

2ej.  
85

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EFFECTO DEL AGENTE DE TRANSFERENCIA (n-BUTIL MERCAPTANO,  
FENIL MERCAPTANO Y n-DODECIL MERCAPTANO) EN LA  
COPOLIMERIZACION EN EMULSION DEL POLI (ESTI-  
RENO-co-ACRILATO 2 ETIL HEXILO)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
PRESENTA

GUILLERMO VALENCIA RODRIGUEZ

MEXICO, D. F.

1986



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## I N D I C E

## CAPITULO I

1.1.- Introducción .....	3
1.2.- Objetivos .....	5

## CAPITULO II

Antecedentes teóricos .....	6
2.1.- Propiedades físicas y químicas de los monómeros	6
2.2.- Propiedades de los homopolímeros .....	7
2.3.- Polimerización .....	8
2.3.A.- Velocidad de polimerización .....	8
2.4.- Copolimerización .....	10
2.5.- Métodos de polimerización .....	11
2.6.- Polimerización en emulsión .....	11
2.6.A.- Mecanismo de la polimerización en emulsión	17
2.6.B.- Cinética de la polimerización en emulsión.	20
2.6.C.- Efecto de la concentración del emulsifi- cante en la polimerización en emulsión ...	22
2.7.- Definición y evaluación de la constante de transferencia .....	28
2.7.A.- Efecto del agente de transferencia en la polimerización en emulsión .....	30

## CAPITULO III

Experimentación .....	35
3.1.- La formulación .....	35
3.2.- Equipo y reactivos .....	36
3.3.- Procedimiento .....	39
3.4.- Purificación del producto	
3.4.A.- Tratamiento del látex (coagulación) .....	40

3.4.B.- Purificación del polímero .....	40
3.5.- Caracterización del copolímero	
3.5.A.- Secuencia para calcular el % de conversión por el método gravimétrico .....	41
3.5.B.- Secuencia para calcular el diámetro de partícula y número de partícula, por el método de dispersión luminosa .....	41

#### CAPITULO IV

Resultados y discusión .....	46
4.1.- Gravimetría .....	47
4.2.- Cálculo del diámetro de partícula .....	49
4.3.- Cálculo del número de partículas .....	49
4.4.- Resultados	
4.4.A.- Resultados de % de conversión .....	53
4.4.B.- Resultados de diámetro y número de partí- culas .....	56
4.5.- Discusión de resultados .....	58

#### CAPITULO V

Conclusiones .....	66
--------------------	----

#### CAPITULO VI

Bibliografía .....	69
--------------------	----

## N O M E N C I A T U R A

$a_s$	Area interfacial.
A2EH	Acrilato 2 etil hexilo.
Cs	Constante de transferencia de cadena.
D	Disimetría
Dp	Diámetro de partícula en un látex.
E	Concentración del emulsificante.
Fc	Fracción que no se evapora de las muestras.
I	Molécula del iniciador, concentración de iniciador.
ID	Distribución de masas moleculares.
I(45)	Medida de la intensidad de la luz dispersada obtenida a un ángulo de dispersión de 45 .
I(135)	Medida de la intensidad de la luz dispersada obtenida a un ángulo de dispersión de 135 .
$k_i$	Constante de velocidad de la iniciación.
$k_p$	Constante de velocidad de la propagación.
$k_{tc}$	Constante de velocidad de la terminación por combinación.
$k_{td}$	Constante de velocidad de la terminación por desproporciónación.
$k_{tr}$	Constante de velocidad de la transferencia de cadena.
$k_{RS}$	Constante de velocidad de la reiniciación.
$k_{11}$	Constante de velocidad para una cadena en propagación $M_1$ • adicionando $M_1$
$k_{22}$	Constante de velocidad para una cadena en propagación $M_2$ • adicionando $M_2$
$k_{12}$	Constante de velocidad para una cadena en propagación $M_1$ • adicionando $M_2$
$k_{21}$	Constante de velocidad para una cadena en propagación $M_2$ • adicionando $M_1$
M	Molécula de monómero, concentración de monómero.

$M_1$	Molécula de monómero 1.
$M_1^\bullet$	Radical libre proveniente del monómero 1.
LSS	Lauril sulfato de sodio.
$M_2$	Molécula de monómero 2.
$M_2^\bullet$	Radical libre proveniente del monómero 2.
$M_{HQ}$	Peso de la hidroquinona.
$M_L$	Peso de la muestra líquida.
$M_S$	Peso de la muestra sólida y seca.
$\bar{M}_n$	Masa molecular número promedio.
$\bar{M}_w$	Masa molecular peso promedio.
$M_a$	Peso molecular del monómero a.
$M_b$	Peso molecular del monómero b.
N	Sitios de reacción aislados.
$N_p$	Número de partículas en un látex.
$P_M$	Peso monómeros.
$R^\bullet$	Radical libre.
$R_1^\bullet$	Radical polimérico en crecimiento.
$RM_n^\bullet$	Radical polimérico en crecimiento.
$R_p$	Velocidad de polimerización.
RSH	Molécula de agente de transferencia de cadena.
$RS^\bullet$	Radical libre proveniente del agente de transferencia.
$r_1, r_2$	Relaciones de reactividad de los monómeros.
S	Cantidad total de emulsificante en forma de micelas.
$W_a$	Composición en peso del monómero a en el copolímero.
$W_b$	Composición en peso del monómero b en el copolímero.
$\bar{X}_n$	Grado de polimerización número promedio.
$X_o$	Grado de polimerización en la ausencia del agente de transferencia.
$\rho$	Densidad.
$\rho'$	Velocidad de formación de radicales libres por $cm^3$ de fase.
$\mu$	Velocidad de incremento en volumen de una partícula.
$\lambda$	Longitud de onda.

## CAPITULO I

## 1.1. INTRODUCCION

La copolimerización permite la síntesis de un número ilimitado de diferentes productos poliméricos industriales (materiales plásticos, elastómeros y fibras) pues esta técnica permite regular sus propiedades, solubilidad, comportamiento mecánico y termodinámico, características ópticas, afinidades tintóreas, etc. Un ejemplo de la versatilidad del proceso de copolimerización es el caso del poli(estireno), el cual es un plástico quebradizo con pobre resistencia al impacto y pobre resistencia al solvente y, por lo tanto, tiene limitada utilidad práctica. La copolimerización de estireno incrementa grandemente la utilidad del poli(estireno).

A los factores mencionados anteriormente, que gobiernan las propiedades de un copolímero, debemos agregar otros: las magnitudes de las masas moleculares y la distribución de ellas. De capital importancia es la masa molecular de un polímero tanto en la síntesis como en sus aplicaciones. Las propiedades más interesantes y útiles que poseen solamente los materiales poliméricos muestran dependencias cuantitativas respecto a sus grandes masas moleculares: Más aún, ciertas propiedades alcanzan valores óptimos a determinados valores de masas moleculares; pocas propiedades pueden aumentar con las masas moleculares y después disminuir para masas moleculares mayores. Por estas razones, comunmente se utilizan ciertas sustancias para controlar las masas moleculares de los polímeros, estas sustancias se denominan agentes de transferencia de cadena.

En la producción comercial de hule sintético, el uso de la correcta cantidad de agente de transferencia de cadena es de importancia crítica. El polímero preparado con poco agente de transferencia es duro, de limitada solubilidad en benceno y difícil para

procesar el polímero preparado con mucho agente de transferencia es suave y pegajoso.

Los motivos arriba señalados nos llevaron a buscar la manera de poder controlar las masas moleculares de nuestro copolímero. Por eso, nos abocamos a estudiar muy en particular los efectos que provocaron, el n-dodecil mercaptano, n-butil mercaptano y fe nil mercaptano usados como agentes de transferencia, en la cinética de copolimerización, en las masas moleculares y en algunas propiedades de los productos.

De los tres diferentes agentes de transferencia estudiados en contramos que con el n-dodecil mercaptano alcanzamos mayores con versiones y mas altas velocidades de polimerización, así como ma sas moleculares mayores. Mientras que las menores masas molecula res se encontraron con el fenil mercaptano y las menores velocidades de polimerización se lograron con el n-butil mercaptano.

Algunas de las propiedaes importantes del copolímero estudiado son: tiene una excelente resistencia al agua, álcalis, detergentes, humedad, al manchado y al agua salada: baja densidad, brillo y buena resistencia al impacto al igual que una buena resistencia al agrietado, por lo cual este copolímero en emulsión encuentra aplicaciones importantes en el ramo textil, en adhesivos y en pinturas.

## 1.2. OBJETIVOS

Este trabajo tiene como objetivos principales los siguientes:

1.- Obtener el copolímero estireno-co-acrilato 2 etil hexilo, mediante el proceso de polimerización en emulsión, para tres diferentes agentes de transferencia, alimentado cada uno de estos a tres concentraciones.

2.- Estudiar las curvas cinéticas para cada sistema, observando la influencia de los agentes de transferencia empleados sobre la velocidad de polimerización.

3.- Obtener la constante de transferencia de cada uno de los agentes de transferencia empleados.

4.- Caracterizar el producto mediante pruebas de:

a) Dispersión de luz

Para determinar la variación del tamaño y número de partículas con el tiempo durante la reacción.

b) Infrarojo (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN)

Para identificar el copolímero y obtener las cantidades, de cada uno de los monómeros, incorporados al copolímero final (composición del copolímero).

c) Cromatografía de permeación en gel

Para determinar las masas moleculares de los copolímeros obtenidos.

5.- Correlacionar las propiedades estructurales de los agentes de transferencia con su efecto sobre la cinética de la copolimerización, sobre las masas moleculares y la distribución de estas.

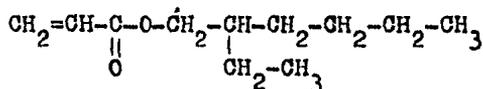
## CAPITULO II

## ANTECEDENTES TEORICOS

El sistema seleccionado en este trabajo, para su estudio es el siguiente:



Estireno



Acrilato 2 etil hexilo

## 2.1. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LOS MONOMEROS

Algunas propiedades físicas y químicas de los monómeros a usar en este trabajo, están reportadas en la literatura (1,2,3), y son las siguientes:

PROPIEDAD	ACRILATO 2 ETIL HEXILO	ESTIRENO
Fórmula química	$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_2\underset{\text{O}}{\underset{  }{\text{C}}}\text{CH}_2\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$
Peso molecular	184.28	104.15
Densidad (g/ml)	0.8869	0.9066
Punto de ebullición (°C)	215.0	145.2
Punto de fusión (°C)	-90.0	-30.0
Índice de refracción	1.4350	1.5468
Presión de vapor (mmHg)	0.1	5.02
Flash point (°C) <sup>†</sup>	90.5 <sup>b</sup>	34.4 <sup>a</sup> , 31 <sup>b</sup>
Solubilidad en agua g/100 gH <sub>2</sub> O	0.01	0.032
Calor de vaporización cal/g	61.0	102.4
Calor específico cal/g(°C)	0.46	0.4039
Calor de homopolimerización Kcal/mol	14.5	17.8
Parámetros de Alfrey-Price Q	0.41	1.0
e	0.39	-0.8

<sup>†</sup>a.- Tag open cup

b.- Cleveland open cup

## RELACIONES DE REACTIVIDAD EN COPOLIMERIZACION (1)

$M_1$	$M_2$	$r_1$	+/-	$r_2$	+/-	Temp. ( C)
Estireno	Acrilato 2 etil hexilo	0.94	0.07	0.26	0.02	60

## 2.2. PROPIEDADES DE LOS HOMOPOLIMEROS

Cuando se formula una resina acrílica, los monómeros deben seleccionarse de tal forma que se obtenga un balance de las propiedades físicas y químicas en el polímero final. Tomar de los homopolímeros sus propiedades para predecir aproximadamente las propiedades físicas de los copolímeros. A continuación se hace una descripción acerca del comportamiento individual de los homopolímeros así como algunas propiedades de estos.

Poli(acrilato 2 etil hexilo).- Proporciona una excelente resistencia al agua en copolímeros como también la resistencia al agrietado a bajas temperaturas, pero reduce la resistencia al solvente, adhesión entre capas y la retención del brillo.

Estireno.- Es incluido muy a menudo en formulaciones acrílicas para reducir el costo. Contribuye proporcionando dureza y resistencia al agua, álcalis, detergentes, humedad, al manchado y al agua salada.

La flexibilidad, estabilidad a la luz y la retención del brillo en exposición de películas decae de acuerdo al incremento del nivel de estireno usado en la formulación.

PROPIEDAD	POLI(ACRILATO 2 ETIL HEXILO)	POLI(ESTIRENO)
Densidad ( $g/cm^3$ )	0.95	1.13
Temp. transición vítrea °C	-85	108
Índice de refracción	1.465	1.59 - 1.60

Algunas propiedades del poli(estireno-co-acrilato 2 etil hexilo) obtenidas en este trabajo se reportan al final.

### 2.3. POLIMERIZACION

Un polímero es una macromolécula formada por la repetición de unidades químicas de peso molecular bajo. En algunos casos la repetición es lineal, como una cadena. En otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas para formar redes tridimensionales. Las unidades repetitivas del polímero son usualmente similares en su estructura química al material de arranque del cual el polímero es formado.

La polimerización de un solo monómero da por resultado un homopolímero, y de la polimerización de diferentes tipos de monómeros resulta un copolímero.

La reacción de polimerización fué clasificada por Flory y Carothers por su mecanismo en dos grupos conocidos como: Polimerización de condensación y adición, en términos más precisos polimerización por pasos y reacción en cadena.

Los polímeros de condensación son aquellos en los cuales la fórmula molecular de la unidad repetitiva en la cadena del polímero ha perdido ciertos átomos presentes en el monómero del cual es formado. Tales átomos se combinan entre sí para dar subproductos simples  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ , etc.

La polimerización de adición involucra reacciones en cadena en la cual la cadena portadora puede ser un ión o una sustancia reactiva con un electrón inapareado llamado radical libre (5).

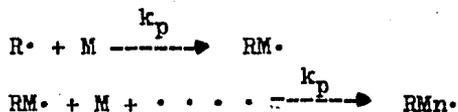
#### 2.3.A. VELOCIDAD DE POLIMERIZACION

Las reacciones básicas de una polimerización por radicales libres pueden ser expresadas por los siguientes pasos:

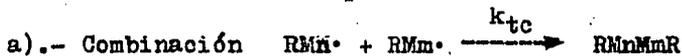
1.- Iniciación. Es la creación de un centro activo tales como un radical libre, ión carbanión o carbonio.



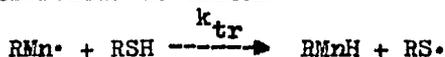
2.- Propagación. Es la adición de mas monómero para crecer la cadena, usualmente muy rápidamente.



3.- Terminación. Es la desaparición del centro activo.



4.- Transferencia de cadena



#### 2.4. COPOLIMERIZACION (5)

En 1936, Dostal (5) analizó por primera vez el mecanismo de la copolimerización suponiendo que la velocidad de adición del monómero al radical libre en crecimiento depende solo de la naturaleza del grupo terminal en la cadena radical. Así los monómeros  $M_1$  y  $M_2$  conducen a los radicales de los tipos  $M_1\cdot$  y  $M_2\cdot$ . Hay cuatro caminos posibles por los cuales el monómero puede ser adicionado.

Reacción	Velocidad (Rp)
$M_1\cdot + M_1 \longrightarrow M_1\cdot$	$k_{11}[M_1\cdot][M_1]$
$M_1\cdot + M_2 \longrightarrow M_2\cdot$	$k_{12}[M_1\cdot][M_2]$
$M_2\cdot + M_1 \longrightarrow M_1\cdot$	$k_{21}[M_2\cdot][M_1]$
$M_2\cdot + M_2 \longrightarrow M_2\cdot$	$k_{22}[M_2\cdot][M_2]$

Posteriormente, en 1944, la cinética de la copolimerización fué elucidada por Alfrey, Mayo, Simha y Wall, añadiendo al esquema de Dostal la hipótesis de estado estacionario, aplicado a cada tipo de radical separadamente, es decir, las concentraciones de  $M_1\cdot$  y  $M_2\cdot$  deben permanecer constantes; de ello, la velocidad de conversión de  $M_1\cdot$  a  $M_2\cdot$  debe ser igual a la velocidad de conversión de  $M_2\cdot$  a  $M_1\cdot$ .

$$k_{21} [M_2 \cdot] [M_1] = k_{12} [M_1 \cdot] [M_2] \quad \dots (2.2)$$

las velocidades de desaparición de los tipos de monómero está dada por:

$$\begin{aligned} -\frac{d[M_1]}{dt} &= k_{11} [M_1 \cdot] [M_1] + k_{21} [M_2 \cdot] [M_1] \\ -\frac{d[M_2]}{dt} &= k_{12} [M_1 \cdot] [M_2] + k_{22} [M_2 \cdot] [M_2] \end{aligned} \quad \dots (2.3)$$

Por definición  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  y  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ , y combinando las ecuaciones 2.2 y 2.3, puede ser mostrado que la composición del copolímero formada en cualquier instante está dada por:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 [M_2]} \quad \dots (2.4)$$

esta ecuación es conocida como la ecuación de copolimerización.

La cantidad de cada monómero adicionado al copolímero dependerá de las reactividades de cada uno de ellos; es decir, de la facilidad con que un radical  $M_1 \cdot$  reaccione consigo mismo o con  $M_2 \cdot$ .

Las relaciones de reactividad de los monómeros ( $r_1$  y  $r_2$ ) son las relaciones de la constante de velocidad de un radical dado para la adición del propio monómero a la adición del otro, determinando la secuencia en que las diferentes unidades son incorporadas dentro de la cadena en crecimiento. Así, si  $r_1$  es mayor que uno significa que  $M_1 \cdot$  prefiere adicionar  $M_1$ , mientras que si  $r_1$  es menor que 1, prefiere adicionar  $M_2$ . Además si el producto  $r_1 r_2 = 1$ , las unidades se incorporarán al azar, influenciadas por la relación  $M_1/M_2$  alimentada. Por otro lado si  $r_1 r_2$  es menor que 1, las unidades  $M_1$  y  $M_2$  serán colocadas de manera más dispuesta a la alternancia.

Con los valores reportados en la literatura de  $r_1$  y  $r_2$ , para nuestro sistema estireno-acrilato 2 etil hexilo, que son de 0.94 y 0.26 respectivamente y con lo expresado anteriormente podemos concluir que nuestro copolímero en estudio tiende hacia una estructura alternada, ya que el producto  $r_1 r_2$  es menor que 1.

## 2.5. METODOS DE POLIMERIZACION

La polimerización puede llevarse a cabo con el monómero puro (masa), en un disolvente (en disolución), como una emulsión en agua (en emulsión) o en gotas, cada una comprendiendo una polimerización en masa, suspendidas en agua (en suspensión). Los cuatro métodos se aplican comercialmente a polímeros en cadena iniciados por radicales.

Ya que el objetivo principal en este trabajo es la polimerización en emulsión, solamente profundizaremos en el estudio de este tipo de polimerización.

## 2.6. POLIMERIZACION EN EMULSION

Una emulsión es una dispersión de una fase A dentro de una fase B. Puede considerarse como un sistema que contiene dos fases líquidas; una de ellas está dispersa en estado globular dentro de la otra, que es la fase continua y generalmente es agua. Este es el caso de las polimerizaciones en emulsión.

Los cuatro ingredientes esenciales en la polimerización en emulsión son agua, monómero, iniciador y tensoactivo.

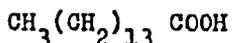
Ya que las disoluciones acuosas de tensoactivos (emulsificantes) muchas veces también llamados surfactantes, agentes de actividad superficial o detergentes, muestran algunas propiedades físicas poco usuales, y que estas deberían afectar los resultados grandemente de una polimerización donde son usados, le dedicaremos la siguiente sección.

Agentes de actividad superficial (6).- Compuestos anfipáticos son moléculas con una estructura polar-no polar, la molécula consta de dos diferentes secciones, una posee características polares y esta es soluble en agua, la otra porción de la molécula es no polar y es soluble en hidrocarburos.

La porción polar de la molécula es comunmente referida como grupo hidrofílico (amante de agua) y el no polar es el grupo hi-

drofóbico (repelente al agua) algunas veces también llamado grupo lipofílico (amante de aceite).

Un ejemplo de este tipo de compuestos anfipáticos es el siguiente:



Hidrofóbica      hidrofílica

Los compuestos anfipáticos son fuertemente adsorbidos y orientados en la superficie (o interfase) de agua. La orientación de las moléculas depende de la naturaleza de la otra fase.

Debido a su tendencia de llegar a ser adsorbidos en la interfase, estos compuestos anfipáticos son muchas veces llamados agentes de actividad superficial o surfactantes.

Estos emulsificantes forman agregados de moléculas o iones llamados micelas cuando la concentración del emulsificante en el medio de la solución excede un valor límite, también llamado concentración micelar crítica (CMC). En esta concentración algunas propiedades físicas de una disolución muestran cambios marcados como: presión osmótica, viscosidad, tensión superficial, conductividad eléctrica.

**Clasificación de los emulsificantes.**— Según la naturaleza del grupo hidrofílico, los agentes de actividad superficial pueden ser divididos en cuatro clases:

- a).— Aniónico
- b).— Catiónico
- c).— Anfotérico
- d).— No iónico

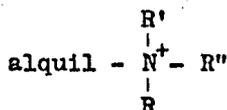
a).— Aniónicos. El pH de la fase acuosa es generalmente básico. Los más ampliamente usados son las sales alcalinas de los ácidos carboxílicos de cadena larga usualmente entre  $C_{12}$  y  $C_{18}$ . Son más efectivos como emulsificantes a pH entre 9 y 11. La emulsión coa-

gula muy fácilmente en medio ácido, dejando los residuos de ácido graso en el polímero.

