

38  
29°



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DE LA CINETICA DE  
TERPOLIMERIZACION DE ESTIRENO, METILMETACRILATO  
Y ACRILATO DE BUTILO POR CROMATOGRAFIA DE GASES

**TESIS MANCOMUNADA**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A N :  
DORA GRACIELA GUTIERREZ AYALA  
MANUEL DE JESUS LOPEZ GOMEZ

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1989



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

# I N D I C E

1

|      |                                                       | PAG. |
|------|-------------------------------------------------------|------|
| I.   | INTRODUCCION                                          | 3    |
| II.  | ASPECTOS TEORICOS DE LA TERPOLIMERIZACION EN EMULSION | 8    |
|      | 1. Polimerización en Emulsión                         | 9    |
|      | 2. Teoría de Smith-Ewart                              | 13   |
|      | 2.1 Desviaciones de la Cinética Smith-Ewart           | 17   |
|      | 3. Teoría de Medvedev-Sheinker                        | 17   |
|      | 4. Terpolimerización                                  | 18   |
|      | 4.1 Relaciones de Reactividad de los Monómeros        | 19   |
|      | 4.2 Tipos de Copolimerización                         | 20   |
|      | 4.3 Ecuación Cinética para un Terpolímero             | 21   |
|      | 5. Sistemas Copoliméricos S/MMA, S/AB y MMA/AB        | 30   |
| III. | DISEÑO EXPERIMENTAL                                   | 37   |
|      | 1. Reactivos                                          | 38   |
|      | 2. Descripción del Equipo                             | 39   |
|      | 3. Desarrollo Experimental                            | 41   |
|      | 3.1 Cromatografía de Gases                            | 46   |
|      | 3.2 Gravimetría                                       | 50   |
|      | 3.3 Dispersión de Luz                                 | 50   |
|      | 3.4 Cromatografía de Permeación en Gel                | 52   |
|      | 3.5 Resonancia Magnética Nuclear Protónica            | 54   |
|      | 4. Cálculos                                           | 55   |
|      | 4.1 Monómeros Residuales                              | 55   |
|      | 4.2 Conversión Total                                  | 60   |

|                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------|-----|
|                                                                              | 2   |
| 4.3 Inhibidor                                                                | 62  |
| 4.4 Número Promedio de Partículas                                            | 64  |
| IV. RESULTADOS Y DISCUSION                                                   | 68  |
| Experimento 1                                                                | 71  |
| Experimento 2. Efecto de la Temperatura de Reacción                          | 76  |
| Experimento 3. Efecto de la Cantidad de Iniciador                            | 81  |
| Experimento 4. Efecto de la Forma de Adición del Iniciador                   | 86  |
| Experimento 5. Adaptación de un Condensador al Reactor                       | 91  |
| Experimento 6                                                                | 97  |
| Experimento 7                                                                | 112 |
| Experimento 8                                                                | 126 |
| Experimento 9                                                                | 141 |
| Experimento 10                                                               | 156 |
| Discusión de los Resultados                                                  | 174 |
| V. CONCLUSIONES                                                              | 178 |
| APENDICE                                                                     | 182 |
| 1. Cromatografía de Gases                                                    | 183 |
| 2. Determinación del Diámetro Promedio de Partículas                         | 192 |
| 3. Cromatografía de Permeación en Gel                                        | 197 |
| 4. Resonancia Magnética Nuclear Protónica                                    | 202 |
| 5. Propiedades Físicas y Características de los Reactivos<br>y Homopolímeros | 207 |
| BIBLIOGRAFIA                                                                 | 217 |

## I. INTRODUCCION

## 1. INTRODUCCION

La síntesis de polímeros multicomponentes ha adquirido gran importancia industrial, debido a que se requieren cada vez más materiales poliméricos con propiedades destinadas a usos específicos y a bajo costo.

Las diversas propiedades de un polímero multicomponente están determinadas por la distribución de los pesos moleculares de sus cadenas poliméricas, la naturaleza química de la unidad polimérica y el arreglo de las unidades monoméricas a lo largo de las cadenas. Además aquellas dependen del proceso utilizado para realizar la polimerización.

Dos homopolímeros sintetizados a partir de dos monómeros diferentes tienen propiedades físicas y químicas distintas a las que tendría un copolímero formado por combinación de estos monómeros; controlando la composición puede obtenerse un material con las características deseadas, intermedias entre las de los homopolímeros.

Ahora bien, si a una mezcla de dos monómeros se le introduce un tercero en la alimentación, con la finalidad de modificar alguna propiedad, el producto obtenido es un polímero multicomponente que contiene tres unidades estructurales distintas en la molécula y recibe el nombre de terpolímero (1).

En la mayoría de estos productos, dos de los monómeros presentes en el terpolímero, se encuentran en mayor cantidad para obtener la totalidad de las propiedades deseadas, con el tercer monómero en una cantidad menor, para la mo

dificación de alguna propiedad específica.

De esta manera, en la polimerización por radicales libres de estireno y acrilonitrilo, al adicionar acrilato de metilo se incrementa el grado de variación en las propiedades del producto final. Otro ejemplo es la polimerización de etileno, propileno y pequeñas cantidades de un dieno (1), (2).

El sistema estireno (S), metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de butilo (AB), resulta interesante por la naturaleza de sus componentes. El estireno es un monómero altamente hidrofóbico, mientras que los monómeros metacrílico y acrílico, ambos polares, tienen cierta miscibilidad con el agua (MMA más miscible que AB) y tienden a polimerizarse en la fase acuosa, en vez de hacerlo por el mecanismo micelar. Además el poliestireno y polimetacrilato de metilo son materiales plásticos, en tanto que el poliacrilato de butilo es elastomérico; por lo que su combinación da por resultado propiedades intermedias. De aquí la inquietud por estudiar este sistema polimérico (3).

Las razones por las que desarrollamos esta investigación fueron: la importancia actual de los sistemas terpoliméricos y la escasez de información acerca del comportamiento químico de este tipo de reacciones de polimerización.

En trabajos anteriores (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9) se han estudiado los efectos producidos por diferentes parámetros sobre la copolimerización en emulsión de estireno (S) y metacrilato de metilo (MMA), estireno (S) y acrilato de butilo (AB), metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de butilo (AB); por lo que en esta tesis, en base a los antecedentes de los sistemas copoliméricos

que se tienen, se estudia el efecto que produce la introducción de un tercer monómero a la mezcla inicial de dos componentes (estireno y metacrilato de metilo), siendo este tercer monómero el acrilato de butilo.

El método para sintetizar los terpolímeros en este caso es la polimerización en emulsión y se lleva a cabo mediante un proceso intermitente (batch) -- isotérmico. La importancia de obtener el producto en forma de emulsión se debe a que tiene gran utilidad en la industria, para la formulación de pinturas, -- adhesivos, recubrimientos, etc. Por otra parte, si el terpolímero se desea utilizar en forma sólida, esto puede lograrse precipitando el látex con un agente que desestabilice la emulsión.

En el presente estudio además de obtener los terpolímeros, el interés -- principal es conocer los parámetros cinéticos que controlan la reacción, determinar las propiedades de los terpolímeros obtenidos y establecer en lo posible la relación entre síntesis, composición y propiedades del material.

## 2. OBJETIVOS

Los objetivos que se pretenden alcanzar en este trabajo son:

1) Sintetizar diferentes terpolímeros de estireno (S), metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de butilo (AB), mediante un proceso batch en emulsión, -- variando la relación de los tres monómeros participantes en la reacción de polimerización.



2) Determinar la cinética de la terpolimerización en emulsión de estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo por cromatografía de gases.

3) Caracterizar los diversos terpolímeros obtenidos, por:

- Dispersión de luz: para la determinación del diámetro promedio de partículas y número promedio de partículas.
- Cromatografía de permeación en gel: para conocer la distribución de los pesos moleculares.
- Resonancia magnética nuclear protónica: para la cuantificación de la composición molar de los terpolímeros.

4) Estudiar el efecto de la concentración de los monómeros estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo sobre las propiedades de los terpolímeros sintetizados.

**II. ASPECTOS TEORICOS DE LA  
TERPOLIMERIZACION EN EMULSION**

## 1. POLIMERIZACION EN EMULSION (11), (12), (13)

La polimerización en emulsión presenta muchas ventajas sobre otras técnicas de polimerización, entre ellas:

- a) El producto de la polimerización puede utilizarse directamente o bien en forma sólida.
- b) Se obtienen altas conversiones.
- c) Se requieren bajas temperaturas de reacción.
- d) No se requiere del uso de solventes costosos, puesto que el medio de dispersión es agua.
- e) Se facilita la transferencia de calor.
- f) Pueden obtenerse pesos moleculares altos a velocidades de polimerización elevadas.
- g) Las emulsiones se manejan con facilidad debido a su baja viscosidad.

En la polimerización en emulsión, no sólo es importante conocer cómo transcurre el proceso, sino que también definir cómo tienen lugar las diferentes etapas de la polimerización.

El sistema de polimerización en emulsión está constituido por:

- a) Monómero (s)
- b) Medio dispersante
- c) Emulsificante
- d) Agente de transferencia de cadena
- e) Iniciador soluble en agua

Como emulsificantes pueden emplearse tensoactivos aniónicos, como los jabones de ácidos grasos; catiónicos, como el clorhidrato de dodecilamonio o neutros, como el óxido de etileno con ácidos grasos. Los iniciadores suelen ser persulfatos de metales alcalinos, hidroperóxidos orgánicos solubles en agua o sistemas redox, como el formado por agua oxigenada e iones ferrosos. Es interesante notar que, en un sistema homogéneo, la velocidad de polimerización está en razón inversa del grado de polimerización, el cual es proporcional a la longitud de cadena cinética; esto no ocurre en emulsión, donde elevadas velocidades de polimerización son compatibles con altos pesos moleculares.

La investigación de soluciones jabonosas concentradas, por difracción de rayos X, ha demostrado que en tales soluciones existen micelas laminares de jabón, compuestas de un conjunto de tres o más dobles capas de las moléculas orientadas; estas dobles capas se mantienen unidas por las fuerzas intermoleculares de las moléculas de jabón, que presentan los extremos polares hacia el agua. Las dobles capas están separadas unas de otras por películas de agua de un espesor igual a  $20 \text{ \AA}$ . Si se añade un hidrocarburo a la solución jabonosa, las moléculas de éste penetran entre las moléculas del jabón de cada doble ca-

pa, quedando como encerradas entre ellas; el hidrocarburo queda así solubilizado en la solución de jabón. Estos experimentos han sido realizados con soluciones de surfactante muy concentradas (20 - 30%), mucho más de lo que suele utilizarse en la polimerización en emulsión (1 - 3%), por lo que se hace necesario suponer que en estas diluciones también existen micelas de surfactante, ya que no puede obtenerse evidencia experimental directa por rayos X. Es de suponer también que en estas soluciones las micelas estarán mucho más hinchadas por el agua, lo cual facilitará la difusión en ellas de los iniciadores solubles en la fase acuosa; por lo que la superficie total de las micelas es mucho mayor que la presentada por las gotas de monómero, de aquí se deduce que las micelas forman el lugar principal para la iniciación de la polimerización. Este tipo de iniciación constituye, en general, la parte más importante del proceso de iniciación, pero conviene indicar que no es imposible que la iniciación tenga lugar también en la propia solución acuosa e, incluso, en las gotas de monómero dispersas.

La velocidad de la polimerización es elevada porque los centros activos penetran por difusión en las micelas y propagan allí la reacción con el monómero solubilizado que, a medida que se consume, es suministrado por los depósitos alimentadores que son las gotas de monómero dispersas. Para mantener la reacción es preciso que siga el suministro de monómero a las micelas. Esto puede tener lugar por difusión del monómero desde las gotas a las micelas o bien a las partículas de polímero. La cantidad de jabón presente en forma micelar va disminuyendo progresivamente, al ser adsorbido por las partículas de polímero, de modo que para una conversión del 20% todas las micelas han desaparecido. El mantenimiento de la reacción puede ocurrir, además, por difusión de los núcleos acti-

vos, que se han formado en la fase acuosa, hasta la superficie de las gotas de monómero, de forma que la propagación puede continuar en esa fase.

Se admite hoy en día que, descontando la propagación inicial dentro de la micela, la fase de crecimiento tiene lugar principalmente en las partículas de polímero embebidas de monómero, que son estabilizadas por el emulsificante. La función de las gotas de monómero es, pues, la de suministrar una cantidad adecuada de monómero a las partículas de polímero, que se hinchan y rodean de jabón.

Por mucho que se purifiquen los materiales de partida parece ser que siempre aparece un pronunciado efecto de inducción al comienzo de la polimerización en emulsión. Este período de inducción no está relacionado con el natural, es decir, el tiempo que tarda la reacción en adquirir su velocidad estacionaria, sino que es mucho mayor, posiblemente debido a la dificultad de eliminar totalmente el inhibidor. Después, la velocidad permanece constante hasta conversiones altas, cuando ya la desaparición de las gotas de monómero hace decaer la velocidad.

Así, pues, conviene distinguir la etapa de formación de las partículas de polímero de la polimerización subsiguiente, que ocurre ya en las partículas de polímero hinchadas de monómero y hacia las cuales se difunden, desde el medio externo, los radicales iniciadores y las moléculas de monómero. La primera etapa de formación de partículas de polímero se completa generalmente pronto, cuando se ha polimerizado sólo un 3% de monómero, aproximadamente, por lo que casi todo el polímero presente a elevadas conversiones habrá tenido su origen en las

partículas de polímero. Y esto se confirma porque cuanto mayor es la cantidad de jabón, mayor número de partículas por unidad de volumen habrá y, por tanto, a una conversión dada, menor será su tamaño medio.

Cabe mencionar que la polimerización en emulsión difiere fundamentalmente de la polimerización en suspensión y en masa; en éstas, el iniciador debe ser soluble en el monómero, asimismo las velocidades de reacción y los grados de polimerización que se alcanzan son análogos, mientras que en emulsión suelen ser mucho mayores.

Bajo un punto de vista práctico, las emulsiones se manejan mucho más fácilmente que las soluciones viscosas de polímeros obtenidas en la polimerización en solución o en masa, y, por otro lado, los grandes efectos térmicos que suelen aparecer en estos tipos de polimerizaciones y de muy difícil control a escala industrial, desaparecen en la polimerización en emulsión, por la capacidad refrigerante del medio acuoso.

## 2. TEORIA DE SMITH - EWART (12), (13)

La teoría desarrollada por Smith - Ewart ofrece una base cuantitativa para el tratamiento de la polimerización en emulsión. Bajo las condiciones adecuadas de polimerización en emulsión, la velocidad de generación de radicales libres a partir del iniciador es del orden de  $10^{13}$  radicales/cm<sup>3</sup> s, y el número de partículas de polímero finales es de unas  $10^{14}$  partículas/cm<sup>3</sup>. Luego si todos los radicales iniciadores entran en las partículas de polímero, una partícula, por --

término medio, adquirirá un radical cada 10 segundos.

Si la partícula contiene dos radicales, debe esperarse terminación mutua -- dentro de un intervalo del orden de  $2.5 \times 10^{-3}$  segundos, que es mucho menor que el intervalo entre la captura de radicales, de modo que un radical que entra en una partícula conteniendo ya un radical polímero, apenas tendrá oportunidad de adicionarse al monómero antes de que sea terminado. De esta manera, podemos considerar, en buena aproximación, en un tiempo dado, una partícula tendrá cero o un radical. En cualquier instante, por lo tanto, la mitad de las partículas estará activada y cada una de éstas contendrá un simple radical polímero, entonces la velocidad de polimerización por centímetro cúbico de emulsión es:

$$r_p = k_p [M_p] \frac{N}{2} \dots \dots \dots (1)$$

donde:

$k_p$ : constante de velocidad de propagación

$[M_p]$ : concentración del monómero en la partícula de polímero

$N$ : número de partículas de polímero por centímetro cúbico de emulsión

Según esto, la velocidad dependerá, principalmente, del número de partículas, pues la concentración de monómero variará poco en tanto queden gotas de número en exceso; será independiente de la velocidad de producción de radicales libres por el iniciador y, para un número fijo de partículas, no dependerá de su tamaño, siempre que éste no sea muy grande, ya que de lo contrario una partícula podría acomodar dos o más radicales sin terminación inmediata. El número -



de partículas permanece prácticamente constante durante la polimerización en ausencia de jabón.

El grado de polimerización es igual a la relación entre la velocidad de crecimiento de una cadena y la frecuencia de captura de los radicales primarios:

$$\bar{x}_n = k_p [M_p] \frac{N}{R_i} \quad \dots \dots \dots (2)$$

$R_i$ : velocidad de generación de radicales iniciadores

De aquí se deduce que el grado de polimerización para una concentración constante de iniciador, varía directamente con la velocidad de polimerización. En látices que contienen diferentes concentraciones de partículas, la velocidad de formación de moléculas de polímero depende, principalmente de la velocidad de generación de radicales y no del número de partículas.

En la polimerización en emulsión, la concentración de radicales puede aumentarse, incrementando el número de partículas por centímetro cúbico; si la velocidad de generación de radicales se mantiene constante, el grado de polimerización aumenta también. De esta manera, la separación de los radicales en las partículas emulsionadas hace posible el mantenimiento de una concentración de radicales mucho mayor, sin aumento de la velocidad de terminación. De lo dicho se deduce que, para alcanzar grandes velocidades de polimerización, es esencial un elevado número de partículas por unidad de volumen; si se desea un alto grado de polimerización la relación  $N$  y  $R_i$  debe ser grande.

Un parámetro importante que puede ser calculado, conociendo el grado de polimerización es el peso molecular número promedio (2) y está dado por:

$$\bar{M}_n = M_o \bar{X}_n \dots \dots \dots (3)$$

$M_o$ : peso molecular del monómero

Dado que el número de partículas de polímero está determinado por el número de micelas de jabón inicialmente presentes, tanto la velocidad como el peso molecular aumentan con concentraciones crecientes de jabón. La cinética de Smith-Ewart basada en su trabajo experimental exige que:

$$\tau_p \propto N, [I]^{2/5}, [E]^{3/5}$$

$$N \propto [I]^{2/5}, [E]^{3/5}$$

$$\bar{X}_n \propto N, [I]^{-3/5}, [E]^{3/5}$$

donde:

[I]: concentración de iniciador

[E]: concentración de emulsificante

### 2.1 Desviaciones de la Cinética Smith - Ewart

Entre las circunstancias bajo las cuales la cinética Smith - Ewart no es aplicable cuantitativamente están:

- a) Partículas más grandes (mayores a 0.1 a 0.15 micras de diámetro) que pueden contener a más de una cadena creciente simultáneamente.
- b) Monómeros muy solubles en agua (1 - 10%), tales como el cloruro de vinilo, metacrilato de metilo, acrilato de metilo. En este caso, es importante la iniciación en la fase acuosa, seguida de la precipitación del polímero. Estas partículas pueden adsorber emulsificante, disminuyendo la concentración de éste en la fase acuosa y pueden servir como centros para la polimerización aumentando N.
- c) Transferencia de la cadena al emulsificante. Esto tiene lugar con frecuencia en cantidad lo bastante grande para sugerir que las cadenas crecientes están localizadas cerca de la superficie de las partículas, donde está el jabón.

### 3. TEORÍA DE MEDVEDEV - SHEINKER

Esta teoría supone que los radicales en crecimiento no pueden penetrar con facilidad en el interior de las partículas debido a su elevada viscosidad y, -- por tanto, la polimerización se produce únicamente en la superficie de las par-

tículas. Esta teoría predica que:

$$r_p \propto N^{1/5}, [I]^{1/2}, [E]^{1/2}$$

$$N \propto [I]^0, [E]^3$$

#### 4. TERPOLIMERIZACION

Un terpolímero puede ser estudiado basándose en los principios establecidos para un copolímero, por lo que es importante hacer referencia acerca de estos.

Si el sistema inicial lo constituyen dos o varios monómeros que se polimerizan simultáneamente para dar un polímero compuesto por las unidades estructurales de los monómeros respectivos, entonces se trata de una copolimerización, en el primer caso y una polimerización multicomponente en el otro, es decir, -- cuando se polimerizan varios monómeros.

Durante bastantes años el estudio de la cinética de la copolimerización aido retrasado respecto al de las propiedades de los copolímeros que con frecuencia se mostraron más útiles que los homopolímeros formados de un sólo monómero.

La posibilidad de formar polímeros con estructura química heterogénea ha -- creado nuevos e interesantes problemas en el campo de los altos polímeros y, -- desde un punto de vista comercial es de enorme interés, como lo atestiguan los-

numerosos productos industriales en el área de los plásticos y elastómeros que son, en realidad, copolímeros o polímeros multicomponentes. Prácticamente, el conocimiento del mecanismo y factores que gobiernan las reacciones de copolimerización junto con los datos suministrados desde el campo de los homopolímeros, particularmente en lo que se refiere a las constantes específicas de velocidad, ha permitido diseñar y obtener casi cualquier material polimérico con un conjunto determinado de propiedades físicas y químicas; esto no puede lograrse fácilmente, por simple mezcla mecánica de dos o más homopolímeros. Pero en el copolímero, las largas cadenas se componen de dos tipos de unidades estructurales químicamente distintas, que suelen disponerse al azar unas respecto de otras, o bien en posición alternada, e incluso alternando grupos de unidades de un tipo con otros grupos más o menos numerosos de unidades de otro tipo diferente.

#### 4.1 Relaciones de Reactividad de los Monómeros

Las relaciones de reactividad de los monómeros  $M_1$  y  $M_2$  son las relaciones de la constante de velocidad de un radical dado para la adición de su propio monómero con respecto a la adición del otro monómero. Estas relaciones de reactividad se expresan como:

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

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Debe notarse que si  $r_1$  es mayor que 1, quiere decir que el radical 1 reacciona más rápidamente con el monómero de su propia estructura que con el otro--

monómero, mientras que si  $r_1$  es menor que 1, entonces reacciona más velozmente con el monómero de distinta estructura que con su propio monómero.

Por otro lado, si un cierto monómero se copolimeriza con una serie de otros monómeros, la comparación de la relación de reactividad "r" para el radical derivado del citado monómero con cada uno de los de la serie permite obtener la reactividad de todos los monómeros empleados.

#### 4.2 Tipos de Copolimerización

Los tipos de copolimerización teóricamente posibles son:

- a) Copolimerización ideal. En la cual las reactividades relativas de ambos radicales muestran la misma preferencia por un tipo de monómero respecto del otro, es decir,  $r_1 r_2 = 1$ . Las unidades de monómero se disponen al azar a lo largo de las cadenas del copolímero y en cantidades relativas determinadas por la composición de la mezcla inicial de monómeros y por las reactividades relativas de ambos monómeros.
- b) Copolimerización alternante. Cada radical prefiere reaccionar exclusivamente con el monómero de tipo opuesto; entonces las relaciones de reactividad son iguales a cero, o sea,  $r_1 = r_2 = 0$  y las unidades de monómero se disponen de modo alternado y regular a lo largo de las cadenas.

- c) Una tercera posibilidad se presenta cuando  $r_1$  y  $r_2$  son mayores que uno, - en este caso cada tipo de radical prefiere reaccionar con el monómero de su misma naturaleza; no se conoce ningún caso, prácticamente, en que se cumpla de modo significativo que  $r_1 r_2$  mayor que uno.

En general, las copolimerizaciones se encuentran en un intervalo de reactividades relativas de  $0 < r_1 r_2 < 1$ , y la tendencia alternante se ve parcialmente compensada por la tendencia de disponerse al azar.

Por otra parte la matemática de la ecuación de la copolimerización se ha extendido a casos de tres o más monómeros. Este tratamiento cuantitativo se simplifica a partir de suposiciones relacionadas con el estado estacionario y las probabilidades de encontrar ciertas secuencias de monómeros en el polímero resultante. Los resultados predichos se hallan en buena concordancia con los experimentales.

#### 4.3 Ecuación Cinética para un Terpolímero (2), (12), (13)

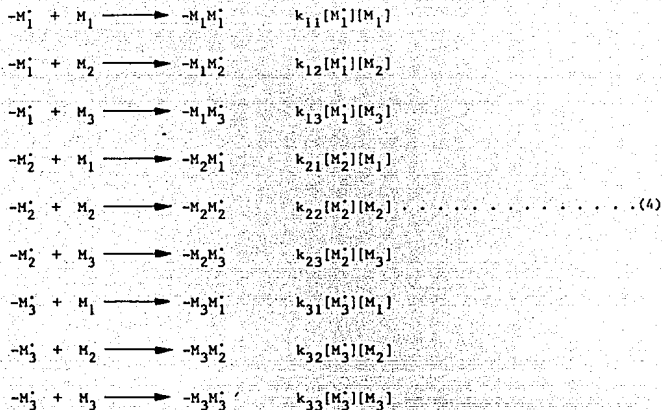
El problema de la polimerización multicomponente es fácilmente resuelto a través de la aplicación de los conceptos y técnicas descritos para un sistema de dos componentes. Sin embargo, como se mostrará la polimerización de multicomponentes, particularmente la terpolimerización, permite desarrollar información acerca de la reactividad de cierta clase de monómeros, que de otra forma no sería posible. Por otra parte su importancia comercial se ha incrementado rápidamente en la última década.

Un importante problema existe en la preparación de polímeros multicomponentes homogéneos, debido a la extensa variación de las reactividades de los monómeros con los radicales. En copolimerizaciones en emulsión (de dos o más componentes) con frecuencia es posible variar la proporción de los monómeros adicionados para optimizar las propiedades del copolímero. Realmente, si la mezcla de monómeros en la relación deseada en el producto final se adiciona a la emulsión a una velocidad aproximada a la de polimerización puede obtenerse un producto casi uniforme. Este efecto proviene del rápido agotamiento del monómero más reactivo y del incremento en concentración del monómero menos reactivo en un punto donde la relación de monómeros corresponde a la composición del copolímero.

Es por eso importante conocer la relación de reactividad de un grupo de monómeros y la correspondiente composición del copolímero. Es obvio que la reactividad inherente de los monómeros con algunos de los radicales disponibles será de importancia, así como también la simple relación de monómeros aprovechables para la copolimerización.

Es necesario conocer las características de los tres monómeros por separado, en sistemas de copolimerización de dos componentes ( $M_1$  con  $M_2$ ,  $M_2$  con  $M_3$  y  $M_1$  con  $M_3$ ), para predecir con exactitud el comportamiento de un sistema de tres componentes ( $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ). Alfrey y Goldfinger (12) demostraron que hay nueve reacciones de propagación de importancia para la determinación de la composición del terpolímero.





La velocidad de desaparición de los monómeros puede expresarse como:

$$\begin{array}{l}
 -dM_1/dt = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] + k_{31}[M_3^*][M_1] \\
 -dM_2/dt = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{32}[M_3^*][M_2] \dots \dots \dots (5) \\
 -dM_3/dt = k_{13}[M_1^*][M_3] + k_{23}[M_2^*][M_3] + k_{33}[M_3^*][M_3]
 \end{array}$$

Puesto que, el valor absoluto de la concentración de los radicales generalmente no se conoce, es necesario hacer uso de la suposición del estado estacionario para la derivación de las ecuaciones de composición.

$$\begin{aligned}
 k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{13}[M_1^*][M_3] &= k_{21}[M_2^*][M_1] + k_{31}[M_3^*][M_1] \\
 k_{21}[M_2^*][M_1] + k_{23}[M_2^*][M_3] &= k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{32}[M_3^*][M_2] \dots \dots \dots (6) \\
 k_{31}[M_3^*][M_1] + k_{32}[M_3^*][M_2] &= k_{13}[M_1^*][M_3] + k_{23}[M_2^*][M_3]
 \end{aligned}$$

Estas relaciones establecen que radicales de un tipo dado están desapareciendo por reacción con los otros dos monómeros a una velocidad igual a la de formación de los mismos radicales por reacción de los otros dos tipos de radicales con el monómero apropiado. La combinación de los dos grupos de ecuaciones producen las siguientes relaciones de composición para las proporciones de monómeros en los terpolímeros.

$$\begin{aligned}
 &d[M_1]:d[M_2]:d[M_3]::m_1:m_2:m_3 \\
 \therefore [M_1] &\left( \frac{[M_1]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}} \right) \left( [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) \\
 \therefore [M_2] &\left( \frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}r_{13}} \right) \left( [M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right) \dots \dots \dots (7) \\
 \therefore [M_3] &\left( \frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23}r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}} \right) \left( [M_3] + \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} \right)
 \end{aligned}$$

donde:

$$\begin{aligned}
 r_{12} &= \frac{k_{11}}{k_{12}} & r_{13} &= \frac{k_{11}}{k_{13}} & r_{21} &= \frac{k_{22}}{k_{21}} \\
 & & & & & \dots \dots \dots (8) \\
 r_{23} &= \frac{k_{22}}{k_{23}} & r_{31} &= \frac{k_{33}}{k_{31}} & r_{32} &= \frac{k_{33}}{k_{32}}
 \end{aligned}$$

$m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  representan los monómeros incorporados en el terpolímero, y  $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$  son los monómeros sin reaccionar (monómeros residuales).

Existe una simplificación de la expresión de la composición del terpolímero cuando se expresa la aproximación del estado estacionario en las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned}
 K_{12}[M_1^*][M_2] &= K_{21}[M_2^*][M_1] & \circ & R_{12} = R_{21} \\
 K_{23}[M_2^*][M_3] &= K_{32}[M_3^*][M_2] & \circ & R_{23} = R_{32} \dots \dots \dots (9) \\
 K_{31}[M_3^*][M_1] &= K_{13}[M_1^*][M_3] & \circ & R_{31} = R_{13}
 \end{aligned}$$

Combinando las ecuaciones (5) y (9), la ecuación resultante nos dará la composición del terpolímero como:

$$\begin{aligned}
 & d[M_1]:d[M_2]:d[M_3]:m_1:m_2:m_3 \\
 & :: [M_1] \left( \frac{[M_1]}{r_{11}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) \\
 & : [M_2] \left( \frac{r_{21}}{r_{12}} \right) \left( \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{22}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right) \dots \dots \dots (10) \\
 & : [M_3] \left( \frac{r_{31}}{r_{13}} \right) \left( \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{33}} \right)
 \end{aligned}$$

Ham (12) ha tratado el problema de la composición del terpolímero, haciendo la suposición de que la probabilidad de producir una cierta secuencia de monómeros, es la misma que la de producir la secuencia inversa exacta. Esto puede expresarse con la igualdad de dos productos de probabilidades, por ejemplo:

$$P_{21}P_{13}P_{32} = P_{23}P_{31}P_{12} \dots \dots \dots (11)$$

Que son los productos de probabilidades para la producción de las secuencias  $M_2M_1M_3M_2$  y  $M_2M_3M_1M_2$ .

Los términos P son la probabilidad de que una cierta cadena creciente se incremente en una unidad al añadirse cualquier monómero. Entonces  $P_{12}$  es la probabilidad de que una cadena creciente terminada en radical  $M_1$  se le adicione una unidad de monómero  $M_2$ .

Definiendo esta misma probabilidad como:

$$P_{12} = \frac{R_{12}}{R_{11} + R_{12} + R_{13}} \dots \dots \dots (12)$$

De esta forma, la ecuación convencional para la terpolimerización, puede ser escrita en función de las probabilidades como:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{P_{21}P_{31} + P_{32}P_{21} + P_{23}P_{31}}{P_{12}P_{32} + P_{31}P_{12} + P_{13}P_{32}} \dots \dots \dots (13)$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{P_{21}P_{31} + P_{32}P_{21} + P_{23}P_{31}}{P_{13}P_{23} + P_{21}P_{13} + P_{12}P_{23}}$$

Mediante un desarrollo algebraico la ecuación (13) se transforma en:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\left( \frac{[M_1]}{r_{21}} \cdot [M_1] \right) + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}}{\left( \frac{[M_2]}{r_{12}} \cdot [M_1] \right) + \frac{[M_2]}{r_{23}} + \frac{[M_3]}{r_{23}}} \dots \dots \dots (14)$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{\left( \frac{[M_1]}{r_{31}} \cdot [M_1] \right) + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}}{\left( \frac{[M_3]}{r_{13}} \cdot [M_1] \right) + \frac{[M_2]}{r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}}}$$

Una comparación de las ecuaciones (10) y (14), muestra que ambas son completamente equivalentes.

La ecuación convencional (7) y las simplificadas (10) y (14) de terpolimerización pueden ser usadas para predecir la composición de un terpolímero a partir de las relaciones de reactividad de los sistemas de dos componentes, es decir, a partir de la información de los sistemas  $M_1/M_2$ ,  $M_1/M_3$  y  $M_2/M_3$ .

