



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

**“COPOLIMERIZACION EN EMULSION ESTIRENO-ACRILATO
DE BUTILO. I.- EN PRESENCIA DE TETRACLORURO DE
CARBONO”**

T E S I S

Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a

GUADALUPE CARLOS ALVAREZ CAMARILLO

México, D. F.

1983



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CONTENIDO

I Introducción	
II Aspectos teóricos	3
1.- Generalidades	3
2.- Copolimerización Homogénea por Radicales Libres	6
a) Descripción e Importancia	6
b) Cinética Química	7
c) Tipos de Copolimerización	11
3.- Polimerización en Emulsión	13
a) Usos y ventajas	13
b) Componentes Principales	15
c) Agentes de Transferencia de Cadena	19
d) Mecanismo	21
4.- Cinética de Copolimerización en Emulsión	25
5.- Número de Partículas y Distribución del Tamaño	35
6.- Temperatura de Transición Vítrea	38
7.- Espectroscopie de Alta Resolución para Resonancia Magnética Nuclear de Protón	40
8.- Análisis Térmico	43
III Procedimiento Experimental	45
IV Resultados y Discusiones	52
1.- Curvas Cinéticas Conversión vs Tiempo de reacción	52
2.- Determinación de la Temperatura de Transición Vítrea.	59
3.- Composición en los Copolímeros y Parámetros de Reactividad.	62
4.- Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	66
V Conclusiones	67
VI Bibliografía	69

I.- INTRODUCCION

La crisis actual a nivel nacional por la que atravesamos, nos hace pensar en investigar la forma de obtener -- nuevos productos que sean aplicables lo más rápido posible a nivel industrial partiendo de las materias primas disponibles en México.

Una de las industrias que ha prometido y de hecho -- ya es una rama muy importante, es la de los POLIMEROS, ya -- que su amplio campo de aplicación abarca desde plásticos y -- fibras químicas hasta elastómeros y pinturas, dentro de las -- cuales las acrílicas son de nuestro particular interés pues -- para su elaboración usan como base principal copolímeros de -- Estireno-Acrilatos producidos por la técnica de copolimeri- -- zación en emulsión.

Es por ello que hemos escogido éste tipo de proceso -- así como un sistema polimérico Estireno-Acrilato de Butilo- -- (distribuidos por PEMEX y CELANESE MEXICANA S.A. respectiva -- mente) para desarrollarlo, teniendo como objetivos principa -- les sintetizar dichos copolímeros, estudiar su estructura -- molecular, así como sus propiedades físicas, fisicoquímicas -- y químicas (reológicas y mecánicas), establecer las condi -- ciones óptimas de reacción tales como temperatura, composi -- ción de monómeros, catalizador, agente de transferencia, e -- mulsificante, etc., en reactores por LOTES (discontinuos) , -- SEMICONTINUOS y reactores a COMPOSICION CONTROLADA, para ob -- tener un producto con determinadas características deseadas.

Cabe aclarar que la presente tesis incluye únicamen -- te la Síntesis de los copolímeros en estudio en un reactor- -- tipo Lotes, a una sola temperatura, con un determinado sis-

tema de iniciación de reacción, un tipo de emulsificante y variando la composición de los monómeros en la alimentación, para que posteriormente éstos productos sean sujeto de técnicas que nos permitan conocer algunas de sus propiedades, como pueden ser Temperatura de Transición Vítrea, Temperatura de Fusión, Microestructura, Composición de los Monómeros en el Copolímero y Viscosidad Intrínseca principalmente.

Por lo tanto es importante obtener éstos productos, ya que formarán parte de la materia prima necesaria para la elaboración de pinturas que serán ocupadas en gran escala - por industrias automotrices, muebleras, metal-mecánicas y de la construcción.

III.- ASPECTOS TEORICOS.

I.- GENERALIDADES

Primeramente trataremos de situarnos dentro del terreno en el cual nos encontramos mencionando algunos términos y definiciones que serán de gran ayuda para el mejor entendimiento de éste trabajo.

Existen pequeñas moléculas llamadas MONOMEROS las cuales se combinan unas con otras para formar moléculas a las cuales llamaremos POLIMEROS, cuya particularidad es tener bloques de grupos aromáticos, alifáticos o funcionales-entrelazados, repitiéndose miles ó cientos de miles de veces a través de toda la cadena polimérica. Los bloques mencionados son comúnmente conocidos como unidades repetitivas ó unidades base. Las reacciones mediante las cuales se forman los polímeros se denominan POLIMERIZACIONES.

Dichas substancias han sido clasificadas en función de la estructura química de los grupos presentes en las cadenas poliméricas en dos tipos:

a) POLIMEROS DE CONDENSAACION.- Aquellos donde las unidades repetitivas están formadas por grupos funcionales de uno y otro tipo, tales como éster, amida, uretano, sulfuro, éter, etc., ó su síntesis involucra la eliminación de moléculas pequeñas, como por ejemplo agua.

La estructura de los polímeros de condensación podría identificarse de la siguiente manera:

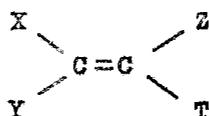


siendo R un grupo aromático ó alifático y Z uno funcional.

Dentro de éste grupo tenemos a las poliamidas, poliésteres, policarbonatos, poliéteres y poliuretanos.

b) POLIMEROS DE ADICION.- Aquellos que no contienen grupos funcionales como parte de su cadena polimérica, pero que pueden estar presentes como ramificaciones de la misma, implicando su no intervención en la reacción.

La mayoría de éste tipo de polímeros son producidos a partir de monómeros vinílicos, es decir, moléculas conteniendo una doble unión Carbono-Carbono que al reaccionar -- con una igual formarán uniones saturadas o sencillas. Estos monómeros pueden representarse de la manera siguiente:



pudiendo ser X, Y , Z ó T cualquier grupo substituyente como por ejemplo Hidrógeno, alquilo, arilo, nitrilo, éster, ácido, cetona, éter ó halógeno.

Como ejemplos de polímeros de éste tipo tenemos -- polietileno, poliacrilonitrilo, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), poli(metil metacrilato), etc., formando éstos -- parte de una lista interminable de productos.

Desde el punto de vista del mecanismo que es seguido durante la polimerización dichas reacciones han sido agrupadas en polimerizaciones por pasos y polimerizaciones en cadena. En esencia la diferencia principal entre una y otra radica en el tiempo requerido para el completo crecimiento de moléculas de polímero. En la polimerización por --

pasos el tamaño de las moléculas de polímero se incrementa a velocidad relativamente baja, reflejándose en un incremento lento en la masa molecular, pues la conversión de monómero a dímero sucede lentamente, lo mismo que de dímero a trímero y trímero a tetramero, y así sucesivamente hasta formar grandes polímeros conteniendo un alto número de moléculas de monómero.

La situación es completamente diferente en polimerizaciones en cadena, donde moléculas de polímero de gran tamaño son producidas casi inmediatamente después de iniciada la reacción.

Debido a que la reacción que nos interesa será una polimerización en cadena, su cinética será ampliamente tratada a continuación.

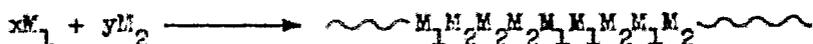
2.- COPOLIMERIZACION HOMOGENEA POR RADICALES LIBRES

a) Descripción e Importancia

Resulta necesario en primera instancia establecer que el término HOMOGENEO se refiere a que el sistema consta de una sola fase, y es en ella donde se lleva a cabo la reacción, pues como veremos más adelante hay sistemas de copolimerización en emulsión para los cuales existe más de una: la orgánica, compuesta por los monómeros, y la acuosa, constituyéndola el medio dispersante y los elementos solubles en él.

Polimerizaciones en cadena pueden llevarse a cabo con mezclas homogéneas de dos monómeros para formar productos poliméricos con dos diferentes estructuras en la cadena polimérica. Este tipo de proceso en el cual dos monómeros son simultáneamente polimerizados es llamado COPOLIMERIZACION, siendo el producto un COPOLIMERO.

El proceso puede describirse como:



El realizar una copolimerización es importante por varias razones, entre las cuales mencionaremos el conocimiento de las reactividades de monómeros, radicales y iones, síntesis de un número ilimitado de productos debido a la variación de la cantidad relativa y distribución de secuencias de los dos monómeros obteniéndose sustancias con propiedades específicas deseadas, etc..

Una razón poderosa por la cual éstos procesos son de gran utilidad es porque copolimerizar un monómero M_1 con pequeñas cantidades de otro monómero M_2 , se modifican propiedades tales como resistencia al impacto, flexibilidad, temperatura de transición vítrea, de tal manera que se amplía el rango de uso de éstas sustancias respecto del homopolímero.

b) Cinética Química (1)

Básicamente una copolimerización por radicales libres presenta el mismo esquema cinético que el de una homopolimerización, consistente de una secuencia de tres tipos de pasos: - iniciación, propagación y terminación.

Considerar el caso de la copolimerización de los monómeros M_1 y M_2 .

INICIACION

Este paso involucra dos reacciones:

La primera es la producción de radicales libres, ya sea por métodos térmicos, fotoquímicos ó de oxido-reducción. - Cualquiera que sea el sistema de iniciación, a partir de una especie I, la generación de radicales R^* sucede de la siguiente manera:

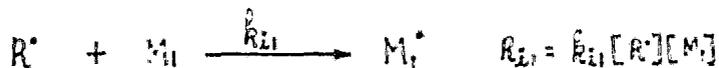


donde k_d es la cte. de velocidad para la formación de radicales

f es la eficiencia del iniciador

$[I]$ es la concentración del iniciador.

La segunda involucra la adición de éstos radicales a una primera molécula de monómero para producir especies crecientes en cadena M_1 ó M_2 , mediante las reacciones:

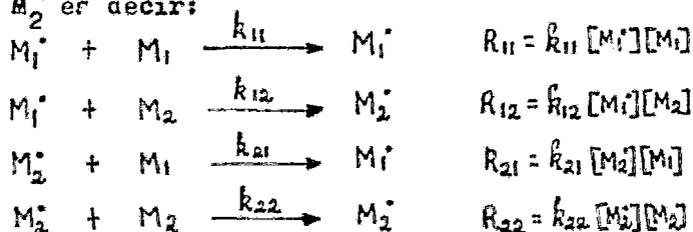


siendo M_1 y M_2 moléculas de monómeros M_1 y M_2 respectivamente k_{i1} y k_{i2} ctes. de velocidad para el paso de iniciación.

PROPAGACION

Consiste del crecimiento de M_1 ó M_2 por adiciones sucesivas de un gran número de moléculas de monómero M_1 ó M_2 , - las cuales pueden añadirse a cadenas crecientes finalizando -

M_1^* ó en M_2^* es decir:



donde k_{11} es la cte. de Velocidad de Propagación para una especie creciente con extremo final en M_1^* adicionándose un monómero M_1 .

k_{12} es la cte. de Velocidad de Propagación para una especie creciente con extremo final en M_1^* agregándose un monómero M_2 , y así sucesivamente.

M_1 desaparece por las reacciones II-2.4 y II-2.6, --- mientras que M_2 por II-2.5 y II-2.7. Por lo tanto las velocidades de desaparición son:

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

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

Dividiendo ec. II-2.8 entre II-2.9 obtenemos:

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

Considerando cierta la hipótesis del edo. estacionario las velocidades de las reacciones II-2.5 y II-2.6

$$k_{21} [M_2^*] [M_1] = k_{12} [M_1^*] [M_2]$$

y despejando de esta ecuación $[M_1^*]$

$$[M_1^*] = \frac{k_{21} [M_2^*] [M_1]}{k_{12} [M_2]}$$

Sustituyendo esta ec. II-2.12 en II-2.10

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} k_{21} [M_2^*] [M_1]^2 + k_{21} [M_2^*] [M_1]}{k_{21} [M_2^*] [M_1] + k_{22} [M_2^*] [M_2]}$$

y al dividir arriba y abajo el lado derecho de esta ec. II-2.13 por el término $k_{21} M_2^* M_1$, y definiendo los parámetros

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

obtenemos finalmente:

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

La ecuación II-2.15 es conocida como Ecuación de CO - POLIMERIZACIÓN, y $d[M_1]/d[M_2]$ nos da la relación molar de los dos monómeros en el copolímero, como función de las concentraciones de alimentación $[M_1]$ y $[M_2]$ y los parámetros de reactividad r_1 y r_2 .