Los látex preparados con emulsificantes sulfatos o sulfonatos son estables hacia cambios de pH. Algunos de estos emulsificantes son:

Laurato de potasio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-$	$\text{K}^+$
Dodecilsulfato de sodio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-$	$\text{Na}^+$
Acido hexadecilsulfónico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SO}_3^-$	$\text{H}^+$

b).- Catiónicos. El pH de la fase acuosa es generalmente ácido. Normalmente son aminas de cadena larga, de grupo cloruro o sulfato  $(\text{RNH}_3)\text{Cl}$ ,  $(\text{RNH}_3)_2\text{SO}_4$ . Los más comunes son aquellos que poseen la siguiente estructura



Su intervalo de actividad se halla en el lado ácido de la escala de pH y son inestables en medio alcalino. La velocidad de polimerización que se obtiene con emulsificantes catiónicos son usualmente baja y el látex obtenido posee pobre estabilidad.

c).- Anfotérico. Estos emulsificantes contienen tanto el grupo hidrofílico ácido y básico, actúan como emulsificantes catiónicos en medio ácido y como emulsificante aniónico en medio alcalino. La constitución química de tales emulsificantes es



Tales emulsificantes no han sido investigados extensivamente en polimerización en emulsión.

d).- No iónico. Ya que estos emulsificantes son no iónicos en su carácter son sustancialmente insensibles a cambios de pH. Este grupo comprenden los ésteres o ésteres polialcoholes. Algunos pa-

recen funcionar mejor en medios ligeramente ácido. La polimerización procede lentamente, pero mejora considerablemente al usarlo junto con un emulsificante aniónico, con mejores resultados se usan como estabilizadores de emulsiones posteriores a la polimerización.

En la polimerización en emulsión, el emulsificante deberá contar con tres características principales:

- Deberá producir una emulsión estable entre el monómero y la fase acuosa y más tarde un látex estable.
- No debe interferir con el sistema de iniciación o propagación de la reacción.
- No debe impartir propiedades adversas al producto final cuando se tengan residuos de emulsificante en él.

#### INICIADORES

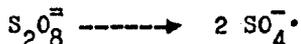
Comunmente se les dá el nombre de catalizadores, aunque en realidad no lo son; se comportan como tales pero intervienen formando parte de la cadena inicial del polímero y por lo tanto no puede regenerarse. Todos los sistemas usados están basados en la liberación de un radical libre activo. Estos radicales activos son producidos por cualquiera de los siguientes pasos:

- a).- Descomposición térmica de un compuesto en radicales libres
- b).- Interacción de reactivos químicos para producir radicales libres.

Radicales libres producidos térmicamente. Muchos tipos diferentes de compuestos orgánicos e inorgánicos sufren descomposición homolítica por calentamiento para producir radicales libres. Los más comunmente usados de estos compuestos son aquellos conteniendo una unión peróxido, - O - O -.

Un iniciador muy importante, el cual es ampliamente empleado en la polimerización en emulsión, es el ión peroxidisulfato el cual puede ser usado como sales de sodio, potasio, o amonio.

Muchas veces es representado como la descomposición térmica para dar radicales ión sulfato como la especie iniciante



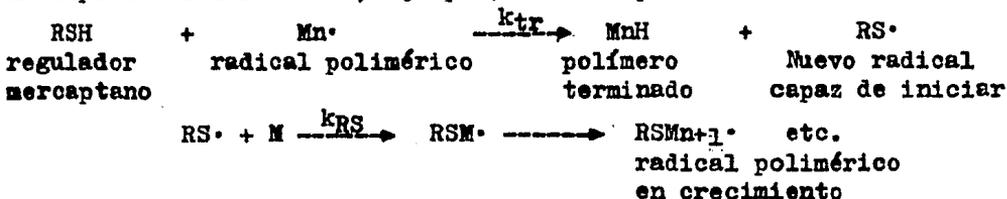
Cada uno de estos compuestos se caracterizan por una temperatura crítica la cual se define como la temperatura a la cual los radicales libres se producen por disociación térmica y por un periodo de vida media bajo condiciones específicas.

#### AGENTE DE TRANSFERENCIA DE CADENA

Los agentes de transferencia de cadena son usados para reducir el peso molecular del polímero en formación.

La función del agente de transferencia de cadena es limitar el crecimiento de una cadena y comenzar otra, por lo tanto, la velocidad de polimerización se mantiene constante ya que por cada radical de polímero perdido, se inicia una nueva cadena. Algunos compuestos orgánicos conteniendo halógeno y azufre funcionan como agentes de transferencia de cadena en polimerización.

Flory (7) se refiere a este fenómeno como aquel en el cual "El centro activo es transferido de una molécula de polímero a otra dejando la primera inactiva y dejando a la segunda con la habilidad de adicionar monómeros sucesivamente". En otras palabras, el agente de transferencia de cadena, es un material el cual detiene el crecimiento de una cadena polimérica y llega a ser él mismo una especie de iniciación, ejemplo; un mercaptano



En la polimerización en emulsión, la concentración de mercaptano en el sitio de reacción, está sujeta a las condiciones de reacción, y la transferencia de RSH de la fase acuosa a la fase orgánica esta influenciada por el grado de agitación y temperatura.

El efecto de la transferencia de cadena en la velocidad de polimerización depende en si la velocidad de reiniciación es comparable a la del radical original en propagación. Las cuatro situaciones posibles que se pueden encontrar son las siguientes:

Caso

1	$k_p \gg k_{tr}$	$k_{RS} \approx k_p$
2	$k_p \ll k_{tr}$	$k_{RS} \approx k_p$
3	$k_p \gg k_{tr}$	$k_{RS} < k_p$
4	$k_p \ll k_{tr}$	$k_{RS} < k_p$

La reiniciación es rápida en el caso 1 y 2 y no se observa cambio en la velocidad de polimerización. El mismo número de moléculas de monómero son consumidas por unidad de tiempo con la formación de un gran número de moléculas de polímero de tamaño pequeño. Cuando la constante de velocidad de la transferencia es mucho más grande que la de propagación (caso 2) el resultado es un polímero de tamaño muy pequeño.

Cuando la reiniciación es lenta comparada con la propagación (caso 3 y 4) se observa un decrecimiento en la velocidad de polimerización así como en  $\bar{X}_n$ . La magnitud del decrecimiento en  $R_p$  está determinada por los valores de  $k_p$  y  $k_{tr}$ .

## 2.6.A. MECANISMO DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION

Varias teorías han sido desarrolladas para tratar de explicar el mecanismo de la polimerización en emulsión. La teoría más aceptada por sus verificaciones experimentales es, la teoría micelar de Harkins (8) para monómeros insolubles en agua, y posteriormente Smith y Ewart (9) desarrollaron la cinética de la polimerización en emulsión basada en esta teoría.

El mecanismo de Harkins de la polimerización en emulsión para monómeros insolubles en agua puede resumirse como sigue:

a).- El monómero de la gota emulsificada se difunde a través de la fase acuosa a la micela de emulsificante donde es solubilizado, esta molécula de monómero solubilizado está rodeada en todos los lados por una monocapa de moléculas de jabón con sus grupos hidrocarburos hacia el aceite y sus grupos polares iónicos hacia el agua exterior.

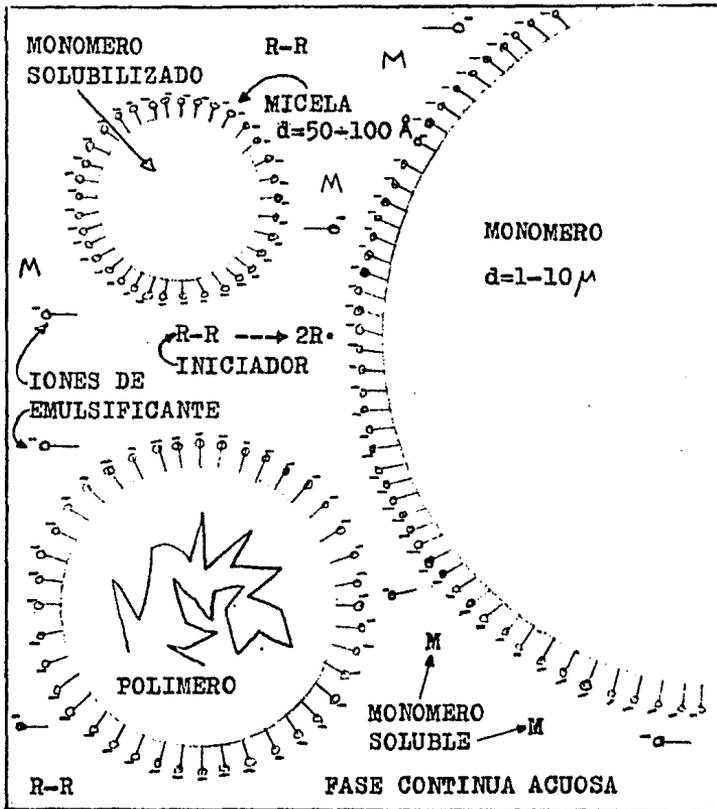
b).- Los radicales libres son generados en la fase acuosa por la acción del iniciador en las moléculas de monómero disueltas.

c).- Las partículas así formadas crecen rápidamente y adsorben una monocapa de emulsificante en su superficie para estabilizarse. Consecuentemente, las micelas de emulsificante inchadas por el monómero no iniciadas desaparecen a una baja conversión. La polimerización procede en las partículas de látex estabilizadas por el emulsificante.

d).- Mientras que las gotas de monómero están presentes, el monómero se difunde en las partículas para mantener una razonable relación de monómero-polímero.

Una representación esquemática de este mecanismo, es mostrada en la figura 1.

FIGURA 1



Las ventajas que presenta este proceso, respecto a los de masa o solución, son:

- En varias aplicaciones, el mismo látex es una forma de uso ideal, tales como en pintura y recubrimientos superficiales, adhesivos, recubrimiento de papel, tratamiento de pieles y textiles, etc.

- El control de la iniciación, propagación, transferencia de cadena y reacciones de terminación son fáciles, en términos generales involucrando temperaturas relativamente bajas en la reacción (0-80 °C).

- Se obtienen altas velocidades de reacción simultáneamente con altos pesos moleculares. Algunos investigadores (10,11), atribuyeron este alto peso molecular a la extremadamente baja velocidad de terminación debido a la alta viscosidad de las partículas de polímero inchadas.

- Puede operarse fácilmente en forma continua.

- La viscosidad de un látex prácticamente es independiente del peso molecular del polímero que contiene. Se ve muy poco afectada durante la reacción, pudiéndose alcanzar altas concentraciones del polímero a bajas viscosidades, facilitando así la agitación y la transferencia de calor, o bien la transferencia de masa cuando se requiere bombeo a través de tuberías.

- Cuando se necesita el polímero en forma sólida, simplemente se coagula el látex y el producto se lava y seca.

- El medio continuo es agua, eliminando los costos que involucran el uso de solventes y reduciendo el riesgo de incendio.

Algunas desventajas son:

- El producto obtenido es invariablemente contaminado por el emulsificante o residuos de productos de descomposición.

- No todos los monómeros insaturados pueden polimerizar por este proceso (v. gr.: propileno e isobutileno).

## 2.6.B. CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN

El tratamiento teórico de Smith y Ewart (9), de la cinética de la polimerización en emulsión considera un sistema consistente de  $1 \text{ cm}^3$  de fase acuosa teniendo suspendidas en él  $N$  sitios de reacción aislados (partícula de polímero) de un volumen  $V$  y un área interfacial  $a$ . Estos investigadores obtuvieron la expresión de la velocidad de polimerización de un radical libre en un sitio de reacción y del número de sitios de reacción para el caso en el cual el número de radicales libres por sitio de reacción es aproximadamente  $1/2$ . La existencia de este caso explica la extraordinaria alta velocidad de polimerización y alto peso molecular observado en polimerización en emulsión.

Bajo estas condiciones, la velocidad de polimerización por  $\text{cm}^3$  de solución acuosa está dada por la expresión simple.

$$\frac{dM}{dt} = k_p [M] \frac{N}{2}$$

y

$$N = K \left( \frac{\rho'}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S)^{3/5}$$

$$0.37 < K < 0.53$$

$\rho'$  = vel. de formación de radicales libres por  $\text{cm}^3$  de fase acuosa.

$\mu$  = vel. de incremento en volumen de una partícula (constante)

$a_s$  = área interfacial

$S$  = cantidad total de emulsificante en forma de micelas

El grado de polimerización también depende del número de partículas

$$\bar{X}_n = \frac{k_p N [M]}{P}$$

$$P = \frac{d[M]}{dt}$$

En la polimerización en emulsión puede aumentarse la velocidad aumentando el número de partículas de polímero. Si la velocidad

de iniciación se mantiene constante, el grado de polimerización aumenta en lugar de disminuir al crecer la velocidad de propagación.

Dado que el número de partículas de polímero está determinado por el número de micelas de jabón inicialmente presentes, tanto la velocidad como el peso molecular aumentan con mayores concentraciones de jabón.

La cinética de Smith-Ewart propone que:

$$R_p \propto N; [I]^{0.4}; [E]^{0.6}$$

$$N \propto [I]^{0.4}; [E]^{0.6}$$

$$\bar{X}_n \propto N; [E]^{0.6}; [I]^{-0.6}$$

### 2.6.C. EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL EMULSIFICANTE EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION.

Considerando el caso ideal, la velocidad de polimerización depende del número de partículas formadas, es proporcional a la concentración del emulsificante llevada a la potencia de 0.6. Experimentalmente, varios autores encontraron que la velocidad de polimerización en emulsión es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración del emulsificante (12, 13, 14). Duck, Waterman y La Heij (15) encontraron que en el caso del jabón del ácido versático usado en una receta de SBR en frío, la velocidad de polimerización fué proporcional a la potencia de 0.5 de la concentración del jabón.

No es desconocido que algunas polimerizaciones ocurren abajo de la concentración micelar crítica (CMC) en ciertos casos, este fenómeno fué reportado por varios autores. Esto parece ocurrir cuando el emulsificante usado tiene una alta CMC, como la del caprilato de potasio (13).

Medvede y colaboradores (16) reportaron interesantes investigaciones del efecto de la adición de emulsificante en el curso de la polimerización de estireno. Con jabones alquil sulfonatos e iniciador peróxidisulfato o peróxido de benzoilo a 40-50 °C y a concentraciones de emulsificante, las cuales daban partículas completamente cubiertas de jabón; la adición de más emulsificante a conversiones abajo de 50% resultaba un incremento en la velocidad de polimerización proporcional a la cantidad extra de emulsificante adicionado. A altas concentraciones de emulsificante inicial, la superficie de las partículas llegaban a ser saturadas con jabón, y el incremento de la velocidad no ocurría en adición de más jabón, y el incremento de la velocidad no ocurría en adición de más jabón durante la polimerización.

Chernikhov y Margaritova (17) demostraron que un cambio en la

composición del emulsificante podría dar un cambio en la estereestructura del poli(isopreno) hecho en emulsión.

Morton y colaboradores (18) en experimentos con estireno mostraron que el número de partículas se incrementa con la concentración de emulsificante como se esperaba, y que la velocidad por partícula es ligeramente alta a bajas concentraciones de jabón. En experimentos con butadieno Morton y colaboradores mostraron el efecto de la concentración inicial de emulsificante en el número de partículas y velocidad por partículas se muestran en la tabla I.

De estos experimentos, se pudo ver que el número de partículas se incrementa con la concentración de emulsificante en la carga inicial de la polimerización; la velocidad por partícula no muestra mucho cambio y que el número de partícula es proporcional a la concentración de emulsificante llevada a la potencia 0.5 .

Bartholome y Gerrens (19) llevaron a cabo algunos experimentos usando el método dilatométrico para determinar la velocidad de polimerización. Para la polimerización de estireno, usaron el emulsificante llamado Amphosite, el cual es una sal de potasio de una olefina de  $C_{18}$  sulfonada. El efecto de la variación de concentración del emulsificante en la velocidad, peso molecular, número de partículas, y la concentración de monómero en la partícula se muestra en la tabla II. Encontraron que el número de partículas de látex formado,  $N$  por  $cm^3$  de fase acuosa depende de la concentración de emulsificante a la potencia  $3/5=0.6$

Mertens (20) llevó a cabo experimentos para ver como afectaba la concentración y naturaleza del emulsificante en el peso molecular del poli(metacrilato de metilo), polimerizado en emulsión.

TABLA I

Tamaño y número de partícula en látex de polibutadieno

Temperatura de polimerización 50°C

Concentración emulsificante (%)	1.4	2.8	5.6		
Velocidad (%/hr)	3.74	4.83	7.66		
Conversión (%)	32.6	77.0	29.4	65.0	62.9
Diámetro partícula D <sub>s</sub> (Å)	490.0	790.0	440.0	660.0	590.0
Diámetro partícula D <sub>n</sub> (Å)	360.0	580.0	330.0	480.0	430.0
N/ml agua x 10 <sup>-15</sup>	7.0	4.4	9.2	6.7	8.8
N x s/g jabón x 10 <sup>-17</sup>	5.0	3.2	3.3	2.4	1.6
velocidad/partícula 10 <sup>22</sup>	-	13.1	-	11.1	13.4

N x s es el número de partículas por gramo de emulsificante

TABLA II

Conc. emulsificante g/cm <sup>3</sup> fase acuosa (x10 <sup>3</sup> )	Vel. de polim. (moles/cm <sup>3</sup> /seg)X10 <sup>3</sup>	N(x10 <sup>-13</sup> ) (cm <sup>3</sup> )	C <sub>0i</sub> x 10 <sup>3</sup> (moles/cm <sup>3</sup> )
0.643	2.18	3.12	5.61
1.03	3.16	4.25	5.15
1.29	3.80	5.00	4.92
1.80	5.01	7.27	5.44
2.57	6.40	8.44	5.51
3.86	8.02	9.20	5.57
5.15	9.57	12.76	5.79
7.72	12.06	14.04	5.72
10.30	13.87	-	5.73
15.45	15.98	-	5.75
20.60	18.12	-	5.75
25.75	19.68	-	5.94

Con el uso de un emulsificante aniónico, o una mezcla de aniónico y no iónico resultó un polímero de bajo peso molecular, mientras que el peso molecular del polímero producido con un emulsificante catiónico resultó significativamente más alto que el obtenido con los otros dos emulsificantes.

Wendler y colaboradores (21) determinaron la dependencia de la cinética global y número de partícula de látex con respecto a la concentración de iniciador y emulsificante en polimerización en emulsión del butadieno usando una relación agente de transferencia-monomero de 0.016:1, mucho más grande que en la polimerización convencional. Los exponentes para la concentración de emulsificante e iniciador en la ecuación cinética están de acuerdo con la predicción de la teoría de Smith y Ewart (1948). Los exponentes para la concentración de emulsificante e iniciador como una función de  $N$  igual a uno.

Smuparek (22), observó que en una emulsión conteniendo metacrilato de butilo, acrilato de butilo y ácido acrílico polimerizados en una atmósfera de  $N_2$ , y adicionándole gradualmente una sal de sulfato de sodio alquil éter de polietilenglicol, que la velocidad de polimerización inicial se incrementa con el incremento de la sal. La velocidad de reacción y la aglomeración de partículas de polímero fué dependiente de la relación de la sal adicionada en el contenido inicial del reactor y la mezcla de monómeros.

Ono y colaboradores (23), observaron que el diámetro final de partícula decrece con el incremento de la concentración del surfactante, en la preparación de los polímeros, poli(ácido metacrílico-co-estireno) y poli(metacrilato de metilo-co-estireno), por polimerización en emulsión, usando como emulsificante éter nonil fenil polioxietileno y  $K_2S_2O_8$  como iniciador; las conversiones fueron casi independientes de la concentración del surfactante.

Ono y colaboradores (24), mostraron también que el diámetro de partícula, en los látex de poli(metacrilato de metilo), poli(acrilonitrilo-co-metacrilato de metilo), y poli(acrilonitrilo-co-estireno) preparados usando varias combinaciones de surfactante aniónico-no iónico, se incrementa cuando la proporción del surfactante no iónico en la mezcla se incrementa, y también depende del valor de HLB del surfactante no iónico usado.

Al-Shahib, Dunn (25), mostraron que en la polimerización de estireno en presencia de un emulsificante de sal de sodio del ácido ( $C_{10}-C_{18}$ ) alquil sulfato a una concentración que está por encima de la CMC, para los miembros menores de la serie, solo un pequeño incremento en el número de partículas de látex y velocidad de polimerización es observado, con el incremento en la longitud de cadena en el surfactante. Este incremento fué atribuido a un incremento en la concentración de micelas de surfactante.

Antonova y colaboradores (26), mostraron que, en la polimerización en emulsión de estireno con ácido metacrílico, los monómeros (diferiendo en su solubilidad en agua), y el tipo de emulsificante usado determinan la naturaleza de la superficie de micela formada, el sitio de iniciación e influyen en la velocidad de polimerización y propiedades del copolímero. Ya que los monómeros sufren separación de fases dependiendo de la naturaleza del emulsificante, polímeros de diferentes estructuras pueden ser obtenidos. Copolímeros en bloque son obtenidos en la presencia de emulsificantes aniónicos, copolímeros atácticos en la presencia de emulsificantes catiónicos, y homopolímero ácido metacrílico en la presencia de emulsificantes no iónico (ocurre polimerización selectiva). Los emulsificantes estudiados fueron; dodecil sulfato de sodio, cloruro de dodecilamonio, poli(N, N-diethylaminoetil metacrilato), Progrès y OP-10.

Ono y colaboradores (24), mostraron también que el diámetro de partícula, en los látex de poli(metacrilato de metilo), poli(acrilonitrilo-co-metacrilato de metilo), y poli(acrilonitrilo-co-estireno) preparados usando varias combinaciones de surfactante aniónico-no iónico, se incrementa cuando la proporción del surfactante no iónico en la mezcla se incrementa, y también depende del valor de HLB del surfactante no iónico usado.

Al-Shahib, Dunn (25), mostraron que en la polimerización de estireno en presencia de un emulsificante de sal de sodio del ácido ( $C_{10}$ - $C_{18}$ ) alquil sulfato a una concentración que está por encima de la CMC, para los miembros menores de la serie, solo un pequeño incremento en el número de partículas de látex y velocidad de polimerización es observado, con el incremento en la longitud de cadena en el surfactante. Este incremento fué atribuido a un incremento en la concentración de micelas de surfactante.

Antonova y colaboradores (26), mostraron que, en la polimerización en emulsión de estireno con ácido metacrílico, los monómeros (diferiendo en su solubilidad en agua), y el tipo de emulsificante usado determinan la naturaleza de la superficie de micela formada, el sitio de iniciación e influyen en la velocidad de polimerización y propiedades del copolímero. Ya que los monómeros sufren separación de fases dependiendo de la naturaleza del emulsificante, polímeros de diferentes estructuras pueden ser obtenidos. Copolímeros en bloque son obtenidos en la presencia de emulsificantes aniónicos, copolímeros atácticos en la presencia de emulsificantes catiónicos, y homopolímero ácido metacrílico en la presencia de emulsificantes no iónico (ocurre polimerización selectiva). Los emulsificantes estudiados fueron; dodecil sulfato de sodio, cloruro de dodecilamonio, poli(N, N-dietilaminoetil metacrilato), Progress y OP-10.

