

16
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

COPOLIMERIZACION EN EMULSION DE
ESTIRENO - ACRILATO DE 2 - ETIL HEXILO
POR EL METODO SEMICONTINUO

TESIS MANCOMUNADA

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICO

P R E S E N T A N

FLORES REYES ROBERTO
REYES BUSTAMANTE MIGUEL ANGEL



México, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1991



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.

CONTENIDO

Indice1

I. Introducción5

II. Fundamentos Teóricos10

II.1 Generalidades11

II.2 Cinética de la copolimerización12

II.3 Polimerización en emulsión16

II.4 Cinética de la polimerización
en emulsión25

III. Parte Experimental31

III.1 Descripción del equipo32

III.2 Reactivos34

III.3 Condiciones generales de reacción
Proceso en Lote36

III.4 Método Experimental. Proceso en Lote39

III.4.1 Determinación de la cinética39

III.4.2 Caracterización de los copolímeros40

III.5 Método Experimental. Proceso SC.44

III.6 Relaciones de reactividad51

IV. Cálculos53

IV.1 Cinética54

IV.1.1 Método Gravimétrico54

IV.2.2 Método Cromatográfico58

IV.3 Viscosidad Intrínseca59

IV.4	Densidad	60
IV.5	Temperatura de Transición Vitrea	62
IV.6	Relaciones de Reactividad	67
V.	Análisis y Discusión de Resultados	68
V.1	Proceso Semicontinuo	69
V.1.1	Tiempo de Reacción	69
V.1.2	% de Sólidos	71
V.1.3	Conversión	72
V.1.4	Rendimiento	79
V.1.5	Peso Molecular	79
V.1.6	Composición	81
V.1.7	Polidispersidad	83
V.1.8	Temperatura de Transición Vitrea	84
V.1.9	Viscosidad Intrínseca	88
V.1.10	Densidad	89
V.2	Proceso Semicontinuo	
	Efecto de la temperatura	92
V.2.1	Temperatura - Tiempo de Reacción	92
V.2.2	Temperatura - % de Sólidos	92
V.2.3	Temperatura - Conversión	97
V.2.4	Temperatura - Rendimiento	97
V.2.5	Temperatura - Peso Molecular	99
V.2.6	Temperatura - Polidispersidad	99
V.2.7	Temperatura - Temperatura de Transición Vitrea	101

V.2.8	Temperatura - Viscosidad Intrínseca	103
V.2.9	Temperatura - Densidad	103
V.2.10	Temperatura - Composición Final	105
V.2.11	Energía de Activación. Proceso SC.	107
V.3	Proceso en Lote	111
V.3.1	Tiempo de Reacción	111
V.3.2	% de Sólidos	113
V.3.3	Conversión	119
V.3.4	Rendimiento	119
V.3.5	Peso Molecular	121
V.3.6	Composición	121
V.3.7	Polidispersidad	123
V.3.8	Temperatura de Transición Vítrea	125
V.3.9	Viscosidad Intrínseca	128
V.3.10	Densidad	129
V.4	Proceso en Lote	
	Efecto de la Temperatura	131
V.4.1	Temperatura - Tiempo de Reacción	131
V.4.2	Temperatura - Composición	133
V.4.3	Temperatura - % de Sólidos	133
V.4.4	Temperatura - Conversión	137
V.4.5	Temperatura - Rendimiento	139
V.4.6	Temperatura - Peso Molecular	139
V.4.7	Temperatura - Polidispersidad	141

V.4.8	Temperatura - Temperatura de Transición Vitrea	143
V.4.9	Temperatura - Densidad	143
V.4.10	Temperatura - Viscosidad Intrínseca	143
V.4.11	Energía de Activación. Proceso en Lote	147
V.5	Relaciones de Reactividad	151
VI.	Estudio Comparativo de los Procesos en Lote y Semicontinuo	156
VII.	Caracterización de los Copolímeros	176
VIII	Conclusiones	185
IX	Bibliografía	186

I INTRODUCCION

I INTRODUCCION

Gran parte de los polimeros industriales son manufacturados en emulsión, que a la fecha son la base de las pinturas vinílicas, adhesivos, fibras textiles, etc.(1) Ligeras modificaciones en la formulación inicial monomérica o en el método de síntesis origina cambios muy significativos en las propiedades del producto final, tales como: la densidad (ρ), viscosidad (η), temperatura de transición vítrea (T_g), incluyendo también la composición; homogénea o heterogénea, el peso molecular y su polidispersidad.

Los copolimeros tienen un amplio rango de estructuras complicadas para prepararse. Las propiedades finales son grandemente influenciadas por el método de alimentación de los monómeros (procesos semicontinuo o en lote), la temperatura de reacción, el iniciador elegido, estabilizadores y agente de transferencia utilizados en cada caso.(2)

La polimerización en emulsión ofrece grandes ventajas comparadas con los que ofrecen otros procesos vía radicales libres; tales como mayor velocidad de reacción, alto peso molecular, buen control de la temperatura de reacción y la viscosidad del latex, ya que el agua provee el medio ideal para la transferencia de calor durante la reacción. Una desventaja del latex polimérico obtenido por este camino es que usualmente contiene pequeñas cantidades de componentes disueltos en el agua,

como son el surfactante y productos de descomposición del iniciador. Pero con una formulación adecuada pueden minimizarse los efectos no deseados que causan estas impurezas.

El método semicontinuo actualmente tiene una gran relevancia industrial por la opción que presenta en la obtención de grandes cantidades de polímeros. Por este método a diferencia del método en lote, los monómeros son alimentados en forma constante y automática, durante el tiempo de reacción.

Para aquellos monómeros con punto de ebullición por debajo de la temperatura ambiente se utilizan reactores a presión, mientras que para aquellos con punto de ebullición por encima de la temperatura ambiente se utilizan reactores de vidrio y una atmósfera inerte de reacción.

Para monómeros que polimerizan exotérmicamente, (p.ej. ésteres acrílicos de bajo peso molecular), es conveniente polimerizarlos en emulsión ya sea alimentándolos continuo o intermitentemente al reactor para obtener sólidos con alto peso molecular.

Una de las ventajas más importantes de un proceso semicontinuo es la posibilidad de obtener un producto polimérico de composición más homogénea. En contraste con los productos obtenidos por el proceso en lote. Estos últimos tienen una composición final bastante diferente a la alimentada, lo cual se debe principalmente a las diferentes reactividades de los monómeros. Las distintas composición de los copolímeros hace que estos tengan variaciones drásticas en sus propiedades, (p.ej.

desde ser totalmente insolubles o hasta ser completamente solubles en un determinado solvente).

En este trabajo se sintetizaron copolímeros de estireno - acrilato de 2- etil hexilo (E-A2EH), variando las relaciones de alimentación de los monómeros. Las relaciones de composición E - A2EH fueron : 90:10 , 80:20 , 70:30 , 60:40 y 50:50 , en emulsión por los procesos en lote y semicontinuo.

Para la composición 80:20 , se hizo un estudio del efecto de la temperatura de reacción tanto en el proceso mismo, como en las propiedades finales de los copolímeros. Dichas temperaturas fueron : 60,70 y 80 °C. Todas las demás condiciones se mantuvieron sin cambios.

La composición de los copolímeros sintetizados se determinó por Resonancia Magnética Protónica (R.M.P.), mientras que por la técnica de espectroscopia de infrarrojo se determinó la presencia de los dos monómeros en el copolímero. También, a los copolímeros obtenidos por ambos procesos se les determinó la densidad (ρ), viscosidad intrínseca (η) y temperatura de transición vítrea, observandose que por el método semicontinuo los resultados se acercan más a lo esperado que por el proceso en lote.

Respecto al efecto de la temperatura ,se observó como ésta actúa de manera determinante en la velocidad de polimerización en ambos procesos , así como en las conversiones respecto al tiempo de reacción. También, su efecto es el esperado respecto a el peso molecular de los productos y el índice de polidispersidad de los mismos.

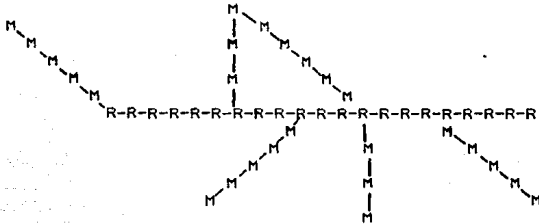
OBJETIVOS

Por los procesos en lote y semicontinuo en emulsión :

- 1.- Sintetizar copolímeros Estireno - Acrilato de 2- etil hexilo (E - A2EH) de composición homogénea y con una distribución al azar.
- 2.- Para ambos procesos :
 - A) Variar la composición monomérica de alimentación
 - B) Determinar :
 - B.1) La cinética para cada reacción
 - B.2) La composición de cada uno de los productos obtenidos
 - B.3) El peso molecular de los copolímeros, así como su índice de polidispersidad
 - B.4) La densidad (ρ), viscosidad intrínseca $[\eta]$, temperatura de transición vítrea (T_g).
- 3.- Observar el efecto de la variación de la temperatura de reacción sobre los procesos , así como en la propiedades finales de los copolímeros.
- 4.- Hacer un estudio comparativo de los resultados obtenidos por ambos procesos.

I FUNDAMENTOS TEÓRICOS

d) **Injertado o Graft** - A una molécula de polímero previamente formada, tomándose como parte principal se le hacen crecer cadenas laterales de otro monómero. Obteniendo así un copolímero injertado. Las estructuras finales pueden ser muy variadas y complejas, p.ej.



II.2 Cinética de la copolimerización

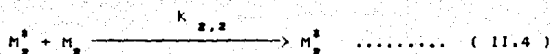
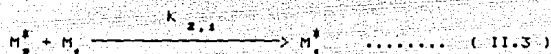
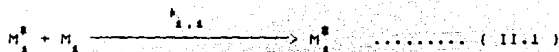
Para llevar a cabo un examen completo del mecanismo de la copolimerización es necesario tener en cuenta los diversos procesos de iniciación y terminación pero, en el caso de grados de polimerización altos se puede admitir con una aproximación suficiente, que la influencia en las formas de iniciación y de terminación son despreciables.

