



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LA SINTESIS DEL COPOLIMERO
ESTIRENO - ANHIDRIDO MALEICO

T E S I S

INGENIERO QUIMICO

WILFRIDO ANGELES HERNANDEZ

MEXICO, 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.

I N D I C E

PAG.

1.- INTRODUCCION	1
2.- COPOLIMERIZACION	3
3.- POLIMERIZACION EN EMULSION	36
4.- PARTE EXPERIMENTAL	57
5.- CONCLUSIONES	96
6.- BIBLIOGRAFIA	98
7.- NOMENCLATURA	100

1.- INTRODUCCION

El copolímero estireno-anhídrido maleico puede obtenerse reaccionando los dos monómeros a 50 °C en presencia de peróxido de benzoílo como catalizador, utilizando hidrocarburos aromáticos o alifáticos tales como acetona, benceno o xileno como solventes. Sin embargo es posible omitir el uso de solventes costosos mediante el proceso de emulsión, abatiendo así el costo de producción y obteniendo productos de altos pesos moleculares con velocidades altas de reacción y con una estructura alternante.

Actualmente la producción comercial de las resinas estireno - anhídrido maleico se encuentra cubierto por Sinclair Petrochemicals Inc. y Monsanto Chemical Co. que producen diferentes tipos de copolímeros.

Dada la importancia de este producto y su falta de desarrollo de tecnología en el país, el presente trabajo plantea los siguientes objetivos:

a) Sintetizar el copolímero estireno - anhídrido maleico mediante el proceso de emulsión, utilizando las mismas condiciones que para la homopolimerización del estireno en emulsión como un estudio preliminar de desarrollo de tecnología de este producto.

b) Obtener curvas cinéticas para las diferentes relaciones de estireno y anhídrido maleico en la alimentación y de esta manera conocer la influencia del anhídrido ma-

leico en la conversión global, peso molecular, temperatura de transición vítrea, que puede ser considerada como la temperatura máxima de utilización de estas resinas sin que disminuyan sus propiedades.

En general, los copolímeros estireno - anhídrido maleico son esencialmente productos homogéneos, termoplásticos, bastante rígidos, moldeables, con limitada compatibilidad con otras resinas y son poco solubles en la mayoría de los solventes (en función de la concentración del anhídrido maleico). Reaccionan con alcoholes para formar ésteres y con amoníaco para obtener sales de amida, amonio o amina. Pueden ser convertidos en resinas termofijas infusibles por calentamiento con glicoles o diaminas.

Dependiendo del peso molecular las resinas de estireno - anhídrido maleico o sus derivados han encontrado aplicaciones como: modificadores de látex (donde incrementan la adhesión y brillo), dispersantes de pigmentos, pulidores de pisos (actuando como emulsificante y coloides protectores). Además tienen utilidad en la formulación de materiales de recubrimiento, en adhesivos, en resinas epoxi para curado y en materiales de moldeo con altas temperaturas de deformación.

2.- COPOLIMERIZACION

2.1) Generalidades

Cuando una mezcla de dos monómeros se polimerizan simultáneamente para formar productos poliméricos con dos estructuras diferentes en la cadena del polímero, se tiene un proceso llamado copolimerización y el producto obtenido se conoce como un copolímero. El copolímero no es una aleación o mezcla de los dos homopolímeros, sino que contiene unidades de ambos monómeros incorporados en cada macromolécula del copolímero (1). El proceso puede escribirse como:



La importancia de la copolimerización radica en las siguientes consideraciones:

a).- A partir del estudio de la copolimerización se obtienen conocimientos sobre la reactividad de los monómeros, radicales, iones, así como el efecto de la estructura química sobre la reactividad.

b).- Desde el punto de vista tecnológico, se tiene una versatilidad para diseñar productos poliméricos con propiedades específicamente deseadas, o bien para modificar las propiedades de un polímero básico (propiedades como: cristalinidad, flexibilidad, temperatura de transición vítrea,

dureza, etc.). Un ejemplo de esta versatilidad es el caso - del poliestireno. El poliestireno es un plástico frágil con poca resistencia al impacto y a los solventes. Sin embargo; al copolimerizar el estireno con acrilonitrilo, permite obtener un material con mayores propiedades mecánicas y alta resistencia a solventes, mientras que al ser copolimerizado con butadieno se imparten propiedades elastoméricas. Finalmente con anhídrido maleico se incrementa la temperatura - máxima de utilización.

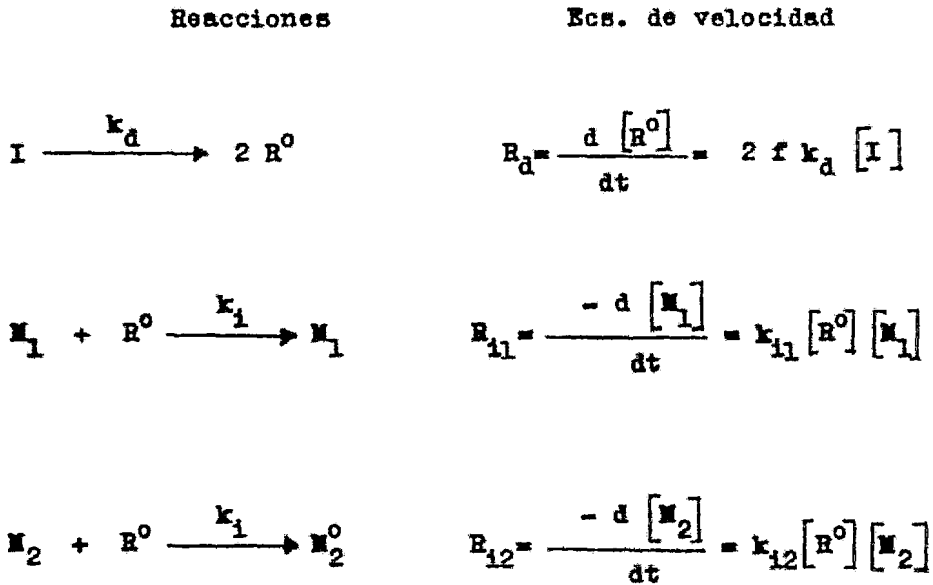
2.2) Cinética de la Copolimerización por Radicales Libres.

Monómeros que tienen poca o ninguna tendencia a homopolimerizar, tales como anhídrido maleico y ésteres fumáricos copolimerizan fácilmente con una iniciación por radicales libres.

La polimerización de dos monómeros simultáneamente por radicales libres, básicamente se lleva a cabo por el mismo esquema cinético de la homopolimerización : Iniciación, propagación y terminación.

Iniciación.- Igual que para el caso de la homopolimerización, pero la velocidad de iniciación puede depender de - la composición de monómeros en la alimentación, debido a diferentes velocidades de iniciación de los radicales primarios y a diferentes eficiencias. Para simplificar esta dependencia, se debe seleccionar un iniciador que libere radi

cales primarios que combinen eficientemente con cualquiera de los dos monómeros. Por ejemplo, el 2 -azo-bis-isobutironitrilo reúne estos requerimientos satisfactoriamente (2).



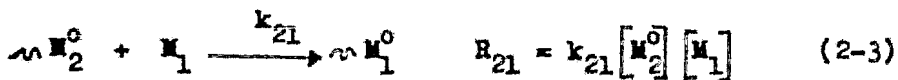
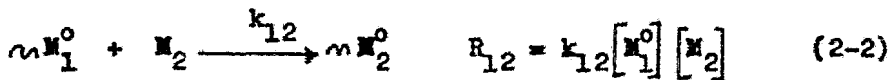
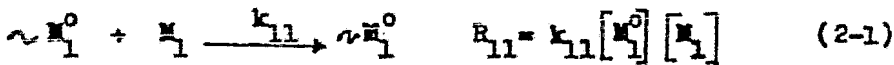
Donde: R_d = Velocidad de formación de radicales.
 R_i = Velocidad de iniciación.
 k_d = Constante de velocidad de disociación del iniciador.
 k_i = Constante de velocidad de iniciación.
 f = Eficiencia del iniciador.
 $[M_1]$, $[M_2]$ = Concentración de monómeros 1 y 2.
 $[R^{\circ}]$ = Concentración de radicales.

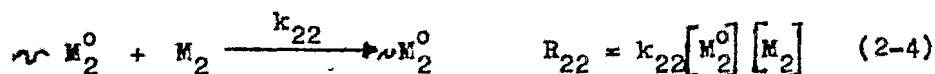
[I] = Concentración del iniciador

Propagación.- Considerando que la propagación es influenciada solamente por la unidad terminal en el radical en crecimiento y por la naturaleza de la unidad que se agrega, se tienen cuatro reacciones de propagación posibles para una copolimerización de dos monómeros M_1 , M_2 con sus especies de propagación M_1° y M_2° respectivamente (3). Cada reacción posee una constante de velocidad particular k , y la velocidad de cada reacción individual R es el producto de la constante de velocidad particular y las concentraciones apropiadas del radical y monómero.

Reacciones

Ecs. de velocidad





M_1 desaparece por las reacciones (2-1) y (2-3), mientras que M_2 desaparece por las reacciones (2-2) y (2-4).

Las velocidades de consumo de los dos monómeros están dadas por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1^{\circ}] [M_1] + k_{21} [M_2^{\circ}] [M_1] \quad (2-5)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1^{\circ}] [M_2] + k_{22} [M_2^{\circ}] [M_2] \quad (2-6)$$

Si se considera una condición de estado estacionario para cada una de las especies activas M_1° y M_2° separadamente, en el estado estacionario la concentración de M_1° y M_2° permanecen constantes. Por lo tanto sus velocidades de interconversión son iguales, por lo que la velocidad de reacción (2-2) es igual a la de la reacción (2-3).

$$k_{12} [M_1^O] [M_2] = k_{21} [M_2^O] [M_1] \quad (2-7)$$

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

Dividiendo la Ec.(2-5) entre la Ec.(2-6), se obtiene la relación de las velocidades a la cual los dos monómeros copolimerizan, esto es; la composición instantánea del copolímero.

$$\frac{d [M_1]}{d [M_2]} = \frac{k_{11} [M_1^O] [M_1] + k_{21} [M_2^O] [M_1]}{k_{12} [M_1^O] [M_2] + k_{22} [M_2^O] [M_2]} \quad (2-8)$$

Sustituyendo $[M_1^O]$ en Ec.(2-3)

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

Al dividir arriba y abajo del lado derecho de la Ec.(2-9)

por $k_{21} [M_2^0] [M_2]$, se obtiene:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \frac{k_{11} [M_1]}{k_{12} [M_2]} + 1}{[M_1] / [M_2] + k_{22} / k_{21}} \quad (2-10)$$

Combinando la Ec. (2-10) con las relaciones de reactividad de monómeros r_1 y r_2 , los cuales se definen como:

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

resulta finalmente:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] ([M_1] + r_2 [M_2])} \quad (2-11)$$

La Ec. (2-11), es la Ec. de copolimerización, que da la composición instantánea del copolímero a una escala macroscópica. Aunque su derivación involucra la suposición del estado estacionario, se ha mostrado que la misma expresión puede obtenerse omitiendo esta consideración (4,5).

Otras formas de la Ec. de copolimerización pueden ser usadas; si :

$$n = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \quad \text{y} \quad X_1 = \frac{[M_1]}{[M_2]}, \quad \text{entonces:}$$

$$n = \frac{1 + r_1 X_1}{1 + r_2 / X_1} \quad (2-12)$$

O en fracciones molares; si f_1 y f_2 son las fracciones molares de M_1 , M_2 en la alimentación y F_1 , F_2 las fracciones molares de M_1 , M_2 en el copolímero que se está formando en cualquier instante:

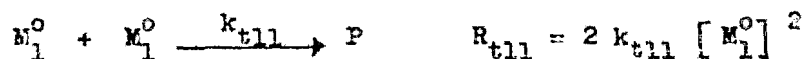
$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} = 1 - f_2 \quad (2-13)$$

$$F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} = 1 - F_2 \quad (2-14)$$

Combinando Ecs. (2-13) y (2-14) con (2-11), resulta la Ec. (2-15) que da la composición del copolímero como la fracción mol del monómero M_1 en el copolímero.

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

Terminación.- Si no ocurren reacciones laterales, existen tres posibilidades para la combinación de macrorradicales, siendo éstos los siguientes:



donde P es una macromolécula inactiva.

Asumiendo la condición de estado estacionario para la concentración total de radicales, se tiene que la velocidad de formación de radicales es igual a su velocidad de recombinación; por lo que la velocidad de terminación es igual a la velocidad de iniciación.

$$R_t = 2 k_{t11} [M_1^{\circ}]^2 + 2 k_{t22} [M_2^{\circ}]^2 + 2 k_{t12} [M_1^{\circ}] [M_2^{\circ}] = R_i$$

2.3) Tipos de Copolimerización

La copolimerización puede clasificarse en tres tipos, basados en el producto de las relaciones de reactividad de los dos monómeros; si el producto de $r_1 r_2$ es uno, menor que uno, o mayor que la unidad.

Copolimerización ideal: $r_1 r_2 = 1$. Ocurre cuando los dos radicales M_1° y M_2° muestran la misma preferencia para adicionarse a uno o al otro de los dos monómeros. Bajo estas condiciones:

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

En este caso, el grupo terminal de la cadena en crecimiento no influye sobre la velocidad de adición, y los dos tipos de unidades son arreglados al azar a lo largo de la cadena en cantidades determinadas por la composición de la alimentación y las reactividades relativas de los dos monómeros. La ecuación de copolimerización se reduce a :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 [M_1]}{[M_2]} \quad \text{o} \quad F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}$$

La mayoría de las copolimerizaciones iónicas (aniónica y catiónica) son de este tipo.

Copolimerización alternante: Cuando $r_1 = r_2 = 0$, o bien $r_1 r_2 = 0$, los dos monómeros alternan regularmente a lo largo de la cadena del copolímero. Cada radical tiene preferencia

por adicionarse al otro monómero, esto es; M_1^0 se adiciona solamente a M_2 y M_2^0 solo se adiciona a M_1 . La ecuación de copolimerización obtenida es:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \quad \text{o} \quad F_1 = 0.5$$

El comportamiento de muchos sistemas de comonómeros se encuentra entre el sistema ideal y este sistema; $0 < r_1 r_2 < 1$.

La alternación perfecta ocurre cuando r_1 y r_2 son ambos cero.

Para valores de r_1 y r_2 menores que uno, es posible que exista una composición en la alimentación de los monómeros la cual produce un copolímero con la misma composición, es decir un punto azeotrópico.

Si se utiliza la Ec.(2-12) se tiene para la composición azeotrópica:

$$n = \frac{1 + r_1 X}{1 + r_2 / X} = X$$

por lo tanto:

$$X_{\text{azeo.}} = \frac{1 - r_2}{1 - r_1} \quad (2-17)$$

En la Fig. 2-1, se muestra la variación de la fracción molar del copolímero (F_1) en función de la fracción molar de los monómeros (f_1) para varios valores de reactividad.

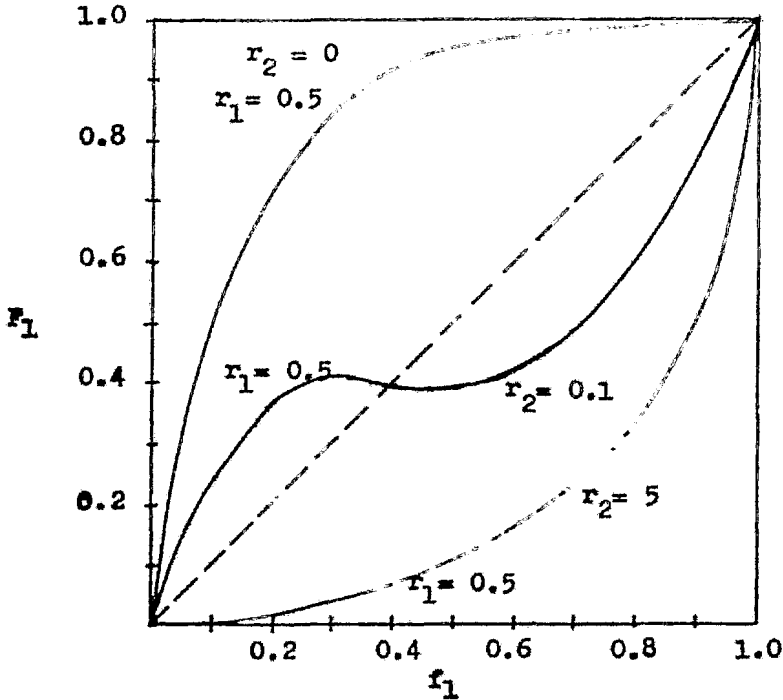


Fig. 2-1 Variación de la fracción del copolímero (F_1) en función de la fracción molar de los monómeros (f_1).

Copolimerización de bloque: $r_1 > 1$, $r_2 > 1$. Si r_1 y r_2 son más grandes que la unidad hay una tendencia para formar un copolímero con bloques de ambos monómeros en la cadena. Este tipo de comportamiento se ha encontrado solamente en algunas copolimerizaciones iniciadas por catalizadores de coordinación.

2.4) Variación de la Composición del Copolímero con la Conversión.