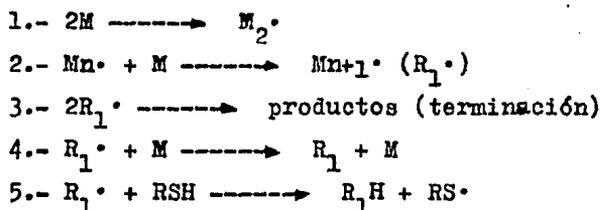
Vil'shanskii y colaboradores (27), encontraron que la distribución de tamaño de partículas de poli(estireno), preparado por polimerización en emulsión en la presencia de emulsificantes Tween 20 1-5%, Tween 40 ó Tween 80 y  $Bz_2O_2$  ó AIBN, es similar que el preparado con emulsificantes iónicos. El radio de partícula decrece, y el número de partículas se incrementa con el incremento de la concentración de emulsificante.

Suetterlin (28), relacionó el número de partículas,  $N$ , de estireno y de algún poli(metacrilato) con la concentración del decilsulfato de sodio, en la polimerización en emulsión, y fué representado con  $N \propto S^x$ , donde  $S$ ; concentración del jabón y  $x < 1$  y es una función de la polaridad del monómero y solubilidad en agua. Para la polimerización de estireno arriba de la CMC,  $x=0.6$ . Para una serie de polimetacrilatos,  $x$  varia con la concentración de jabón.  $N$  se incrementa con el incremento de la solubilidad o polaridad de los monómeros a concentraciones de jabón abajo de la CMC. En la CMC, los monómeros menos polares fueron descritos por altos valores de  $x$ . Arriba de la CMC,  $x$  decrece con el incremento de la polaridad del monómero.

Tur'yan y colaboradores (29), mostraron que la conversión de estireno (en copolimerización en emulsión con N-metilmetacrilamida en la presencia de  $K_2S_2O_8$  a 333-343 °K) se incrementa con un decremento de la concentración de estireno en la mezcla de reacción y con un incremento en la concentración de emulsificante e iniciador.

## 2.7. DEFINICION Y EVALUACION DE LA CONSTANTE DE TRANSFERENCIA

Una interpretación cuantitativa del efecto del agente de transferencia en el peso molecular fué dada por Mayo (30), la cual aplicó a la polimerización térmica de monómero M en solvente (agente de transferencia de cadena) RSH. En tal sistema la secuencia de reacciones podrian estar dadas como se muestra abajo



En esta secuencia, la reacción 1 representa la interacción de dos moléculas de estireno para dar un diradical. Reacción 2 es la reacción de propagación, y 3 representa la terminación de dos radicales. La reacción 4 representa la transferencia de cadena con monómero y 5 representa transferencia de cadena con el solvente. La reacción química involucrada en 5 es la transferencia de un átomo univalente del agente de transferencia al radical polimérico.

Si el monómero se adiciona rápidamente a  $RS \cdot$  una nueva cadena es formada, y el agente de transferencia reduce el peso molecular pero no afecta la velocidad de polimerización. Cualitativamente es evidente que la extensión a la cual el peso molecular es reducido por el agente de transferencia depende de las velocidades relativas de la reacción de propagación 2 y la reacción de transferencia 5. El efecto podría ser expresado cuantitativamente de una manera simple. El grado de polimerización número promedio,  $\bar{X}_n$ , es igual a la velocidad de crecimiento de cadena ( $-dM/dt$ ) dividido por la velocidad total de terminación de cadena (reacciones 3, 4 y 5). Esto podría ser calculado con las siguientes suposiciones:

a).- La reactividad de un radical polimérico en crecimiento es independiente de su longitud de cadena.

b).- Los radicales formados en las reacciones 4 y 5 son tan re-activos como aquellos formados en 1 y 2.

c).- La hipótesis de estado estacionario puede ser aplicado.

Por lo tanto

$$\bar{X}_n = \frac{k_2 [R_1 \cdot] [M]}{k_3 [R_1 \cdot]^2 + k_4 [R_1 \cdot] [M] + k_5 [R_1 \cdot] [RSH]}$$

Dado que el estado estacionario es:

$$[R_1 \cdot] = (k_1/k_3)^{1/2} [M]$$

la transformación algebraica da como resultado:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_5 [RSH]}{k_2 [M]} + \frac{(k_1 k_3)^{1/2} + k_4}{k_2}$$

En monómero puro el primer término en el lado derecho es igual a cero y el segundo término es igual al recíproco del grado de polimerización en la ausencia del agente de transferencia,  $X_0$ . La cantidad  $k_5/k_2$  es definida como la constante de transferencia  $C_s$ . La  $C_s$  es así la constante de velocidad para transferencia de cadena con el agente de transferencia dividida por la constante de velocidad para crecimiento de cadena. Por lo tanto:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = C_s \frac{[RSH]}{[M]} + \frac{1}{X_0}$$

y una gráfica de  $1/\bar{X}_n$  contra  $RSH/M$  da una línea recta cuya pendiente es la constante de transferencia.

## 2.7.A. EFECTO DEL AGENTE DE TRANSFERENCIA EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION

W. V. Smith (31) llevó a cabo varios experimentos para ver el efecto del agente de transferencia de cadena en la polimerización en emulsión. Smith realizó la polimerización del butadieno con los siguientes agentes de transferencia: n-amil mercaptano, n-hexil mercaptano, n-octil mercaptano, n-nonil mercaptano, n-decil mercaptano, n-undecil mercaptano, n-dodecil mercaptano, n-tridecil mercaptano y n-tetradecil mercaptano. Además llevó a cabo la polimerización del estireno con n-amil mercaptano, n-undecil mercaptano, n-dodecil mercaptano y n-tridecil mercaptano.

En estos experimentos mostró que la constante de transferencia  $C_s$  es prácticamente la misma para todos los mercaptanos de bajo peso molecular hasta el n-decil mercaptano, mientras que para aquellos arriba del n-decil mercaptano, las constantes de transferencia son menores para los mercaptanos con mayor número de átomos de carbono. El valor de  $C_s$  es sustancialmente independiente del número de átomos de carbono en el mercaptano hasta 10 átomos de carbono en el caso de butadieno y que los átomos adicionales sucesivamente la hacen pequeña. Además se vió que la velocidad de polimerización es casi la misma para todos los mercaptanos de alto peso molecular (aquellos con 8 o mas átomos de carbono) pero esta llega a ser definitivamente menor para los mercaptanos de bajo peso molecular.

Bush y Segal encontraron que la constante de transferencia  $C_s$  para el n-tetradecil mercaptano, utilizado en la polimerización en emulsión del butadieno-estireno (SBR), fué de 0.49 cuando está presente desde el inicio de la polimerización, mientras que, cuando se adiciona a un 60% de conversión este valor es de 0.45 y se encontró también que este valor aumenta ligeramente a 0.6 cuando es adicionado al 90% de conversión (32).

D. Kekhaiov y D. Dovreva (33) estudiaron el efecto del terdodecil mercaptano contenido en la microestructura del hule butadieno-estireno preparado por copolimerización de estireno con hule butadieno. Encontraron que con un incremento del terdodecil mercaptano, contenido en la mezcla polimérica, el tamaño y distribución de tamaños de las partículas se incrementa, y la velocidad de conversión del monómero decrece. La viscosidad del sistema decrece con el incremento en la concentración del mercaptano.

V. D. Enal'ev y colaboradores (34), encontraron que la velocidad de copolimerización del estireno con hule, (en la presencia de  $Bz_2O_2$  ó ter-butilperbenzoato y regulador de cadena lauril mercaptano a  $75^\circ C$ ) decrece con el incremento de la concentración del lauril mercaptano, cuando la concentración de catalizador permanece constante. El peso molecular de la cadena de poli(estireno) decrece inicialmente, pero con el incremento de la conversión de estireno el peso molecular se incrementa a un nivel observado sin el regulador a una conversión del 10-30%. Resultados similares fueron también observados en la presencia de butil mercaptano, ter-octil mercaptano, ter-decil mercaptano, terdodecil mercaptano y ter-pentadecil mercaptano.

C. Y. Whang y colaboradores (35), demostraron que la velocidad de polimerización de estireno a  $50^\circ C$  decrece en la presencia del agente de transferencia  $CBr_4$ , presumiblemente debido a el incremento en la velocidad de salida de radicales libres de las partículas. El  $CBr_4$  reduce la captura de radicales libres en las partículas de látex.

Mamoru Nomura y colaboradores (36), examinaron extensivamente los efectos de los agentes de transferencia de cadena en la nucleación y crecimiento de las partículas de polímero, en la po-

limerización en emulsión del estireno. Los agentes de transferencia de cadena usados son  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBr}_4$ , etil mercaptano, butil mercaptano y 1-dodecanotiol. Con un incremento en la cantidad de los agentes de transferencia cargados, encontraron que la velocidad de polimerización decrece. Por otra parte el número de partículas de polímero formado se incrementa inicialmente y después decrece.

J. C. Lenain y colaboradores (37), mostraron mediante el análisis por RMN del poli(acetato de vinilo) preparado en la presencia de agua oxigenada  $\text{H}_2\text{O}_2$  (un buen agente de transferencia) y metanol que la presencia de  $\text{O}_2$  incrementa la hidrólisis y decrece el peso molecular con el incremento de la conversión.

A. G. Sayadyan y colaboradores (38), mostraron que la presencia del  $\text{CCl}_4$  en la polimerización en emulsión del acetato de vinilo, decrece la velocidad de reacción. La capacidad reguladora de peso molecular del  $\text{CCl}_4$  fué más alta que la del  $\text{AcH}$ , o n-dodecil mercaptano. El polímero obtenido en presencia del  $\text{CCl}_4$  fué menos ramificado que el obtenido en ausencia del mismo. El peso molecular del polímero decrece de 475,000 a 21,600 cambiando la concentración del  $\text{CCl}_4$  de 0 a 1.2% (en peso del polímero).

V. N. Pavlyuchenko y colaboradores (39), encontraron que la cinética de polimerización en emulsión del estireno y su copolímero con acrilonitrilo en la presencia de semillas de látex de poli(butadieno) y regulador de peso molecular terdodecil mercaptano depende de 2 factores: reacción del terdodecil mercaptano con el iniciador ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) el cual incrementa la velocidad inicial, y el escape de radicales libres de micelas y partículas en emulsión via transferencia de cadena. El segundo factor predomina ya que en la mayoría de los casos la velocidad de polimerización decrece con el incremento de la concentración del terdodecil mercaptano.

Al polimerizar estireno en emulsión a 50 °C (con persulfato como iniciador), Kolthoff y Dale (40) encontraron que la presencia del n-dodecil mercaptano alteraba "ligeramente" la cinética de polimerización cuando se encuentra en concentraciones de 0 a 2 partes por cada cien de estireno. Atribuyeron el efecto al factor diluyente del mercaptano sobre el monómero y concluyeron que el mercaptano (en las concentraciones reportadas) no altera seriamente la cinética de polimerización.

Kolthoff y Harris (41) copolimerizaron estireno y butadieno en emulsión en proporción 25:75 a 50 °C y ensayaron varios mercaptanos alifáticos primarios y terciarios. Los mercaptanos cuyas cadenas contenían de 10 a 12 carbonos, resultaron ser los mejores promotores: con ellos se alcanzaron las mayores conversiones en tiempos iguales de reacción. El n-dodecil mercaptano fué el más notable.

En el mismo trabajo, Kolthoff y Harris hallaron un efecto demorador (aunque muy ligero) cuando el n-dodecil mercaptano estuvo presente en concentraciones mayores de  $2 \times 10^{-3}$  mg/l.

Starkweather (42), basándose en el ensayo que hicieron de varios mercaptanos alifáticos lineales, ramificados y aromáticos concluyen que los mercaptanos más efectivos son los que contienen entre 11 y 14 carbonos. Ellos trabajaron a 40 °C con un sistema formado por estireno-butadieno (25/75), persulfato de potasio, sosa y mezcla de jabones de ácido graso-ácido abiático (4/1)

El mercaptano más destacado fué el n-dodecil mercaptano. Sin embargo, Marwell y Lewis (43) afirman que el n-octil mercaptano supera al n-dodecil mercaptano en eficiencia cuando se trabaja a 110 °C con el mismo sistema.

Alvarez (44), encontró que el  $\text{CCl}_4$  controla el peso molecular en forma apreciable en la copolimerización en emulsión del poli-

(estireno-co-acrilato de butilo), en comparación, con la copolimerización sin  $\text{CCl}_4$  donde se obtienen pesos moleculares del orden de millones, mientras que con  $\text{CCl}_4$  se obtuvo del orden de ci en mil.

Archundia y Cordova estudiaron el sistema estireno-metacrilato de metilo en copolimerización en emulsión. Ellos observaron que el iniciador ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) incrementa la rapidez de reacción y la conversión notablemente. Por otro lado el electrolito ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) mostró un efecto negativo apreciable en la rapidez de reacción, al aumentar la cantidad de este se observó una disminución de la rapidez de reacción. Al aumentar la cantidad del emulsificante (lauril sulfato de sodio) tanto la rapidez de reacción como la conversión se incrementa apreciablemente (45).

García (46), estudió el efecto del iniciador en la copolimerización del poli(estireno-co-acrilato de butilo) encontrando que la conversión global final aumenta al aumentar la cantidad del iniciador, en este caso fué persulfato de potasio, encontrándose además que el peso molecular del polímero no se ve afectado por el iniciador en forma apreciable.

Reyes y García (47), estudiaron el efecto de la concentración del n-dodecil mercaptano en la copolimerización en emulsión del estireno-acrilato de butilo. Cuando la cantidad del n-dodecil mercaptano fué mínima, obtuvieron la velocidad de reacción más rápida, mientras que, cuando la cantidad de mercaptano fué mayor las velocidades de reacción disminuyeron. En este mismo trabajo se pudo observar que en cuanto mayor es la cantidad de mercaptano, menores pesos moleculares se obtienen.

Con los resultados obtenidos de Reyes y García, se calculó la constante de transferencia para el n-dodecil mercaptano, en el sistema estireno-acrilato de butilo encontrándose un valor de 0.26.

## CAPITULO III

## EXPERIMENTACION

El objetivo de este trabajo, como ya se ha explicado con anterioridad es el de estudiar los efectos que diferentes agentes de transferencia pudieran provocar en la cinética de la copolimerización de estireno-acrilato 2 etil hexilo y en las propiedades de los productos: estos experimentos consisten principalmente en llevar a cabo varias reacciones de copolimerización en emulsión con tres diferentes agentes de transferencia y a tres niveles de concentración para cada uno de ellos, a temperatura constante y atmósfera inerte  $N_2$ , en un baño con agitación. Seguir la cinética y observar los efectos sobre los productos poliméricos. Después, obtener las propiedades finales, hacer comparaciones en función de muestras variables y explicar dichas comparaciones.

## 3.1. LA FORMULACION

Para establecer la formulación adecuada, se llevaron a cabo varios ensayos con diferentes formulaciones, reportadas en trabajos anteriores. En los ensayos previos la cantidad de iniciador (persulfato de potasio) resultó insuficiente, ya que la cinética de reacción fué demasiado lenta. De esta manera se llegó a establecer la formulación correcta, la cual se muestra en la tabla 3.1 en ella se ajustaron las cantidades para tener la carga suficiente para una botella de reacción, en la cual, se llevó a cabo la polimerización.

TABLA 3.1

## CANTIDAD

SUSTANCIA	FIJA	VARIABLE	% EN PESO <sup>+</sup>
Estireno	14.1 ml		90
Acrilato 2 etil hexilo	1.6 ml		10
Lauril sulfato de sodio	0.56 g		4
Carbonato de potasio	0.28 g		1.98
Persulfato de potasio	0.05 g		0.35
Agua	84.56 g		600.42
Agente de transferencia		0.07 g, 0.14 g 0.21 g	0.5, 1.0, 1.5

(+) El % en peso es calculado con respecto al 100% de los monómeros en la formulación.

Los agentes de transferencia usados fueron: n-butil mercaptano ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ), fenil mercaptano ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ ) y n-dodecil mercaptano ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ).

## 3.2. EQUIPO Y REACTIVOS

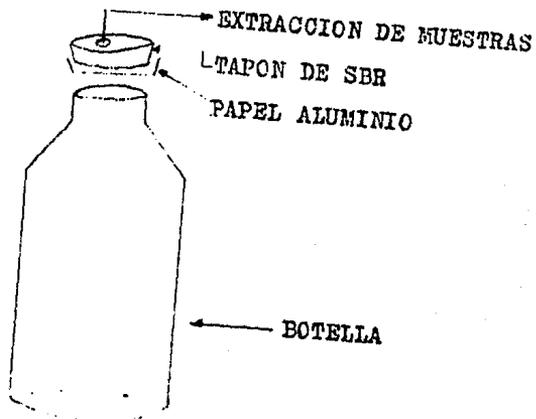
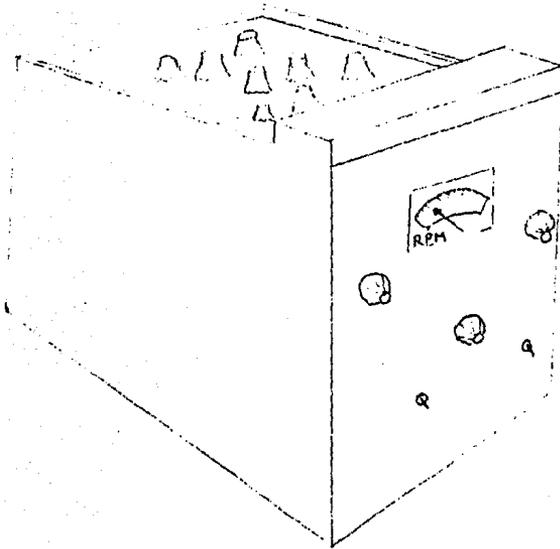
Se utilizó un baño de temperatura constante, Marca New Brunswick Scientific CO. ; Modelo RW 650; Serie No. 57364, provisto de un mecanismo de agitación oscilatorio, en el interior del cual se colocaron las botellas de reacción que tienen una capacidad de 200 ml las cuales son ámbar y soportan una presión de 2 atmósferas, estas botellas están provistas de un tapón de hule butadieno-estireno, que permiten extraer las muestras por medio de una jeringa de vidrio de 10 ml. La figura 3.1 muestra el equipo utilizado para la polimerización.

Los monómeros utilizados fueron el estireno, grado técnico (PEMEX), y el acrilato 2 etil hexilo, grado técnico (Celanese Mexicana S. A.). El emulsificante fué el lauril sulfato de sodio,

reactivo analítico (Nutritional Biochemicals Corp.). Carbonato de potasio, reactivo analítico (J.T. Baker). El iniciador fué el persulfato de potasio, reactivo analítico (Monterrey reactivo analítico). Los agentes de transferencia utilizados fueron: n-dodecil mercaptano, reactivo analítico (Aldrich), n-butil mercaptano, reactivo analítico (Matheson Coleman y Bell) y fenil mercaptano, reactivo analítico (Aldrich). Agua destilada y deionizada fué usada para todos los experimentos.

Condiciones de trabajo: Todas las condiciones de trabajo se conservaron sin cambio. Temperatura de reacción  $60^{\circ}\text{C} - 2^{\circ}\text{C}$ , atmósfera inerte con nitrógeno comercial y agitación de 125 RPM.

FIGURA 3.1



### 3.3. PROCEDIMIENTO

1.- Lavado de monómeros. Para eliminar el tiempo de inducción durante la copolimerización se extrajeron los inhibidores que los monómeros contenían para impedir su polimerización durante su almacenamiento siguiendo las instrucciones de la literatura. El lavado de los monómeros se lleva a cabo agregando varias porciones de una disolución de sosa del 5% en un embudo de separación (3 porciones, en cantidad igual a 2/3 partes del volumen del monómero, cada una). Agitar vigorosamente, dejar reposar y desechar la parte acuosa. Después lavarlo con agua destilada tres veces para quitar algún residuo de NaOH.

2.- Pesar el emulsificante, agente de transferencia, carbonato de potasio e iniciador.

3.- Disolver en agua destilada y deionizada el emulsificante y el carbonato de potasio. Alimentar a la botella de reacción.

4.- Mezclar, en un vaso de precipitados, los monómeros lavados y el agente de transferencia. Alimentar a la botella de reacción.

5.- Burbujear nitrógeno a la botella de reacción por espacio de 60 segundos.

6.- Agregar el iniciador a la mezcla de reacción. Para ello, disolverlo en agua destilada y deionizada, de preferencia fría, para evitar la rápida descomposición del iniciador antes de ser alimentado.

7.- Colocar la botella de reacción en el baño, previamente calentado a 60°C, e iniciar la agitación. En este momento se toma una muestra de 4 ml de la emulsión y se considera el tiempo cero de reacción ( $t=0$ ). Recibir las muestras en frascos con unos cristales de hidroquinona.

8.- Tomar muestras de 4 ml de la emulsión reaccionante cada 15 minutos.

### 3.4. PURIFICACION DEL PRODUCTO

Debido a que la caracterización del copolímero exigía muy alta pureza se tuvo que purificar el producto siguiendo el método que se expone en seguida.

#### 3.4.A. TRATAMIENTO DEL LATEX (COAGULACION)

1.- Una vez terminada la reacción de copolimerización se coagula el látex, goteandolo en una solución al 5 % de sulfato de aluminio ( $Al_2(SO_4)_3$ ) en cantidad aproximada a 3/4 partes del volumen del látex. Al mismo tiempo se agitaba moderadamente para obtener coágulos grandes y esponjados para que fuesen después fáciles de separar.

2.- Separar el polímero coagulado.

3.- Lavar el polímero con agua destilada, para quitar el jabón y el sulfato de aluminio que haya quedado adherido a él.

4.- Secado de la masa de polímero en una charola de aluminio con una corriente de aire caliente (40 °C) dentro de un horno.

5.- Almacenar el polímero seco y bien identificado.

#### 3.4.B. PURIFICACION DEL POLIMERO

1.- Disolver el copolímero seco, en cloroformo, en una relación sólido:solvente 1:10, hasta disolución total para separar los residuos de electrolitos inorgánicos que eran insolubles en solventes orgánicos y por decantación se eliminan.

2.- Filtrar en vidrio poroso. En caso que el filtrado sea muy lento, utilizar papel filtro, colocando el kitasato en un recipiente con hielo y evitar la volatilización del cloroformo. Si lo último llega a ocurrir, hacer vacío en forma intermitente.