Tomando el caso de la copolimerización de dos monómeros M_1 y M_2 . Tenemos que se generan dos tipos de especies propagantes, uno con M_1 final y otro con M_2 , los cuales se pueden representar como M_1^* y M_2^* , indicando de esta manera un radical libre.

Ya que la propagación varía para cada caso en particular, tomando en cuenta la reactividad de las especies propagantes, la estructura final del copolímero se verá afectada directamente por

la reactividad de los monómeros.

Existen, pues, posibilidad de cuatro reacciones de propagación. Los monómeros M_1 y M_2 pueden irse adicionando uno a uno a la cadena, finalizando en M_1^* ó M_2^* ; es decir:



En donde:

$k_{1,1}$ es la constante de rapidez de propagación de la cadena terminada en M_1^* , adicionando M_1 .

$k_{1,2}$ es la constante de rapidez de propagación de la cadena terminada en M_1^* , adicionando M_2 .

$k_{2,1}$ es la constante de rapidez de propagación de la cadena terminada en M_2^* , adicionando M_1 .

$k_{2,2}$ es la constante de rapidez de propagación de la cadena terminada en M_2^* , adicionando M_2 .

Siendo las velocidades, para cada una de las reacciones de propagación:

$$v_{R\ 1,1} = k_{1,1} [M_1^*] [M_1] \dots\dots\dots (11.5)$$

$$v_{R\ 1,2} = k_{1,2} [M_1^*] [M_2] \dots\dots\dots (11.6)$$

$$V_{R_{2,1}} = k_{2,1} [M_2^*] [M_1] \dots\dots\dots (11.7)$$

$$V_{R_{2,2}} = k_{2,2} [M_2^*] [M_2] \dots\dots\dots (11.8)$$

Tomando en cuenta el regimen o estado estacionario la velocidad de formación de los grupos activos M_1^* es igual a la velocidad de desaparición. Lo mismo sucede para el caso de M_2^* , por lo cual podemos escribir lo siguiente :

$$k_{1,2} [M_1^*] [M_2] = k_{2,1} [M_2^*] [M_1] \dots\dots\dots (11.9)$$

De lo anterior se puede decir que en un regimen estacionario las macromoléculas terminadas por grupos activos M_1^* adicionan al monómero M_2 , con la misma rapidez con la que las macromoléculas terminadas por grupos activos M_2^* fijan al monómero M_1 .

Por lo tanto, la velocidad de desaparición de los monómeros M_1 y M_2 , viene dada por las siguientes expresiones :

$$\frac{d[M_1]}{dt} = k_{1,1} [M_1^*] [M_1] + k_{2,1} [M_2^*] [M_1] = [M_1] \left[k_{1,1} [M_1^*] + k_{2,1} [M_2^*] \right] \dots\dots (11.10)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{1,2} [M_1^*] [M_2] + k_{2,2} [M_2^*] [M_2] = [M_2] \left[k_{1,2} [M_1^*] + k_{2,2} [M_2^*] \right] \dots\dots(11.11)$$

$$\text{Definiendo } r_1 = \frac{k_{1,1}}{k_{1,2}} \quad \text{y} \quad r_2 = \frac{k_{2,2}}{k_{2,1}}$$

como las relaciones de reactividad de cada monómero, que como se observa son la constante de velocidad de un radical dado para la adición de un mismo monómero con respecto a la adición de otro. Es decir, que tan afín es un radical por adicionar un monómero de su

misma especie, o que tan afín es para adicionar un monómero de otra especie. Así si $r_1 > 1$ significa que el radical M_1^\bullet prefiere adicionar M_1 , y si $r_1 < 1$ significa que prefiere adicionar M_2 . Lo mismo sucede para el radical M_2^\bullet .

Dividiendo la ecuación (II.10) entre (II.11).

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] [k_{1,1} [M_1^\bullet] + k_{2,1} [M_2^\bullet]]}{[M_2] [k_{1,2} [M_1^\bullet] + k_{2,2} [M_2^\bullet]]} \quad (II.12)$$

De la ecuación (II.7).

$$M_2^\bullet = \frac{k_{1,2}}{k_{2,1}} = \frac{[M_1^\bullet][M_2]}{[M_1]} \quad \dots\dots (II.13)$$

Sustituyendo en la ecuación (II.12) y multiplicando arriba y abajo por.

$$\frac{[M_1]}{[M_1^\bullet] k_{1,2}}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] k_{1,1}/k_{1,2} [M_1] + [M_2]}{[M_2] k_{2,2}/k_{1,2} [M_2] + [M_1]} \quad (II.14)$$

siendo que : $k_{1,1}/k_{1,2} = r_1$ y $k_{2,2}/k_{1,2} = r_2$

obtenemos la ecuación (II.15) la cual nos da la proporción de los dos monómeros en el copolímero en cualquier instante dado (II,12)

Siendo esta la ecuación de la polimerización.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]} \quad \dots\dots (II.15)$$

II.3 POLIMERIZACION EN EMULSION

Técnicamente las reacciones de polimerización pueden llevarse a cabo de diferentes maneras, de acuerdo a la naturaleza del monómero y a la aplicación final del polímero.(3) Así, por ejemplo tenemos los métodos y técnica que nos ocupan.

Polimerización en lote y en semicontinuo, ambos procesos se realizarán en emulsión via radicales libres.

La polimerización en emulsión presenta grandes ventajas sobre otros métodos, por ejemplo, el estado físico de la emulsión coloidal permite controlar el proceso con más facilidad, por ejemplo la temperatura, ya que el agua es un excelente medio para dispersar el calor en las reacciones exotérmicas. La viscosidad se reduce notablemente en comparación con el método en masa, el peso molecular se puede regular por medio de un agente de transferencia adecuado, lográndose tanto altos valores en el peso molecular, como altas conversiones y un aumento en la velocidad de polimerización.(4)

A nivel industrial, la gran ventaja es que sustituye por agua los disolventes costosos utilizados como medios de dispersión. El resultado de la polimerización es un latex, emulsión acuosa del polímero, el cual puede emplearse directamente para ciertas aplicaciones.

Los componentes mínimos necesarios para una polimerización en emulsión son :

- | | |
|---------------------------------|---------------------------|
| - Monómero (s) | - Iniciador |
| - Agente dispersante | - Agente de transferencia |
| - Emulsificante | |
| - Electrolito o regulador de pH | |

Monómeros. La solubilidad de los monómeros en agua es de vital importancia ya que esto marca la pauta para llevar a cabo la polimerización en emulsión. (5)

Por lo general, monómeros solubles en agua no polimerizan de acuerdo al mecanismo ideal en emulsión, En tal caso, gran parte de la polimerización ocurre en solución acuosa en lugar de las micelas que se forman, Por lo que es necesario formar una emulsión, ya sea por medio de coloides protectores, o por agentes emulsificantes, como lo es en nuestro caso y otros trabajos . (6, 7, 8)

Agente dispersante El agente dispersante es el lugar en donde se encuentran los monómeros en forma de finas gotas y micelas estabilizadas por un agente emulsificante apropiado.

Como en otros trabajos (9,10) y en la gran mayoría de estos, ya se mencionó más atrás, es agua . Esta debe ser deionizada, ya que la presencia de iones impide la etapa de iniciación.

Es también utilizada, ya que resulta ser un excelente medio para la transferencia de calor durante la reacción y tener un mejor control en la temperatura de la misma. Su costo es bastante bajo comparado con el de otros tipos de medios dispersantes.

Emulsificante Una emulsión es un sistema de dos fases, formado por dos líquidos parcialmente miscibles, en donde uno de ellos está disperso en el otro en forma de finas gotas y glóbulos.

Para tener una emulsión es necesario la presencia de un tercer componente - agente emulsificante - para formar dicha emulsión.

Actualmente se cuenta con diferentes tipos de emulsificante. Estos, son moléculas polares conformadas de dos partes ; una es un grupo polar y uno no polar, sin llegar a ser totalmente idénticos.

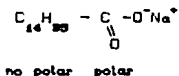
Como ejemplo tenemos los siguientes grupos :

No polares		Polares
Laurilo --- C ₁₂ H ₂₅		Hidroxilo --- -OH
Oleilo --- C ₁₈ H ₃₃		Carboxilo --- -COOH
Estearilo -- C ₁₈ H ₃₇		Sulfato --- -OSO ₃ H

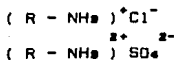
Para obtener un emulsificante adecuado, es necesario que se presente una ligera predominancia por parte de uno de los dos grupos. Y dentro de estos se encuentran los aniónicos y los catiónicos . Los primeros dan un pH básico a la fase acuosa ; siendo los más comunes los jabones, sales de sodio sulfónicos y carboxílicos de cadena larga.

Por ejemplo :

Oleato de sodio



En el caso de los catiónicos, dan un pH ácido a la fase acuosa. Generalmente son aminas de cadena larga, de grupo cloruro o sulfato . Por ejemplo :



El emulsificante, primero debe crear una emulsión estable entre el monómero y la fase acuosa, segundo, un latex estable. No debe interferir de manera adversa el sistema iniciador o la reacción de propagación. Finalmente, los residuos que quedan en el latex no deben provocar propiedades adversas a las esperadas .

El emulsificante se desempeña de la siguiente manera : una cantidad del monómero queda en la fase acuosa debido a la solubilización en las micelas , mientras que el monómero no solubilizado es estabilizado en finas gotas, de tama o muy superior al de las micelas. Ya formado el polímero debe protegerlo de una posible coagulación durante y después de la polimerización.

Es importante tomar en cuenta el punto de la concentración micelar crítica (CMC), en el cual, por debajo de dicha concentración no se forman micelas. Tal punto esta determinado por el balance de la parte hidrofílica y la parte hidrofóbica. Por encima de la CMC se forman las micelas, las cuales son la esencia de la polimerización en emulsión. La polimerización del monómero en solución se presenta sin llegar a ser muy significativa ya que la concentración de monómero es baja, precipitando los radicales al alcanzar tama os peque os (oligoradicales), por lo cual se afirma que la polimerización se lleva a cabo dentro de las micelas. Las micelas absorben monómero, por lo cual los radicales pueden entrar orientando su parte polar , si la tienen, al exterior de la partícula. Conforme se lleva a cabo la reacción, las partícula crecen ya que al ir polimerizando, el monómero que se encuentra en solución va entrando a las micelas conforme se necesite.