La ecuación de copolimerización puede ser expresada también en términos de fracción molar en lugar de concentraciones:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

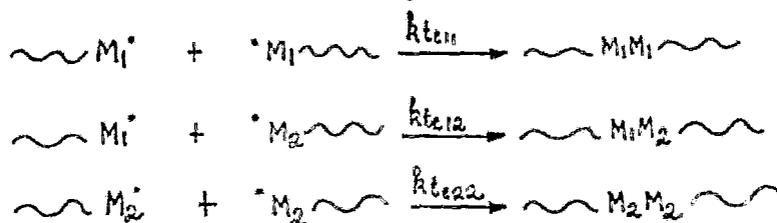
siendo f_1 y f_2 fracciones mol de los monómeros M_1 y M_2 en la alimentación y

F_1 y F_2 fracciones mol de los monómeros M_1 y M_2 en el copolímero.

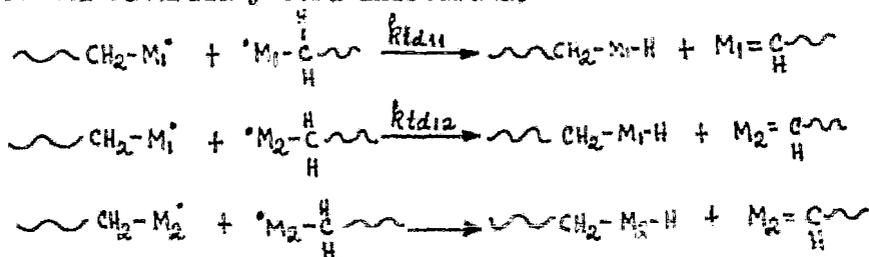
TERMINACION

Los caminos que pueden ser seguidos para que radicales propagantes con terminaciones en M_1 ó en M_2 finalicen su crecimiento son dos:

i) Por combinación, donde dos radicales reaccionan para formar una sola molécula de polímero:



ii) Por desproporciónación, donde un átomo de Hidrógeno que es BETA al centro radical es transferido a otro radical propagante, resultando la formación de 2 moléculas de polímero: una saturada y otra insaturada.



c) Tipos de Copolimerización

Las copolimerizaciones pueden ser clasificadas en tres tipos, basadas sobre el valor del producto de los parámetros de reactividad r_1 y r_2 .

I.- COPOLIMERIZACION IDEAL $\Rightarrow r_1 r_2 = 1.0$

Sucede cuando los dos tipos de especies propagantes M_1^* y M_2^* muestran la misma preferencia para adicionarse a uno ó al otro monómero de los dos existentes. Bajo estas condiciones:

$$\frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{k_{12}}{k_{11}} \quad \text{ó} \quad r_2 = \frac{1}{r_1}$$

Por lo tanto:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 [M_1]}{[M_2]} \quad \text{ó}$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}$$

La mayoría de las copolimerizaciones iónicas (aniónicas ó catiónicas) son de éste tipo.

II.- COPOLIMERIZACION ALTERNANTE $\Rightarrow r_1 = r_2 = 0$

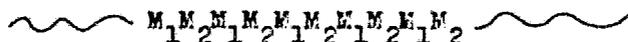
Cuando $r_1 = r_2 = 0$ ($r_1 r_2 = 0$), los dos monómeros entran dentro del copolímero en cantidades equimolares, alternando el arreglo a lo largo de la cadena de copolímero.

En estas copolimerizaciones cada una de las dos especies crecientes preferencialmente se añaden al otro monómero, esto es, M_1 solo se añade a M_2 y M_2 solo a M_1 .

La ecuación de copolimerización se reduce a:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1.0 \quad \text{ó} \quad F = 0.5$$

La cadena polimérica tiene la siguiente forma:



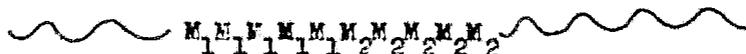
Muchas de las copolimerizaciones por radicales muestran una tendencia hacia la conducta de alternación, aún cuando la mayoría de los sistemas copoliméricos se encuentran entre la copolimerización ideal y la alternante.

Conforme el producto $r_1 r_2$ disminuye de la unidad hacia cero, hay un incremento de la tendencia hacia la alternación, ya que la alternación perfecta ocurre cuando $r_1 = r_2 = 0$.

III.- COPOLIMERIZACION EN BLOQUES $\Rightarrow r_1 > 1, r_2 > 1$

Si r_1 y r_2 son mucho mayores que la unidad, hay una tendencia a formar un copolímero de bloques, en el cual hay bloques de ambos monómeros en la cadena.

Su estructura puede representarse de la siguiente manera:



Este tipo de conducta ha sido encontrada sólo en pocas copolimerizaciones iniciadas por catalizadores de coordinación.

3.- POLIMERIZACION EN EMULSION

a) Usos y Ventajas

La polimerización en emulsión se refiere a un proceso empleado en algunas polimerizaciones en cadena por radicales libres, e involucra la polimerización de monómeros -- que están en forma de emulsión, y por lo tanto puede asociarse a una dispersión.

Este proceso no es nuevo, pues se sabe que durante la Segunda Guerra Mundial fué utilizado en Estados Unidos de Norteamérica para la producción a gran escala de hule sintético Estireno-Butadieno, ya que el hule natural dejó de ser suministrado.

En la actualidad la polimerización por emulsión es usada para la producción comercial de los polímeros de Acetato de Vinilo, Cloropreno, varios acrilatos y copolimerizaciones de Butadieno con Estireno y Acrilonitrilo. Los menos usados son Metil Metacrilato, Cloruro de Vinilo, Cloruro de vinilidieno y Estireno.

El producto final de una polimerización en emulsión es llamado LATEX, y con frecuencia es usado directamente como una emulsión sin separación previa del polímero del agua y otros componentes, aunque pueden llevarse a cabo apropiadas operaciones de mercado. Algunas de las aplicaciones de este estado coloidal son las pinturas, primarios, acabados y barnices.

Este tipo de polimerización presenta varias ventajas:

El sistema físico de un sistema en emulsión hace fácil el control del proceso. problemas térmicos y de viscosi

dad son mucho menos significantes que en la polimerización en masa u otro tipo de polimerización, además de que junto con éstas diferencias físicas están las cinéticas que son muy significativas. Como ejemplo podemos citar que para los otros procesos de polimerización existe una relación inversa entre la velocidad de reacción y el peso molecular del polímero, por lo que prácticamente está limitado el hacer grandes cambios en la masa molecular del polímero, tales como de 200,000 a 2×10^6 ó de 200,000 a 20,000. En este tipo de reacciones grandes decrementos en la masa molecular pueden ser realizados sin alterar la velocidad de polimerización por el simple hecho de usar agentes de transferencia de cadena.

Sin embargo, para grandes incrementos en la masa molecular, solo pueden llevarse a cabo disminuyendo la velocidad de reacción, ya sea bajando la concentración del iniciador ó la temperatura del sistema.

La polimerización en emulsión es el único proceso que suministra un medio de incremento en la Masa Molecular del polímero sin disminuir la velocidad de polimerización, siendo ésta la diferencia principal con las demás polimerizaciones.

b) Componentes Principales.

Introduciéndonos más específicamente a las reacciones en emulsión comenzaremos por dar a conocer sus principales componentes:

- 1.- Monómero ó Monómeros para el caso de copolimerizaciones, terpolimerizaciones, etc.
- 2.- Medio de dispersión
- 3.- Emulsificante
- 4.- Iniciador soluble en agua

El medio de dispersión es el líquido en el cual varios componentes estarán dispersos en la emulsión por medio de un emulsificante. El de uso más común es el agua, siendo la relación AGUA-MONÓMEROS más generalizada entre 70-30 ó 40-60 % en peso.

Por otra parte la acción del emulsificante, también llamado tensoactivo ó jabón, es debido a que sus moléculas tienen partes hidrofílicas e hidrofóbicas, lo que lo hace un nexo entre la parte orgánica y acuosa del sistema.

Existen en la actualidad diversos tipos de emulsificantes basados en su naturaleza iónica. Los más comúnmente usados en polimerización en emulsión son los aniónicos, como por ejemplo jabones de ácidos grasos (estereatos, -laureatos ó palmatos de sodio ó potasio), sulfatos y sulfonatos (sulfato-lauril sódico, sulfonato dodecil benceno de sodio), etc.. Tanto los sulfatos como los sulfonatos son sumamente útiles para polimerizaciones en medio ácido, ya que los jabones de ácidos grasos son inestables en éste medio. También son utilizados cuando el producto final es estable en medios ácidos. De manera general éstos tensoac-

tivos deben ser usados cuando el latex sea insensitivo a cambios de pH en un amplio rango.

El nivel de concentración usado en los jabones del tipo aniónico fluctúa entre 0.2 al 2%, mientras que para los no iónicos va del 2 al 10% basados sobre la cantidad de agua.

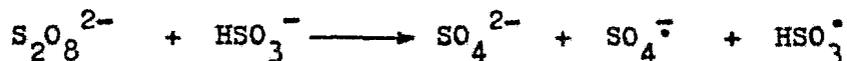
Por lo que se refiere a tensoactivos catiónicos, tales como Cloruro Dodecil Amonio y Bromuro de Cetil Trimetil-Amonio, su uso es restringido por proporcionar una acción emulsificante ineficiente y algunas veces inhibidora a la descomposición del iniciador.

Los tensoactivos no iónicos son poco usados, pues su eficiencia en producir emulsiones estables es menor que la proporcionada por los aniónicos, aunque polioxido de etileno, poli(alcohol vinílico) e hidroxietil-celulosa son requeridos algunas veces en conjunto con los aniónicos, para provocar el "FREEZE THAW" y cortar la estabilidad del polímero, ó también como controlador del tamaño de partícula y masa molecular.

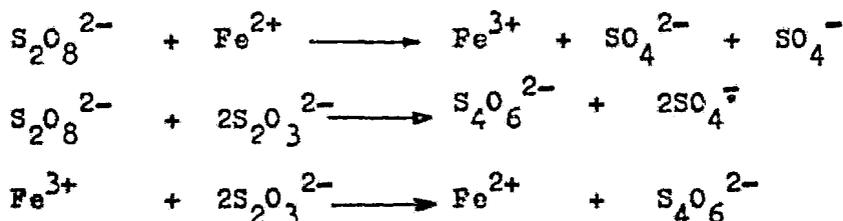
Hablando de los iniciadores solubles en agua en las polimerizaciones en emulsión, podemos mencionar a los persulfatos de amonio y de potasio, así como al peróxido de hidrógeno; sin embargo, sistemas de óxido-reducción son ampliamente utilizados.

Un sistema de éste tipo incluye dos ó más sustancias cuya interacción produce radicales libres que son capaces de iniciar la polimerización. Como ejemplos podemos mencionar el de Ión Ferroso-Ión Persulfato, Peróxido de Hidrógeno-Fierro y Persulfato-Bisulfito.

La reacción que ocurre en éste último caso es:



Aunque las reacciones en un sistema iniciador de 3-componentes son complejas, las siguientes son probablemente las más importantes en el que el Tiosulfato es usado como agente reductor:



Observamos que el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ es usado como reductor del persulfato y regenerador del ión Fe^{2+} .

En algunas ocasiones en lugar del Tiosulfato es usada Glucosa, Fructuosa ó Trietilen-Pentamina.

Todos éstos sistemas presentan la gran ventaja de obtener velocidades de iniciación elevadas en rangos de temperatura moderados (-50 a 60°C).

Existen algunos otros componentes que se encuentran presentes en éstos sistemas en emulsión, pero que su uso depende de las condiciones de reacción, Entre ellos podemos mencionar a aditivos anticongelantes que se utilizan para realizar polimerizaciones a temperaturas abajo de cero grados centígrados; también electrolitos orgánicos (etilen-glicol, glicerol, metanol y éteres monoalcoólicos de etilen-glicol) e inorgánicos, ya que frecuentemente afectan la veloci

dad de polimerización y la estabilidad de la emulsión.

Un sistema amortiguador para mantener un pH estable es comúnmente usado en éstos sistemas.

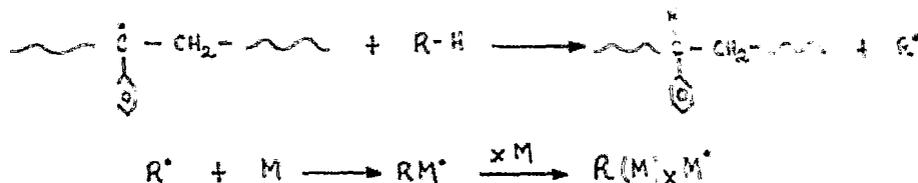
Todo lo anterior acompañado invariablemente de una agitación continua durante toda la reacción.