Para determinar la composición del copolímero como una función de la conversión para cualquier alimentación de co-monómero dado, se recurre a la Ec. 2-15

Considerando un sistema inicial que contiene un total de $[M]$ moles de los dos monómeros, $[M] = [M_1] + [M_2]$ y en el cual el copolímero formado es más rico en M_1 (esto es $F_1 > f_1$). Cuando $d[M]$ moles de monómeros se han copolimerizado, el polímero contendrá $F_1 d[M]$ moles de M_1 y la alimentación contendrá $([M] - d[M]) (f_1 - d f_1)$ moles de M_1 . Haciendo un balance de materia se tiene:

$$[M]f_1 - ([M] - d[M]) (f_1 - d f_1) = F_1 d[M] \quad (2-18)$$

$$[M]f_1 - [M]f_1 + [M]d f_1 + d[M]f_1 - d[M]d f_1 = F_1 d[M]$$

Despreciando el término $d[M]d f_1$ el cual es pequeño - comparado con los demás y reorganizando la Ec. (2-18):

$$[M] (d f_1) = d M (F_1 - f_1)$$

$$\frac{d[M]}{[M]} = \frac{d f_1}{F_1 - f_1}$$

La Ec. anterior en forma integral es :

$$\int_{[M]_0}^{[M]} \frac{d[M]}{[M]} = \ln \frac{[M]}{[M]_0} = \int_{(f)_0}^{f_1} \frac{d f_1}{(F_1 - f_1)} \quad (2-19)$$

Donde $[M]_0$ y $(f)_0$ son los valores iniciales de $[M]$ y f_1 .

Por medio de la Ec. (2-15) es posible calcular F_1 como una función de f_1 y por lo tanto ser empleado como $(F_1 - f_1)$ permitiendo la integración gráfica o numérica de la Ec.(2-19) entre los límites de $(f_1)_0$ y f_1 para obtener la composición del polímero como una función de la conversión.

2.5) Determinación de las Relaciones de Reactividad

Las diferentes técnicas para la determinación de relaciones de reactividad (r_1 , r_2), parten de la Ec. de copolimerización (Ec. 2-12).

$$n = \frac{1 + r_1 X_1}{1 + r_2 / X_1}$$

La Ec. anterior puede escribirse como:

$$\frac{n - 1}{X_1} = r_1 - r_2 \frac{n}{X_1^2}$$

Ésta es la forma lineal usada para determinar las relaciones de reactividad experimentalmente.

Para cualquier caso, es necesario conocer la composición de alimentación de monómeros (X_1) y la composición del copolímero (n); esta última es más complicada de obtener con alta precisión.

La técnica química para estimar n es copolimerizar varias alimentaciones de monómeros a bajas conversiones, separar el polímero resultante y determinar su composición (mediante análisis elementales, RMN, IR, Etc.). Otro método más general y exacto, es determinar la velocidad instantánea del consumo de monómeros por cromatografía en fase gaseosa, de los monómeros que no han reaccionado en función del tiempo. Es necesario obtener estas curvas cinéticas con una gran precisión.

Los métodos gráficos son ampliamente usados para la deter

minación de r_1 , r_2 . Es posible dividir estos métodos en dos categorías:

Linearización: Fineman - Ross (6), Kelen Tudos.

Intersección: Lewis-Mayo , Joshi.

El más simple es el de Fineman- Ross, y los métodos más precisos son los de Kelen Tudos y de Joshi.

A.- Linearización:

A.1) Método de Fineman-Ross (Fig. -2).

Los datos experimentales se grafican como:

$$\frac{n-1}{x_1} = f\left(\frac{n}{x_1^2}\right) = r_1 - r_2 \frac{n}{x_1^2}$$

siendo la pendiente ($- r_2$), y la ordenada al origen (r_1).

Cuando x_1 es pequeño, el error del método gráfico puede ser importante (principalmente para valores bajos de r_1), por lo que es conveniente intercambiar los índices de los monómeros y graficar:

$$\frac{n_2 - 1}{x_2} = f\left(\frac{n_2}{x_2^2}\right), \quad x_2 = \frac{M_2}{M_1}$$

A.2) Kelen-Tudos:

En el método anterior, los datos experimentales se encuentran distribuidos desigualmente. Para eliminar esta desventaja que pueden conducir a valores erróneos de r_1 , Kelen y Tudos propusieron una ecuación paramétrica para trazarla en un dia-

grama normalizado (Fig.2 -3).

$$\text{Si } G = \frac{X(N-1)}{n} \quad \text{y} \quad F = \frac{X^2}{n}$$

se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{G}{a+F} = \left(r_1 + \frac{r_2}{a} \right) \frac{F}{a+F} - \frac{r_2}{a}$$

donde a es una constante arbitraria ($a > 0$).

$$\text{si } \alpha = \frac{G}{a+F} \quad \text{y} \quad \beta = \frac{F}{a+F}$$

la ecuación resultante es:

$$\alpha = \left(r_1 + \frac{r_2}{a} \right) \beta - \frac{r_2}{a}$$

Al graficar α contra β , y extrapolar a $\beta = 1$ se obtiene r_1 , mientras que para $\beta = 0$ da $-r_2/a$.

Una distribución de datos uniforme se obtiene de una buena selección del valor de a . En el caso general se ha encontrado que es mejor usar un valor de a obtenido de la siguiente ecuación:

$$a = \sqrt{F_m \cdot F_M}$$

Donde F_m es el valor más bajo de F y F_M el más alto de los datos experimentales.

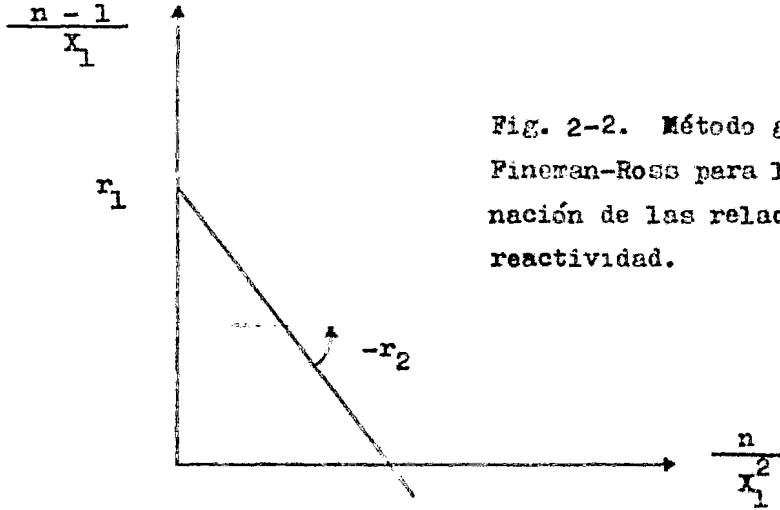


Fig. 2-2. Método gráfico de Fineman-Ross para la determinación de las relaciones de reactividad.

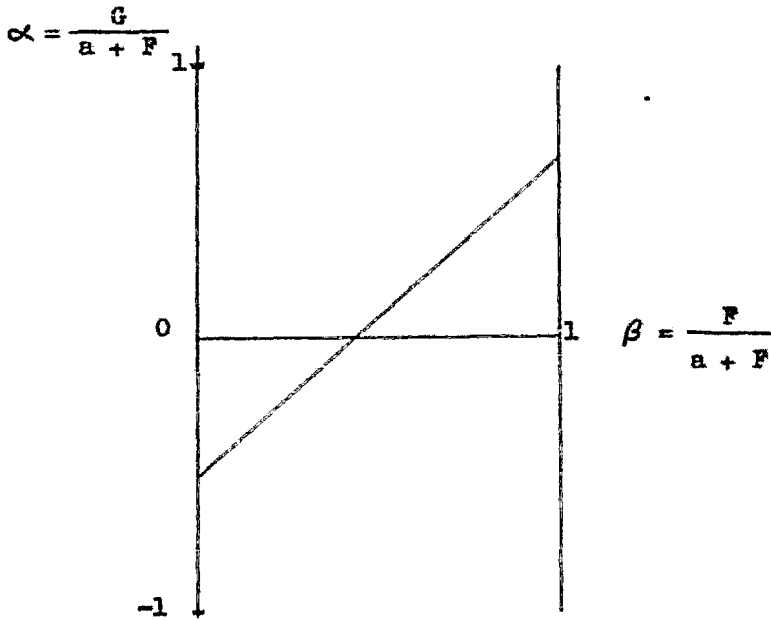


Fig.2-3. Método de Kelen-Tudos para la determinación de parámetros de reactividad.

B.- Intersección.

B.1) Intersección de curvas integrales (Lewis-Mayo).

La integración de la ecuación de copolimerización conduce a la relación:

$$r_2 = \frac{\log \frac{[M_2]_0}{[M_2]} - \frac{1}{P} \log X}{\log \frac{[M_1]_0}{[M_1]} + \log X}$$

donde:

$$P = \frac{1 - r_1}{1 - r_2} \quad \text{y} \quad X = \frac{1 - P[M_1]/[M_2]}{1 - P[M_1]_0/[M_2]_0}$$

$[M_1]_0$, $[M_2]_0$ = Concentraciones iniciales de los monómeros.

$[M_1]$, $[M_2]$ = Concentraciones de los monómeros a un cierto tiempo o conversión.

Los datos experimentales se grafican en un diagrama $r_1 - r_2$ (Fig. 2-4). Como $r_2 = f'(r_1)$, dando valores arbitrarios a P se obtiene un conjunto de curvas con una zona de intersección y es estimado entonces el punto promedio de intersección A (r_1 , r_2).

B.2) Joshi- Joshi

Estos autores consideran el método de intersección de Le-

wis-Mayo, pero proponen una estimación de la solución $A(r_1, r_2)$ por medio del punto más cercano a todas las curvas. Hicieron una derivación analítica la cual permite obtener r_1 , r_2 y la desviación estándar $s(\bar{r}_1)$.

$$s(\bar{r}_1) = \pm \left[(\bar{r}_1 - r_{1i})^2 / N \right]^{1/2}$$

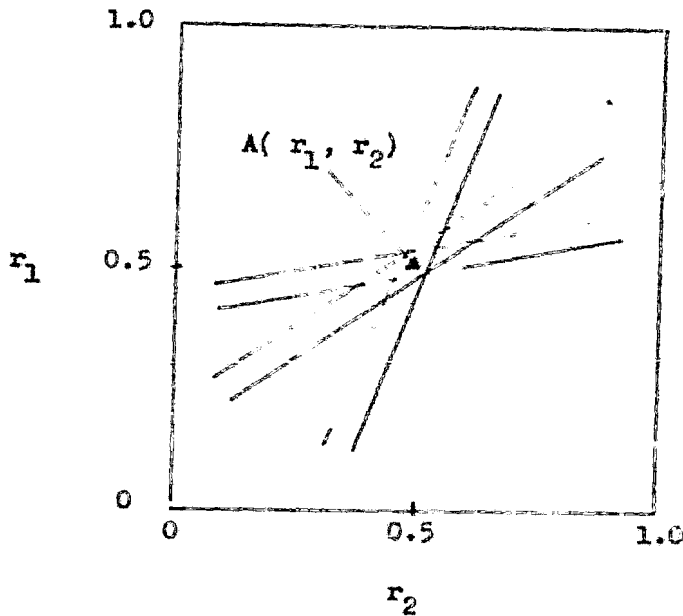


Fig. 2-4. Evaluación de parámetros de reactividad por el método de Lewis-Mayo.

2.6) Estructura y Reactividad.

A partir de la definición de las relaciones de reactividad, cada r es la razón de la constante de propagación para la homopolimerización entre la constante de propagación de la copolimerización para un cierto centro reactivo; $r_i = k_{ii}/k_{ij}$. En la tabla 2-1 se muestran algunos valores de relaciones de reactividad para los copolímeros más importantes industrialmente. Estos datos son útiles para un estudio de la relación entre estructura y reactividad.

La reactividad de un monómero hacia un radical depende tanto de la reactividad del monómero como del radical. Esto puede observarse considerando el inverso de la relación de reactividad del monómero ($1/r$):

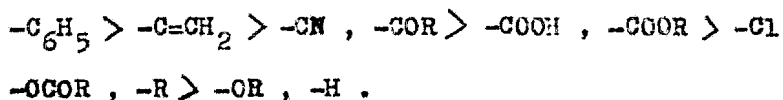
$$\frac{1}{r_1} = \frac{k_{12}}{k_{11}}$$

La tabla 2-2, muestra valores de $1/r$ calculado de los datos de la tabla 2-1 .

La reactividad de los monómeros y radicales está determinada por la naturaleza de los sustituyentes en el doble enlace del monómero. Tales sustituyentes afectan la reactividad en tres formas: Pueden activar el doble enlace haciendo al monómero más reactivo, pueden estabilizar el radical resultante por resonancia o pueden proveer impedimentos estéricos en el sitio de reacción.

La efectividad de los sustituyentes para incrementar la reactividad de un monómero al ataque de un radical está dada

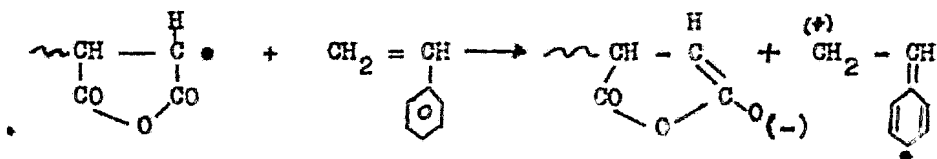
en el siguiente orden:



La desviación del producto $r_1 r_2$ de la unidad y su aproximación a cero es una medida de la tendencia a la estructura alternante y es posible tabular los monómeros en una serie arreglada de tal forma que los dos monómeros más apartados de la serie tendrán una mayor tendencia a la alternación (tabla 2-3), debido al incremento de polaridad entre los dos monómeros. Tal es el caso del anhídrido maleico.

El anhídrido maleico no homopolimeriza, sin embargo forma copolímeros fuertemente alternados con monómeros donadores de electrones, como el estireno.

El aumento de reactividad en reacciones por radicales libres debido a los efectos polares, se explica por una disminución en la energía de activación para la reacción monómero-radical, ocasionado por la transferencia de electrones entre las especies donadores y aceptores de electrones; esto es entre un monómero de estireno y un radical anhídrido maleico.



y similarmente entre un radical estireno y un monómero de anhídrido maleico.

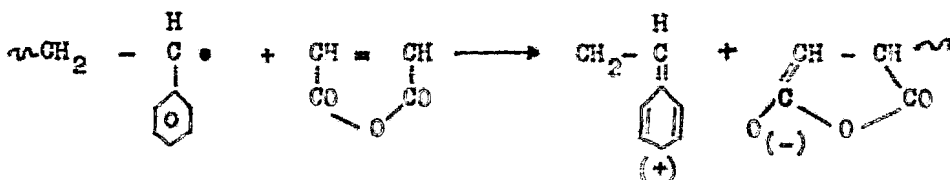


Tabla 2-1. Relaciones de reactividad de monómeros para copolimerización por radicales libres (7).

M_1	r_1	M_2	r_2	T (°C)
Acetato de vinilo	0.23	Cloruro de vinilo	1.68	60
	0.1	Cloruro de vinilideno	6.0	60
Acido acrílico	1.15	Acrilonitrilo	0.35	50
	0.25	Estireno	0.15	60
	2.0	Acetato de vinilo	0.1	70
Acrilonitrilo	0.02	1,3 Butadieno	0.3	40
	0.02	Isobutileno	1.8	50
	1.5	Acrilato de metilo	1.22	80
	0.04	Estireno	0.40	60
	4.2	Acetato de vinilo	0.05	50
	2.7	Cloruro de vinilo	0.04	60
	0.91	Cloruro de vinilideno	0.37	60
	0.05	Acrilamida	1.30	60
Acrilato de metilo	0.05	1,3 Butadieno	0.76	5
	0.50	Metacrilato de metilo	1.91	130
	0.15	Estireno	0.7	60
	0	Acrilonitrilo	6	60
Anhídrido Maleico	0	Acrilato de metilo	2.5	60
	0.01	Metacrilato de metilo	0.50	60
	0	Acrilamida	0.75	50
	0	Cloruro de vinilideno	9	60
	0	Estireno	0.01	60
	0.75	Metacrilato de metilo	0.25	90
1,3 Butadieno	1.35	Estireno	0.58	50
Estireno	0.01	Anhídrido Maleico	0	60

M_1	r_1	M_2	r_2	T(°C)
Estireno	1.38	Isopreno	2.05	50
	1.85	Cloruro de vinilideno	0.085	60
	0.55	2-Vinilpiridina	1.14	60
Metacrilato de metilo	20	Acetato de vinilo	0.015	60
	0.46	Estireno	0.52	60
	10	Cloruro de vinilo	0.1	68
	2.53	Cloruro de vinilideno	0.24	60
Tetrafluoroetileno	0.85	Etileno	0.15	80

Tabla 2-2. Reactividad relativa ($1/r$) en función del radical a 60 °C.

Monómero	Radical							
	Butadieno	Estireno	Acetato de vinilo	Cloruro de vinilo	Metacrilato de metilo	Acrilato de metilo	Acrilonitrilo	Anhídrido maleico
Butadieno	1.0	1.7	-	29	4	20	20	
Estireno	0.7	1.0	>50	30	2.2	5.5	20	>100
Metacrilato de Metilo	1.3	1.3	70	10	1.0	2.0	5.5	50
Metil vinilcetona		3.5	20	10			1.6	
Acrilonitrilo	3.3	2.4	18	25	0.74		1.2	
Acrilato de metilo	1.3	1.3	10	12	0.52	1.0		50
Cloruro de vinilideno	0.5	0.54	10	5	0.4	1.2	1.1	
Cloruro de vinilo	0.11	0.05	3.5	1.0	0.07	0.11	0.30	120
Acetato de vinilo		0.02	1.0	0.5	0.05	0.11	0.20	300
Anhídrido Maleico		20	18	3.5	0.15	0.36	0.16	1.0

Tabla 2-3.

Producto de las relaciones de reactividad $r_1 r_2$.
 (Clasificación según su tendencia a la alternación).