Problemas especiales aparecen cuando uno de los tres monómeros es incapaz de propagarse por sí mismo o su velocidad es muy pequeña. Bajo estas circunstancias las relaciones anteriores son indeterminadas. Los monómeros que exhiben este comportamiento son el anhídrido maléico, fumaronitrilo y el ácido crotonico. Las ecuaciones anteriores requieren del conocimiento de las seis relaciones de reactividad, donde ninguna sea infinita o igual a cero. Si esta última condición existe, Alfrey y Goldfinger proporcionan ecuaciones que permiten el tratamiento de los datos. En estos casos se requiere una terpolimerización experimental para la determinación de  $R_1 = k_{31}/k_{32}$ . El límite de la relación de composición anterior cuando  $k_{33} \rightarrow 0$  es:

$$\begin{aligned}
 & d[M_1]:d[M_2]:d[M_3]::m_1:m_2:m_3 \\
 \therefore [M_1] & \left( \frac{R[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}} + \frac{R[M_3]}{r_{23}} \right) \left( [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) \\
 & : [M_2] \left( \frac{R[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) \left( [M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right) \dots\dots\dots (15) \\
 & : [M_3] \left( \frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{23}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}} \right) (R[M_1] + [M_2])
 \end{aligned}$$

Alfrey y Goldfinger también tratan el caso donde dos monómeros tienen cada uno una velocidad baja de autopropagación pero pueden adicionarse el uno al otro. Estas ecuaciones surgen de las anteriores.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1](R_1[M_2] + R_1R_2[M_1] + R_2[M_3])}{[M_2] \left( \frac{R_2[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right)} \times \frac{\left( \frac{[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right)}{(R_1[M_1] + [M_3])}$$

$$\frac{m_1}{m_3} = \frac{[M_1](R_1[M_2] + R_1R_2[M_1] + R_2[M_3])}{[M_3] \left( \frac{R_1[M_1]}{r_{13}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right)} \times \frac{\left( \frac{[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right)}{(R_2[M_1] + [M_2])} \dots \dots \dots (16)$$

$$\frac{m_2}{m_3} = \frac{[M_2] \left( \frac{R_2[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) \times (R_1[M_1] + [M_3])}{[M_3] \left( \frac{R_1[M_1]}{r_{13}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) \times (R_2[M_1] + [M_2])}$$

donde:

$$R_1 = k_{21}/k_{23}$$

$$R_2 = k_{31}/k_{32}$$

Por lo menos un terpolímero experimental es necesario para que puedan ser determinadas  $R_1$  y  $R_2$ .

Si  $M_2$  y  $M_3$  no pueden adicionarse a sí mismos o uno u otro, entonces.

$$\frac{m_1}{m_2} = 1 + \frac{r_{12}[M_1]}{[M_2]} + \frac{r_{12}[M_3]}{r_{13}[M_2]}$$

$$\frac{m_1}{m_3} = 1 + \frac{r_{13}[M_1]}{[M_3]} + \frac{r_{13}[M_2]}{r_{12}[M_3]} \dots \dots \dots (17)$$

$$\frac{m_2}{m_3} = \frac{r_{13}[M_2]}{r_{12}[M_3]}$$

TABLA 2.1. REACTIVIDADES RELATIVAS (A 60°C) (22)

$M_1 = S$                        $M_2 = MMA$                        $M_3 = AB$

| Reactividad Relativa |                 | Valor |
|----------------------|-----------------|-------|
| $r_{12}$             | $M_1$ con $M_2$ | 0.53  |
| $r_{21}$             | $M_2$ con $M_1$ | 0.49  |
| $r_{13}$             | $M_1$ con $M_3$ | 0.76  |
| $r_{31}$             | $M_3$ con $M_1$ | 0.15  |
| $r_{23}$             | $M_2$ con $M_3$ | 1.74  |
| $r_{32}$             | $M_3$ con $M_2$ | 0.20  |

5. SISTEMAS COPOLIMERICOS S/MMA, S/AB Y MMA/AB

Debido a la escasa información reportada en la literatura sobre el sistema terpolimérico estireno/metacrilato de metilo/acrilato de butilo (S/MMA/AB),



fue necesario apoyarse en las investigaciones realizadas acerca de los copolímeros estireno/metacrilato de metilo (S/MMA), estireno/acrilato de butilo (S/AB) y metacrilato de metilo/acrilato de butilo (MMA/AB), que de alguna manera se relacionan con el sistema polimérico que se estudia en este trabajo.

Se sintetizaron (3) copolímeros en emulsión de estireno/acrilato de butilo en proceso semicontinuo, las variables estudiadas fueron: forma de alimentar los monómeros al reactor, porcentaje en peso de estireno y acrilato de butilo en la alimentación, emulsificante y agente de transferencia. Una vez sintetizados los copolímeros se llevó a cabo la caracterización de los mismos.

Los pesos moleculares de los copolímeros finales purificados fueron determinados por cromatografía de permeación en gel, estos pesos moleculares reportados no son valores absolutos porque se empleó una calibración universal de poliestireno, las composiciones fueron determinadas por RMN- $^1\text{H}$ , las propiedades viscoelásticas de viscosidad compleja  $n^*$ , módulo de almacenamiento  $G'$  y  $\tan \delta$  como una función de la frecuencia  $\omega$  fueron determinadas con el reómetro-Viscoelastic Tester.

De las investigaciones realizadas observaron que: a) un contenido elevado de AB disminuye la viscosidad y la elasticidad de los productos finales, b) el aumento de iniciador disminuye la viscosidad y la elasticidad por la mayor existencia de radicales libres, c) el aumento de agente de transferencia controla el peso molecular por favorecer un mayor número de cadenas poliméricas, y d) el cambio en la forma de alimentación permite obtener copolímeros con morfología multicapas que tienen composiciones semejantes pero diferentes propie-

dades de flujo.

Un estudio del sistema S/AB (7), muestra los resultados experimentales obtenidos en un reactor por lotes para analizar el efecto de la composición de los comonomeros, del iniciador, del agente de transferencia y del emulsificante sobre la rapidez de reacción de copolimerización, la distribución de las masas moleculares, la composición del producto y las propiedades viscoelásticas del mismo.

Para las mismas condiciones de trabajo y formulación de componentes que no son monómeros (iniciador, emulsificante, ...) la rapidez de polimerización aumenta con el contenido de AB. El efecto del iniciador fue importante en la velocidad de polimerización. El emulsificante también alcanza un efecto sustantivo sobre la conversión global en función del tiempo, lo cual indica que el periodo de nucleación es inversamente proporcional a la concentración del emulsificante (LSS). Las masas moleculares promedio disminuyen conforme aumenta la cantidad de modificador (n-dodecil mercaptano) empleada en la mezcla de reacción, la relación es lineal. Se encontró que las propiedades viscoelásticas de los copolímeros purificados dependen de las masas moleculares y de la composición de los mismos. La composición de los copolímeros difieren de la composición de los comonomeros alimentados en todos los casos porque no se hizo ninguna copolimerización en el punto azeotrópico. Debido a la diferencia de reactividades de los monómeros ( $r_S = 0.62$ ,  $r_{AB} = 0.24$ ) la composición del copolímero varía con la conversión: El producto inicial es más rico en estireno.

Se han sintetizado (8) copolímeros S/AB a concentraciones variables de monómeros: azeótropo, 50/50 y 25/75 aplicando diferentes procedimientos en emulsión con el fin de obtener: copolímeros homogéneos de composición controlada, copolímeros estructurados "core-shell" y copolímeros multicapas.

Analizaron la composición, morfología, características coloidales, masa molecular y temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los látices de los copolímeros obtenidos, así como también las relaciones entre las propiedades de los materiales, morfología de las partículas y procesos de copolimerización utilizados en la síntesis.

En la copolimerización homogénea se agregaron al reactor monómeros, agua, solución amortiguadora y emulsificante; todo bajo una corriente de nitrógeno. Cuando se llega al equilibrio térmico se agrega el iniciador disuelto en agua. Por cromatografía de gases se establece una relación constante entre los monómeros, y por medio de un microprocesador se adiciona automáticamente el estireno, que tiene una relación de reactividad más elevada, para mantener una concentración constante de monómeros durante la reacción y obtener copolímeros S/AB de composición homogénea. Una segunda adición de iniciador asegura un grado de conversión de cerca del 100%.

Para la copolimerización "core-shell" se adiciona la semilla, la mitad del iniciador disuelto en agua y la solución amortiguadora. Al alcanzar la temperatura de reacción (70°C) se agrega la mezcla monomérica estireno-acrilato debutilo a una velocidad inferior a la velocidad de polimerización. La segunda mitad del iniciador se agrega 6 horas después de iniciada la reacción.

En la copolimerización multicapas se aprovecha el sistema anterior, al cual se le adiciona el acrilato de butilo en semicontinuo.

La cinética de reacción se siguió por cromatografía en fase vapor, la conversión total se determinó por gravimetría, la composición promedio se deduce de los espectros RMN- $H^+$ , las masas moleculares se determinaron por GPC con columnas de ultra styragel, en THF, el diámetro de las partículas se midió por dispersión dinámica de luz (nanosizer de Coultronics). Estos resultados se comparan con los obtenidos por microscopía electrónica de transmisión (Philips EM 300). El análisis térmico diferencial (equipo Setaram) permite determinar la  $T_g$  de los copolímeros formados.

Los datos experimentales indican que la masa molecular en los "core-shell" y multicapas, obtenidos en procesos semicontinuo, es menor que la de los copolímeros homogéneos. Así mismo, los datos de  $T_g$  confirman la presencia de una sola fase en los copolímeros homogéneos y dos y tres fases en los "core-shell" y multicapas, respectivamente.

Se estudiaron (9) inicialmente la cinética de la copolimerización en emulsión en batch de metacrilato de metilo/acrilato de butilo, posteriormente la distribución de un monómero carboxílico (ácido acrílico o metacrílico) se examinó detalladamente. Los resultados fueron interpretados en base a estos datos experimentales y de un modelo de simulación.

Los copolímeros y terpolímeros (MMA/AB) con un comonómero de ácido carboxílico fueron preparados por polimerización en emulsión a 50°C. La cinética de

polimerización fue seguida por análisis de cromatografía de gases de los monómeros residuales de acuerdo a un procedimiento semiautomático. La composición del copolímero fue determinada por cromatografía de gases y resonancia magnética nuclear, la cromatografía de permeación en gel se usó para caracterizar la distribución del peso molecular de los productos copoliméricos y oligoméricos. Los látices purificados fueron caracterizados mediante titulaciones conductimétricas con NaOH y HCl para determinar el contenido carboxílico de los mismos. La partición de los dos monómeros en la fase acuosa y partículas de polímero fue seguido como una función de la conversión. Usando una integración numérica simple los datos cinéticos fueron computados en forma de diagramas, reportando los monómeros sin reaccionar y la variación de la composición del copolímero contra la conversión. Utilizando la misma formulación, la copolimerización batch se llevó a cabo en presencia de dos comonómeros diferentes de ácidos carboxílicos. La introducción de un comonómero iónico hace decrecer el tamaño final de la partícula, contrariamente la velocidad de polimerización no fue muy afectada y una limitada conversión fue sin embargo observada con ácido acrílico. La distribución del comonómero carboxílico en el sistema látex fue investigada variando su naturaleza y el método de introducción. Debido a diferencias en las relaciones de reactividades para este sistema, son observadas algunas desviaciones en la composición promedio del copolímero. Se presenta la variación de la composición del copolímero frente al radio de la partícula, en el caso de un copolímero en emulsión 50/50 de MMA/AB. Los valores experimentales parecen revelar una superficie de partícula rica en acrilato de butilo en el caso de copolimerización batch de 50/50 de MMA/AB por comparación con un látex de copolímero carboxilado rico en MMA.

Se han estudiado (10) copolímeros de estireno/metacrilato de metilo en procesos batch y semicontinuo. El trabajo se enfocó a la influencia que tiene el iniciador, emulsificante y electrolito en las propiedades de los productos finales, en los procesos semicontinuos las variables fueron: la velocidad de alimentación de los monómeros y la manera de alimentar el iniciador al sistema. La relación de monómeros fue 50/50 (S/MMA) en todos los casos. La cinética estudiada en los procesos batch fue expresada por una ecuación, la cual muestra la dependencia de la velocidad de polimerización,  $R_p$ , con la concentración de iniciador, emulsificante y electrolito. La composición final del copolímero resultó apreciablemente baja en contenido de MMA, debido a la solubilidad del metacrilato de metilo en agua.

El límite final de todas las conversiones fue siempre alrededor del 90% y la diferencia al 100% corresponde aproximadamente al MMA que no reaccionó. Se encontró que la solubilidad del MMA en agua a 60°C con o sin electrolito es -- 1.66 por ciento en peso. En los procesos batch y semicontinuo se observó un efecto de solubilidad similar. A bajas velocidades de alimentación, el MMA se acumula en la fase acuosa proporcionalmente a la cantidad de monómero en el sistema. Por otra parte el estireno reacciona instantáneamente y puede alcanzar conversiones hasta del 90 por ciento. Como una consecuencia de los factores ya mencionados, la polimerización en fase acuosa ocasiona la formación de pequeños oligómeros ricos en MMA. Sin embargo, la mayor parte de la copolimerización toma lugar en las micelas y/o partículas que tienen un alto contenido de estireno.

### III. DISEÑO EXPERIMENTAL

1. REACTIVOS

Para realizar la terpolimerización en emulsión se usaron los siguientes-agentes:

- a) Medio de dispersión: agua deionizada,  $H_2O$ .
- b) Emulsificante: lauril sulfato de sodio (LSS),  $C_{12}H_{25}NaSO_4$ , - de Sigma Chemical Company, 95% de pureza, grado reactivo.
- c) Electrolito: carbonato de sodio,  $Na_2CO_3$ , de Técnica Química, S. A., 95% de pureza, grado reactivo.
- d) Agente de Transferencia: n-dodecil mercaptano (n-DDM),  $C_{12}H_{26}S$ , de Sigma Chemical Company, 99% de pureza, grado reactivo.
- e) Iniciador: Persulfato de potasio (PPS),  $K_2S_2O_8$ , de Pro-- ductos Químicos Monterrey, S. A., 99% de pureza, grado reactivo.
- f) Monómeros: estireno (S),  $C_8H_8$ , de PEMEX, 99.5% de pureza; metacrilato de metilo (MMA),  $C_5H_8O_2$ , de Fenoc-- química, S. A., 99.8% de pureza y acrilato de butilo (AB),  $C_7H_{12}O_2$ , de Celanese Mexicana, - S. A., 99% de pureza. Los tres, grado reactivo.



## 2. DESCRIPCION DEL EQUIPO

La síntesis de los diversos terpolímeros se llevó a cabo mediante un proceso batch isotérmico, empleando un reactor cilíndrico de vidrio, enchaquetado para controlar la temperatura, de 1 litro de capacidad, provisto de una tapa con cuatro boquillas esmeriladas interiormente, las cuales sirven para hacer las conexiones necesarias. La tapa se fija al reactor mediante una abrazadera. En el interior del reactor se encuentran dos mamparas, cuya función es homogeneizar el sistema reaccionante. En la parte inferior se localiza una llave para la toma de muestras. Ver fig. 1.

El reactor está equipado con:

- (1) Agitador de aspas rectangulares de acero inoxidable, conectado a un motor eléctrico de velocidad variable, pasando el eje a través de un sello de mercurio y aceite para evitar el escape de los monómeros y la entrada de aire al reactor.
- (2) Termómetro de  $-10$  a  $100^{\circ}\text{C}$ , con divisiones de  $0.1^{\circ}\text{C}$  para registrar la temperatura de la mezcla de reacción.
- (3) Tubo de vidrio (que llega hasta el fondo del reactor) para burbujear nitrógeno y crear una atmósfera inerte.
- (4) Condensador para impedir la fuga de monómeros, conectado a una bomba para la recirculación del agua de enfriamiento.

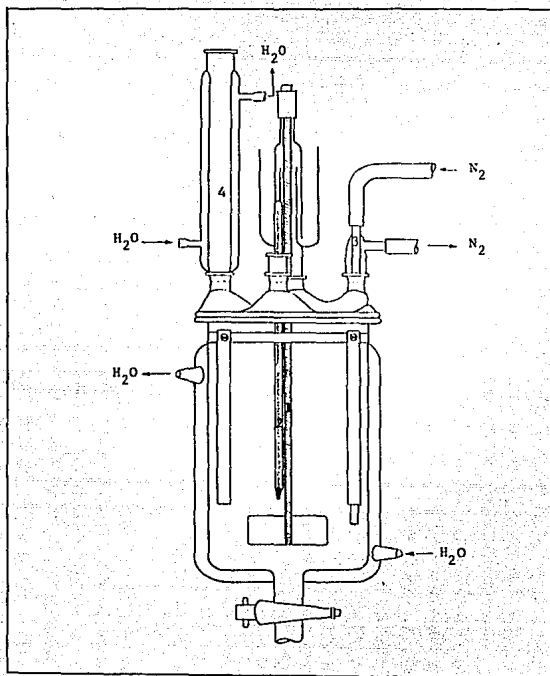


FIG. 1. Reactor de polimerización.

Se cuenta además con un sistema de calentamiento del agua, dotado de un termostato eléctrico con control automático de temperatura que permite la recirculación de agua caliente a la chaqueta del reactor (con un intervalo de 0 a 100°C y variaciones de 1°C).

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las primeras cinco corridas se realizaron para determinar las condiciones de operación más adecuadas para la terpolimerización en emulsión, de manera -- que el ciclo total de reacción fuera de tres horas, se procuró tomar un número suficiente de muestras para obtener datos cinéticos.

En los primeros experimentos se analizó el efecto de la temperatura, cantidad de iniciador y forma de adicionar el iniciador sobre la velocidad de polimerización (ver tabla 3.1).

En la terpolimerización No. 5 se adaptó un condensador al reactor para impedir la fuga de los monómeros a la atmósfera.

Las condiciones experimentales más apropiadas para realizar el estudio cinético por medio de cromatografía de gases, fueron las de esta corrida, excepto el tiempo de reacción. Estos parámetros se mantuvieron constantes:

|                                          |       |
|------------------------------------------|-------|
| -Medio de dispersión (H <sub>2</sub> O): | 600 g |
| -Emulsificante (LSS):                    | 2.5 g |

TABLA 3.1. FORMULACIONES EXPERIMENTALES

| EXPERIMENTO     | ESTIRENO<br>(g) | METACRILATO<br>DE METILO<br>(g) | ACRILATO DE<br>BUTILO<br>(g) | AGUA<br>(g) | LSS<br>(g) | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>(g) | n-DDM<br>(g) | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>(g) | T<br>(°C) | t<br>(Hr) |
|-----------------|-----------------|---------------------------------|------------------------------|-------------|------------|----------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------|-----------|-----------|
| 1               | 33.33           | 33.33                           | 33.33                        | 600.0       | 2.5        | 2.0                                    | 0.5          | 0.2                                                 | 50        | 3         |
| 2               | 33.33           | 33.33                           | 33.33                        | 600.0       | 2.5        | 2.0                                    | 0.5          | 0.2                                                 | 55        | 3         |
| 3               | 33.33           | 33.33                           | 33.33                        | 600.0       | 2.5        | 2.0                                    | 0.5          | 0.4 <sup>a</sup>                                    | 50        | 3         |
| 4               | 33.33           | 33.33                           | 33.33                        | 600.0       | 2.5        | 2.0                                    | 0.5          | 0.4 <sup>a</sup>                                    | 55        | 3         |
| 5 <sup>b</sup>  | 33.33           | 33.33                           | 33.33                        | 600.0       | 2.5        | 2.0                                    | 0.5          | 0.4 <sup>a</sup>                                    | 55        | 3         |
| 6 <sup>b</sup>  | 33.33           | 33.33                           | 33.33                        | 600.0       | 2.5        | 2.0                                    | 0.5          | 0.4 <sup>a</sup>                                    | 55        | 4         |
| 7 <sup>b</sup>  | 50.00           | 25.00                           | 25.00                        | 600.0       | 2.5        | 2.0                                    | 0.5          | 0.4 <sup>a</sup>                                    | 55        | 4         |
| 8 <sup>b</sup>  | 25.00           | 25.00                           | 50.00                        | 600.0       | 2.5        | 2.0                                    | 0.5          | 0.4 <sup>a</sup>                                    | 55        | 4         |
| 9 <sup>b</sup>  | 25.00           | 50.00                           | 25.00                        | 600.0       | 2.5        | 2.0                                    | 0.5          | 0.4 <sup>a</sup>                                    | 55        | 4         |
| 10 <sup>b</sup> | 45.00           | 35.00                           | 20.00                        | 600.0       | 2.5        | 2.0                                    | 0.5          | 0.4 <sup>a</sup>                                    | 55        | 4         |

a: adición del iniciador en dos etapas (0.2 g al tiempo t = 0 y 0.2 g al tiempo t = 120 minutos).

b: adaptación de un condensador al reactor.

|                                                  |                                  |
|--------------------------------------------------|----------------------------------|
| -Electrolito ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ):       | 2.0 g                            |
| -Agente de transferencia (n-DDM):                | 0.5 g                            |
| -Monómeros (S + MMA + AB):                       | 100 g                            |
| -Iniciador ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ): | 0.4 g (adicionado en dos etapas) |
| -Temperatura:                                    | 55°C                             |
| -Velocidad de agitación:                         | 250 rpm                          |
| -Atmósfera de nitrógeno:                         | 2 mm Hg (a la salida)            |
| -Tiempo de reacción:                             | 4 horas                          |

Una vez establecidas las condiciones de operación más adecuadas, se efectuaron otros cinco experimentos, en los que se mantuvieron constantes todos los parámetros, salvo la relación de los monómeros estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo alimentada (ver tabla 3.1).

Cada corrida comprende las siguientes operaciones:

- a) Lavado de los monómeros: los monómeros estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo, se encuentran inhibidos, los dos primeros con p-t-butil catecol y el tercero con metil hidroquinona; por lo que fue necesario lavarlos, minutos antes de empezar la corrida, con el procedimiento siguiente:

-Mezclar en un embudo de separación en una relación en volumen 1:1, monómero:solución de NaOH al 3% en peso.

-Agitar vigorosamente.

-Dejar reposar la mezcla para la separación de fases y deshochar la fase

acuosa.

-Esta operación se repite tres veces.

-El monómero limpio se lava con agua deionizada para eliminar los restos de NaOH.

-La operación de lavado también se repite tres veces.

b) Desoxigenación del agua: el agua destilada y deionizada que sirvió como medio continuo en la reacción de terpolimerización fue hervida durante -- cinco minutos antes de iniciarse la polimerización para eliminar el oxígeno no disuelto en ella, ya que éste inhibe la reacción.

c) Carga del reactor: agregar por una de las boquillas del reactor, previamente pesada:

-Agua deionizada, recién hervida. Dejando aproximadamente 30 mililitros -- para disolver los reactivos sólidos.

-Lauril sulfato de sodio (LSS) disuelto en agua.

-Carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) disuelto en agua.

-Burbujeo de nitrógeno. Antes de agregar el resto de los reactivos se conecta la agitación y calentamiento, haciendo pasar una corriente de nitrógeno cinco minutos antes de iniciar la reacción y en el transcurso de ésta, a fin de mantener una atmósfera inerte.

d) Muestreo: se tomaron muestras de aproximadamente 10 mililitros a diferentes intervalos de tiempo en frascos ámbar previamente etiquetados, a los que se les agregó 0.5 ml de solución de hidroquinona (ver cálculos) con --

el objeto de detener la reacción. Se mantuvieron en refrigeración para impedir la volatilización de los monómeros, de manera que al analizarlos se obtengan resultados confiables.

Sobre las muestras se verificaron los siguientes análisis:

- Cromatografía de gases (CG): cuantificación de monómeros residuales.
- Gravimetría: cálculo de la conversión total en función del tiempo.
- Dispersión de luz: medición del diámetro promedio de partículas.
- Cromatografía de permeación en gel (GPC): obtención de la distribución de pesos moleculares.
- Resonancia magnética nuclear protónica ( $^1\text{H-NMR}$ ): análisis de la composición del terpolímero.

- e) Coagulación del látex y secado: el producto obtenido de la polimerización es una emulsión, la cual puede utilizarse directamente o bien en forma sólida. Esto se logra coagulando el látex con un agente que desestabilice la emulsión. El desestabilizante no debe disolver al terpolímero, por lo que en este caso se empleó metanol absoluto, grado reactivo, agregándose gota a gota y con agitación hasta coagulación total. En seguida se filtró al vacío y lavó con agua deionizada.

El polímero coagulado se colocó en la estufa de vacío a una temperatura de  $40 \pm 3^\circ\text{C}$  hasta peso constante.

- f) Purificación de las muestras: para el análisis por cromatografía de per-

meación en gel (GPC) y resonancia magnética nuclear protónica ( $\text{RMN-H}^+$ ). - fue indispensable la purificación de las cuatro muestras de cada corrida, tomadas a intervalos de una hora.

La purificación de las muestras se realizó de la manera siguiente:

- Disolver el terpolímero seco en cloroformo, grado reactivo, en una relación sólido:solvente de 1:10 hasta disolución completa.
- Decantar para eliminar materia inorgánica y algunas fracciones de LSS e hidroquinona, insolubles en cloroformo.
- Agregar metanol absoluto, grado reactivo, hasta precipitación total del terpolímero puro, toda vez que los monómeros residuales, LSS e hidroquinona quedan en solución en la mezcla metanol/cloroformo.
- Secar el precipitado en la estufa de vacío a una temperatura de  $40 \pm 3^\circ\text{C}$  durante 48 horas aproximadamente.
- Todos los pasos se repiten tantas veces como sea necesario, a fin de obtener un producto lo más puro posible.

### 3.1 Cromatografía de Gases

El estudio cinético por cromatografía de gases (CG) se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer, Sigma 3B con detector de ionización de flama y una estación de datos Sigma 15, acoplados por una interfase.

La columna del cromatógrafo es de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de -



diámetro interno y una longitud de 3 pies, empacada con carbowax 20M 5% sobre cromosorb AW 80/100.

A continuación se detalla la forma de operarlo:

a) Antes de encender el cromatógrafo, fijar el switch de protección del horno a la máxima temperatura permitida para la columna (250°C en este caso).

b) Fijar los siguientes flujos de gases:

Helio: 12 ml/min

Aire: 300 ml/min

c) Encender el cromatógrafo.

d) Para trabajar en forma isotérmica, introducir los valores deseados de temperaturas del inyector, columna y detector.

Inyector: 180°C

Columna: 100°C

Detector: 180°C

e) Presionar el botón "detector B" para una polaridad positiva en el canal -- "B".

f) Una vez estabilizadas las temperaturas, prender la flama como se indica a-

continuación:

- El flujo de aire ya se tiene con anterioridad fijado a 300 ml/min.
- Fijar el flujo de hidrógeno en el canal "B" a 60 ml/min.
- Levantar la palanca de la válvula del canal "B" por un espacio de 10 segundos para purgar el aire de la línea de hidrógeno y volver a cerrar la válvula bajando la palanca.
- Presionar el botón de ignición del canal "B". Al encenderse la flama se escucha un ligero ruido "pop" en el detector. Para confirmar el encendido, sostener un vidrio o un espejo cerca del detector, en cuya superficie se podrá observar la condensación de los productos de combustión.

g) Incrementar el flujo de helio hasta 25 ml/min.

h) Las muestras ya pueden inyectarse al cromatógrafo.

Las muestras de cada corrida se analizaron efectuando las operaciones siguientes:

- 1) Checar que el séptum esté en buenas condiciones, es decir, que tenga pocas perforaciones.
- 2) Verificar la sensibilidad del cromatógrafo, inyectando 0.2 microlitros de una solución de estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo en di sulfuro de carbono.

- 3) Agitar muy bien la muestra para homogenizar la emulsión.
- 4) Tomar aproximadamente 2 microlitros de la muestra con la jeringa.
- 5) Invertir la jeringa y empujar el émbolo hasta tener 0.2 microlitros que -- han de inyectarse.
- 6) Lavar la jeringa con disulfuro de carbono, succionando y expulsando, tantas veces como sea necesario.
- 7) Extraer el émbolo y secar al vacío para eliminar las trazas de disulfuro de carbono.
- 8) Efectuar tres inyecciones de la misma muestra, repitiendo todos los pasos a partir de (3). Tratar de que las inyecciones sean lo más similares posible, a fin de obtener buena repetibilidad en los resultados.
- 9) Repetir lo mismo a partir de (3) para todas las muestras (21 en el presente caso).
- 10) Con los resultados obtenidos se pueden determinar los monómeros residuales, conversión total y composición del terpolímero S/MMA/AD.

### 3.2 Gravimetría

Mediante un método gravimétrico fue sencillo calcular la conversión total en función del tiempo.

Los pasos seguidos fueron:

- Construir charolas de papel aluminio, tantas como muestras se hayan tomado.
- Etiquetar las charolas.
- Pesar las charolas vacías.
- Vaciar aproximadamente un mililitro de la muestra correspondiente a la charola.
- Pesar las charolas con muestra líquida.
- Introducir las muestras a la estufa y secar al vacío a una temperatura constante de  $40 \pm 3^\circ\text{C}$  durante 48 horas aproximadamente.
- Pesar las charolas con muestra seca.
- Obtener el peso de sólidos en la muestra.
- Con estos valores efectuar cálculos (ver pág. 60).

### 3.3 Dispersión de Luz

Por el método de dispersión de luz se determinó el diámetro promedio de partículas, una vez conocido éste y la composición del terpolímero, puede calcularse el número promedio de partículas.

El equipo utilizado fue un analizador de partículas marca Coulter, modelo-N4.

A continuación se describe el procedimiento de análisis:

- Seleccionar el programa de determinación de diámetro promedio de partículas.
- Dejar que el equipo se estabilice por espacio de 5 minutos.
- Checar que el analizador de partículas funciona bien, usando un estándar de poliestireno, cuyo diámetro promedio es 41 nanómetros.
- La muestra a analizar debe estar a temperatura ambiente y completamente homogénea.
- Agregar a la celda una o dos gotas de látex y diluir con agua deionizada.
- Eliminar las burbujas de aire del interior de la celda. Tener cuidado de que la celda esté seca.
- Colocar la celda en el interior del analizador y cerrar el compartimiento de muestras, dejando que se estabilice la temperatura de la muestra por un espacio de 5 minutos.
- Medir la concentración de partículas en la celda, la cual debe estar entre  $5 \times 10^{-4}$  y  $1 \times 10^{-6}$ .
- Por medio del teclado, iniciar la determinación del diámetro promedio de partículas.
- Tomar los datos necesarios que aparecen en la pantalla del analizador de partículas.

### 3.4 Cromatografía de Permeación en Gel

El equipo utilizado para obtener la distribución de los pesos moleculares de las muestras de polímero, es un cromatógrafo de líquidos modelo Waters.

Las columnas del cromatógrafo están empacadas con esferas semi-rígidas de copolímero entrecruzado de estireno/divinilbenceno con diámetro de poro de  $10^6$ ,  $10^5$ ,  $10^4$  y 500 Å.

Las condiciones experimentales fueron:

- Fase móvil: tolueno, grado reactivo, para cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).
- Flujo de la fase móvil: 1.3 ml/min.
- Presión: 1000 psig.

El análisis se realizó de la siguiente manera:

Preparación de los estándares y trazado de la curva de calibración:

- Pesar 0.01 gramos de cada uno de los estándares en un matraz aforado de 10 mililitros.
- Agregar tolueno grado reactivo (HPLC) al matraz, aforar y disolver durante 24 horas.
- Inyectar un volumen de 200 microlitros de cada estándar, cerrando la válvula que conecta el loop con el sistema de bombeo.

- Obtener de los cromatogramas los tiempos de retención.
- Graficar tiempo de retención contra logaritmo del peso molecular.
- Trazar la curva de calibración y obtener los coeficientes de la ecuación:

$$M = D_0 + D_1 RT + D_2 (RT)^2 + D_3 (RT)^3$$

donde:

M: peso molecular

RT: tiempo de retención

Una vez obtenidos los coeficientes de la expresión anterior, se puede determinar el peso molecular de la muestra polimérica que ha de analizarse.

Los estándares utilizados fueron de poliestireno lineal de distintos pesos moleculares y se obtuvieron los siguientes resultados:

| Tiempo de Retención<br>(min) | Peso Molecular |
|------------------------------|----------------|
| 19.10                        | 3 800 000      |
| 19.51                        | 2 700 000      |
| 20.13                        | 1 200 000      |
| 23.17                        | 200 000        |
| 26.01                        | 35 000         |
| 29.41                        | 3 600          |
| 30.02                        | 2 350          |

Preparación de las muestras:

- Pesar 0.02 g de muestra purificada y colocarlo en un matraz aforado de --  
10 mililitros.
- Disolver la muestra durante 24 horas con tolueno HPLC.
- Filtrar con filtro de teflón de 0.5 micras de diámetro de poro.
- Inyectar un volumen de 200 microlitros de muestra para obtener el cromato-  
grama.
- La secuencia anterior se repite para cada muestra.

La información proporcionada por los cromatogramas es:

|                                     |                |
|-------------------------------------|----------------|
| -Peso molecular número promedio     | NO - AVG       |
| -Peso molecular peso promedio       | WT - AVG       |
| -Peso molecular z-promedio          | Z - AVG        |
| -Peso molecular viscosidad promedio | $V_{in}$ - AVG |
| -Viscosidad intrínseca promedio     | $M_{in}$ - AVG |

Los resultados se muestran en la tabla 4.37.

Una explicación más amplia acerca de este método de análisis puede verse -  
en el apéndice de esta tesis.

### 3.5 Resonancia Magnética Nuclear Protónica

La determinación de la composición del terpolímero se llevó a cabo por re-  
sonancia magnética nuclear protónica, utilizando para ello un espectrómetro ---



NMR, marca Varian, modelo EM-390, que opera a 90 MHz y 22 500 Gauss.