(c) Agentes de Transferencia de Cadena. (2)

Otros compuestos que pueden estar presentes en los sistemas de emulsión son los agentes de transferencia de cadena.

Las cadenas crecientes de radicales muestran una mucho mayor tendencia a continuar reaccionando con monómeros que con otros componentes de una mezcla de reacción.

Sin embargo, reacciones de radicales con otros ingredientes pueden ocurrir y usualmente involucran ataques sobre un átomo de Carbono vecino a uno de Hidrógeno ó Halógeno. Esto resulta en la abstracción del átomo removible, el cual llega a ser unido a la cadena propagante en el lugar donde se encontraba el electrón desapareado, de tal manera que el crecimiento original finaliza. En éste punto, donde el átomo ha sido abstraído, un nuevo radical ha sido formado, capaz de comenzar una nueva cadena por adición de monómeros:



Las sustancias capaces de realizar con efectividad la secuencia antes descrita son conocidos como agentes de transferencia de cadena, entre los cuales se encuentran compuestos halogenados y especialmente moléculas conteniendo Azufre. Algunos de ellos son : Tetracloruro y Tetrabromuro de Carbono, n-Butil y Terbutil Mercaptano, Cloroformo, Trietil-amina, Butil-amina, Etil Mercaptoacetato, Dodecanotiol, Butanotiol, Tetanotiol, etc..

El agente de transferencia limita la longitud a la cual una cadena puede crecer, por lo tanto ellos pueden modificar el peso molecular de los polímeros.

Debido a las condiciones especiales que prevalecen en los procesos en emulsión, los polímeros de emulsión acrílica tienen normalmente masas moleculares del orden de 1×10^6 ó más. Por lo tanto si un producto de bajo peso molecular es requerido, con el solo hecho de añadir pequeñas cantidades de un eficiente agente de transferencia, el polímero de ciertas especificaciones en masa molecular puede ser obtenido.

Fryling (3) reportó la preparación de polímeros plásticos suaves de Acrilato de Metilo ó Etilo en presencia de 0.3% (basado sobre monómero) de Dodecil Mercaptano en un proceso en emulsión. La omisión del mercaptano dió un polímero no plástico de elevado peso molecular.

Copolímeros de Butadieno con monómeros acrílicos son frecuentemente preparados con ayuda de mercaptanos por las mismas razones (4) .

Otro punto de suma importancia es que los agentes de transferencia de cadena no afectan la velocidad de polimerización de monómeros acrílicos (5), de tal forma que su uso no contribuye a la cinética seguida en la reacción.

d) Mecanismo

Habiendo dado a conocer los componentes principales de un sistema en emulsión, continuaremos dando los detalles del proceso de polimerización en emulsión.

Cuando la concentración de un emulsificante excede su concentración micelar crítica (CMC), el exceso de moléculas de tensoactivo tiende a formar pequeñas agrupaciones o coloidales llamadas MICELAS. Debido a que la concentración de emulsificante en la mayoría de las polimerizaciones en emulsión, exceden la CMC de 1 a 3 órdenes de magnitud, la mayoría de la cantidad de tensoactivo está en las micelas. Ya que la forma de éstas depende de la concentración del emulsificante, a concentraciones bajas (alrededor del 1%) las micelas son pequeñas y esféricas mientras que a altas concentraciones son grandes y de forma alargada.

El arreglo que presentan las moléculas de jabón en una micela es tener el extremo orgánico dirigido hacia el interior de la micela, mientras que el extremo iónico está dirigido hacia la parte acuosa.

Cuando un monómero insoluble ó ligeramente soluble en agua es agregado a la emulsión, una pequeñísima fracción se disuelve en la solución. Una porción un poco mayor se introduce al interior de las micelas, mientras que la mayoría de las moléculas de monómero se dispersan como gotas, cuyo tamaño depende de la intensidad de agitación.

Una gran diferencia entre micelas y gotas de monómero, es que las micelas tienen una mayor área superficial total, aunque en tamaño las gotas son un poco más grandes que las micelas conteniendo monómero.

El iniciador está presente en la fase acuosa, que es donde se están produciendo los radicales que iniciarán la polimerización, a una velocidad aproximada del orden de 1×10^{13} rad./ml. seg.

El lugar donde se lleva a cabo la reacción, no es en las gotas de monómero, como sucede en las polimerizaciones - en suspensión, pues los iniciadores empleados en emulsión - son insolubles en el monómero orgánico, por lo tanto casi exclusivamente la polimerización se lleva a cabo en el interior de las micelas.

Las micelas juegan un papel muy importante dentro del sistema de emulsión ya que es el lugar de reunión de él ó los monómeros orgánicos y el iniciador soluble en agua, además de que dicho lugar es favorecido por su alta concentración de monómeros comparada a la que existe en solución, y por su alta relación superficie-volumen comparada con las gotas de monómero.

Conforme la polimerización avanza, las micelas crecen por la introducción de monómeros procedentes de la solución acuosa, mientras que éstas moléculas son reemplazadas por el desprendimiento de monómero de las gotas existentes en el sistema.

Una representación simplificada de un sistema de polimerización en emulsión es presentada en la Fig. I (6).

El mecanismo para nucleación de partículas, es decir, la formación de partículas de polímero, se puede describir considerando que suceden dos procesos simultáneos. Uno de ellos es la entrada de radicales de la fase acuosa dentro de las micelas (nucleación micelar), pudiendo ser éstos radicales primarios u oligoméricos.

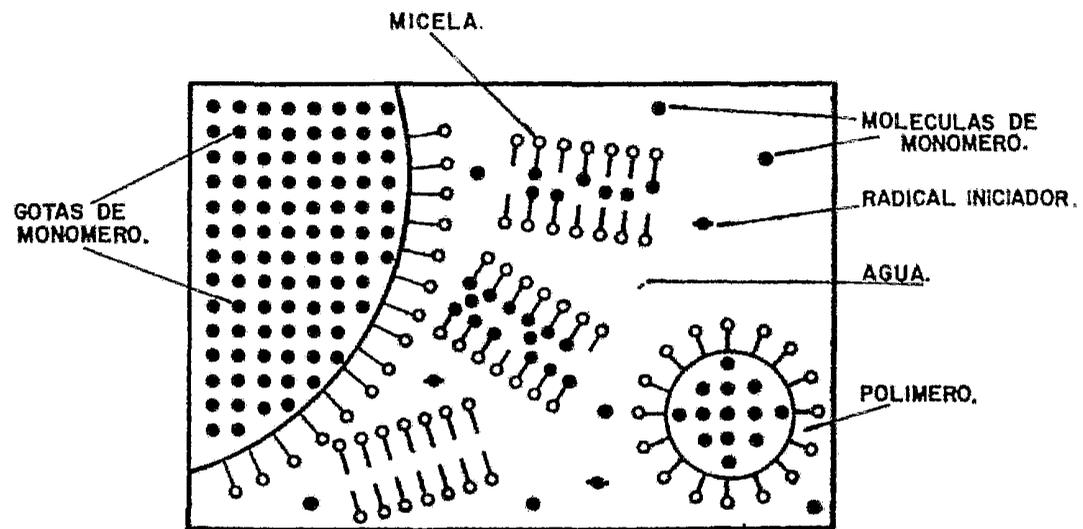


Fig.1 SISTEMA DE POLIMERIZACION EN EMULSION.

El otro proceso, llamado nucleación homogénea involucra radicales oligoméricos polimerizados en solución convirtiéndose insolubles y precipitados.

Las especies precipitadas llegan a ser estabilizadas por absorción del tensioactivo, ya sea del existente en solución ó del de las gotas de monómero, y, bajo absorciones subsiguientes de monómero, son lo equivalente a partículas de polímero formadas por nucleación micelar.

El hecho de encontrar un proceso en más o menos proporción, depende de la solubilidad del monómero en agua y de la concentración del emulsificante, es decir, alta solubilidad en agua y baja concentración de jabón favorecen la nucleación homogénea como por ejemplo la polimerización de Acetato de Vinilo, mientras que la micelar es favorecida con baja solubilidad en agua por parte del monómero y concentraciones altas de tensioactivo, sucediendo esto en la polimerización de Estireno.

4.- CINÉTICA DE COPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN (7)

En esta sección nuestro objetivo es establecer la ecuación global de velocidad de reacción, ó de consumo de monómeros en un sistema de copolimerización en emulsión. Para ello estableceremos primeramente la expresión de velocidad de reacción para HOMOPOLIMERIZACIÓN, para posteriormente hacer algunos ajustes sobre la ecuación encontrada y aplicarlo a Copolimerizaciones.

Por principio considerar un sistema de homopolimerización con N_p partículas de polímero por unidad de volumen de mezcla de reacción y con n radicales libres por partícula de polímero. Cabe señalar desde este momento que una vez que al generar radicales monoméricos, por reacción de moléculas de monómero con radicales libres situadas en el interior de la misma, pasa a formar una PARTICULA DE POLÍMERO, que aumenta de tamaño con el paso del tiempo, por reacciones consecutivas de propagación con unidades de monómeros.

Por lo tanto la velocidad de polimerización en una partícula de polímero simple viene dada por:

$$R_{pp} = k_p [M_p] n$$

donde k_p es la cte. de velocidad de propagación y M_p la concentración de monómero en la partícula.

La Velocidad total de Polimerización es obtenida de la suma sobre todas las N_p partículas:

$$R_p = k_p [M_p] \sum_1^{P_{\infty}} N_n n$$

donde N_n es número de partículas conteniendo n radicales libres.

Definiendo el número promedio de radicales libres por partícula como \bar{n} , ya que algunas partículas contienen n ó $n + 1$, ó $n + 2$ radicales libres, etc., se establece que:

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^{\infty} N_n \eta}{N_p}$$

Combinando ecuaciones II-4.2 y II-4.3

$$R_p = k_p [M_p] N_p \bar{n}$$

Con la anterior ecuación podemos calcular la velocidad de reacción de homopolimerización de un monómero en un sistema en emulsión, siempre y cuando sepamos los valores de las tres variables: M_p , N_p y \bar{n} en función de la conversión.

N_p depende de la concentración y tipo del emulsificante, y en algunos casos (por ejemplo Estireno, Metil Metacrilato y Butadieno) también de la concentración del iniciador. Generalmente este parámetro permanece constante para conversiones mayores del 5-15% dependiendo del sistema de polimerización. Posteriormente trataremos con más detalle el cálculo de este parámetro.

$[M_p]$ se obtiene de un Balance de Masa; considerando que los volúmenes de polímero y monómero son aditivos:

$$\begin{array}{l} \text{VOLUMEN DE FASE POLIMÉRICA POR} \\ \text{UNIDAD DE MASA DE FASE POLIMÉRICA} \end{array} = \frac{x}{d_p} + \frac{1-x}{d_M}$$

$$\begin{array}{l} \text{MOLES DE MONÓMERO POR UNIDAD} \\ \text{DE MASA DE FASE POLIMÉRICA} \end{array} = \frac{1-x}{M}$$

siendo d_p y d_M densidades de monómero y polímero puro respectivamente.

tivamente en gr/cm^3 .

\bar{M} = Masa Molecular del monómero y

= conversión específica.

Mezclando ambas expresiones

$$[M_p] = \frac{(1-x) d_m}{(1-x + x \frac{d_m}{d_p}) \bar{M}}$$

con rango de aplicación $0 \leq x \leq 1.0$

- \bar{n} Número promedio de radicales libres por partícula.

Para calcular \bar{n} es necesario establecer expresiones de velocidad para las diversas reacciones que controlan la cinética y posteriormente aplicarlas a dos hipótesis del estado estacionario en forma matemática, y de esta forma resolver por \bar{n} .

Las expresiones son las siguientes:

I.- Velocidad de terminación en fase acuosa:

$$2 k_{tw}^p C_w^2$$

donde k_{tw}^p y C_w son la cte. de vel. de terminación y la conc. de radicales en fase acuosa respectivamente.

II.- Velocidad de terminación dentro de una partícula:

$$2 k_{tp} \left[\bar{n} \frac{(\bar{n}-1)}{V} \right]$$

donde k_{tp} es la cte. de vel. de terminación dentro de las partículas, V el volumen de la partícula de polímero y $\left(\frac{\bar{n}-1}{V} \right)$ la concentración de radicales libres con la cual cualquiera de los \bar{n} radicales puede reaccionar

III.- Velocidad de desorción de radical de una partícula conteniendo n radicales libres:

$$k_{de} \eta$$

donde k_{de} es un cte. de Vel. de desorción. De acuerdo con el mecanismo de desorción de radicales esta reacción debe ser de 1er. orden con respecto al número de radicales en una partícula.