Butadieno						
1.0	Estireno					
		Acetato de vinilo				
	0.34	0.63	Cloruro de vinilo			
0.19	0.24	0.3	1.0	Metacrilato de metilo		
0.1	0.16	0.6		0.6	Cloruro de vinilideno	
0.04	0.14		0.75	0.95	0.8	Acrilato de metilo
0.02	0.02	0.21	0.10	0.24	0.34	Acilonitrilo
0.0	0.0	0.0002	0.002	0.005		Anhídrido maleico.

2.7) Esquema Q - e de Alfrey-Price

Alfrey-Price desarrollaron una expresión semiempírica que permite estimar teóricamente las relaciones de reactividad para la copolimerización. Estos autores exponen que la constante de velocidad para una reacción de M_1^{\cdot} radical con M_2 monómero es:

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2) \quad (2-20)$$

donde: P_1 = Reactividad específica del radical terminal
 Q_2 = Reactividad específica del monómero.
 e_1, e_2 = Medidas de polaridad del radical y monómero respectivamente.

Los términos P y Q definen principalmente los efectos de resonancia en el radical y monómero.

Considerando que el mismo valor e se aplica a un monómero y a su radical (esto es; e_1 define la polaridad de M_1 y M_1^{\cdot} , mientras que e_2 define la polaridad de M_2 y M_2^{\cdot}), se pueden escribir expresiones para k_{11} , k_{22} y k_{21} análogos a la Ec. (2-20). Estos pueden combinarse apropiadamente para obtener relaciones de reactividad de monómeros en las formas:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (2-21)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (2-22)$$

Valores de Q y e para una gran número de monómeros se han calculado, partiendo de los valores seleccionados arbi-

trariamente de $Q = 1$ y $e = -0.80$ para el estireno (8).

La tabla 2-4, muestra valores de Q y e para algunos monómeros más comunes.

En la ausencia de valores de la literatura de r_g , este esquema $Q - e$ es uno de los más utilizados.

Tabla 2-4.

Modelo $Q - e$ para el cálculo teórico de las relaciones de reactividad.

Monómero	e	Q
T-butil vinil éter	- 1.58	0.15
Isopreno	- 1.22	3.33
Etil vinil éter	- 1.05	2.39
Estireno	- 0.80	1.00
Acetato de vinilo	- 0.22	0.026
Cloruro de vinilo	0.20	0.044
Cloruro de vinilideno	0.36	0.22
Metacrilato de metilo	0.40	0.74
Acrilato de metilo	0.60	0.42
Metil vinil cetona	0.63	0.63
Acrilonitrilo	1.20	0.60
Dietilfumarato	1.25	0.61
Anhídrido Maleico	2.25	0.23
Acido maleico	2.6	0.45
Acido metacrílico	0.65	2.34
Metacrilamida	1.24	1.46

2-8) Velocidad Global de Copolimerización.

La velocidad de copolimerización en un sistema binario depende no solamente de los cuatro pasos de propagación, si no también de las reacciones de iniciación y terminación. Se han propuesto dos mecanismos para derivar la expresión de ve locidad global de copolimerización:

1).- Terminación por control químico

Este mecanismo emplea las consideraciones admitidas para la obtención de la Ec. de copolimerización (Ec.2-15), que son:

(a) Estado estacionario para cada tipo de radical y para la concentración total de radicales.

(b) Las constantes de velocidad para la reacción de propagación dependen solamente de la unidad terminal del radical en crecimiento.

(c) La terminación de la cadena es por interacción bimolecular de los radicales.

La velocidad global de copolimerización (R_p) está dada por la suma de las cuatro velocidades del paso de propagación:

$$R_p = \frac{-d \left([M_1] + [M_2] \right)}{dt} = k_{11} [M_1^o] [M_1] + k_{12} [M_1^o] [M_2] + k_{21} [M_2^o] [M_1] + k_{22} [M_2^o] [M_2] \quad (2-23)$$

De (a), considerando que la velocidad de desaparición de

radicales de una cierta especie es igual a su velocidad de aparición se tiene:

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

Despejando $[M_2^{\circ}]$:

$$[M_2^{\circ}] = \frac{k_{12} [M_1^{\circ}] [M_2]}{k_{21} [M_1]} \quad (2-24)$$

Sustituyendo Ec. (2-24) en Ec. (2-23):

$$R_p = [M_1^{\circ}] k_{11} [M_1] + 2 k_{12} [M_2] + (k_{22} k_{12} / k_{21}) [M_2]^2 / [M_1] \quad (2-25)$$

Al sustituir el valor de $[M_1^{\circ}]$ despedido de la Ec. (2-16) con la combinación de la Ec. (2-24) y las siguientes relaciones:

$$f_1 = \left(2 k_{t11} / k_{11}^2 \right)^{1/2}$$

$$\delta_2 = \left(2 k_{t22} / k_{22}^2 \right)^{1/2}$$

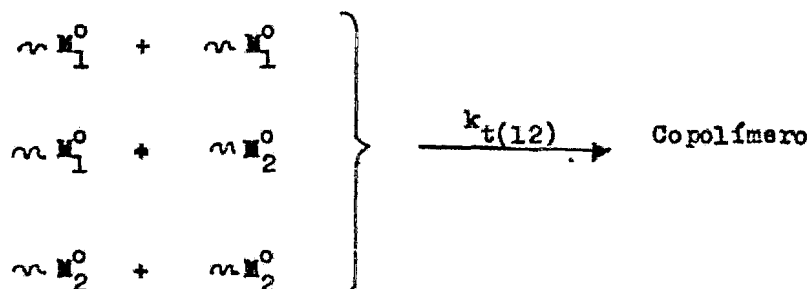
$$\bar{\phi} = k_{t12} / 2(k_{t11} k_{t22})^{1/2}$$

se obtiene finalmente la ecuación global de copolimerización como:

$$R_p = \frac{\left(r_1 [M_1]^2 + 2 [M_1] [M_2] + r_2 [M_2]^2 \right) R_i^{1/2}}{\left\{ r_1^2 \delta_1^2 [M_1]^2 + 2 \bar{\phi} r_1 r_2 \delta_2 \delta_1 [M_1] [M_2] + \delta_2^2 r_2^2 [M_2]^2 \right\}^{1/2}}$$

2).- Terminación controlada por difusión

A.M. North y colaboradores han mostrado que la mayoría de los procesos de copolimerización por radicales son controlados por la difusión (viscosidad, agitación, etc.). Bajo estas circunstancias, las reactividades químicas de los radicales son despreciables en comparación con la resistencia a la difusión de los radicales en crecimiento. Para este caso, es suficiente considerar únicamente una constante de terminación $k_{t(12)}$.



De acuerdo a la condición de estado estacionario para la concentración total de radicales, R_i queda entonces:

$$R_i = k_{t(12)} \left([M_1^{\circ}] + [M_2^{\circ}] \right)^2$$

$$R_i = k_{t(12)} [M_1^{\circ}]^2 + 2 k_{t(12)} [M_1^{\circ}] [M_2^{\circ}] + k_{t(12)} [M_2^{\circ}]^2$$

(2-27)

Sustituyendo en Ec.(2-27) la expresión para $[M_2^o]$ y despejando $[M_1^o]$:

$$[M_1^o] = \frac{R_i^{1/2}}{(k_{t(12)})^{1/2} \left(1 + \frac{k_{12} [M_2]}{k_{21} [M_1]} \right)} \quad (2-28)$$

Esta última expresión se sustituye en Ec.(2-25) y utilizando r_1, r_2 ya definidos, se obtiene la siguiente ecuación global de copolimerización:

$$R_p = \frac{\left(r_1 [M_1]^2 + 2 [M_1] [M_2] + r_2 [M_2]^2 \right) R_i^{1/2}}{(k_{t(12)})^{1/2} \left\{ \left(\frac{r_1 [M_1]}{k_{11}} \right) + \left(\frac{r_2 [M_2]}{k_{22}} \right) \right\}} \quad (2-29)$$

3.- POLIMERIZACION EN EMULSION

3.1) Generalidades

Aunque la polimerización de estireno-anhídrido maleico puede llevarse a cabo mediante los procesos de polimerización en solución o suspensión, se ha preferido el proceso de emulsión por las siguientes ventajas:

1.- El producto de la polimerización en emulsión (látex) puede en algunos casos ser empleado directamente sin la separación adicional. Por ejemplo en pinturas, adhesivos, etc.

2.- El control de las reacciones de iniciación, propagación, transferencia de cadena y terminación se facilitan, y en muchos casos se requieren temperaturas de polimerización relativamente bajas (0-30 °C).

3.- Es un proceso único que ofrece un medio de incrementar el peso molecular del polímero sin disminuir la velocidad de polimerización.

4.- En contraste con el polímero obtenido en solución, la viscosidad de un látex es independiente del peso molecular. Por lo tanto, pueden obtenerse altas concentraciones de polímero a baja viscosidad. Esto facilita la agitación y transferencia de calor, así como el manejo del material a través de bombas y tuberías. Esta ventaja es importante en operaciones a escala comercial.

5.- Debido a que el medio involucrado es invariablemente agua, el uso de solventes costosos y los problemas de recuperación son eliminados.

6.- Si un producto sólido es requerido, el látex puede

ser coagulado y el polímero obtenido es lavado y secado.

Una desventaja importante, es la pureza del producto que puede contener residuos de emulsificante o productos de la descomposición del iniciador.

Los principales componentes de un sistema de polimerización en emulsión, incluyen: Monómero (s), medio dispersante, agente emulsificante e iniciadores solubles en agua. También pueden incluir; estabilizadores y agente de transferencia para el control del peso molecular del polímero.

Monómeros.- Prácticamente deben ser insolubles en agua.

Medio dispersante.- Es el líquido en el cual se encuentran dispersados los diferentes componentes en un estado de emulsión por medio del agente emulsificante. Normalmente el agua es utilizado como el medio dispersante.

Agente emulsificante.- Son sustancias que actúan como generadores de micelas en la fase acuosa, conocidos también como surfactantes o jabones. Su acción es debido a que poseen en su estructura molecular segmentos tanto hidrofílicos como hidrofóbicos. La parte hidrofóbica es dirigida hacia el interior de la fase orgánica, mientras que la porción hidrofílica se encuentra en la fase acuosa.

Una selección adecuada del emulsificante involucra los siguientes factores: 1o.- Debe producir una emulsión estable entre el monómero y la fase acuosa y posteriormente un látex estable; 2o. No debe interferir adversamente con el sistema de iniciación o la reacción de propagación, y 3o.- Aunque los residuos de emulsificante permanecerán en el produc-

to obtenidos, no deben impartir propiedades adversas al producto.

De acuerdo a la naturaleza del grupo hidrofílico y a los agentes superficiales activos, los surfactantes se dividen - en: aniónicos, catiónicos y no iónicos.

Emulsificante aniónico. - Los más ampliamente utilizados en la polimerización en emulsión de esta clase, son las sales alcalinas derivadas de los ácidos carboxílicos orgánicos con longitudes de cadena entre C_{12} y C_{18} (laureato-estearato). Su efectividad como emulsificante se encuentra en un rango de - pH entre 9 y 11. Los jabones de sodio y potasio son comunes de este tipo.

Los sulfatos de alquilo y alquil o alquilarilsulfonatos constituyen otro grupo de emulsificantes aniónicos frecuentemente utilizados, como el dodecilsulfato de sodio empleado en el presente trabajo. Debido a que su molécula no posee grupos fácilmente hidrolizables, su rango de actividad se encuentra en un pH desde el ácido hasta el alcalino.

Emulsificantes catiónicos. - Tienen un efecto adverso sobre la eficiencia de muchos iniciadores, obteniéndose velocidades de polimerización lentas y un látex con poca estabilidad, por lo que su uso es reducido. Pueden ser empleados en agua dura. Son de este tipo, las sales de amonio o diamonio y sales de amonio cuaternario.

Emulsificantes no iónicos. - Este grupo comprende los ésteres de polialcoholes y varios derivados del polióxido de etileno. Proveen una polimerización lenta cuando son utilizados solos; sin embargo, un incremento en la velocidad y una

estabilidad del látex es obtenida al utilizarlos en combinación con un emulsificante aniónico. Frecuentemente se usan como emulsificantes secundarios, agentes de dispersión o como estabilizadores de látex posteriores a la polimerización.

El emulsificante juega un importante papel en la polimerización en emulsión. Al principio de la reacción existe en la forma de micelas, agregados de 50-100 moléculas y con una estructura como se muestra en la Fig.3-1. Parte del monómero entra a las micelas pero la mayoría existe como gotas.

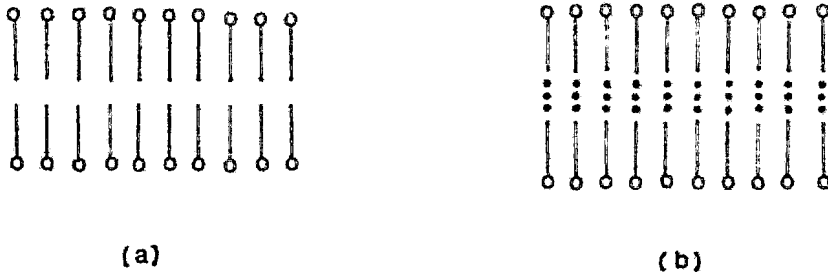


Fig.3-1. Estructura de una micela de jabón, (a) sin y (b) con monómero solubilizado.

Una característica importante de un emulsificante, es su concentración micelar crítica (CMC), que es la concentración molar abajo de la cual no ocurre formación de micelas. A es-

ta concentración las propiedades físicas de una solución, tales como: viscosidad, tensión superficial, actividad iónica y conductividad eléctrica sufren un significativo cambio. La Tabla 3-1, muestra valores típicos de CMC para emulsificantes más comunes en el proceso de emulsión.

Tabla 3-1. Valores típicos de CMC para emulsificantes a 50 °C, en agua pura(9).

Emulsificante	CMC, moles/Lto.
Caprilato de potasio	0.393
Caprato de potasio	0.105
Laurato de potasio	0.026
Miristato de potasio	0.0072
Palmitato de potasio	0.003
Estearato de potasio	0.0008
Oleato de potasio	0.001
Decilsulfonato de sodio	0.04
Dodecilsulfonato de sodio	0.0098
Tetradecilsulfonato de sodio	0.0027
Decilsulfato de sodio	0.023
Dodecilsulfato de sodio	0.0057

La cantidad de surfactante [E] utilizado en una formulación de polimerización en emulsión se encuentra en el rango de 1- 5 por ciento del peso de los monómeros. El efecto de

la concentración del emulsificante sobre el incremento del número de partículas N , alcanza un límite a aproximadamente 8 - 10 por ciento de emulsificante. Arriba de esta concentración, no se incrementa más el número de partículas de polímero.

Iniciadores y sistemas de iniciación.- Se indica por iniciación, la totalidad de los procesos mediante los cuales una especie propagante se presenta en el lugar de la polimerización involucrando algunos pasos individuales que pueden incluir:

1).- Formación de radicales en la fase acuosa, como por ejemplo; reacciones químicas involucrando sustancias iniciantes adicionadas.

2).- Reacción con moléculas de agua para formar otros radicales.

3).- Reacción con moléculas de monómero disuelto en la fase acuosa, con la formación de centros propagantes oligoméricos.

4).- Transferencia de radicales o centros propagantes de la fase acuosa al sitio de la polimerización.

5).- Iniciación de los centros propagantes en el sitio de polimerización.

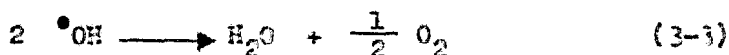
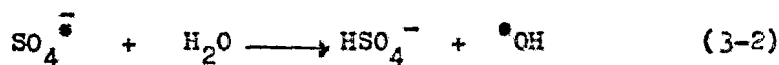
Los sistemas de iniciadores más utilizados para la polimerización en emulsión pueden ser divididos en dos tipos: Iniciadores disociativos e Iniciadores redox.

a).- Iniciadores disociativos.- Como el nombre lo indica, son aquellos que funcionan por simple disociación de una molécula o un ión en dos radicales. Los iniciadores más comunes

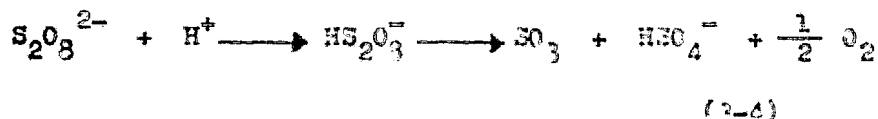
de este tipo, con las sales inorgánicas del ácido persulfúrico (persulfatos).

Los estudios cinéticos sobre la descomposición de persulfatos, muestran que la reacción sigue una cinética de primer orden con respecto a la concentración del ion persulfato y que el coeficiente de velocidad depende del pH, especialmente en soluciones ácidas. La reacción total puede consistir de dos reacciones simultáneas: Una que es una descomposición no catalizada y la otra de primer orden catalizada por iones hidrógeno. El efecto de la temperatura sobre la descomposición puede interpretarse en términos de una energía de activación de 33.5 Kcal/mol para la reacción no catalizada, y de 25.0 Kcal/mol para la reacción catalizada por el ácido.

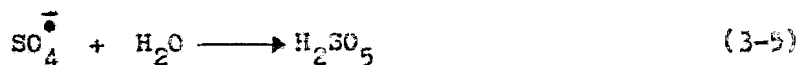
El mecanismo propuesto para la descomposición no catalizada está dado por las siguientes reacciones:



para la reacción catalizada por iones hidrógeno, se propone:



En ácido fuerte, se sugiere que también puede ocurrir:



b).- Iniciadores redox.- son sistemas que incluyen dos o más sustancias cuya interacción mutua produce radicales libres que son capaces de iniciar la polimerización. Algunos de los sistemas redox utilizados en el proceso de emulsión son: Persulfato-Bisulfito, Peróxido de Hidrógeno- Fierro, e Hidroperóxido- Fierro.