3.- Pasar la disolución a un vaso de precipitados y colocarlo en hielo.

4.- Agitar con magneto y agregar, gota a gota, metanol hasta enturbiar la solución. El metanol debe estar frío y contaminado con unas gotas de solución de cloruro de calcio.

5.- Separar el precipitado y colocarlo en una charola de aluminio.

6.- Meter a la estufa y secar a 40°C con vacío.

7.- Etiquetar bien el polímero puro y almacenarlo.

### 3.5. CARACTERIZACION DEL COPOLIMERO

#### 3.5.A. SECUENCIA PARA CALCULAR EL % DE CONVERSION POR EL METODO GRAVIMETRICCO.

a).- Preparar las charolas, etiquetarlas y pesarlas.

b).- Tomar 4 ml de muestra de la botella de reacción, a los intervalos requeridos, agregárselos a las charolas y pesarlas.

c).- Colocar las charolas en una estufa a una temperatura de 45°C y dejarlas secar, hasta tener peso constante.

Se obtiene con esto el peso del polímero sólido en la muestra que corresponde al copolímero con algunos residuos sólidos del látex que no se evaporan.

#### 3.5.B. SECUENCIA PARA CALCULAR EL DIAMETRO DE PARTICULA Y NUMERO DE PARTICULA, POR EL METODO DE DISPERSION LUMINOSA.

El espectrofotómetro de luz utilizado marca Brice-Phoenix está construido de los siguientes accesorios:

1.- Una fuente de luz (lámpara de sodio)

2.- Dos filtros de luz: Verde  $\lambda=546.1$  nm., Azul  $\lambda=435.6$  nm.

3.- Un disco giratorio o selector del ángulo de observación de la luz dispersada.

4.- Tablero de control de precisión, con botones de ajuste de escala fino, medio y grueso.

5.- Un graficador que recibe la señal de la dispersión de luz.

6.- Una celda de vidrio tipo (Standard 36 mm cilíndrica), fabricada de vidrio óptico, donde se coloca la muestra.

7.- Un dispositivo de paso de luz.

8.- Cuatro filtros de densidad neutral que son usados como atenuadores ópticos. Los filtros tienen los siguientes valores de transmitancia:

No. 1 (Rojo) - 50 %

No. 3 (Verde) - 12 %

No. 2 (Amarillo) - 25 %

No. 4 (Azul) - 6 %

#### PRECAUCIONES PARA MANEJAR EL APARATO

A).- Nunca operar con el paso de luz abierto, con el ángulo de dispersión colocado en 0, ya que se puede saturar la celda de recepción de luz.

B).- No abrir la compuerta cuando esté abierto el paso de luz, ya que el aparato se puede desajustar.

C).- Nunca utilizar agitador de vidrio ya que se puede rayar la celda, usar uno de madera.

#### PROCEDIMIENTO PARA UTILIZAR EL ESPECTROFOTOMETRO DE LUZ

1.- Calentar y dejar estabilizar el aparato por espacio de 20 minutos, conectar al mismo tiempo el graficador.

2.- Preparar la muestra de la siguiente forma: Agregar 30 ml de agua destilada y deionizada a la celda, agregar una gota de látex por analizar, homogenizar cuidando de no formar burbujas, eliminar las que se formen con la espátula de madera.

3.- Colocar la celda en la base del aparato y cerrar la compuerta.

4.- Seleccionar la longitud de onda deseada con el filtro, por medio del selector de filtros.

5.- Colocar el selector del ángulo de dispersión a  $45^\circ$  para ajustar la densidad a  $0.0$  con la ayuda del graficador y tablero de control, cerrando el dispositivo de paso de luz para ajustar a  $0^\circ$  y abriendo para intensidad de 80%.

6.- Una vez ajustada la escala hacer las medidas para un ángulo de  $45^\circ$  y para  $135^\circ$ . Después de cada medida debe cerrarse el dispositivo de paso de luz para evitar el desajuste. Lavar perfectamente la celda con agua destilada y deionizada para la siguiente muestra.

7.- Con las medidas de intensidad obtenidas en el graficador se calcula la disimetría, utilizando la tabla 3.2 se obtiene el diámetro de partícula y con este dato se calcula el número de partículas.

Tabla 3.2. Esta tabla relaciona la disimetría/longitud de onda  
y el tamaño de partícula dependiendo de su forma. (1)

Disimetrías y factores de corrección para formas de partículas básicas.

D/	Madejas		Cilindros		Esferas		Discos	
	$\frac{I(45)}{I(135)}$	$I^{-1}(90)$	$\frac{I(45)}{I(135)}$	$I^{-1}(90)$	$\frac{I(45)}{I(135)}$	$I^{-1}(90)$	$\frac{I(45)}{I(135)}$	$I^{-1}(90)$
0.04	1.009	1.007	1.005	1.004	1.009	1.006	1.009	1.005
0.06	1.022	1.016	1.011	1.006	1.020	1.014	1.017	1.012
0.08	1.040	1.028	1.020	1.014	1.037	1.026	1.030	1.021
0.10	1.063	1.044	1.031	1.022	1.058	1.040	1.048	1.033
0.12	1.090	1.064	1.045	1.032	1.084	1.059	1.069	1.049
0.14	1.124	1.088	1.061	1.043	1.117	1.081	1.095	1.067
0.16	1.162	1.115	1.080	1.057	1.156	1.107	1.126	1.038
0.18	1.206	1.147	1.102	1.072	1.202	1.138	1.163	1.112
0.20	1.255	1.183	1.126	1.090	1.257	1.173	1.204	1.141
0.22	1.310	1.223	1.153	1.109	1.320	1.214	1.252	1.173
0.24	1.370	1.268	1.183	1.131	1.395	1.260	1.307	1.208
0.26	1.436	1.317	1.216	1.154	1.481	1.313	1.368	1.249
0.28	1.507	1.371	1.250	1.180	1.582	1.373	1.438	1.294
0.30	1.583	1.430	1.288	1.207	1.700	1.440	1.516	1.344
0.32	1.663	1.495	1.328	1.237	1.838	1.517	1.604	1.400
0.34	1.743	1.564	1.370	1.269	2.000	1.604	1.703	1.461
0.36	1.838	1.639	1.414	1.304	2.192	1.702	1.813	1.529
0.38	1.931	1.720	1.460	1.341	2.420	1.814	1.936	1.605
0.40	2.027	1.806	1.503	1.379	2.692	1.941	2.073	1.688
0.42	2.126	1.898	1.556	1.424	3.021	2.086	2.224	1.780
0.44	2.227	1.996	1.606	1.464	3.420	2.251	2.391	1.881
0.46	2.329	2.100	1.656	1.510	3.912	2.441	2.574	1.992
0.48	2.433	2.210	1.705	1.558	4.522	2.660	2.775	2.115
0.50	2.538	2.325	1.754	1.608	5.292	2.912	2.991	2.249

0.52	2.642	2.447	1.802	1.660	6.272	3.205	3.224	2.397
0.54	2.747	2.575	1.848	1.714	7.559	3.543	3.472	2.560
0.56	2.850	2.709	1.892	1.770	9.266	3.949	3.732	2.738
0.58	2.953	2.849	1.933	1.827	11.590	4.423	4.000	2.932
0.60	3.054	2.995	1.973	1.886			4.273	3.145
0.62	3.154	3.148	2.007	1.946			4.544	3.376
0.64	3.251	3.306	2.040	2.006			4.808	3.627
0.66	3.347	3.469	2.069	2.068			5.059	3.899
0.68	3.440	3.639	2.095	2.130			5.291	4.192
0.70	3.530	3.815	2.118	2.193			5.498	4.506
0.72	3.618	3.996	2.139	2.256			5.678	4.841
0.74	3.703	4.183	2.156	2.318			5.829	5.196
0.76	3.785	4.376	2.172	2.380			5.951	5.570
0.78	3.864	4.574	2.185	2.442			6.045	5.961
0.80	3.940	4.778	2.197	2.503			6.114	6.366
0.82	4.014	4.988	2.207	2.563			6.162	6.783
0.84	4.084	5.203	2.216	2.622			6.195	7.208
0.86	4.152	5.424	2.225	2.681			6.215	7.637
0.88	4.217	5.650	2.232	2.738			6.227	8.066
0.90	4.279	5.881	2.239	2.795			6.235	8.492
0.92	4.338	6.118	2.246	2.850			6.243	8.911
0.94	4.395	6.361	2.252	2.905			6.252	9.321
0.96	4.449	6.609	2.258	2.958			6.265	9.719
0.98	4.501	6.862	2.264	3.012			6.281	10.100
1.00	4.551	7.121	2.270	3.664			6.304	10.480

## CAPITULO IV

## RESULTADOS Y DISCUSION

Para ser mas sencilla la presentación de los resultados y la discusión de estos, iniciamos este capítulo presentando la tabla 4.0. que nos identifica cada una de las corridas llevadas a cabo, en este trabajo, y la composición de las mismas.

Tabla 4.0. Formulación

Sustancias fijas: Estireno 14.1 ml; Acrilato 2 etil hexilo 1.6 ml; LSS 0.56 g; K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.28 g; K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 0.05 g; H <sub>2</sub> O 84.56 ml		
Corrida	Sustancia variable	Cantidad variable
1 n-DM	n-dodecil mercaptano	0.07 g
2 n-DM	n-dodecil mercaptano	0.14 g
3 n-DM	n-dodecil mercaptano	0.21 g
1 n-BuSH	n-butil mercaptano	0.07 g
2 n-BuSH	n-butil mercaptano	0.14 g
3 n-BuSH	n-butil mercaptano	0.21 g
1 $\phi$ -SH	fenil mercaptano	0.07 g
2 $\phi$ -SH	fenil mercaptano	0.14 g
3 $\phi$ -SH	fenil mercaptano	0.21 g

## 4.1. GRAVIMETRIA

La gravimetría es empleada para encontrar la conversión global de la reacción en cada intervalo de tiempo, es decir, la cantidad de monómeros que han reaccionado.

A continuación se definen los términos empleados en ella

$$\% \text{ De Conversión} = \frac{M_s - M_{HQ} - (F_c \times M_l)}{P_M} \times 100$$

Donde:

$M_s$  = Peso de la muestra sólida y seca

$M_{HQ}$  = Peso de la hidroquinona (Para nuestro caso lo despreciamos por ser una cantidad muy pequeña)

$F_c$  = Fracción que no se evapora,  $F_{LSS}$ ,  $F_{K_2CO_3}$ ,  $F_{K_2S_2O_8}$ ,  $F_{mercap}$ .

$M_l$  = Peso de la muestra líquida

$P_M$  = Peso monómeros

Ejemplo: corrida 2 n-DM. Muestra 3

Estireno	12.68 g
Acrilato 2 etil hexilo	<u>1.41 g</u>
Peso total de monómeros	14.09 g
$K_2S_2O_8$	0.05 g
LSS	0.56 g
$K_2CO_3$	0.28 g
n-DM	0.14 g
$H_2O$	<u>84.56 g</u>
Peso total	99.68 g

Peso charola	(A)	0.9200 g
Peso charola con emulsión	(B)	3.2610 g
Peso emulsión	(B-A)	2.3330 g
Peso charola con polímero seco	(C)	1.6425 g
Peso polímero seco	(C-A)	0.1145 g

$M_s = \text{Peso polímero seco} = 0.1145 \text{ g}$

Fracción que no se evapora  $F_c = \Sigma F$

$$F = \frac{\text{Peso}}{\text{Peso molecular}}$$

	PESO	PM	F
L.S.S.	0.56 g	288.38	$19.41 \times 10^{-4} \text{ g mol}$
$K_2CO_3$	0.28 g	138.18	$20.25 \times 10^{-4} \text{ g mol}$
$K_2S_2O_8$	0.05 g	270.33	$1.84 \times 10^{-4} \text{ g mol}$
n-DM	0.14 g	202.40	$6.91 \times 10^{-4} \text{ g mol}$
		$F_{\text{TOTAL}}$	$48.42 \times 10^{-4} \text{ g mol}$

$$F_c = \frac{\text{PESO}}{\text{PM}}$$

$$48.42 \times 10^{-4} = 99.68$$

$$X = 2.333 \quad F_c = 1.1332 \times 10^{-4}$$

$$\text{Peso monómeros} = \frac{\text{Peso monómeros total}}{\text{Peso total}} \times M_1$$

$$\text{Peso monómeros} = \frac{14.09}{99.68} \times 2.333 = 0.3297$$

$$\% \text{ De conversión} = \frac{0.1145 - (1.1332 \times 10^{-4} \times 2.333) \times 100}{0.3297}$$

$$\% \text{ De conversión} = 34.6 \%$$

Este procedimiento se aplica a todas las muestras tomadas en cada una de las corridas realizadas.

El valor obtenido para la conversión global se anota en la columna respectiva de las tablas de resultados, reportadas en este capítulo.

## 4.2. CALCULO DEL DIAMETRO DE PARTICULA

Con las lecturas obtenidas a  $I_{45}$  e  $I_{135}$  se obtiene la relación  $I_{45}/I_{135}$ . Este resultado se busca en la tabla 3.2, en la columna para partículas esféricas (en este sistema las partículas son esferas). Se toma el valor correspondiente de la columna  $D/\lambda$  (diámetro de partícula entre longitud de onda utilizada). Multiplicando este valor por la longitud de onda se obtiene el diámetro de partícula.

Por ejemplo: corrida 2 n-DM. Muestra 3

$$I_{45} = 45 \quad I_{135} = 41 \quad \frac{I_{45}}{I_{135}} = 1.097$$

$$\begin{array}{ccc} I_{45}/I_{135} & & D/\lambda \\ 1.097 & \text{-----} & 0.128 \end{array}$$

La longitud de onda utilizada es 4360 Å

$$\text{Diámetro promedio de partícula} = (0.128)(4360) = 558.08 \text{ Å}$$

4.3. Cálculo del número de partículas/cm<sup>3</sup>

$$N_p = \frac{(\text{Masa de monómeros}) (\% \text{ de conversión})}{(\text{Vol. Prom. de partícula}) (\text{Vol. total}) (\rho_{PEFE} + \rho_{PA2EHFA2EH})}$$

Donde F es el % de monómero inicial

$\rho$  es la densidad del poliestireno o poliacrilato 2 etil hexilo

Ejemplo : corrida 2 n-DM. Muestra 3

Masa de estireno	12.68 g
Masa de acrilato 2 etil hexilo	<u>1.41 g</u>
Masa de monómeros	14.09 g

$$\text{Volumen promedio de partícula} = \frac{4\pi D_p^3}{3 \times 8} = 0.523 D_p^3$$

Vol. de estireno	14.08 cm <sup>3</sup>
Vol de A2EH	1.6 cm <sup>3</sup>
Vol. de agua	<u>84.6</u> cm <sup>3</sup>
Vol. Total	100.28 cm <sup>3</sup>

$$\rho_{\text{poliestireno}} = 1.13 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{poliacrilato 2 etil hexilo}} = 0.95 \text{ g/cm}^3$$

$$F_E = 0.9$$

$$F_{A2EH} = 0.1$$

$$N_p = \frac{(14.09) (\% \text{ de conversión})}{0.523 D_p^3 (100.28) [(0.9 \times 1.13) + (0.1 \times 0.95)]}$$

$$N_p = \frac{0.2415 (\% \text{ de conversión})}{D_p^3}$$

Para la muestra 3

$$D_p = 558.08 \text{ \AA} = 5.5808 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

$$\% \text{ Conv.} = 34.6 \%$$

$$N_p = \frac{0.2415 (0.346)}{(5.5808 \times 10^{-6})^3} = 4.8073 \times 10^{14} \text{ partícula/cm}^3$$

Ejemplo: Cálculo de la constante de transferencia para el  
n-dodecil mercaptano.

Vol. estireno = 14.1 ml

Vol. acrilato 2 etil hexilo = 1.6 ml

Vols. n-DM:  $V_1=0.0823$  ml;  $V_2=0.1647$  ml;  $V_3=0.247$  ml

Vol. total:  $V_{T1}=15.7823$  ml;  $V_{T2}=15.8647$  ml;  $V_{T3}=15.947$  ml

Masa estireno = densidad x volumen =  $0.9066$  g/ml x  $14.1$  ml =  $12.783$  g

Masa A2EH = densidad x volumen =  $0.8869$  g/ml x  $1.6$  ml =  $1.419$  g

Concentración de estireno =  $\frac{\text{masa estireno}}{\text{volumen total}} = C_{\text{estireno}}$

$$C_1 \text{ estireno} = \frac{12.783 \text{ g}}{15.7823 \times 10^{-3} \text{ l}} = 8.0995 \times 10^2 \text{ g/l} \times \frac{1}{104.15 \text{ g/mol}} =$$

$$= 7.7768 \text{ mol/l}$$

$$C_2 \text{ estireno} = \frac{12.783 \text{ g}}{15.8647 \times 10^{-3} \text{ l}} = 8.0575 \times 10^2 \text{ g/l} \times \frac{1}{104.15 \text{ g/mol}} =$$

$$= 7.7364 \text{ mol/l}$$

$$C_3 \text{ estireno} = \frac{12.783 \text{ g}}{15.9470 \times 10^{-3} \text{ l}} = 8.0159 \times 10^2 \text{ g/l} \times \frac{1}{104.15 \text{ g/mol}} =$$

$$= 7.6965 \text{ mol/l}$$

Concentración de acrilato 2 etil hexilo =  $\frac{\text{masa acrilato}}{\text{volumen total}} = C_{\text{A2EH}}$

$$C_1 \text{ A2EH} = \frac{1.419 \text{ g}}{15.7823 \times 10^{-3} \text{ l}} = 8.9910 \times 10^2 \text{ g/l} \times \frac{1}{184.28 \text{ g/mol}} =$$

$$= 0.4879 \text{ mol/l}$$

$$C_2 \text{ A2EH} = \frac{1.419 \text{ g}}{15.8647 \times 10^{-3} \text{ l}} = 8.9443 \times 10^2 \text{ g/l} \times \frac{1}{184.28 \text{ g/mol}} =$$

$$= 0.4853 \text{ mol/l}$$

$$C_3 \text{ A2EH} = \frac{1.419 \text{ g}}{15.9470 \times 10^{-3} \text{ l}} = 8.8982 \times 10^2 \text{ g/l} \times \frac{1}{184.28 \text{ g/mol}} =$$

$$= 0.4828 \text{ mol/l}$$

$M =$  concentración de estireno + concentración de acrilato 2 etil  
hexilo

$$M_1 = 7.7768 + 0.4879 = 8.2647 \text{ mol/l}$$

$$M_2 = 7.7364 + 0.4853 = 8.2217 \text{ mol/l}$$

$$M_3 = 7.6965 + 0.4828 = 8.1793 \text{ mol/l}$$

$$\text{Concentración del n-dodecil mercaptano} = \frac{\text{masa del n-DM}}{\text{volumen total}} = C_{\text{n-DM}} = \text{RSH}$$

$$\text{RSH}_1 = \frac{0.07 \text{ g}}{15.7823 \times 10^{-3} \text{ l}} = 4.4353 \text{ g/l} \times \frac{1}{202.4 \text{ g/mol}} = 0.0219 \text{ mol/l}$$

$$\text{RSH}_2 = \frac{0.14 \text{ g}}{15.8647 \times 10^{-3} \text{ l}} = 8.8246 \text{ g/l} \times \frac{1}{202.4 \text{ g/mol}} = 0.0435 \text{ mol/l}$$

$$\text{RSH}_3 = \frac{0.21 \text{ g}}{15.9470 \times 10^{-3} \text{ l}} = 13.1686 \text{ g/l} \times \frac{1}{202.4 \text{ g/mol}} = 0.0650 \text{ mol/l}$$

$$\frac{\text{RSH}_1}{M_1} = \frac{0.0219 \text{ mol/l}}{8.2647 \text{ mol/l}} = 2.6498 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\text{RSH}_2}{M_2} = \frac{0.0435 \text{ mol/l}}{8.2217 \text{ mol/l}} = 5.2908 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\text{RSH}_3}{M_3} = \frac{0.0650 \text{ mol/l}}{8.1793 \text{ mol/l}} = 7.9468 \times 10^{-3}$$

$$\bar{X}_n = \bar{M}_n \frac{W_a}{M_a} + \frac{W_b}{M_b}$$

$$W_a = 0.9205$$

$$W_b = 0.0795$$

$$\frac{W_a}{M_a} + \frac{W_b}{M_b} = \frac{0.9205}{104.15} + \frac{0.0795}{184.28} = 0.0092$$

$$\bar{X}_{n1} = 245,357 (0.0092) = 2274.36; \quad 1/\bar{X}_{n1} = 4.3968 \times 10^{-4}$$

$$\bar{X}_{n2} = 118,514 (0.0092) = 1098.58; \quad 1/\bar{X}_{n2} = 9.1026 \times 10^{-4}$$

$$\bar{X}_{n3} = 64,026 (0.0092) = 593.49; \quad 1/\bar{X}_{n3} = 16.8492 \times 10^{-4}$$

Al graficar los valores obtenidos de RSH/M y  $1/\bar{X}_n$  obtenemos la pendiente por el método de regresión lineal, y esta pendiente es la constante de transferencia de cadena y cuyo valor para este caso fué de 0.235 . Esta gráfica se encuentra en la figura 4.18 en la cual se presentan las tres rectas de los diferentes agentes de transferencia.

## 4.4. RESULTADOS

En esta parte se darán primero los resultados experimentales en forma de tablas y gráficas y posteriormente se analizarán los resultados.

## 4.4.A. RESULTADOS DE % DE CONVERSION

Tabla 4.1 Efecto de la concentración del n-dodecil mercaptano sobre el % de conversión.

Tiempo	1 n-DM % Conv.	2 n-DM % Conv.	3 n-DM % Conv.
15'	10.50	9.39	8.10
30'	19.26	18.13	17.74
45'	36.06	34.64	33.13
60'	48.39	47.23	45.69
75'	59.28	55.05	63.10
90'	68.63	46.20	71.70
105'	72.95	64.43	60.50
120'	77.88	67.53	71.89
135'	78.67	70.29	73.79
150'	80.84	71.28	71.09
165'	80.09	72.20	67.55
180'	79.51	70.91	73.12
195'	81.85	69.98	72.72
210'	81.39	75.62	72.19
225'	83.78	80.83	72.08
240'	86.34	83.39	73.08

Tabla 4.2. Efecto de la concentración del n-butil mercaptano sobre el % de conversión.