El procedimiento de análisis para cada muestra fue el siguiente:

- Pesar 0.70 g de muestra purificada.
- Disolver por 24 horas en cloroformo deuterado ( $\text{DCCl}_3$ ), grado reactivo.
- Tomar un mililitro de muestra y agregarlo a la celda.
- Colocar la celda en el compartimiento para muestras y efectuar el análisis.
- Del espectro obtenido puede calcularse la composición relativa del terpolímero.

Los resultados se especifican en la tabla 4.36.

En el anexo de este trabajo se detalla un poco más acerca de esta técnica experimental.

#### 4. CALCULOS

##### 4.1 Monómeros Residuales

Los monómeros residuales se calcularon para cada una de las corridas a partir de los datos de cromatografía de gases, a fin de seguir la cinética de la terpolimerización en emulsión.

Para cuantificar los monómeros residuales se hizo lo siguiente:

- a) Con los datos obtenidos por cromatografía de gases se construyeron gráficas de áreas de los picos de estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo contra tiempo.
- b) Debido a la dispersión de los resultados experimentales fue necesario hacer un ajuste de las curvas a fin de obtener las más representativas del fenómeno estudiado, siendo el mejor ajuste, en todos los casos, un polinomio de tercer grado.
- c) De las curvas ajustadas se tomaron los valores de las áreas de los picos -- al tiempo  $t = 0$  de estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo -- ( $A_{S_0}$ ,  $A_{MMA_0}$  y  $A_{AB_0}$ ), respectivamente y corresponden a la concentración alimentada de cada uno de estos monómeros ( $A_{S_0} = S_0$ ,  $A_{MMA_0} = MMA_0$  y  $A_{AB_0} = AB_0$ ).
- d) Tomar los valores ajustados de áreas para cada uno de los monómeros a diferentes intervalos de tiempo ( $A_{S_R}$ ,  $A_{MMA_R}$  y  $A_{AB_R}$ ).
- e) Calcular los monómeros residuales:

$$S_R = \frac{S_0}{A_{S_0}} (A_{S_R}) \dots \dots \dots (18)$$

$$MMA_R = \frac{MMA_0}{A_{MMA_0}} (A_{MMA_R}) \dots \dots \dots (19)$$

$$A_{BR} = \frac{A_{BO}}{A_{ABO}} (A_{ABR}) \dots \dots \dots (20)$$

donde:

$S_R$ : estireno residual al tiempo "t" (g)

$S_O$ : estireno alimentado (g)

$A_{SR}$ : área del pico de estireno residual al tiempo "t"

$A_{SO}$ : área del pico de estireno al tiempo  $t = 0$

$MMA_R$ : metacrilato de metilo residual al tiempo "t" (g)

$MMA_O$ : metacrilato de metilo alimentado (g)

$A_{MMA_R}$ : área del pico de metacrilato de metilo residual al tiempo "t"

$A_{MMA_O}$ : área del pico de metacrilato de metilo al tiempo  $t = 0$

$AB_R$ : acrilato de butilo residual al tiempo "t" (g)

$AB_O$ : acrilato de butilo alimentado (g)

$A_{AB_R}$ : área del pico de acrilato de butilo residual al tiempo "t"

$A_{AB_O}$ : área del pico de acrilato de butilo al tiempo  $t = 0$

f) Monómero residual total:

$$M_{RT} = S_R + MMA_R + AB_R \dots \dots \dots (21)$$

g) Conversión total:

$$M_{RT} = M_A - M_A(x_t^G)$$

$$M_{RT} = M_A(1 - x_t^G)$$

$$x_t^G = 1 - \frac{M_{RT}}{M_A} \dots \dots \dots (22)$$

donde:

$x_t^G$ : conversión total al tiempo "t" por CG

$M_{RT}$ : monómero residual total al tiempo "t" (g)

$M_A$ : monómero total alimentado (g)

h) Composición del terpolímero:

$$S_T = S_O - S_R \dots \dots \dots (23)$$

$$MMA_T = MMA_O - MMA_R \dots \dots \dots (24)$$

$$AB_T = AB_O - AB_R \dots \dots \dots (25)$$

donde:

$S_T$ : estireno adicionado al terpolímero (g)

$MMA_T$ : metacrilato de metilo adicionado al terpolímero (g)

$AB_T$ : acrilato de butilo adicionado al terpolímero (g)

Ejemplificando la secuencia anterior con la muestra tomada a los 15 minutos, de la corrida 6:

$$\begin{aligned}
 \text{c) } A_{S_O} &: 2\,592.98 \\
 S_O &: 33.33 \text{ g} \\
 A_{MMA_O} &: 1\,217.58 \\
 MMA_O &: 33.33 \text{ g} \\
 A_{AB_O} &: 1\,853.43 \\
 AB_O &: 33.33 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{d) } A_{S_R} &: 2\,496.89 \\
 A_{MMA_R} &: 1\,014.35 \\
 A_{AB_R} &: 1\,833.67
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{e) } S_R &= \frac{33.33 \text{ g}}{2\,592.98} (2\,496.89) \\
 S_R &= 31.96 \text{ g} \\
 MMA_R &= \frac{33.33 \text{ g}}{1\,217.58} (1\,014.35) \\
 MMA_R &= 27.79 \text{ g} \\
 AB_R &= \frac{33.33 \text{ g}}{1\,853.43} (1\,833.67) \\
 AB_R &= 33.01 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$f) M_{RT} = 31.96 \text{ g} + 27.79 \text{ g} + 33.01 \text{ g}$$

$$M_{RT} = 92.76 \text{ g}$$

$$g) X_t^G = 1 - \frac{92.76 \text{ g}}{100.00 \text{ g}}$$

$$X_t^G = 0.0724$$

$$h) S_T = 33.33 \text{ g} - 31.96 \text{ g}$$

$$S_T = 1.37 \text{ g}$$

$$MMA_T = 33.33 \text{ g} - 27.79 \text{ g}$$

$$MMA_T = 5.54 \text{ g}$$

$$AB_T = 33.33 \text{ g} - 33.01 \text{ g}$$

$$AB_T = 0.32 \text{ g}$$

Los resultados de cada corrida se reportan en las tablas del capítulo IV.

#### 4.2 Conversión Total

Para determinar la conversión total en función del tiempo, se empleó un método gravimétrico, descrito anteriormente. Este análisis solamente se efectuó - en los experimentos del 1 al 5.

Estos datos permitieron trazar las curvas de conversión total contra tiem-

po.

Para el cálculo de la conversión total se aplicó la ecuación:

$$X_t = \frac{M_s - M_h - (F_c \times M_l)}{F_m \times M_l} \dots \dots \dots (26)$$

donde:

$X_t$ : conversión total al tiempo "t" por gravimetría

$M_s$ : peso de la muestra seca (g)

$M_h$ : peso de la hidroquinona (g)

$M_l$ : peso de la muestra líquida (g)

$F_c$ : fracción en peso de los compuestos no volátiles presentes en el medio --  
reaccionante al tiempo  $t = 0$  y corresponde a LSS,  $Na_2CO_3$ , n-DDM y  $K_2S_2O_8$

$F_m$ : fracción en peso de los monómeros contenidos en la mezcla reaccionante --  
al tiempo  $t = 0$

$$F_c = \frac{m_{LSS} + m_{Na_2CO_3} + m_{n-DDM} + m_{K_2S_2O_8}}{m_T} \dots \dots \dots (27)$$

$$F_m = \frac{M_A}{m_T} \dots \dots \dots (28)$$

$$m_T = m_{H_2O} + M_A + m_{LSS} + m_{Na_2CO_3} + m_{n-DDM} + m_{K_2S_2O_8} \dots \dots \dots (29)$$

donde:

$m_{H_2O}$ : cantidad de agua alimentada (g)

|                   |                                        |
|-------------------|----------------------------------------|
| $M_A$ :           | monómero total alimentado (g)          |
| $m_{LSS}$ :       | lauril sulfato de sodio alimentado (g) |
| $m_{Na_2CO_3}$ :  | carbonato de sodio alimentado (g)      |
| $m_{n-DDM}$ :     | n-dodecil mercaptano alimentado (g)    |
| $m_{K_2S_2O_8}$ : | persulfato de potasio alimentado (g)   |

Por ejemplo, para el experimento 1 se tiene:

$t$ : 15 minutos

$M_B$ : 0.0124 g

$M_1$ : 1.3278 g

$M_h$ :  $6.7833 \times 10^{-4}$  g

$F_c$ :  $7.3737 \times 10^{-3}$

$F_m$ : 0.1418

$$x_t = \frac{0.0124 \text{ g} - 6.7833 \times 10^{-4} \text{ g} - (7.3737 \times 10^{-3} \times 1.3278 \text{ g})}{0.1418 \times 1.3278 \text{ g}}$$

$$x_t = 0.0102$$

Los resultados se muestran en las tablas 4.1 a 4.5.

#### 4.3 Inhibidor

Como se mencionó antes, para evitar que la reacción prosiguiera, fue nece-



sario adicionar un inhibidor a las muestras tomadas a los distintos intervalos de tiempo; por lo que en este caso se utilizó hidroquinona.

El cálculo de la cantidad necesaria de hidroquinona para inhibir la polimerización en cada muestra, se efectuó en base a las moles iniciales de persulfato de potasio (iniciador), es decir, considerando que no se ha consumido nada de éste. La relación molar iniciador:inhibidor fue 2:1.

Secuencia para calcular la cantidad de inhibidor:

|                                |                                   |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| -Volumen de fase acuosa:       | 600 ml                            |
| -Cantidad de iniciador:        | 0.2 g                             |
| -Peso molecular del iniciador: | 270.32 g/gmol                     |
| -Concentración del iniciador:  | $1.2331 \times 10^{-3} \text{ M}$ |

Tomando en cuenta que la relación molar iniciador:inhibidor fue 2:1, el número de moles requerido de hidroquinona es la mitad del número de moles de iniciador.

Peso molecular de la hidroquinona: 110.11 g/gmol

$$\text{Gramos de hidroquinona} = \frac{1.2331 \times 10^{-3} \text{ M} \times 110.11 \text{ g/gmol} \times 0.6 \text{ litros}}{2}$$

$$\text{Gramos de hidroquinona} = 0.0407 \text{ g}$$

En consecuencia, para neutralizar 0.2 g de iniciador se requirió 0.0407 g de hidroquinona. Pero las muestras tomadas fueron de 10 mililitros, entonces se

calculó la cantidad de iniciador presente en ese volumen.

Para un volumen de 10 ml:

$$\text{Cantidad de iniciador} = \frac{0.2 \text{ g}}{600 \text{ ml}} (10 \text{ ml}) = 33.3333 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$\text{Cantidad de hidroquinona} = \frac{0.0407 \text{ g}}{600 \text{ ml}} (10 \text{ ml}) = 6.7833 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Se preparó una solución de hidroquinona de 50 ml y se agregó 0.5 ml a cada muestra.

El volumen preparado no fue mayor, debido a que la hidroquinona se oxida - en presencia de aire y expuesta a la luz.

La hidroquinona requerida fue:

$$\text{Gramos de hidroquinona} = \frac{6.7833 \times 10^{-4} \text{ g}}{0.5 \text{ ml}} (50 \text{ ml}) = 0.0678 \text{ g}$$

#### 4.4 Número Promedio de Partículas

Conociendo el diámetro promedio de partículas y la composición del terpolímero, puede determinarse el número promedio de partículas por centímetro cúbico de emulsión mediante la ecuación:

$$N_p = \frac{\text{vol. de terpolímero}}{(\text{vol. de partícula})(\text{vol. total de fase})} \dots \dots \dots (30)$$

$$\text{vol. de terpolímero} = \frac{\text{masa del terpolímero}}{\text{densidad del terpolímero}} \dots \dots \dots (31)$$

$$\text{masa del terpolímero} = M_A(X_t^G) = 100 X_t^G \dots \dots \dots (32)$$

$$\text{densidad del terpolímero} = \rho_{PS} f_{PS} + \rho_{PMMA} f_{PMMA} + \rho_{PAB} f_{PAB}$$

donde:

$\rho_{PS}$ : densidad del poliestireno ( $\text{g/cm}^3$ )

$f_{PS}$ : fracción en peso de poliestireno al tiempo "t"

$\rho_{PMMA}$ : densidad del polimetacrilato de metilo ( $\text{g/cm}^3$ )

$f_{PMMA}$ : fracción en peso de polimetacrilato de metilo al tiempo "t"

$\rho_{PAB}$ : densidad del poliácrlato de butilo ( $\text{g/cm}^3$ )

$f_{PAB}$ : fracción en peso de poliácrlato de butilo al tiempo "t"

Sustituyendo los valores de las densidades en la expresión anterior:

$$\text{densidad del terpolímero} = 1.12f_{PS} + 1.19f_{PMMA} + 1.08f_{PAB} \dots \dots \dots (33)$$

Sustituir las ecuaciones (32) y (33) en (31):

$$\text{vol. del terpolímero} = \frac{100 X_t^G}{(1.12f_{PS} + 1.19f_{PMMA} + 1.08f_{PAB})} \dots \dots \dots (34)$$

vol. total = vol. fase acuosa + vol. fase orgánica

$$\text{vol. total} = V_{H_2O} + V_{S_o} + V_{MMA_o} + V_{AB_o}$$

$$V_{H_2O}: 600 \text{ cm}^3$$

$$\text{vol. total} = 600 + \left( \frac{S_o}{\rho_S} + \frac{MMA_o}{\rho_{MMA}} + \frac{AB_o}{\rho_{AB}} \right) \dots \dots \dots (35)$$

$\rho_S$ : densidad del estireno ( $\text{g/cm}^3$ )

$\rho_{MMA}$ : densidad del metacrilato de metilo ( $\text{g/cm}^3$ )

$\rho_{AB}$ : densidad del acrilato de butilo ( $\text{g/cm}^3$ )

$$\text{vol. de partícula} = \left( \frac{4}{3} \pi \right) \frac{d_p^3}{8} = 0.5236 d_p^3 \dots \dots \dots (36)$$

Sustituir las ecuaciones (34), (35) y (36) en (30):

$$N_p = \frac{100 X_c^G}{0.5236 d_p^3 \left( 600 + \frac{S_o}{\rho_S} + \frac{MMA_o}{\rho_{MMA}} + \frac{AB_o}{\rho_{AB}} \right) (1.12f_{PS} + 1.19f_{PMMA} + 1.08f_{PAB})}$$

Esta ecuación se aplicó para cada uno de los experimentos, además cabe señalar que la conversión total calculada por cromatografía de gases puede sustituirse por la obtenida por gravimetría.

Sustituyendo los valores correspondientes a la corrida 6:

$$S_o = MMA_o = AB_o = 33.33 \text{ g}$$

$$\rho_S: 0.906 \text{ g/cm}^3 \text{ (a } 20^\circ\text{C)}$$

$$\rho_{MMA}: 0.944 \text{ g/cm}^3 \text{ (a } 20^\circ\text{C)}$$

$$\rho_{AB}: 0.8986 \text{ g/cm}^3 \text{ (a } 20^\circ\text{C)}$$

$$N_p = \frac{100 x_t^G}{0.5236 d_p^3 \left( 600 + \frac{33.33}{0.906} + \frac{33.33}{0.944} + \frac{33.33}{0.8986} \right) (1.12 f_{PS} + 1.19 f_{PMMA} + 1.08 f_{PAB})}$$

$$N_p = 0.2693 \frac{x_t^G}{(1.12 f_{PS} + 1.19 f_{PMMA} + 1.08 f_{PAB}) d_p^3}$$

Ejemplificando estos cálculos para la corrida 6:

t: 15 minutos

$x_t^G$ : 0.0724

$f_{PS}$ : 0.1896

$f_{PMMA}$ : 0.7652

$f_{PAB}$ : 0.0452

$d_p$ :  $6.2 \times 10^{-6}$  cm

$$N_p = 0.2693 \frac{0.0724}{(1.12 \times 0.1896 + 1.19 \times 0.7652 + 1.08 \times 0.0452) (6.2 \times 10^{-6})^3}$$

$$N_p = 0.69 \times 10^{14} \text{ partículas/cm}^3$$

De esta misma forma se efectuaron los cálculos para todos los experimentos. Los resultados se enlistan en las tablas del capítulo IV.

#### **IV. RESULTADOS Y DISCUSION**

Se efectuó una serie de diez experimentos, numerados del 1 al 10, de los cuales, los primeros cinco, es decir, del 1 al 5, sirvieron para determinar los parámetros experimentales más apropiados para llevar a cabo la reacción y de esta manera obtener datos suficientes para seguir la cinética de la terpolimerización en emulsión.

La selección de las condiciones de operación se hizo en base a la comparación de los resultados de conversión entre las diferentes corridas; siendo la más aceptable la 5, ya que en ésta se obtiene una buena conversión y suficientes datos cinéticos. Ver pág. 96.

En los experimentos 6 a 10 se estudió el efecto de la variación de la relación de los monómeros estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo y al mismo tiempo la determinación de la cinética de la reacción de polimerización.

Los cálculos para cuantificar la conversión total se muestra en el capítulo III.

Los monómeros residuales se obtuvieron por análisis de cromatografía de gases y los cálculos se pueden ver en el capítulo III.

La composición de los terpolímeros se determinó a partir de los resultados cromatográficos, cuyos valores se enlistan en las tablas del capítulo IV.

El diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) se obtuvo por el método de dispersión de luz, empleando para ello un analizador de partículas Coulter N4.

Los resultados se reportan en las tablas del capítulo IV.

El número promedio de partículas ( $N_p$ ) se calculó una vez conocidos los resultados de: diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ), conversión total ( $X_c^G$  o  $X_c$ ) y composición del terpolímero ( $f_{PS}$ ,  $f_{PMMA}$  y  $f_{PAB}$ ) a los diferentes intervalos de tiempo.

Los valores del número promedio de partículas se muestran en las tablas -- del capítulo IV.

La determinación de los pesos moleculares de las muestras poliméricas se -- efectuó por el método de cromatografía de permeación en gel.

A este análisis se sometieron cuatro muestras de cada corrida, a fin de -- observar el comportamiento de las masas moleculares al paso del tiempo. Además -- ver el efecto que ocasiona la variación de la relación monomérica sobre el peso molecular.

Los resultados se encuentran reportados en la tabla 4.37.

La resonancia magnética nuclear protónica se realizó para determinar la -- composición molar de los terpolímeros y compararlos con la obtenida por cromatografía de gases. Se analizó una muestra para cada corrida (ver tabla 4.36).



## EXPERIMENTO 1

Las condiciones en que se realizó este experimento sirvió de referencia para la comparación de los resultados de las cuatro corridas consecuentes y de esta manera hacer la selección de las condiciones más convenientes para llevar a cabo las cinco terpolimerizaciones, base del estudio cinético realizado en esta investigación.

### 1. Cinética de reacción:

La conversión final fue del 58 por ciento.

En la gráfica 4.1 se observa que al inicio de la reacción, la polimerización es relativamente lenta, esto ocurre aproximadamente hasta los 105 minutos de iniciada la reacción, alcanzándose una conversión total del 45 por ciento. A medida que ésta transcurre se va haciendo más lenta.

### 2. Diámetro promedio de partículas:

La curva del diámetro promedio de partículas contra tiempo se muestra en la gráfica 4.2, en la que se aprecia un aumento del tamaño de partículas muy rápido, siendo éste de 54 nanómetros (540 A°) a 82 nanómetros (820 A°) a los 120 minutos de haberse iniciado la reacción, a partir de este momento el crecimiento de las partículas es más lento, obteniéndose un diámetro promedio final de 83 nanómetros (830 A°).

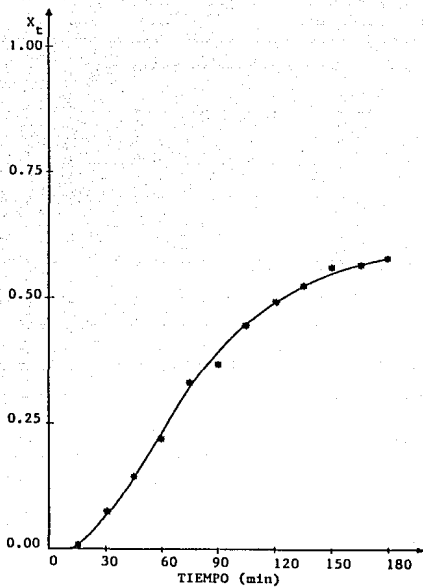
### 3. Número promedio de partículas:

En la gráfica 4.2 se puede ver que al inicio de la reacción el aumento del número promedio de partículas es rápido, esto ocurre entre los 15 y 90 minutos de iniciada la polimerización, a partir de aquí el número promedio de partículas tiende a mantenerse casi constante.

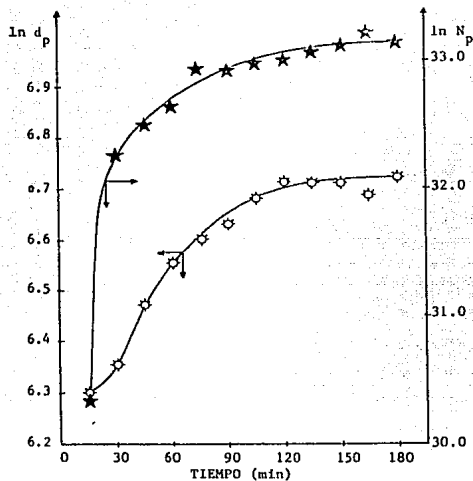
TABLA 4.1. EXPERIMENTO I

Resultados obtenidos de conversión total ( $X_t$ ), diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y número promedio de partículas ( $N_p$ ).

| Tiempo<br>(min) | $X_t$  | $d_p$<br>( $\text{\AA}$ ) | $N_p \times 10^{-14}$<br>(part/cm <sup>3</sup> ) | $\ln d_p$ | $\ln N_p$ |
|-----------------|--------|---------------------------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|
| 15              | 0.0102 | 545.3                     | 0.15                                             | 6.30      | 30.34     |
| 30              | 0.0806 | 574.7                     | 1.01                                             | 6.35      | 32.25     |
| 45              | 0.1456 | 647.0                     | 1.28                                             | 6.47      | 32.48     |
| 60              | 0.2220 | 704.7                     | 1.51                                             | 6.56      | 32.65     |
| 75              | 0.3290 | 734.7                     | 1.98                                             | 6.59      | 32.92     |
| 90              | 0.3678 | 759.3                     | 2.00                                             | 6.63      | 32.93     |
| 105             | 0.4467 | 796.7                     | 2.10                                             | 6.68      | 32.98     |
| 120             | 0.4896 | 821.7                     | 2.10                                             | 6.71      | 32.98     |
| 135             | 0.5250 | 822.7                     | 2.25                                             | 6.71      | 33.04     |
| 150             | 0.5583 | 820.7                     | 2.41                                             | 6.71      | 33.11     |
| 165             | 0.5676 | 800.7                     | 2.63                                             | 6.68      | 33.20     |
| 180             | 0.5816 | 829.3                     | 2.43                                             | 6.72      | 33.12     |



GRAFICA 4.1. Variación de la conversión total ( $X_c$ ) en función del tiempo ( $t$ ). Experimento 1 con alimentación de 33.33% de S, 33.33% de MMA y 33.33% de AB.



GRAFICA 4.2. Variación del diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y -- del número promedio de partículas ( $N_p$ ) en función del tiempo (t). Experimento 1 con alimentación de 33.33% de S, 33.33% de MMA y 33.33% de AB.

## EXPERIMENTO 2

En esta corrida únicamente se varió la temperatura de la reacción de terpolimerización en emulsión.

### 1. Cinética de reacción:

Al final de la reacción, 180 minutos, se alcanza una conversión del 61%.

En la gráfica 4.3 se aprecia una cinética de reacción relativamente rápida, obteniéndose una conversión total del 55 por ciento al tiempo de reacción  $t = 90$  minutos. A partir de este punto el avance de la polimerización es lenta, como puede verse al aumento de la conversión es del 55 al 61 por ciento.

### 2. Diámetro promedio de partículas:

A los 15 minutos después de empezada la reacción se tiene un diámetro promedio de partículas de 51 nanómetros y a los 75 minutos el diámetro es de 72 nanómetros, en este intervalo de tiempo se ve que el crecimiento de las partículas es rápido, en tanto que al final de la terpolimerización este incremento es lento, teniéndose un diámetro promedio final de 77 nanómetros.

Esta variación del diámetro promedio de partículas en función del tiempo puede apreciarse en la gráfica 4.4.

### 3. Número promedio de partículas:

El intervalo de crecimiento del número promedio de partículas se encuentra entre los 15 y 75 minutos de haber empezado la terpolimerización y cuyos valores van de  $1.8 \times 10^{14}$  a  $3.2 \times 10^{14}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

En la última etapa de la reacción la tendencia del número promedio de partículas es mantenerse constante.

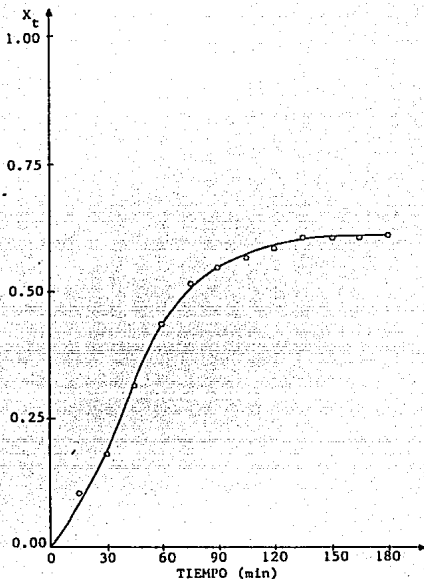
La curva de logaritmo natural del número promedio de partículas contra tiempo se muestra en la gráfica 4.4.

TABLA 4.2. EXPERIMENTO 2

Resultados obtenidos de conversión total ( $X_t$ ), diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y número promedio de partículas ( $N_p$ ).

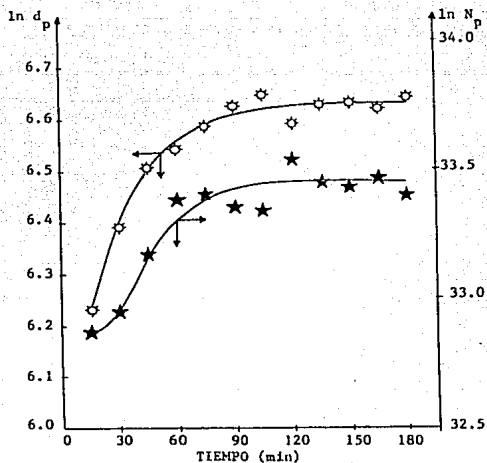
| Tiempo<br>(min) | $X_t$  | $d_p$<br>( $\text{\AA}$ ) | $N_p \times 10^{-14}$<br>(part/cm <sup>3</sup> ) | $\ln d_p$ | $\ln N_p$ |
|-----------------|--------|---------------------------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|
| 15              | 0.1042 | 508.5                     | 1.89                                             | 6.23      | 32.87     |
| 30              | 0.1814 | 596.7                     | 2.03                                             | 6.39      | 32.95     |
| 45              | 0.3178 | 668.7                     | 2.53                                             | 6.50      | 33.16     |
| 60              | 0.4368 | 691.7                     | 3.14                                             | 6.54      | 33.38     |
| 75              | 0.5136 | 725.0                     | 3.21                                             | 6.59      | 33.40     |
| 90              | 0.5477 | 752.7                     | 3.06                                             | 6.62      | 33.35     |
| 105             | 0.5666 | 768.3                     | 2.98                                             | 6.64      | 33.33     |
| 120             | 0.5851 | 726.6                     | 3.63                                             | 6.59      | 33.53     |
| 135             | 0.6069 | 754.7                     | 3.36                                             | 6.63      | 33.45     |
| 150             | 0.6042 | 758.5                     | 3.30                                             | 6.63      | 33.43     |
| 165             | 0.6049 | 750.7                     | 3.41                                             | 6.62      | 33.46     |
| 180             | 0.6097 | 767.0                     | 3.22                                             | 6.64      | 33.40     |





GRAFICA 4.3. Variación de la conversión total ( $X_t$ ) en función del tiempo (t). Experimento 2 con alimentación de 33.33% de S, 33.33% de MMA y 33.33% de AB. Estudio del efecto de la temperatura de reacción.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA



GRAFICA 4.4. Variación del diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y - del número promedio de partículas ( $N_p$ ) en función del tiempo (t). Ex perimento 2 con alimentación de 33.33% de S, 33.33% de MMA y 33.33%- de AB. Estudio del efecto de la temperatura de reacción.

### EXPERIMENTO 3

En este caso se estudió el efecto de la cantidad de iniciador adicionada - al medio reaccionante.

#### 1. Cinética de reacción:

La conversión total a los 180 minutos fue del 63 por ciento.

La curva de conversión en función del tiempo, muestra que al comienzo de - la reacción, la cinética es rápida, esto ocurre hasta los 75 minutos aproximada - mente, ya que a partir de este instante la reacción se hace más lenta. Ver grá - fica 4.5.

#### 2. Diámetro promedio de partículas:

La primera muestra tomada tiene un diámetro promedio de 50 nanómetros y la muestra tomada a los 90 minutos posee un diámetro promedio de 72 nanómetros. Es to significa que en este período el aumento del tamaño de partículas es rápido, contrario a lo que sucede al final de la reacción, obteniéndose un diámetro pro medio de 76 nanómetros (gráfica 4.6).

#### 3. Número promedio de partículas:

El incremento rápido del número promedio de partículas se aprecia hasta -- los 90 minutos después de iniciarse la polimerización, como puede observarse en

la gráfica 4.6.

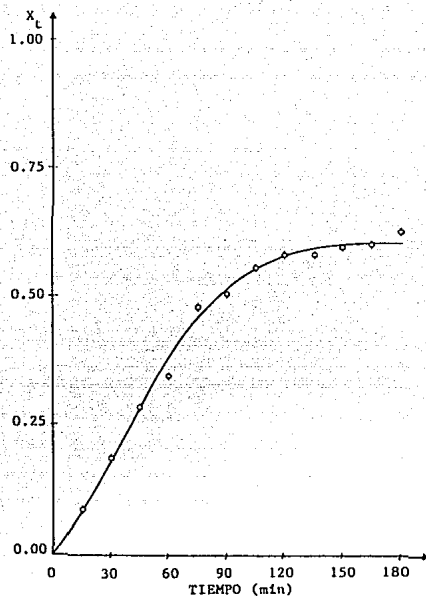
Los valores del número promedio de partículas en este período van de ---  
 $1.6 \times 10^{14}$  a  $3.1 \times 10^{14}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

El efecto producido por la cantidad de iniciador adicionada es bastante --  
similar al ocasionado por el incremento de la temperatura de la reacción de --  
terpolimerización, lo que se comprueba observando los resultados de conversión,  
tamaño y número de partículas.

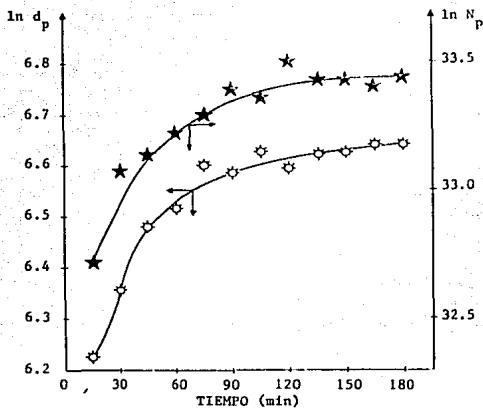
TABLA 4.3. EXPERIMENTO 3

Resultados obtenidos de conversión total ( $X_t$ ), diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y número promedio de partículas ( $N_p$ ).

| Tiempo<br>(min) | $X_t$  | $d_p$<br>( $\text{\AA}$ ) | $N_p \times 10^{-14}$<br>(part/cm <sup>3</sup> ) | $\ln d_p$ | $\ln N_p$ |
|-----------------|--------|---------------------------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|
| 15              | 0.0865 | 505.0                     | 1.60                                             | 6.22      | 32.71     |
| 30              | 0.1849 | 576.3                     | 2.30                                             | 6.36      | 33.07     |
| 45              | 0.2845 | 652.0                     | 2.45                                             | 6.48      | 33.13     |
| 60              | 0.3466 | 676.0                     | 2.67                                             | 6.52      | 33.22     |
| 75              | 0.4814 | 734.7                     | 2.89                                             | 6.60      | 33.30     |
| 90              | 0.5071 | 724.5                     | 3.18                                             | 6.58      | 33.39     |
| 105             | 0.5535 | 754.0                     | 3.08                                             | 6.62      | 33.36     |
| 120             | 0.5801 | 731.3                     | 3.53                                             | 6.59      | 33.50     |
| 135             | 0.5826 | 750.0                     | 3.29                                             | 6.62      | 33.43     |
| 150             | 0.5936 | 752.7                     | 3.32                                             | 6.62      | 33.43     |
| 165             | 0.6025 | 766.0                     | 3.19                                             | 6.64      | 33.40     |
| 180             | 0.6266 | 764.7                     | 3.34                                             | 6.64      | 33.44     |



GRAFICA 4.5. Variación de la conversión total ( $X_t$ ) en función del tiempo ( $t$ ). Experimento 3 con alimentación de 33.33% de S, 33.33% de MMA y 33.33% de AB. Estudio del efecto de la cantidad de iniciador adicionada.