Persulfato-Bisulfito.- Este sistema se ha utilizado industrialmente para efectuar la polimerización en emulsión del acrilonitrilo y es el utilizado en el presente trabajo para la copolimerización del estireno-anhídrido maleico.

Se ha sugerido que el paso primario de este sistema es como sigue:

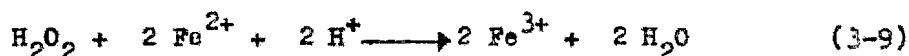


Si la iniciación ocurre por medio de los radicales sulfatos y bisulfitos; entonces el polímero obtenido contendrá tanto grupos finales sulfatos como sulfonatos.

Peróxido de Hidrógeno- Fierro.- La combinación de peróxido de hidrógeno y sales de fierro (II) es conocido generalmente como reactivo de fenton. Los principales puntos del mecanismo de este sistema son:

1).- En soluciones acuosas conteniendo solamente sales de fierro (II) en exceso, peróxido de hidrógeno, sales y ácidos

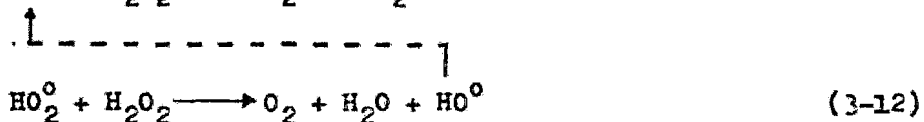
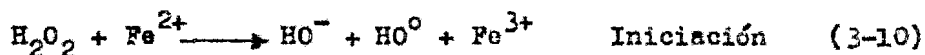
inorgánicos estables, la reacción estequiométrica es:



2).- Cuando el peróxido está en exceso con respecto al fierro(II), se oxida menos fierro que la que correspondería al peróxido de hidrógeno consumido si se sigue la reacción (3-9). El peróxido de hidrógeno se descompone en oxígeno y agua.

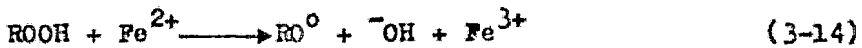
3).- En la presencia de compuestos orgánicos así como de ciertos compuestos inorgánicos tales como el ion yoduro, parte del peróxido de hidrógeno oxida el compuesto adicionado.

El siguiente mecanismo de reacción en cadena fué propuesto por Haber-Weiss (10).



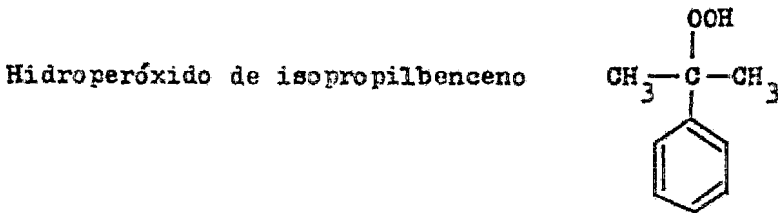
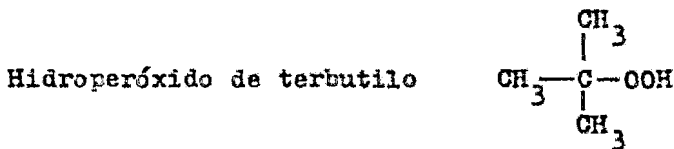
Quando los iones de fierro(II) se encuentran presentes en concentraciones similares al peróxido, la terminación ocurre tan rápido que la longitud de la cadena cinética efectiva es uno.

Hidroperóxido- Fierro.- El sistema de iniciación que incluyen hidroperóxidos orgánicos y sales de fierro(II), se han utilizado extensamente para la copolimerización en emulsión a baja temperatura de estireno y butadieno. La reacción de formación de radicales está dada por la siguiente reacción:

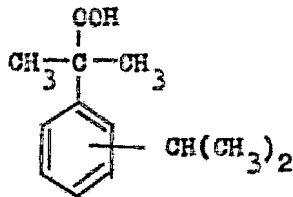


La iniciación ocurre por medio del radical alcohoxi. El sistema es capaz de una gran diversificación debido al amplio rango de hidroperóxidos disponibles y la posibilidad de utilizar complejos de fierro(II).

Los hidroperóxidos orgánicos más comunes utilizados en este sistema, incluyen:



Hidroperóxido de diisopropilbenceno



3.2) Principios de la Polimerización en Emulsión

Las teorías más utilizadas en la polimerización en emulsión son las de Harkins(11) para la descripción cualitativa, Smith-Ewart(12) y Gardon (13) para el tratamiento cuantitativo. Básicamente el monómero debe ser prácticamente insoluble en el agua. El iniciador es soluble en la fase acuosa y la función del emulsificante es estabilizar las gotitas de monómero y las partículas de polímero.

Descripción cualitativa.- Cuando el emulsificante (o jabón) es agregado al agua a una concentración superior a su concentración micelar crítica (CMC) y con agitación, se forman pequeños grupos coloidales o micelas. De acuerdo a las mediciones de dispersión luminosa, cada micela consiste de 50 a 100 moléculas de emulsificante y tiene una longitud entre 50 a 300 Å (0.005 - 0.03 μ) cuyo diámetro es aproximadamente dos veces la longitud de una molécula de emulsificante. La parte hidrofóbica de cada molécula de emulsificante se dirige hacia el centro de la micela. El número de micelas y su tamaño depende de la cantidad de emulsificante utilizado comparado con la cantidad de monómero. Grandes cantidades de emulsificante dan números mayores de partículas de tamaño pequeño, esto es; el área superficial de las micelas se incrementa con la cantidad de emulsificante.

Al adicionar el monómero (o monómeros) insolubles o ligeramente solubles en agua, una fracción muy pequeña es disuelta por la fase acuosa (aproximadamente 0.04 %). Otra fracción mayor que la anterior pero todavía pequeña de monómero, entra

al interior de la parte hidrofóbica de las micelas. Esto es evidenciado por las mediciones de rayos X y dispersión de luz que demuestran que las micelas incrementan de tamaño.

La porción más grande del monómero es dispersado como gotas, cuyo tamaño depende de la intensidad de agitación. Así, el sistema previo a la iniciación se compone de: (a) fase acuosa (que contiene una concentración muy pequeña de moléculas de monómero); (b) gotas de monómero dispersados en toda la fase acuosa; y (c) micelas emulsificadas conteniendo monómero solubilizado.

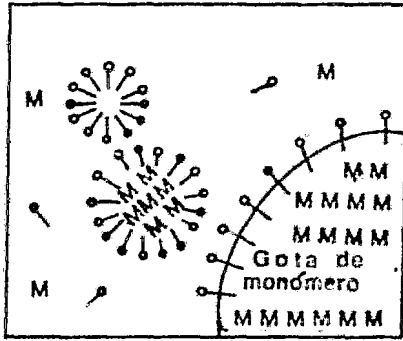
En el sistema ideal, los radicales de iniciación son generados en la fase acuosa. La velocidad de producción de radicales es del orden de 10^{13} radicales/ml./seg. En un tiempo muy corto los radicales se encuentran con las micelas que contienen a los monómeros, llevándose a cabo la polimerización casi exclusivamente en el interior de éstas. Una vez iniciada la polimerización, las micelas activas crecen, conteniendo tanto polímero como monómero, absorben más y más moléculas de emulsificante del que existe en solución, alcanzando el punto en el cual la concentración de emulsificante en la solución cae abajo de su concentración micelar crítica, donde las micelas inactivas (aquellas en las cuales no ocurre polimerización) se convierten en inestables, disolviéndose el emulsificante micelar. A una conversión de 2 - 15 %, dependiendo del sistema de polimerización particular, las micelas activas crecen mucho más grandes que las micelas originales, considerándose como partículas de monómero-polímero. Todas las micelas que no fueron activadas por la entrada de

un radical iniciante desaparecen, adsorbiéndose el emulsificante del sistema por las partículas de polímero.

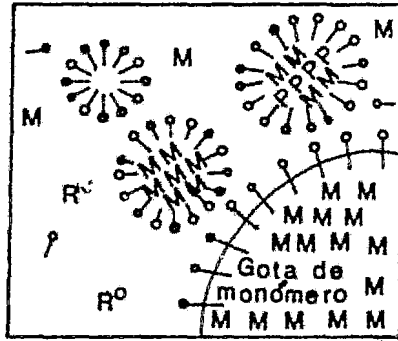
La polimerización procede homogéneamente en las partículas de polímero con una concentración de monómero - constante por difusión del monómero de las gotas. El número de partículas de polímero permanece constante durante el curso de la polimerización. Las gotas de monómero disminuyen en tamaño incrementándose el tamaño de las partículas de polímero. Finalmente a 50 - 80 % de conversión, las gotas de monómero desaparecen completamente y las partículas de polímero contienen todo el monómero que no ha reaccionado. La polimerización continúa a una velocidad que disminuye constantemente con la disminución de la concentración de monómero en las partículas de polímero. Normalmente se alcanza una conversión final de 100 %.

Las partículas finales de polímero tienen diámetros del orden de 500 a 2,000 A° y son intermedias en tamaño entre las micelas iniciales y las gotas de monómero iniciales.

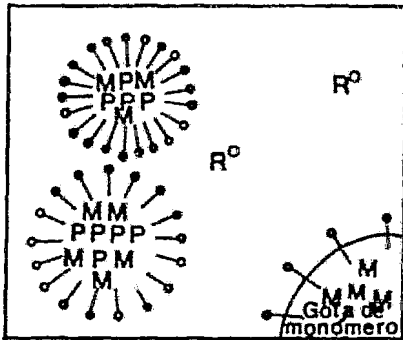
Una representación esquemática de una polimerización en emulsión ideal es mostrada en la Fig. 3-2. Donde --- representa una molécula de monómero, P una molécula de polímero y R° un radical libre.



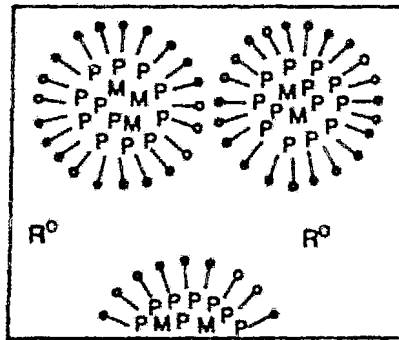
(a)



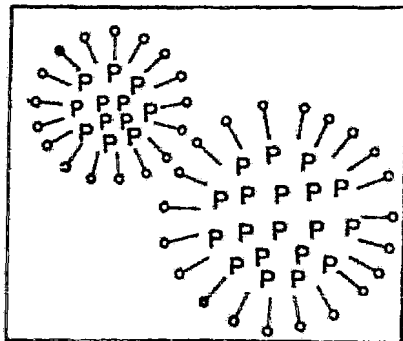
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 3-2 Representación esquemática de
polimerización en emulsión ideal

a). Sistema inicial.

b). Principio de la polimerización (Nucleación)
Paso I

c). Intervalo II. La velocidad de polimerización
es constante

d). La velocidad de polimerización disminuye
(Intervalo III). Gotas de monómero desaparecen

e) Fin de la polimerización

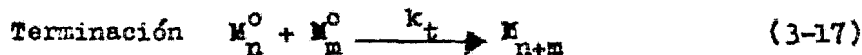
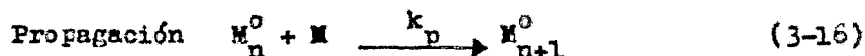
Teoría Cuantitativa.- Al mecanismo cualitativo desarrollado por Harkins, se le dió una base cuantitativa con los trabajos de Smith-Ewart. Una polimerización en emulsión sigue las mismas leyes cinéticas que se han establecido para la polimerización homogénea en masa o solución. Sin embargo, la polimerización en emulsión está sujeta a ciertas condiciones especiales de reacción. La más importante de éstas, es que los sitios de polimerización se encuentran aislados uno del otro, tal que en cada partícula pequeña de látex (partícula de polímero-monomero) se lleva a cabo una polimerización homogénea independiente de la multitud de otros sitios en el sistema. Además, cada una de las partículas de látex está aislada de la masa del monómero. Estos dos factores indican que para los tres pasos de reacción encontrados en cualquier polimerización, es decir, iniciación, propagación y terminación, los siguientes puntos pueden ser considerados:

1.- La velocidad de la reacción de terminación por la interacción radical-radical, será menor que la encontrada en la reacción normal de masa o solución debido a la limitación del número de radicales libres que pueden existir como tales en el pequeño volumen de la partícula de látex. También la alta viscosidad contenida en la partícula látex puede impedir la difusión de los radicales. Como consecuencia de lo anterior, el grado de polimerización (peso molecular) que será alcanzado es más alto que en las reacciones homogéneas normales.

2.- Durante una parte principal de la polimerización (hasta que las gotas de monómero se coalescan), la concentración de monómero en las partículas se mantiene constante por difu

sión y por lo tanto la velocidad de propagación en cada partícula será constante durante este periodo. La velocidad total de polimerización en el sistema dependerá del número de partículas de látex, en las cuales procede la reacción.

De las reacciones básicas para cualquier polimerización por radicales libres en masa o solución (Ecs. 3-14 a 3-19) se deriva la expresión para la velocidad de polimerización y grado de polimerización en la polimerización en emulsión.



Bajo condiciones donde la concentración de radicales R° es constante (usualmente verdadero para la polimerización en emulsión), la velocidad de iniciación será igual a la velocidad de terminación. La velocidad de terminación está dada por la Ec.(3-18).

$$R_t = \frac{-d[R^{\circ}]}{dt} = 2k_t [R^{\circ}]^2 \quad (3-18)$$

El factor 2 es debido a que la terminación se lleva a ca

bo por acoplamiento de dos macroradicales.

La velocidad de polimerización está dada entonces, por la Ec.(3-19).

$$R_p = k_p [M][R^0] \quad (3-19)$$

Los radicales libres solubles en el agua, tienen que entrar a las partículas o micelas para iniciar la polimerización. Cuando un segundo radical entra a un centro activo, inmediatamente se lleva a cabo una terminación bimolecular. A la entrada de un tercer radical activo, la polimerización en ese centro activo comienza otra vez y así sucesivamente hasta que el monómero alcance una conversión esencialmente completa. Esto significa que las partículas están activas 50 % del tiempo o que el número promedio \bar{n} , de radicales por partícula es igual a 1/2. Si N es el número total de partículas se tiene:

$$[R^0] = \frac{N}{2} \quad (3-20)$$

Sustituyendo Ec.(3-20) en Ec.(3-19) se obtiene la velocidad de polimerización global en el proceso de emulsión como:

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

Donde: N= No. de partículas de polímero

M = Concentración de monómero en las partículas

k_p = Constante de velocidad de propagación

La Ec. (3-20) muestra que la velocidad de polimerización depende directamente del número de partículas de polímero y es independiente de la velocidad de producción de radicales ρ_i . Es esto verdadero mientras los radicales se están produciendo. De lo contrario, si no hay generación de radicales no habría polimerización. Un incremento en ρ_i únicamente aumentará la velocidad de alternación de actividad e inactividad en cada partícula de polímero.

Al aumentar la concentración del emulsificante, aumenta N y por consiguiente la velocidad de polimerización es aumentada.

Una curva típica de polimerización en emulsión es mostrada en la Fig. (3-3).

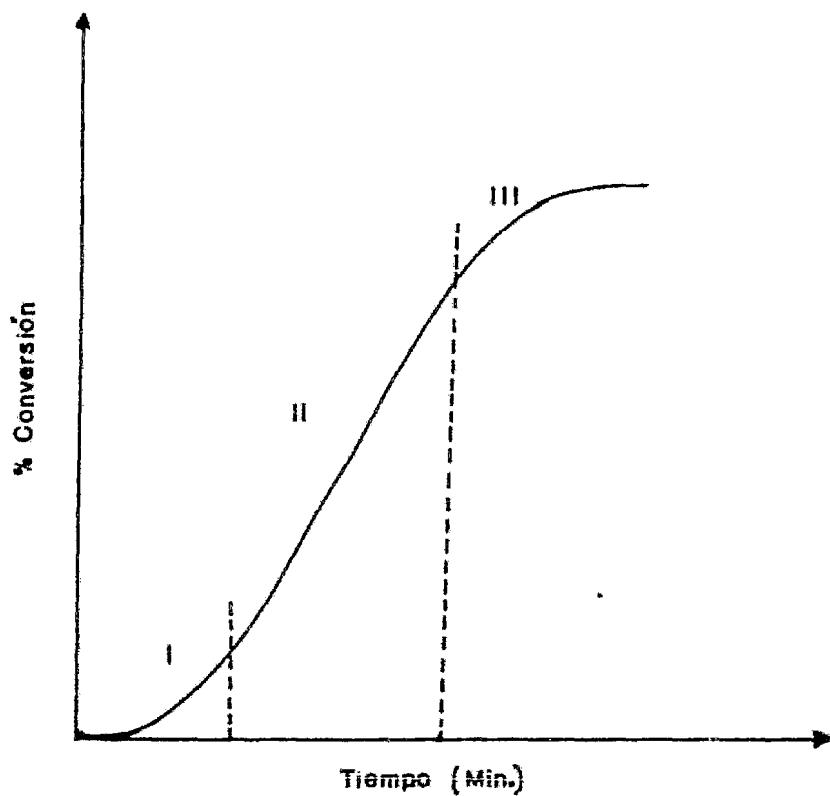


Fig. 3.3. Variación de la conversión en función del tiempo de reacción.
I.- Nucleación
II.- Propagación Lineal
III.- Final

Grado promedio de polimerización.- Es el número promedio de unidades de monómero por molécula de polímero. En la polimerización en emulsión puede obtenerse considerando lo que ocurre en una partícula individual de polímero. La velocidad r_i a la cual un radical primario entra a una partícula de polímero está dado por:

$$r_i = \frac{\rho_i}{N} \quad (3-22)$$

La Ec.(3-22) es la misma para la velocidad de terminación de una cadena de polímero, ya que la terminación ocurre inmediatamente después de la captura de otro radical. El grado de polimerización en ausencia de transferencias de cadena, es entonces la velocidad de crecimiento de una cadena del polímero dividida por la velocidad a la cual los radicales primarios entran a la partícula.

$$\bar{x}_n = \frac{R_p}{r_i} = \frac{k_p [M]}{\rho_i/N}$$

$$\bar{x}_n = \frac{k_p N [M]}{\rho_i} \quad (3-23)$$

\bar{x}_n = Grado promedio de polimerización

Si ocurren transferencias de cadena, el grado promedio de polimerización estará dado por:

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{r_i + \sum r_{tr}} \quad (3-24)$$

Donde $\sum r_{tr}$ es la suma de las velocidades de todas las reacciones de transferencia.