Para el caso de nucleación de partículas se presentan dos casos importantes :

Nucleación Micelar Radicales primarios u oligomericos formados en solución van de la fase acuosa a las micelas, para continuar la polimerización.

Nucleación Homogénea En este caso, radicales oligomericos formados en solución se tornan inestables y precipitan. Sin embargo, conforme absorben emulsificante de la solución se estabilizan para así ser alimentados de monómero y llevar a cabo la polimerización, formando partículas semejantes a la nucleación micelar.

Electrolito La presencia de un electrolito en concentraciones adecuadas, resulta de un efecto muy conveniente en la estabilidad del latex. Es un regulador del pH de la mezcla de reacción, reduce la CMC, aumenta la fuerza iónica del medio, disminuye la viscosidad del latex debido a que aumenta el tamaño promedio de la partícula, provocando con esto una disminución en la velocidad de polimerización por la disminución del número de partícula. Su presencia en grandes cantidades crea un latex "batido", ya que las partículas coalescen. Electrolitos fuertes, por ejemplo el sulfato de aluminio precipitan el latex. (Acción coagulante).

Iniciador De los iniciadores por radicales libres, están los que son solubles en medio acuoso y los que son solubles en medio orgánico (aceite), predominando en uso de emulsiones los que son solubles en agua.

Por lo general, a nivel comercial la generación de radicales libres se realiza de dos maneras :

- (a) por descomposición térmica de un compuesto en radicales libres,
- (b) interacción de productos químicos para producir radicales libres, por ejemplo los sistemas redox.

Los que se producen térmicamente, pueden ser de tipo orgánico o inorgánico, siendo los más comúnmente utilizados aquellos que tienen una unión peróxido. De acuerdo a los grupos sustituyentes, la vida media de descomposición a una temperatura dada puede variar en un rango considerable. Uno de los iniciadores más ampliamente utilizado en emulsión es el ión peroxodisulfato, el cual puede ser utilizado como la sal de sodio o de potasio. El oxígeno en un momento dado también puede funcionar como iniciador.

Sin embargo, no todos los compuestos que generan radicales libres son útiles para la polimerización en emulsión en fase acuosa, por ejemplo ; los alquilo-organometálicos por que tienden a hidrolizarse.

Respecto a los radicales libres que se producen por interacción química, están los sistemas redox, en los cuales teniendo un compuesto peróxido altamente oxidante y en presencia de un agente reductor se lleva a cabo la descomposición del peróxido.

Para elegir un sistema redox adecuado, deben tenerse en cuenta ciertas consideraciones ; por una parte, una alta velocidad de polimerización durante todo el período de reacción y por otro lado un producto libre de contaminantes indeseables.

El iniciador usado en el presente trabajo fue el persulfato de potasio.

La iniciación abarca varias etapas :

- la formación de radicales libres
- reacción del persulfato con el agua para formar los radicales
- reacción del radical libre con monómero disuelto en la fase acuosa
- formados los radicales libres oligoméricos, ir de la fase acuosa hacia el lugar de la polimerización (micelas de monómeros)
- iniciación de la polimerización.

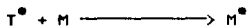
Agente de transferencia Tiene la función de regular el grado de polimerización de la cadena que se forme, por ende regula también el peso molecular. Su acción no debe interferir en la velocidad de polimerización, así como ni en la misma polimerización. Se considera que la parte activa de una molécula de polímero se transfiere a otra inactiva, dándole a esta última la capacidad de añadir más moléculas de monómero (F). Tal función puede ejemplificarse de la siguiente manera :



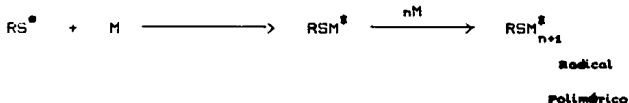
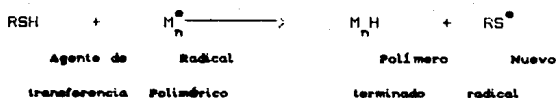
Donde :

AT = agente de transferencia.

T^* = nuevo radical formado, que puede iniciar la polimerización.



En nuestro caso, se utilizó el dodecilmercaptano, cuya función es la siguiente :



En la polimerización en emulsión la concentración del mercapatano en el lugar de la polimerización (micelas o partículas de latex) está sujeta a las condiciones de reacción, y el paso de la fase acuosa a la orgánica depende, o es directamente influida por la agitación y la temperatura.

Para lograr un copolímero con la composición deseada, es por medio de la copolimerización azeotrópica. Así, de la ecuación de copolimerización que sugiere se cargue el reactor con una mezcla inicial de monómeros, tal que la composición del copolímero inicial sea igual a la que se desea y posteriormente alimentar una mezcla de monómeros correspondiente a esa composición).

Pero el verdadero problema es ajustar la velocidad de alimentación a la velocidad de polimerización. La manera más adecuada de lograrlo es por el proceso semicontinuo; en el cual primero se prepolimeriza una cantidad limitada de la mezcla de monómeros llegando por lo tanto a una conversión limitada, pero suficiente para lograr un buen número de partículas, esto se sigue

con un aumento progresivo de la velocidad de polimerización, hasta una velocidad de polimerización máxima V_{pm} . Inmediatamente se alimenta al reactor la mezcla monomérica con la composición deseada, pero a una velocidad de adición V_a menor a la velocidad de polimerización máxima V_{pm} (6).

La velocidad de polimerización es : (6)

$$V_p = \frac{V_a V_{pm}}{\phi V_a + V_{pm}} = \frac{V_a}{1 + \phi_m V_a/V_{pm}} \quad \dots \dots (11.16)$$

ϕ = fracción molar del monómero al final de la prepolimerización.

Si V_a es bastante peque a respecto a V_{pm} , V_p se acerca a V_a , lo cual indica que conforme entra el monómero este reacciona prácticamente al instante, logrando una composición constante del copolímero.

En el proceso semicontinuo se presentan dos variaciones, ya sea alimentar solamente una mezcla de monómeros o una emulsión completa de dicha mezcla; esto último se utiliza principalmente para controlar la exotermicidad de la reacción más que lograr un polímero de composición constante.

II.4 CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Los radicales son generados en la fase acuosa, en un orden aproximado de 10^{18} radicales/ml. El lugar donde se lleva a cabo la polimerización es en las micelas y no en las gotas de monómero (12), a pesar de que el iniciador es insoluble en la fase orgánica.

Las micelas se ven favorecidas como el lugar de la reacción por su alto contenido de monómero, comparado con el que hay en solución, así como su alta relación área - volumen respecto a las gotas de monómero. Conforme procede la reacción las micelas crecen por la entrada de monómero de la solución acuosa, cuya concentración se mantiene por la disolución de monómero de las gotas de monómero.

En el sistema pueden distinguirse tres tipos de partículas: gotas de monómero, micelas inactivas y micelas activas. Las partículas que se generan posteriormente se denominan partículas poliméricas, sin considerarlas como micelas.

El mecanismo de formación de partículas poliméricas o nucleación de partículas, tiene dos vías simultáneas: la Nucleación micelar en la cual es la entrada de radicales (tanto primarios como oligoméricos en solución), de la fase acuosa a las micelas. Y la Nucleación homogénea, envuelve radicales oligoméricos polimerizados en solución que tienden a precipitar por ser insolubles o son oligómeros inactivos. Estos comienzan a estabilizarse tomando tensoactivo de la solución o las gotas de monómero y sobre un subsecuente absorción de monómero, equivale a las partículas poliméricas formadas por el otro mecanismo (12).

Estos dos mecanismos, para llevarse a cabo dependen tanto de la solubilidad del monómero en agua, así como de la concentración del emulsificante. Para una alta solubilidad y baja concentración del emulsificante; se lleva a cabo la nucleación homogénea, mientras que la nucleación micelar se presenta para baja solubilidad del monómero en agua y altas concentraciones de emulsificante.

Conforme se desarrolla la polimerización, se distinguen tres intervalos importantes.

En el primero, el cual es la generación de radicales libres, así como de las partículas poliméricas (N número de partículas), las cuales alcanzan un valor constante. En este intervalo, para ciertos monómeros, se visualiza claramente la velocidad de polimerización; la cual depende directamente del número de partículas. Así, en este primer intervalo, tanto el número de partículas como la velocidad de polimerización se incrementan con el tiempo. Conforme esto sucede, el monómero pasa a las partículas poliméricas, reponiendo el que ha reaccionado, hasta alcanzar un número de partículas determinado (en el orden de 10^{18} - 10^{19} partículas/ ml.). Como estas van creciendo, tiende a absorber emulsificante de la solución, para mantenerse estables; por lo cual se alcanza un punto en el que la concentración del emulsificante esta por debajo de la CMC, por lo que las micelas inactivas se desestabilizan y desaparecen con la disolución del emulsificante micelar. Antes del segundo intervalo practicamente todo el emulsificante estabiliza las partículas poliméricas.

El número de partículas poliméricas depende directamente del área superficial total del emulsificante presente en el sistema, $A_E EM$. En donde, A_E es el área superficial del emulsificante, y EM es la concentración del mismo en el sistema, la cual incluye micelas, solución y gotas de monómero. Sin embargo, N también se ve afectado por la velocidad de generación de radicales libres V_{Ri} . De lo cual se genera la siguiente relación.

$$N = k \left(\frac{V_{Ri}}{Z} \right)^{2/3} (A_E [EM])^{2/3} \quad (11.17)$$

Donde :

Z = Velocidad de incremento de volumen de las partículas.

k = constante, cuyo valor está entre 0.37 y 0.53

A = Área total del emulsificante.

$[EM]$ = concentración total del emulsificante.

De esta ecuación podemos observar que la velocidad de generación de radicales libres, V_{Ri} afecta el número de partículas, por lo tanto afecta la velocidad de polimerización, por lo tanto a mayor número de partículas, más alta es la velocidad de polimerización.