GRAFICA 4.6. Variación del diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y -- del número promedio de partículas ( $N_p$ ) en función del tiempo (t). Experimento 3 con alimentación de 33.33% de S, 33.33% de MMA y 33.33% de AB. Estudio del efecto de la cantidad de iniciador adicionada.

#### EXPERIMENTO 4

La variante en este experimento fue la forma de adicionar el iniciador, éste se agregó al sistema reaccionante en dos etapas: la mitad de la cantidad total al tiempo  $t = 0$  y la otra mitad al tiempo  $t = 90$  minutos.

##### 1. Cinética de reacción:

La conversión final fue del 64 por ciento.

Como la temperatura de la reacción fue de  $55^{\circ}\text{C}$  y una cantidad total de iniciador de 0.4 g, es de esperarse que la velocidad de reacción sea alta, lo cual ocurre en esta corrida.

Como puede verse en la gráfica 4.7, la conversión se incrementa del 15 al 59 por ciento en un tiempo de reacción de 15 a 90 minutos.

##### 2. Diámetro promedio de partículas:

La variación del tamaño de partículas ocurre hasta los 90 minutos, en este punto el valor del diámetro promedio es de 76 nanómetros, en tanto que el diámetro promedio final es de 77 nanómetros, como puede observarse esta variación es pequeña en la última etapa de la terpolimerización. Ver gráfica 4.8.



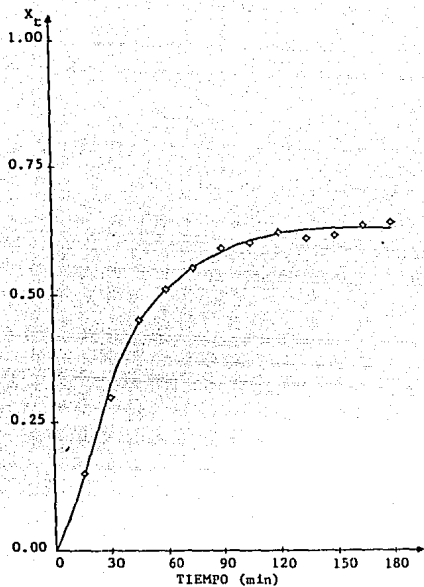
### 3. Número promedio de partículas:

En la gráfica 4.8 se aprecia que a los 15 minutos se tiene un número promedio de partículas de  $2.0 \times 10^{14}$  partículas/cm<sup>3</sup> y a los 90 minutos el valor de este parámetro es de  $3.2 \times 10^{14}$  partículas/cm<sup>3</sup>, esto indica que la variación más rápida del número promedio de partículas se encuentra en este período.

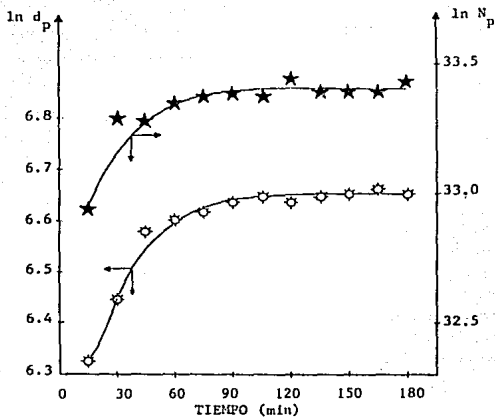
TABLA 4.4. EXPERIMENTO 4

Resultados obtenidos de conversión total ( $X_t$ ), diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y número promedio de partículas ( $N_p$ ).

| Tiempo<br>(min) | $X_t$  | $d_p$<br>( $\text{Å}$ ) | $N_p \times 10^{-14}$<br>(part/cm <sup>3</sup> ) | $\ln d_p$ | $\ln N_p$ |
|-----------------|--------|-------------------------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|
| 15              | 0.1484 | 560.0                   | 2.01                                             | 6.33      | 32.94     |
| 30              | 0.3019 | 631.0                   | 2.86                                             | 6.45      | 33.29     |
| 45              | 0.4503 | 722.0                   | 2.85                                             | 6.58      | 33.28     |
| 60              | 0.5114 | 736.0                   | 3.06                                             | 6.60      | 33.35     |
| 75              | 0.5509 | 748.0                   | 3.14                                             | 6.62      | 33.38     |
| 90              | 0.5921 | 762.0                   | 3.19                                             | 6.63      | 33.39     |
| 105             | 0.6011 | 770.0                   | 3.14                                             | 6.65      | 33.38     |
| 120             | 0.6213 | 760.0                   | 3.37                                             | 6.63      | 33.45     |
| 135             | 0.6092 | 770.0                   | 3.18                                             | 6.65      | 33.39     |
| 150             | 0.6148 | 774.0                   | 3.16                                             | 6.65      | 33.39     |
| 165             | 0.6352 | 780.0                   | 3.19                                             | 6.66      | 33.40     |
| 180             | 0.6385 | 773.0                   | 3.29                                             | 6.65      | 33.43     |



GRAFICA 4.7. Variación de la conversión total ( $X_t$ ) en función del tiempo (t). Experimento 4 con alimentación de 33.33% de S, 33.33% de MMA y 33.33% de AB. Estudio del efecto de la forma de adicionar el iniciador.



GRAFICA 4.8. Variación del diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y del número promedio de partículas ( $N_p$ ) en función del tiempo (t). Experimento 4 con alimentación de 33.33% de S, 33.33% de MMA y 33.33% de AB. Estudio del efecto de la forma de adicionar el iniciador.

## EXPERIMENTO 5

Como puede verse en la tabla 3.1, las condiciones de operación son las mismas que en el experimento 4.

En la corrida 5, la variación fue la adaptación de un condensador al reactor, en vista de que las conversiones alcanzadas en los experimentos anteriores son relativamente bajas.

### 1. Cinética de reacción:

La conversión obtenida al final de la terpolimerización fue del 74%.

En la curva de conversión contra tiempo, mostrada en la gráfica 4.9 se observa una velocidad de reacción bastante rápida, ya que en el intervalo de 15 a 135 minutos, la variación de la conversión es del 6 al 70 por ciento, mientras que en las corridas anteriores la conversión final no llega siquiera al 70%.

### 2. Diámetro promedio de partículas:

Como puede notarse en la gráfica 4.10 el comportamiento del diámetro promedio de partículas en función del tiempo, en ningún momento presenta la tendencia de mantenerse constante, lo cual puede corroborarse tomando los valores a los 15, 90 y 180 minutos de iniciada la reacción, estos son: 55, 78 y 85 nanómetros, respectivamente.

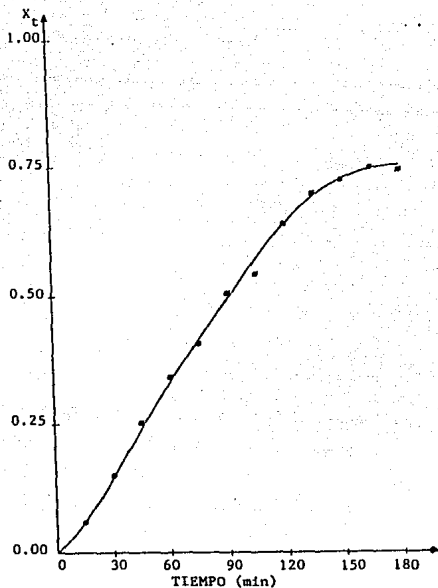
3. Número promedio de partículas:

Según se observa en la gráfica 4.10 el aumento del número promedio de partículas ocurre hasta los 120 minutos, a partir de este instante los valores son casi constantes.

TABLA 4.5. EXPERIMENTO 5

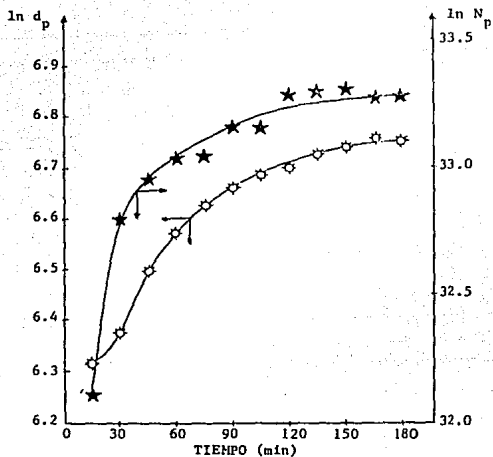
Resultados obtenidos de conversión total ( $X_t$ ), diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y número promedio de partículas ( $N_p$ ).

| Tiempo<br>(min) | $X_t$  | $d_p$<br>( $\text{\AA}$ ) | $N_p \times 10^{-14}$<br>(part/cm <sup>3</sup> ) | $\ln d_p$ | $\ln N_p$ |
|-----------------|--------|---------------------------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|
| 15              | 0.0614 | 552.0                     | 0.87                                             | 6.31      | 32.09     |
| 30              | 0.1489 | 586.0                     | 1.76                                             | 6.37      | 32.80     |
| 45              | 0.2500 | 661.0                     | 2.06                                             | 6.49      | 32.96     |
| 60              | 0.3387 | 714.0                     | 2.22                                             | 6.57      | 33.03     |
| 75              | 0.4056 | 753.5                     | 2.26                                             | 6.62      | 33.05     |
| 90              | 0.5051 | 782.5                     | 2.51                                             | 6.66      | 33.16     |
| 105             | 0.5403 | 801.7                     | 2.50                                             | 6.69      | 33.15     |
| 120             | 0.6353 | 811.7                     | 2.83                                             | 6.70      | 33.28     |
| 135             | 0.6960 | 834.0                     | 2.86                                             | 6.73      | 33.29     |
| 150             | 0.7225 | 844.3                     | 2.86                                             | 6.74      | 33.29     |
| 165             | 0.7469 | 858.5                     | 2.81                                             | 6.75      | 33.27     |
| 180             | 0.7419 | 855.5                     | 2.82                                             | 6.75      | 33.27     |

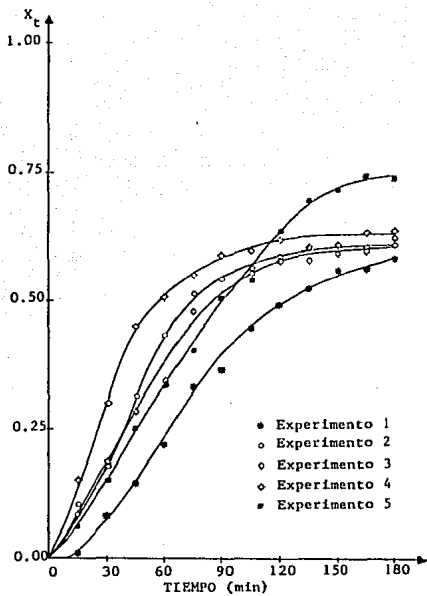


GRAFICA 4.9. Variación de la conversión total ( $X_t$ ) en función del tiempo ( $t$ ). Experimento 5 con alimentación de 33.33% de S, 33.33% de MMA y 33.33% de AB. Adaptación de un condensador al reactor.





GRAFICA 4.10. Variación del diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y del número promedio de partículas ( $N_p$ ) en función del tiempo ( $t$ ). Experimento 5 con alimentación de 33.33% de S, 33.33% de MMA y 33.33% de AB. Adaptación de un condensador al reactor.



GRAFICA 4.11. Comparación de las curvas de conversión total ( $X_t$ ) en función del tiempo (t). Experimentos del 1 al 5.

## EXPERIMENTO 6

Esta terpolimerización se llevó a cabo alimentando una relación de monómeros estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo de 33.33/33.33/33.33 - por ciento en peso.

### 1. Cinética de reacción:

En esta corrida se alcanzó una conversión del 98 por ciento a los 240 minutos en que se terminó la reacción. Como se puede observar en la gráfica 4.13 la conversión al inicio de la reacción aumenta rápidamente, llegando a ser del 93% durante los primeros 180 minutos, después de este punto la reacción es más lenta, alcanzándose una conversión final del 98 por ciento.

La gráfica de monómero residual contra tiempo (gráfica 4.15) obtenida a partir de los resultados de cromatografía de gases, muestra que el monómero que reacciona más rápidamente es el metacrilato de metilo, el cual se agota a los 165 minutos de iniciada la polimerización, el estireno reacciona totalmente a los 195 minutos y del acrilato de butilo permanecen residuos a los 240 minutos, quedando 1.99 g de éste al terminar la reacción.

### 2. Diámetro promedio de partículas:

En la gráfica 4.14 se presenta la variación del diámetro promedio de partículas en función del tiempo, en ésta se aprecia que el tamaño de las partículas tiende a permanecer constante cuando se ha alcanzado una conversión del 84 por

ciento aproximadamente.

### 3. Número promedio de partículas:

El número promedio de partículas aumenta en el período de reacción de 0 a 165 minutos. A partir de aquí tiende a mantenerse constante.

La variación del número promedio de partículas en esta etapa de la reacción es de  $0.7 \times 10^{14}$  y  $3.5 \times 10^{14}$  partículas/cm<sup>3</sup>. Ver gráfica 4.14..

### 4. Peso molecular promedio:

Los resultados de peso molecular promedio obtenidos a partir de cromatografía de permeación en gel (tabla 4.37) muestran que el peso molecular promedio disminuye lentamente conforme la reacción avanza, así a los 60 minutos de iniciada la reacción se tiene un peso molecular promedio de 68 000 y a los 240 minutos el valor de éste es de 58 000.

### 5. Composición del terpolímero:

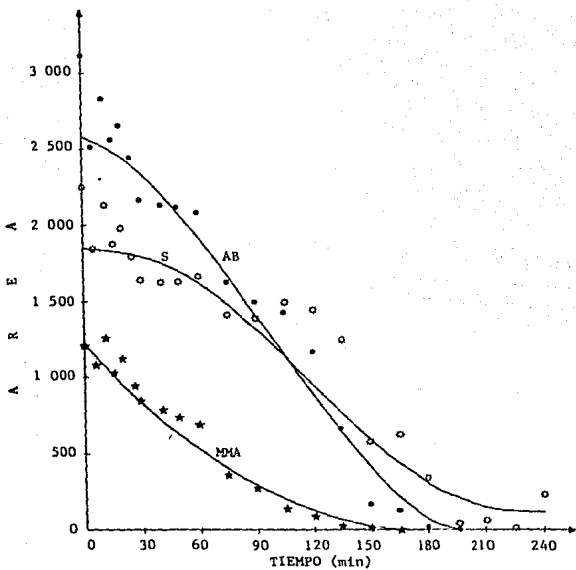
La composición del terpolímero a través del tiempo, calculada a partir de los resultados cromatográficos (gráfica 4.16) muestra que el terpolímero es -- más rico en metacrilato de metilo hasta los 195 minutos, a partir de los cuales la cantidad de estireno y metacrilato de metilo es igual hasta el final de la reacción; por otro lado el acrilato de butilo va reaccionando lentamente -- sin llegar al 100 por ciento al final de la reacción.

De acuerdo al espectro de resonancia magnética nuclear protónica ( $\text{RMN-}^1\text{H}$ ), la fracción molar de los monómeros adicionados al terpolímero para una muestra intermedia es 0.29 de estireno, 0.49 de metacrilato de metilo y 0.22 de acrilato de butilo, es decir, que el terpolímero es más rico en metacrilato de metilo (tabla 4.36), esto puede también corroborarse al comparar los resultados obtenidos por cromatografía de gases. Ver tabla 4.11. Para este caso la alimentación en fracción mol fue 0.35 de estireno, 0.36 de metacrilato de metilo y 0.29 de acrilato de butilo.

TABLA 4.6 EXPERIMENTO 6

Datos obtenidos por cromatografía de gases (área de los picos).

| Tiempo<br>(min) | A R E A S |             |            |
|-----------------|-----------|-------------|------------|
|                 | $A_{S_R}$ | $A_{MMA_R}$ | $A_{AB_R}$ |
| 0               | 3 126.48  | 1 194.11    | 2 253.54   |
| 5               | 2 511.75  | 1 078.89    | 1 858.20   |
| 10              | 2 839.72  | 1 246.88    | 2 139.17   |
| 15              | 2 571.47  | 1 030.52    | 1 882.52   |
| 20              | 2 658.39  | 1 111.00    | 1 991.39   |
| 25              | 2 439.70  | 949.80      | 1 814.90   |
| 30              | 2 174.98  | 857.91      | 1 646.22   |
| 40              | 2 138.60  | 781.94      | 1 626.85   |
| 50              | 2 110.99  | 742.62      | 1 637.17   |
| 60              | 2 089.08  | 706.68      | 1 665.56   |
| 75              | 1 640.53  | 357.55      | 1 422.50   |
| 90              | 1 501.43  | 291.90      | 1 405.62   |
| 105             | 1 429.09  | 147.12      | 1 513.23   |
| 120             | 1 163.67  | 95.05       | 1 443.55   |
| 135             | 662.72    | 0.58        | 1 256.89   |
| 150             | 171.82    | 0.73        | 582.18     |
| 165             | 135.54    | 0.00        | 631.68     |
| 180             | 18.89     | 0.00        | 354.51     |
| 195             | 0.00      | 0.00        | 45.24      |
| 210             | 0.00      | 0.00        | 94.35      |
| 225             | 0.00      | 0.00        | 22.12      |
| 240             | 0.00      | 0.00        | 233.29     |



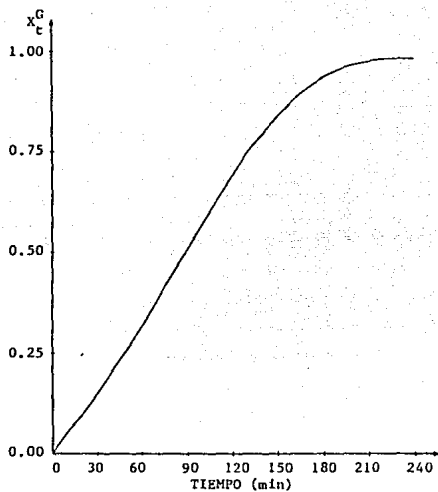
GRAFICA 4.12. Variación del área de los picos en función del tiempo. Experimento 6 con alimentación de 33.33% de S, 33.33% de MMA y 33.33% de AB.

TABLA 4.7. EXPERIMENTO 6

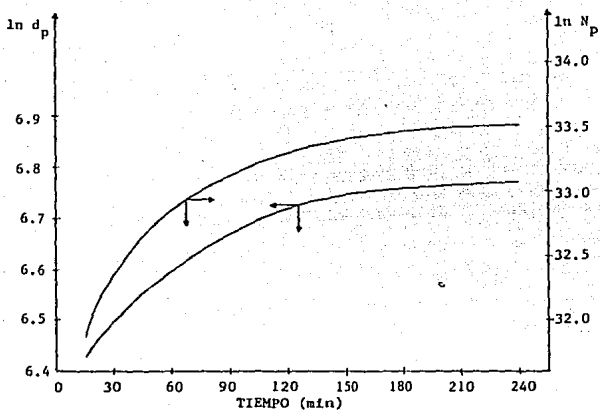
Resultados obtenidos de conversión total ( $X_t^G$ ), diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y número promedio de partículas ( $N_p$ ).

| Tiempo<br>(min) | $X_t^G$ | $d_p$<br>( $\text{\AA}$ ) | $N_p \times 10^{-14}$<br>(part/cm <sup>3</sup> ) | $\ln d_p$ | $\ln N_p$ |
|-----------------|---------|---------------------------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|
| 15              | 0.0724  | 620.0                     | 0.70                                             | 6.43      | 31.88     |
| 30              | 0.1439  | 660.6                     | 1.15                                             | 6.49      | 32.37     |
| 45              | 0.2273  | 702.7                     | 1.52                                             | 6.55      | 32.65     |
| 60              | 0.3165  | 735.0                     | 1.85                                             | 6.60      | 32.85     |
| 75              | 0.4091  | 760.6                     | 2.17                                             | 6.63      | 33.01     |
| 90              | 0.5027  | 797.3                     | 2.33                                             | 6.68      | 33.08     |
| 105             | 0.5947  | 810.0                     | 2.63                                             | 6.70      | 33.20     |
| 120             | 0.6828  | 826.0                     | 2.86                                             | 6.72      | 33.29     |
| 135             | 0.7645  | 833.0                     | 3.13                                             | 6.72      | 33.38     |
| 150             | 0.8375  | 856.6                     | 3.16                                             | 6.75      | 33.38     |
| 165             | 0.8935  | 842.0                     | 3.55                                             | 6.73      | 33.50     |
| 180             | 0.9374  | 858.0                     | 3.53                                             | 6.75      | 33.50     |
| 195             | 0.9648  | 868.5                     | 3.50                                             | 6.77      | 33.49     |
| 210             | 0.9762  | 857.0                     | 3.69                                             | 6.75      | 33.54     |
| 225             | 0.9792  | 883.5                     | 3.38                                             | 6.78      | 33.45     |
| 240             | 0.9801  | 896.0                     | 3.24                                             | 6.80      | 33.41     |





GRAFICA 4.13. Variación de la conversión total ( $X_t^G$ ) en función -- del tiempo (t). Experimento 6 con alimentación de 33.33% de S, -- 33.33% de MMA y 33.33% de AB.

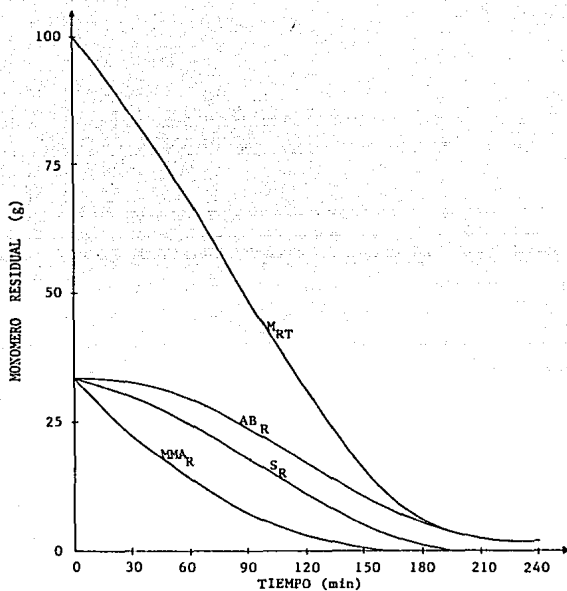


GRAFICA 4.14. Variación del diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y del número promedio de partículas ( $N_p$ ) en función del tiempo (t). Experimento 6 con alimentación de 33.33% de S, 33.33% de MMA y 33.33% de AB.

TABLA 4.8 EXPERIMENTO 6

Datos cinéticos obtenidos por cromatografía de gases.

| TIEMPO<br>(min) | MONOMERO<br>RESIDUAL<br>TOTAL<br>(g) | MONOMEROS RESIDUALES<br>(g) |                          |                       |
|-----------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|
|                 |                                      | ESTIRENO                    | METACRILATO<br>DE METILO | ACRILATO<br>DE BUTILO |
| 0               | 100.00                               | 33.33                       | 33.33                    | 33.33                 |
| 15              | 92.76                                | 31.96                       | 27.79                    | 33.01                 |
| 30              | 85.61                                | 30.06                       | 22.76                    | 32.79                 |
| 45              | 77.27                                | 27.62                       | 18.26                    | 31.39                 |
| 60              | 68.35                                | 24.75                       | 14.27                    | 29.33                 |
| 75              | 59.09                                | 21.58                       | 10.77                    | 26.74                 |
| 90              | 49.73                                | 18.22                       | 7.76                     | 23.75                 |
| 105             | 40.53                                | 14.80                       | 5.21                     | 20.52                 |
| 120             | 31.72                                | 11.42                       | 3.12                     | 17.18                 |
| 135             | 23.55                                | 8.23                        | 1.47                     | 13.85                 |
| 150             | 16.25                                | 5.32                        | 0.25                     | 10.68                 |
| 165             | 10.65                                | 2.83                        | 0.00                     | 7.82                  |
| 180             | 6.26                                 | 0.88                        | 0.00                     | 5.38                  |
| 195             | 3.52                                 | 0.00                        | 0.00                     | 3.52                  |
| 210             | 2.38                                 | 0.00                        | 0.00                     | 2.38                  |
| 225             | 2.08                                 | 0.00                        | 0.00                     | 2.08                  |
| 240             | 1.99                                 | 0.00                        | 0.00                     | 1.99                  |

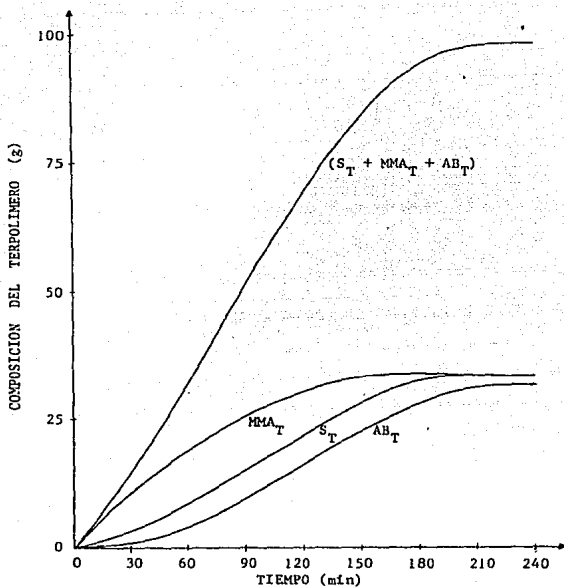


GRAFICA 4.15. Cinética de terpolimerización por cromatografía de gases. Experimento 6 con alimentación de 33.33% de S, 33.33% de MMA y 33.33% de AB.

TABLA 4.9 EXPERIMENTO 6

Composición del terpolímero expresada en gramos.

| TIEMPO<br>(min) | GRAMOS DE<br>TERPOLIMERO | COMPOSICION DEL TERPOLIMERO<br>(g) |                          |                       |
|-----------------|--------------------------|------------------------------------|--------------------------|-----------------------|
|                 |                          | ESTIRENO                           | METACRILATO<br>DE METILO | ACRILATO<br>DE BUTILO |
| 15              | 7.24                     | 1.37                               | 5.54                     | 0.33                  |
| 30              | 14.39                    | 3.27                               | 10.57                    | 0.55                  |
| 45              | 22.73                    | 5.71                               | 15.07                    | 1.95                  |
| 60              | 31.65                    | 8.58                               | 19.06                    | 4.01                  |
| 75              | 40.91                    | 11.75                              | 22.56                    | 6.60                  |
| 90              | 50.27                    | 15.11                              | 25.57                    | 9.59                  |
| 105             | 59.47                    | 18.54                              | 28.12                    | 12.81                 |
| 120             | 68.28                    | 21.91                              | 30.21                    | 16.16                 |
| 135             | 76.45                    | 25.11                              | 31.86                    | 19.48                 |
| 150             | 83.75                    | 28.01                              | 33.08                    | 22.66                 |
| 165             | 89.35                    | 30.50                              | 33.33                    | 25.52                 |
| 180             | 93.74                    | 32.45                              | 33.33                    | 27.96                 |
| 195             | 96.48                    | 33.33                              | 33.33                    | 29.82                 |
| 210             | 97.62                    | 33.33                              | 33.33                    | 30.96                 |
| 225             | 97.92                    | 33.33                              | 33.33                    | 31.26                 |
| 240             | 98.01                    | 33.33                              | 33.33                    | 31.35                 |

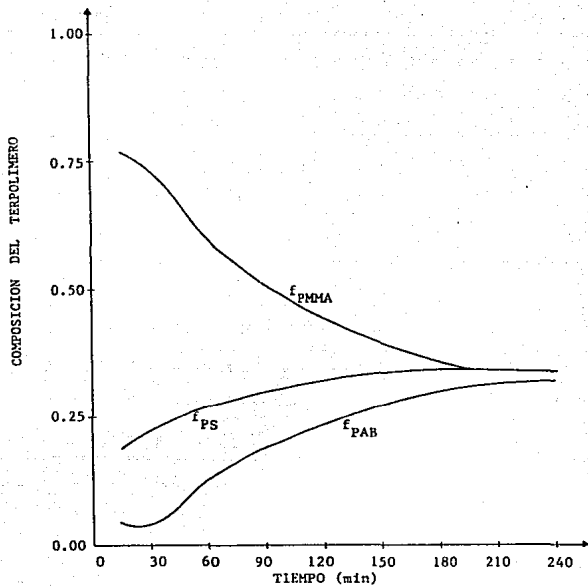


GRAFICA 4.16. Composición del terpolímero calculada por cromatografía de gases. Experimento 6 con alimentación de 33.33% de S, 33.33% de MMA y 33.33% de AB.

TABLA 4.10 EXPERIMENTO 6

Composición del terpolímero expresada en fracción masa ( $f_{PS}$ ,  $f_{PMMA}$  y  $f_{PAB}$ ).

| TIEMPO<br>(min) | COMPOSICION DEL TERPOLIMERO |            |           |
|-----------------|-----------------------------|------------|-----------|
|                 | $f_{PS}$                    | $f_{PMMA}$ | $f_{PAB}$ |
| 15              | 0.1896                      | 0.7652     | 0.0452    |
| 30              | 0.2271                      | 0.7341     | 0.0388    |
| 45              | 0.2512                      | 0.6630     | 0.0858    |
| 60              | 0.2710                      | 0.6023     | 0.1267    |
| 75              | 0.2872                      | 0.5514     | 0.1614    |
| 90              | 0.3006                      | 0.5088     | 0.1906    |
| 105             | 0.3117                      | 0.4728     | 0.2155    |
| 120             | 0.3209                      | 0.4424     | 0.2367    |
| 135             | 0.3284                      | 0.4167     | 0.2549    |
| 150             | 0.3344                      | 0.3951     | 0.2705    |
| 165             | 0.3414                      | 0.3730     | 0.2856    |
| 180             | 0.3462                      | 0.3556     | 0.2982    |
| 195             | 0.3455                      | 0.3455     | 0.3090    |
| 210             | 0.3414                      | 0.3414     | 0.3172    |
| 225             | 0.3404                      | 0.3404     | 0.3192    |
| 240             | 0.3401                      | 0.3401     | 0.3198    |



GRAFICA 4.17. Composición del terpolímero en fracción masa. Experimento 6 con alimentación de 33.33% de S, 33.33% de MMA y 33.33% de AB.



TABLA 4.11 EXPERIMENTO 6

Composición del terpolímero expresada en fracción mol ( $F_{PS}$ ,  $F_{PMMA}$  y  $F_{PAB}$ ).

| TIEMPO<br>(min) | COMPOSICION DEL TERPOLIMERO |            |           |
|-----------------|-----------------------------|------------|-----------|
|                 | $F_{PS}$                    | $F_{PMMA}$ | $F_{PAB}$ |
| 15              | 0.1858                      | 0.7783     | 0.0359    |
| 30              | 0.2222                      | 0.7470     | 0.0308    |
| 45              | 0.2486                      | 0.6825     | 0.0689    |
| 60              | 0.2710                      | 0.6261     | 0.1029    |
| 75              | 0.2895                      | 0.5783     | 0.1322    |
| 90              | 0.3054                      | 0.5374     | 0.1572    |
| 105             | 0.3186                      | 0.5026     | 0.1788    |
| 120             | 0.3297                      | 0.4727     | 0.1976    |
| 135             | 0.3390                      | 0.4473     | 0.2137    |
| 150             | 0.3465                      | 0.4257     | 0.2278    |
| 165             | 0.3550                      | 0.4036     | 0.2414    |
| 180             | 0.3613                      | 0.3859     | 0.2528    |
| 195             | 0.3615                      | 0.3759     | 0.2626    |
| 210             | 0.3579                      | 0.3722     | 0.2699    |
| 225             | 0.3570                      | 0.3712     | 0.2718    |
| 240             | 0.3566                      | 0.3709     | 0.2725    |

## EXPERIMENTO 7

La alimentación de monómeros S/MMA/AB fue 50/25/25 por ciento en peso.

### 1. Cinética de reacción:

La conversión total final alcanzada en esta corrida fue del 96 por ciento. Como puede verse en la gráfica 4.19 la velocidad de reacción, considerada como la cantidad de polímero formado en un intervalo de tiempo, es alta en los 135 minutos iniciales, en los cuales se alcanzó una conversión de 0.89. En el intervalo de tiempo comprendido entre los 135 y 240 minutos de reacción, la velocidad disminuye considerablemente, la conversión se incrementa de 0.89 a 0.96.

Los datos de monómero residual (tabla 4.14, gráfica 4.21) muestran que durante los 135 minutos iniciales el metacrilato de metilo se agota rápidamente y después de este tiempo disminuye su velocidad de reacción. El estireno es el monómero que presenta una velocidad de reacción mayor, disminuyendo en el intervalo de tiempo entre los 135 y 240 minutos y el acrilato de butilo presenta una velocidad de reacción relativamente baja. En esta corrida ninguno de los monómeros se agota totalmente.

### 2. Diámetro promedio de partículas:

El crecimiento del tamaño de partículas va de 59 a 89 nanómetros. Al observar la gráfica 4.20 se nota que a los 135 minutos de iniciada la reacción existe una ligera tendencia del diámetro promedio a mantenerse constante.

### 3. Número promedio de partículas:

Este parámetro tiende a ser constante a partir de los 105 minutos de haber iniciado la polimerización, cuyo valor es de aproximadamente  $3.2 \times 10^{14}$  partículas/cm<sup>3</sup>, según se aprecia en la gráfica 4.20.