Número de partículas de polímero.

El número de partículas de polímero está determinado por el número de micelas de emulsificante inicialmente presentes en el sistema y de la velocidad a la cual los radicales primarios son generados.

La siguiente relación fué desarrollada por Smith-Ewart:

$$N = k \left(\frac{\rho_i}{\mu} \right)^{2/5} (a_s [E])^{3/5} \quad (3-25)$$

Donde k es una constante entre 0.37 y 0.55, $[E]$ es la concentración del emulsificante micelar, a_s el área interfacial ocupada por una molécula de emulsificante en las micelas, y μ la velocidad de incremento en el volumen de una partícula de polímero.

De acuerdo a la Ec.(3-25), el número de partículas puede incrementarse al aumentar la concentración del emulsificante y por consiguiente obtener altas velocidades de polimerización, debido a la relación directa entre la velocidad de polimerización R_p (Ec. 3-20) y el número de partículas.

4.- PARTE EXPERIMENTAL

Los monómeros utilizados fueron: estireno con 98 % de pureza y densidad de 0.8702 gr/ml. a una temperatura de 60°C; anhídrido maleico colocado previamente en un -secador para eliminar cualquier residuo de agua.

Las polimerizaciones se efectuaron en emulsión usando dodecilsulfato de sodio con una concentración micelar crítica de 0.4 mol/lto. y pH de 7.5 a 8.5.

Un sistema redox compuesto de persulfato de potasio y bisulfito de sodio fué usado como iniciador.

Como agente de transferencia para el control del peso molecular se utilizó tetracloruro de carbono.

El agua destilada fué el medio dispersante, en el cual previamente se burbujeó nitrógeno durante 30 min. para eliminar el oxígeno que actúa como inhibidor.

4.1).- Procedimiento

La cantidad de agua necesaria fue puesta en el reactor de 250 ml. a una temperatura de 60°C \pm 2°C, adicionándose el emulsificante con agitación. Posteriormente fueron transferidos al reactor los monómeros (anhídrido maleico disuelto en el estireno) con el agente de transferencia. En seguida se adicionaron los iniciadores, considerándose como el tiempo inicial de la -reacción a partir de este momento. Durante toda la reac

ción, se hizo pasar una corriente de gas inerte (N_2) a flujo lento en el reactor.

Siguiendo el procedimiento anterior se llevó a cabo la homopolimerización del estireno con las mismas condiciones que para las copolimerizaciones.

Para seguir la cinética de la reacción se tomaron alícuotas de diferentes volúmenes a intervalos de tiempos diferentes. Las alícuotas fueron coaguladas con 3 ml. de cloruro de calcio saturado. Este procedimiento de coagulación fué aplicado tanto al poliestireno como a los copolímeros. Los polímeros obtenidos fueron filtrados y lavados con agua destilada. Posteriormente estos precipitados fueron disueltos en 20-30 ml. de metil etil cetona a ebullición con el fin de purificarlos. Una vez disueltos, fueron precipitados con metanol en la proporción de 2.0 - 2.5 del disolvente utilizado. El metanol fué agregado gota a gota teniendo la solución con alta agitación. Finalmente se recuperaron los precipitados mediante filtros con base de fibra de vidrio, debido a que los productos obtenidos son polvos finos.

Para el secado de las muestras, fueron colocadas en recipientes de aluminio previamente pesados. Después de pesar los recipientes con muestras se colocaron en una estufa a temperatura constante de $50^{\circ}C$ con vacío durante el tiempo necesario hasta la obtención del peso constante (aproximadamente 48 Hrs). El peso del polímero seco es obtenido entonces, por la diferencia entre el peso

del recipiente con muestra y el recipiente vacío.

La conversión fué determinada por el peso del polímero obtenido en los diferentes volúmenes de muestras tomadas, y la relación inicial de monómeros en el volumen total.

Las siguientes relaciones en peso de estireno y anhídrido maleico fueron copolimerizadas:

	Estireno (%)	Anhídrido maleico (%)
S	100	0
SAM - 1	96	4
SAM - 2	88	12
SAM - 3	80	20
SAM - 4	60	40
SAM - 5	50	50

4.2).- Descripción del Equipo

El aparato utilizado para la copolimerización de - estireno y anhídrido maleico es mostrado en la Fig. (4-1). En general consta de un reactor de vidrio enchaquetado de tres bocas equipado con agitador, indicador de temperatura y conexión para toma de muestras.

La agitación fué proporcionada mediante una barra magnética y se mantuvo constante para todas las experiencias.

Para la toma de muestras se utilizó una perilla conectada a una pipeta en una de las bocas del reactor.

El control de la temperatura fue realizado mediante un termostato con una precisión de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Los pesos moleculares fueron determinados por cromatografía en gel permeable (G.P.G.).

La determinación de la temperatura de transición - vitrea (T_g) se llevó a cabo en un calorímetro diferencial de barrido (D S C).

Para la comprobación del anhídrido maleico en el - copolímero se analizaron las diferentes muestras en espectroscopía infrarroja (IR).

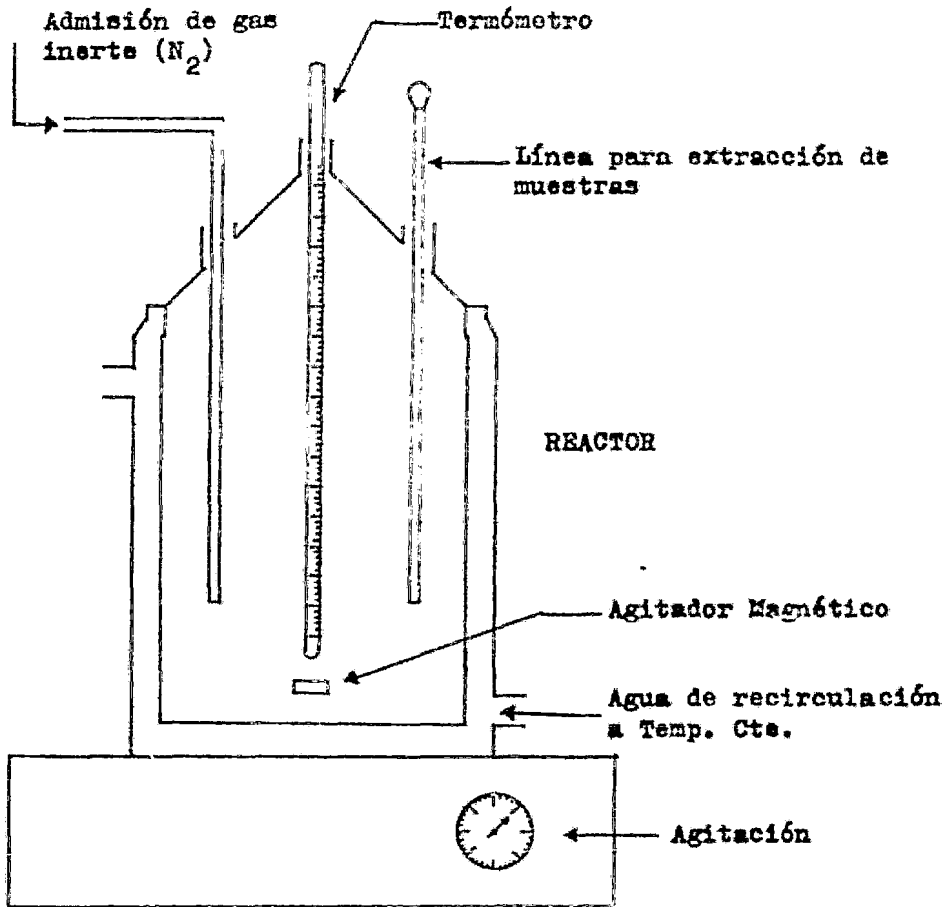


Fig. 4-1. Aparato para la copolimerización del estireno - anhídrido maleico en emulsión

4.3).- Resultados.

A continuación se muestran las condiciones experimentales más importantes de las diferentes corridas, así como el grado de conversión global en función del tiempo de reacción (Figs. 4-2 a 4-7) para las diferentes relaciones de estireno y anhídrido maleico copolimerizados.

Donde:

- t = Tiempo de reacción (min)
- V = Volúmen de la muestra (ml.)
- W = Peso del producto (gr.)
- x = Conversión.
- LSS = Laurilsulfato de sodio.

CORRIDA No. 1

100 % Estireno

60 ml. Estireno = (60 ml.) (0.8702 gr./ml.) = 52.21 gr.

80 ml. H₂O1 gr. I₂S1 gr. CCl₄150 mg. K₂S₂O₈150 mg. Na₂S₂O₅

T = 60 °C

Muestras	t	V	W	x
S - 1	38	23	1.45	0.17
S - 2	60	20	3.67	0.50
S - 3	90	20	6.24	0.84
S - 4	120	20	6.63	0.90
S - 5	180	20	6.88	0.93
S - 6	210	21	7.22	0.93

CORRIDA No. 2

96 % Estireno - 4 % Anhídrido Maleico

40 ml. Estireno = (40 ml.) (0.8702 gr/ml.) = 34.10 gr.

1.5 gr. Anhídrido Maleico

100 ml. H₂O

1 gr. LSS

1 ml. CCl₄150 mg. K₂S₂O₈150 mg. Na₂S₂O₅

T = 60 °C

Muestras	t	V	W	x
SAM 1-1	60	6	0.50	0.33
SAM 1-2	109	13.5	2.01	0.59
SAM 1-3	164	4.2	0.90	0.85
SAM 1-4	225	3.9	0.87	0.88
SAM 1-5	310	8.2	1.86	0.89

CORRIDA No. 3

88 % Estireno - 12 % Anhídrido Maleico

37 ml. Estireno = (37 ml.) (0.8702 gr./ml.) = 32.20 gr.

4.11 gr. Anhídrido Maleico

1 gr. ISS

100 ml. H₂O1 ml. CCl₄150 mg. K₂S₂O₈150 mg. Na₂S₂O₅

T = 60 °C

Muestras	t	V	W	x
SAN 2-1	60	10	0.54	0.21
SAN 2-2	120	10	0.90	0.36
SAN 2-3	185	10	1.50	0.60
SAN 2-4	210	10	1.66	0.66
SAN 2-5	275	10	1.86	0.74
SAN 2-6	300	43	8.20	0.75

CORRIDA No. 4

80 % Estireno - 20 % Anhídrido Maleico

48 ml. Estireno = (48 ml.) (0.8702 gr/ml.) = 41.77 gr.

10.44 gr. Anhídrido Maleico

80 ml. H_2O

1 gr. LSS

1 ml. CCl_4 150 mg. $K_2S_2O_8$ 150 mg. $Na_2S_2O_5$

T = 60 °C

Nuestras	t	Y	W	x
SAM 3-1	60	20	0.80	0.11
SAM 3-2	120	20	1.84	0.24
SAM 3-3	180	20	3.41	0.46
SAM 3-4	210	17	3.28	0.52
SAM 3-5	240	10	2.20	0.59
SAM 3-6	300	15	3.37	0.60

CORRIDA No. 5

60 % Estireno - 40 Anhídrido Maleico

25 ml. Estireno = (25 ml.)(0.8702 gr./ml.) = 21.76 gr.

14.55 gr. Anhídrido Maleico

100 ml. H₂O

1 gr. ISS

1 ml. CCl₄150 mg. K₂S₂O₈150 mg. Na₂S₂O₅

T = 60 °C

Muestras	t	V	W	x
SAM 4-1	70	10	0.38	0.15
SAM 4-2	140	10	0.96	0.38
SAM 4-3	170	10	1.01	0.40
SAM 4-4	225	10	1.30	0.51
SAM 4-5	300	33	4.50	0.54

CORRIDA No. 6

50 % Estireno - Anhídrido Maleico

30 ml. Estireno = (30 ml.) (0.8702 gr./ ml) = 26.10 gr.

26.10 gr. Anhídrido Maleico

80 ml. H₂O

1 gr. LSS

1 ml. CCl₄

150 mg. K₂S₂O₈

150 mg. Na₂S₂O₅

T = 60 °C

Muestras	t	V	W	x
SAM 5-1	60	16	0.60	0.10
SAM 5-2	90	15	0.77	0.14
SAM 5-3	140	20	2.61	0.34
SAM 5-4	180	14	2.32	0.43
SAM 5-5	210	16	2.82	0.46
SAM 5-6	300	15	2.63	0.46

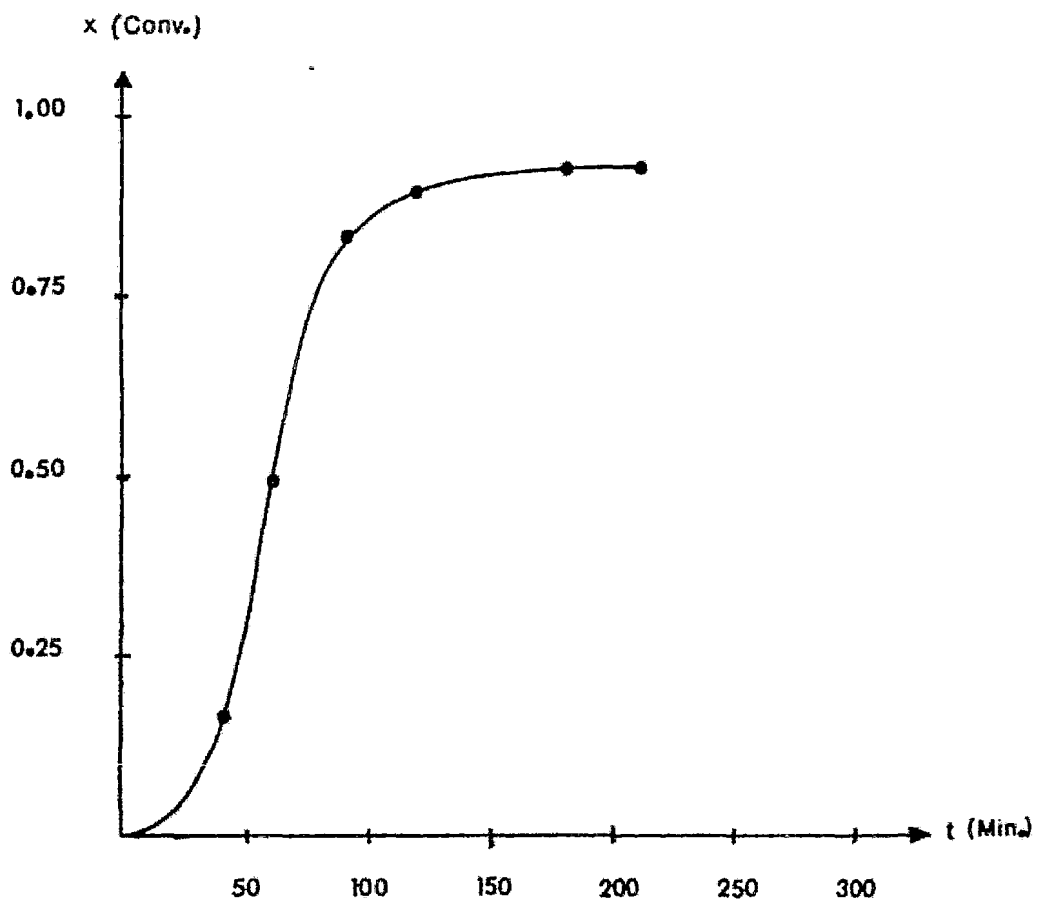


Fig.4-2. Homopolimerización de Estireno (S)