Tiempo	1 n-BuSH	2 n-BuSH	3 n-BuSH
	% Conv.	% Conv.	% Conv.
15'	9.23	8.07	9.32
30'	10.83	10.78	11.39
45'	14.66	14.48	14.86
60'	18.54	18.00	17.68
75'	21.50	20.06	20.35
105'	28.54	26.89	29.61
120'	34.04	34.07	36.57
135'	42.62	41.56	41.91
150'	49.08	47.99	48.38
165'	55.61	51.66	56.87
195'	-----	65.52	-----
210'	76.05	-----	70.24
225'	78.94	77.31	64.13
240'	79.21	76.26	67.48
255'	78.27	75.97	69.46
270'	77.04	73.48	68.61

Tabla 4.3. Efecto de la concentración del fenil mercaptano sobre el % de conversión.

Tiempo	1 $\phi$ -SH % Conv.	2 $\phi$ -SH % Conv.	3 $\phi$ -SH % Conv.
15'	22.11	26.62	27.91
30'	27.08	32.45	32.97
45'	33.47	39.72	37.30
60'	37.71	42.48	40.91
75'	40.16	44.94	43.07
90'	41.64	47.34	42.88
105'	46.11	48.42	42.35
120'	49.76	50.18	42.48
135'	54.26	53.08	42.56
150'	58.18	56.58	41.84
165'	61.84	58.15	41.96
180'	65.16	58.49	40.29
195'	68.28	57.02	40.60
210'	69.62	54.57	39.23
225'	71.36	53.60	39.61
240'	75.42	49.10	39.44

## 4.4.B. RESULTADOS DE DIAMETRO Y NUMERO DE PARTICULAS

Tabla 4.4. Efecto de los diferentes agentes de transferencia sobre el diámetro de partícula.

Tiempo	2 n-DM	3 n-BuSH	1 $\phi$ -SH
	Dp	Dp	Dp
	Å	Å	Å
30'	-----	-----	573.39
45'	558.08	-----	473.06
60'	597.32	-----	560.26
75'	693.24	-----	573.34
90'	708.50	-----	595.14
105'	721.58	606.04	605.90
120'	793.52	806.60	505.76
135'	776.08	782.62	481.78
150'	776.08	806.60	632.20
165'	-----	736.84	518.84
180'	736.84	-----	568.98
195'	-----	-----	693.24
210'	741.20	667.08	719.40
225'	745.56	817.50	747.74
240'	747.80	895.98	760.82
255'	-----	880.72	-----
270'	-----	887.76	-----

Tabla 4.5. Efecto de los diferentes agentes de transferencia sobre el número de partículas.

Tiempo	2 n-DH		3 n-BuSH		1 $\beta$ -SH	
	$N_p \times 10^{14}$ (part/cm <sup>3</sup> )	log $N_p$	$N_p \times 10^{14}$ (part/cm <sup>3</sup> )	log $N_p$	$N_p \times 10^{14}$ (part/cm <sup>3</sup> )	log $N_p$
30'	-----	-----	-----	-----	4.099	14.612
45'	4.807	14.681	-----	-----	7.619	14.881
60'	5.348	14.728	-----	-----	5.177	14.714
75'	3.986	14.600	-----	-----	5.146	14.711
90'	3.137	14.496	-----	-----	4.765	14.678
105'	4.139	14.616	2.869	14.457	5.001	14.699
120'	3.262	14.513	1.610	14.206	9.277	14.967
135'	3.616	14.558	2.053	14.312	11.170	15.048
150'	3.673	14.565	2.219	14.346	5.553	14.744
165'	-----	-----	3.422	14.534	10.685	15.028
180'	4.280	14.631	-----	-----	8.521	14.930
195'	-----	-----	-----	-----	4.943	14.694
210'	4.483	14.651	5.679	14.754	4.514	14.654
225'	4.703	14.672	2.809	14.448	4.118	14.614
240'	4.811	14.682	2.246	14.351	4.134	14.616
255'	-----	-----	2.428	14.385	-----	-----
270'	-----	-----	2.347	14.370	-----	-----

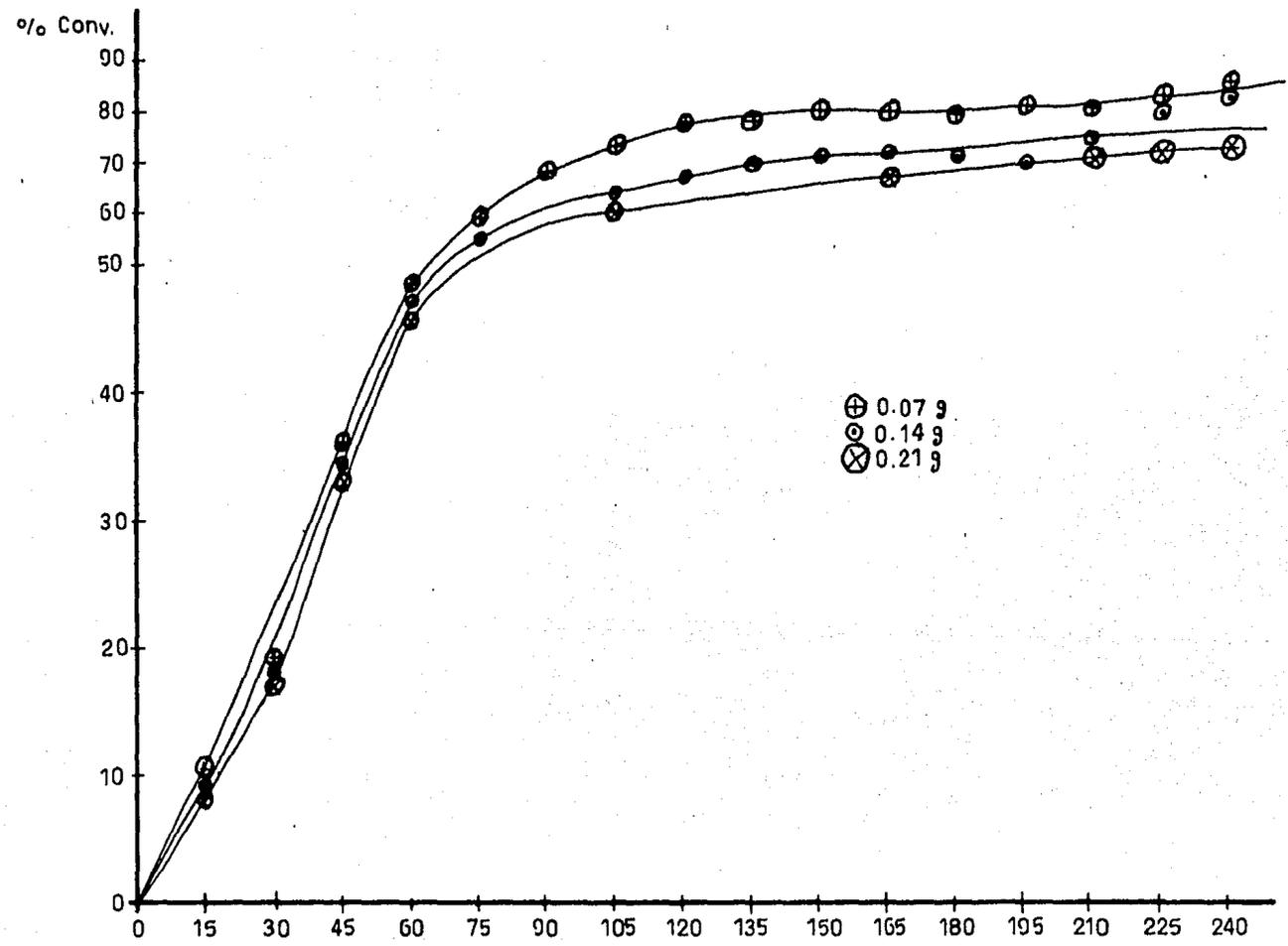


FIG. 4.1. Conversion Vs. tiempo de reacción para diferentes niveles de concentración del n-dodecil mercaptano

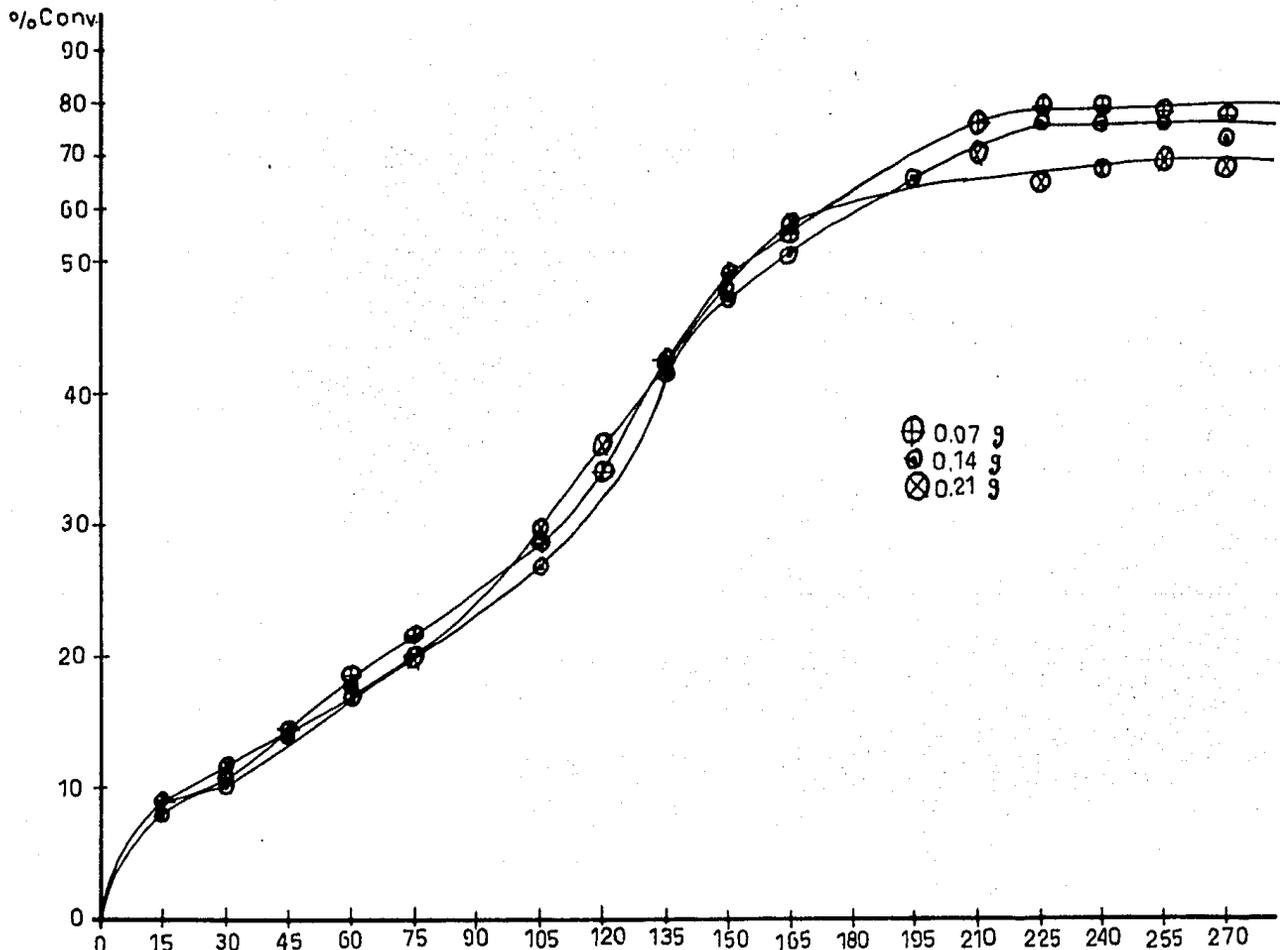


FIG. 4.2 Conversion Vs. tiempo de reacción. Para diferentes niveles de concentración del n-butil mercaptano  $\tau$  (min)

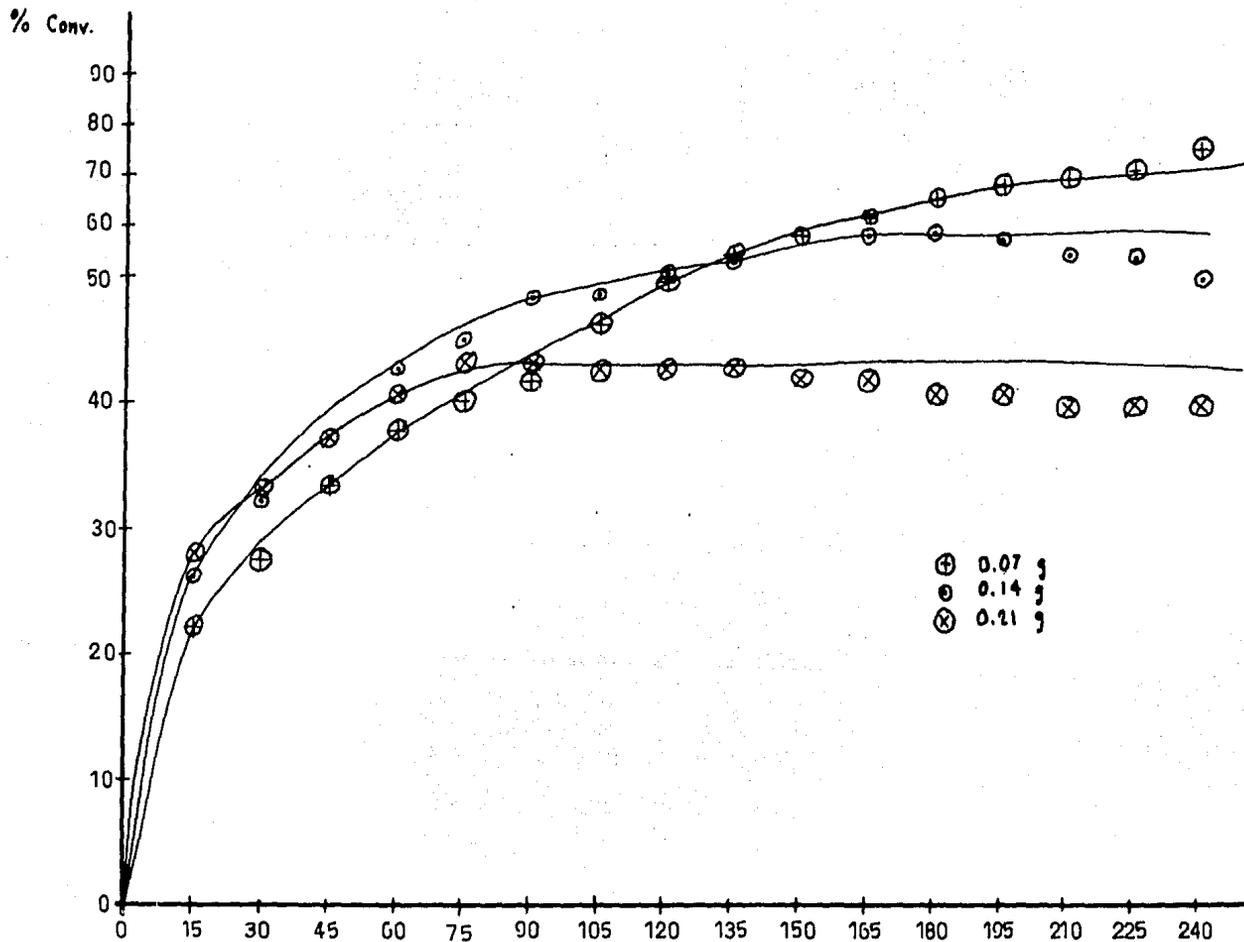


FIG. 4.3. Conversion Vs. tiempo de reacción para diferentes niveles de concentración del fenil mercaptano t(min)

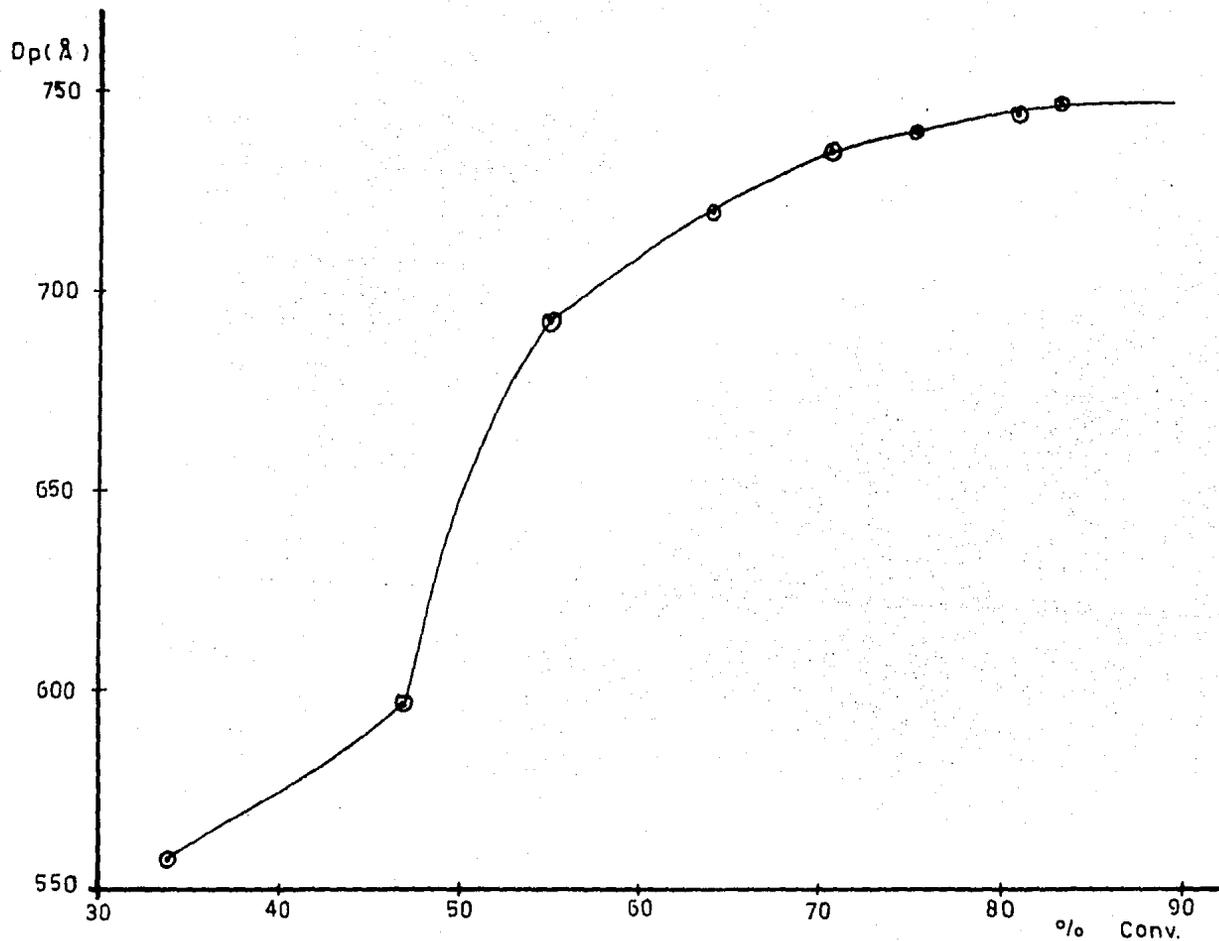


Fig. 4.4 Diametro de particula Vs. % Conversion  
n-dodecil mercaptano 0.14 g.

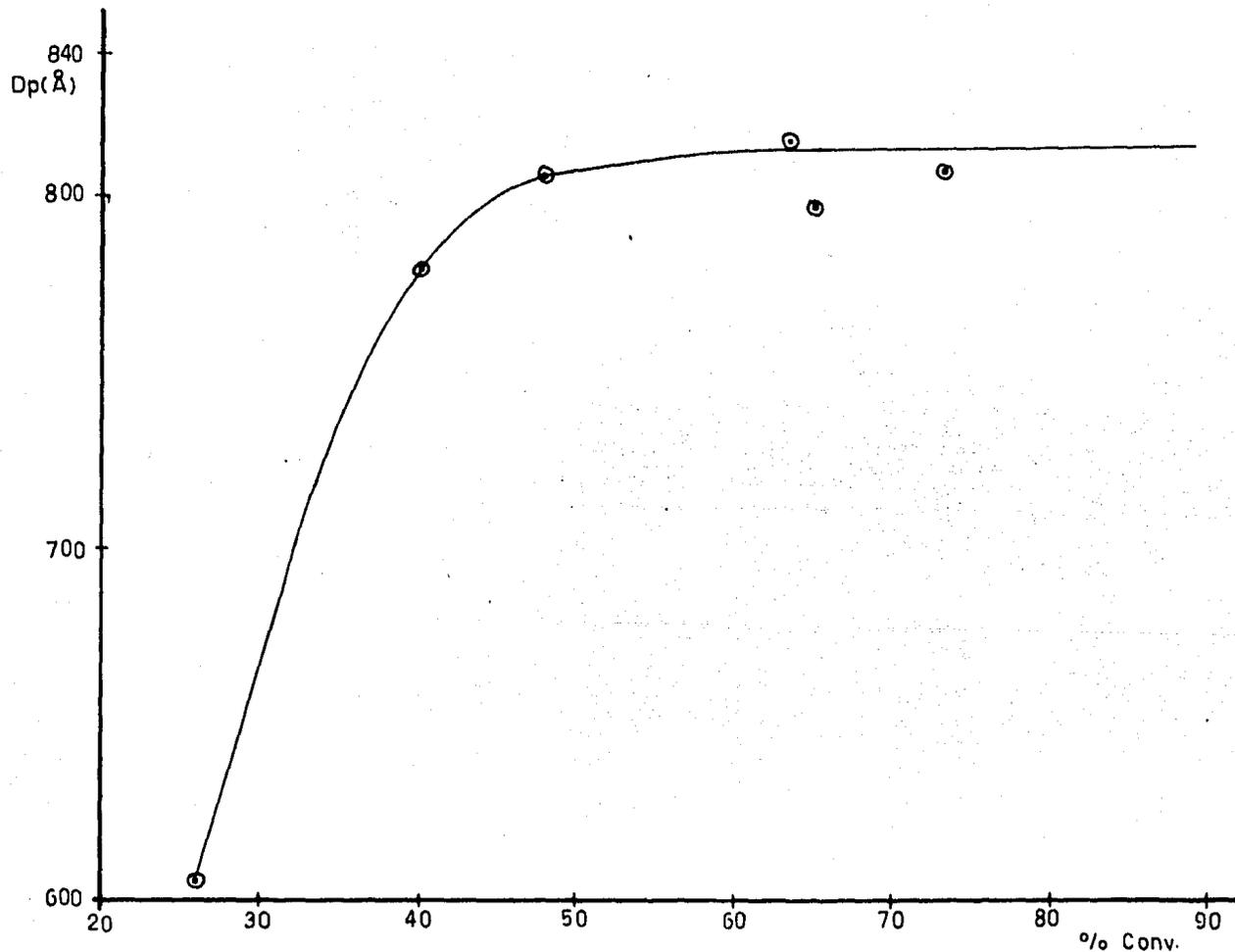


FIG. 4.5. Diametro particula Vs. % Conversion  
n-butil mercaptano 0.21 g.