El segundo intervalo comienza cuando se ha alcanzado el número máximo de partículas poliméricas, las cuales crecen conforme se realiza la conversión. Así, la polimerización procede en las partículas por difusión de monómero, de la solución a estas manteniéndose una concentración constante a su vez, por difusión desde las gotas de monómero, por lo tanto estas decrecen en tamaño, mientras que las de polímero aumentan.

La polimerización prosigue con una disminución constante de la velocidad conforme la concentración de monómero en las partículas disminuye.

Entonces, la velocidad de propagación se puede representar de la siguiente manera :

$$Vel_p = K_p [M] \quad \dots\dots (II.18)$$

Donde :

K_p = Constante.

$[M]$ = Concentración de monómero en la partícula.

Considerando el caso de que en la partícula existe un radical libre y entra otro, la polimerización termina por un mecanismo intramolecular. Y se puede suponer que no existe entonces radical alguno dentro de la partícula, pero esta queda latente hasta que otro radical entra, y nuevamente continua la nucleación. Esto continua hasta que la conversión ha sido alcanzada prácticamente en su totalidad.

La velocidad de polimerización está dada por :

$$V_p = k_p [M] [R_a^\bullet] \quad \dots\dots (II.19)$$

$$[R_a^\bullet] = \frac{N \bar{n}}{N_A} \quad \dots\dots (II.20)$$

Donde :

$[R_a^\bullet]$ = Concentración de partículas activas.

N = concentración de micelas más partículas.

N_A = Número de Avogadro.

\bar{n} = Número promedio de radicales por micela más partícula.

Combinando ambas ecuaciones.

$$V_p = \frac{N \bar{n} K_p [M]}{N_A} \quad \dots (II.21)$$

Donde N en el segundo intervalo es sólo de partículas poliméricas y ya no hay micelas presentes.

Como el número de radicales promedio por partícula \bar{n} es de gran importancia para evaluar V_p , y se presentan tres casos posibles de su valor :

Para el primer caso $\bar{n} < 0.5$, que se da cuando una partícula presenta la desorción del radical y cuando la terminación en la fase acuosa no es despreciable. \bar{n} también decrece cuando el tamaño de partícula es muy pequeño y la velocidad de iniciación es bastante baja.

Para el segundo caso, $\bar{n} = 0.5$, que es el caso más aplicable en sistemas en emulsión. En este caso la desorción del radical es mínima o nula comparada con la velocidad de entrada a las partículas, así como el tamaño de estas es pequeño, relativo a la constante de velocidad de terminación biomolecular para acomodar solamente un radical. Bajo estas condiciones, un radical entra en la partícula continuando la propagación hasta que otro radical entra dándose así la terminación instantánea, quedando en estado latente hasta que otro radical entre y siga la propagación, formando un ciclo, por lo cual el número de radicales promedio por partículas es 0.5.

Respecto al tercer caso, \bar{n} es mayor de 0.5. Esto nos habla de que una partícula tiene en promedio más de dos radicales, aunque siempre hay alguna fracción que tiene cero radicales, lo cual ocurre si el tamaño de partícula es muy grande así como la constante de terminación es baja y la terminación en la fase acuosa como la desorción no importa.

Valores de \bar{n} pueden calcularse de la ecuación V_p usando valores de K_p de una polimerización en lote a un por ciento de conversión apropiado.

III PARTE EXPERIMENTAL

III PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Descripción del equipo

Reactor de polimerización

El reactor es un recipiente de vidrio PYREX, diseñado para trabajar a presión atmosférica y altas temperaturas, tiene una capacidad de dos litros. Consta de dos piezas, el vaso del reactor, que se encuentra inmerso -casi en su totalidad- en un baño de agua y la tapa del reactor la cual tiene cuatro boquillas como se observa en la fig. (III.1).

Boquilla A : Por ella se alimentan los monómeros junto con el agente de transferencia.

Boquilla B : Se introduce el sistema de agitación.

Boquilla C : Esta cumple una doble función :

- (1) Por medio de un termómetro conocer la temperatura de reacción,
- (2) Introducir los reactivos restantes.

Boquilla D : También cumple una doble función:

- (1) Permite el paso de una corriente de nitrógeno para crear una atmósfera inerte de reacción previa a la misma.
- (2) Y obtener las muestras de la mezcla de reacción por medio de succión con vacío.

Baño de agua eléctrico

Es de forma circular, con paredes metálicas (marca COLORA), equipado con un sistema interno de bombeo y control automático de temperatura .fig.(III.2).

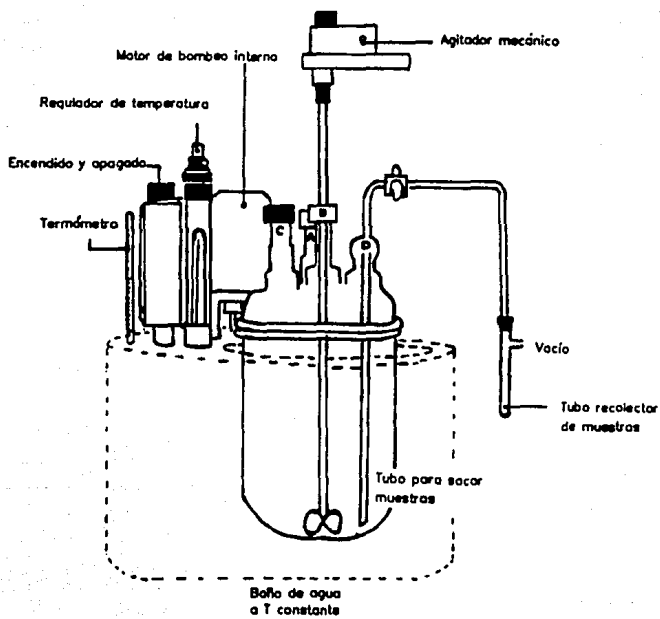


FIGURA III.2

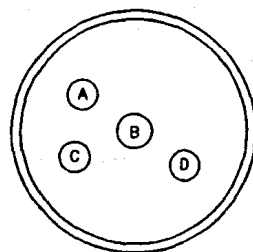


FIGURA III.1

Sistema de agitación

Consta de un motor (marca METROHM), con regulador de velocidad. Se le acondicionó un eje de vidrio el cual en la parte final tiene una propela plana de acero inoxidable.

Muestrador

Consta de un tubo de vidrio adaptado a una llave de paso, que a su vez se conecta a un tubo para vacío en el cual se colectan las muestras. fig. (III.2).

III.2 REACTIVOS

En la síntesis de los copolímeros de estireno-acrilato de 2-etilhexilo P (E-A2EH), tanto para el método en lote como semicontinuo se utilizarán los siguientes reactivos :

(A) Monómeros

Estireno (E , C_8H_8)

Acrilato de 2-etilhexilo (A2EH $C_{14}H_{20}O_2$)

(B) Medio dispersante (H_2O agua destilada, desionizada y desoxigenada).


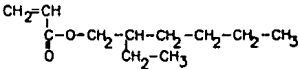
(C) Electrolito (EL, K_2CO_3 , carbonato de potasio, Técnica Química S.A., reactivo analítico).

(D) Iniciador (IN, $K_2S_2O_8$, persulfato de potasio; Productos Químicos Monterrey, S.A., reactivo analítico).

(E) Emulsificante (EM, $C_{12}H_{25}NaSO_4$, lauril sulfato de sodio SIGMA Chemical Company, para uso en el laboratorio).

(F) Agente de transferencia (A.T, $C_{12}H_{26}S$, n-dodecil mercaptano, Penwalt, reactivo analítico).

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LOS MONOMEROS

NOMBRE	ESTIRENO	ACRILATO DE 2 - ETIL HEXILO
FORMULA		
Peso molecular	104.15	184.28
Densidad (g-ml)	0.9066	0.8869
p.eb. °C	145.2	215
p.fus. °C	-30	-90
ln. de refracción	1.5468	1.4350
punto flash °C	34.4 ^a 31 ^b	90.5 ^b
Solubilidad en agua g/100g	0.001	0.032
Calor de vaporización (cal/g)	102.4	61
Calor específico (cal/g C)	0.4039	0.46
Calor de homo- polimerización (kcal/mol)	-17.8	-14.5
Tg C	100	-50
Ea para propagación (kcal/mol) * en emulsión	11.7	-

III.3 CONDICIONES GENERALES DE REACCION

Agitación : constante en todas las reacciones (250 rpm).

Temperatura : 60°C

Atmosfera de reacción : atmosfera inerte de nitrógeno.

Como ejemplo se presenta el caso de la composición 80/20 (E-A2EH), se realizaron a las mismas condiciones de reacción,excepto para la temperatura, las cuales fueron de 60,70 y 80 °C.

III.4 METODO EXPERIMENTAL EN LOTE

Formulación base

Reactivo	Cantidad	% en peso	% en Mol
a) Agua destilada	425 ml.		
b) Iniciador	0.247 g.	0.046	0.0881
c) Emulsificante	3.1 g.	0.585	1.6864
d) Electrolito	1.4 g.	0.264	0.2377
e) Agte. de trans.	0.706 g.	0.133	0.2691

A Purificación de monómeros

Los monómeros se venden comercialmente con un inhibidor, como la hidroquinona o el terbutilcatecol, con el fin de evitar que polimericen. El E y el A2EH se lavan tres veces con una solución de NaOH al 5% y después con H₂O destilada y desionizada hasta obtener un pH neutro.