### 4. Peso molecular promedio:

Los pesos moleculares promedio obtenidos para las muestras de este experimento se muestran en la tabla 4.37, en la cual se puede apreciar una ligera disminución durante el tiempo de reacción.

### 5. Composición del terpolímero:

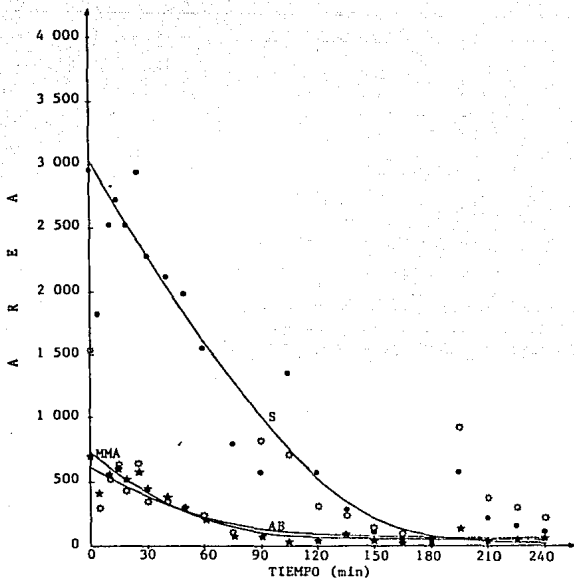
Los datos de la tabla 4.15 y gráfica 4.22 muestran que el terpolímero es más rico en estireno durante todo el tiempo de reacción y que la cantidad de metacrilato de metilo es ligeramente mayor que la del acrilato de butilo.

Los valores que se obtuvieron por RMN-H<sup>+</sup> a los 240 minutos de iniciada la reacción fueron 0.64, 0.21 y 0.15 para estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo, respectivamente, lo que indica el gran contenido de estireno en el terpolímero, esto puede deberse a que el estireno es bastante reactivo y además se alimentó en mayor proporción que los otros dos monómeros (tabla 4.36).

TABLA 4.12 EXPERIMENTO 7

Datos obtenidos por cromatografía de gases (área de los picos).

| Tiempo<br>(min) | A R E A S |             |            |
|-----------------|-----------|-------------|------------|
|                 | $A_{S_R}$ | $A_{MMA_R}$ | $A_{AB_R}$ |
| 0               | 2 967.39  | 705.85      | 1 540.91   |
| 5               | 1 825.14  | 419.45      | 301.11     |
| 10              | 2 516.39  | 563.77      | 531.14     |
| 15              | 2 728.35  | 596.99      | 650.74     |
| 20              | 2 515.03  | 518.87      | 446.17     |
| 25              | 2 935.85  | 574.98      | 636.83     |
| 30              | 2 286.80  | 445.30      | 358.09     |
| 40              | 2 113.04  | 377.79      | 356.18     |
| 50              | 1 983.32  | 309.88      | 309.28     |
| 60              | 1 557.59  | 213.34      | 245.65     |
| 75              | 797.82    | 83.78       | 97.22      |
| 90              | 587.76    | 81.87       | 822.07     |
| 105             | 1 357.78  | 44.23       | 715.75     |
| 120             | 583.07    | 40.22       | 315.87     |
| 135             | 306.33    | 80.11       | 233.25     |
| 150             | 125.72    | 60.03       | 140.45     |
| 165             | 63.93     | 20.20       | 107.24     |
| 180             | 18.25     | 59.86       | 68.45      |
| 195             | 578.36    | 137.69      | 917.57     |
| 210             | 225.12    | 38.99       | 387.25     |
| 225             | 159.81    | 47.59       | 297.27     |
| 240             | 118.77    | 58.53       | 230.88     |

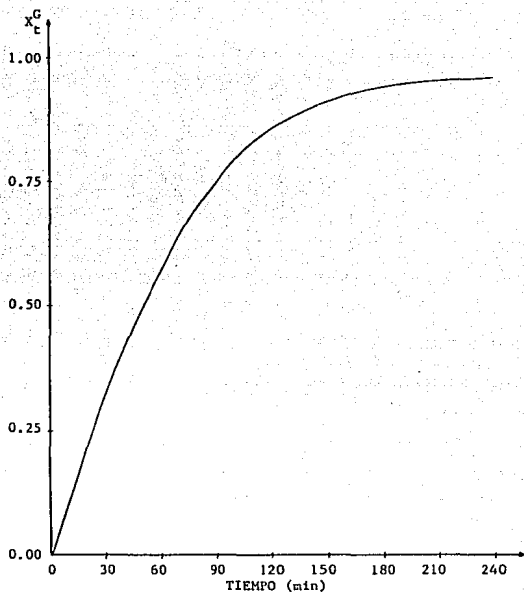


GRAFICA 4.18. Variación del área de los picos en función del tiempo.  
 Experimento 7 con alimentación de 50% de S, 25% de MMA y 25% de AB.

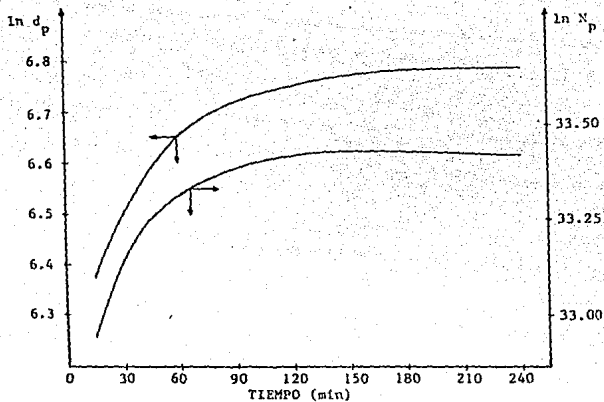
TABLA 4.13. EXPERIMENTO 7

Resultados obtenidos de conversión total ( $x_t^G$ ), diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y número promedio de partículas ( $N_p$ ).

| Tiempo<br>(min) | $x_t^G$ | $d_p$<br>( $\text{\AA}$ ) | $N_p \times 10^{-14}$<br>(part/cm <sup>3</sup> ) | $\ln d_p$ | $\ln N_p$ |
|-----------------|---------|---------------------------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|
| 15              | 0.1728  | 586.0                     | 2.04                                             | 6.37      | 32.95     |
| 30              | 0.3245  | 666.5                     | 2.61                                             | 6.50      | 33.19     |
| 45              | 0.4566  | 731.4                     | 2.78                                             | 6.59      | 33.26     |
| 60              | 0.5703  | 776.5                     | 2.90                                             | 6.65      | 33.30     |
| 75              | 0.6664  | 814.5                     | 2.94                                             | 6.70      | 33.31     |
| 90              | 0.7459  | 824.5                     | 3.17                                             | 6.71      | 33.39     |
| 105             | 0.8097  | 843.0                     | 3.22                                             | 6.74      | 33.41     |
| 120             | 0.8529  | 854.5                     | 3.26                                             | 6.75      | 33.42     |
| 135             | 0.8869  | 867.0                     | 3.25                                             | 6.76      | 33.41     |
| 150             | 0.9130  | 874.0                     | 3.26                                             | 6.77      | 33.42     |
| 165             | 0.9184  | 870.0                     | 3.33                                             | 6.77      | 33.44     |
| 180             | 0.9402  | 879.5                     | 3.30                                             | 6.78      | 33.43     |
| 195             | 0.9436  | 876.5                     | 3.34                                             | 6.77      | 33.44     |
| 210             | 0.9502  | 882.3                     | 3.30                                             | 6.78      | 33.43     |
| 225             | 0.9565  | 893.0                     | 3.21                                             | 6.79      | 33.40     |
| 240             | 0.9599  | 889.0                     | 3.26                                             | 6.79      | 33.42     |



GRAFICA 4.19. Variación de la conversión total ( $X_t^G$ ) en función del tiempo (t). Experimento 7 con alimentación de 50% de S, 25% de MMA y 25% de AB.



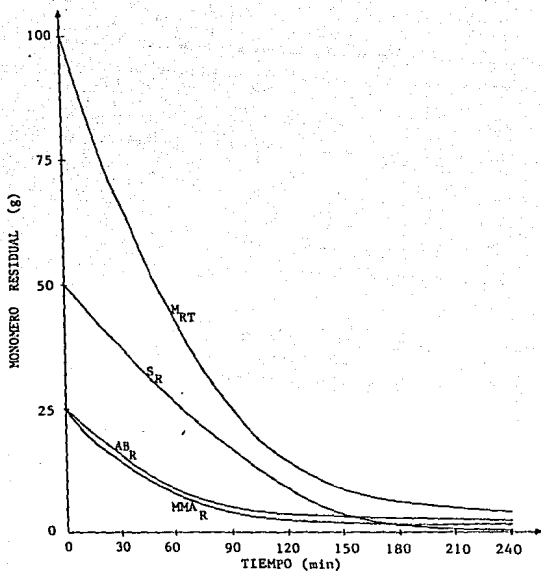
GRAFICA 4.20. Variación del diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y del número promedio de partículas ( $N_p$ ) en función del tiempo -- ( $t$ ). Experimento 7 con alimentación de 50% de S, 25% de MMA y 25% de AB.



TABLA 4.14 EXPERIMENTO 7

Datos cinéticos obtenidos por cromatografía de gases.

| TIEMPO<br>(min) | MONOMERO<br>RESIDUAL<br>TOTAL<br>(g) | MONOMEROS RESIDUALES<br>(g) |                          |                       |
|-----------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|
|                 |                                      | ESTIRENO                    | METACRILATO<br>DE METILO | ACRILATO<br>DE BUTILO |
| 0               | 100.00                               | 50.00                       | 25.00                    | 25.00                 |
| 15              | 82.72                                | 43.76                       | 19.13                    | 19.83                 |
| 30              | 67.55                                | 37.79                       | 14.29                    | 15.47                 |
| 45              | 54.34                                | 32.06                       | 10.40                    | 11.88                 |
| 60              | 42.97                                | 26.62                       | 7.36                     | 8.99                  |
| 75              | 33.36                                | 21.52                       | 5.08                     | 6.76                  |
| 90              | 25.41                                | 16.82                       | 3.45                     | 5.14                  |
| 105             | 19.03                                | 12.57                       | 2.38                     | 4.08                  |
| 120             | 14.71                                | 8.82                        | 2.37                     | 3.52                  |
| 135             | 11.31                                | 5.62                        | 2.29                     | 3.40                  |
| 150             | 8.70                                 | 3.19                        | 2.26                     | 3.25                  |
| 165             | 8.16                                 | 3.03                        | 2.01                     | 3.12                  |
| 180             | 5.98                                 | 1.10                        | 1.88                     | 3.00                  |
| 195             | 5.64                                 | 1.03                        | 1.77                     | 2.84                  |
| 210             | 4.98                                 | 0.56                        | 1.74                     | 2.68                  |
| 225             | 4.35                                 | 0.20                        | 1.55                     | 2.60                  |
| 240             | 4.01                                 | 0.11                        | 1.52                     | 2.38                  |

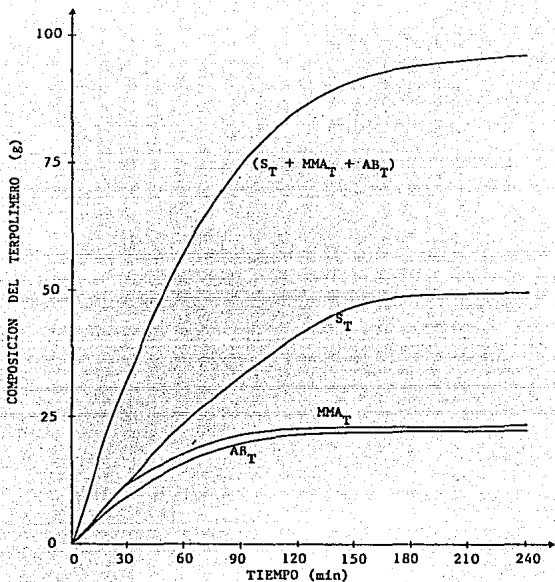


GRAFICA 4.21. Cinética de terpolimerización por cromatografía de gases. Experimento 7 con alimentación de 50% de S, 25% de MMA y 25% de AB.

TABLA 4.15 EXPERIMENTO 7

Composición del terpolímero expresada en gramos.

| TIEMPO<br>(min) | GRAMOS DE<br>TERPOLIMERO | COMPOSICION DEL TERPOLIMERO<br>(g) |                          |                       |
|-----------------|--------------------------|------------------------------------|--------------------------|-----------------------|
|                 |                          | ESTIRENO                           | METACRILATO<br>DE METILO | ACRILATO<br>DE BUTILO |
| 15              | 17.28                    | 6.24                               | 5.87                     | 5.17                  |
| 30              | 32.45                    | 12.21                              | 10.71                    | 9.53                  |
| 45              | 45.66                    | 17.94                              | 14.59                    | 13.13                 |
| 60              | 57.03                    | 23.38                              | 17.63                    | 16.02                 |
| 75              | 66.64                    | 28.48                              | 19.92                    | 18.24                 |
| 90              | 74.59                    | 33.18                              | 21.55                    | 19.86                 |
| 105             | 80.97                    | 37.43                              | 22.62                    | 20.92                 |
| 120             | 85.29                    | 41.18                              | 22.63                    | 21.48                 |
| 135             | 88.69                    | 44.38                              | 22.71                    | 21.60                 |
| 150             | 91.30                    | 46.81                              | 22.74                    | 21.75                 |
| 165             | 91.84                    | 46.96                              | 22.99                    | 21.89                 |
| 180             | 94.02                    | 48.89                              | 23.12                    | 22.01                 |
| 195             | 94.36                    | 48.96                              | 23.23                    | 22.17                 |
| 210             | 95.02                    | 49.43                              | 23.26                    | 22.33                 |
| 225             | 95.65                    | 49.80                              | 23.45                    | 22.40                 |
| 240             | 95.99                    | 49.89                              | 23.47                    | 22.63                 |

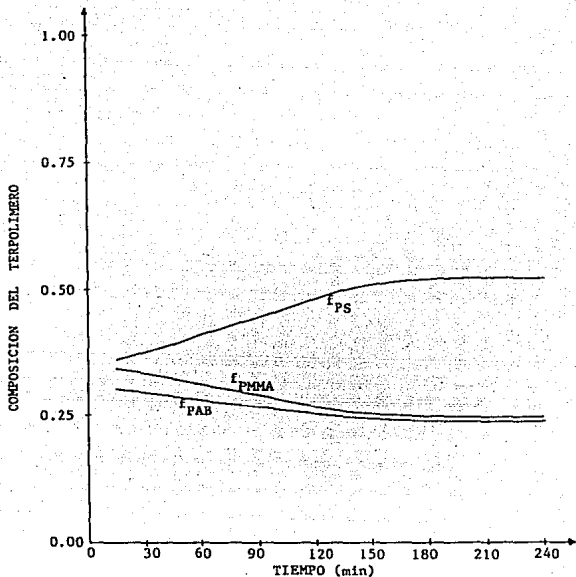


GRAFICA 4.22. Composición del terpolímero calculada por cromatografía de gases. Experimento 7 con alimentación de 50% de S, 25% de MMA y 25% de AB.

TABLA 4.16 EXPERIMENTO 7

Composición del terpolímero expresada en fracción masa ( $f_{PS}$ ,  $f_{PMMA}$  y  $f_{PAB}$ ).

| TIEMPO<br>(min) | COMPOSICION DEL TERPOLIMERO |            |           |
|-----------------|-----------------------------|------------|-----------|
|                 | $f_{PS}$                    | $f_{PMMA}$ | $f_{PAB}$ |
| 15              | 0.3609                      | 0.3396     | 0.2995    |
| 30              | 0.3762                      | 0.3299     | 0.2939    |
| 45              | 0.3929                      | 0.3196     | 0.2875    |
| 60              | 0.4099                      | 0.3092     | 0.2809    |
| 75              | 0.4273                      | 0.2989     | 0.2738    |
| 90              | 0.4448                      | 0.2889     | 0.2663    |
| 105             | 0.4622                      | 0.2793     | 0.2585    |
| 120             | 0.4828                      | 0.2652     | 0.2520    |
| 135             | 0.5004                      | 0.2561     | 0.2435    |
| 150             | 0.5126                      | 0.2491     | 0.2383    |
| 165             | 0.5114                      | 0.2503     | 0.2383    |
| 180             | 0.5201                      | 0.2459     | 0.2340    |
| 195             | 0.5189                      | 0.2462     | 0.2349    |
| 210             | 0.5202                      | 0.2448     | 0.2350    |
| 225             | 0.5206                      | 0.2452     | 0.2342    |
| 240             | 0.5197                      | 0.2445     | 0.2358    |



GRAFICA 4.23. Composición del terpolímero en fracción masa. Experimento-7 con alimentación de 50% de S, 25% de MMA y 25% de AB.

TABLA 4.17 EXPERIMENTO 7

Composición del terpolímero expresada en fracción mol ( $F_{PS}$ ,  $F_{PMMA}$  y  $F_{PAB}$ ).

| TIEMPO<br>(min) | COMPOSICION DEL TERPOLIMERO |            |           |
|-----------------|-----------------------------|------------|-----------|
|                 | $F_{PS}$                    | $F_{PMMA}$ | $F_{PAB}$ |
| 15              | 0.3770                      | 0.3688     | 0.2542    |
| 30              | 0.3926                      | 0.3581     | 0.2493    |
| 45              | 0.4097                      | 0.3467     | 0.2436    |
| 60              | 0.4272                      | 0.3351     | 0.2377    |
| 75              | 0.4449                      | 0.3236     | 0.2315    |
| 90              | 0.4626                      | 0.3125     | 0.2249    |
| 105             | 0.4802                      | 0.3018     | 0.2180    |
| 120             | 0.5012                      | 0.2863     | 0.2125    |
| 135             | 0.5187                      | 0.2761     | 0.2050    |
| 150             | 0.5311                      | 0.2684     | 0.2005    |
| 165             | 0.5297                      | 0.2697     | 0.2006    |
| 180             | 0.5383                      | 0.2648     | 0.1969    |
| 195             | 0.5373                      | 0.2651     | 0.1976    |
| 210             | 0.5387                      | 0.2636     | 0.1977    |
| 225             | 0.5389                      | 0.2639     | 0.1972    |
| 240             | 0.5382                      | 0.2635     | 0.1983    |

## EXPERIMENTO 8

En este experimento se alimentó una relación monomérica de 25/25/50 por ciento en peso.

### 1. Cinética de reacción:

Al finalizar la reacción a los 240 minutos la conversión total fue del 99%. La gráfica 4.25 de conversión contra tiempo muestra que la velocidad de reacción permanece prácticamente constante hasta los 180 minutos de iniciada la polimerización, en los cuales se alcanza una conversión de 0.95, después de este punto disminuye considerablemente, llegando a una conversión de 0.99 en el período de 180 a 240 minutos de reacción.

En la tabla 4.20 y gráfica 4.27 se aprecia que el estireno y el metacrilato de metilo reaccionan aproximadamente a la misma velocidad durante los primeros 105 minutos de reacción y a partir de aquí el estireno reacciona más rápidamente y a los 180 minutos se termina, mientras que el metacrilato de metilo permanece durante todo el tiempo de reacción, quedando 0.16 g a los 240 minutos. El acrilato de butilo tiene una velocidad de reacción prácticamente constante durante todo el tiempo de reacción, restando 0.47 g al final de la reacción.

### 2. Diámetro promedio de partículas:

El diámetro de partículas inicial es de 52 nanómetros y a los 165 minutos



es de 84 nanómetros. A partir de este instante el diámetro promedio es más o menos constante, obteniéndose un valor final de 85 nanómetros.

Como puede apreciarse de los datos anteriores, la etapa de crecimiento de las partículas está entre los 15 y 165 minutos. Este comportamiento se observa en la gráfica 4.26.

### 3. Número promedio de partículas:

Esta curva se muestra en la gráfica 4.26, en la que se nota que el aumento del número promedio de partículas está entre los 15 y 135 minutos de reacción.

### 4. Peso molecular promedio:

Los resultados de peso molecular promedio obtenidos a partir de cromatografía de permeación en gel, demuestran que el peso molecular permanece prácticamente constante después de los 50 minutos de iniciada la polimerización.

### 5. Composición del terpolímero:

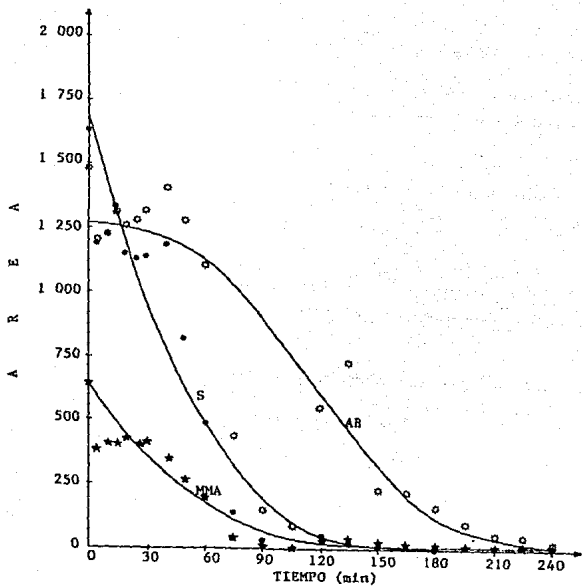
Como se puede apreciar en la gráfica de composición del terpolímero contra tiempo (gráfica 4.28), la cantidad de estireno y metacrilato de metilo es aproximadamente igual durante la mayor parte del tiempo de reacción, el contenido de cada uno de estos monómeros en el terpolímero es mayor que el del acrilato de butilo hasta los 105 minutos, después de los cuales va siendo más rico en acrilato de butilo, debido al agotamiento del estireno y metacrilato de metilo.

Al cuantificar la composición del terpolímero por RMN- $^1\text{H}$  de la muestra 8.18 se obtuvieron los valores molares siguientes: 0.31 de estireno, 0.28 de metacrilato de metilo y 0.41 de acrilato de butilo (ver tabla 4.36), siendo la alimentación de 0.27 de estireno, 0.28 de metacrilato de metilo y 0.45 de acrilato de butilo.

TABLA 4.18 EXPERIMENTO 8

Datos obtenidos por cromatografía de gases (área de los picos).

| Tiempo<br>(min) | A R E A S |             |            |
|-----------------|-----------|-------------|------------|
|                 | $A_{S_R}$ | $A_{MMA_R}$ | $A_{AB_R}$ |
| 0               | 1 633.13  | 644.31      | 1 478.09   |
| 5               | 1 192.89  | 376.60      | 1 196.63   |
| 10              | 1 219.79  | 396.90      | 1 217.78   |
| 15              | 1 326.89  | 401.69      | 1 311.49   |
| 20              | 1 148.11  | 421.16      | 1 259.50   |
| 25              | 1 131.58  | 405.69      | 1 279.39   |
| 30              | 1 139.06  | 508.50      | 1 319.46   |
| 40              | 1 186.32  | 343.07      | 1 414.18   |
| 50              | 819.28    | 260.17      | 1 276.86   |
| 60              | 476.38    | 191.68      | 1 108.43   |
| 75              | 139.23    | 37.74       | 439.56     |
| 90              | 29.33     | 9.73        | 146.94     |
| 105             | 10.29     | 1.11        | 87.89      |
| 120             | 49.15     | 29.52       | 546.49     |
| 135             | 32.75     | 37.23       | 730.53     |
| 150             | 11.38     | 31.40       | 228.46     |
| 165             | 0.18      | 17.67       | 206.88     |
| 180             | 0.00      | 13.10       | 157.07     |
| 195             | 0.00      | 11.44       | 96.84      |
| 210             | 0.00      | 9.04        | 62.54      |
| 225             | 0.00      | 11.10       | 47.66      |
| 240             | 0.60      | 9.12        | 23.99      |

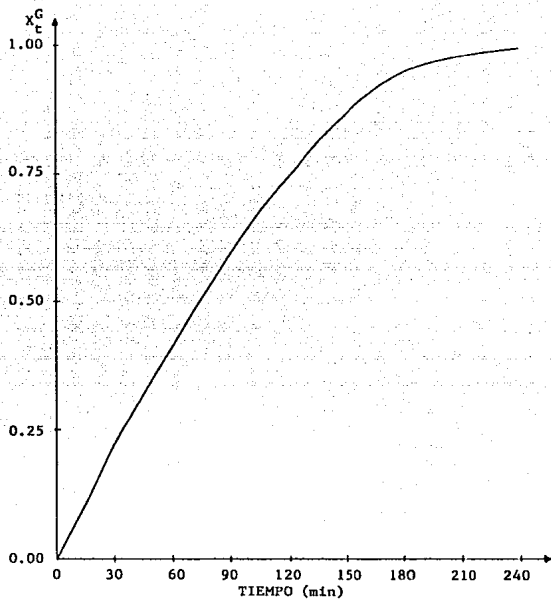


GRAFICA 4.24. Variación del área de los picos en función del tiempo. Experimento 8 con alimentación de 25% de S, 25% de MMA y 50% de AB.

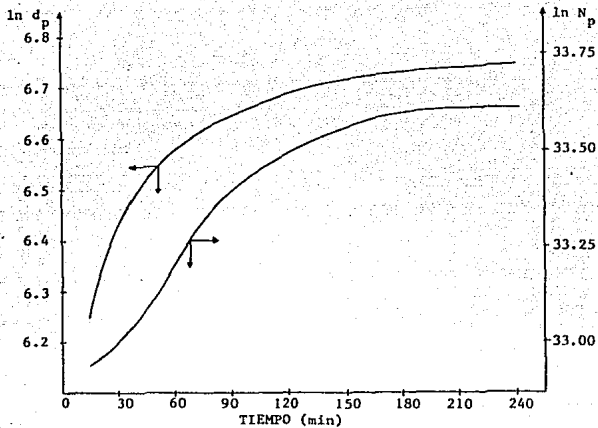
TABLA 4.19. EXPERIMENTO 8

Resultados obtenidos de conversión total ( $X_t^G$ ), diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y número promedio de partículas ( $N_p$ ).

| Tiempo<br>(min) | $X_t^G$ | $d_p$<br>( $\text{\AA}$ ) | $N_p \times 10^{-14}$<br>(part/cm <sup>3</sup> ) | $\ln d_p$ | $\ln N_p$ |
|-----------------|---------|---------------------------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|
| 15              | 0.1206  | 518.3                     | 2.02                                             | 6.25      | 32.94     |
| 30              | 0.2338  | 614.7                     | 2.35                                             | 6.42      | 33.09     |
| 45              | 0.3178  | 682.0                     | 2.34                                             | 6.52      | 33.09     |
| 60              | 0.4137  | 724.0                     | 2.56                                             | 6.58      | 33.18     |
| 75              | 0.5057  | 735.0                     | 3.00                                             | 6.60      | 33.33     |
| 90              | 0.5928  | 756.7                     | 3.24                                             | 6.63      | 33.41     |
| 105             | 0.6739  | 787.5                     | 3.28                                             | 6.67      | 33.42     |
| 120             | 0.7464  | 796.7                     | 3.52                                             | 6.68      | 33.49     |
| 135             | 0.8083  | 822.0                     | 3.48                                             | 6.71      | 33.48     |
| 150             | 0.8633  | 820.7                     | 3.74                                             | 6.71      | 33.56     |
| 165             | 0.9119  | 830.2                     | 3.83                                             | 6.72      | 33.58     |
| 180             | 0.9519  | 834.1                     | 3.94                                             | 6.73      | 33.61     |
| 195             | 0.9596  | 838.7                     | 3.91                                             | 6.73      | 33.60     |
| 210             | 0.9809  | 840.0                     | 3.98                                             | 6.73      | 33.62     |
| 225             | 0.9872  | 845.0                     | 3.94                                             | 6.74      | 33.61     |
| 240             | 0.9937  | 849.5                     | 3.90                                             | 6.74      | 33.60     |



GRAFICA 4.25. Variación de la conversión total ( $X_t^G$ ) en función del tiempo ( $t$ ). Experimento 8 con alimentación de 25% de S, 25% de MMA y 50% de AB.



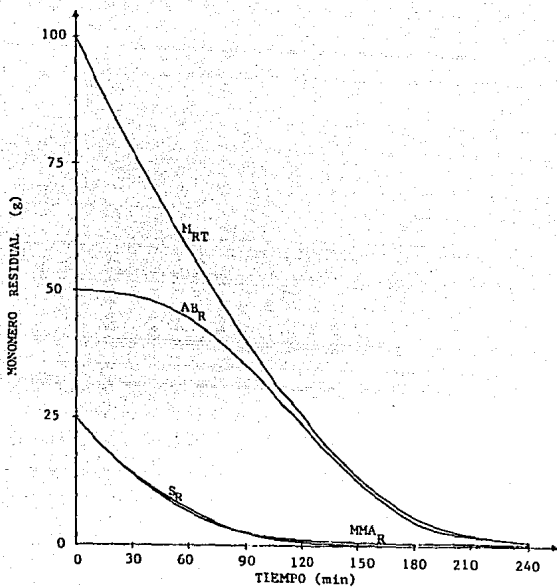
GRAFICA 4.26. Variación del diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y del número promedio de partículas ( $N_p$ ) en función del tiempo ( $t$ ). Experimento 8 con alimentación de 25% de S, 25% de MMA y 50% de AB.

TABLA 4.20 EXPERIMENTO 8

Datos cinéticos obtenidos por cromatografía de gases.

| TIEMPO<br>(min) | MONOMERO<br>RESIDUAL<br>TOTAL<br>(g) | MONOMEROS RESIDUALES<br>(g) |                          |                       |
|-----------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|
|                 |                                      | ESTIRENO                    | METACRILATO<br>DE METILO | ACRILATO<br>DE BUTILO |
| 0               | 100.00                               | 25.00                       | 25.00                    | 50.00                 |
| 15              | 87.94                                | 19.18                       | 18.95                    | 49.81                 |
| 30              | 76.62                                | 14.36                       | 13.93                    | 48.33                 |
| 45              | 68.22                                | 10.39                       | 9.88                     | 47.95                 |
| 60              | 58.63                                | 7.20                        | 6.70                     | 44.73                 |
| 75              | 49.43                                | 4.70                        | 4.27                     | 40.46                 |
| 90              | 40.72                                | 2.83                        | 2.52                     | 35.37                 |
| 105             | 32.61                                | 1.48                        | 1.33                     | 29.80                 |
| 120             | 25.36                                | 0.59                        | 0.77                     | 24.00                 |
| 135             | 19.17                                | 0.20                        | 0.70                     | 18.27                 |
| 150             | 13.67                                | 0.17                        | 0.62                     | 12.88                 |
| 165             | 8.81                                 | 0.06                        | 0.61                     | 8.14                  |
| 180             | 4.81                                 | 0.00                        | 0.53                     | 4.28                  |
| 195             | 4.04                                 | 0.00                        | 0.33                     | 3.71                  |
| 210             | 1.91                                 | 0.00                        | 0.28                     | 1.63                  |
| 225             | 1.28                                 | 0.00                        | 0.21                     | 1.07                  |
| 240             | 0.63                                 | 0.00                        | 0.16                     | 0.47                  |



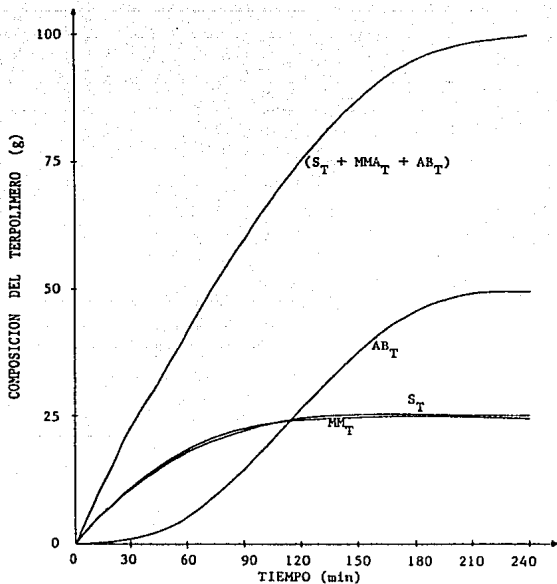


GRAFICA 4.27. Cinética de terpolimerización por cromatografía de gases. - Experimento 8 con alimentación de 25% de S, 25% de MMA y 50 % de AB.