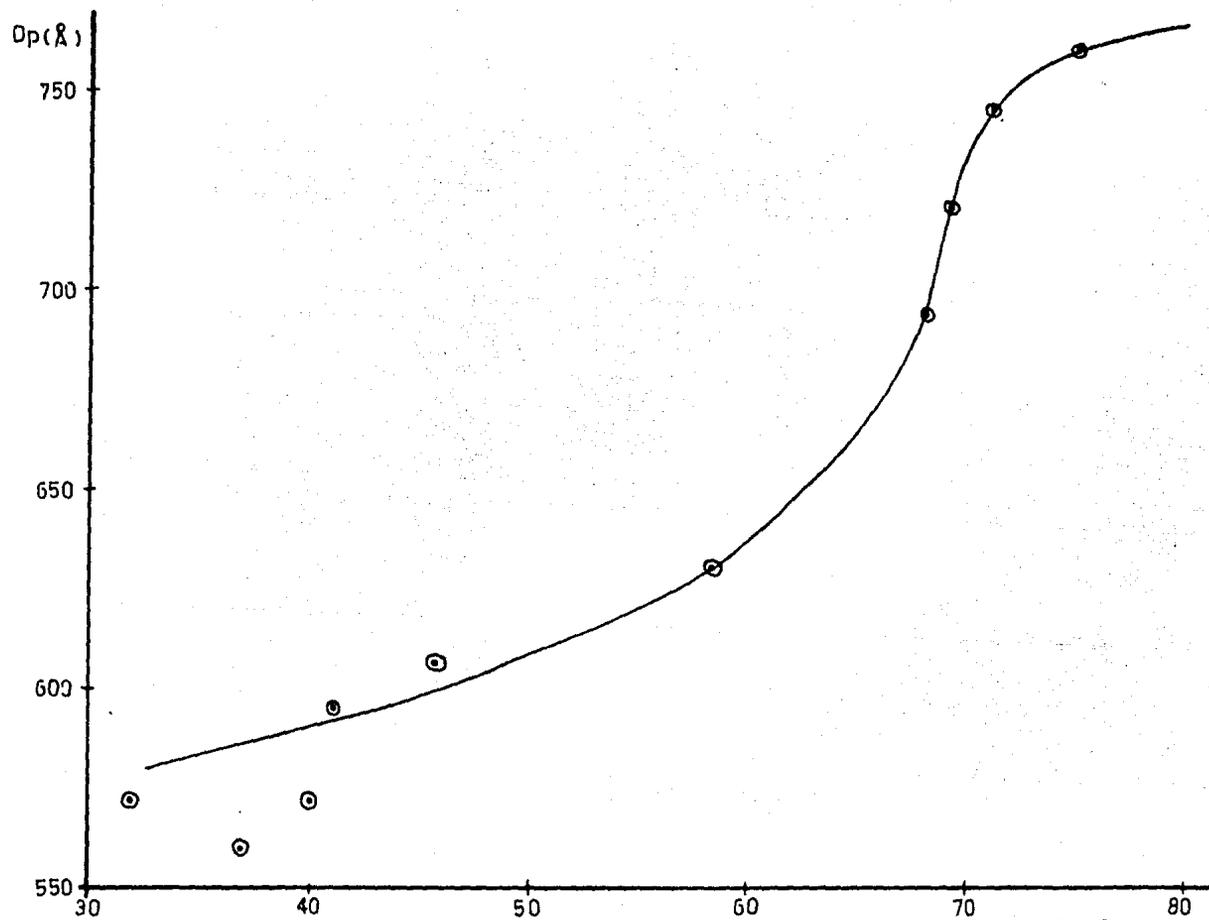


FIG. 4.6. Diámetro de partícula Vs. % Conversion  
Fenil mercaptano 0.07g.

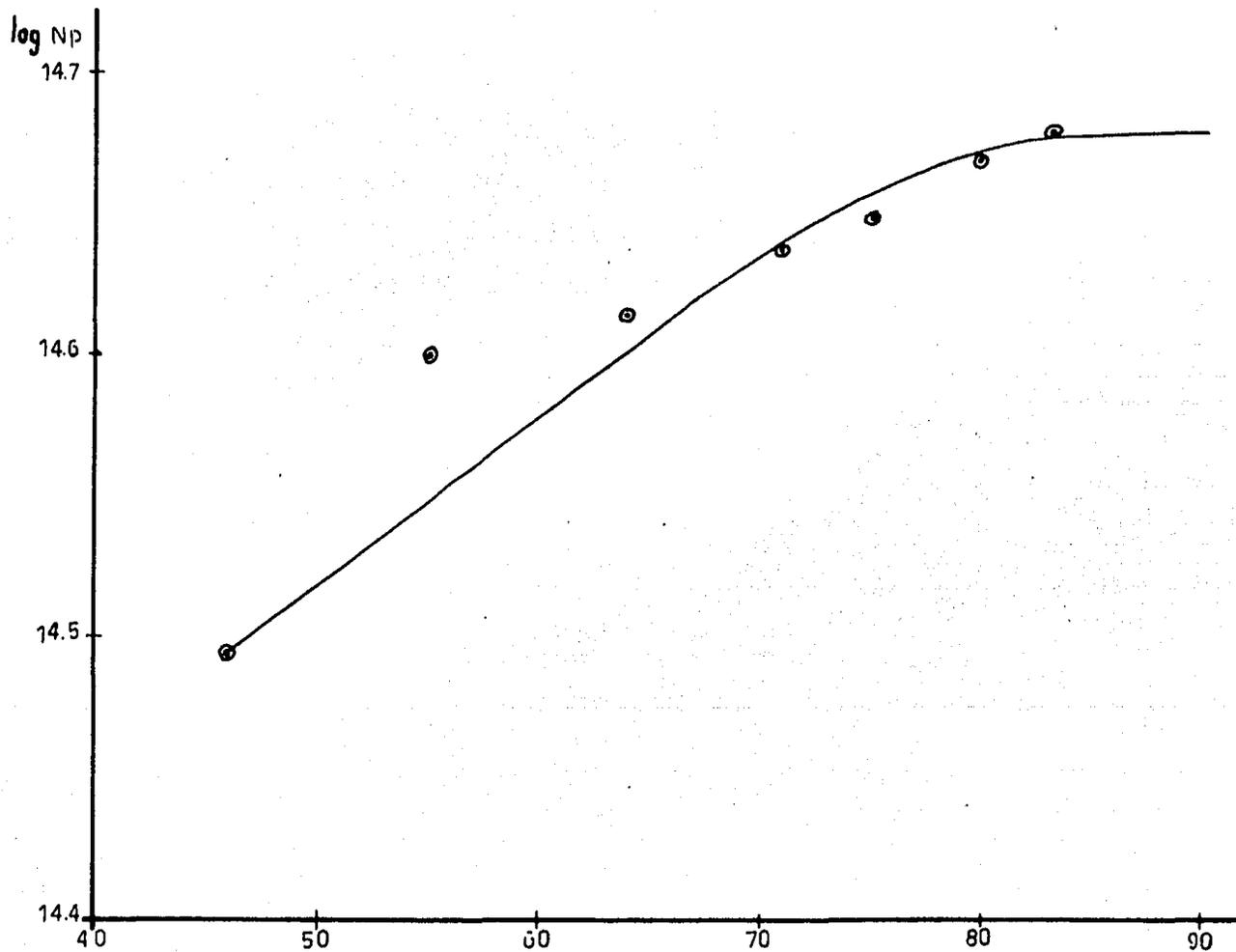


FIG. 4.7  $\log$  numero de particulas Vs.  $\% \text{ Conversion}$   
n-dodecil mercaptano 0.14g.

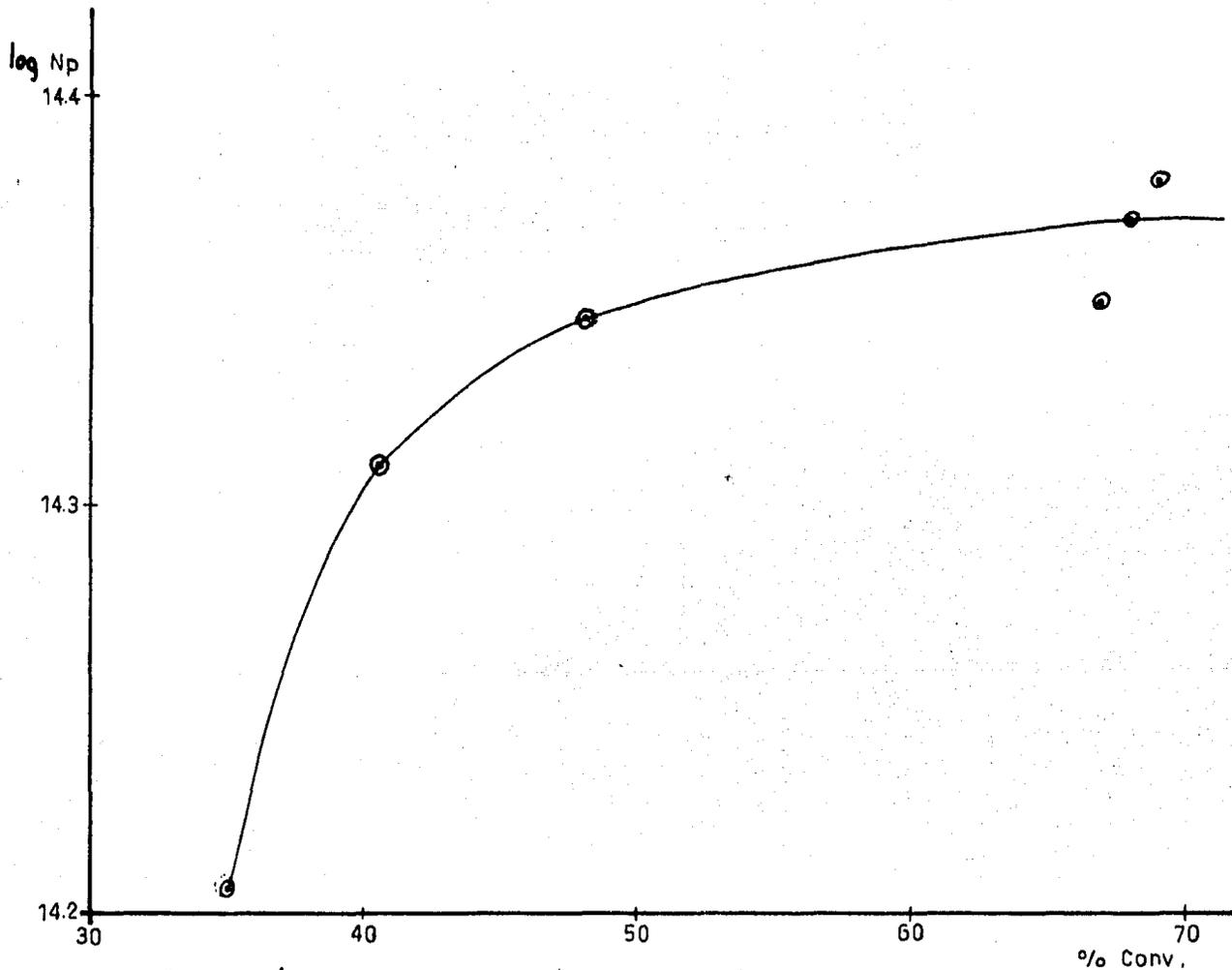


FIG. 48  $\log$  Numero de particulas Vs. Conversion  
n-butil mercaptano 0.21g.

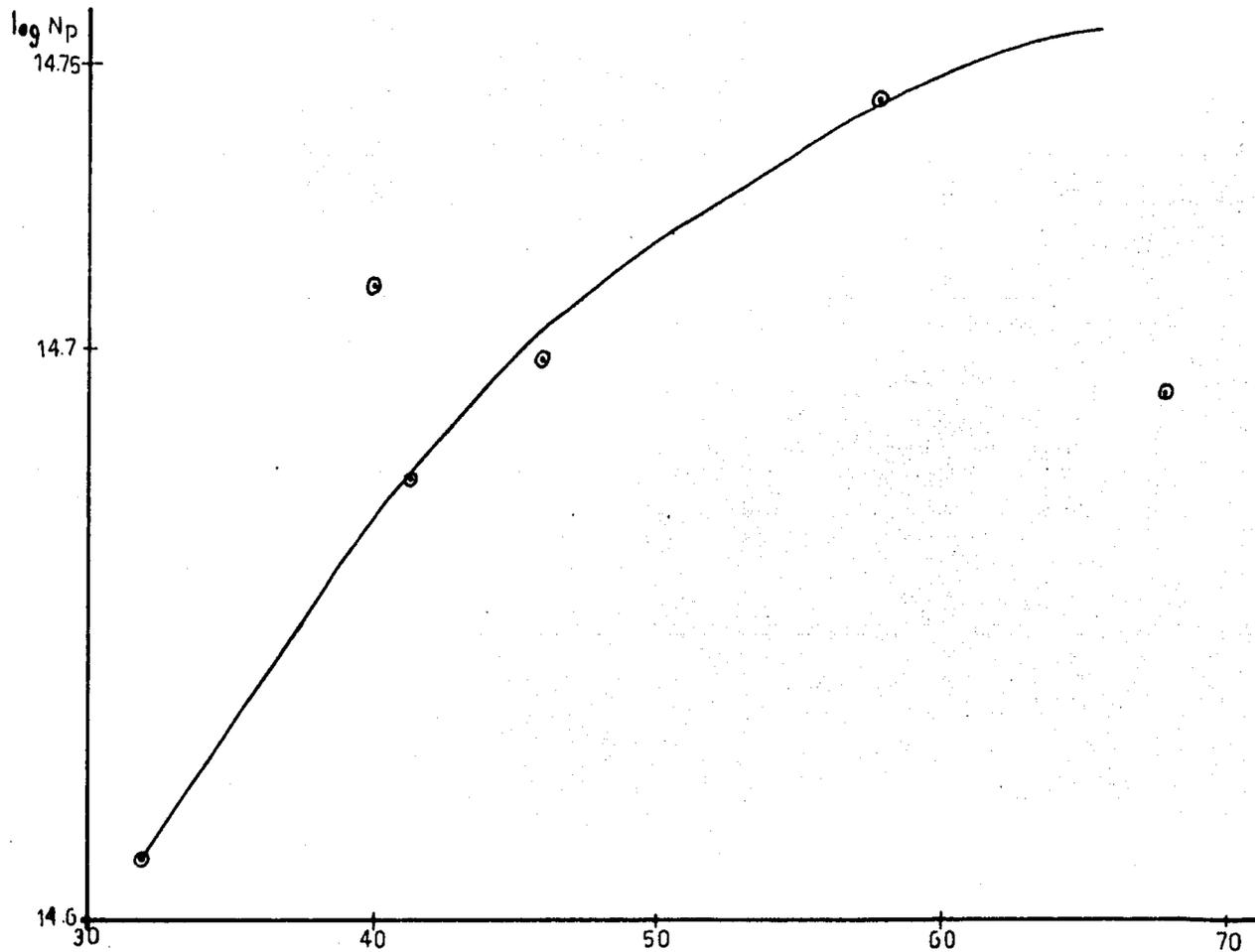


FIG. 4.9  $\log$  numero de particulas Vs.  $\%$  Convesion  
Fenil mercaptano 0.07 g.

$\% \text{ Conv.}$

## 4.5. DISCUSION DE RESULTADOS

A partir de las gráficas de conversión versus tiempo obtenemos por regresión lineal la velocidad de polimerización, tomando la pendiente de la línea donde la velocidad es constante (período de estado estacionario), decada uno de los sistemas. Así para el caso del n-dodecil mercaptano se tomó la pendiente de la línea comprendida entre el tiempo de reacción cero y 60 minutos, para el n-butyl mercaptano la pendiente de la línea comprendida entre el tiempo de reacción 15 y 120 minutos, y para el fenil mercaptano la pendiente de la línea comprendida entre los tiempos 15 y 75. Estas velocidades de polimerización obtenidas se reportan en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Velocidades de polimerización obtenidas, con los diferentes agentes de transferencia.

Agente de transferencia	Concentración	Rp (%Conv./min)
n-dodecil mercaptano	0.07 g	$8.15 \times 10^{-1}$
	0.14 g	$7.98 \times 10^{-1}$
	0.21 g	$7.76 \times 10^{-1}$
n-butyl mercaptano	0.07 g	$2.36 \times 10^{-1}$
	0.14 g	$2.34 \times 10^{-1}$
	0.21 g	$2.53 \times 10^{-1}$
fenil mercaptano	0.07 g	$3.11 \times 10^{-1}$
	0.14 g	$3.11 \times 10^{-1}$
	0.21 g	$2.55 \times 10^{-1}$

Al analizar estos valores junto con las gráficas de conversión versus tiempo (figuras 4.1, 4.2 y 4.3) podemos observar la influencia de la cantidad de agente de transferencia presente en la emulsión, sobre la velocidad de reacción. A mayor concentración de agente de transferencia, la pendiente, y por ende

la velocidad de reacción disminuye; además, la conversión final también es menor en el mismo sentido.

De estas gráficas también podemos observar que las mayores conversiones alcanzadas, se lograron con el n-dodecil mercaptano, las cuales fueron de 86%, 83%, y 73% a una concentración del agente de 0.07 g, 0.14 g y 0.21 g respectivamente. Todas estas conversiones se alcanzaron en un tiempo de 240 min. Mientras que las menores conversiones se alcanzaron con el fenil mercaptano, y estas fueron de 75%, 58% y 42% a las mismas concentraciones. Las conversiones intermedias se alcanzaron con el n-butil mercaptano, las cuales fueron de 79%, 77% y 67%.

Se vió también que la velocidad de polimerización aumentó conforme el peso molecular del agente de transferencia también aumenta, lográndose así la máxima velocidad de polimerización con el n-dodecil mercaptano, la cual fué de  $8.15 \times 10^{-1}$  %Conv/min.

De los datos de diámetro de partícula, podemos ver que este aumenta rápidamente en los primeros minutos de la polimerización y después más lentamente hasta que en un momento es casi constante.

Los menores diámetros de partículas fueron obtenidos en el sistema donde se usa como agente de transferencia el n-dodecil mercaptano, mientras que los mayores fueron los obtenidos con el n-butil mercaptano como agente de transferencia. Con este método de determinación de diámetro de partícula, no se toma en cuenta a bajas conversiones, ya que a estas conversiones se presentan algunas aglomeraciones y floculaciones, permitiendo solo medir las partículas no floculadas.

Caracterización mediante espectroscopía en infrarojo (IR).

El propósito de esta prueba es establecer de una forma cualitativa la composición del producto polimérico.

Para este fin fueron proporcionadas muestras de los productos: 1 n-DM, 3 n-DM, 1 n-BuSH y 1  $\beta$ -SH al laboratorio de espectroscopía de la división de estudios de posgrado.

Las figuras 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13 muestran los espectros de infrarojo para los copolímeros con los agentes de transferencia indicados anteriormente.

De estos espectros las bandas características son las siguientes:

Número de onda cm <sup>-1</sup>	Intensidad	Asignación
3010	Media	C-H aromático
2900	Fuerte	CH alifático
1940, 1870, 1800	Débil	C-H aromático monosustituido
700, 750	Fuerte	
1730	Media	C = O éster
1200	Media	R - C - OR    O

Todos los espectros reportados demuestran, como se puede ver en la tabla anterior, la presencia de las especies monoméricas en nuestro producto, como era de esperarse.