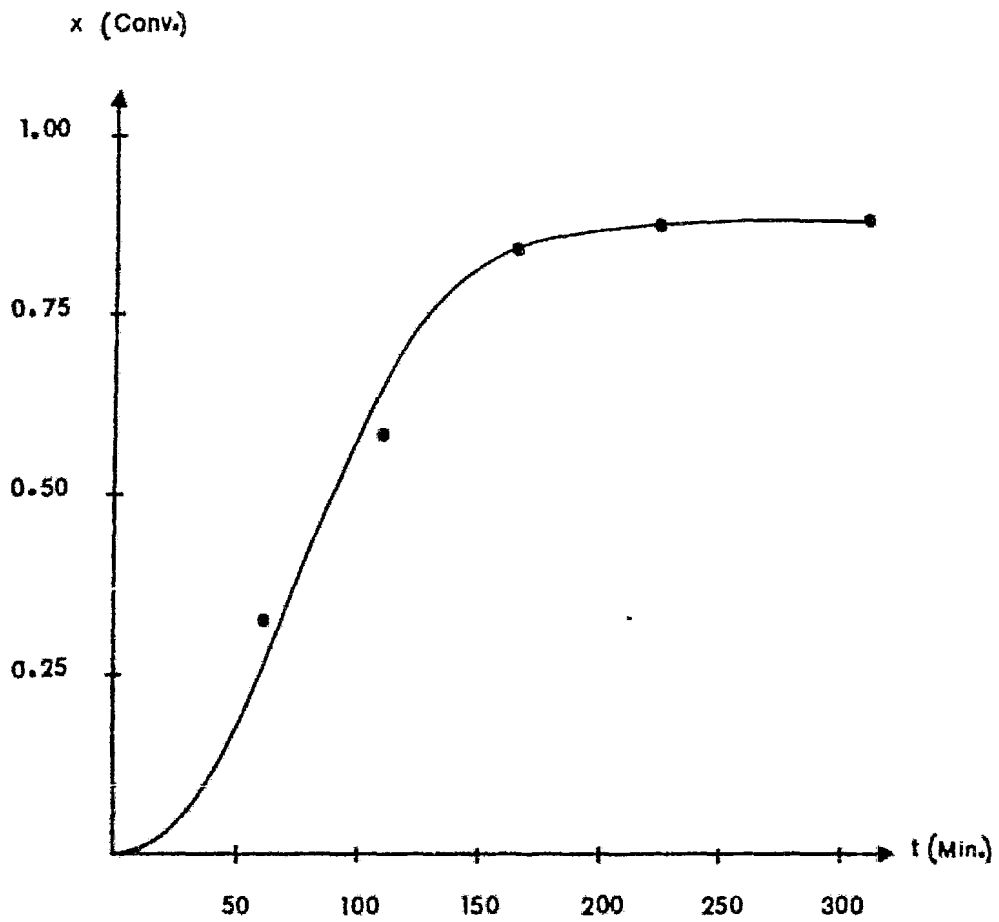


Fig. 4-3. Copolymerización de 96 % Estireno - 4 % Anh.
Maleico

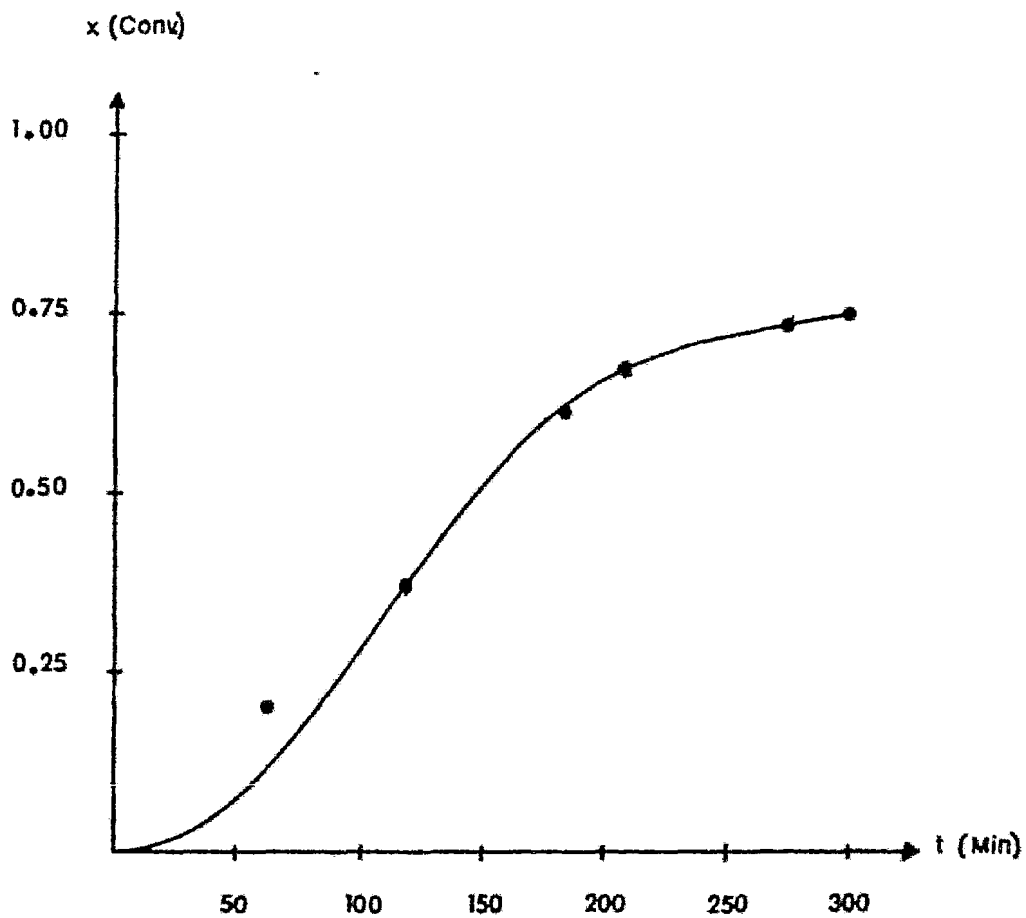


Fig. 4-4. Copolymerización de 88 % Estireno-12 % Anh.
Maleico.

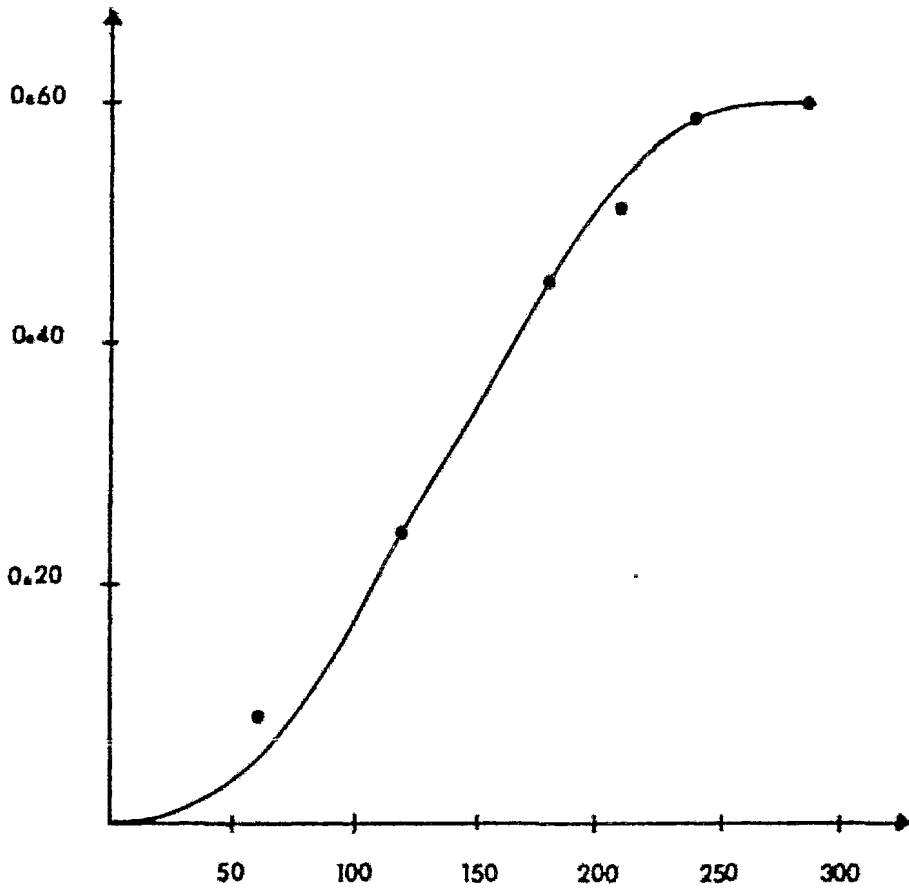


Fig. 4-5. Copolymerización de 80% Estireno - 20% Anh.

Maleico.

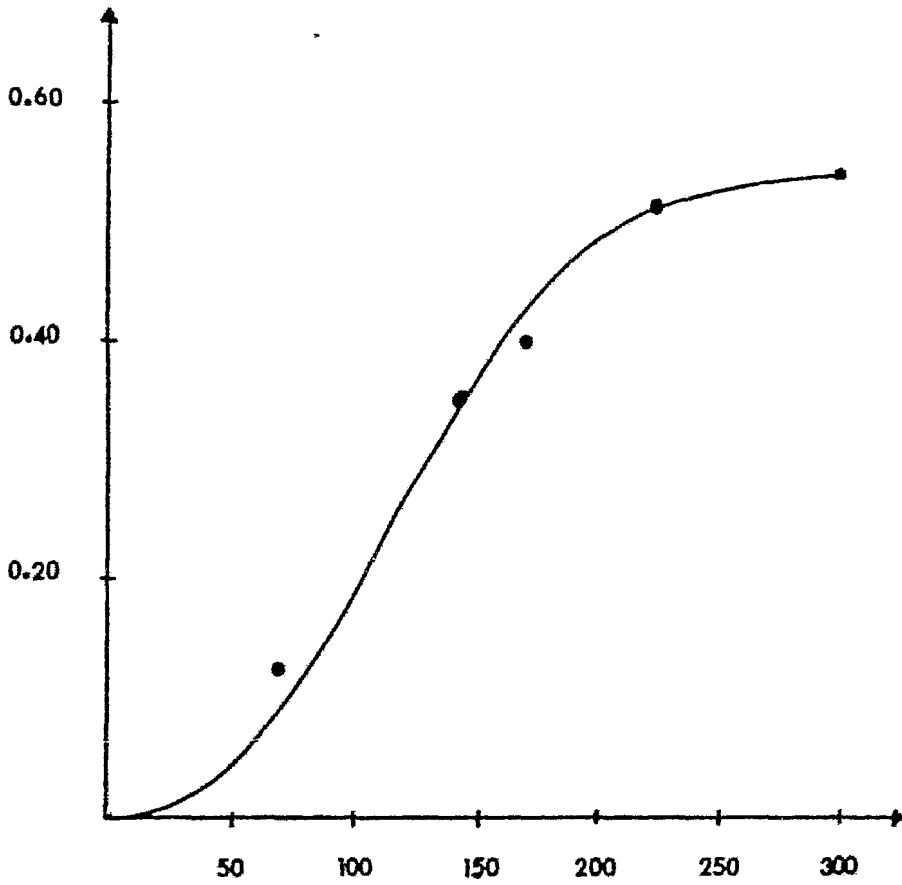


Fig. 4-6. Copolimerización de 60% Estireno-40% Anh.
Maleico.

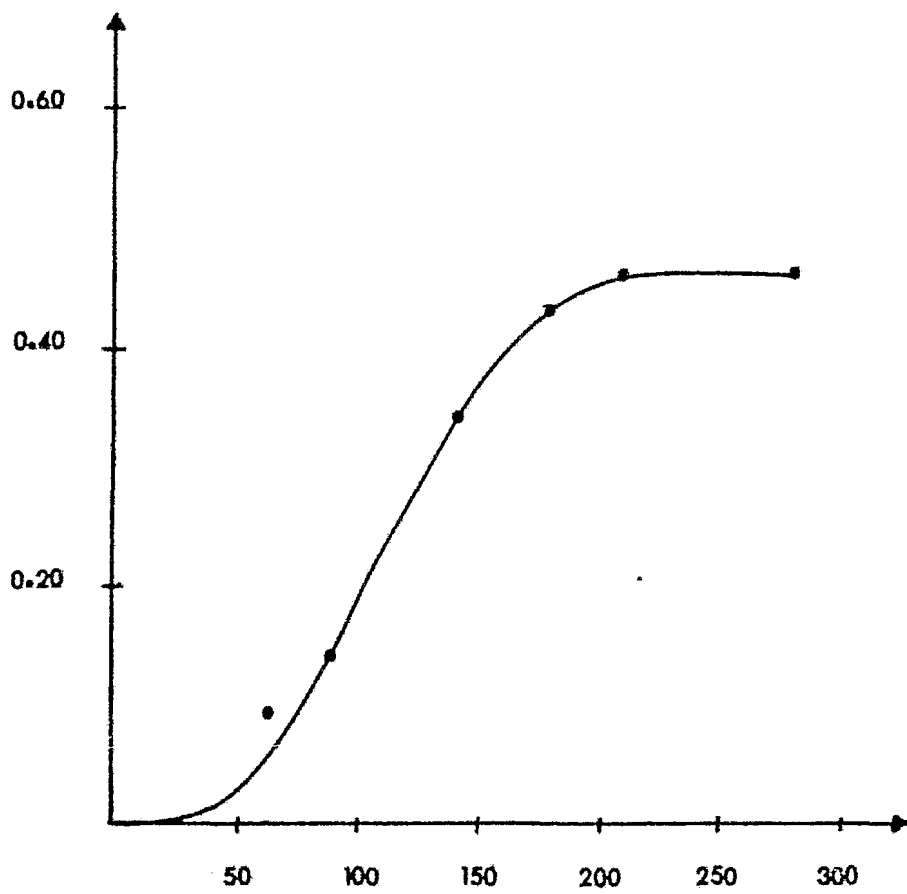


Fig. 4-7. Copolymerización de 50% Estireno-50% Anh.
Maleico.

Tabla 4-1.

Corrida	Alimentación (% peso)		Conversión final	Tiempo de reacción(Min.)
	Est.	Anh. maleico		
1	100	0	0.93	210
2	96	4	0.89	310
3	88	12	0.76	300
4	80	20	0.60	300
5	60	40	0.54	300
6	50	50	0.46	300

Determinación del Peso Molecular

El peso molecular es de gran importancia en la caracterización de un polímero debido a que ejerce una fuerte influencia en sus propiedades.

Independientemente del proceso de polimerización una muestra de polímero contiene moléculas que poseen longitud de cadenas muy diferentes, esto es, existe una distribución de pesos moleculares en cualquier muestra finita de polímero.

Las técnicas experimentales para la medición de pesos moleculares en homopolímeros son aplicadas también para copolímeros. Propiedades coligativas, viscosimetría, cromatografía en gel permeable (GPC),... Etc.

a).- Peso molecular número promedio (M_n).

El peso molecular promedio numeral está definido por la suma del número de moléculas, cada una multiplicada por su peso molecular, y dividida por el número total de moléculas:

$$M_n = \frac{\sum W_i}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

b).- Peso molecular peso promedio (M_w).

Es obtenido de experimentos tales como dispersión de luz donde la contribución de una molécula al efecto

observado es función de su masa. Se define como la suma del número de gramos W_i con un peso molecular M_i , dividido por el número total de gramos de la muestra.

$$M_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i}$$

Donde: $W_i = N_i M_i$ y por lo tanto:

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

c) Peso molecular viscosidad promedio (M_v).

Es obtenido de las mediciones de viscosidad y está definido por:

$$M_v = \left[\frac{\sum W_i M_i^a}{\sum W_i} \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a}$$

Donde a es una constante. El peso molecular por viscosidad y peso promedio son iguales cuando a es uno. Sin embargo, M_v es casi siempre menor que M_w debido al rango en que normalmente se encuentra a (0.5 - 0.9).

M_w puede ser igual o más grande que M_n , por lo que

la relación M_w / M_n conocido como índice de polidispersidad es utilizada como una medida de la amplitud de la distribución de pesos moleculares del sistema.

Cromatografía en Gel Permeable (G P C).

Esta técnica experimental es utilizada en el presente trabajo. Fué desarrollada por Moore (13) en 1964. Consiste en hacer pasar a través de una columna llena de gel poroso una solución diluída del polímero, midiéndose con un detector una curva de respuesta a la salida de la columna en función del volumen de elución, V_e . En seguida se comparan estas curvas con una curva de calibración para un polímero de peso molecular conocido (generalmente poliestireno). Se debe tomar en cuenta que el volumen hidrodinámico J para macromoléculas es eluído de acuerdo a su tamaño.

$$J = [\eta] M$$

$[\eta]$ = Viscosidad intrínseca

M = Peso molecular.

Entre las ventajas que representa el G P C sobre los métodos clásicos de obtención de pesos moleculares, se tienen las siguientes:

1.- Dan una distribución total del peso molecular y no un solo valor del peso molecular promedio. Dos muestras pueden tener idéntico peso molecular promedio, pero pueden diferir en los detalles sutiles de la distribución del peso molecular. Estos detalles influyen en una gran cantidad en las propiedades y en el procesamiento del polímero.

2.- El método es rápido, reproducible, y tiene las mismas precisiones como cualquiera de los métodos clásicos: Dispersión de luz, osmometría, Etc.

3.- Mediante esta técnica es posible obtener información sobre la polidispersidad.

Curva de calibración.

Dado que el tamaño de distribución de poros del material de la columna puede ser controlado durante la manufactura, las columnas de GPC son hechas para cubrir diferentes rangos de pesos moleculares. Sin embargo es necesario que cada columna o serie de columnas se calibren usando estándares monodispersos.

Fase móvil

El solvente de elución para GPC, debe utilizarse solamente como un portador para la muestra y no debe interaccionar con la muestra o el empaque de la columna. Idealmente, la muestra debe ser muy soluble en el solvente. Si es ligeramente soluble, puede ocurrir efecto

de adsorción y obtenerse un falso valor de peso molecular.

En la tabla (4-2), se muestran los valores de peso molecular promedio numeral (M_n) y ponderal (M_w) así como los índices de polidispersidad (P_d) para las copolimerizaciones efectuadas, utilizándose para ello un equipo marca Waters y tetrahidrofurano como solvente de elución.

Una de las curvas obtenidas para la determinación del peso molecular por GPC, es mostrada en la Fig.(4-8).

Aunque no se observan tendencias claras en el efecto de la cantidad de anhídrido maleico en el copolímero sobre el peso molecular, sin embargo los valores de polidispersidad relativamente altos (de 3 a 4.5) muestran que posiblemente los efectos de control de la difusión se incrementan con la cantidad de anhídrido maleico en el producto.

Fig. 4-8. Curva para la determinación de pesos
moleculares para SAM-3.