CONDICIONES EXPERIMENTALES DE COPOLIMERIZACION
PROCESO EN LOTE

Reacción	L-1	L-2	L-3	L-4	L-4
Composición Teórica E - AZEH	90 - 10	80 - 20	70 - 30	60 - 40	50 - 50
Alimentación					
% mol E	0.6104	0.5425	0.4747	0.4069	0.3391
mi	57.65	51.22	44.82	38.42	32.01
% mol AZEH	0.0434	0.0869	0.1304	0.1739	0.2173
mi	7.09	14.19	21.28	28.38	35.47
Temp. °C	60	60	60	60	60
Agitación RPM	250	250	250	250	250

VARIACION DE LA TEMPERATURA

Reacción	L-2	L-6	L-7
Composición Teórica E - AZEH	80 - 20	80 - 20	80 - 20
Alimentación			
% mol E	0.5426	0.5426	0.5426
mi	51.22	51.22	51.22
% mol AZEH	0.0869	0.0869	0.0869
mi	14.19	14.19	14.19
Temp. °C	60	70	80
Agitación RPM	250	250	250

Tabla III.1

B Preparación del medio dispersante

El H_2O destilada se desioniza en un aparato Marca Barnstead Thermolyne) y posteriormente se mantiene en ebullición durante 10 min. antes del inicio de la reacción para eliminar el oxígeno disuelto en ella.

El resto de los reactivos no se purificaron debido a que todos son reactivos analíticos.

Se pesan todos y cada uno de los reactivos. Se coloca en el reactor el H_2O destilada y desoxigenada y se lleva a una temperatura de $60^\circ C$. A continuación se adicionan el emulsificante y el electrolito previamente disueltos en H_2O desionizada. Se hace pasar una corriente de N_2 durante 10 min.. Se agrega el iniciador disuelto también en H_2O y los monómeros mezclados con el A.T. . Y se obtiene la primera muestra de la mezcla de reacción siendo este para el tiempo cero y durante el tiempo que dura la reacción se continúan obteniendo muestras cada 10 min.. Al terminar la reacción, el producto se coagula gotteándolo en una solución de $Al_2(SO_4)_3$ al 5% ; al mismo tiempo se agita moderadamente para obtener coágulos grandes y esponjados que sean fáciles de separar.

El sólido obtenido se filtra al vacío y se lava con suficiente H_2O destilada con el fin de arrastrar la mayor parte de los electrolitos adicionados así como el jabón adsorbido a la superficie de las partículas del polímero. La masa polimérica se coloca en una charola de aluminio y se pone a secar dentro de un horno a $40^\circ C$.

C Purificación del polímero

El copolímero seco se disuelve en CHCl_3 , se filtra en un embudo de vidrio poroso; el filtrado se coloca en un baño de hielo con agitación magnética, y se le agrega metanol hasta precipitación completa. Se separa el precipitado por filtración al vacío y se coloca en una charola de aluminio, la cual se mete a la estufa de vacío a una temperatura de 40°C .

D Toma de muestras

Para seguir la cinética de las reacciones de copolimerización, así como determinar el monómero residual y la conversión en cada experimento, se tomaron muestras a intervalos de tiempo de 10 minutos. El volumen de cada muestra fue aproximadamente de 4 ml., al tubo colector se le agrega una gota de solución de hidroquinona al 5% para detener la reacción. 3 ml. se vertieron en cada charola de aluminio previamente pesada y etiquetada y 1 ml. en un frasco, también pesado y etiquetado para el análisis cromatográfico.

III Determinación de la cinética

1.-Método gravimétrico

De cada muestra que se tomó; 3 ml. se vertieron en una charola de aluminio e inmediatamente se pesaron. En seguida, se metieron a una estufa de vacío a una temperatura de 40°C . hasta sequedad y peso constante. Una vez secas las muestras se pesaron y por diferencia de pesos se determinaron los sólidos formados. A partir de los datos obtenidos, se realizaron los cálculos

correspondientes al porcentaje de sólidos y conversión instantánea.

2.-Método cromatográfico.

De los 4 ml. tomados como muestra a cada tiempo de reacción, 1 ml. es vertido en un frasco (previamente pesado y etiquetado) e inmediatamente se pesó, hecho esto se le agregaron unas gotas de solución de $Al_2(SO_4)_3$ al 20% para coagular el polímero formado en seguida se aforó a 6 ml. con metanol, se filtro y el filtrado se analizó en un cromatógrafo de gases Varian Series 1600, con una columna de Carbowax al 20%; como gas acarreador N_2 , temperatura del inyector $160^\circ C.$; de la columna $200^\circ C.$ y del detector $180^\circ C.$ El cromatógrafo cuenta con un detector de ionización de flama, por lo que se empleó una corriente de H_2 durante el análisis.

III Caracterización de los copolímeros

1.-Composición.-

La composición final del copolímero se determinó por Resonancia Magnética Protónica (R.M.P.) en un equipo Varian EM-390 de 90 MHz. empleando como disolvente cloroformo deuterado y tetrametil silano como referencia interna.

2.-Análisis térmico.-

Las Tg se determinaron por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido (D.S.C.) con base en la norma ASTM D-3918-82. En un equipo DSC DUPONT Modelo 990 y 2000. (13)

3.-Peso molecular.-

La determinación del peso molecular de cada polímero se realizó por Cromatografía de Permeación en Gel (G.P.C.) en un Cromatografo de Líquidos Waters modelo ALC/GPC 501, se emplearon columnas de μ -Estiragel lineal (de _____). La fase móvil fue tetrahidrofurano (T.H.F.) grado cromatográfico, utilizando como patrón poliestireno lineal de peso molecular conocido, a un flujo de 1ml/min. y a una presión de 600 a 700 libras/pulgada cuadrada (psi.). El detector del aparato es de índice de refracción. Se siguió la norma ASTM D-3593-80.(14)

4.-Viscosidad intrínseca.-

Se determinó según la norma ASTM D-2857-70(15) para lo cual se utilizó un viscosímetro Cannon-Fenske a una temperatura de 25 ± 0.5 °C. utilizando etil-metil cetona como disolvente; para mantener la temperatura controlada se utilizó un baño de agua (Marca Colora, modelo Haake) con bombeo del agua al exterior mientras que el viscosímetro se montó en otro baño, como se muestra en la figura (III.3). La temperatura se registro con termómetros con divisiones de 0.5 °C.

5.- Densidad.-

La densidad de los copolímeros ya purificados y secos se determinaron con base en la norma ASTM D-792-66(16) para lo cual se utilizaron picnómetros con capacidad de 10ml., manteniendolos a temperatura constante de 25°C en un baño de agua, con control automático de agua (marca COLORA)

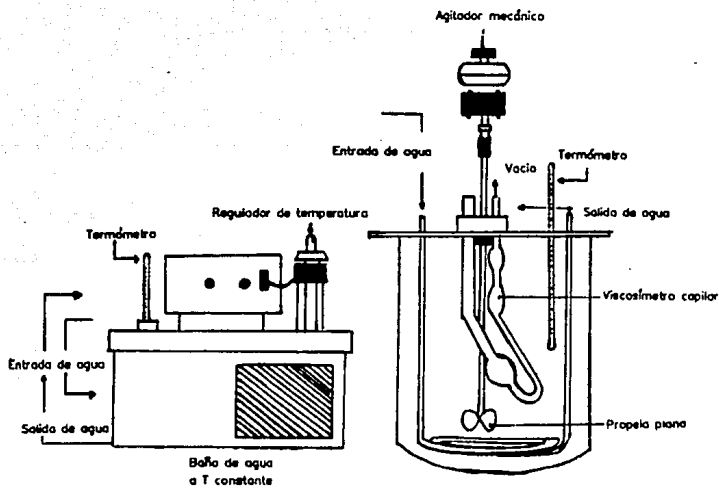


FIGURA III.3

6- Análisis por Espectroscopia Infrarroja (I R).-

Se corrierón los espectros de los copolímeros obtenidos, en un espectrofotómetro infrarrojo de rejilla y doble haz (marca PERKIN-ELMER 599-B), en celdas de 0.20mm. y 0.15mm. de espesor, con ventanas de bromuro de potasio; en todos los casos se colocó una celda idéntica con disolvente en el haz de referencia.

Se usarón como disolventes cloroformo y acetato de etilo grado espectro.

III.5 METODO EXPERIMENTAL PROCESO SEMICONTINUO

Tanto las condiciones de reacción como los reactivos para la síntesis de los copolímero (E-A2EH) por el sistema semicontinuo fueron las mismas que para el sistema en lote.

La parte experimental varia en la forma de alimentar la mezcla monomérica junto con el agente de transferencia. Una vez alcanzadas las condiciones de reacción, todo el iniciador -previamente disuelto en agua destilada- es agregado al reactor, enseguida, una parte de la mezcla monomérica "semilla", (el 8% sobre el total a alimentar se agrega al reactor) tomando inmediatamente una muestra que se consideró como el tiempo cero de reacción, pasados cinco minutos, se inició la alimentación de la mezcla monomérica junto con el agente de transferencia por medio de una bureta con llave micrométrica, la cual previamente se calibró con una mezcla monómeros-agente de transferencia. Durante todo el periodo que duraron las reacciones de copolimerización se aseguró un flujo constante.

Tanto la cinética de la reacción, así como la purificación y caracterización de los copolímeros se realizaron por las mismas técnicas con las que se analizaron los copolímeros obtenidos por el sistema en lote.

Tanto para el proceso en Lote como para el SC, la composición monomérica de alimentación para cada reacción es diferente. Para el proceso SC, la cantidad de E y A2EH puede determinarse por medio de la siguiente ecuación, de manera teórica :

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1}{2r_1} \left[(f-1) + (f-1)^2 + 4r_1 r_2 \right] \quad (III.1)$$

en donde :

$$f = m_1/m_2 \quad \text{y} \quad F = M_1/M_2$$

m_1 = A2EH

m_2 = E

f = composición en la alimentación

F = composición deseada en el copolímero

r_1 = relación de reactividad del A2EH

r_2 = relación de reactividad del E

Para completar de mejor manera la relación anterior, utilizamos las siguientes relaciones :

$f' = m_1/m_1+m_2$ composición en la alimentación

$F' = M_1/M_1+M_2$ composición deseada en el copolímero

En la tabla (III.2), se encuentran los valores correspondientes a la solución de dicha ecuación, utilizada para nuestro sistema E - A2EH.

La gráfica correspondiente es (III.2), que como se puede observar, presenta un punto en donde se intersectan las líneas siendo este el punto azeotrópico teórico.