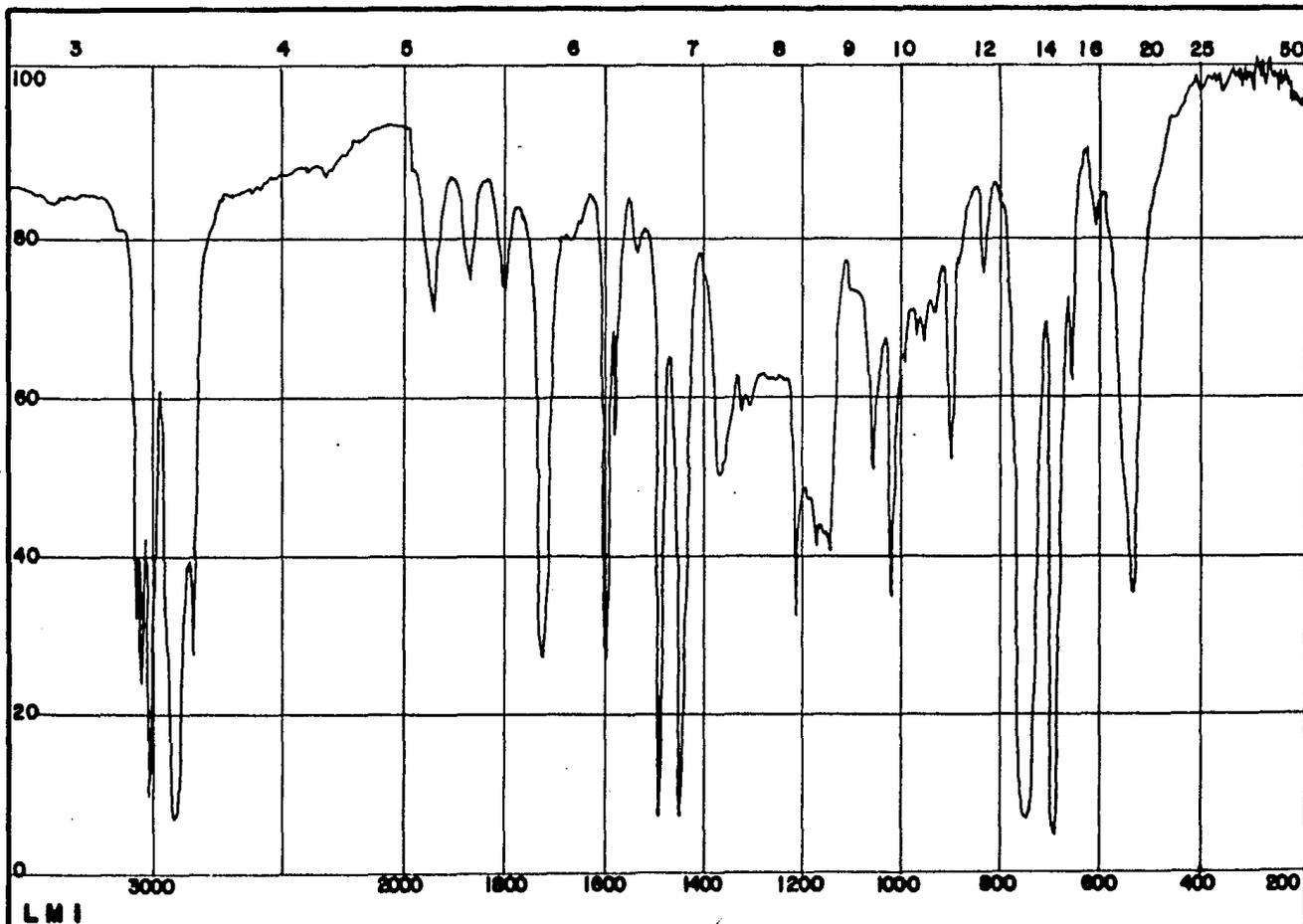
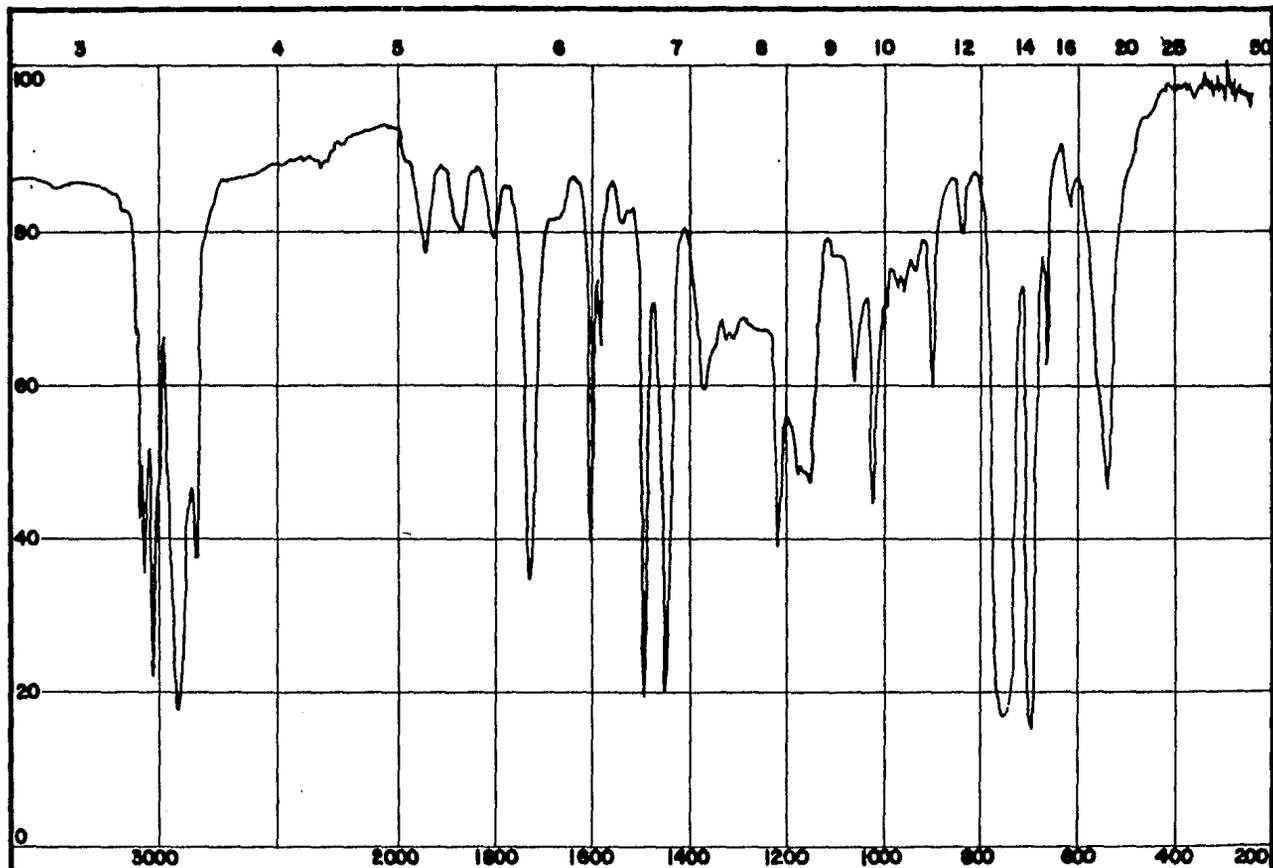
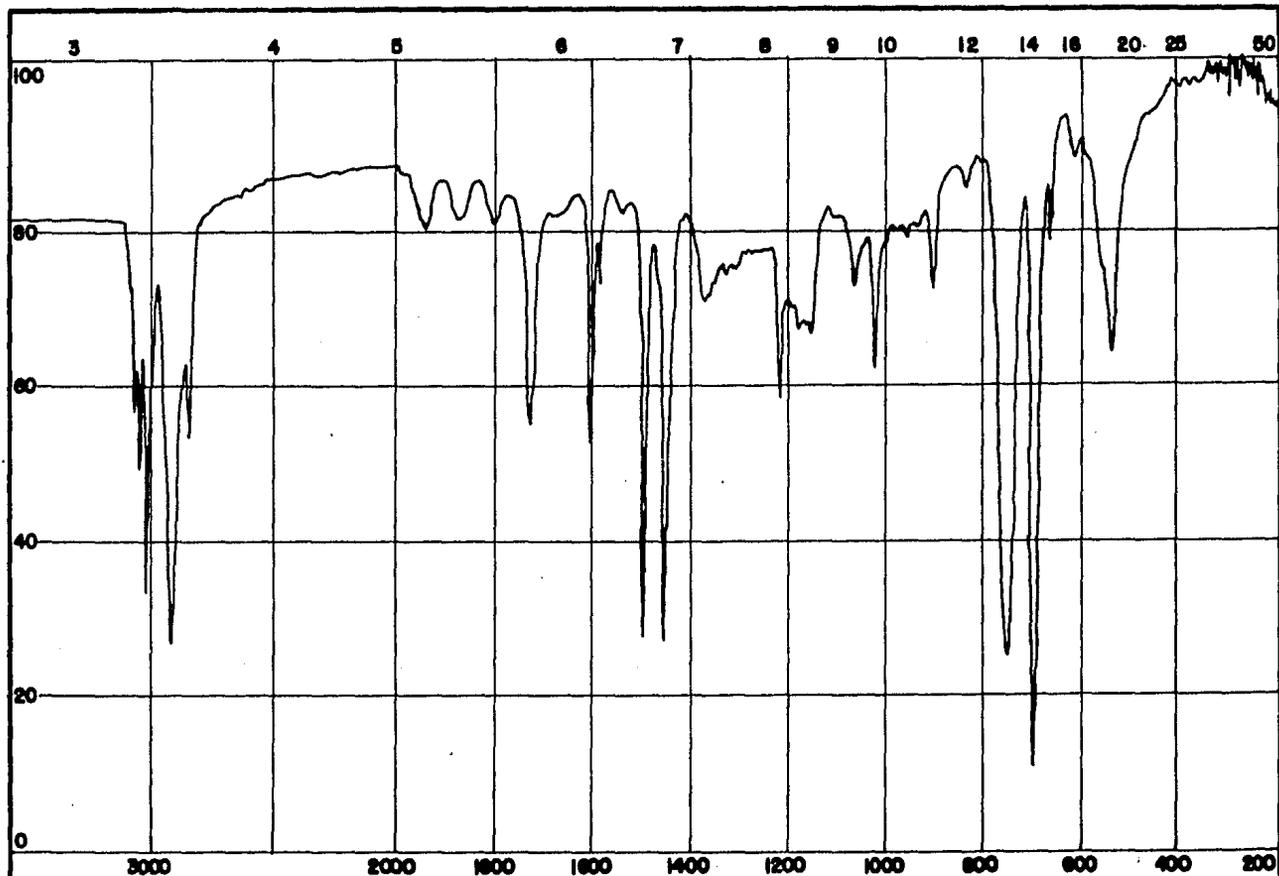


FIGURA. 4.10 - ESPECTRO INFRAROJO. POLI(ESTIRENO-CO-ACRILATO 2 ETIL HEXILO) CON N-DODECIL MERCAPTANO 0.07g.



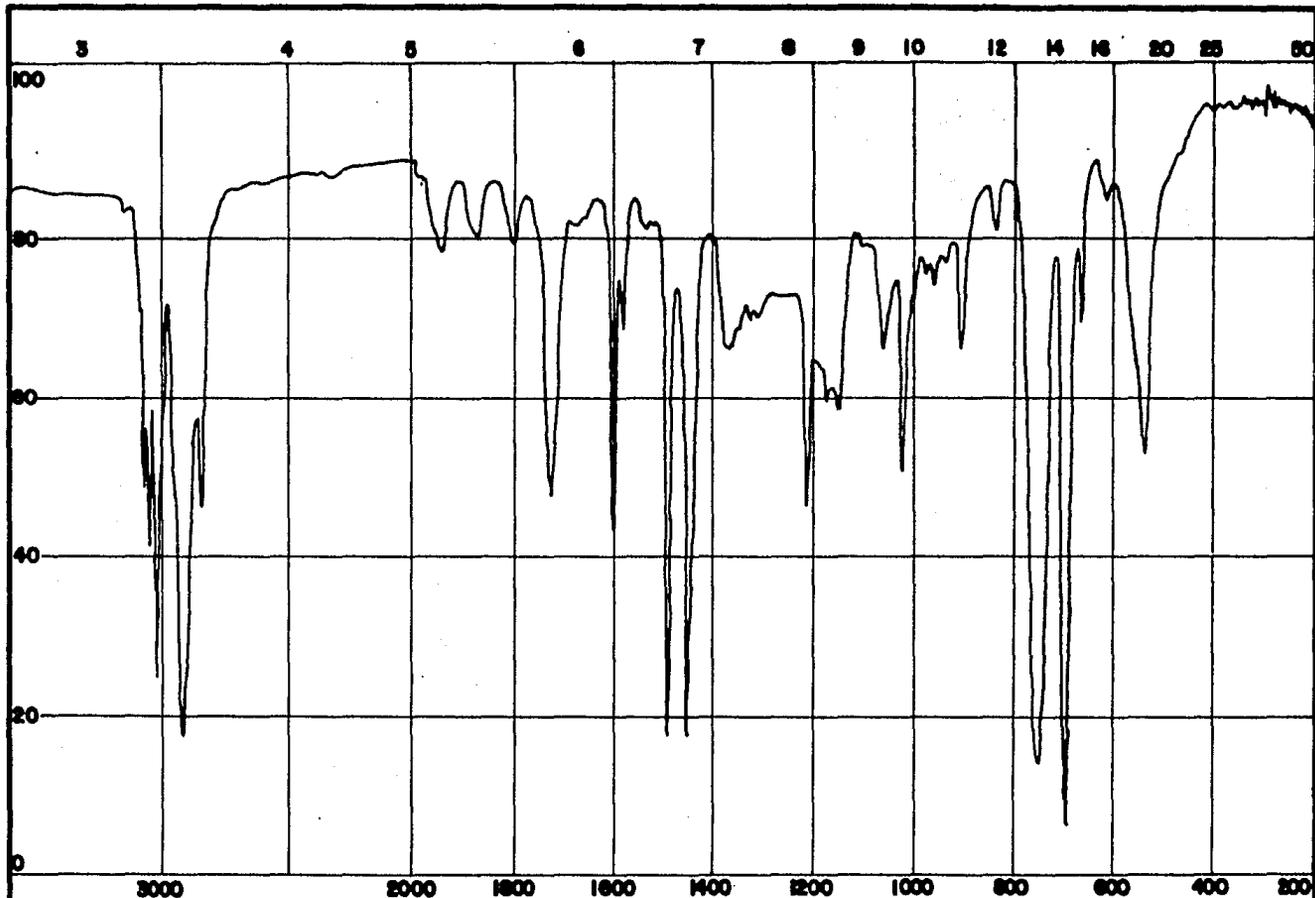
LM 3

FIGURA. 4. II-ESPECTRO INFRAROJO POLI(ESTIRENO-CO-ACRILATO 2 ETIL HEXILO) CON N-DODECIL MERCAPTANO 0,21g.



BUSH

FIGURA. 4.12 - ESPECTRO INFRAROJO POLI(ESTIRENO-CO-ACRILATO 2 ETIL HEXILO) N-BUTIL MERCAPTANO 0.07 g.



PSH

FIGURA. 4.13.- ESPECTRO INFRAROJO POLI(ESTIRENO-CO-ACRILATO E ETIL HEXILO) CON FENIL MERCAPTANO 0.07g.

Caracterización mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

La finalidad de esta prueba es establecer de una forma cualitativa y cuantitativa la composición del copolímero, mediante la interpretación adecuada de los espectros obtenidos.

Para este fin, fueron proporcionadas muestras de los productos 1-n-DM, 3 n-DM, 1 n-BuSH y 1  $\beta$ -SH, al laboratorio de resonancia de la división de estudios de posgrado.

Las figuras 4.14, 4.15, 4.16 y 4.17 muestran los espectros de resonancia magnética nuclear para los copolímeros con los agentes de transferencia indicados anteriormente.

De estos espectros, las bandas características son las siguientes:

ppm	Forma	Asignación
7.2	multiplete	protones aromáticos
3.5	singulete	O - CH <sub>2</sub>
1.3 - 1.9	multiplete	CH <sub>2</sub> , CH (cadena alifática)
0.9	singulete	CH <sub>3</sub>

Al analizar estos resultados junto con los del infrarojo, podemos concluir que tenemos realmente como producto, en todos los casos, el poli(estireno-co-acrilato 2 etil hexilo).

Para calcular la composición final del copolímero se obtuvo una relación entre los protones aromáticos representados por la área A, comprendida entre 6.3 y 7.5 ppm, y los protones alifáticos representados por la área B, comprendida entre 0.6 y 2.3 ppm.

La relación algebraica es la siguiente:

$$\text{relación molar} \quad \frac{\text{moles estireno}}{\text{moles A2EH}} = \frac{A/5}{\frac{B - 3A/5}{18}} = \frac{18A}{5B - 3A}$$

$$\% \text{ mol estireno} = \frac{18A}{18A + (5B - 3A)} \times 100$$

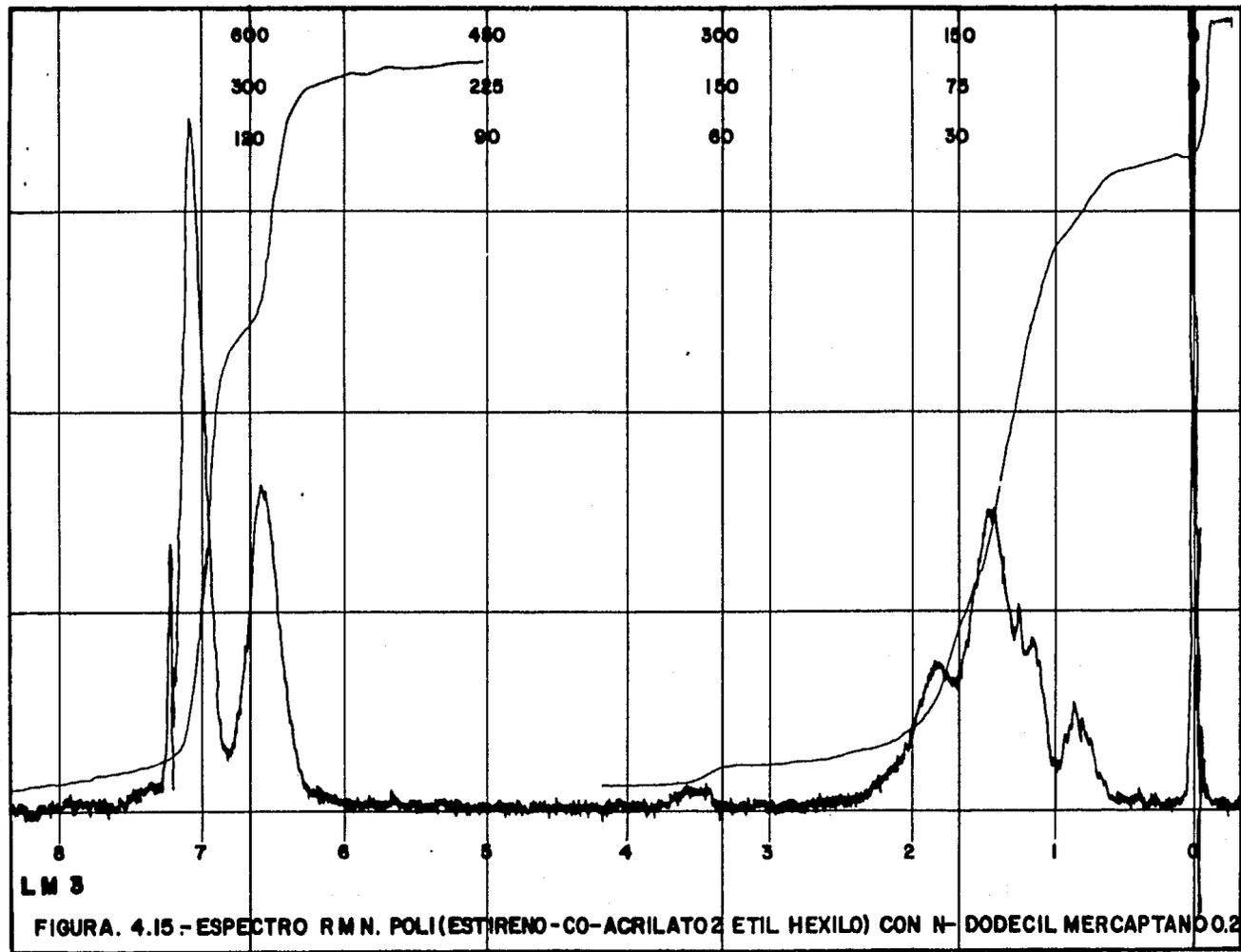
En la tabla 4.7 se dá la composición final del copolímero obtenida de esta manera. Podemos observar, dentro de los márgenes de error experimental, que se obtiene una composición global final independiente del agente de transferencia usado y la cantidad empleada de este.

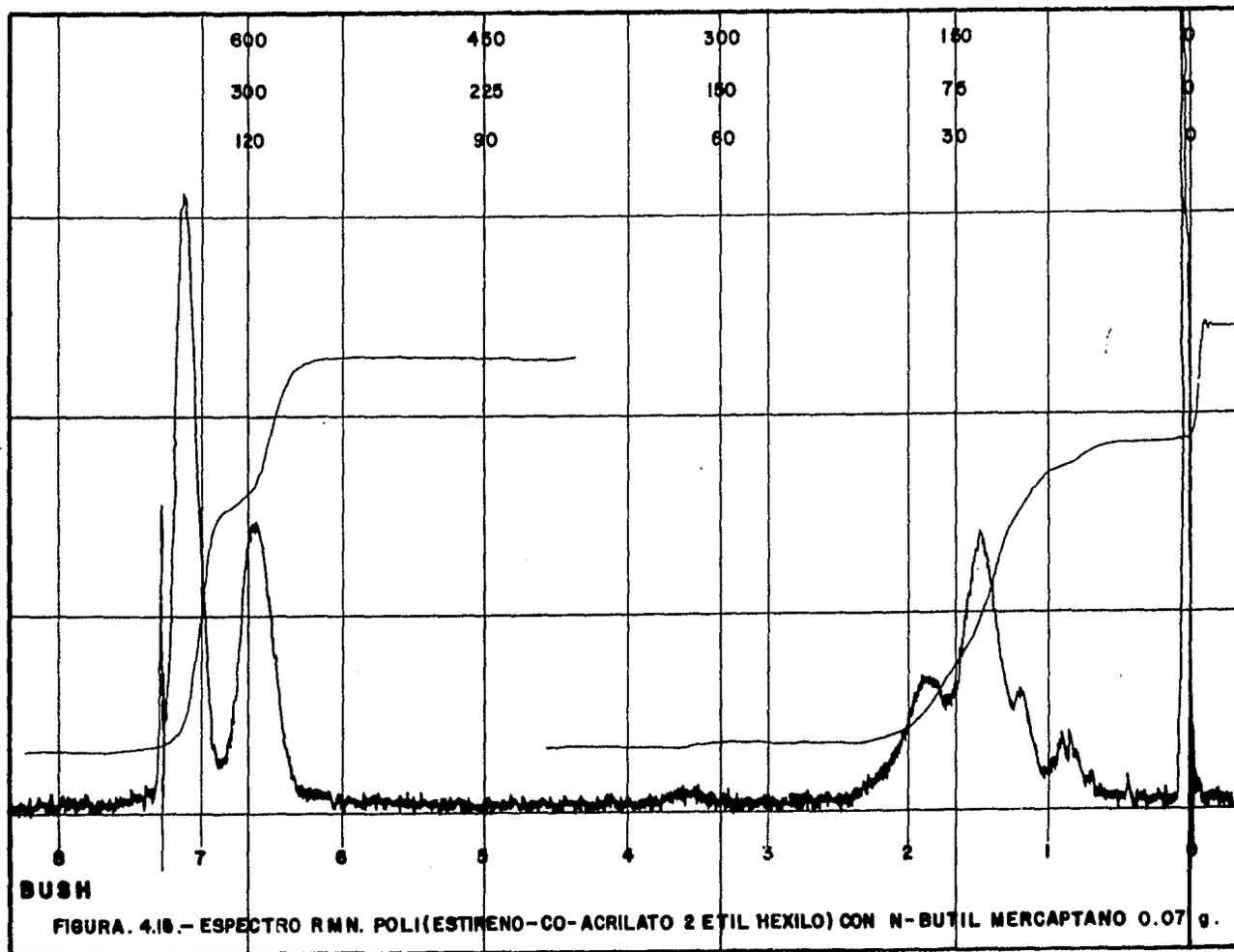
De la misma tabla, se puede ver, que la cantidad final del estireno, en el copolímero es mayor que la del acrilato 2 etil hexilo, esto es debido a su diferencia en los valores de sus relaciones de reactividad, siendo el estireno el que se integra en mayor proporción al copolímero.