TABLA 4.21 EXPERIMENTO 8

Composición del terpolímero expresada en gramos.

| TIEMPO<br>(min) | GRAMOS DE<br>TERPOLIMERO | COMPOSICION DEL TERPOLIMERO<br>(g) |                          |                       |
|-----------------|--------------------------|------------------------------------|--------------------------|-----------------------|
|                 |                          | ESTIRENO                           | METACRILATO<br>DE METILO | ACRILATO<br>DE BUFILO |
| 15              | 12.06                    | 5.81                               | 6.05                     | 0.20                  |
| 30              | 23.38                    | 10.64                              | 11.06                    | 1.68                  |
| 45              | 31.78                    | 14.61                              | 15.11                    | 2.06                  |
| 60              | 41.37                    | 17.80                              | 18.30                    | 5.27                  |
| 75              | 50.57                    | 20.29                              | 20.73                    | 9.55                  |
| 90              | 59.28                    | 22.17                              | 22.48                    | 14.63                 |
| 105             | 67.39                    | 23.52                              | 23.67                    | 20.20                 |
| 120             | 74.64                    | 24.41                              | 24.23                    | 26.00                 |
| 135             | 80.83                    | 24.80                              | 24.29                    | 31.74                 |
| 150             | 86.33                    | 24.83                              | 24.38                    | 37.12                 |
| 165             | 91.19                    | 24.93                              | 24.38                    | 41.88                 |
| 180             | 95.19                    | 25.00                              | 24.47                    | 45.72                 |
| 195             | 95.96                    | 25.00                              | 24.67                    | 46.29                 |
| 210             | 98.09                    | 25.00                              | 24.72                    | 48.37                 |
| 225             | 98.72                    | 25.00                              | 24.78                    | 48.93                 |
| 240             | 99.37                    | 25.00                              | 24.83                    | 49.53                 |

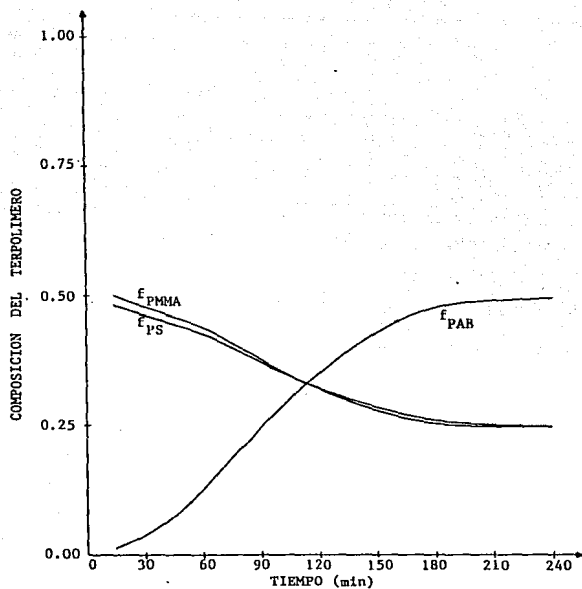


GRAFICA 4.28. Composición del terpolímero calculada por cromatografía de gases. Experimento 8 con alimentación de 25% de S, 25% de MMA y 50% de AB.

TABLA 4.22 EXPERIMENTO 8

Composición del terpolímero expresada en fracción masa ( $f_{PS}$ ,  $f_{PMMA}$  y  $f_{PAB}$ ).

| TIEMPO<br>(min) | COMPOSICION DEL TERPOLIMERO |            |           |
|-----------------|-----------------------------|------------|-----------|
|                 | $f_{PS}$                    | $f_{PMMA}$ | $f_{PAB}$ |
| 15              | 0.4822                      | 0.5020     | 0.0158    |
| 30              | 0.4552                      | 0.4733     | 0.0715    |
| 45              | 0.4598                      | 0.4757     | 0.0645    |
| 60              | 0.4303                      | 0.4424     | 0.1273    |
| 75              | 0.4013                      | 0.4098     | 0.1889    |
| 90              | 0.3740                      | 0.3792     | 0.2468    |
| 105             | 0.3490                      | 0.3512     | 0.2998    |
| 120             | 0.3270                      | 0.3246     | 0.3484    |
| 135             | 0.3068                      | 0.3005     | 0.3927    |
| 150             | 0.2876                      | 0.2824     | 0.4300    |
| 165             | 0.2734                      | 0.2673     | 0.4593    |
| 180             | 0.2626                      | 0.2571     | 0.4803    |
| 195             | 0.2605                      | 0.2571     | 0.4824    |
| 210             | 0.2549                      | 0.2520     | 0.4931    |
| 225             | 0.2532                      | 0.2510     | 0.4958    |
| 240             | 0.2516                      | 0.2499     | 0.4985    |



GRAFICA 4.29. Composición del terpolímero en fracción masa. Experimento 8 - con alimentación de 25% de S, 25% de MMA y 50% de AB.

TABLA 4.23 EXPERIMENTO 8

Composición del terpolímero expresada en fracción mol ( $F_{PS}$ ,  $F_{PMMA}$  y  $F_{PAB}$ ).

| TIEMPO<br>(min) | COMPOSICION DEL TERPOLIMERO |            |           |
|-----------------|-----------------------------|------------|-----------|
|                 | $F_{PS}$                    | $F_{PMMA}$ | $F_{PAB}$ |
| 15              | 0.4737                      | 0.5136     | 0.0127    |
| 30              | 0.4528                      | 0.4896     | 0.0576    |
| 45              | 0.4568                      | 0.4914     | 0.0518    |
| 60              | 0.4329                      | 0.4630     | 0.1041    |
| 75              | 0.4091                      | 0.4345     | 0.1564    |
| 90              | 0.3860                      | 0.4071     | 0.2069    |
| 105             | 0.3643                      | 0.3814     | 0.2543    |
| 120             | 0.3451                      | 0.3563     | 0.2986    |
| 135             | 0.3270                      | 0.3330     | 0.3400    |
| 150             | 0.3090                      | 0.3155     | 0.3755    |
| 165             | 0.2957                      | 0.3007     | 0.4036    |
| 180             | 0.2854                      | 0.2905     | 0.4241    |
| 195             | 0.2833                      | 0.2907     | 0.4260    |
| 210             | 0.2778                      | 0.2856     | 0.4366    |
| 225             | 0.2762                      | 0.2847     | 0.4391    |
| 240             | 0.2745                      | 0.2836     | 0.4419    |

EXPERIMENTO 9

La relación de monómeros S/MMA/AB alimentada fue de 25/50/25 por ciento en peso.

## 1. Cinética de reacción:

La conversión final para esta corrida fue de 0.99 a los 240 minutos de iniciada la reacción. Como se puede observar en la gráfica de conversión contra tiempo, gráfica 4.31, la velocidad de reacción es mayor en el intervalo de 0 a 105 minutos, en los cuales se alcanza una conversión del 91 por ciento, después de este tiempo la velocidad de reacción va disminuyendo y en los 135 minutos restantes de reacción (de los 105 a 240 minutos de iniciada la reacción) la conversión se incrementa de 0.91 a 0.99.

De la gráfica de monómero residual contra tiempo (gráfica 4.33) construida a partir de los datos de cromatografía de gases se puede apreciar que hasta los 105 minutos de iniciada la reacción, el monómero que reacciona más rápidamente es el metacrilato de metilo, del cual se consumen 47.4 g por 24.4 y 19.4 de estireno y acrilato de butilo, respectivamente. Después de los 105 minutos de iniciada la reacción, la velocidad de polimerización de los 3 monómeros disminuye notablemente, consumiéndose totalmente el estireno a los 135 minutos, el metacrilato de metilo y acrilato de butilo permanecen hasta el final de la reacción, en donde se detectan 0.51 g de metacrilato de metilo y 0.29 g de acrilato de butilo como monómeros residuales.

## 2. Diámetro promedio de partículas:

En la gráfica 4.32 se presenta la curva de logaritmo natural del diámetro promedio de partículas contra tiempo, en la que se aprecia un incremento rápido del tamaño de partículas, cuyos valores van de 55 a 84 nanómetros. Después de este instante el diámetro promedio es aproximadamente constante.

## 3. Número promedio de partículas:

El número promedio partículas crece entre los 15 y 135 minutos después de haber iniciado la polimerización y varía de  $3.4 \times 10^{14}$  a  $3.8 \times 10^{14}$  partículas por centímetro cúbico. El número promedio de partículas es más o menos constante después de los 135 minutos. Ver gráfica 4.32.

## 4. Peso molecular promedio:

De los resultados de peso molecular promedio se observa que a los 60 minutos, en los cuales el peso molecular es de 87 000, éste tiende a disminuir considerablemente hasta terminar en 58 000 a los 240 minutos en que se detiene la reacción.

## 5. Composición del terpolímero:

La composición del terpolímero a través del tiempo de reacción obtenida a partir de los resultados de cromatografía de gases presentados en la tabla 4.27 y en la gráfica 4.34 muestran que el terpolímero es más rico en metacrilato de-



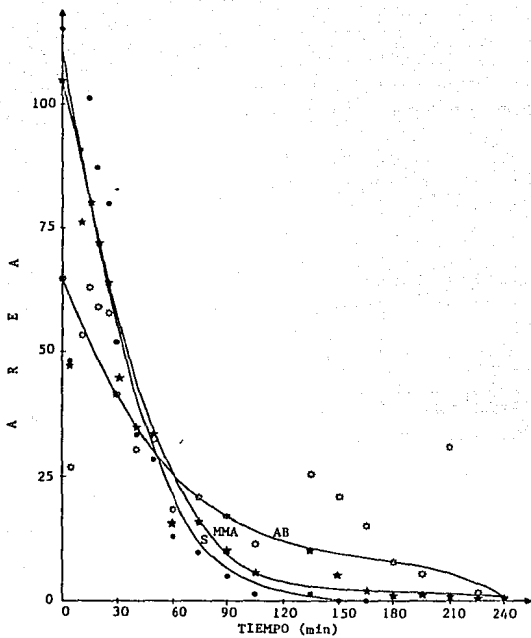
metilo desde el inicio de la reacción, el estireno se polimeriza totalmente a los 150 minutos y el acrilato de butilo reacciona lentamente sin llegar a consumirse totalmente, al igual que el metacrilato de metilo.

Las fracciones mol obtenidas del espectro de RMN- $^1$ H para la muestra tomada a los 210 minutos fueron 0.29, 0.43 y 0.28 para estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo, respectivamente. La fracción mol de cada monómero alimentado fue 0.26, 0.53 y 0.23. Para esta muestra se observa que el contenido de metacrilato de metilo es mayor.

TABLA 4.24 EXPERIMENTO 9

Datos obtenidos por cromatografía de gases (área de los picos).

| Tiempo<br>(min) | A R E A S |             |            |
|-----------------|-----------|-------------|------------|
|                 | $A_{S_R}$ | $A_{MMA_R}$ | $A_{AB_R}$ |
| 0               | 114.80    | 104.53      | 65.20      |
| 5               | 48.02     | 47.19       | 27.02      |
| 10              | 90.55     | 75.97       | 53.63      |
| 15              | 101.15    | 79.49       | 63.14      |
| 20              | 87.14     | 71.58       | 59.02      |
| 25              | 80.01     | 64.15       | 57.95      |
| 30              | 52.50     | 44.72       | 41.73      |
| 40              | 33.66     | 35.13       | 30.79      |
| 50              | 28.52     | 33.39       | 32.96      |
| 60              | 12.93     | 15.76       | 18.45      |
| 75              | 9.97      | 16.16       | 21.23      |
| 90              | 4.96      | 10.56       | 16.93      |
| 105             | 1.34      | 5.74        | 11.71      |
| 135             | 1.72      | 10.24       | 25.41      |
| 150             | 0.00      | 5.26        | 20.83      |
| 165             | 0.00      | 2.08        | 15.29      |
| 180             | 0.00      | 0.89        | 7.90       |
| 195             | 0.00      | 0.81        | 5.55       |
| 210             | 0.00      | 0.72        | 31.01      |
| 225             | 0.00      | 0.47        | 1.53       |
| 240             | 0.00      | 0.18        | 0.74       |

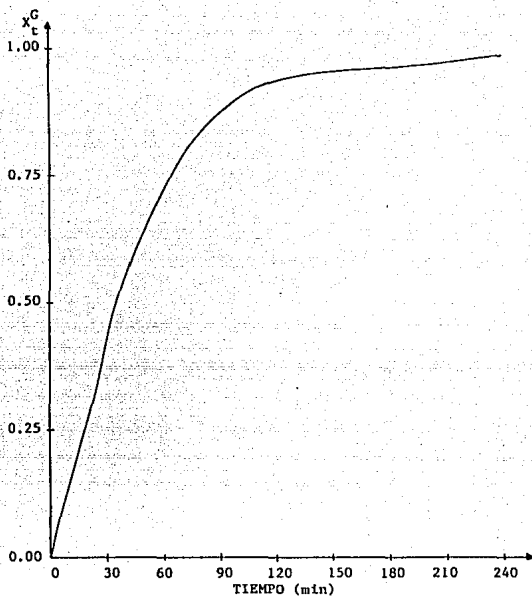


GRAFICA 4.30. Variación del área de los picos en función del tiempo. --  
 Experimento 9 con alimentación de 25% de S, 50% de MMA y 25% de AB.

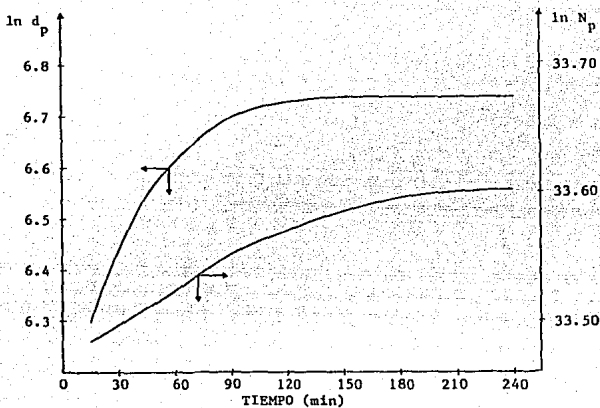
TABLA 4.25. EXPERIMENTO 9

Resultados obtenidos de conversión total ( $X_t^G$ ), diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y número promedio de partículas ( $N_p$ ).

| Tiempo<br>(min) | $X_t^G$ | $d_p$<br>(A°) | $N_p \times 10^{-14}$<br>(part/cm <sup>3</sup> ) | $\ln d_p$ | $\ln N_p$ |
|-----------------|---------|---------------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|
| 15              | 0.2413  | 546.0         | 3.48                                             | 6.30      | 33.48     |
| 30              | 0.4389  | 626.0         | 4.20                                             | 6.44      | 33.67     |
| 45              | 0.5972  | 695.7         | 4.17                                             | 6.54      | 33.66     |
| 60              | 0.7204  | 746.5         | 4.07                                             | 6.61      | 33.64     |
| 75              | 0.8128  | 790.0         | 3.87                                             | 6.67      | 33.59     |
| 90              | 0.8787  | 821.3         | 3.73                                             | 6.71      | 33.55     |
| 105             | 0.9153  | 829.7         | 3.76                                             | 6.72      | 33.56     |
| 120             | 0.9363  | 819.0         | 4.00                                             | 6.71      | 33.62     |
| 135             | 0.9445  | 837.3         | 3.78                                             | 6.73      | 33.57     |
| 150             | 0.9522  | 839.5         | 3.78                                             | 6.73      | 33.57     |
| 165             | 0.9559  | 828.5         | 3.95                                             | 6.72      | 33.61     |
| 180             | 0.9607  | 834.0         | 3.89                                             | 6.73      | 33.59     |
| 195             | 0.9656  | 837.0         | 3.87                                             | 6.73      | 33.59     |
| 210             | 0.9722  | 843.0         | 3.82                                             | 6.74      | 33.57     |
| 225             | 0.9808  | 845.5         | 3.82                                             | 6.74      | 33.58     |
| 240             | 0.9920  | 841.7         | 3.92                                             | 6.73      | 33.60     |



GRAFICA 4.31. Variación de la conversión total ( $x_c^G$ ) en función del tiempo ( $t$ ). Experimento 9 con alimentación de 25% de S, 50% de MMA y 25% de AB.

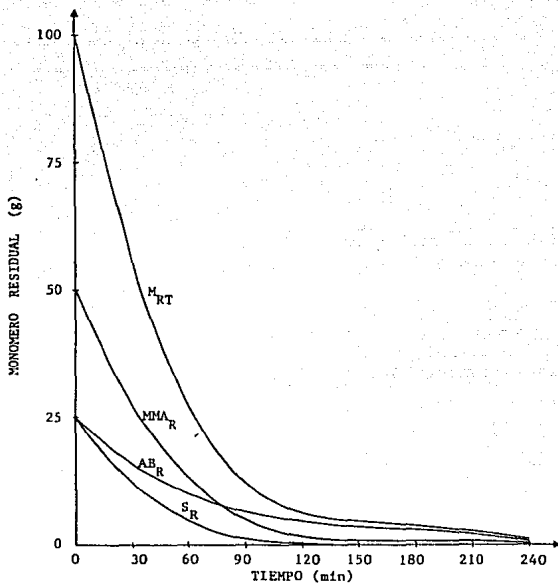


GRAFICA 4.32. Variación del diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y del número promedio de partículas ( $N_p$ ) en función del tiempo ( $t$ ). Experimento 9 con alimentación de 25% de S, 50% de MMA y 25% de AB.

TABLA 4.26 EXPERIMENTO 9

Datos cinéticos obtenidos por cromatografía de gases.

| TIEMPO<br>(min) | MONOMERO<br>RESIDUAL<br>TOTAL<br>(g) | MONOMEROS RESIDUALES<br>(g) |                          |                       |
|-----------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|
|                 |                                      | ESTIRENO                    | METACRILATO<br>DE METILO | ACRILATO<br>DE BUTILO |
| 0               | 100.00                               | 25.00                       | 50.00                    | 25.00                 |
| 15              | 75.87                                | 18.11                       | 37.66                    | 20.10                 |
| 30              | 56.11                                | 12.55                       | 27.53                    | 16.03                 |
| 45              | 40.28                                | 8.17                        | 19.39                    | 12.72                 |
| 60              | 27.96                                | 4.84                        | 13.03                    | 10.09                 |
| 75              | 18.72                                | 2.44                        | 8.25                     | 8.03                  |
| 90              | 12.13                                | 0.83                        | 4.83                     | 6.47                  |
| 105             | 8.47                                 | 0.57                        | 2.56                     | 5.34                  |
| 120             | 6.37                                 | 0.54                        | 1.29                     | 4.54                  |
| 135             | 5.55                                 | 0.33                        | 1.22                     | 4.00                  |
| 150             | 4.78                                 | 0.00                        | 1.16                     | 3.62                  |
| 165             | 4.41                                 | 0.00                        | 1.08                     | 3.33                  |
| 180             | 3.93                                 | 0.00                        | 0.89                     | 3.04                  |
| 195             | 3.44                                 | 0.00                        | 0.76                     | 2.68                  |
| 210             | 2.78                                 | 0.00                        | 0.62                     | 2.16                  |
| 225             | 1.92                                 | 0.00                        | 0.54                     | 1.38                  |
| 240             | 0.80                                 | 0.00                        | 0.51                     | 0.29                  |



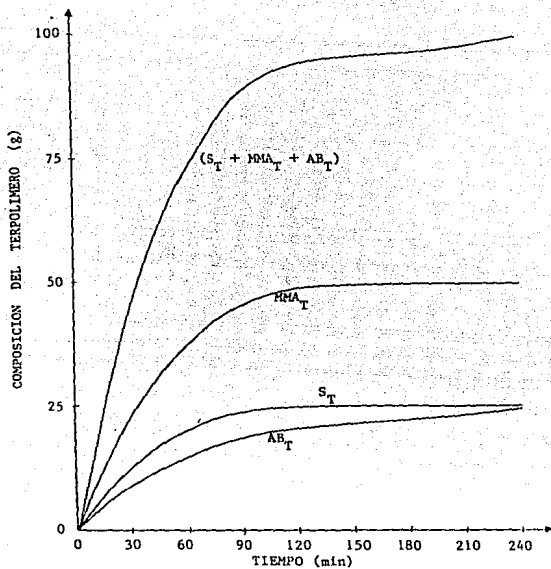
GRAFICA 4.33. Cinética de terpolimerización por cromatografía de gases.-  
Experimento 9 con alimentación de 25% de S, 50% de MMA y 25% de AB.



TABLA 4.27 EXPERIMENTO 9

Composición del terpolímero expresada en gramos.

| TIEMPO<br>(min) | GRAMOS DE<br>TERPOLIMERO | COMPOSICION DEL TERPOLIMERO<br>(g) |                          |                       |
|-----------------|--------------------------|------------------------------------|--------------------------|-----------------------|
|                 |                          | ESTIRENO                           | METACRILATO<br>DE METILO | ACRILATO<br>DE BUTILO |
| 15              | 24.13                    | 6.89                               | 12.34                    | 4.90                  |
| 30              | 43.89                    | 12.45                              | 22.47                    | 8.97                  |
| 45              | 59.72                    | 16.83                              | 30.61                    | 12.28                 |
| 60              | 72.04                    | 20.16                              | 36.96                    | 14.92                 |
| 75              | 81.28                    | 22.56                              | 41.75                    | 16.97                 |
| 90              | 87.87                    | 24.17                              | 45.17                    | 18.53                 |
| 105             | 91.53                    | 24.43                              | 47.44                    | 19.66                 |
| 120             | 93.63                    | 24.46                              | 48.71                    | 20.46                 |
| 135             | 94.45                    | 24.66                              | 48.78                    | 21.01                 |
| 150             | 95.22                    | 25.00                              | 48.83                    | 21.39                 |
| 165             | 95.59                    | 25.00                              | 48.92                    | 21.67                 |
| 180             | 96.07                    | 25.00                              | 49.11                    | 21.96                 |
| 195             | 96.56                    | 25.00                              | 49.24                    | 22.32                 |
| 210             | 97.22                    | 25.00                              | 49.38                    | 22.84                 |
| 225             | 98.08                    | 25.00                              | 49.46                    | 23.62                 |
| 240             | 99.20                    | 25.00                              | 49.49                    | 24.71                 |

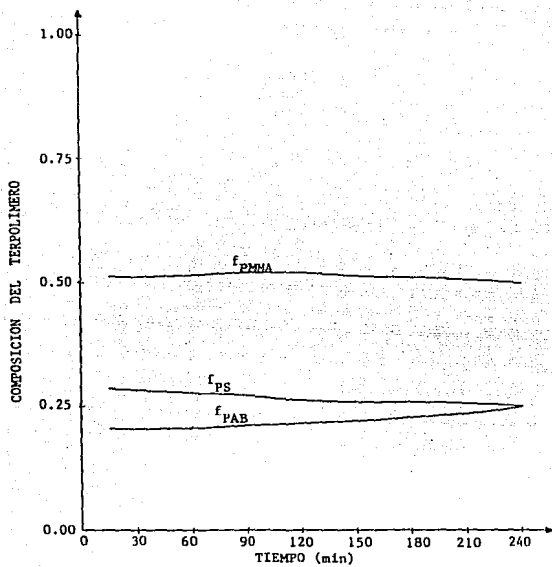


GRAFICA 4.34. Composición del terpolímero calculada por cromatografía de gases. Experimento 9 con alimentación de 25% de S, 50% de MMA y 25% de AB.

TABLA 4.28 EXPERIMENTO 9

Composición del terpolímero expresada en fracción masa ( $f_{PS}$ ,  $f_{PMMA}$  y  $f_{PAB}$ ).

| TIEMPO<br>(min) | COMPOSICION DEL TERPOLIMERO |            |           |
|-----------------|-----------------------------|------------|-----------|
|                 | $f_{PS}$                    | $f_{PMMA}$ | $f_{PAB}$ |
| 15              | 0.2854                      | 0.5115     | 0.2032    |
| 30              | 0.2838                      | 0.5120     | 0.2042    |
| 45              | 0.2819                      | 0.5126     | 0.2055    |
| 60              | 0.2798                      | 0.5131     | 0.2071    |
| 75              | 0.2775                      | 0.5136     | 0.2089    |
| 90              | 0.2751                      | 0.5141     | 0.2108    |
| 105             | 0.2669                      | 0.5183     | 0.2148    |
| 120             | 0.2612                      | 0.5203     | 0.2185    |
| 135             | 0.2611                      | 0.5164     | 0.2225    |
| 150             | 0.2625                      | 0.5129     | 0.2246    |
| 165             | 0.2615                      | 0.5118     | 0.2267    |
| 180             | 0.2602                      | 0.5112     | 0.2286    |
| 195             | 0.2589                      | 0.5099     | 0.2312    |
| 210             | 0.2571                      | 0.5079     | 0.2350    |
| 225             | 0.2549                      | 0.5043     | 0.2408    |
| 240             | 0.2520                      | 0.4988     | 0.2492    |



GRAFICA 4.35. Composición del terpolímero en fracción masa. Experimento 9 con alimentación de 25% de S, 50% de MMA y 25% de AB.

TABLA 4.29 EXPERIMENTO 9

Composición del terpolímero expresada en fracción mol ( $F_{PS}$ ,  $F_{PMMA}$  y  $F_{PAB}$ ).

| TIEMPO<br>(min) | COMPOSICION DEL TERPOLIMERO |            |           |
|-----------------|-----------------------------|------------|-----------|
|                 | $F_{PS}$                    | $F_{PMMA}$ | $F_{PAB}$ |
| 15              | 0.2905                      | 0.5414     | 0.1680    |
| 30              | 0.2889                      | 0.5421     | 0.1690    |
| 45              | 0.2870                      | 0.5429     | 0.1701    |
| 60              | 0.2850                      | 0.5436     | 0.1714    |
| 75              | 0.2828                      | 0.5440     | 0.1729    |
| 90              | 0.2804                      | 0.5450     | 0.1746    |
| 105             | 0.2722                      | 0.5498     | 0.1780    |
| 120             | 0.2665                      | 0.5523     | 0.1812    |
| 135             | 0.2667                      | 0.5487     | 0.1846    |
| 150             | 0.2684                      | 0.5451     | 0.1865    |
| 165             | 0.2674                      | 0.5442     | 0.1884    |
| 180             | 0.2662                      | 0.5438     | 0.1900    |
| 195             | 0.2650                      | 0.5428     | 0.1922    |
| 210             | 0.2634                      | 0.5411     | 0.1955    |
| 225             | 0.2614                      | 0.5379     | 0.2007    |
| 240             | 0.2589                      | 0.5331     | 0.2080    |

EXPERIMENTO 10

Los monómeros estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo se alimentaron en una relación de 45/35/20 por ciento en peso.

## 1. Cinética de reacción:

En este experimento el incremento de conversión es del 69 por ciento a los 90 minutos de haber iniciado la reacción, después de este tiempo la velocidad de reacción, tomada como el incremento de conversión en un intervalo de tiempo, disminuye obteniéndose una conversión final del 97 por ciento a los 240 minutos. La variación de la conversión con respecto al tiempo de reacción se presenta en la gráfica 4.37.

Basándose en los datos de monómero residual se puede apreciar que hasta -- los 90 minutos de reacción, el metacrilato de metilo es el monómero que reacciona más rápidamente, pasados los 90 minutos el estireno pasa a ser el monómero que se consume más rápidamente y el acrilato de butilo es el que reacciona más lentamente durante todo el tiempo de reacción. A los 240 minutos permanecen residuos de los tres monómeros, quedando mayor cantidad de acrilato de butilo. -- 1.18 g de estireno, 0.48 de metacrilato de metilo y 0.8 g de acrilato de butilo. La variación de la cantidad de monómeros residuales con respecto al tiempo de reacción se presenta en la gráfica 4.39.

## 2. Diámetro promedio de partículas:

La variación más severa del diámetro promedio de partículas está entre los 15 y 105 minutos de reacción, ya que después de este punto existe una ligera --tendencia a mantenerse constante, según puede apreciarse en la gráfica 4.38.

## 3. Número promedio de partículas:

Los valores del número promedio de partículas tomados a los 15, 120 y 240-minutos son  $2.5 \times 10^{14}$ ,  $3.4 \times 10^{14}$  y  $3.7 \times 10^{14}$  partículas/cm<sup>3</sup>, respectivamente, aquí se aprecia que las partículas crecen entre los 15 y 120 minutos, mientras-que de 120 a 240 minutos este crecimiento es lento. Ver gráfica 4.38.

## 4. Peso molecular promedio:

Los pesos moleculares promedio para las distintas muestras de esta corrida, demuestran claramente que a partir de la muestra tomada a los 50 minutos de --reacción, en la que el peso molecular es de 97 000 se tiene una disminución de-éste, llegando a ser de 71 000 a los 240 minutos de reacción. Ver tabla 4.37.

## 5. Composición del terpolímero:

De la gráfica de composición del terpolímero contra tiempo de reacción, tra-zada en base a los resultados de cromatografía de gases se puede apreciar que -hasta los 75 minutos de reacción la cantidad de estireno y de metacrilato de me-tilo en el terpolímero es prácticamente igual, mientras que el acrilato de buti-

lo se polimeriza mucho más lentamente, después de los 75 minutos el estireno - reacciona más rápidamente y el metacrilato de metilo más lentamente, en tanto que el acrilato de butilo prácticamente mantiene constante su velocidad de polimerización durante todo el tiempo de reacción.

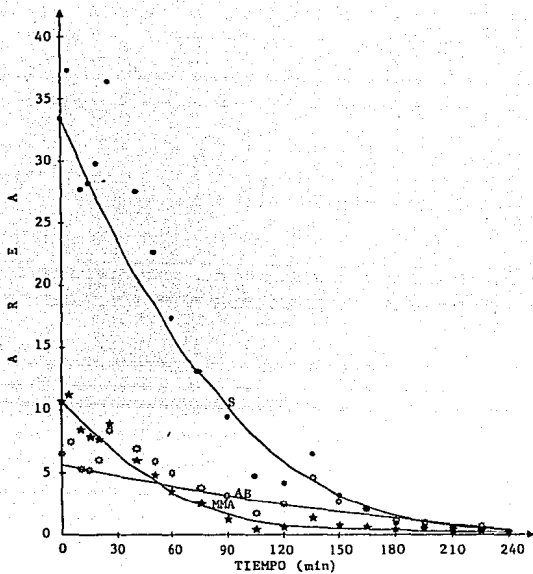
Las fracciones mol alimentadas fueron: 0.46 de estireno, 0.37 de metacrilato de metilo y 0.17 de acrilato de butilo, obteniéndose por espectroscopía - de RMN- $H^+$  una composición final del terpolímero de 0.40 de estireno, 0.47 de metacrilato de metilo y 0.13 de acrilato de butilo (tabla 4.36). En este experimento se aprecia que el terpolímero es ligeramente más rico en MMA que en S.



TABLA 4.30 EXPERIMENTO 10

Datos obtenidos por cromatografía de gases (área de los picos).

| Tiempo<br>(min) | A R E A S |             |            |
|-----------------|-----------|-------------|------------|
|                 | $A_{S_R}$ | $A_{MMA_R}$ | $A_{AB_R}$ |
| 0               | 33.62     | 10.72       | 6.43       |
| 5               | 37.36     | 11.27       | 7.38       |
| 10              | 27.83     | 8.45        | 5.26       |
| 15              | 28.23     | 7.80        | 5.23       |
| 20              | 29.73     | 7.70        | 6.06       |
| 25              | 36.50     | 8.79        | 8.39       |
| 40              | 27.54     | 5.94        | 6.93       |
| 50              | 22.58     | 4.77        | 6.09       |
| 60              | 17.35     | 3.41        | 4.99       |
| 75              | 13.05     | 2.35        | 3.74       |
| 90              | 9.48      | 1.13        | 3.20       |
| 105             | 4.89      | 0.45        | 1.87       |
| 120             | 4.15      | 0.72        | 2.40       |
| 135             | 6.71      | 1.35        | 4.60       |
| 150             | 3.43      | 0.75        | 2.81       |
| 165             | 1.97      | 0.57        | 2.05       |
| 180             | 1.10      | 0.44        | 1.28       |
| 195             | 0.85      | 0.36        | 1.01       |
| 210             | 0.55      | 0.36        | 0.66       |
| 225             | 0.49      | 0.36        | 0.54       |
| 240             | 0.30      | 0.24        | 0.32       |

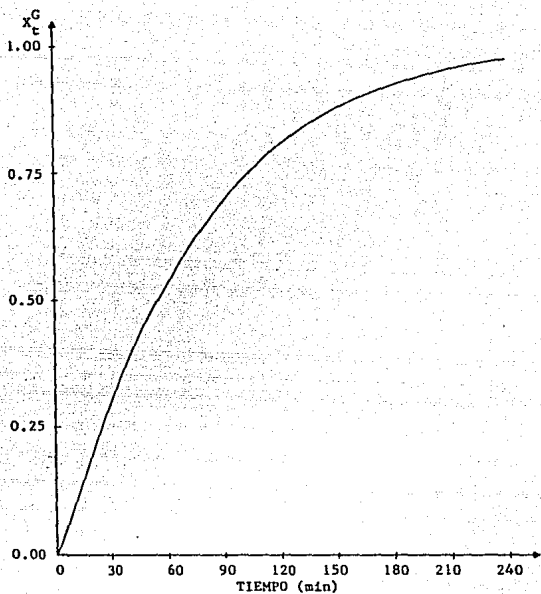


GRAFICA 4.36. Variación del área de los picos en función del tiempo.-  
 Experimento 10 con alimentación de 45% de S, 35% de MMA y 20% de AB.