IV.- La Velocidad de absorción de radicales dentro de todas las N_p partículas:

$$f' = k_a C_w$$

siendo k_a la cte. de v.l. de absorción.

Habiendo establecido las expresiones de velocidad necesarias, las hipótesis del estado estacionario son:

A) La velocidad de flujo de radicales dentro de la fase acuosa (desorción procedente de partículas de polímero más descomposición del iniciador) es igual a su flujo fuera de la misma (absorción dentro de partículas de polímero más terminación en fase acuosa). Esto puede ser expresado como:

$$k_{de} N_p \eta + R_I = k_a C_w + 2 k_{tw} C_w^2$$

donde R_I = Velocidad de Iniciación.

Reacomodando ecuación II-4.5

$$\alpha = \alpha' + m \bar{n} - \gamma \alpha^2$$

con:

$$\alpha = \frac{f' v}{N_p k_{tp}}$$

$$\alpha' = \frac{R_i v}{N_p k_{tp}}$$

$$\eta = \frac{k_{de} v}{k_{tp}}$$

$$\gamma = \frac{2 N_p k_{tp} k_{tw}}{k_a^2 v}$$

B) La velocidad de formación de partículas con n radicales libres es en cualquier instante igual a la velocidad de desaparición de las mismas con el mismo número de radicales libres.

Partículas con n radicales libres son generadas en tres formas diferentes:

1a.) Cuando un radical entra a una partícula que contiene radicales libres igual a $n-1$

La velocidad total de esta reacción viene dada por:

$$N_{n-1} \left(\frac{\rho'}{N_p} \right)$$

donde N_{n-1} es el número de partículas conteniendo $n-1$ radicales libres.

2a.) Cuando un radical escapa de una partícula conteniendo $n+1$ radicales libres:

$$N_{n+1} k_{de} (n+1)$$

3a.) Cuando dos radicales terminan en una partícula conteniendo $n+2$ radicales libres:

$$N_{n+2} k_{tp} \left[(n+2) \frac{(n+1)}{v} \right]$$

De manera análoga partículas conteniendo n radicales libres desaparecen en forma similar. Por lo tanto la expresión algebraica de esta segunda hipótesis es:

$$N_{n+1} \left(\frac{p^2}{N_p} \right) + N_{n+1} k_{dc} (n+1) + N_{n+1} k_{tp} [(n+1) \frac{p^2}{V}] = N_n \left(\frac{p^2}{N_p} \right) + k_{de} n + k_{tp} \frac{n(n-1)}{V}$$

que es conocida como la fórmula de RECURRENCIA.

Esta última ecuación puede ser resuelta para \bar{n} , el número promedio de radicales libres por partícula, quedando la solución general como sigue:

$$\bar{n} = \left(\frac{a}{4} \right) \times \frac{I_m(a)}{I_{m-1}(a)}$$

donde $I_m(a)$ e $I_{m-1}(a)$ son Funciones modificadas de Bessel de 1er. orden de parámetros m y a .

a fué definido en la Ec. II-4.9 y

$$a = (8\alpha)^{1/2}$$

siendo α calculada de la ec. II-4.7

Resumiendo y llegando al punto principal, tanto la ec. II-4.12 como la II-4.6 definen completamente la cinética de la polimerización en emulsión.

La ec. II-4.6 puede ser simplificada si consideramos, que el valor de Y es pequeño respecto de los otros términos de esta ecuación. Esto es justificable, si tomamos en cuenta que siendo grande la cte. de absorción k_p , revertecerá en que la mayoría de las reacciones de terminación ocurrirán en la partícula de polímero, y considerando además que la absorción de radicales es un simple proceso de difusión, Y tendrá un valor aproximado de 10^{-2} , que al multiplicarlo por α^2 (con --

valores del rango de 10^{-2} - 10^2), nos dará una cantidad que — comparada con la de α' y el pdo. $m\bar{n}$ resulta ser despreciable.

Por tanto considerando $Y=0$, estamos diciendo que la terminación en la fase acuosa es nula y que los radicales serán rápidamente absorbidos en las partículas de polímero.

Haciendo la anterior consideración, la ec. II-4.6 es modificada a :

$$\alpha = \alpha' + m\bar{n}$$

$$y : a = \left[8(\alpha' + m\bar{n}) \right]^{1/2}$$

CASOS LIMITANTES:

En éstos sistemas en emulsión existen tres casos limitantes:

- I.- $\bar{n} \ll 1.0$
- II.- $\bar{n} = 0.5$
- III.- $\bar{n} \gg 1.0$

Debido a que la mayoría de los Esteres Acrílicos y Estireno son monómeros que experimentalmente se ha comprobado obedecen el 2o. y 3er. caso (8,9), son los que trataremos ampliamente.

CASO II

$\bar{n} = 0.5$; aplica cuando α' y la relación m/α' son mucho menores que la unidad (del orden de 10^{-2} ó menos).

Si la relación m/α' es menor ó igual a 10^{-2} nos indica que la velocidad de desorción de radicales es mucho menor que la velocidad de absorción de los mismos por partícula; — y un valor pequeño de α' implica que el intervalo de tiempo promedio \bar{t}_1 , llevado a cabo entre la entrada sucesiva de —

dos radicales a una partícula es mucho mayor que el tiempo — promedio $\bar{\tau}_2$, que es el requerido para que dos radicales terminen dentro de una partícula.

Para el mejor entendimiento consideremos un radical — entrando a una partícula sin ninguno de ellos. Después de un tiempo $\bar{\tau}_1$, un segundo radical entra, y transcurriendo el — tiempo $\bar{\tau}_2$, los radicales se encuentran y terminan. De esta — manera, la partícula nuevamente no tiene radicales libres.

El anterior proceso se repite una y otra vez, de tal — forma que la mitad del tiempo la partícula contendrá un radical y la otra ninguno. Por lo tanto, considerando el promedio de radicales por partícula sólo contendrá la mitad de uno — ($\bar{n} = 0.5$). Aplicando este valor a la ec. II-4.4

$$R_p = \frac{k_p [M_p] N_p}{2 N_A}$$

donde N_A , el Número de Avogadro, ha sido introducido para — dar la velocidad en moles/lit. seg.

Ejemplos típicos que conforman este caso son las homopolimerizaciones de Estireno, Metacrilato de Metilo y Butadieno, aunque éste tipo de cinética sólo ocurre a conversiones del 50-60% ó menores, de tal manera que para conversiones mayores se presenta el caso de la cinética del CASO III ($\bar{n} \gg 1$) debido al efecto gel, el cual lleva a ser importante conforme la concentración de polímero en las partículas se incrementa, dependiendo esto del número y tamaño de partícula.

CASO III

$\bar{n} \gg 1$, aplica cuando k'_{tc} es mucho mayor que la velocidad ($\sim 10^{12}$), y donde la velocidad de polimerización es de —

orden 0.5 con respecto a la conc. del iniciador.

Este caso es esencialmente equivalente a una polimerización en solución llevada a cabo en un gran número de sitios.

Aplicando la hipótesis del estado estacionario, es decir, que la velocidad de iniciación es igual a la de terminación, y que los radicales están distribuidos entre las partículas de acuerdo a su volumen, llegamos a que:

$$\bar{n} = \left(\frac{R_i V}{2 k_{tp} N_p} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Combinando ec. II-4.4 y II-4.15

$$R_p = \frac{k_p [M_p]}{N_A} \left(2 f k_d [I] \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{V_p N_A^2}{2 k_{tp}} \right)$$

siendo esta expresión idéntica a la de homopolimerización homogénea en solución, excepto por el factor V_p , que es el volumen de mezcla monómero-polímero por lt. de latex.

La característica principal de esta cinética es que la velocidad de polimerización es independiente del número de partículas.

Habiendo establecido las ecuaciones para homopolimerizaciones, consideremos ahora los sistemas de COPOLIMERIZACIÓN.

La velocidad de copolimerización en emulsión está determinada por la concentración de los monómeros en la fase polímero y el número promedio de radicales en una partícula de polímero.

Aplicando la ec. II-4.4 a las cuatro reacciones de -- propagación en las partículas de polímero se obtiene que la -- expresión de velocidad para copolimerización es:

$$R_p = \frac{N_p}{N_A} (k_{pAA} \bar{n}_A [A] + k_{pAB} \bar{n}_A [B] + k_{pBB} \bar{n}_B [B] + k_{pBA} \bar{n}_B [A])$$

donde R_p es la velocidad total de copolimerización (monómero A + monómero B) y \bar{n}_A , \bar{n}_B , son el número promedio de radicales libres por partícula con terminaciones A y B respectivamente.

Introduciendo el número promedio total de radicales por partícula

$$\bar{n}_t = \bar{n}_A + \bar{n}_B$$

y por analogía con copolimerización homogénea

$$\frac{\bar{n}_A}{\bar{n}_B} = \frac{k_{pBA} [A]}{k_{pAB} [B]}$$

Combinando ecuaciones II-4.17, II-4.18 y II-4.19 llegamos a que:

$$R_p = \frac{N_p \bar{n}_t}{N_A} \left[\frac{k_{pAA} k_{pAB} (\bar{n}_t [A]^2 + 2[A][B] + \bar{n}_t [B]^2)}{k_{tAA} \bar{n}_t [A] + k_{tAB} \bar{n}_t [B]} \right]$$

Ecuaciones similares pueden ser derivadas para el monómero A o B.

Para el monómero A la ecuación es la siguiente:

$$R_{pA} = \frac{N_p \bar{n}_t}{N_A} \left[\frac{k_{pAA} k_{pAB} (\bar{n}_t [A]^2 + 2[A][B])}{k_{tAA} \bar{n}_t [A] + k_{tAB} \bar{n}_t [B]} \right]$$

5.- NUMERO DE PARTICULAS Y DISTRIBUCION DEL TAMANO

Como fue mencionado en la cinética de polimerización en emulsión, estos parámetros son importantes ya que afectan la velocidad de polimerización y también la calidad del polímero obtenido.

Por otra parte, desde el punto de vista comercial, estas variables determinan las propiedades de aplicación de el latex final tales como estabilidad, viscosidad, etc..

Desafortunadamente la predicción del número de partículas y distribución de tamaño no es sencillo, pues por ejemplo la medición de partículas de tamaño menores a 100 Å presenta serias dificultades experimentales, ó sucede que varios procesos complejos ocurren simultáneamente, entre los cuales podemos mencionar captura de radicales por micelas y partículas, precipitación de radicales en crecimiento de la fase acuosa, coalescencia de partículas, etc., haciendo por tanto una difícil evaluación para cubrir nuestro objetivo.

En base a lo anterior es por lo que se usan modelos altamente idealizados para estimar tanto el número de partículas como su distribución de tamaño.

Es sabido que la velocidad de iniciación y la concentración de emulsificante afectan N_p , por lo tanto asumiendo situaciones idealizadas proponeremos dos ecuaciones con las que podremos calcular el número de partículas.

Para la primera de ellas supondremos que todos los radicales libres generados en la fase acuosa son capturados por micelas, implicando con ello que no entrarán radicales a las partículas de polímero, y también que el área ocupada por una molécula de emulsificante es la misma en la micela que en una partícula. En este caso N_p será:

$$N_p = 0.53 \left[\frac{R_I N_A}{\mu} \right]^{2/5} (\alpha_s [S])^{3/5}$$

siendo:

R_I = Velocidad de iniciación en moles/litseg

N_A = No. de Avogadro

μ = Velocidad de incremento del volumen ó de crecimiento de partícula

α_s = Área ocupada por una molécula de emulsificante

$[S]$ = Conc. de emulsificante

Para lo demás se supone: que los radicales libres entran en las micelas y en las partículas de latex, y también que el área interfacial sobre la partícula se renueva y — micelas tienen la misma reactividad en la captura ó incorporación de radicales.

La ecuación obtenida es:

$$V_p = 0.37 \left[\frac{R_I N_A}{\mu} \right]^{2/5} (\alpha_s [S])^{3/5}$$

Como podemos observar ambas ecuaciones tienen dependencia funcional idéntica, a excepción del valor de la cte. — por razones obvias contenidas en las hipótesis usadas.

Por lo que respecta a la distribución del tamaño de partícula de latex convertida totalmente, se afectan por dos factores: estos son, la distribución original al tiempo t_p , — que es donde la nucleación de partículas cesa, es decir, cuando todas las micelas han desaparecido, y el subsecuente crecimiento relativo de partículas después de t_p .