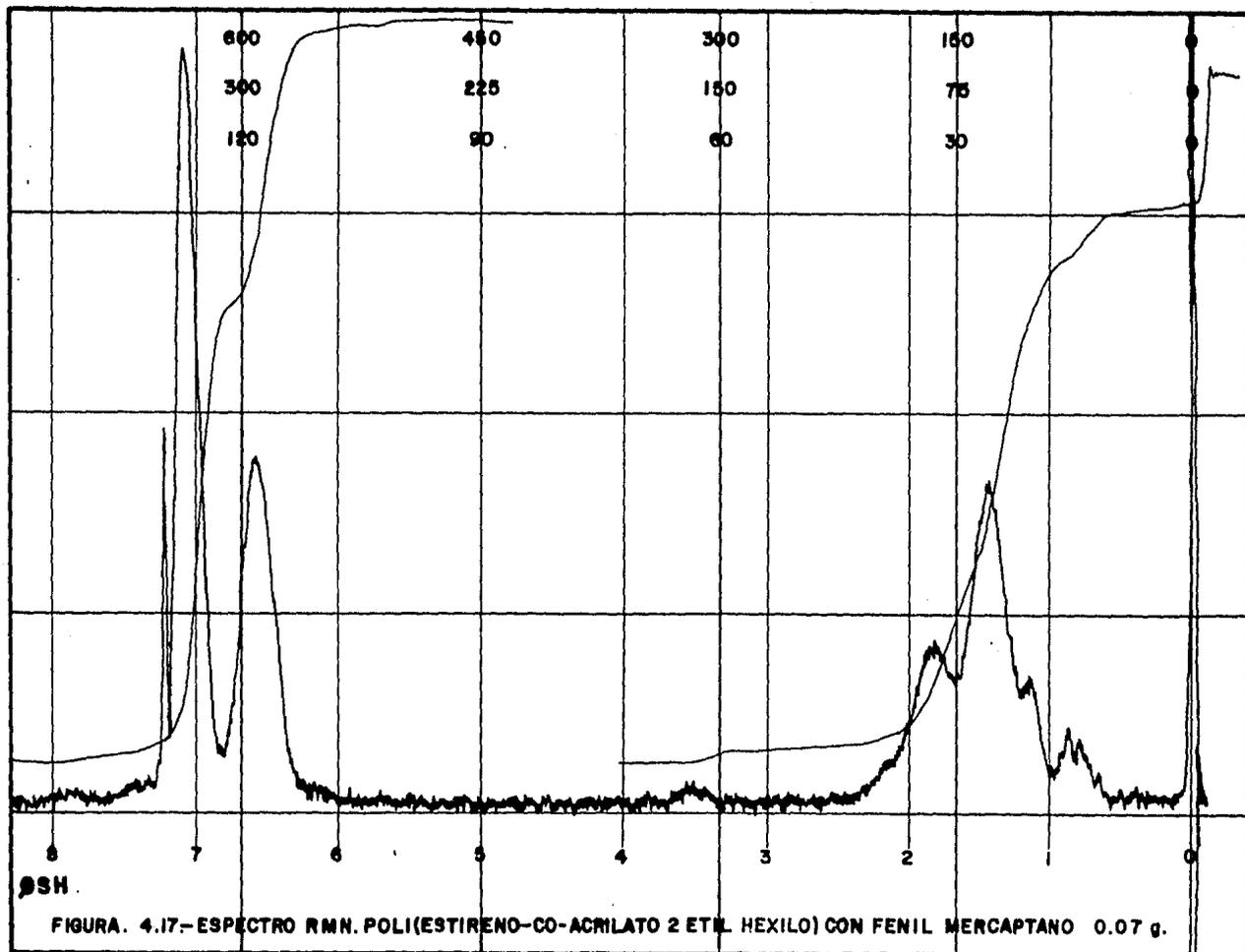
Tabla 4.7. Composiciones del copolímero obtenidas por RMN, con alimentación en el copolímero de 90 % de estireno y 10 % de acrilato 2 etil hexilo.

Producto	RMN	RMN
	% mol estireno	% mol acrilato 2 etil hexilo
1 n-DM	95.31	4.69
3 n-DM	93.57	6.43
1 n-BuSH	96.32	3.68
1 $\phi$ -SH	95.17	4.83









Las masas moleculares se obtuvieron del GPC (gel permeation chromatography), usando un estándar de poli(estireno) empleado normalmente para hacer la calibración para este tipo de estudios, y ya que la composición de nuestro copolímero es de 90 % de estireno y 10 % de acrilato de 2 etil hexilo las masas moleculares no se ven grandemente modificadas a pesar de haber sido utilizado el poli(estireno) como estándar, y es por esta misma razón que no se hizo una corrección a las masas moleculares por no usar un estándar de nuestro copolímero.

En la tabla 4.8 se dan los resultados de las masas moleculares obtenidas, de todos los copolímeros obtenidos con los diferentes agentes de transferencia y las diferentes concentraciones de estos.

Tabla 4.8 Resultados de cromatografía de permeación en gel

Producto	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	ID
1 n-DM	245,357	672,016	2.73
2 n-DM	118,514	480,308	4.05
3 n-DM	64,026	196,137	3.06
1 n-BuSH	105,961	274,422	2.58
2 n-BuSH	54,128	232,001	4.28
3 n-BuSH	20,900	71,611	3.42
1 $\phi$ -SH	140,184	343,289	2.94
2 $\phi$ -SH	43,270	207,429	4.78
3 $\phi$ -SH	18,687	64,026	3.42

De esta tabla, claramente se puede apreciar la dependencia de las masas moleculares con respecto a la cantidad de mercaptano que se utilizó en la carga; cuanto mayor es la cantidad

de mercaptano, menores masas moleculares se obtienen y más amplia es la distribución de estas masas moleculares.

Por otra parte las constantes de transferencia de cadena obtenidas, para el n-dodecil mercaptano, n-butil mercaptano y fenil mercaptano, por regresión lineal de los valores calculados de  $1/\bar{X}_n$  y RSH/M se muestran en la tabla 4.9, mientras que la gráfica de estos valores se muestran en la figura 4.18 en donde los valores de  $1/\bar{X}_n$  son los valores ya corregidos por la regresión lineal.

Tabla 4.9. Constantes de transferencia para el n-dodecil mercaptano, n-butil mercaptano y fenil mercaptano en el sistema estireno-acrilato 2 etil hexilo.

Producto	$\bar{X}_n$	$1/\bar{X}_n$	RSH/M	Cs	$r^+$
1 n-DM	2260.91	$4.42 \times 10^{-4}$	$2.64 \times 10^{-3}$		
2 n-DM	1092.08	$9.15 \times 10^{-4}$	$5.29 \times 10^{-3}$	0.23	0.99
3 n-DM	589.98	$16.94 \times 10^{-4}$	$7.94 \times 10^{-3}$		
1 n-BuSH	989.97	$10.10 \times 10^{-4}$	$5.94 \times 10^{-3}$		
2 n-BuSH	505.70	$19.77 \times 10^{-4}$	$11.89 \times 10^{-3}$	0.34	0.95
3 n-BuSH	195.26	$51.21 \times 10^{-4}$	$17.85 \times 10^{-3}$		
1 $\phi$ -SH	1298.04	$7.70 \times 10^{-4}$	$4.87 \times 10^{-3}$		
2 $\phi$ -SH	400.66	$24.95 \times 10^{-4}$	$9.74 \times 10^{-3}$	0.51	0.98
3 $\phi$ -SH	173.03	$57.79 \times 10^{-4}$	$14.61 \times 10^{-3}$		

En estos experimentos se pudo ver que la constante de transferencia menor es la del mercaptano alifático de mayor peso molecular, que en este caso fué el n-dodecil mercaptano, cuyo valor de

de Cs fué de 0.23. Mientras que el valor de Cs para el n-butyl mercaptano, que es el otro mercaptano alifático que se estudio pero de menor peso que el anterior, fué de 0.34 que es más gran de al obtenido con el n-dodecil mercaptano. Estos resultados es tán de acuerdo con los resultados obtenidos por Smith (31), don de encontraron que el valor de las constantes son menores para los mercaptanos con mayor número de carbonos.

La constante de transferencia más grande fué la del fenil mercaptano, que es un mercaptano aromático, y cuyo valor de Cs fué de 0.51.

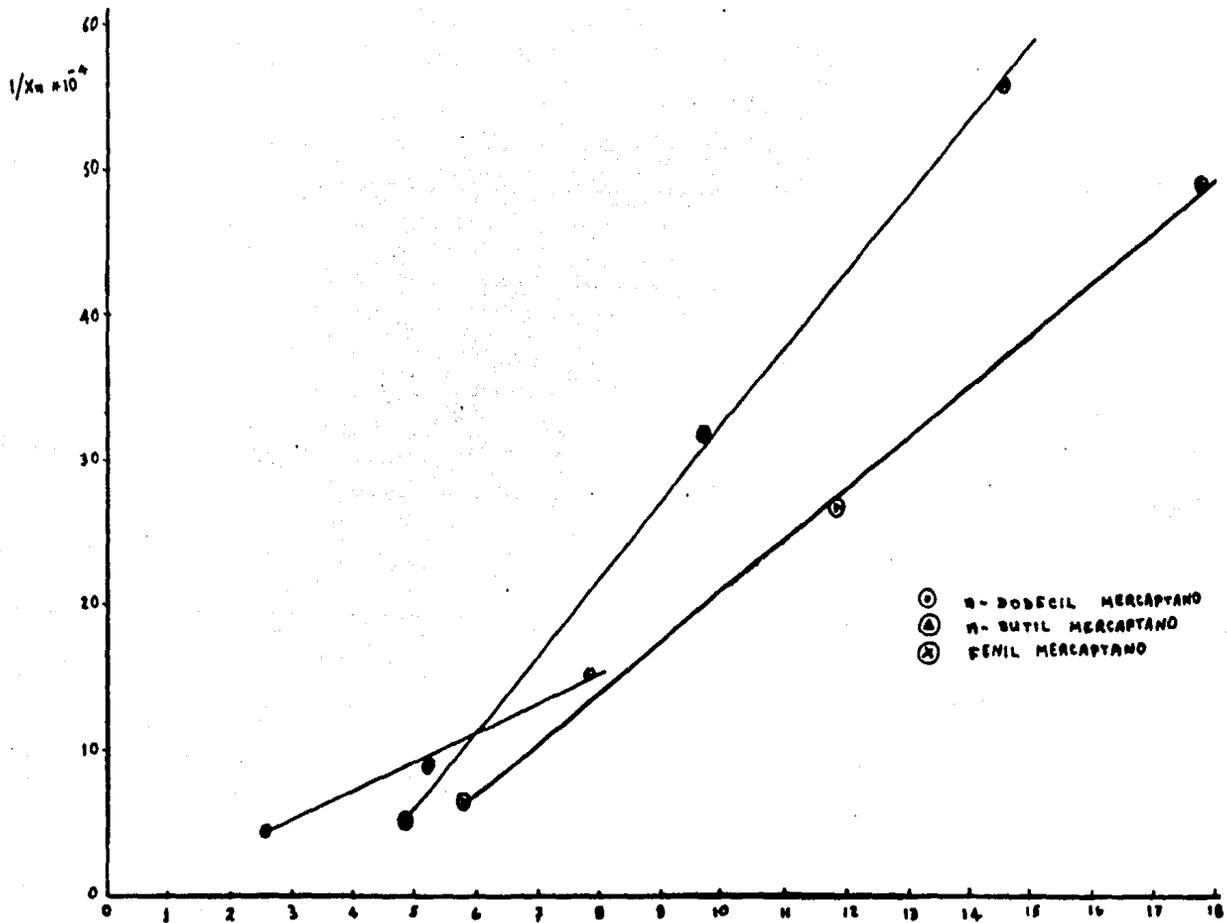


FIGURA 4.10 GRADICA DE  $1/X_n$  VS  $RSH/M$  CUYA PENDIENTE ES LA CONSTANTE DE TRANSPERENCIA PARA LOS DIFERENTES AGENTES

## CAPITULO V

## CONCLUSIONES

1.- Se obtuvo el copolímero estireno-acrilato 2 etil hexilo con una composición ligeramente más rica en estireno que la alimentada al reactor.

2.- El copolímero sintetizado presenta las siguientes propiedades:

Solubilidades del poli(estireno-co-acrilato 2 etil hexilo)

	Soluble	Insoluble
Acetato de etilo	x	
Ciclohexano	x	
Cloroformo	x	
Dimetil formamida		x
Dimetil Sulfoxido	x	
Etanol		x
Metanol		x
Tetrahidrofurano	x	
Tolueno	x	
Xileno	x	

Peso molecular peso promedio ( $\bar{M}_w$ ): 672,016 para el copolímero 1 n-DM

Peso molecular número promedio ( $\bar{M}_n$ ): 245,357 para el copolímero 1 n-DM

Distribución de pesos moleculares: 2.73 para el copolímero 1 n-DM

Densidad ( $\text{g/cm}^3$ ): 0.8103

Punto de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ ): 155 - 180

3.- Se calculó la velocidad de polimerización para los tres agentes de transferencia estudiados. Los valores de  $R_p$  decrecen con la concentración probada del agente de transferencia, el n-butyl mercaptano presenta un valor de la constante de velocidad menor (mientras que, el n-dodecil mercaptano presenta una constante de veloci

dad mayor).

4.- El n-dodecil mercaptano produce la más alta conversión respecto a los otros agentes de transferencia probados, en un tiempo de 240 minutos.

5.- En todos los casos el diámetro de partícula y el número de partículas aumentan sensiblemente durante los primeros minutos de reacción, hasta alcanzar un valor constante a conversiones de 50 % o mayores.

6.- En todos los casos se observó que a mayor cantidad del agente de transferencia, menores masas moleculares se obtuvieron y la distribución de las mismas es más amplia. Las masas moleculares más bajas y la distribución de estas, más amplia se obtuvieron cuando se usó el fenil mercaptano.

7.- Se calcularon las constantes de transferencia  $C_s$  para cada uno de los agentes usados, las cuales son:

Agente de transferencia	$C_s$
n-dodecil mercaptano	0.23
n-butil mercaptano	0.34
fenil mercaptano	0.51

8.- Se observó que existe una relación entre la  $C_s$  y la longitud de la cadena de los agentes de transferencia, el n-dodecil mercaptano con una longitud de cadena tres veces mayor que el n-butil mercaptano presenta una  $C_s$  menor. Cuantitativamente  $C_s$  para el n-butil mercaptano es 1.52 veces mayor que la  $C_s$  del n-dodecil mercaptano. Por otro lado si comparamos la molécula del fenil mercaptano (la cual es rígida debido a la presencia del anillo aromático) con la molécula de n-dodecil mercaptano caracterizada por su flexibilidad debida a sus 11 metilenos ( $-\text{CH}_2$ ) encadenados, se puede ver que a mayor rigidez en la estructura corresponde un valor de  $C_s$  más alto, en nuestro caso  $C_s$  para el fenil mercaptano es 2.26% mayor que para el n-dodecil mercaptano.

9.- Los agentes de transferencia retardan la velocidad de polimerización ya que se produce un radical  $RS\cdot$  menos reactivo que el radical  $RMn\cdot$  y es por esto que hace más lenta la velocidad de polimerización. Si  $C_s$  está definida como el cociente de  $k_{tr}/k_p$  entonces a menor valor de  $C_s$  ( $k_p > k_{tr}$ ) el poder retardante del agente de transferencia se acentúa, ya que la velocidad de reiniciación (adición de  $M$  a  $RS\cdot$ ) será también menor. Por lo tanto, podemos decir que el *n*-dodecil mercaptano es el más efectivo con respecto a su poder retardante.

## CAPITULO VI

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. Brandrup., E. H. Immergut; Polymer Handbook. Second Edition  
John Wiley & Sons. Inc. New York 1975
- 2.- Gessner G. Hawwley; Diccionario y productos químicos. Editorial  
Omega S. A. Barcelona 1975.
- 3.- Encyclopedia of polymer science and technology plastics, resins,  
rubbers, fibers; Vols. 1, 5; John Wiley & Sons. Inc. New York  
1965.
- 4.- Kirk Othmer; Encyclopedia of chemical technology; Vol. 22  
Third edition. John Wiley & Sons Inc. New York 1983.
- 5.- Fred W. Billmeyer; Textbook of polymer science. Second edition  
John Wiley & Sons, Inc. New York 1971.
- 6.- Irja Piirma; emulsion polymerization. Mechanism and Kinetics.  
The University of Akron.
- 7.- P. J. Flory, J. AM. Chem. Soc. 59, 241 (1937).
- 8.- W. D. Harkins  
(a) J. Chem. Phys. 13, 381 (1945), (b) J. Am. Chem. Soc., 69  
1428 (1947), (c) J. Polymer Sci., 5, 217 (1950).
- 9.- W. V. Smith and R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
- 10.- J. H. Baxendale, M. G. Evans, and J. K. Kilham, J. Polym. Sci.  
1, 466 (1946).
- 11.- W. P. Hohensrein and H. Mark, J. Polym. Sci., 1, 549 (1946)
- 12.- B. M. E. Van Der Hoff, Polimerization and Policondensation  
Processes, No. 34 in advances in chemistry Series, American  
Chemical Society, Washington, D. C., 1962, p. 6
- 13.- J. J. P. Standinger, Chem. Ind. (London) 1948, 563
- 14.- F. A. Rovey and I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc. 69, 2143  
(1947).
- 15.- E. W. Duck, J. A. Waterman, and G. E. La Heij, J. Appl. Chem  
12, 469 (1962).

- 16.- G. D. Berezhnoi, P. M. Khomikovskii, S. S. Medvedev, and I. V. Poluyan, *Polymer Sci. (USSR)*, English Transl. 6 (5), 980 (1964)
- 17.- A. Ya. Chernikhov and M. F. Margaritova, *Polymer Sci. (USSR)* English Transl. 6 (2), 261 (1964)
- 18.- M. Morton,
  - a) P. P. Salatiello and H. Landfield, *J. Polym. Sci.*, 8, 111, 215, 279 (1952).
  - b) W. Gibbs, *J. Polym. Sci.*, Part A, 1, 2679 (1963)
  - c) I. Piirma, *J. Polym. Sci.*, 19, 547 (1956)
- 19.- H. Gerrens, *Fortschritte Hochpolymeren Forschung*, 1, 234 (1959)
- 20.- R. J. Mertens, *Coat. Technol.* 53(677), 45-8 (1981).
- 21.- Wendler, Karin; Pielert, Lutz; Fedtke, Manfred. *Plaste Kautsch* 30(8), 438-40, (1983).
- 22.- J. Snuparek. *Chem. Prum.* 25(2), 86-90 (1975).
- 23.- H. Ono; E. Jidai; K. Shibayama. *Br. Polym. J.* 7(2), 102-17 (1975).
- 24.- H. Ono; E. Jidai; A. Fujii. *J. Phys. Chem.* 79(19), 2020-4 (1975).
- 25.- W. A. G. R. Al-Shahib; A. S. Dunn. *J. Polym. Sci.* 16(3) 677-84 (1978).
- 26.- L. F. Antonova; G. V. Leplyanin; E. E. Zaev; S. R. Rafikov *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 20(3), 687-91 (1978).
- 27.- V. A. Vil'shanskii; G. A. Charskaya; N. Ya. Vil'shanskaya; O. B. Mesilova. *Khim. Tekhnol* 23(4), 486-91 (1980)
- 28.- N. Suetterlin. *Polym. Colloids* 583-97 (1980).
- 29.- T. H. Tur'yan; L. S. Gal'braikh. Deposited Doc. 1982, SPSTL 14 K p-D32, 8pp.
- 30.- F. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 2324 (1943).
- 31.- W. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 68, 2064 (1946).
- 32.- D. G. Bush and C. L. Segal, unpublished experiments, University of Minnesota, 1952.
- 33.- D. Kekhaiov; D. Dobрева. *Sekts. Polim.* 202-3 (1977).

- 34.- V. D. Enal'ev; V. I. Mel'nichenko; N. A. Noskova; C. P. Bov'cunenko; A. N. Shelest: *Org. Coat. Plast. Chem.* 40, 854-9 (1979).
- 35.- C. Y. Whang; G. Lichti; G. Gilbert; D. H. Kappert, D. F. Sangster, *J. Polym. Sci.* 18(11), 711-16 (1980).
- 36.- Nomura, Mamoru; Minemino, Yasunobu; Fujita Kasumi; Harada Makoto, *J. Polym. Sci.* 20(5), 1261-70 (1982).
- 37.- J. C. Lenain; J. C. Brosse, *Makromol. Chem., Rapid Commun* 3(9), 609-12 (1982)
- 38.- A. G. Sayadyan; M. G. Boyakhchyan; E. B. Safaryan; E. A. Akopyan *Arm. Khim. Z.* 36(8), 543-6 (1983).
- 39.- V. N. Pavlyuchenko; T. D. Kolosova; L. D. Lovyagina; V. V. Kerzhkovskaya; E. V. Gromov; K. A. Vylegzhanina; E. I. Egorova; S. S. Ivanchev, *Acta Polym.* 34(7), 399-403 (1983).
- 40.- I. M. Kolthoff and W. J. Dale; *J. Am. Chem. Soc.* 67,1672 (1945)
- 41.- D. C. Backley; "Emulsion Polimerization", *Applied Science Lbs., London* 1975
- 42.- H. W. Starkweather; *Ind. Eng. Chem.*, 73, 210 (1947).
- 43.- Marwell-Lewis; *J. Polym. Sci.*, 3, 354 (1948).
- 44.- G. C. Alvarez: Copolimerización en emulsión del estireno-acrilato de butilo. En presencia de tetracloruro de carbono. Tesis (F. Q.) U.N.A.M. 1983.
- 45.- M. Archundia: Cinética de la copolimerización en emulsión de estireno-metil metacrilato. Tesis (F.Q.) U.N.A.M. 1984.
- 46.- C. García: Copolimerización en emulsión: Estireno-Acrilato de butilo. Efecto del iniciador. Tesis (F.Q.) U.N.A.M. 1985
- 47.- A. Reyes y R. García; Copolimerización en emulsión de estireno-acrilato de butilo. Efecto del n-dodecil mercaptano Tesis (F.Q.) U.N.A.M. 1985