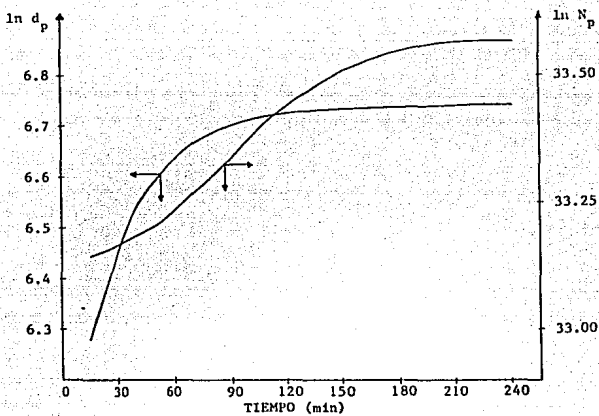
TABLA 4.31. EXPERIMENTO 10

Resultados obtenidos de conversión total ( $X_t^G$ ), diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y número promedio de partículas ( $N_p$ ).

| Tiempo<br>(min) | $X_t^G$ | $d_p$<br>( $\text{\AA}$ ) | $N_p \times 10^{-14}$<br>(part/cm <sup>3</sup> ) | $\ln d_p$ | $\ln N_p$ |
|-----------------|---------|---------------------------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|
| 15              | 0.1611  | 533.5                     | 2.48                                             | 6.28      | 33.15     |
| 30              | 0.3021  | 637.3                     | 2.74                                             | 6.46      | 33.24     |
| 45              | 0.4243  | 713.4                     | 2.74                                             | 6.57      | 33.24     |
| 60              | 0.5294  | 777.0                     | 2.65                                             | 6.65      | 33.21     |
| 75              | 0.6187  | 815.0                     | 2.69                                             | 6.70      | 33.22     |
| 90              | 0.6936  | 815.7                     | 3.01                                             | 6.70      | 33.34     |
| 105             | 0.7557  | 823.0                     | 3.19                                             | 6.71      | 33.40     |
| 120             | 0.8064  | 825.3                     | 3.38                                             | 6.71      | 33.45     |
| 135             | 0.8471  | 838.7                     | 3.39                                             | 6.73      | 33.46     |
| 150             | 0.8774  | 830.0                     | 3.62                                             | 6.72      | 33.52     |
| 165             | 0.9024  | 839.7                     | 3.60                                             | 6.73      | 33.52     |
| 180             | 0.9230  | 848.3                     | 3.57                                             | 6.74      | 33.51     |
| 195             | 0.9406  | 839.3                     | 3.76                                             | 6.73      | 33.56     |
| 210             | 0.9542  | 841.5                     | 3.79                                             | 6.73      | 33.57     |
| 225             | 0.9655  | 846.5                     | 3.77                                             | 6.74      | 33.56     |
| 240             | 0.9754  | 850.3                     | 3.76                                             | 6.74      | 33.56     |



GRAFICA 4.37. Variación de la conversión total ( $x_t^G$ ) en función del tiempo ( $t$ ). Experimento 10 con alimentación de 45% de S, 35% de MMA y 20% de AB.

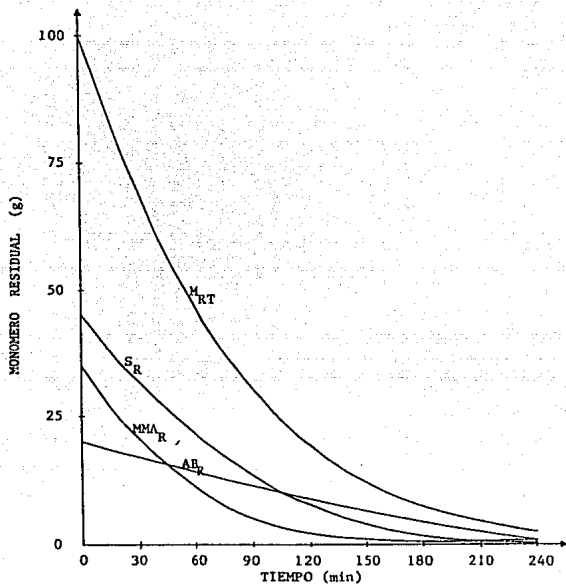


GRAFICA 4.38. Variación del diámetro promedio de partículas ( $d_p$ ) y del número promedio de partículas ( $N_p$ ) en función del tiempo (t). - Experimento 10 con alimentación de 45% de S, 35% de MMA y 20% de -- AB.

TABLA 4.32 EXPERIMENTO 10

Datos cinéticos obtenidos por cromatografía de gases.

| TIEMPO<br>(min) | MONOMERO<br>RESIDUAL<br>TOTAL<br>(g) | MONOMEROS RESIDUALES<br>(g) |                          |                       |
|-----------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|
|                 |                                      | ESTIRENO                    | METACRILATO<br>DE METILO | ACRILATO<br>DE BUTILO |
| 0               | 100.00                               | 45.00                       | 35.00                    | 20.00                 |
| 15              | 83.89                                | 38.11                       | 27.26                    | 18.52                 |
| 30              | 69.79                                | 31.95                       | 20.78                    | 17.06                 |
| 45              | 57.57                                | 26.48                       | 15.45                    | 15.64                 |
| 60              | 47.06                                | 21.66                       | 11.15                    | 14.25                 |
| 75              | 38.13                                | 17.45                       | 7.79                     | 12.89                 |
| 90              | 30.64                                | 13.82                       | 5.24                     | 11.58                 |
| 105             | 24.43                                | 10.72                       | 3.41                     | 10.30                 |
| 120             | 19.36                                | 8.12                        | 2.18                     | 9.06                  |
| 135             | 15.29                                | 5.98                        | 1.44                     | 7.87                  |
| 150             | 12.26                                | 4.25                        | 1.27                     | 6.74                  |
| 165             | 9.76                                 | 2.90                        | 1.19                     | 5.67                  |
| 180             | 7.70                                 | 1.89                        | 1.17                     | 4.64                  |
| 195             | 5.94                                 | 1.19                        | 1.08                     | 3.67                  |
| 210             | 4.58                                 | 0.74                        | 1.06                     | 2.78                  |
| 225             | 3.45                                 | 0.52                        | 0.99                     | 1.94                  |
| 240             | 2.46                                 | 0.48                        | 0.80                     | 1.18                  |



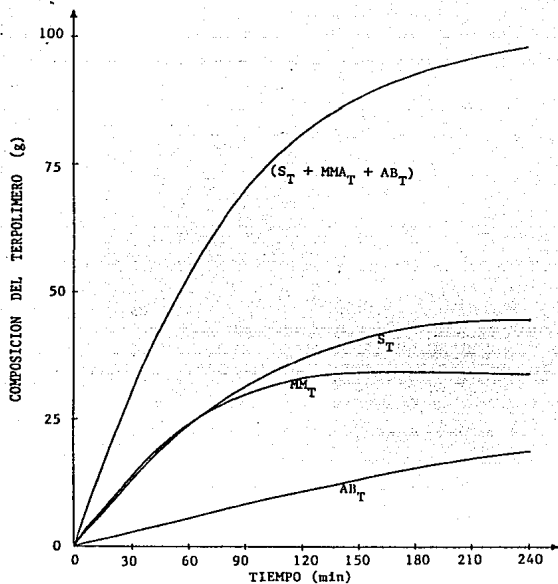
GRAFICA 4.39. Cinética de terpolimerización por cromatografía de gases. Experimento 10 con alimentación de 45% de S, 35% de MMA y 20% de AB.

TABLA 4.33 EXPERIMENTO 10

Composición del terpolímero expresada en gramos.

| TIEMPO<br>(min) | GRAMOS DE<br>TERPOLIMERO | COMPOSICION DEL TERPOLIMERO<br>(g) |                          |                       |
|-----------------|--------------------------|------------------------------------|--------------------------|-----------------------|
|                 |                          | ESTIRENO                           | METACRILATO<br>DE METILO | ACRILATO<br>DE BUTILO |
| 15              | 16.11                    | 6.89                               | 7.74                     | 1.48                  |
| 30              | 30.21                    | 13.05                              | 14.22                    | 2.94                  |
| 45              | 42.43                    | 18.52                              | 19.55                    | 4.36                  |
| 60              | 52.94                    | 23.34                              | 23.85                    | 5.75                  |
| 75              | 61.87                    | 27.55                              | 27.21                    | 7.11                  |
| 90              | 69.36                    | 31.18                              | 29.75                    | 8.43                  |
| 105             | 75.57                    | 34.27                              | 31.59                    | 9.71                  |
| 120             | 80.64                    | 36.87                              | 32.82                    | 10.95                 |
| 135             | 84.71                    | 39.02                              | 33.56                    | 12.13                 |
| 150             | 87.74                    | 40.75                              | 33.73                    | 13.26                 |
| 165             | 90.24                    | 42.09                              | 33.81                    | 14.34                 |
| 180             | 92.30                    | 43.10                              | 33.83                    | 15.37                 |
| 195             | 94.06                    | 43.81                              | 33.92                    | 16.33                 |
| 210             | 95.42                    | 44.26                              | 33.93                    | 17.23                 |
| 225             | 96.55                    | 44.48                              | 34.01                    | 18.06                 |
| 240             | 97.54                    | 44.52                              | 34.20                    | 18.82                 |



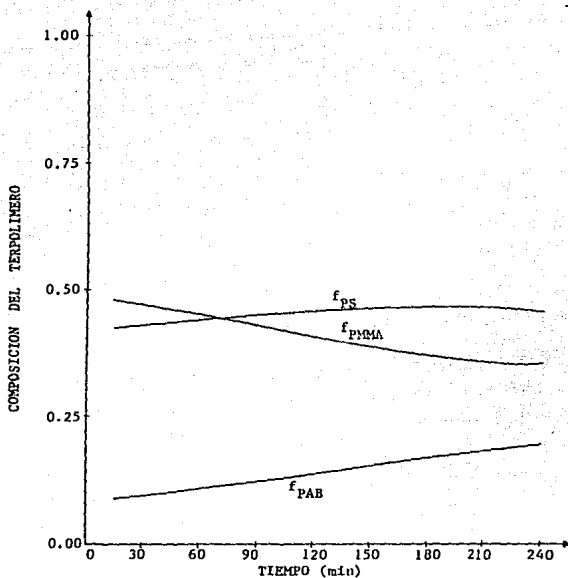


GRAFICA 4.40. Composición del terpolímero calculada por cromatografía de gases. Experimento 10 con alimentación de 45% de S, 35% de MMA y 20% de AB.

TABLA 4.34 EXPERIMENTO 10

Composición del terpolímero expresada en fracción masa ( $f_{PS}$ ,  $f_{PMMA}$  y  $f_{PAB}$ ).

| TIEMPO<br>(min) | COMPOSICION DEL TERPOLIMERO |            |           |
|-----------------|-----------------------------|------------|-----------|
|                 | $f_{PS}$                    | $f_{PMMA}$ | $f_{PAB}$ |
| 15              | 0.4278                      | 0.4804     | 0.0918    |
| 30              | 0.4321                      | 0.4708     | 0.0971    |
| 45              | 0.4365                      | 0.4608     | 0.1027    |
| 60              | 0.4409                      | 0.4505     | 0.1086    |
| 75              | 0.4452                      | 0.4398     | 0.1150    |
| 90              | 0.4495                      | 0.4289     | 0.1216    |
| 105             | 0.4535                      | 0.4180     | 0.1285    |
| 120             | 0.4573                      | 0.4070     | 0.1357    |
| 135             | 0.4606                      | 0.3962     | 0.1432    |
| 150             | 0.4644                      | 0.3845     | 0.1511    |
| 165             | 0.4665                      | 0.3746     | 0.1589    |
| 180             | 0.4669                      | 0.3665     | 0.1666    |
| 195             | 0.4658                      | 0.3606     | 0.1736    |
| 210             | 0.4638                      | 0.3556     | 0.1806    |
| 225             | 0.4607                      | 0.3522     | 0.1871    |
| 240             | 0.4564                      | 0.3506     | 0.1930    |

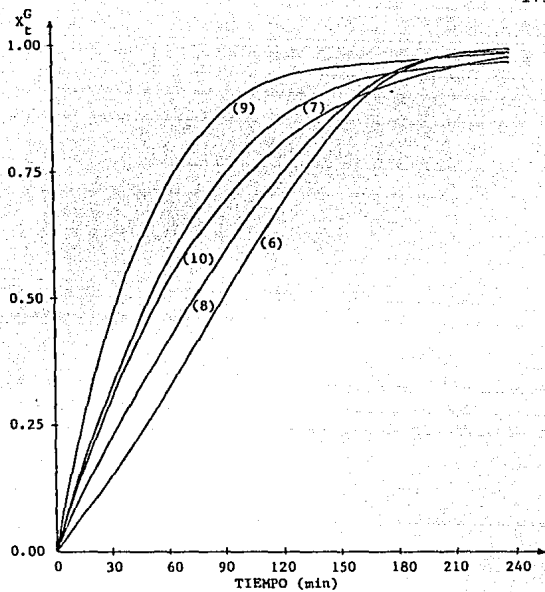


GRAFICA 4.41. Composición del terpolímero en fracción masa. Experimento 10 con alimentación de 45% de S, 35% de MMA y 20% de -AB.

TABLA 4.35 EXPERIMENTO 10

Composición del terpolímero expresada en fracción mol ( $F_{PS}$ ,  $F_{PMMA}$  y  $F_{PAB}$ ).

| TIEMPO<br>(min) | COMPOSICION DEL TERPOLIMERO |            |           |
|-----------------|-----------------------------|------------|-----------|
|                 | $F_{PS}$                    | $F_{PMMA}$ | $F_{PAB}$ |
| 15              | 0.4271                      | 0.4987     | 0.0742    |
| 30              | 0.4318                      | 0.4893     | 0.0789    |
| 45              | 0.4369                      | 0.4796     | 0.0835    |
| 60              | 0.4418                      | 0.4696     | 0.0886    |
| 75              | 0.4469                      | 0.4593     | 0.0938    |
| 90              | 0.4519                      | 0.4487     | 0.0994    |
| 105             | 0.4569                      | 0.4380     | 0.1051    |
| 120             | 0.4615                      | 0.4273     | 0.1112    |
| 135             | 0.4657                      | 0.4166     | 0.1177    |
| 150             | 0.4705                      | 0.4051     | 0.1244    |
| 165             | 0.4735                      | 0.3954     | 0.1311    |
| 180             | 0.4748                      | 0.3876     | 0.1376    |
| 195             | 0.4743                      | 0.3820     | 0.1437    |
| 210             | 0.4730                      | 0.3776     | 0.1497    |
| 225             | 0.4705                      | 0.3742     | 0.1553    |
| 240             | 0.4667                      | 0.3729     | 0.1604    |



GRAFICA 4.42. Comparación de las curvas de conversión total --  
( $X_t^G$ ) en función del tiempo (t). Experimentos 6 al 10.

TABLA 4.36  
COMPOSICION DEL TERPOLIMERO

| EXPERIMENTO | FRACCION MOL ALIMENTADA |      |      | MUESTRA | t (min) | FRACCION MOL +<br>OBTENIDA POR RMN-H |      |      | FRACCION MOL<br>OBTENIDA POR CG |      |      |
|-------------|-------------------------|------|------|---------|---------|--------------------------------------|------|------|---------------------------------|------|------|
|             | S                       | MMA  | AB   |         |         | S                                    | MMA  | AB   | S                               | MMA  | AB   |
| 6           | 0.35                    | 0.36 | 0.29 | 6.13    | 120     | 0.29                                 | 0.49 | 0.22 | 0.33                            | 0.47 | 0.18 |
| 7           | 0.52                    | 0.27 | 0.21 | 7.21    | 240     | 0.64                                 | 0.21 | 0.15 | 0.54                            | 0.26 | 0.20 |
| 8           | 0.27                    | 0.28 | 0.45 | 8.18    | 195     | 0.31                                 | 0.28 | 0.41 | 0.28                            | 0.29 | 0.42 |
| 9           | 0.26                    | 0.53 | 0.21 | 9.20    | 210     | 0.29                                 | 0.43 | 0.28 | 0.26                            | 0.54 | 0.20 |
| 10          | 0.46                    | 0.37 | 0.17 | 10.21   | 240     | 0.40                                 | 0.47 | 0.13 | 0.47                            | 0.37 | 0.16 |

TABLA 4.37

PESO MOLECULAR PROMEDIO OBTENIDO POR CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL

| EXPERIMENTO | TIEMPO<br>(min) | $\bar{M}_n$ | $\bar{M}_w$ | $\bar{M}_z$ | $\bar{M}_v$ | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ | VISCOSIDAD<br>INTRINSECA |
|-------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------|--------------------------|
| 6           | 60              | 43 000      | 68 000      | 109 000     | 64 000      | 1.6                   | 0.40                     |
|             | 120             | 30 000      | 49 000      | 75 000      | 46 000      | 1.6                   | 0.31                     |
|             | 180             | 33 000      | 54 000      | 84 000      | 51 000      | 1.7                   | 0.34                     |
|             | 240             | 32 000      | 58 000      | 98 000      | 53 000      | 1.8                   | 0.35                     |
| 7           | 60              | 57 000      | 112 000     | 206 000     | 102 000     | 2.0                   | 0.55                     |
|             | 120             | 58 000      | 111 000     | 204 000     | 101 000     | 1.9                   | 0.55                     |
|             | 180             | 46 000      | 101 000     | 214 000     | 90 000      | 2.2                   | 0.50                     |
|             | 240             | 56 000      | 107 000     | 196 000     | 98 000      | 1.9                   | 0.53                     |
| 8           | 50              | 59 000      | 99 000      | 160 000     | 92 000      | 1.7                   | 0.51                     |
|             | 105             | 59 000      | 106 000     | 237 000     | 96 000      | 1.8                   | 0.53                     |
|             | 165             | 55 000      | 92 000      | 156 000     | 85 000      | 1.7                   | 0.48                     |
|             | 225             | 59 000      | 99 000      | 150 000     | 92 000      | 1.7                   | 0.51                     |
| 9           | 60              | 49 000      | 87 000      | 145 000     | 81 000      | 1.8                   | 0.44                     |
|             | 135             | 42 000      | 80 000      | 142 000     | 73 000      | 1.9                   | 0.44                     |
|             | 195             | 37 000      | 65 000      | 110 000     | 60 000      | 1.8                   | 0.36                     |
|             | 225             | 30 000      | 58 000      | 104 000     | 52 000      | 1.9                   | 0.33                     |
| 10          | 50              | 55 000      | 97 000      | 163 000     | 90 000      | 1.8                   | 0.50                     |
|             | 105             | 39 000      | 75 000      | 128 000     | 69 000      | 1.9                   | 0.39                     |
|             | 195             | 38 000      | 75 000      | 136 000     | 68 000      | 2.0                   | 0.41                     |
|             | 240             | 32 000      | 71 000      | 149 000     | 63 000      | 2.2                   | 0.39                     |

## DISCUSION DE RESULTADOS

### 1. Cinética de reacción:

Comparando las curvas de conversión en función del tiempo se puede apreciar que para las corridas 6 a 10 la conversión final siempre es mayor del 95 por ciento y que la variación de la relación de monómeros alimentada no tiene una clara influencia sobre la conversión final.

Las corridas que presentan una menor velocidad de reacción durante los 120 minutos iniciales de reacción son 6 y 8 (33.33/33.33/33.33 de S/MMA/AB y 25/25/50 de S/MMA/AB) en las cuales las pendientes de las curvas de conversión contra tiempo son prácticamente iguales.

El experimento que durante los primeros 120 minutos de reacción presenta una mayor velocidad de reacción es la corrida 9, la cual contiene una mayor cantidad de metacrilato de metilo en la alimentación.

Las corridas 7 y 10 con mayor concentración de estireno en la alimentación presenta una velocidad de reacción intermedia durante los primeros 120 minutos de reacción.

En el tiempo comprendido entre los 120 y 240 minutos las velocidades de reacción cambian considerablemente, siendo las mayores las de las corridas 6 y 8 y la menor la de la corrida 9, las corridas 7 y 10 continúan presentando una velocidad de reacción intermedia.



Comparando las gráficas de monómero residual contra tiempo para los experimentos 6 a 10 obtenidas a partir de los resultados de cromatografía de gases se puede apreciar que durante los primeros 105 minutos, el monómero que reacciona más rápidamente es el metacrilato de metilo y el que lo hace más lentamente es el acrilato de butilo. Después de los 105 minutos de reacción el estireno es el monómero que reacciona más rápidamente y el acrilato de butilo es el que presenta menor velocidad de polimerización.

## 2. Diámetro promedio de partículas:

Comparando los resultados del diámetro promedio de partículas obtenidos para las muestras tomadas a través del tiempo, para las corridas 6 a 10, se puede observar que el diámetro promedio de partículas crece rápidamente durante la primera mitad del tiempo de reacción (120 minutos) y que después de este tiempo tiende a mantenerse constante.

## 3. Número promedio de partículas:

El número promedio de partículas final no se ve afectado claramente por la variación de la cantidad de monómero alimentada, para las corridas 6 a 10, los números promedio de partículas finales están entre  $3.6 \times 10^{14}$  y  $3.9 \times 10^{14}$  partículas por centímetro cúbico.

En el transcurso de las corridas el número de partículas por centímetro cúbico aumenta rápidamente de los 0 a 150 minutos de iniciada la reacción, en los cuales alcanza valores entre  $3.3 \times 10^{14}$  y  $3.7 \times 10^{14}$ , para después de los 150 -

minutos aumentar muy lentamente, tendiendo a permanecer prácticamente constante.

#### 4. Peso molecular promedio:

De los resultados de peso molecular promedio para las corridas 6 a 10 obtenidas a partir de cromatografía de permeación en gel se puede apreciar que el peso molecular llega a un máximo a los 60 minutos de iniciada la reacción, en los cuales se tienen valores entre 68 000 y 112 000, sin mostrar una clara tendencia con el contenido de los monómeros en la alimentación, después de los 60 minutos el peso molecular promedio disminuye hasta llegar a valores entre 58 000 y 107 000.

#### 5. Composición del terpolímero:

Los resultados de cromatografía de gases para las distintas muestras de las corridas 6 a 10 muestran que la composición del terpolímero está claramente influenciada por la cantidad de cada monómero en la alimentación y que en la corrida en la cual el acrilato de butilo es alimentado en mayor concentración, al inicio de la reacción, el terpolímero es rico en metacrilato de metilo y estireno (prácticamente en cantidades iguales) y después va aumentando la cantidad de acrilato de butilo hasta que al final de la reacción, es mayor el contenido de éste que de estireno y metacrilato de metilo.

Las composiciones del terpolímero para las muestras analizadas por resonancia magnética nuclear protónica son aproximadas a las obtenidas por cromatografía de gases y muestran claramente la influencia de la mezcla de monómeros ali-

mentada sobre la composición del terpolímero final, las cuales son cercanas.

## V. C O N C L U S I O N E S

De los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede concluir que la cinética de reacción se ve afectada por la composición de la mezcla de monómeros alimentada y que las conversiones finales son muy semejantes por el agotamiento de monómeros debido al amplio tiempo de reacción. La diferencia al cien por ciento de conversión corresponde en su mayoría a monómero solubilizado, como se demuestra en el trabajo de L. Ríos y colaboradores (10).

Por lo que analizando el comportamiento cinético se tiene que:

- La conversión total final alcanzada se encuentra por encima del 95 por ciento.
- La conversión total aumenta con el contenido de estireno en la alimentación.
- Al incrementar la concentración del metacrilato de metilo, la conversión aumenta.
- Los monómeros estireno y metacrilato de metilo se agotan más rápido que el acrilato de butilo.

Al investigar la influencia de la variación de la concentración de los monómeros sobre el diámetro promedio de partículas y el número promedio de partículas, se detectó lo siguiente:

- El diámetro promedio de partículas se incrementa con la conversión total.
- Al aumentar la conversión, el número promedio de partículas aumenta.
- El incremento de la cantidad alimentada de estireno ocasiona un ligero aumento del diámetro de partículas y un efecto contrario sobre el número

promedio de partículas.

-El diámetro y número promedio de partículas tiende a mantenerse constante a una conversión total de alrededor del 94 por ciento.

-Al aumentar la concentración de los monómeros acrílicos se aprecia una ligera disminución del diámetro promedio de partículas.

El cambio en la composición de la mezcla monomérica alimentada ocasiona un efecto sobre el peso molecular y la viscosidad del producto polimérico sintetizado.

Aunque este efecto no es muy marcado, sí es apreciable, detectándose lo siguiente:

-El peso molecular tiende a aumentar al incrementarse la concentración de estireno, lo cual puede deberse a la terminación de la cadena por recombinación (2).

-La viscosidad aumenta con el contenido de estireno en la alimentación.

-Al aumentar la concentración del metacrilato de metilo, el peso molecular tiende a decrecer, esto puede ser a causa de la terminación por desproporción de la cadena polimérica (2).

-A mayor concentración de acrilato de butilo en la alimentación, la viscosidad tiende a disminuir.

-En una misma corrida, el peso molecular disminuye a través del tiempo en las alimentaciones ricas en metacrilato de metilo.

La composición del terpolímero está claramente determinada por la concen--

tracción y reactividad de los monómeros en la mezcla alimentada. Las diferencias que pudieran existir en la composición del terpolímero obtenida por cromatografía de gases y RMN- $H^+$  puede deberse, como se demuestra en el trabajo de M. L. Yeagle y colaboradores (25), en los espectros de RMN- $H^+$  para mezclas de metacrilato de metilo y acrilato de butilo, el grupo acrilato de ambos monómeros dan señales similares y por lo tanto es difícil cuantificar con exactitud el contenido de cada monómero que se adiciona a las cadenas terpoliméricas.

De lo realizado con respecto a la composición del terpolímero se puede concluir que:

- El terpolímero es más rico en el monómero alimentado en mayor concentración y/o el más reactivo.
- El acrilato de butilo se adiciona más lentamente a la cadena terpolimérica.
- El orden de reactividad de los monómeros estudiados en este sistema terpolimérico es:  $MMA > S > AB$ . Este comportamiento se presenta durante las dos primeras horas de reacción. Después de este tiempo hay un cambio en el orden de reactividad, esto es:  $S > MMA > AB$ . Lo cual concuerda con lo reportado en la literatura (22).

A P P E N D I C E



## 1. CROMATOGRAFIA DE GASES (15), (16), (17).

La cromatografía de gases (GC) es un método físico de separación basado en la distribución de la muestra entre dos fases. Una fase es el lecho estacionario de extensa superficie empacada apretadamente dentro de una columna. Esta fase fija puede ser un adsorbente, o un soporte teóricamente inactivo, recubierto de una película de líquido de presión de vapor despreciable a la temperatura de operación. En ambos casos, la fase estacionaria está constituida por pequeños gránulos, lo más homogéneos posible, cuyas partículas poseen una dimensión entre 0.2 y 0.3 mm. La otra fase consiste en un gas acarreador que discurre sobre la fase estacionaria y alrededor de la misma. Esta fase se denomina fase móvil.

En la cromatografía de gases se emplea el procedimiento de elución; la muestra se añade a la columna y el gas puro que actúa de portador o acarreador fluye continuamente. Esta técnica tiene la ventaja de que los picos de la muestra están rodeados por un gas portador puro y cuando se concluye el análisis, la columna queda lista para otra muestra.

Un cromatograma es el registro gráfico del análisis. Es un pedazo de papel de un registro gráfico, donde se indican los componentes y el grado de concentración en que estaban presentes en determinado tiempo. Cuando sólo sale de la columna el gas portador utilizado como eluyente, aparecerá dibujada una línea recta, la línea base. Cuando se eluyen los picos de la muestra se dibuja el perfil de su concentración y así se obtienen dos importantes parámetros de información: el tiempo de retención y el área del pico.

El área del pico permite determinar la concentración de cada componente - separado en la columna.

El tiempo de retención es el tiempo transcurrido desde la inyección de - la muestra hasta que se obtiene el máximo del pico. Este tiempo es caracterís- tico del soluto, de la fase líquida y de la temperatura de la columna. Los - tiempos de retención pueden usarse para identificar picos, ya que en condicio- nes controladas son reproducibles.

La cromatografía de gases puede utilizarse para preparar componentes pur- ros, para ser analizados posteriormente, para efectuar reacciones químicas o pa- ra venderlos.

Con técnicas de cromatografía de gases pueden medirse rápidamente muchas- propiedades físicas, tales como el área de superficies, isotermas de adsorción, calores de disolución, coeficientes de actividad, coeficientes de partición, - pesos moleculares y presiones de vapor.

Las principales ventajas de la cromatografía de gases son: alta resolu- ción, velocidad, sensibilidad, sencillez y resultados cuantitativos.

Limitaciones principales de la cromatografía de gases: Sólo pueden manipu- larse muestras volátiles; a menudo es necesario eliminar interferencias en la- muestra; es una técnica deficiente para análisis cualitativos e igualmente de- ficiente para usarla en escala preparativa.

**Partes Principales de un Cromatógrafo de Gases:**

- a) Tanque de gas acarreador, con regulador de flujo y presión.
- b) Inyector
- c) Columna
- d) Detector
- e) Colector de muestra
- f) Amplificador
- g) Registrador

Las partes del cromatógrafo se representan en la fig. 2.

**Gas Acarreador:**

El propósito primario del gas acarreador es transportar los componentes volátiles de la muestra a través de la columna. El gas deberá ser inerte y no reaccionar ni con la muestra ni con la fase estacionaria.

El detector de conductividad térmica usa helio, excepto cuando se va a medir hidrógeno o helio, entonces se emplea argón o nitrógeno.

El detector de ionización de flama usa helio o nitrógeno. El nitrógeno producirá más platos teóricos para una determinada longitud de columna, pero el análisis será mucho más lento. El helio producirá menos platos teóricos, pero el análisis será más rápido y es el gas recomendado para columnas largas. El nitrógeno tiene casi el doble de sensibilidad que el helio.

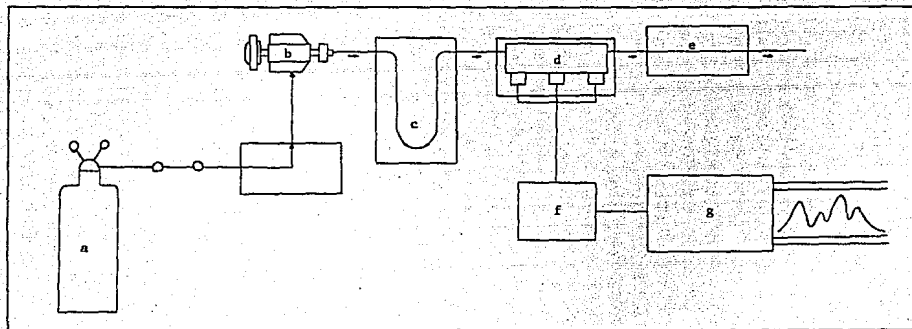


FIG. 2. Partes principales del cromatógrafo de gases.

Ordinariamente los rotámetros son adecuados para la medición de velocidades de flujo, aunque los medidores de burbuja de jabón son más exactos y bastante baratos. Presiones manométricas de 5 a 30 lb/in<sup>2</sup> son comúnmente usadas y proveen velocidades de flujo del orden de 20 a 200 ml/min para columnas con diámetro externo de 1/4 de pulgada. La eficiencia de la columna es sólo ligeramente afectada en forma adversa por altas velocidades de flujo y, ya que esto también disminuye el tiempo de retención, son recomendables altas velocidades de flujo.

#### Inyección de la Muestra:

La vía más común para introducir líquidos es penetrar la goma de caucho o séptum de silicona del inyector por medio de una jeringa hipodérmica de vidrio y émbolo de acero inoxidable.

Los gases son introducidos a volúmenes y presiones conocidos por una variedad de válvulas comercialmente disponibles.

El tamaño más frecuentemente usado de las muestras a inyectar son:

- Columnas capilares de 1/16 de pulgada de diámetro externo:

0.1 a 10 microlitros gases

0.004 a 0.5 microlitros líquidos

- Columnas preparativas de 1 pulgada de diámetro externo:

0.01 a 5 litros gases

0.02 a 2 mililitros líquidos

- Columnas analíticas de 1/8 y 1/4 de pulgada de diámetro externo:

|                       |          |
|-----------------------|----------|
| 0.5 a 50 mililitros   | gases    |
| 0.04 a 20 microlitros | líquidos |

**Columnas:**

La columna efectúa la separación, siendo ésta el objetivo primario de la cromatografía de gases. El escoger la columna apropiada es la decisión más importante y más difícil en una buena técnica para cromatografía de gases.

Las columnas son fabricadas de cobre, acero inoxidable, aluminio y vidrio.

Las columnas analíticas son de 6 a 20 pies de longitud y 1/8 a 1/4 de pulgada de diámetro externo.

Las columnas preparativas son hasta de 2 pulgadas de diámetro interno, pero las más frecuentemente usadas son de 3/8 a 1/2 de pulgada y 20 pies de longitud.

Las columnas capilares más usuales son de 0.01 a 0.03 pulgadas de diámetro interno y 100 a 1 000 pies de longitud.

La eficiencia de la columna generalmente mejora con la disminución del diámetro de la misma.

**Temperaturas:**

La temperatura de la columna tiene un efecto importante en el tiempo de retención y en la separación de los componentes. Las bajas temperaturas generalmente mejoran la separación, pero aumentan el tiempo de retención.

La temperatura de la columna deberá ser suficientemente alta para que el análisis se efectúe en un tiempo razonable y lo más baja posible para lograr la separación deseada. Según Giddings, el tiempo de retención se duplica por cada 30°C que disminuye la temperatura de la columna.

Una temperatura de 10 a 50° arriba de la temperatura de la columna es recomendada para el inyector.

La temperatura del detector deberá ser suficientemente alta para evitar la condensación de la muestra en el detector.

**Fase Líquida:**

Es la fase líquida la que debe exhibir la capacidad, como disolvente diferencial, necesaria para lograr la separación de los componentes de una mezcla.