Podemos expresar la distribución acumulativa al tiempo t_p como:

$$\text{CUM } F(v) = \frac{v}{0.53 \mu^{3/5} \left(\frac{Q_d [S]}{R_I N_A} \right)^{3/5}}$$

siendo CUM $F(v)$ la fracción de partículas con volúmen menor -
ó igual a v .

6.- TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

La temperatura de transición vítrea, T_g , es el intervalo de temperatura abajo del cual el polímero es vítreo y -- arriba de este es un fluido viscoso ó un material flexible -- parecido al hule.

El conocimiento de T_g en los polímeros es importante -- ya que establece condiciones de procesado y uso de estos materiales. Es por ello que se han desarrollado varios modelos -- matemáticos para el conocimiento de esta variable.

Muchas teorías han sido propuestas para la predicción del valor de T_g , entre las cuales podemos mencionar las de -- FOX (10), GORDON-TAYLOR (11), BARTON (12) y JOHNSTON (13) que son las que mejores resultados han arrojado respecto de los -- valores experimentales en diferentes sistemas de copolímeros.

A través del tiempo ha sido observado que el modelo -- de JOHNSTON es el que más se acerca a la realidad y es por es to que lo trataremos con un poco de detalle.

Posiblemente el éxito de éste modelo se debe al hecho de considerar que la distribución de secuencias de monómeros -- en sistemas copoliméricos pueden afectar la temperatura de -- transición vítrea, debido a que las interacciones por la formación de diadas AB ó Ba son diferentes a las que suceden en -- las AA ó BB.

Esto se traduce en la introducción de probabilidades -- de obtener enlaces tipo AB, BA, AA ó BB. Estas pueden ser -- calculadas con ayuda de las ecuaciones de Alfrey y Goldfinger conociendo la composición de monómeros en la alimentación y -- las relaciones de reactividad r_1 y r_2 .

Las ecuaciones para las probabilidades son las siguien tes:

$$P_{AA} = \frac{\Gamma_1 \% A_f}{\Gamma_1 \% A_f + \% B_f}$$

$$P_{AB} = \frac{\% B_f}{\Gamma_1 \% A_f + \% B_f}$$

$$P_{BA} = \frac{\% A_f}{\% A_f + \Gamma_2 \% B_f}$$

$$P_{BB} = \frac{\Gamma_2 \% B_f}{\% A_f + \Gamma_2 \% B_f}$$

donde $\%A_f$ y $\%B_f$ es el porcentaje molar de A y B en la mezcla inicial de alimentación.

Usando estas probabilidades se puede establecer una ecuación para predecir la temperatura de transición vítrea T_g en copolímeros:

$$\frac{1}{T_{gp}} = \frac{W_A P_{AA}}{T_{gAA}} + \frac{W_A P_{AB} + W_B P_{BA}}{T_{gAB}} + \frac{W_B P_{BB}}{T_{gBB}}$$

con T_{gp} = Temperatura de transición vítrea para un copolímero que contiene fracciones en peso W_A y W_B de dos unidades monoméricas A y B, las cuales tienen probabilidades de ocurrencia de secuencias P_{AA} , P_{AB} , P_{BA} , y P_{BB} .

T_{gAA} , T_{gBB} , T_{gAB} = Temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros y — del copolímero alternado.

7.- ESPECTROSCOPIA DE ALTA RESOLUCION PARA RESONAN
CIA MAGNETICA NUCLEAR DE PROTON (14)

Existen principalmente dos tendencias de aplicación de esta técnica dentro del campo de los polímeros; una involucra el estudio del movimiento molecular especialmente en materiales sólidos ó hules, y la otra el estudio de la composición molecular y configuración, y es ordinariamente aplicada a líquidos ó soluciones.

En líquidos y soluciones el campo magnético experimentado por un núcleo dado proviene de un electromagneto de laboratorio de aproximadamente 10,000 gauss. Ahora bien cuando una molécula es sometida a un campo magnético, el movimiento es inducido en sus electrones. Este movimiento induce un campo magnético el cual es opuesto al campo externo H_0 y es proporcional a él pero menor, de tal manera que el núcleo sentirá el efecto de este último.

El campo local neto experimentado por un núcleo viene dado por:

$$H_{\text{neto}} = H_0 (1 - \sigma)$$

siendo σ una cte. de Apantallamiento, que describe la capacidad a la cual el núcleo está protegido del campo externo por la presencia de los electrones.

Debido al apantallamiento que ocasiona el ambiente electrónico de el núcleo, el tamaño de este efecto varía en función de la unión química, de tal forma que la magnitud de protección que posee un protón unido a un anillo aromático es ligeramente diferente a la de un protón alifático.

El ambiente electrónico de un protón en una amida, no es igual al de una amina primaria, ó al de un fenol, de tal manera que estas estructuras electrónicas distinguibles causan pequeñas pero detectables diferencias en la protección

magnética experimentada por un protón, y por lo tanto las resonancias magnéticas nucleares para diferentes tipos de uniones químicas de el protón ocurren a lugares ligeramente diferentes en el espectro, con intensidades que son proporcionales a la abundancia relativa de protones en los diferentes ambientes en la molécula dada.

El desplazamiento de la resonancia de un núcleo en un ambiente electrónico particular medido con respecto a alguna resonancia escogida como estándar, es denominado el "cambio químico".

Cuando se desea obtener un espectro de NMR de alta resolución para un polímero, ó en forma más general para soluciones, es bien conveniente usar solventes libres de protones, para que el espectro del soluto no se vea intervenido por resonancias débiles al solvente.

Teóricamente la abscisa de un espectro debe estar dada en términos de frecuencia (ciclos/seg), pero en la práctica el experimento es hecho manteniendo una frecuencia constante, y variando el campo magnético a través de la resonancia.

Una de las referencias Std. comúnmente usada es el Tetrametil Silano $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, el cual es añadido a la solución problema aprox. en 1% de concentración, y su resonancia es tomada como referencia con respecto a la resonancia de la muestra. Su amplio uso se debe a que su resonancia ocurre más rápidamente que la de la mayoría de los grupos funcionales (alcohol, fenol, amida, mercaptano, ácido, cetona, etc.)— por lo tanto los "cambios químicos" son reportados en ppm relativos a la resonancia del $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Otra interacción magnética dentro de la molécula que hace importantes contribuciones a el espectro es el apareamiento entre espines nucleares vecinos y que origina una es —

estructura "multiplete" en el espectro. El efecto ocurre debido a que un spin nuclear dado tiende un poco a orientar los spines de electrones cercanos, y éstos electrones, moviéndose a regiones adyacentes de la molécula, tienden también a orientar los spines nucleares de esas regiones. Estas interacciones — spin - spin apareado- electrón, no son promediadas por el — movimiento molecular.

Además, como estos apareamientos ocurren debido a la conformación y estructura molecular, y no por la presencia de un campo magnético externo, ellos son independientes de la — fuerza del campo aplicado.

En la actualidad, muchos trabajos han sido reportados sobre el estudio de la microestructura de los polímeros en — general, y aún más, de copolímeros acrílicos (15), en los cuales se reportan los espectros correspondientes, que son de — utilidad para obtener análisis cualitativos y cuantitativos.

8.- ANALISIS TERMICO

Existen varias técnicas de análisis térmico, entre las cuales mencionaremos las principales.

1) Análisis Térmico Diferencial (DTA), en el cual son medidas temperaturas de una muestra y de un patrón simultáneamente, Pueden sujetarse a análisis de este tipo polímeros, -- productos farmacéuticos, explosivos, combustibles y lubricantes, vítreos, etc.

2) Análisis Termogravimétrico (TGA); en el se miden -- cambios de peso en la muestra, junto con una sustancia de referencia. El rango de temperatura de aplicación es de la ambiente a 1200°C . Las muestras que pueden ser usadas son: polímeros, cerámicas, metales, inorgánicos, etc., dentro del -- rango permitido.

3) Análisis Termomecánico (TMA); mide cambios dimensionales en las muestras problema y en las muestras estándar. Aplicable de -160°C a 1200°C .

4) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); Mide -- flujo de calor dentro o fuera de una muestra al mismo tiempo que un patrón. Su rango de temperatura es de -180°C a 725°C . Las sustancias que pueden someterse son: polímeros, minerales, inorgánicos, cerámicas, metales, grasas y ceras, explosivos, etc..

Es una técnica en la cual la diferencia de energía -- que recibe una sustancia determinada y un material de referencia se mide en función de la temperatura, durante un proceso en que ambos están sujetos a un programa controlado de -- temperatura.

La muestra que se va a estudiar y la de referencia se colocan en recipientes adecuados dentro de una cámara cuya temperatura es controlada por un regulador de energía, de tal manera que los cambios que ocurren en la muestra son detectados por un traductor adecuado que produce una señal (usualmente un cambio de voltaje proporcional al cambio de la muestra). Esta señal es detectada, amplificada y graficada en un sistema registrador adecuado.

Generalmente esta técnica puede ser usada para determinar temperatura de transición vítrea.

III.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Como fue mencionado en la introducción, el objetivo - de éste trabajo está enfocado principalmente a la síntesis - de los copolímeros Estireno-Acrilato de Butilo en régimen dig continuo de diferentes composiciones de los monómeros, para - la elaboración de las curvas cinéticas CONVERSION VS TIEMPO, - así como el de proporcionar la materia prima que será usada - en algunas pruebas de caracterización de estos productos.

Concretamente obtendremos los copolímeros con las si- guientes relaciones Estireno-Acrilato de Butilo a una tempe - ratura de reacción de 60°C. :

100-0 %
80-20 %
60-40 %
50-50 %
40-60 %
20-80 %

0-100%, siendo éste porcentaje en volúmen de cada uno de los monómeros.

Enlistaremos a continuación las substancias que fue - ron utilizadas en éste sistema de emulsión:

- a) Agua destilada
- b) Nitrógeno (N₂)
- c) Dodecil sulfato de Sodio
- d) Tetracloruro de Carbono, CCl₄ (BAYER CO.)
- e) Persulfato de Potasio + Bisulfito de Sodio (BAYER CO.)
- f) Estireno $\phi - CH = CH_2$ (MERCK)
- g) Acrilato de Butilo (CELANESE MEXICANA)
- h) Solución Saturada de Cloruro de Calcio (CaCl₂) (BAYER CO.)
- i) Metil Etil Cetona $\begin{array}{l} CH_3CH \\ 3 \quad 2 \end{array} > C = O$ (BAYER CO.)
 CH_3

j) Metanol (CH_3OH) (BAYER CO.)

El equipo de Laboratorio:

- a) Reactor de Vidrio de 1.0 lt. de capacidad de 3 bocas con sello mecánico
- b) Agitador mecánico para el reactor (motor c/flecha)
- c) Pipeta volumétrica de 25 ml.
- d) Perilla de Succión
- e) Vasos de precipitado de 100 y 250 ml. (El número variaba de acuerdo al número de muestras tomadas durante la reacción)
- f) Agitador magnético
- g) Sello de Hg
- h) Termostato
- i) Filtros de vidrio poroso (6)
- j) Estufa
- k) Termómetro ($0-100^\circ\text{C}$)

Todas las corridas fueron realizadas en el mismo reactor, el cual tenía tres accesos; uno de ellos era ocupado para permitir la adición de reactivos, así como para la introducción del mecanismo de toma de muestras a diferentes tiempos de reacción; a excepción de estos momentos esta entrada se mantenía cerrada mediante un tapón de vidrio del mismo reactor.

El segundo permitió instalar un termómetro para saber la temperatura de reacción, y el restante para adecuar una conexión que nos proporcionara el N_2 proveniente de un cilindro.

Invariablemente en cada corrida fueron usados 400 ml. de agente dispersante (H_2O destilada), 8 gr. de emulsificante (Dodecil sulfato de Sodio), 5 ml. de Agente de transferencia

cia de cadena (CCl_4), un sistema de iniciación REDOX consistente de 200 mg. de Persulfato de Potasio y 200 mg. de Bisulfite de Sodio disueltos en 5 ml. de agua destilada para evitar al máximo pérdidas que pudieran tenerse al ser alimentados al sistema de reacción aún cuando era usada una cápsula de porcelana, y finalmente un termostato para suministrar un baño maría, para mantener una temperatura de operación constante de 60°C .

Gabe aclarar que un burbujeo de N_2 antes y durante la reacción estaba presente.

El cambio esencial en cada experimento fue la relación de volúmenes alimentados de los monómeros reactivos, siendo el volumen total de éstos de 200 ml., de tal manera que para la corrida con relación de volúmenes Estireno-Acrilato de Butilo 100-0, eran colocados 200 ml. de Estireno y 0.0 de Acrilato de Butilo; para la 80-20, eran ocupados 160 ml. de Estireno y 40 ml. de Acrilato, y así sucesivamente.