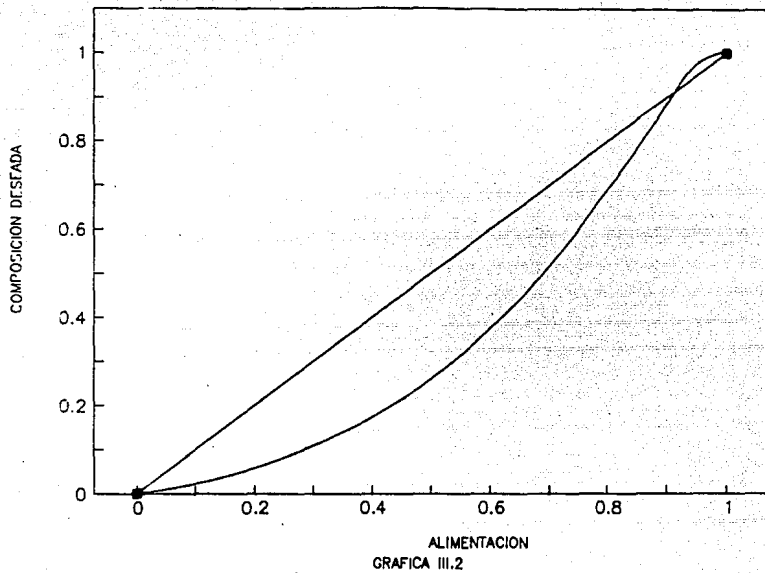
COMPOSICION TEORICA DE ALIMENTACION Y DESEADA EN EL COPOLIMERO.

Composición E - A2EH	f	f'	F	F'
95 - 5	19	0.95	19.41	0.97
90 - 10	9	0.9	8.79	0.87
85 - 15	5.66	0.85	5.25	0.78
80 - 20	4	0.80	3.50	0.70
75 - 25	3	0.75	2.46	0.61
70 - 30	2.33	0.70	1.77	0.53
65 - 35	1.85	0.65	1.30	0.45
60 - 40	1.50	0.60	0.96	0.38
55 - 45	1.22	0.55	0.70	0.31
50 - 50	1	0.50	0.52	0.26
45 - 55	0.81	0.45	0.38	0.21
40 - 60	0.66	0.40	0.28	0.17
35 - 65	0.53	0.35	0.21	0.13
30 - 70	0.42	0.30	0.15	0.10
25 - 75	0.33	0.25	0.11	0.08
20 - 80	0.25	0.20	0.07	0.06
15 - 85	0.17	0.15	0.05	0.04
10 - 90	0.11	0.01	0.03	0.02
5 - 95	0.05	0.05	0.01	0.01

Tabla III.2

Sin embargo, la mezcla monomérica de alimentación se basó en una curva azeotrópica experimental, resultado de un proceso en lote, en donde se manejaron los mismos monómeros.

MEZCLA AZEOTROPICA TEORICA
COPOLIMERO E - A2EH



ALIMENTACION
GRAFICA III.2

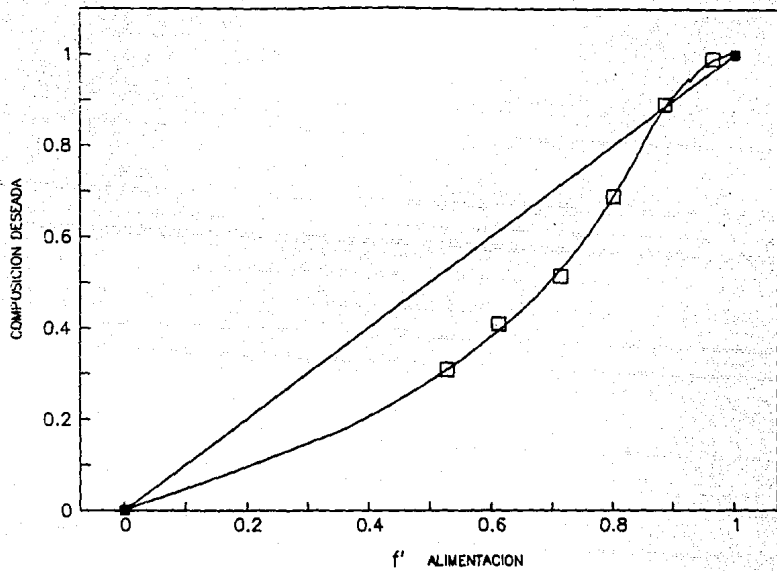
La curva experimental azeotrópica corresponde a la gráfica (III.2) y en la tabla (III.3) se encuentran las condiciones experimentales de composición en la alimentación, así como las condiciones de reacción.

CONDICIONES EXPERIMENTALES DE COPOLIMERIZACION
PROCESO SEMICONTINUO

Reacción Composición Teórica E - A2EH	SC-1	SC-2	SC-3	SC-4	SC-5
	90-10	80-20	70-30	60-40	50-50
Alimentación					
% mol	0.6478	0.5054	0.6655.	0.3240	0.3000
E					
ml	75.45	53.42	76.46	37.23	34.51
% mol	0.0518	0.0404	0.0578	0.0259	0.0261
# E					
ml	5.96	4.65	6.646	2.978	3
<hr/>					
% mol	0.0405	0.0942	0.0283	0.1574	0.2345
A2EH					
ml	8.45	19.58	5.88	37.725	48.72
% mol	0.0032	0.0081	0.0024	0.0125	0.0203
# A2EH					
ml	0.67	1.70	0.511	2.618	4.26
tem. °C	60	60	60	60	60
Agitación					
RPM	250	250	250	250	250

Tabla III. 3

MEZCLA AZEOTROPICA EXPERIMENTAL
COPOLIMERO E - A2EH



GRAFICA III.3

VARIACION DE LA TEMPERATURA

Reacción	SC - 2	SC - 6	SC - 7
Composición Teórica E - A2EH	80 - 20	80 - 20	80 - 20
Alimentación			
% mol E	0.4650	0.4650	0.4650
ml E	53.42	53.42	53.42
% mol * E	0.0404	0.0404	0.0404
ml * E	4.65	4.65	4.65
<hr/>			
% mol A2EH	0.0942	0.0942	0.0942
ml A2EH	19.58	19.58	19.58
% mol *A2EH	0.0081	0.0081	0.0081
ml *A2EH	1.70	1.70	1.70
Temp. °C	60	70	80
Agitación			
RFM	250	250	250
<hr/>			

* Semilla

Continuación Tabla III.3

En ambos procesos, la composición 80 - 20, se eligió para realizar el estudio del efecto de la temperatura. De la curva azeotrópica experimental se tomó la composición monomérica de alimentación.

III.6 RELACIONES DE REACTIVIDAD

Con el propósito de determinar las relaciones de reactividad en la obtención de los copolímeros por el proceso en lote, se alimentó al reactor la relación en % en peso de los monómeros que se deseaba tener en el copolímero final.

Muestra	Composición de alimentación	
	% en mol	
	E	A2EH
L - 1	90	10
L - 2	80	20
L - 3	70	30
L - 4	60	40
L - 5	50	50

Las condiciones de reacción fueron las mismas que para la síntesis general de los mismos.

Se determinó la composición final de los copolímeros y en una misma gráfica se registrarón los datos experimentales y teóricos de la ecuación (III.1). Con los resultados obtenidos, y con la ayuda de los métodos siguientes se determinarán las relaciones de reactividad.

1).- Curva directa de alimentación VS composición (azeotrópica)

2).- Método de intercepción utilizando la siguiente expresión :

$$r_2 = \left[F_2 \left[\frac{1}{r_2} (1 - r_1 F_1) - 1 \right] \right]$$

3).- Método de Fineman - Ross

$$F_2 (1 - 2f_2) / (1 - F_2) f_2 = r_2 + \left[\frac{F_2 (f_2 - 1)}{(1 - F_2) - f_2} \right] r_1$$

4).- Método de Kelen - Tudos

$$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - (r_2 / \alpha)$$

con los resultados obtenidos con esta expresión, se gráfico η VS ξ

La intersección cuando $\xi = 1$ da el valor de r_1

La intersección cuando $\xi = 0$ da el valor de r_2

$$\eta = - r_2 / \alpha$$

N/ CALCULOS

IV CALCULOS

IV.1 Cinética.

IV.1.1 Método gravimétrico.

Para cada una de las reacciones, tanto por el método en lote como por el método semicontinuo, se determinó la conversión instantánea (C_i) y la conversión total (C_t) en función del tiempo, con base en las muestras obtenidas de cada polimerización, para obtener con tales resultados las curvas correspondientes de conversión, esto, mediante un tratamiento matemático que a continuación se da :

Para el sistema en lote los cálculos se hacen con la siguiente ecuación.

$$X = \frac{M_s - M_h - (F_c \cdot M_i)}{F_m \cdot M_i} \cdot 100 \quad \dots (IV.1)$$

Donde :

X = conversión del monómero a polímero.

M_i = peso muestra líquida (en gramos)

M_s = peso muestra sólida y seca (en gramos)

M_h = peso del inhibidor (en gramos)

F_m = fracción en peso de los monómeros en la mezcla inicial
(en gramos)

F_c = fracción en peso de los componentes no volátiles (en gramos , EM, AT, IN,) en la mezcla inicial.

Para el sistema semicontinuo, los cálculos de conversión se ven modificados de manera significativa; por tal razón las relaciones matemáticas se transforman de la siguiente manera :

Conversión Instantánea (C_i)

$$C_i = \frac{\% \text{ Polímero } (t)}{\% \text{ Monómero } (t)} \dots\dots\dots (\text{IV.2})$$

Conversión Total (C_t)

$$C_t = \frac{\% \text{ Polímero } (t)}{\% \text{ Monómero Final}} \dots\dots\dots (\text{IV.3})$$

donde :

% Polímero (t) = Polímero formado al tiempo t

% Monómero (t) = Monómero agregado al tiempo t

% Monómero Final = Monómero total agregado a la reacción en el tiempo t_0

Las cantidades arriba mencionadas se determinarán de la siguiente manera :

- % Polímero al tiempo t.

$$\% \text{ Polímero } (t) = \% \text{ Sólidos} - N_p * 100 \dots\dots\dots (\text{IV.4})$$

donde :

-% Sólidos (%S) = Total de sólidos presentes en la emulsión en el tiempo (t).