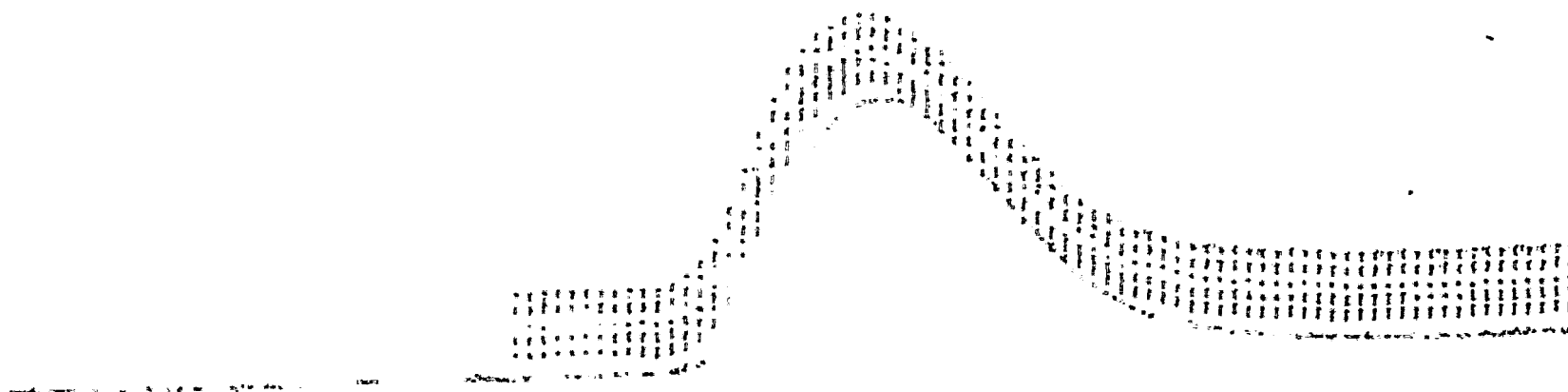


Tabla 4-2.

Resultados de Peso Molecular (en relación al peso molecular de Poliestireno).

Muestras	Alimentación		Mn	Mw	Pd
	Est. (%)	Anh.. maleico (%)			
S	100	0	142421	478910	3.3
SAN-1	96	4	72882	255438	3.58
SAN-2	88	12	49494	152559	3.08
SAN-3	80	20	120062	500489	4.24
SAN-4	60	40	94238	364703	3.96
SAN-5	50	50	101231	436858	4.42

Determinación Cualitativa del Anhídrido Maleico en el Copolímero.

Para comprobar la presencia del anhídrido maleico - en el copolímero, se analizaron los diferentes productos en espectroscopía IR (Infraroja) tanto para el poliestireno puro (Fig. 4-9) como para los productos obtenidos de las diferentes relaciones de estireno - anhídrido maleico en la alimentación (Figs. 4-10 a 4-14). Detectándose el anhídrido maleico mediante la presencia de bandas del grupo carbonilo (1715 cm^{-1} de frecuencia).

El equipo utilizado fué un espectrofotómetro Perkin Elmer y empleándose pastillas de KBr (mezclado con el material a ser analizado).

Cualitativamente se observa que las bandas correspondientes al anhídrido maleico en los productos de las copolimerizaciones, aumentan al aumentar la concentración de éste en la alimentación.