La técnica experimental fue la siguiente:

El primer paso era poner a funcionar el termostato y colocar en su interior el reactor herméticamente cerrado y hacer las conexiones correspondientes de entrada de N_2 , termómetro, y la de adición de reactivos y toma de muestras de reacción. Subsecuentemente era añadido el volumen de agua que actuaría como dispersante (400 ml.) y se comenzaba a burbujear N_2 a una cierta presión, tratando de que el O_2 disuelto en el agua fuera eliminado al máximo por simple desplazamiento de gases. La razón principal por la que es eliminado el Oxígeno es porque éste actúa como inhibidor de la reacción por lo tanto, el tener bajas concentraciones de O_2 favorece el fácil desarrollo de la polimerización, lo cual es obtenido bajo una atmósfera inerte que es proporcionada por el N_2 .

El tiempo ocupado para esta etapa era de 30 min. y se procuraba que para este tiempo la temperatura en el seno del líquido fuera 60°C , o muy cercana. Inmediatamente después — eran agregados el emulsificante y el CCl_4 y se ponía a funcionar el agitador mecánico (pequeño motor eléctrico con su flecha correspondiente), mermando al mismo tiempo la presión del N_2 (que sería la que se tuviera hasta el final de la — reacción), de tal manera que las burbujas de espuma producidas por el emulsificante no alcanzaran una altura considerable, pues al requerirse la alimentación de los demás reactivos, y abrir el acceso para su entrada, estas se derramarían y se tendrían problemas en la operación del sistema.

La penúltima etapa de alimentación era mezclar los volúmenes correspondientes de cada monómero de acuerdo a la corrida, e introducirlos al reactor, para que después de un corto período de tiempo que permitiera la homogeneización de la emulsión, se diera lugar finalmente a la adición del sistema de iniciación. A partir de este punto se tomaba $t=0$ y a diferentes tiempos de reacción (específicos para cada corrida y que son mostrados en la tabla de resultados) eran tomadas las alícuotas, cuyo procedimiento es explicado a continuación.

Para el muestreo fue usada una pipeta volumétrica de 25 ml. unida a una perilla de succión. Esta perilla fué de gran ayuda, pues su mecanismo de funcionamiento permitía — extraer el volumen exacto de latex y mantenerlo estático el tiempo que fuera dentro de la pipeta, hasta ser trasladado a su lugar de coagulación; esta estaticidad evitaba problemas de derrames o goteos, lo cual hacía la medición más precisa y confiable

Para la coagulación del latex era usado un volumen igual de una solución saturada de CaCl_2 , agitada previamente durante 5 minutos con un agitador magnético, asegurando de esta forma la disolución perfecta de la sal.

Era entonces cuando el latex era agregado lentamente-gota a gota al Cloruro de Calcio con ayuda de una fuerte agitación, ya que si la adición era al contrario y no se hacía lo más pausado posible, el copolímero se aglomeraba formando un hule amorfo, lo cual para el proceso de purificación, implicaba un mayor tiempo y una elevación en el costo, debido a que la cantidad de solventes necesarios era mayor para estos casos, por lo tanto de la manera explicada anteriormente se obtenía un producto más manejable que repercutía de manera inversa en el proceso antes mencionado.

El copolímero formado era separado de la solución resultante mediante filtración al vacío con ayuda de filtros de vidrio poroso, de tal forma que el producto estuviera casi exento de cualquier cantidad de líquido.

Es importante hacer notar que para cada muestra era hecha esta secuencia, así como la de purificación que consistía de los siguientes:

Después de estar bajo filtración aproximadamente durante 45 minutos, era inmediatamente disuelto con Metil-Etil-Cetona; el volumen requerido de disolvente variaba en función de la cantidad y forma del producto, y fluctuaba entre 50-150 ml.

Para hacer más rápida la disolución era usado también un agitador magnético, y cuando el copolímero estaba disuelto totalmente, éste era reprecipitado con Metanol, el cual era adicionado lentamente hasta llegar el punto en que ya no es ig

tía formación de precipitado.

Nuevamente era filtrado mediante el mecanismo descrito con anterioridad y puesto a secar en una estufa con vacío por un tiempo de 12 horas a una temperatura de 55°C ., de tal manera que las moléculas de solventes remanentes fueran evaporadas y el producto quedara completamente seco.

Como etapa final, los copolímeros eran cuidadosamente pesados y guardados con su correspondiente etiqueta de identificación.

En la figura II es presentado un esquema representativo del sistema.

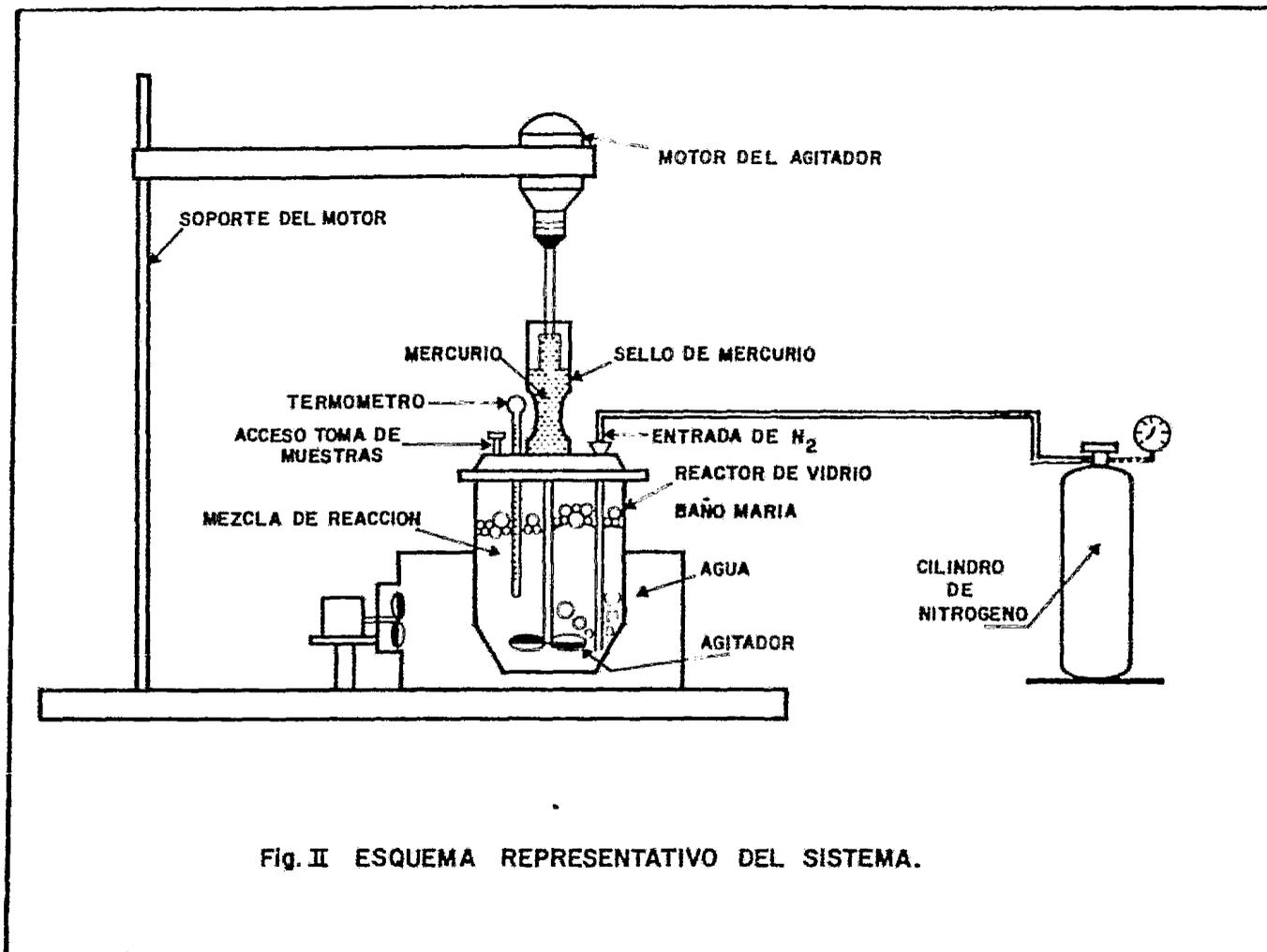


Fig. II ESQUEMA REPRESENTATIVO DEL SISTEMA.

IV.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

1.- CURVAS CINÉTICAS CONVERSION VS TIEMPO DE REACCION

Es de nuestro conocimiento que la presente tesis estuvo enfocada primordialmente a la obtención de las curvas cinéticas conversión vs. tiempo de reacción.

Debido a que los datos que poseemos son gr. de copolímero obtenido a un tiempo de reacción, el siguiente procedimiento de cálculo muestra como es obtenida la conversión.

Como ejemplo tomaremos los datos arrojados de la corrida 50% en volumen de Estireno y 50% de Acrilato de Butilo.

a) DENSIDAD DE LA SOLUCION

$$\rho_{\text{sol.}} = \sum_{i=1}^n \rho_i g_i \quad \text{con } \rho_i = \text{Densidad del Componente } i$$

$$g_i = \text{Fracción Volumen Componente } i$$

Particularmente tenemos 3 componentes: Estireno, Acrilato de Butilo y Agua

$$\rho_{\text{ESTIRENO}} = 0.8702 \text{ gr/ml} \\ @ 60^{\circ}\text{C}$$

$$\rho_{\text{ACRILATO BUTILO}} = 0.8690 \text{ gr/ml}$$

$$\rho_{\text{AGUA}} = 1.0000 \text{ gr/ml} \\ @ 60^{\circ}\text{C}$$

Como el volumen total de reacción son 600.0 ml., las g_i correspondientes son:

$$\text{H}_2\text{O} : \frac{400}{600} = 0.6667$$

$$\text{ESTIRENO} : \frac{100}{600} = 0.1667$$

$$\text{ACRILATO DE BUTILO} : \frac{100}{600} = 0.1667$$

$$\therefore \rho_{\text{sol.}} = 0.6667(1.00) + 0.8702(0.1667) + 0.869(0.1667)$$

$$\rho_{\text{sol.}} = 0.9569 \text{ gr/ml}$$

b) GRAMOS DE MUESTRA

Los gramos de muestra contenidos en cualquier alícuota de reacción serán:

$$(\rho_{\text{sol.}}) (\text{ml. de alícuota}) (0.333)$$

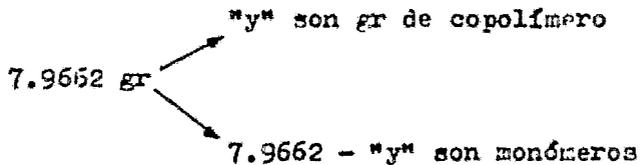
siendo 0.333 la proporción de monómeros en el volumen total de reacción, por tanto

$$(0.9569) (25 \text{ ml.}) (0.333) = 7.9662 \text{ gr.}$$

lo cual nos quiere decir que de c/25 ml. de solución existen 7.9662 gr. de muestra.

c) CONVERSION

El paso anterior nos quiere decir también que de cada:



por lo tanto la conversión será:

$$X = \frac{\text{gr. copolímero obtenido}}{7.9662}$$

de tal manera que para la muestra 1.4 tomada a 90 min. de reacción la conversión será:

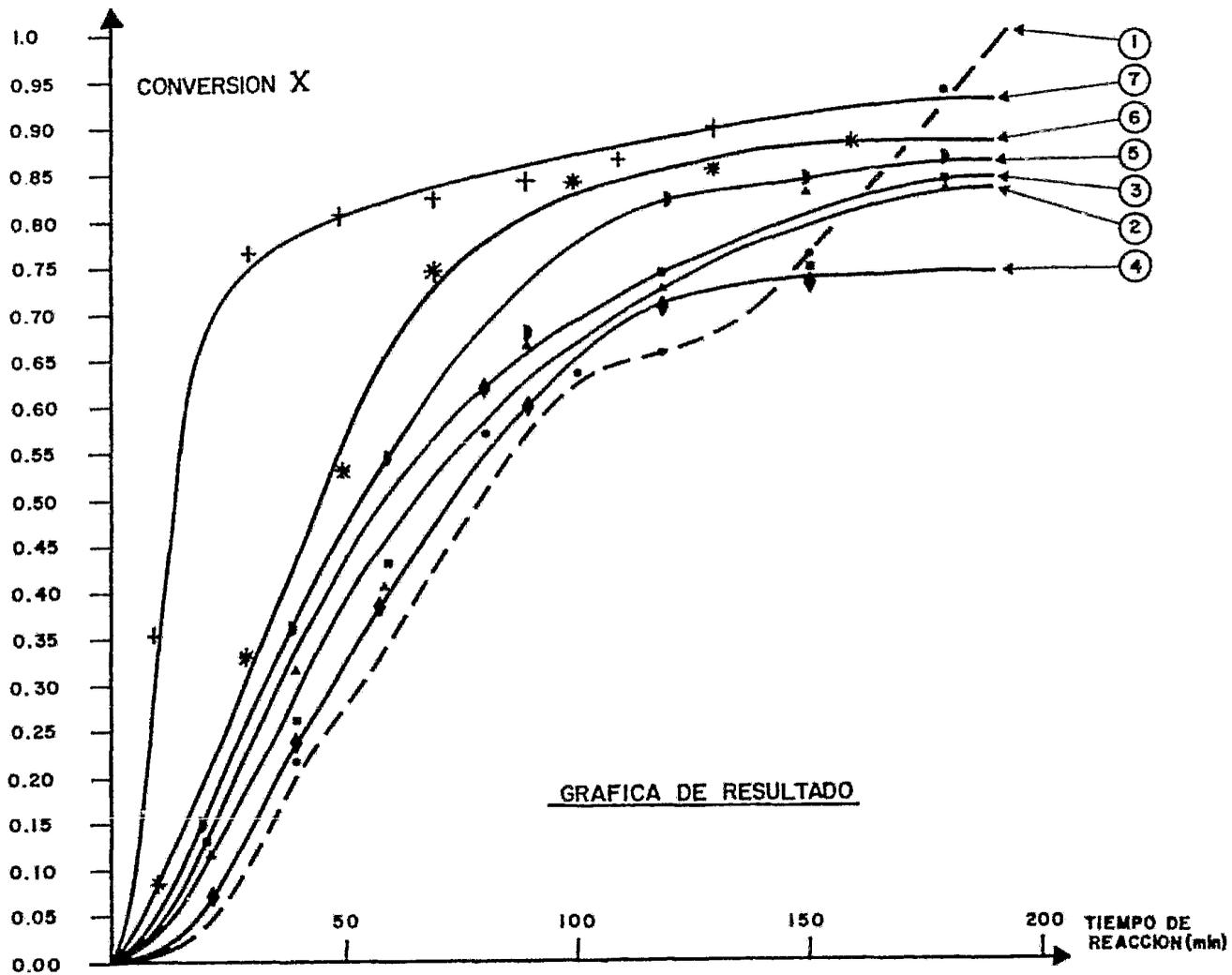
$$X = \frac{4.4511}{7.9662} = 0.5587 \Rightarrow 55.87\%$$

Siguiendo la anterior secuencia para cada muestra --

fué generada la siguiente TABLA DE RESULTADOS y su correspondiente gráfica.

CURVA No.	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
SIMBOLOGIA	●	▲	■	◆	◐	*	+
% ESTIRENO-% ACRIL. BUT.	100-0 7	80-20 6	80-40 5	50-50 4	40-60 3	20-80 2	0-100 1
DENSIDAD DE SOLUCION	0.9568	0.9570	0.9569	0.9569	0.9568	0.9568	0.9564
NUMERO MUESTRA	Peso Copolim.(gr)						
	Tempo Reacc.(min)						
	CONVERSION						
1.1	1.4066	0.9748	1.0250	0.3839	1.1974	0.6950	2.2395
	40	20	20	20	20	10	10
	0.2210	0.1223	0.1287	0.0457	0.1503	0.0873	0.3646
1.2	3.6008	2.5064	2.0854	1.8304	2.8963	2.6010	4.8622
	80	40	40	40	40	30	30
	0.5657	0.3146	0.2590	0.2298	0.3636	0.3265	0.7653
1.3	4.0241	3.2203	3.4787	3.0874	4.3471	4.2327	5.1227
	100	60	60	60	60	60	60
	0.6322	0.4042	0.4367	0.3876	0.6467	0.6314	0.8042
1.4	4.2112	5.2743	4.8666	4.4511	5.3721	5.8872	5.2288
	120	90	80	90	90	70	70
	0.6616	0.6620	0.6108	0.5587	0.6744	0.7366	0.8209
1.5	4.8762	5.7971	5.8440	5.6548	6.5604	6.6189	5.2867
	150	120	120	120	120	100	90
	0.7651	0.7276	0.7336	0.7098	0.8243	0.8307	0.830
1.6	5.9991	6.3734	5.9167	5.8124	6.8876	6.7663	5.5111
	180	150	150	150	150	130	110
	0.8425	0.8251	0.7427	0.7298	0.8396	0.8495	0.8652
1.7	=====	6.6798	6.7180	=====	6.8345	7.0144	5.7028
	=====	180	180	=====	180	160	150
	=====	0.8354	0.8433	=====	0.8580	0.8806	0.8853

TABLA DE RESULTADOS



Al obtener las curvas 1 y 7 de la gráfica I, que son las que corresponden al Poliestireno y Poli (acrilato de butilo) respectivamente, teóricamente podríamos predecir que — cuando los monómeros respectivos, mezclados en diferentes — proporciones, fueran sometidos a un proceso de copolimerización, las curvas cinéticas esperadas caerían entre las curvas 1 y 7.

Al realizar los experimentos fué comprobada tal hipótesis, de tal forma que al aumentar la proporción de Acrilato de Butilo en la mezcla de reacción obtenemos una curva — más cercana a la del Poli (acrilato de butilo), mientras — que al incrementar la cantidad de Estireno nos acercamos a — la cinética del Poliestireno.

Analizando detenidamente ésta gráfica, es notorio que la curva No. 1, aproximadamente para un tiempo de reacción — de 120 minutos, se dispara hacia conversiones elevadas (del — orden de 0.95), alejándose de lo que se pudiera esperar.

Este cambio puede atribuirse a que para conversiones mayores del 60%, la cinética seguida según la Teoría de SMITH EWART cambia del CASO II (que considera que el No. promedio de radicales libres por partícula, \bar{n} , es de 0.5) al caso III ($\bar{n} \gg 1.0$), donde el efecto gel cobra importancia y autoacelera la reacción, debido al incremento de la concentración — de polímero en las partículas, ya que como es sabido, este efecto es causado por una disminución de las constantes de velocidad de terminación conforme se incrementa la conversión.

Por otra parte, la curva No. 4 que corresponde al copolímero 50-50, aparece en último lugar, siendo que su posición debería ser aproximadamente a la mitad entre las curvas homopoliméricas.

La razón que podemos dar a este fenómeno, es que posiblemente la cantidad de Oxígeno disuelto en el agua era — demasiado, de manera que la presencia del mismo provocaba una disminución en la velocidad de reacción, repercutiendo en que para obtener conversiones altas se requerirían tiempos — más largos de reacción.

A excepción de las corridas mencionadas anteriormente, todas las restantes emitieron resultados lógicos de acuerdo a lo que se pensaba obtener.

2.- DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VI TREA T_g .

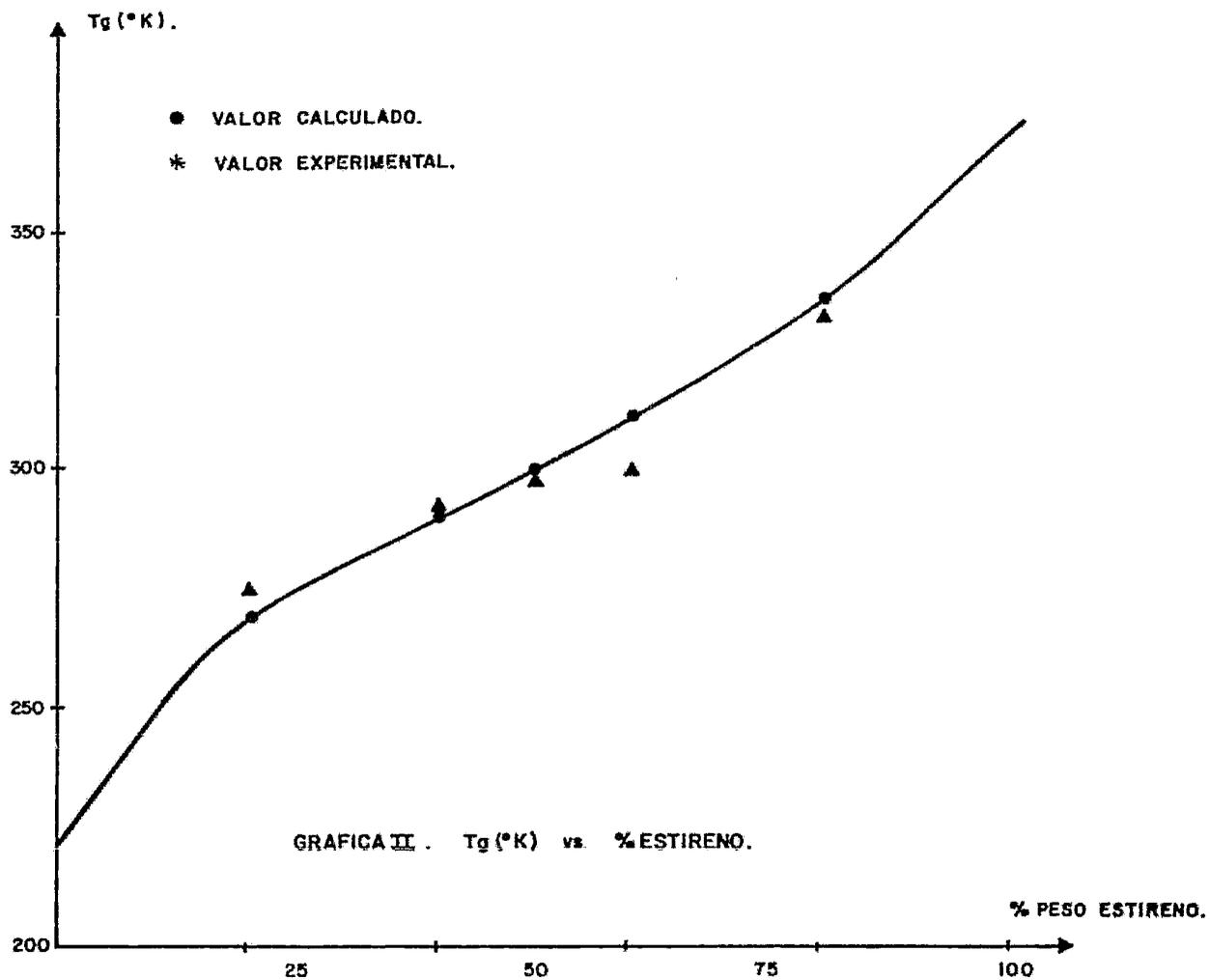
La realización de los experimentos para obtener los valores de T_g para los copolímeros con diferentes composiciones de alimentación de Estireno y Acrilato de Butilo, fueron realizados en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM bajo la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido, y cuyos resultados fueron reportados en la tesis de la M. en C. Amelia Cruz E. (16)

También a manera de comparación expondremos los valores obtenidos aplicando el modelo teórico de JOHNSTON a las mismas composiciones de alimentación.

NOTA: Para información detallada sobre técnica y procedimiento experimental llevados a cabo en los experimentos, así como la secuencia de cálculo del modelo teórico -- consultar Referencia (16)

COMPOSICION % PS-AB EN ALIMENTACION	T_g ($^{\circ}$ K) JOHNSTON	T_g ($^{\circ}$ K) EXPER
20-80	270.15	275.0
40-60	291.95	293.0
50-50	301.60	298.0
60-40	311.93	300.0
80-20	337.13	332.0

La gráfica No. II ejemplifica la desviación que existe entre el valor predicho por el modelo teórico (JOHNSTON) y el valor obtenido experimentalmente.



Podemos observar de la gráfica II que tanto el modelo teórico y los valores encontrados experimentalmente, predicen y es obtenido respectivamente, un aumento en la temperatura de transición vítrea conforme se incrementa el por ciento de Estireno presente en la mezcla de alimentación.

Al comparar ambos resultados, es visto que dicho modelo teórico presenta una gran aproximación respecto del valor real, aunque puede verse en la gráfica, existen puntos que no presentan gran cercanía al comparar una y otra curva.

El punto que presenta mayor discrepancia respecto de los demás, es el correspondiente al de 60% de Estireno, cuya explicación puede ser los errores experimentales cometidos -- tanto en la síntesis del copolímero, como en su caracterización, es decir, en el caso de la síntesis pudo haberse obtenido un producto de pureza no elevada, de manera que al momento de la caracterización se obtuvieran resultados con cierta desviación de lo real.