- $N_p * 100$ = Total de sólidos no poliméricos en la emulsión en el tiempo (t) .

(a) El % de sólidos se calcula de la siguiente manera:

$$\%S = M_s/M_h * 100 \dots\dots\dots (\text{IV.5})$$

$$\% S = \frac{\text{peso de la muestra seca}}{\text{peso de la muestra húmeda}} \times 100$$

El peso de Ms y Mh son las correspondientes a las muestras que se tomaron del reactor en cada reacción.

- Np \times 100 se obtiene de la siguiente manera :

$$Np \times 100 = Np_i \times 100 = (F_{EM} + F_{IN} + F_{EL} + F_{AT}) \times 100 \dots (IV.6)$$

donde :

Np = Fracción total de sólidos no poliméricos presentes en la emulsión al tiempo t

Np_i = Suma de las fracciones individuales de sólidos no poliméricos en la emulsión en el tiempo t

F_{EM} = Fracción de emulsificante al tiempo t

F_{IN} = Fracción de iniciador al tiempo t

F_{EL} = Fracción de electrolito al tiempo t

F_{AT} = Fracción de agente de transferencia al tiempo t.

Para determinar cada fracción de sólidos no poliméricos presentes en la emulsión al tiempo t , se utilizó la siguiente expresión :

$$F_R = \frac{\text{Masa de R presente en la emulsión}}{\text{Masa total de la emulsión}} = \frac{M_R}{M_T + (R \times t)} \quad (IV.7)$$

Donde :

F_R = Fracción de sólido no polimérico

$$M_T = M_{EM} + M_{IN} + M_{EL} + M_{NBO}$$

Para todas las corridas :

$$M_T = 3.1 \text{ g} + 0.247 \text{ g} + 1.4 \text{ g} + 425 \text{ g} = 429.747$$

donde :

R = Flujo de adición de monómeros - agente de transferencia

$$R = (R_m + R_{AT}) \text{ (g/min)}$$

t = tiempo (min)

Aplicando la expresión anterior a cada uno de los elementos no poliméricos presentes en la emulsión, tenemos:

(1) Fracción de emulsificante .

$$F_{EM} = \frac{MEM}{M_T + (R \cdot t)} = \frac{3.1}{429.747 + (R \cdot t)}$$

(2) Fracción de iniciador

$$F_{IM} = \frac{MIW}{M_T + (R \cdot t)} = \frac{0.247}{429.747 + (R \cdot t)}$$

(3) Fracción de electrolito

$$F_{EL} = \frac{MEL}{M_T + (R \cdot t)} = \frac{1.4}{429.747 + (R \cdot t)}$$

(4) Fracción de agente de transferencia

$$F_{AT} = \frac{R_{AT} \cdot t}{M_T + (R \cdot t)}$$

En esta expresión, la velocidad de adición en cada reacción varió ligeramente, por lo cual no se ejemplifica dicho dato.

- Monómero agregado al tiempo t :

$$\% \text{ Monómero } (t) = F_M \cdot 100 = \frac{\text{masa de monómero al tiempo}}{\text{masa total de la emulsión}} \cdot 100$$

$$F_M \cdot 100 = \frac{(R_M) (t)}{M_T + (R) + (t)} \cdot 100 \quad \dots\dots\dots (IV.B)$$

donde :

R_M = flujo de adición de monómeros (g/min)

t = tiempo (min)

F_M = Fracción de monómero al tiempo t

- Cantidad de monómero final :

$$\% \text{ monómero final} = F_M (t_f) = \frac{(R_M) (t_f)}{M_T + (R \cdot t_f)} \cdot 100 \dots (IV.9)$$

R_M = Flujo de adición de monómeros (g/min)

t_f = tiempo final de adición

IV.2 .- Metodo Cromatográfico

Por este método, tanto para el sistema en lote como en continuo, se realizaron las mismas operaciones de análisis, en este caso, se prepararon soluciones de (E - A2EH) de concentración conocida, las cuales se tomaron como curva base o patrón, para que al inyectar las muestras tomadas de cada reacción se extrapolaran los valores obtenidos y así conocer la cantidad de monómero residual.

IV.3 Viscosidad Intrínseca.

Las expresiones matemáticas que se utilizaron para calcular la viscosidad intrínseca se tomaron de la colección ASTM, cuyo número de registro es D - 2857. (15)

Viscosidad Relativa (η_{rel})

Para calcular la viscosidad relativa (viscosidad media) se toma el promedio del tiempo de escurrimiento del solvente, t_0 , y el promedio del tiempo de escurrimiento de la solución, t , y se calcula como sigue:

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad \dots\dots\dots (IV.3.1)$$

-Viscosidad inherente

La viscosidad inherente (viscosidad inherente numérica) para cada disolución de concentración conocida se determina como :

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \quad \dots\dots\dots (IV.3.2)$$

en donde :

$\ln \eta_{rel}$ = logaritmo natural de la viscosidad relativa

c = concentración de la solución en (g/ml)

las unidades de la viscosidad inherente son (ml/g)

-Viscosidad Intrínseca (η)

La manera de calcular la viscosidad intrínseca (Viscosidad límite numérica), es graficando la viscosidad inherente contra

la concentración de diferentes disoluciones y con los puntos obtenidos se traza la línea correspondiente, extrapolandola a una concentración cero. La viscosidad intrínseca η , es la interpretación de la línea recta a la concentración de cero, siendo sus unidades ml/g.

En la tabla IV.3.1, se muestran los cálculos para una muestra del copolímero (E-A2EH) y enseguida la gráfica IV.3.1 para determinarla $[\eta]$ a 25°C, utilizando como disolvente etil-metil-cetona (et-me-ce).

Solución muestra SC-2	c (g/ml)	η_{rel}	$\ln \eta_{rel}$	$\ln \eta_{rel}/c$
-----------------------	----------	--------------	------------------	--------------------

1	0.001	1.0276	0.0272	27.2726
2	0.002	1.0861	0.0826	41.3311
3	0.003	1.1368	0.1282	42.3317
4	0.005	1.2517	0.2245	44.9814
5	0.007	1.4272	0.3557	71.1553

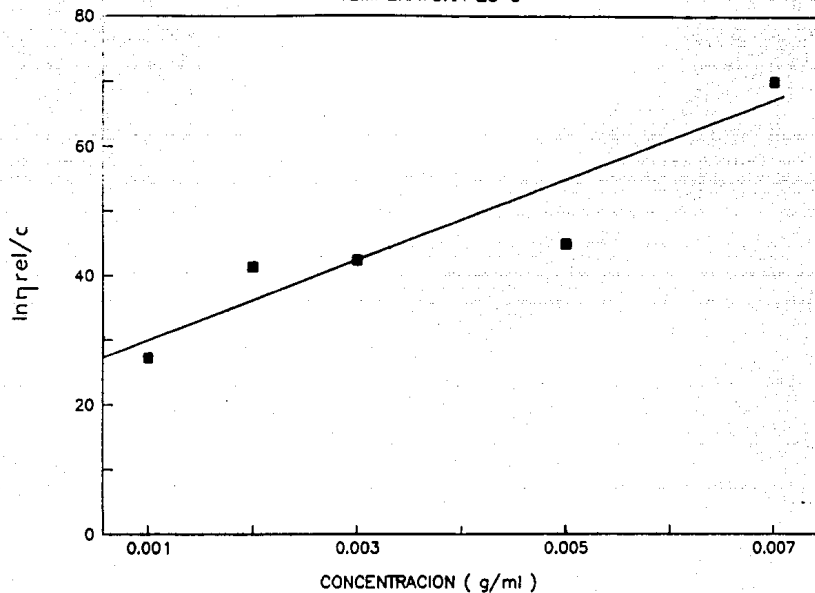
Tabla IV.3.1

IV.4 .- Densidad

Para la determinación de la densidad de cada copolímero sintetizado se siguió la técnica de la colección ASTM D-792.(16) Para tal efecto es necesario determinar la gravedad específica de las muestras, así, las expresiones matemáticas para ambos casos se dan continuación :

$$\text{gravedad específica} = \frac{(a + d)}{(b + a - m)} \quad (\text{IV.4.1})$$

VISCOSIDAD INTRINSECA SC-2
TEMPERATURA 25 °C



GRAFICA IV.3.1

donde:

a = peso de la muestra (g)

d = gravedad específica del solvente

b = peso del picnómetro + solvente

m = peso (picnómetro + solvente + muestra)

para calcular la gravedad específica del solvente (agua destilada en nuestro caso), se utilizó la siguiente expresión :

$$\text{gravedad específica } d = \frac{(b - e)}{(w - e)} \quad \dots (IV.4.2)$$

donde :

e = peso del picnómetro seco

b = peso del picnómetro

w = peso del picnómetro más H₂O a 25°C

Para determinar la densidad de cada copolímero, es necesario multiplicar su gravedad específica por el factor (0.9975), que es la densidad del agua a 20 °C

-IV.5 .- Temperatura de transición vítrea (T_g)

En algunas muestras, fué necesario hacer uso de los cálculos matemáticos que describen el metodo D - 3418 de ASTM para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de los diferentes copolímeros. (13)

De los termogramas obtenidos, se observa, en donde la línea base varía y por medición se extrapola el valor de T_g.

La figura (IV.5.1) muestra un termograma, en el cual se

observan los distintos puntos que se consideran para tomar la I_g .

donde :

T_f = extrapolación parcial de la temperatura en $^{\circ}\text{C}$

T_g = temperatura de transición vítrea en $^{\circ}\text{C}$

T_e = extrapolación de la temperatura final en $^{\circ}\text{C}$

T_m = punto medio de la temperatura en $^{\circ}\text{C}$

h = altura del valle

para la mayoría de las muestras no fue necesario hacer tales cálculos ya que los termogramas se obtuvieron por computadora los cuales muestran las diferentes temperaturas, como se observa en la figura (IV.5.2).

Los valores de la temperatura de la transición vítrea para los copolímeros con diferente composición se presenta en la tabla (V.1 y V.3) , También se preparó un gráfico con esta información la cual se presenta en el siguiente capítulo.