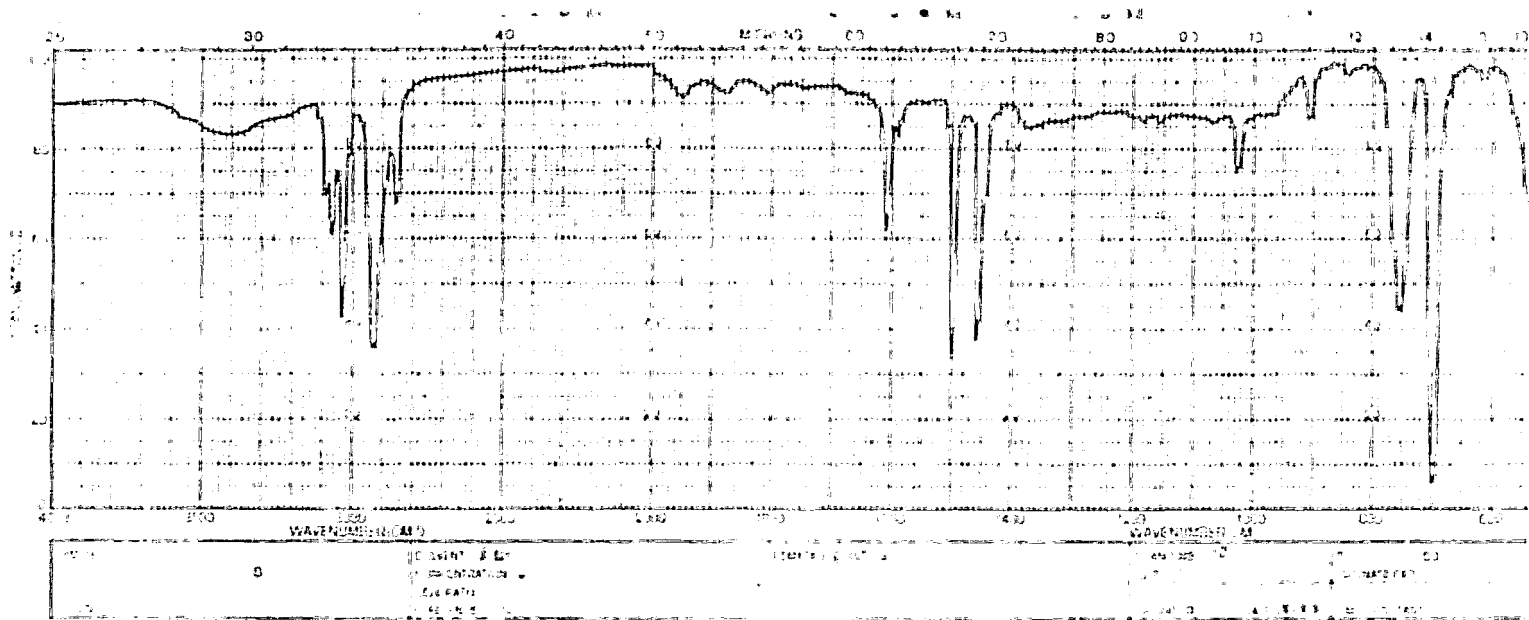


FIG. 1-7

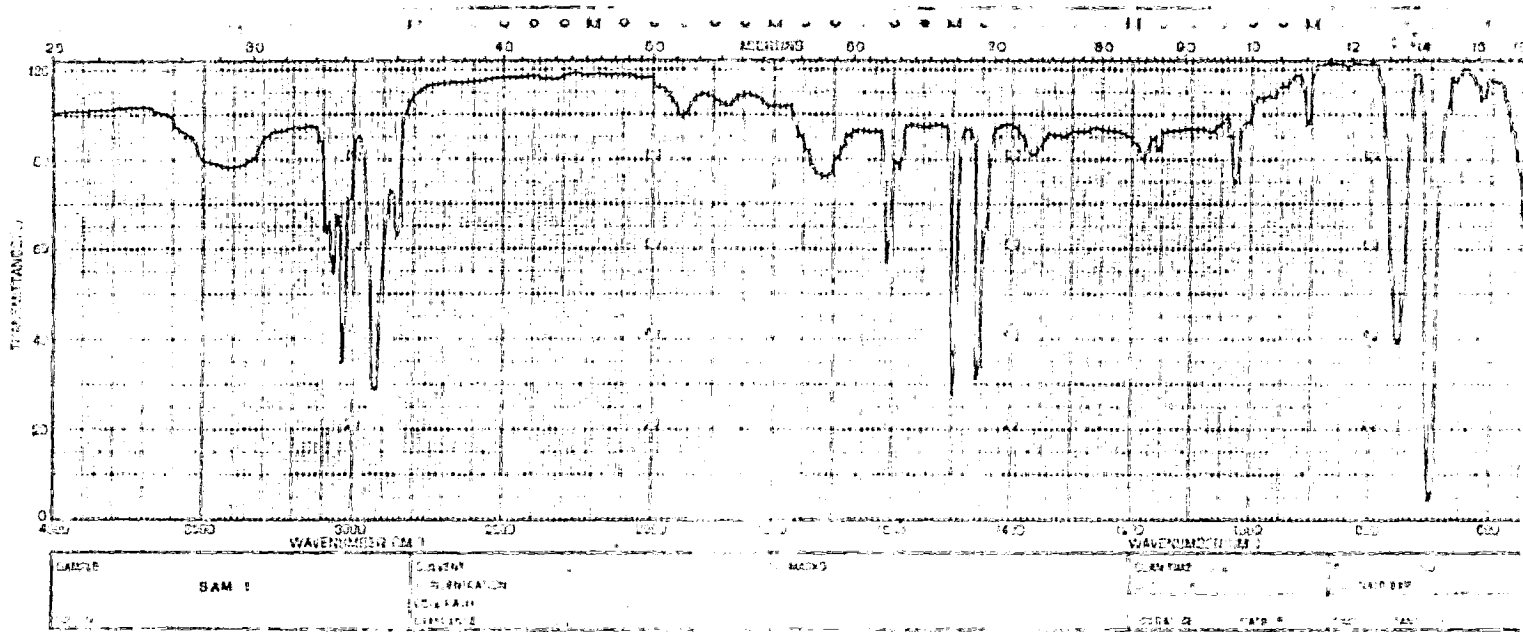


FIG. J-10

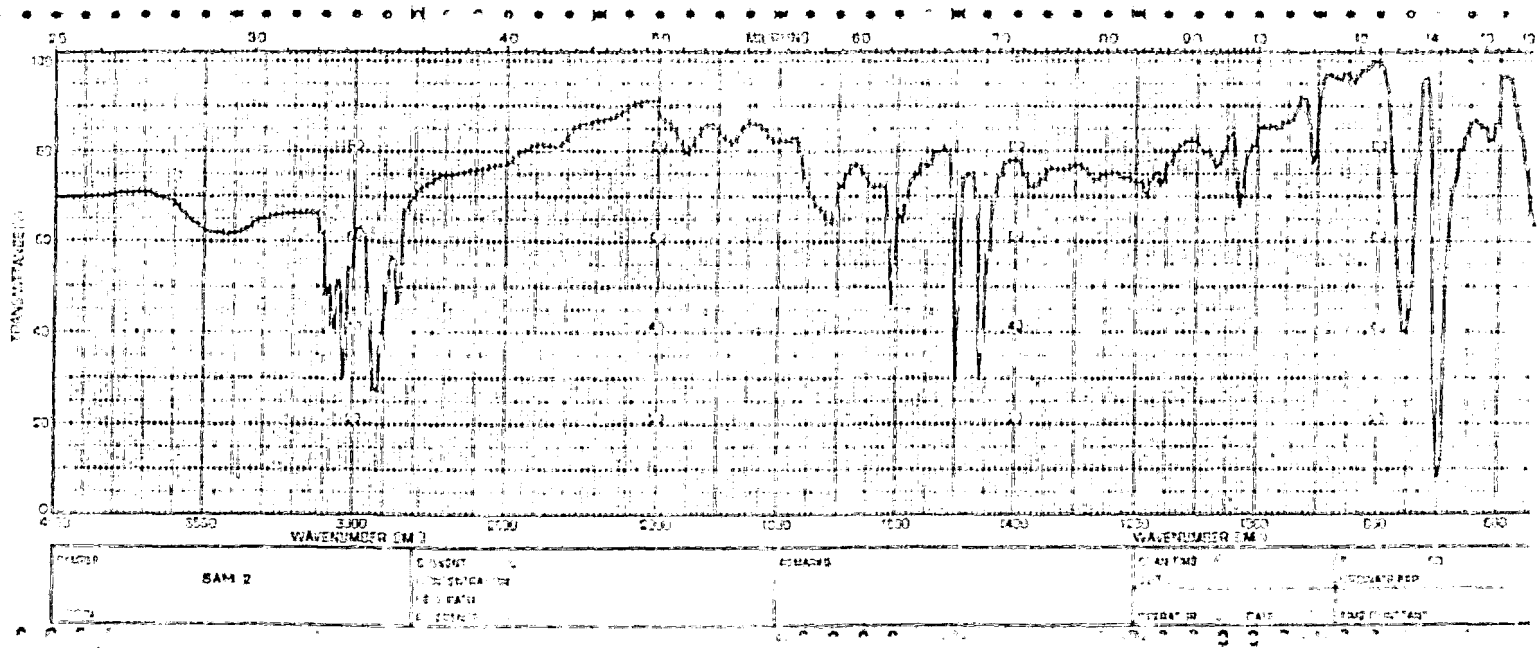


FIG. 4-11

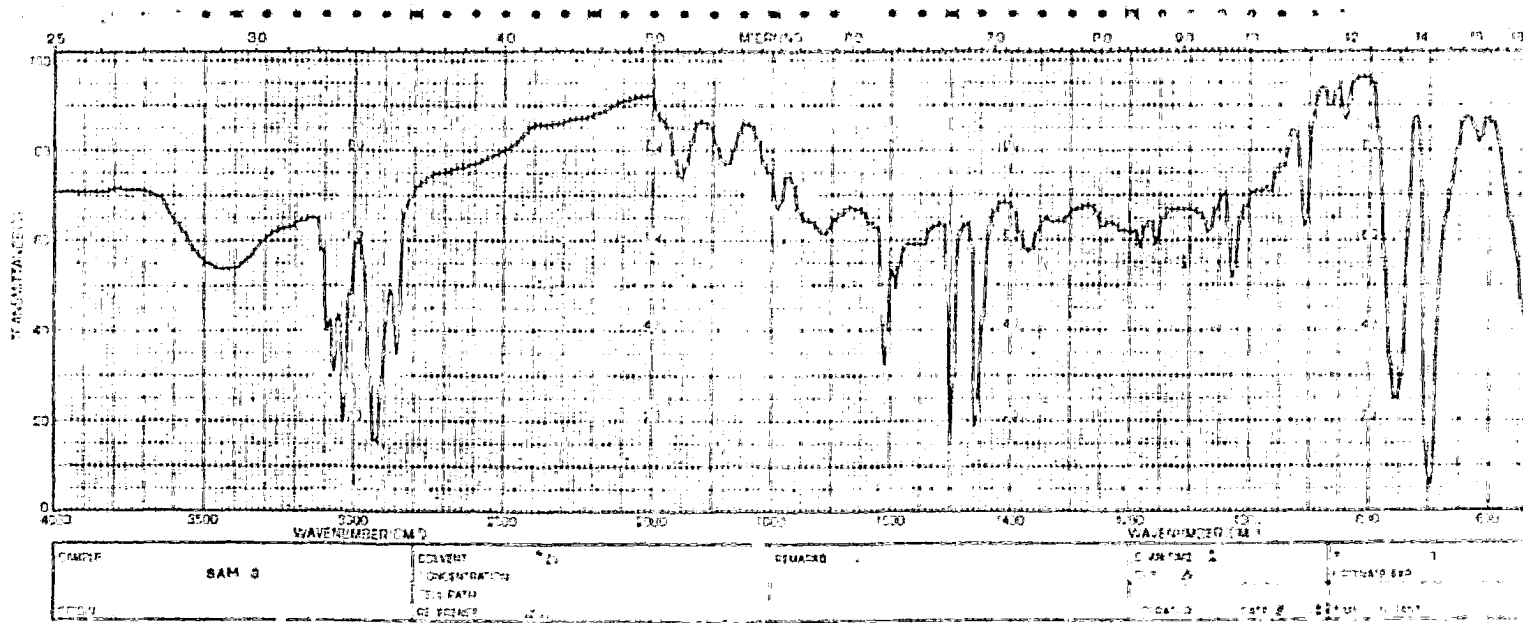


FIG. 4-12

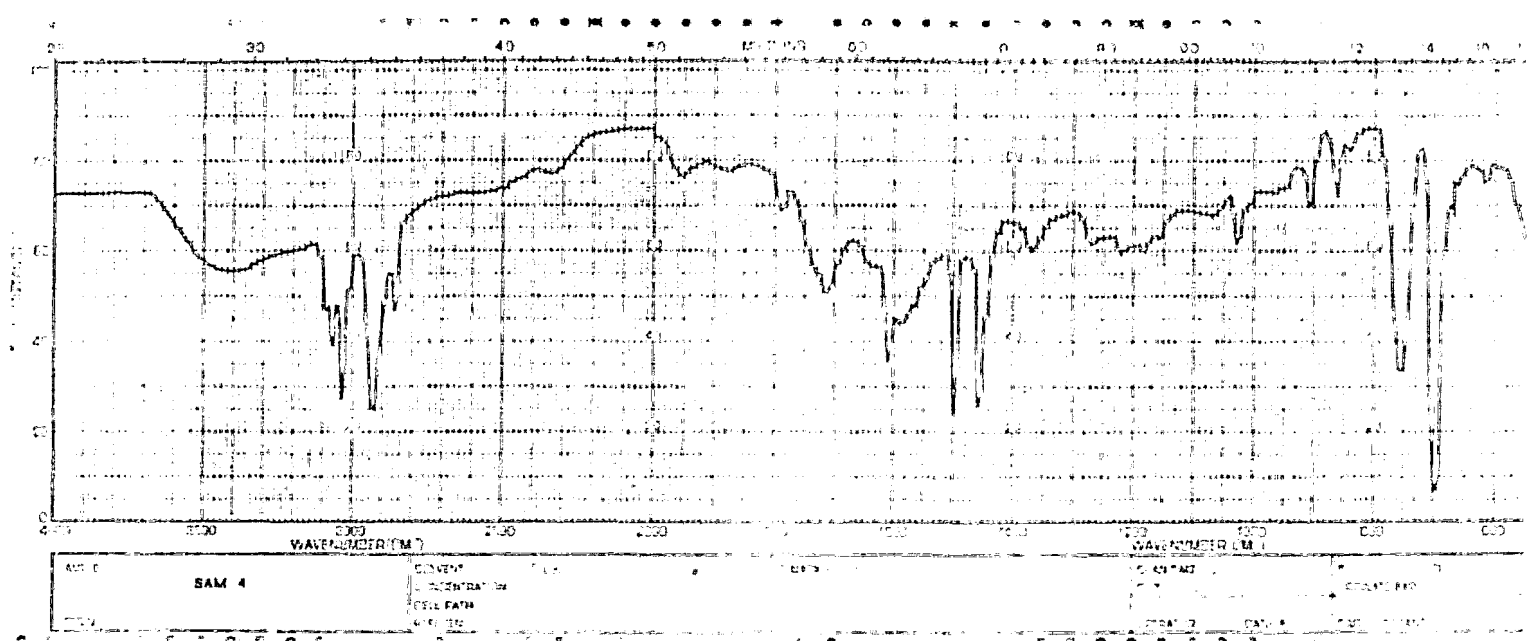


FIG. 4-13

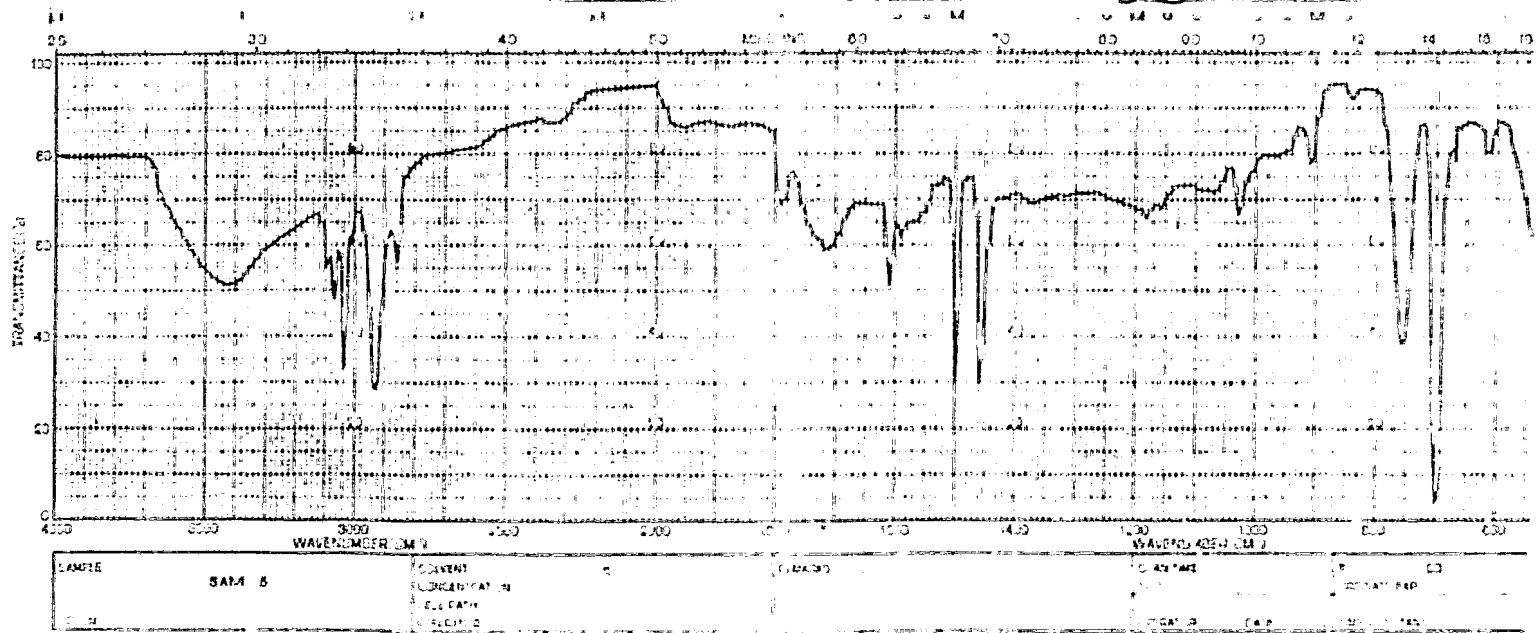


FIG. 4-11

Determinación de la Temperatura de Transición Vitrea (T_g).

La temperatura de transición vitrea es la temperatura a la cual la parte amorfa de un polímero adquiere las propiedades características del estado vitreo. En la región de transición vitrea, las propiedades mecánicas y físicas tales como dureza, flexibilidad, capacidad calorífica, Etc. cambian rápidamente con la temperatura, por lo que que también es considerada la temperatura de transición vitrea como la temperatura máxima de utilización del material polimérico.

Experimentalmente, la determinación de T_g se llevó a cabo mediante un calorímetro diferencial de barrido (DSC) de Dupont. Calculándose la T_g a partir de los termogramas emitidos como se indica en la Fig. (4-15).

Los diagramas obtenidos en la determinación de T_g , son mostrados en la Fig. (4-1) y los resultados en la Tabla (4-3).

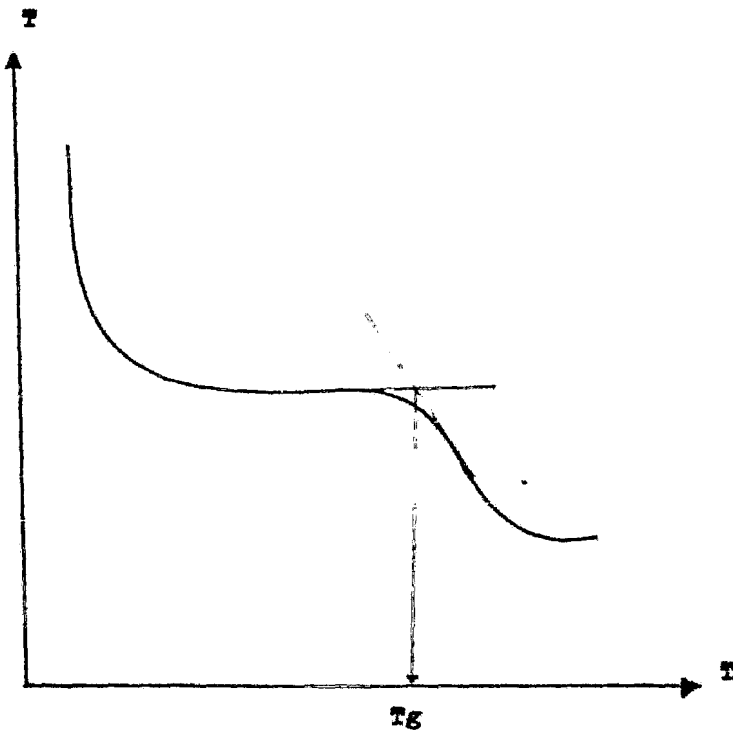


Fig. 4-15. Determinación de la Temperatura de Transición Vitrea (T_g).

Tabla 4-3.

Resultados de temperatura de Transición Vitrea (Tg).

Muestras	Tg (°C).
S	98
SAM-1	102
SAM-2	104
SAM-3	106
SAM-4	108
SAM-5	109

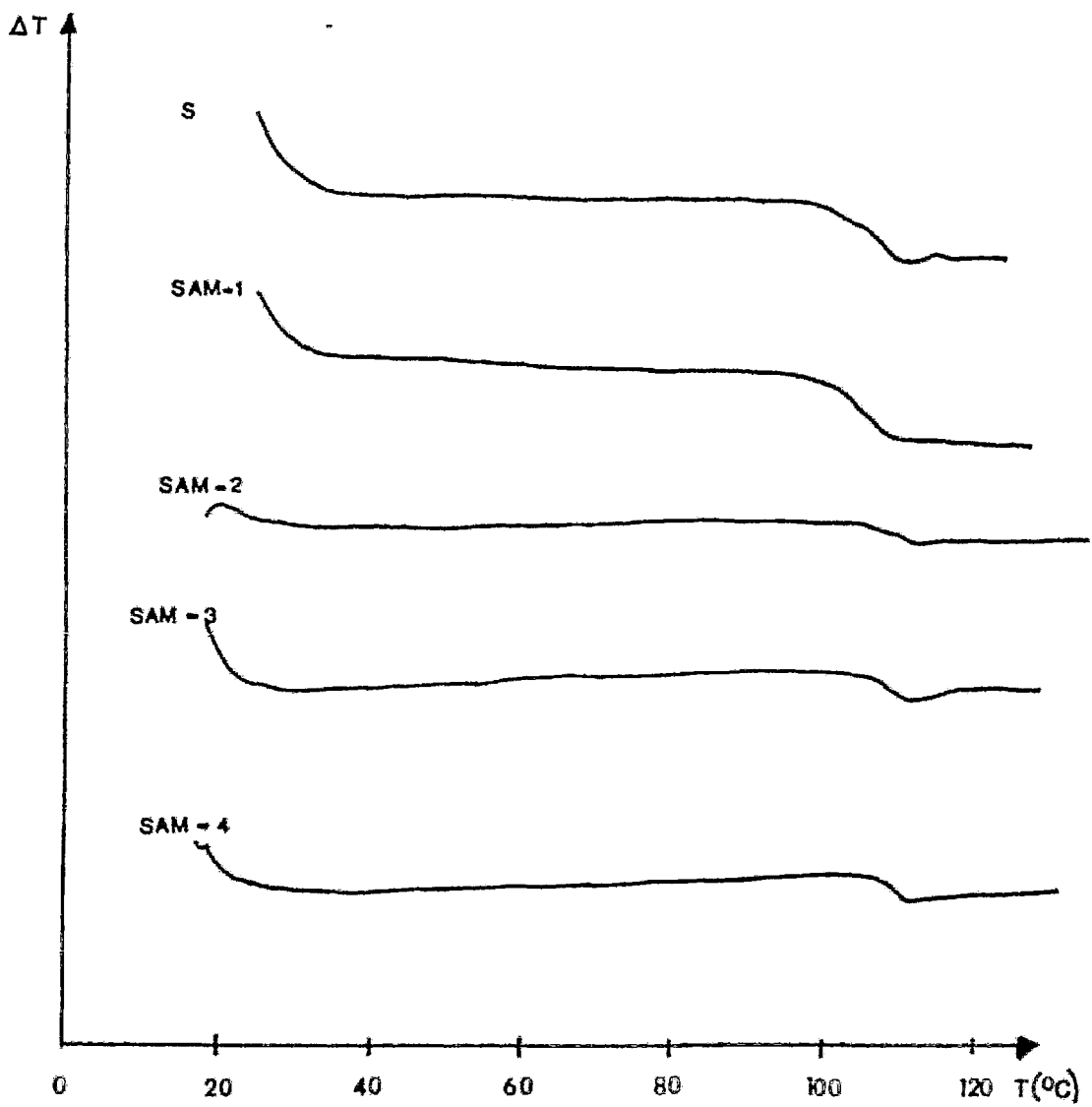


Fig. 4-16. Diagramas de T_g

4-4).- Análisis de Resultados

Analizando las curvas cinéticas, se aprecia que una vez iniciada la reacción (aproximadamente 15 min. para la homopolimerización del estireno y aumentándose este tiempo para los copolímeros después de la introducción del iniciador), ésta es acelerada hasta una conversión constante, que es la máxima conversión alcanzada.

El tiempo de reacción para alcanzar la máxima conversión del poliestireno (0.93) fué de 210 min. mientras que los diferentes copolímeros llegaron a su máxima conversión alrededor de 300 min.

Las curvas cinéticas demuestran también que el anhídrido maleico causa una disminución en la conversión máxima global, disminuyendo al aumentar la concentración del anhídrido maleico en la alimentación (Tabla 4-1).

Cualitativamente se encuentra de los espectrogramas de infrarojo de las diferentes relaciones de anhídrido maleico y estireno en la copolimerización (Figs. 4-10 a 4-14), un aumento en la banda correspondiente al grupo $C=O$ del anhídrido maleico en el copolímero cuando se va aumentando el porcentaje de éste en la alimentación, lo cual concuerda con la teoría clásica de la copolimerización.

Con respecto a los resultados de temperatura de transición vítrea, se obtienen productos con Tg mayores que el poliestireno, los cuales aumentan cuando el porcentaje de anhídrido maleico en la alimentación es aumentado (Tabla 4-3).

Puede notarse que cantidades de 20 % de anhídrido maleico aumentan 8 °C la temperatura de transición vítrea con respecto al poliestireno, alcanzándose un aumento de 11 °C con un porcentaje de 50 % de anhídrido maleico en la alimentación.

De acuerdo a los resultados de peso molecular referidos al poliestireno, se observa que al copolimerizar el estireno el peso molecular es disminuído. Sin embargo entre los copolímeros no es posible inferir alguna relación entre los pesos moleculares y las concentraciones de anhídrido maleico. El peso molecular promedio numeral (M_n) fluctúa entre 50,000 a 100,000 y el ponderal (M_w) fluctúa entre 150,000 a 500,000.

Los índices de polidispersidad (P_d) se encuentran entre 3 y 4.4 .

5.- CONCLUSIONES.

Del presente trabajo realizado para la copolimerización en emulsión del estireno - anhídrido maleico se concluye:

a) Las condiciones estudiadas permiten copolimerizar estireno - anhídrido maleico en emulsión obteniéndose productos de altos pesos moleculares mediante un proceso relativamente fácil y con diferentes porcentajes de anhídrido maleico.

b) Para un mejor control del peso molecular, es recomendable utilizar un agente de transferencia diferente al tetracloruro de carbono utilizado en el presente trabajo, debido a que este reactivo podría volatilizarse parcialmente durante la polimerización y por consiguiente su eficiencia disminuye. Sin embargo en este trabajo se demuestra que controla relativamente bien el peso molecular de los copolímeros obtenidos, pues de no usarse se obtendrían pesos moleculares promedio de varios millones.

c) La temperatura máxima de utilización con respecto al poliestireno es aumentada con la concentración del anhídrido maleico en la alimentación, pero la conversión global máxima disminuye. Por lo que se recomienda al utilizar relaciones altas de anhídrido maleico, aumentar la

temperatura de reacción.

d) Finalmente se considera que este trabajo puede ser útil para trabajos futuros de desarrollo de tecnología para la obtención de estos productos.

6.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- G. Odian
Principles of polimerization
Mc. Graw Hill 1970.
- 2.- G. Walling
J. of Chemical Soc., 71, 1930 (1949).
- 3.- Frank R. Mayo - Frederick M. Lewis
J. of Am. Chemical Soc. 66, 1594 (1944).
- 4.- H. W. Melville, B. Noble y W.F. Watson
J. of Polymer Science v.2, 229, (1947).
- 5.- George Goldfinger - Thomas Kane
J. of Polymer Sci., 5, 259 (1950).
- 6.- N. Fineman, S.D. Ross
J. of Polymer Sci., 5, 259 (1950).
- 7.- J. Brandup E.N. Immergut
Polymer Handbook
Interscience Publishers, John Wiley Sons, Inc.
1966.

- 8.- F.A. Bovey, I.M. Kolthoff, A.I. Medalia.
Emulsion Polymerization, Vol. IX in High Polymer
Series.
Interscience Publishers Inc. New York, 1955.
- 9.- Blackley J.
Emulsion Polymerization
Ed. Applied Science Publishers, London (1976).
- 10.- W. D. Harkins
J. Am. Chemical Soc., 69; 1428 (1947).
- 11.- W.V. Smith
J. Am. Chemical Soc., 70; 3695 (1948)
- 12.- J.L. Gardon
J. of Polymer Sci. Pt. A-1, 6 ; 623 (1968)
- 13.- Moore, J.C.
J. of Polymer Sci. A 2, 835 (1964).

7.- NOMENCLATURA.

$[M_1]_0$, $[M_2]_0$ = Concentraciones iniciales de los monómeros.

$[M_1]$, $[M_2]$ = Concentración de monómeros 1 y 2 a un cierto tiempo o conversión.

M_1^o , M_2^o = Especies de propagación de M_1 y M_2 .

$[R^o]$ = Concentración de radicales primarios.

$[I]$ = Concentración de iniciador.

R_d = Velocidad de formación de radicales.

R_i = Velocidad de iniciación

R_t = Velocidad de terminación.

R_p = Velocidad global de copolimerización.

k_d = Constante de velocidad de disociación del iniciador.

k_i = Constante de velocidad de iniciación.

f_1 , f_2 = Fracciones molares de M_1 , M_2 en la alimentación.

F_1 , F_2 = Fracciones molares de M_1 , M_2 en el copolímero.

r_1 , r_2 = Relaciones de reactividad.

k_{11} , k_{12} , k_{22} , k_{21} = Constantes de velocidad de propagación.

k_{t11} , k_{t22} , k_{t21} = Constantes de velocidad de terminación.

- $s (r_1)$ = Desviación estándar.
 Q_1, Q_2 = Reactividad específica de monómeros 1,2
 e_1, e_2 = Medidas de la polaridad del radical y monómero.
 $[E]$ = Concentración de emulsificante.
 N = No. de partículas de polímero
 ρ_i = Velocidad de producción de radicales.
 \bar{X}_n = Grado promedio de polimerización.
 a_s = Area interfacial ocupada por una molécula de emulsificante en las micelas.
 μ = Velocidad de incremento en el volumen de una partícula de polímero.
 t = Tiempo de reacción. (Min.)
 V = Volumen de muestra (Ml.)
 W = Peso del producto final (gr.)
 x = Conversión.
 \bar{M}_n = Peso molecular promedio numeral.
 \bar{M}_w = Peso molecular peso promedio.
 \bar{M}_v = Peso molecular viscosidad promedio.
 $[\eta]$ = Viscosidad intrínseca.
 F_d = Índice de polidispersidad.
 T_g = Temperatura de transición vítrea ($^{\circ}C$).