Esta justificación es válida, pues en trabajos que requieren experimentación se corre el riesgo de éste tipo de errores.

3.- COMPOSICION EN LOS COPOLIMEROS Y PARAMETROS DE REACTIVIDAD.

Con el fin de conocer la composición de un monómero - y otro en los copolímeros obtenidos, fue requerida la técnica de Espectroscopía de Alta Resolución para Resonancia Magnética Nuclear de Protón, cuyos resultados fueron también reportados por la M. en C. Amelia Cruz E. en su Tesis para obtener el grado de maestría.

La razón principal por la que necesitamos de estos valores, es porque al graficar la ecuación propuesta por FINEMAN ROSS (18)

$$\frac{f_1 (1-2F_1)}{F_1 (1-f_1)} = r_2 + \left[\frac{f_1^2 (F_1-1)}{F_1 (1-f_1)^2} \right] r_1$$

con f_1 fracción mol del monómero M_1 en alimentación

F_1 fracción mol de M_1 en el copolímero.

se obtiene una recta con pendiente r_1 y ordenada al origen r_2 .

En nuestro caso denotaremos M_1 al Estireno y M_2 al AB

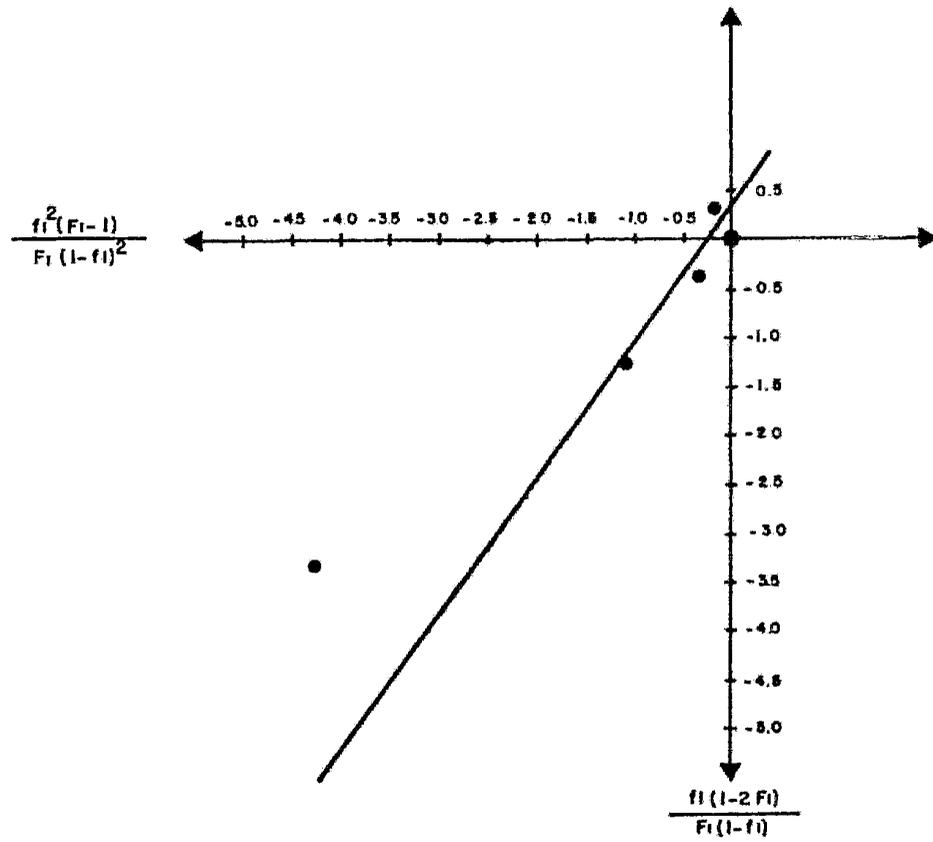
La siguiente tabla muestra los datos con los que contamos:

% PESO ESTIRENO-AB	% MOL ESTIRENO-AB	% ESTIRENO EN COPOLIM.
20-80	23.53	33.31
40-60	45.07	64.58
60-40	64.86	75.78
80-20	83.12	87.98

Substituyendo los valores de las últimas dos columnas a la ecuación de FINEMAN-ROSS se obtienen los siguientes valores

* PESO ESTIRENO-AB	$\frac{f_1 (1-2F_1)}{F_1 (1-f_1)}$	$\frac{f_1^2 (F_1-1)}{F_1 (1-f_1)^2}$
20-80	0.3083	- 0.1896
40-60	- 0.3705	- 0.3692
60-40	- 1.2558	- 1.0889
80-20	- 4.2514	- 3.3127

Estos resultados son presentados en la gráfica No. III



GRAFICA III. E.C. FINEMAN-ROSS

Partiendo del hecho de que la ec. de Fineman-Ross es una recta, y teniendo los datos (x,y) , fueron tratados estadísticamente por la técnica de Ajuste por Mínimos Cuadrados para obtener unos valores de r_1 y r_2 lo más representativo - posible.

Mediante ésta técnica el valor de la pendiente fué - de 1.3951, y la ordenada al origen 0.3378.

En otras palabras $r_1 = 1.3951$ (Estireno)
 $r_2 = 0.3378$ (Acrilato de Butilo)

Estos parámetros de reactividad son una de las principales aportaciones de éste trabajo, y como veremos en la siguiente tabla se encuentran dentro del rango reportado por la literatura obtenidos en condiciones similares de reacción:

r_1	r_2	Ref.
0.62	0.24	19
0.76	0.19	20
0.76	0.15	21
0.68	0.19	21
0.64	0.19	21
1.03	0.34	21
0.82	0.21	21

4.- CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL (GPC)

La técnica de GPC fué usada para determinar Masas - Moleculares de los copolímeros obtenidos a diferentes compo- siciones de alimentación.

Los experimentos se realizaron en un aparato marca- Waters usando columnas MSTYRAGEL con diámetro de poro de — 10^6 , 10^5 y 10^4 A°. La longitud de cada columna usada fué de 30 cm. con un diámetro interno de 7.8 mm. El solvente usado fué Tolueno con un flujo de 1 ml./min. La presión fué de — 1000 psig y la temperatura de operación fué la ambiente.

Fueron usadas curvas de calibración con estandares- de Poliestireno lineal.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla de la siguiente hoja.

TABLA DE RESULTADOS

Muestra	Mn	Mw	Mz	Mv	$\frac{Mw}{Mn}$
PABS 20-80	535 060	1 656 430	5 425 410	1 443 280	3.1
PABS 40-60	558 175	1 197 150	1 990 950	1 120 470	2.1
PABS 50-50	156 529	1 044 000	2 548 360	928 206	6.7
PABS 80-20	297 169	841 926	1 783 220	767 803	2.8
ESTIRENO 100-0	92 202	413 235	1 382 550	357 402	4.5

ACRILATO
DE BUTILO

No se realizó debido a su mala solubilidad en Tolueno

Mn = Masa Molecular Numeral

Mw = Masa Molecular Ponderal

Mz = Masa Molecular en ZPTA

Mv = Masa Molecular viscosimétrica

Polidispersidad = $\frac{Mw}{Mn}$

V.- CONCLUSIONES

1.- Se sintetizaron experimentalmente cinco copolímeros Estireno-co-Acrilato de Butilo en proporciones variables de los comonómeros en la alimentación.

2.- Variando las proporciones de los comonómeros, sucede que al aumentar la cantidad de uno de ellos, la cinética se acerca a la del homopolímero correspondiente, es decir, al contener la alimentación mayor porcentaje del Acrilato de Butilo, la curva obtenida tiende a ser semejante a la del — poli(acrilato de butilo) y se aleja de la del poliestireno — y viceversa en el caso del Estireno.

3.- Fueron determinadas experimentalmente Temperaturas de Transición Vítrea de los copolímeros sintetizados y — comparadas con las calculadas por el modelo de JOHNSTON.

Resulta ser que no existe gran variación entre uno y otro resultado, concluyendo por lo tanto que dicho modelo matemático predice valores de T_g aceptables y confiables.

Por otra parte, de la curva de Temperatura de Transición Vítrea vs % Estireno, podemos afirmar que conforme se — incrementa la proporción de Estireno en la mezcla inicial, — la Temperatura de Transición Vítrea aumenta. Esto es lógico, ya que al tener como límites las T_g de los homopolímeros, debe esperarse que los copolímeros posean una temperatura dentro de éste rango.

4.- Todo parece indicar, observando las curvas experimentales, que aparentemente la cinética obtenida obedece —

la teoría de Hamielec, esto es, al aumentar el % de Estireno en la alimentación, la temperatura de transición vítrea aumenta, mientras que la conversión límite de las curvas cinéticas correspondientes disminuye. Esto precisamente es lo que indica la teoría de Hamielec.

5.- Por medio de Espectroscopía de Alta Resolución para Resonancia Magnética Nuclear de Protón, se obtuvieron las composiciones de monómeros en el copolímero.

Con éstos resultados y la ecuación de Fineman-Ross fueron calculadas las relaciones de reactividad r_1 y r_2 .

El valor de r_1 , correspondiente al Estireno, resultó ser ligeramente alto respecto de los reportados en la literatura, pero dado el error experimental a que se encuentran sujetos los experimentos, cae dentro del rango de éstos valores.

6.- Los tiempos requeridos para llegar a conversiones altas son razonables.

7.- El Tetracloruro de Carbono sí controla el peso molecular, puesto que se obtuvieron masas moleculares del orden de cien miles, y no de millones como sucede en polimerizaciones en emulsión sin agente de transferencia.

8.- Tanto M_n como M_w tienen una tendencia a disminuir conforme aumenta el % Estireno, con excepción de la muestra 50-50 que presenta un M_n anormalmente bajo, repercutiendo en tener una polidispersidad más elevada.

9.- A pesar de usar las ctes. K y α de la ecuación de MARK-HOUWINK para Poliestireno, se observó que siempre, M_w fué aproximadamente 10 % mayor que el viscosimétrico.

RECOMENDACION .

Debido a que el Tetracloruro de Carbono es un compuesto volátil, se recomienda usar para futuros experimentos, un agente de transferencia no-volátil.

VI.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- GDIAN, G.
Principles of Polymerization
Mc Graw-Hill 1970
- 2.- ROHM & HASS BULLETIN, No. CM-104A
Emulsion Polymerization of Acrylic Monomers, 37-39
- 3.- PRYLING, C.B.
Goodrich Co., U.S. 2, 396,997 (mar. 19, 1946)
- 4.- MAXWELL, J.
Imperial Chemical Industries Ltd., Brit. 790,070
Feb. 5, 1958
- 5.- GREGG, R.A. ; ALDERMAN, D.M. & MAYO, F. R.
Journal Am. Chem. Soc., 70, 3740 (1948)
- 6.- GERRINS, H. & BUSFINGS, B.
Physic. Chem., 67, 741 (1963)
- 7.- HAMIELEC, A.F. & FRIIS, N.
Heterophase Polymerization
Department of Chemical Eng., McMaster University
Ontario, Canada 1975
- 8.- HAMIELEC, A.F. & BASSETT, D.R.
Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers
American Chemical Society Symposium Series
No. 165, 315-326, 1980
- 9.- SMITH, W.V. & EWART, R.W.
Journal Chem. Phys., 16, 592 (1948)

- 10.- FOX, T.G.
Bulletin of American Physics Society, 1, 123 (1956)
- 11.- GORDON, M. & TAYLOR, J.S.
Journal of Applied Chemistry, 2, 493-499 (1952)
- 12.- BARTON, J.M.
Journal of Polymer Science, 30, 573-597 (1950)
- 13.- JOHNSTON, N.M.
Polymer Reprints, American Chemical Society, Div.
of Polymer Chemistry, 14, 46-51 (1973)
- 14.- SLICHTER, W.P.
J. of Chemical Education, 45, 10 (1968)
- 15.- YEAGLE, M.L. & SCOTT, R.W.
Applied Polymer Symposia, No. 10, 107-120 (1969)
- 16.- CRUZ ESCARCEGA, A.
Tesis: Comportamiento Térmico de Copolímeros al
Azar, México D. F. 1982
- 18.- FINEMAN, M. & ROSS, S.D.
J. Polymer Science, 5, 259 (1950)
- 19.- MANGARAJ, D. & RATH, S.B.
Polymer Prepr., 13, 349-356 (1972)
- 20.- KLEIN, D.H. & PAIN, J.
Techol., 42 (545), 335 (1970)
- 21.- HAM, G.E.
Copolymerization, Interscience 1964
- 22.- ROHM & HASS CO., SP-154, 29 (1965)