evaluar resultados con diferentes fragancias y de no ser los deseados realizar los cambios proponentes.

Cuando se obtenga un material que cumpla con las características deseadas y tenga una composición que le permita desempeñar los mejores resultados, será factible buscar un escalamiento del proceso para poder obtener un producto a nivel industrial.

BIBLIOGRAFÍA

- Espinosa-Pérez, Lizeth, y otros. «Modeling of the Production of Hydrogels from Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA) and (Di)Ethylene Glycol Dimethacrylate (EGDMA or DEGDMA) in the Presence of RAFT Agents.» *Macromolecular Reaction Engineering* 8 (2014): 564-679.
- Hamielec, A. E., y C. M. Crowe. «Kinetics of the free-radical copolymerization of methyl methacrylate/ethylene glycol dimethacrylate: 1. Experimental investigation.» *Polymer* 30 (1989): 1513-1517.
- Hamielec, A. E., y C. M. Crowe. «Kinetics of the free-radical copolymerization of methyl methacrylate/ethylene glycol dimethacrylate: 2. Analysis of gelation and the pregel region.» *Polymer* 30 (1989): 1518-1523.
- Hutchinson, Robin A. «Modeling of Free-Radical Polymerization Kinetics with Crosslinking for Methyl Methacrylate/Ethylene Glycol Dimethacrylate.» *Polymer Reaction Engineering* 1 (1993): 521-577.
- Liu, Fang, Emma McConnell, y Samuel Pygall. *UPDATE ON POLYMERS FOR ORAL DRUG DELIVERY*. United Kingdom: iSmithers, 2011.
- Maria-Asua, José. *Polymer Reaction Engineering*. España: Blackwell Publishing, 2007.
- Robert R. Calkin, J. *Perfumery: Practice and principles*. John Wiley & Sons, 1994.
- Tiwari, Atul, y Ravi B. Srivastava. *BIOTECHNOLOGY IN BIOPOLYMERS: DEVELOPMENTS, APLICATIONS & CHALLENGING AREAS*. United Kingdom: iSmithers, 2012.
- Vivaldo-Lima, Eduardo, Maria Josefa Bernad-Bernad, Ángel Licea-Claverie, Humberto Vazquez-Torres, Patricia Perez-Salinas, y Alberto Rosas-Aburto. International patent application PCT/MX2014/00125, "Polímeros con estructura de red de baja densidad y proceso de obtención de los mismos

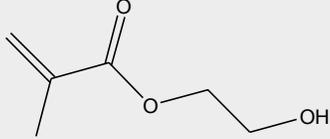
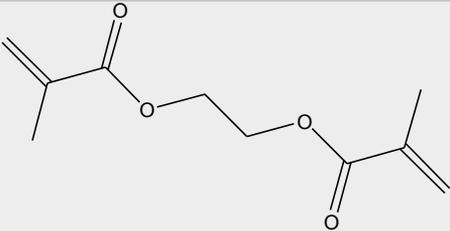
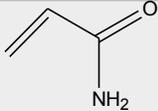
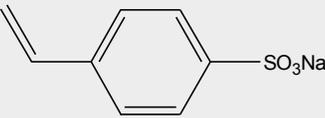
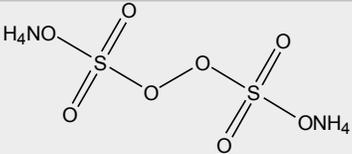
mediante polimerización radicalica por desactivación reversible en fluidos comprimidos” (Low density polymer networks. 6 de Agosto de 2014.

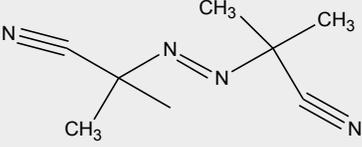
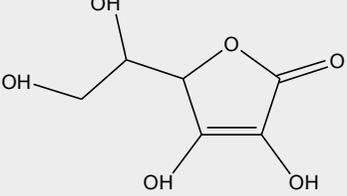
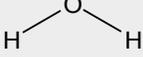
Vivaldo-Lima, Eduardo, Maria Josefa Bernad-Bernad, Ángel Licea-Claverie, Humberto Vázquez-Torres, Patricia Pérez-Salinas, y Alberto Rosas-Aburto. Mexican patent application MX/a/2013/009053, “Polímeros con estructura de red de baja densidad y proceso de obtención de los mismos mediante polimerización radicalica por desactivación reversible en fluidos comprimidos” (Low density polymer networks and t. México. 6 de Agosto de 2013.

Vivaldo-Lima, Eduardo, y Enrique Saldívar-Guerra. *HANDBOOK OF POLYMER SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND PROCESSING*. USA: John Wiley & Sons, 2013.

APÉNDICES

Apéndice 1: Reactivos

Metacrilato de 2-hidroxietilo HEMA		
97 % Sigma-Aldrich	CAS: 886-77-9	Requiere refrigeración y purificación
Dimetacrilato de etilenglicol EGDMA		
98 % Sigma-Aldrich	CAS: 97-90-5	Requiere refrigeración y purificación
Acrilamida		
Fluka	CAS: 79-06-1	
p-estireno sulfonato de sodio		
Sigma-Aldrich	CAS: 123333-94-8	
Persulfato de amonio APS		
>98%, Sigma-Aldrich	CAS: 7727-54-0	Requiere refrigeración

<p>Azobisisobutironitrilo</p> <p>AIBN</p>		
		<p>Recristalizado 03-06-2009</p> <p>Requiere refrigeración</p>
<p>L-Ácido Ascórbico</p>		
<p>Sigma-Aldrich</p>	<p>CAS: 50-81-7</p>	
<p>Fragancias</p>		
<p>Essence-Fleur</p>	<p>Fragancia 1</p> <p>Fragancia 2</p>	
<p>p-dioxano</p>		
<p>Agua</p>		
		<p>Desionizada</p>