Entre las fases líquidas empleadas están:

- Grasa de silicón
- Aceite de silicón fluorado
- Poliésteres
- Poliglicoles

- Escualeno
- Grasa apiezon L
- Carbowax

#### Soporte Sólido:

El soporte sólido proporciona una gran área específica para la retención de la fase líquida y será químicamente inerte, estable a la temperatura de la columna y mecánicamente resistente, producirá baja caída de presión al empacarse en los tubos. El material más frecuentemente usado es la tierra de diatomáceas disponible bajo los nombres comerciales de Celite, Cromosorb, C22,-- Anakrom y Gas Chrom.

La deactivación del soporte sólido se realiza con hexametildisiloxano o dimetildiclorosilano.

Los polvos de polímeros fluorados tal como el teflón, fluoropak y kel-F ofrecen una superficie inerte, pero a expensas de la eficiencia de la columna.

#### · Detectores:

Los detectores en cromatografía de gases se clasifican como:

- Integral
- Diferencial

Detector Integral, como su nombre lo indica, mide la cantidad total del componente.



Detector Diferencial, éste mide algunas propiedades relativas a la concentración instantánea de los componentes en la corriente de gas acarreador.

Detectores de este tipo son los siguientes:

- Detector de ionización de flama
- Detector de conductividad térmica
- Detector de ionización de argón

Aplicaciones:

Actualmente hay de 70 000 a 80 000 cromatógrafos de gases en uso, y están siendo usados para resolver todo género de problemas científicos. En cromatografía de gases solamente se puede separar gases y sustancias volátiles.

Muchos compuestos han sido separados por cromatografía de gases, por ejemplo, carbohidratos, alquiléteres, cetales, acetales, ésteres, cloruros metálicos, fluoruros, óxidos, etc.

Además tiene una gran aplicación en la química de los polímeros. Ha sido empleada para monitorear la pureza de monómeros, para seguir la cinética de la reacción de polimerización, en la determinación de monómeros residuales y aditivos volátiles en polímeros.

## 2. DETERMINACION DEL DIAMETRO PROMEDIO DE PARTICULAS.

El equipo empleado es un analizador de partículas marca Coulter, modelo - N4, en el que se determinan diámetros de partículas entre 3 y 3,000 nanómetros.

Se obtiene el tamaño de partículas promedio, así como la distribución del tamaño de partículas y la desviación estándar de la medición del coeficiente de difusión (D) de la muestra por espectroscopía de fotón correlación.

La señal ocasionada por la agitación térmica y el encuentro al azar de partículas en solución con las moléculas de solvente de esa solución es llamado movimiento Browniano.

Para una solución de viscosidad dada ( $\eta$ ), a una temperatura determinada (T), la velocidad de difusión, según la ecuación de Stokes-Einstein es:

$$D = \frac{KT}{3\pi\eta d_p}$$

Donde:

K: constante de Boltzman ( $1.38 \times 10^{16}$  erg/°K.)

$d_p$ : diámetro de la partícula.

Información concerniente al tamaño de partículas en solución puede ser obtenida por medición del coeficiente de difusión de la partícula en solución.

Por espectroscopía de dispersión de la luz se mide la variación de la dispersión de luz laser de las partículas en suspensión de una muestra en función

del tiempo.

El ángulo de dispersión para este equipo en particular es  $90^\circ$ . Un fotomultiplicador estacionario detecta la fluctuación en la intensidad del modelo de difracción como el particular soporte de la noción browniana.

Este cambio de intensidad ocurre en cuestión de milisegundos, o menos, dependiendo del tamaño de la partícula.

La espectroscopía de fotón correlación provee las medidas para analizar esa fluctuación en intensidad, las cuales son características para partículas en solución.

El análisis de esta fluctuación de intensidad utiliza la función de autocorrelación de las medidas de intensidad  $G(t)$ .

Donde:

$$G(t) = I(t) \times I(t + \tau)$$

$G(t)$  es un tiempo promedio de la dispersión de intensidad al tiempo " $t$ ",  $I(t)$ , mide la intensidad en un tiempo después, o  $I(t + \tau)$  donde  $\tau$  es el orden de milisegundos o microsegundos. La función de autocorrelación es determinada para un número de valores de  $\tau$  simultáneamente, y el dato es graficado  $G(t)$  contra  $\tau$ . Si la molécula o partícula en solución es del mismo tamaño y forma (monodispersa) la curva de la función de autocorrelación de la intensidad de luz dispersa tiene un decaimiento exponencial particular:

$$g(t) = \text{EXP}(-\Gamma t)$$

Donde:

$$\Gamma = DK^2$$

$$K = \frac{4\pi I_r}{\lambda} \text{sen}(\theta/2)$$

$I_r$ : índice de refracción

$\lambda$ : longitud de onda del laser, en el aire

$\theta$ : ángulo en el cual la dispersión de la intensidad es media

Una vez determinado el coeficiente de difusión promedio de la muestra, el diámetro equivalente esférico se puede calcular usando la ecuación de Stokes-Einstein.

Los componentes principales del analizador de partículas marca Coulter, - modelo N4 son:

- a) Fuente de luz
- b) Lentes
- c) Diafragma selector
- d) Control de temperatura
- e) Compartimiento para muestra
- f) Diafragma selector
- g) Dispensor de luz
- h) Diafragma amplificador

- i) Detector
- j) Preamplificador
- k) Correlacionador
- l) Microprocesador
- m) Pantalla
- n) Teclado

El esquema se muestra en la fig. 3.

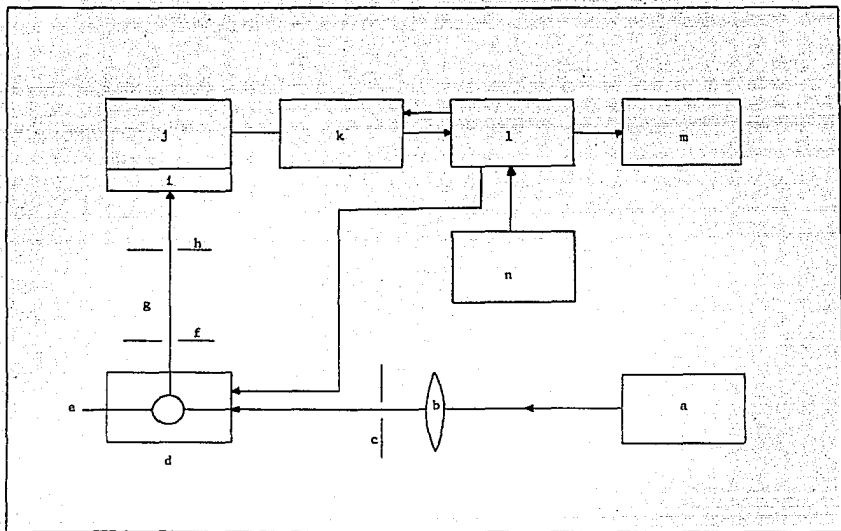


FIG. 3. Diagrama funcional del analizador de partículas.

### 3. CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL (GPC) (18), (19).

La Cromatografía de Permeación en Gel, es una técnica analítica nueva, que se utiliza para fraccionar y caracterizar sistemas poliméricos.

Tiene gran aplicación en el área de los polímeros, para determinar la distribución de los pesos moleculares de los polímeros y como medio para fraccionar polímeros de alto peso molecular.

La separación de las especies moleculares, se supone que ocurre como un resultado de la diferencia en el grado en que las distintas especies penetran en las partículas de gel.

Las moléculas mayores que el tamaño máximo de poro, pasan a través de la columna en el volumen intersticial.

Las moléculas menores que el tamaño máximo de poro, penetran dentro del gel, en mayor o menor grado, dependiendo de su tamaño y de la distribución de los tamaños de poro, que se encuentren disponibles dentro de las partículas de gel.

Por lo tanto las moléculas más grandes emergerán primero de la columna empacada con gel, posteriormente las moléculas de tamaño intermedio y al final emergen las más pequeñas.

En GPC, la mayoría de las veces se observan cromatogramas amplios, debido

a que las muestras de los polímeros sintéticos tienen distribuciones amplias de sus pesos moleculares.

La curva de elución (cromatograma) se observa como un perfil de la distribución del tamaño molecular de la muestra y esto simplemente es una representación para establecer comparativamente los perfiles con otras muestras similares o diferentes de los sistemas poliméricos.

Lo más importante es que a partir de estos perfiles de distribución, se deberán extraer los datos necesarios para obtener las gráficas convencionales de las distribuciones de los pesos moleculares promedio, para lo cual se necesita tener una curva de calibración, que relacione el tiempo de retención con respecto al peso molecular de una muestra polimérica estándar.

Para la calibración de las columnas que se utilizan en GPC, se necesita establecer una relación entre el tiempo de retención y el peso molecular de las fracciones monodispersas del polímero.

Cuando se dispone de un número considerable de estándares de poliestireno, se puede determinar con exactitud la curva de calibración particular para el conjunto de columnas y el sistema polímero/solvente.

Debido a la utilización frecuente de poliestireno para la preparación de curvas de calibración, se ha hecho práctica común interpretar la distribución de los pesos moleculares en unidades equivalentes al poliestireno.



Para construir la curva de calibración con estándares de poliestireno, se necesita determinar el tiempo de retención para cada estándar que se inyecta al cromatógrafo hasta el máximo de la curva de elución y graficar los datos de tiempo de retención contra logaritmo del peso molecular.

Disponiendo de los cromatogramas de las muestras respectivas y la curva de calibración del conjunto de las columnas, se puede establecer una comparación entre el tiempo de retención leído en el cromatograma y su correspondiente valor en la curva de calibración, para así obtener el logaritmo del peso molecular, al cual se le extrae su antilogaritmo para determinar finalmente el peso molecular correspondiente a ese tiempo de retención.

No todas las moléculas de polímero, en cualquier muestra, tienen el mismo número de unidades en cada cadena y, por consiguiente, habrá una gama de pesos moleculares en la muestra del polímero. Por lo que es preciso determinar ciertos pesos moleculares promedio para caracterizar una muestra polimérica - dada, estos son:

- Peso molecular número promedio ( $\bar{M}_n$ )
- Peso molecular peso promedio ( $\bar{M}_w$ )
- Peso molecular z-promedio ( $\bar{M}_z$ )
- Peso molecular viscosidad promedio ( $\bar{M}_v$ )

A continuación se mencionan las partes principales del cromatógrafo de líquidos modelo Waters:

- a) Recipiente para disolventes: se emplea como reserva de disolvente para asegurar una estabilidad en la elución cromatográfica.
- b) Sistema de distribución de disolventes: consta fundamentalmente de dos bombas, encargadas de hacer llegar el disolvente a las cabezas de las columnas.
- c) Sistema de inyección: alimenta la solución polimérica en el sistema de flujo de disolvente. El inyector debe operar sin distorsionar el flujo de disolvente, esto se logra mediante una válvula de circuito.
- d) Columnas: se utiliza un conjunto de columnas empacadas con esferas semirígidas de copolímero entrecruzado de estireno/divilbenceno con diámetro de poro de  $10^6$ ,  $10^5$ ,  $10^4$  y 500 Å. Cada columna contiene 10 000 platos teóricos. Se instaló un prefiltro antes de las columnas.
- e) Detector: el detector se encarga de monitorear en forma continua y --cuantitativa, la diferencia de índices de refracción entre los dos flujos de líquidos que van emergiendo de las columnas.
- f) Registrador: convierte la señal del detector en un trazo continuo en el papel, en donde se imprime dicha señal.
- g) Módulo de datos: la estación de datos es modelo Waters, la cual registra y proporciona los valores numéricos de  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$ ,  $\bar{M}_v$  y la viscosidad intrínseca de las muestras analizadas. Ver fig. 4.

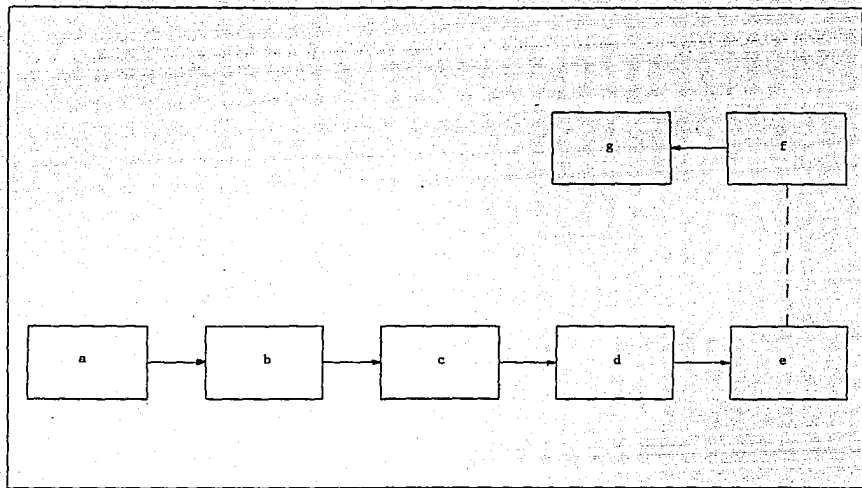


FIG. 4. Diagrama de bloques del cromatógrafo de líquidos.

#### 4. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR PROTONICA (RMN-H<sup>+</sup>) (20), (21).

Esta técnica de suma importancia experimental se basa en la propiedad magnética del espín nuclear mostrada por múltiples núcleos atómicos: <sup>1</sup>H, <sup>15</sup>N, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>17</sup>O, <sup>31</sup>P.

En los análisis de RMN-H<sup>+</sup> el núcleo de hidrógeno suele denominarse simplemente como hidrógeno o protón.

El núcleo de hidrógeno presenta una distribución uniforme de carga. Como resultado del giro alrededor de un eje, el núcleo de hidrógeno genera un pequeño momento magnético nuclear a lo largo del eje del espín, y se comporta como una pequeña barra magnética.

Cuando se coloca al núcleo de hidrógeno en un campo magnético externo de fuerza H<sub>0</sub>, el pequeño momento dipolo magnético generado por el espín del núcleo se orienta ya sea con el campo aplicado (esto es, en el mismo sentido) o contra él (en sentido opuesto).

Los niveles de energía permitidos se cuantizan en presencia del campo externo. Independientemente del sentido de la orientación; el dipolo magnético nuclear no está alineado en forma precisamente paralela con el campo magnético aplicado, pero traza una trayectoria circular alrededor del eje definido por el campo magnético externo, este fenómeno recibe el nombre de precesión. El estado en el que el dipolo magnético nuclear se orienta con el campo aplicado es más estable, debido a que debe absorber la energía para cambiar el -

sentido del espín nuclear, situación menos estable.

La diferencia en las energías de estos dos estados es pequeña, y, a temperaturas ordinarias, sólo hay un pequeño exceso de protones en el estado más estable.

La frecuencia de la precesión  $\omega_0$  es directamente proporcional a la fuerza del campo magnético externo aplicado  $H_0$ :

$$\omega_0 = \gamma_H H_0$$

Donde:

$\gamma_H$ : relación giromagnética para el protón.

Así pues  $\omega_0$  aumenta a medida que aumenta  $H_0$ .

Energía producida por el campo magnético aplicado:

$$\Delta E = \frac{h \gamma_H H_0}{2\pi}$$

Energía debida al oscilador:

$$\Delta E = h\nu$$

Dado que las energías,  $\Delta E$ , deben ser iguales para que ocurra el cambio, se tiene:

$$h\nu = \frac{h \gamma_H H_0}{2\pi}$$

$$\nu = \frac{\gamma_H H_0}{2\pi}$$

Donde:

$\Delta E$ : diferencia en energía entre dos estados del espín

$h$ : constante de Planck

$\nu$ : frecuencia de la absorción de resonancia tal como la producida por el oscilador

Esta última ecuación indica que los campos magnéticos aplicados, más fuertes,  $H_0$ , requieren mayores frecuencias oscilatorias,  $\nu$ . Esto es completamente lógico, dado que campos magnéticos más fuertes mantienen el dipolo magnético - nuclear más fuertemente en su estado más estable, de manera que se requiere de más energía para invertir al núcleo (esto es, hacer que siga la dirección opuesta).

Para causar la resonancia del protón se requiere que el campo magnético - aplicado sea de 14,092 gauss y la frecuencia del oscilador debe ser 60 Mhz.

Las frecuencias en el rango de 60 Mhz se presentan en la región de radiofrecuencia del espectro electromagnético, de modo que se emplea un oscilador - de radiofrecuencia en los espectrómetros de RMN- $H^+$ .

Dos variables afectan la resonancia del protón, la fuerza del campo magnético

tico,  $H_0$ , y la frecuencia del oscilador de radiofrecuencia  $\nu$ , de manera que la condición de resonancia (cambio de espín) para el protón se puede lograr al mantener constante el campo magnético aplicado y variando la frecuencia del oscilador, o al mantener la radiofrecuencia en un valor constante y variar el campo magnético aplicado. Este último método es más práctico desde el punto de vista del diseño de instrumentos.

Si todos los protones en una molécula orgánica fueran idénticos, absorberían energía en condiciones idénticas de campo magnético y frecuencia. No obstante, los compuestos orgánicos contienen átomos de hidrógeno que se encuentran en diferentes ambientes moleculares. Esto hace que difiera el campo magnético efectivo (debido al campo aplicado  $H_0$ ) en el núcleo, de un núcleo a otro en la misma molécula, además hace que los protones en las moléculas orgánicas muestren resonancia (absorben energía cuando cambian los espines) a diferentes energías. Esta medición de la resonancia de dipolos magnéticos nucleares es la base de la espectroscopía RMN- $H^+$ , y el espectro obtenido de RMN- $H^+$  depende mucho de la estructura de la molécula particular que se estudia.

Por esta razón, la RMN- $H^+$  es una herramienta útil para estudiar la estructura molecular.

Tipo de información que se puede obtener a partir de un espectro de RMN- $H^+$ .

a) Tener cierta idea del tipo de grupo funcional al cual se enlaza el o los hidrógenos.

b) A partir del número de picos asociado a cada protón no equivalente o grupo de protones, se puede tener información acerca del número de átomos que hay en el carbono adyacente (es decir, los vecinos de hidrógeno más cercanos).

c) A partir del área de integración de los picos se pueden saber los números relativos de cada tipo de hidrógeno en la molécula.



5. PROPIEDADES FISICAS Y CARACTERISTICAS DE LOS REACTIVOS Y HOMOPOLIMEROS (22), (23), (24).

Antes de empezar a manejar las sustancias empleadas en la terpolimerización en emulsión, es necesario conocerlas lo más que sea posible para evitar accidentes o intoxicaciones.

ESTIRENO (S)

Fórmula:  $C_6H_5CHCH_2$

Peso Molecular: 104.14

Punto de Fusión:  $-31^{\circ}C$

Punto de Ebullición:  $145 - 146^{\circ}C$

|                                      |        |        |        |        |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Temperatura ( $^{\circ}C$ )          | 0      | 10     | 20     | 30     |
| Densidad (g/ml)                      | 0.9237 | 0.9148 | 0.9060 | 0.8970 |
| Indice de Refracción ( $n_D^{20}$ ): | 1.5468 |        |        |        |

Apariencia: Es un líquido aceitoso incoloro o amarillento, muy refractario, de olor penetrante.

Solubilidad: Es ligeramente soluble en agua, soluble en metanol, etanol, éter, acetona y disulfuro de carbono.

Toxicidad: irritante a los ojos, membranas mucosas y en altas concentraciones, narcótico.

Dosis Letal (intraperitoneal):  $660 \pm 44.3$  mg/kg en ratas.

Usos: en la manufactura de plásticos, hule sintético, resinas y aislantes.

METACRILATO DE METILO (MMA)Fórmula:  $\text{CH}_2\text{C}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_3$ 

Peso Molecular: 100.12

Punto de Fusión:  $-48^\circ\text{C}$ Punto de Ebullición:  $100 - 101^\circ\text{C}$ Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )      20                      25

Densidad (g/ml)      0.9440              0.9400

Índice de refracción ( $n_D^{20}$ ): 1.4142

Apariencia: Es un líquido transparente de olor penetrante.

Solubilidad: Soluble en metiletilcetona, tetrahidrofurano, ésteres, hidrocarburos clorados y aromáticos.

Toxicidad: Puede actuar como un fuerte irritante.

Dosis letal (oral): 8.4 g/Kg en ratas.

Usos: En la manufactura de resinas metacrílicas y plásticos.

ACRILATO DE BUTILO (AB)Fórmula:  $\text{CH}_2\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$ 

Peso Molecular: 128.17

Punto de Fusión:  $-65^\circ\text{C}$

Punto de Ebullición: 145°C

|                  |        |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Temperatura (°C) | 0      | 12     | 15     | 20     | 25     |
| Densidad: (g/ml) | 0.9202 | 0.9117 | 0.9110 | 0.8986 | 0.8940 |

Índice de refracción ( $n_D^{20}$ ): 1.4187

Apariencia: Es un líquido incoloro de olor desagradable.

Solubilidad: Ligeramente soluble en agua, soluble en benceno, tolueno, tetrahidrofurano, tetracloruro de carbono.

Toxicidad:

Dosis letal (oral): 3 730 mg/Kg en ratas.

Dosis letal (contacto con la piel): 3 000 mg/Kg en conejos.

Usos: En la manufactura de polímeros y resinas para el acabado de fibras textiles y piel, en la formulación de colorantes.

#### LAURIL SULFATO DE SODIO (LSS)

Fórmula:  $C_{12}H_{25}NaSO_4$

Peso Molecular: 288.38

Apariencia: Cristales, laminillas o polvo blancos o cremas.

Solubilidad: Un gramo se disuelve en 10 ml de agua, dando una solución opalescente.

Usos: Su función es disminuir la tensión superficial de soluciones acuosas; - por lo que se emplea como agente humectante, detergente, especialmente en la

industria textil, se usa también como emulsificante.

CARBONATO DE SODIO

Fórmula:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Peso Molecular: 106

Punto de Fusión:  $851^\circ\text{C}$

Densidad: 2.53 g/ml

Apariencia: Polvo sin olor, higroscópico.

Solubilidad: Soluble en 3.5 partes de agua a temperatura ambiente, en 2.2 partes de agua a  $35^\circ\text{C}$ , en glicerol, insoluble en alcohol. Su solución es altamente alcalina.

Toxicidad: La ingestión de grandes cantidades puede producir corrosión en la región gastrointestinal, vómito, diarrea, colapso circulatorio y la muerte. Soluciones concentradas, en contacto con la piel u ojos puede causar necrosis local.

Usos: En la manufactura de sales de sodio, jabón, para lavar lana, blanquear--lino, algodón, en fotografía, como reactivo en análisis químico.

n-DODECIL MERCAPTANO (n-DDM)

Fórmula:  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}$

Peso Molecular: 202.40

Punto de Fusión:  $-9.2^{\circ}\text{C}$

Punto de Ebullición:  $142.5^{\circ}\text{C}$

Densidad: (a  $20^{\circ}\text{C}$ ): 0.8450 g/ml

Índice de refracción ( $n_{\text{D}}^{20}$ ): 1.4589

Apariencia: Es un líquido aceitoso transparente.

Toxicidad: Dosis letal (oral): 7 000 mg/Kg en ratas.

Dosis letal (intraperitoneal): 4 225 mg/Kg en ratas.

Usos: Se emplea en polimerización como agente de transferencia de cadena, para controlar la longitud de la cadena del polímero y obtener un producto con las propiedades deseadas.

#### PERSULFATO DE POTASIO (PFS)

Fórmula:  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Peso Molecular: 270.32

Apariencia: Cristales incoloros o blancos, sin olor. Gradualmente se descompone, disminuyendo el oxígeno activo. Se descompone más rápidamente a altas temperaturas, alrededor de  $100^{\circ}\text{C}$ . Es un fuerte oxidante.

Solubilidad: Soluble en 50 partes de agua, en 25 partes de agua a  $40^{\circ}\text{C}$ , insoluble en alcohol. La solución acuosa es ácida.

Usos: Para fabricar blanqueadores, jabones, en fotografía, en análisis químico.

HIDROXIDO DE SODIO

Fórmula: NaOH

Peso Molecular: 40.01

Punto de Fusión: 318°C

Punto de Ebullición: 1 388°C

Densidad (a 25°C): 2.13 g/ml

Apariencia: Sólido blanco, translúcido e higroscópico.

Solubilidad: Se disuelve en agua, con desprendimiento de calor. Un gramo se disuelve en 0.9 ml de agua, 0.3 ml de agua caliente, 7.2 ml de alcohol absoluto, 4.2 ml de metanol, soluble en glicerol.

Toxicidad: Corrosivo a todos los tejidos, su inhalación provoca vómito, pos--tración, colapso.

Usos: En solución se emplea para neutralizar ácidos, en la refinación del pe--tróleo, en la manufactura de plásticos.

DISULFURO DE CARBONO

Fórmula: CS<sub>2</sub>

Peso Molecular: 76.14

Punto de Fusión: -111.6°C

Punto de Ebullición: 46.5°C

|                                      |        |        |        |        |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Temperatura (°C)                     | 0      | 15     | 20     | 30     |
| Densidad (g/ml)                      | 1.2927 | 1.2705 | 1.2632 | 1.2481 |
| Indice de refracción ( $n_D^{20}$ ): | 1.6280 |        |        |        |

Apariencia: Es un líquido altamente refractario, muy flamable, olor etéreo.

Solubilidad: Miscible en metanol, etanol, éter, benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono, aceites.

Toxicidad: Venenoso, usualmente ocurre por inhalación, ingestión o absorción de la piel. Produce irritación de la membrana mucosa, náusea, vómito.

Usos: En la manufactura de rayón, tetracloruro de carbono, solvente de fósforo, azufre, selenio, bromuro, yoduro.

### METANOL

Fórmula:  $CH_3OH$

Peso Molecular: 32.04

Punto de Fusión:  $-98^{\circ}C$

Punto de Ebullición:  $65^{\circ}C$

|                                      |        |        |        |        |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Temperatura (°C)                     | 0      | 15     | 20     | 25     |
| Densidad (g/ml)                      | 0.8100 | 0.7960 | 0.7915 | 0.7866 |
| Indice de refracción ( $n_D^{20}$ ): | 1.3292 |        |        |        |

Apariencia: Líquido incoloro, flamable, venenoso, olor ligeramente alcohólico cuando es puro.

Solubilidad: Miscible con agua, etanol, éter, benceno, cetonas y otros solventes orgánicos.

Toxicidad: Puede ocasionar envenenamiento por inhalación, ingestión o absorción cutánea. Causa dolor de cabeza, fatiga, náusea, convulsiones, colapso circulatorio y la muerte.

Usos: Solvente industrial, anticongelante, extracción de aceites animal y vegetal, para desnaturalizar etanol, solvente en polímeros, en la manufactura de colesterol, estreptomycin, vitaminas, etc.

#### CLOROFORMO

Fórmula:  $\text{CHCl}_3$

Peso Molecular: 119.39

Punto de Fusión:  $-63.5^\circ\text{C}$

Punto de Ebullición:  $61 - 62^\circ\text{C}$

Densidad (a  $20^\circ\text{C}$ ): 1.4840 g/ml

Índice de Refracción: ( $n_D^{20}$ ): 1.4476

Apariencia: Líquido incoloro, de sabor dulce y olor agradable, altamente refractario, muy volátil.

Solubilidad: Poco soluble en agua, miscible en alcohol, benceno, éter de petróleo, tetracloruro de carbono, disulfuro de carbono, aceites.

Toxicidad: Grandes dosis puede ocasionar depresión respiratoria y miocárdica y



la muerte.

Usos: Es un excelente disolvente de grasas, aceites, ceras, caucho y muchas --  
otras sustancias orgánicas, es un anestésico general, se usa como aséptico.

### POLIESTIRENO

Es un plástico claro con excelentes propiedades aislantes.

Punto de Fusión: 240°C

|                  | Amorfo       | Cristalino |
|------------------|--------------|------------|
| Densidad (g/ml): | 1.04 - 1.065 | 1.111      |
|                  |              | 1.120      |

Indice de Refracción ( $n_D^{20}$ ): 1.59 - 1.592

Solubilidad: Soluble en ciclohexano/acetona, metilciclohexano/acetona, benceno, tolueno, etilbenceno, estireno, hidrocarburos alifáticos clorados, tetrahidrofurano, metiletilcetona, di-isopropilcetona, acetato de etilo, acetato de buti lo. Insoluble en hidrocarburos saturados, alcoholes, fenol, dietiléter, aceto na, ácido acético.

### POLIMETACRILATO DE METILO

Es un polímero transparente conocido como Lucite, Plexiglas, Perspex.

|                                      |        |       |       |
|--------------------------------------|--------|-------|-------|
| Temperatura (°C)                     | 0      | 20    | 25    |
| Densidad (g/ml)                      | 1.195  | 1.190 | 1.188 |
| Indice de Refracción ( $n_D^{20}$ ): | 1.4920 |       |       |

Solubilidad: Soluble en benceno, tolueno, cloroformo, clorobenceno, isobutanol, ciclohexanol, dioxano, metiletilcetona, diisopropilcetona, ciclohexanona, acetato de etilo, etanol/agua, etanol/tetracloruro de carbono. Insoluble en tetracloruro de carbono, etanol (absoluto), butileno, glicol, dietiléter, isopropiléter, m-cresol.

#### POLIACRILATO DE BUTILO

Densidad: 1.08 g/ml

Indice de refracción ( $n_D^{20}$ ): 1.4660

Solubilidad: Soluble en hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, tetrahidrofurano, ésteres, cetonas, butanol. Insoluble en metanol, etanol, acetato de ciclohexilo, acetato de etilo.

## B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA.

1. L. Ríos. Terpolímeros de Acrilonitrilo en Emulsión. Síntesis y Propiedades. Tesis. Lyon, Francia. 1980.
2. G. Odian. Principles of Polymerization. Second Edition. John Wiley and Sons. New York. 1981.
3. L. A. López y L. Ríos. Propiedades Viscoelásticas de Copolímeros Estireno-Acrilato de Butilo con Morfología Multicapas. FQ UNAM. 1986.
4. M. Archundia Acevedo e I. L. Córdova López. Cinética de la copolimerización en Emulsión de Estireno - Metil metacrilato. Tesis FQ UNAM. 1984.
5. E. Hinojosa Salazar. Copolimerización en Emulsión de Metil metacrilato - Estireno. Proceso Semicontínuo. Tesis FQ UNAM. 1987.
6. A. Cortés Martínez y R. Santiago Aguirre. Proceso Semicontínuo para la obtención de Copolímeros Estireno - Metil metacrilato. Tesis FQ UNAM. 1987.
7. M. A. Cruz Escárcega, C. Guzmán de las Casas, L. Ríos. Estudio Cinético de la Copolimerización en Emulsión de Estireno - Acrilato de Butilo. FQ UNAM. 1986.
8. M. A. Cruz Escárcega, L. Ríos, C. Pichot. Estructura y Propiedades de Látices Estireno - Acrilato de Butilo. Lyon, Francia.

9. B. Emelie, C. Pichot, J. Guillot. J. Dispersion Science and Technology.-  
5 (364), 393 - 402 (1984).
10. L. Ríos, M. A. Cruz Escárcega, J. Palacios A., L. M. Ruz F. Makromol. -  
Chem., Suppl. 10/11, 477 - 488.
11. G. M. Guzmán. El Mecanismo de las Reacciones de Polimerización. Madrid.-  
1959.
12. H. F. Mark. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vols. 3, 4 y  
5. John Wiley and Sons.
13. F. W. Billmeyer. Textbook of Polymer Science. John Wiley and Sons, Inc. -  
1971.
14. A. Giordano Bonilla y M. A. Villalobos Montalvo. Síntesis de un Terpolí-  
mero Estireno/Butadieno/Acido Metacrílico, mediante Polimerización en --  
Emulsión. Tesis FQ UNAM. 1985.
15. G. Zweig, Ph. D. Handbook Chromatography. Vols. I y II. Cleveland, Ohio.  
1972.
16. J. Tranchant. Manual Práctico de Cromatografía en Fase Gaseosa. Versión-  
en Español Ma. del Carmen de la Torre B. Toray-Masson, S. A. Barcelona.-  
1972.

17. O. García Avila. Copolimerización en Emulsión de Estireno - Acrilato de - Butilo. Efecto del Iniciador. Tesis FQ UNAM. 1985.
18. B. Jirgensons. Compendio de Química Coloidal. 1a. Edición. 1965.
19. E. R. Cruz Vargas. Distribución de Pesos Moleculares en el Copolímero de Estireno-Acrilato de Butilo, utilizando la Técnica de GPC. Tesis FQ UNAM. 1984.
20. A. S. Wingrove y R. L. Caret. Organic Chemistry. Harper and Row, Publishers. New York. 1981.
21. N. F. Chamberlain. The Practice of NMR Spectroscopy. New York. 1974.
22. J. Brandrup y E. H. Immergut. Polymer Handbook. Second Edition. John Wiley and Sons. New York. 1975.
23. P. G. Stecher. The Merck Index an Encyclopedia of Chemicals and Drugs. - Eighth Edition. Merck and Co., Inc. Rahway, N. J. 1968.
24. Kirk - Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Third Edition. John - Wiley and Sons. New York. 1981.
25. M. L. Yeagle and R. W. Sott. Applied Polymer Symposia. No. 10, 107 - 120 - (1969).