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (T_g)

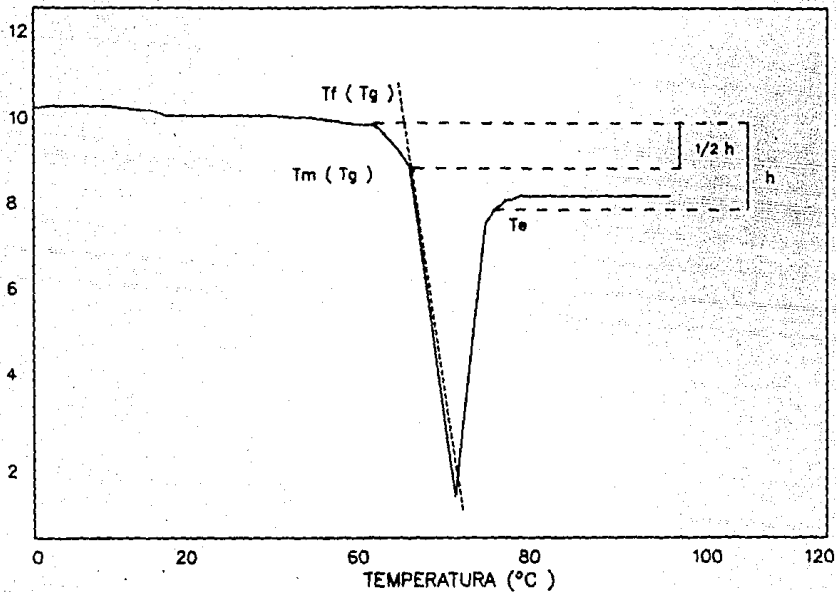


Figura IV.5.1

Sin embargo, para tener un punto de referencia de Tg así como idea de si los valores a obtener son los esperados, se desarrollaron los modelos teóricos de Tg. estos son los de Fox, Taylor y Johnston. (17,18). A continuación se indican los modelos mencionados:

Fox

$$\frac{1}{Tg_{pol}} = \frac{W_A}{Tg_A} + \frac{W_B}{Tg_B} \quad \dots\dots(IV.5.1)$$

en donde :

W_A = fracción en peso del monómero A

W_B = fracción en peso del monómero B

Tg_A = Tg del homopolímero A

Tg_B = Tg del homopolímero B

1/Tg_{pol} = Tg del copolímero a analizar

Taylor

La segunda relación importante es la de Gordon-Taylor-Wood, la cual también involucra las Tg de los homopolímeros correspondientes. Además, una constante K, la cual toma en cuenta los volúmenes específicos de los homopolímeros a sus Tg respectiva.

Para simplificar y hacer más fáciles los cálculos, se considera a K = 1. (17)

$$Tg_{pol} = \frac{Tg_A + (K Tg_B - Tg_A) W_A}{1 - (1 - K) W_B} \quad \dots(IV.5.2)$$

Las gráficas que se obtienen con estos valores, dependen de los monómeros a tratar. Por lo cual, pueden resultar líneas rectas, cóncavas o convexas.

El punto importante en dicho modelo es la suposición de que los monómeros contribuyen con el mismo volumen libre al formar el copolímero, sin tomar en cuenta efectos estéricos y energéticos al combinar dos moléculas diferentes.

Johnston

Dicho modelo, toma en cuenta la distribución de secuencias en el copolímero, AA, AB, BB. Así como sus respectivas Tg. También la probabilidad de que ocurran las uniones PAA o PAB y PBA, las cuales se calculan a partir de las composiciones de alimentación y relaciones de reactividad.

$$\frac{1}{Tg_{pol}} = \frac{W_A P_{AA}}{Tg_A} + \frac{W_A P_{AB} + W_B P_{BA}}{Tg_{AB}} + \frac{W_B P_{BB}}{Tg_{BB}} \dots (IV.5.3)$$

IV.6 Relaciones de reactividad.

Las relaciones de reactividad que en este trabajo se determinaron, se realizaron por el proceso en lote. Y para tal efecto, se cuenta con diferentes modelos :

1) Curva directa de alimentación contra la composición, en donde se utiliza la ecuación (III.1) y cuya gráfica es III.1.

2) Método de intercepción utilizando la siguiente expresión :

$$r = F_1 \left[1/f_1 (1 - r_1 F_1) - 1 \right] \dots\dots\dots (IV.6.1)$$

donde :

$F_1 = M_1/M_2$ composición deseada en el copolímero

$F_2 = m_1/m_2$ composición en la alimentación

3) Método de Fineman - Ross

$$\frac{F_1 (1 - 2f_1)}{(1 - F_1) f_1} = r_2 + \left[\frac{F_1 (f_1 - 1)}{(1 - F_1) - f_1} \right] r_1 \quad (IV.6.2)$$

4) Método de Kelen - Tudos

$$\eta = \left[\frac{r_1 + r_2}{\alpha} \right] \zeta - \frac{r_2}{\alpha} \dots\dots\dots (IV.6.3)$$

donde :

$$\eta = G / (\alpha + G) \quad G = \frac{F_1 (f_1 - 1)}{f_1}$$

$$\zeta = G / (\alpha + G)$$

$$G = F_1^2 / f_1$$

$\alpha =$ constante arbitraria obtenida de los valores máximo y mínimo de G. $\alpha = G_{\min} - G_{\max}$. De la gráfica de η vs ζ , tenemos ;

La intercepción cuando $\zeta = 1$ ————— r_2

La intercepción cuando $\zeta = 0$ ————— $\eta = - r_1/\alpha$

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

V ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

V.1 PROCESO SEMICONTINUO

A continuación se presentan los resultados más importantes referentes al proceso semicontinuo (SC) de copolimerización de los monómeros Estireno - Acrilato de 2 - etil hexilo (E - A2EH).

El análisis de los resultados finales se realizaron con base en la tabla V.1 la cual contiene en forma condensada prácticamente todos los resultados, por lo cual nos referiremos a esta en repetidas ocasiones.

V.1.1 TIEMPO DE REACCION

Todas las reacciones de copolimerización por este proceso se realizaron en un periodo de reacción que se encuentra en el intervalo de tiempo de 240 a 300 minutos como tiempo máximo de reacción. A cada composición de mezcla molar de alimentación se le asignó una clave la cual se indica en la tabla siguiente:

Composición Teórica	Clave	Tiempo Máximo de Reacción (min)
%E - %A2EH		
90 - 10	SC-1	300
80 - 20	SC-2	290
70 - 30	SC-3	240
60 - 40	SC-4	220

PROPIEDADES FINALES DE LOS COPOLIMEROS E-A2EH OBTENIDOS POR EL PROCESO SC
 RESULTADOS DE LA VARIACION EN LA COMPOSICION DE ALIMENTACION

COMPOSICION TEORICA % E	COMPOSICION FINAL %E	CONVERSION %	RENDIMIENTO %	PESO MOLECULAR *E-5	Id	Tg (K)	[η]	ρ g/ml
90	93.4	86.69	81.12	0.610742	1.69	352.65	23.42	0.9982
80	83.9	82.9	80.27	2.585044	2.1	328.15	32.77	0.9901
70	73.5	85.7	80.43	5.91289	2.28	301.38	40.12	0.9837
60	62.74	82.87	81	5.97502	2.33	294.71	62.12	0.9775
50	52.5	85.95	81.42	11.2141	2.65	272.4	77.02	0.9715

RESULTADOS DEL EFECTO DE LA VARIACION DE LA TEMPERATURA DE REACCION*

TEMPERATURA EN C	*E-4							
60	80.9	82.9	80.27	6.10742	2.1	328.15	32.77	0.9901
70	79.18	85	82.3	3.478058	2.33	324.94	27.72	0.99
80	78.54	96	84.9	2.524642	2.65	320.98	5.64	0.9891

* EN ESTE CASO LA COMPOSICION FUE LA MISMA EN TODOS 80/20

continuación de la tabla V.2

Composición Teórica	Clave	Tiempo Máximo de Reacción (min)
%E - %A2EH		
50 - 50	SC-5	240
* 80 - 20	SC-6	260
** 80 - 20	SC-7	260

*70 C **80 C Temperatura de reacción

Tabla V.2

V.1.2 % DE SÓLIDOS

Para todas las reacciones, la formación de sólidos si - que una tendencia de crecimiento conforme el tiempo de reacción, obteniéndose los más altos valores en los tiempos finales de reacción. En la tabla V.3 se registra el % de sólidos para cada reacción.

Reacción	%Sólidos Finales
SC-1	12
SC-2	10
SC-3	13
SC-4	11
SC-5	12

Tabla V.3

El promedio final de sólidos se encuentra en el inter -

valo de 12 a 15% , las gráficas correspondientes son : V.1.A V.2.A,V.3.A,V.4.A y V.5.A . En la gráfica V.6 , se encuentra el % de sólidos contra la composición, en donde , como se observa se conserva un mismo nivel.

La aparición de sólidos muestra un comportamiento de una manera ascendente en todas las reacciones, lo cual se entiende como el crecimiento progresivo de las cadenas poliméricas conforme se alimentan los monómeros.

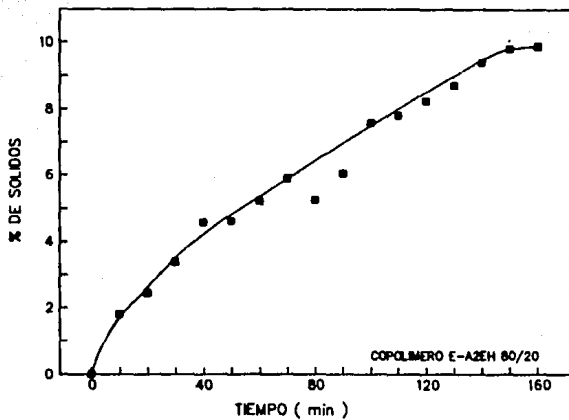
V.1.3 CONVERSION INSTANTANEA

De acuerdo con la ecuación (IV.2) se calcularon las conversiones instantáneas para cada reacción, cuyos valores se encuentran condensados en la tabla V.1. Mientras que en la gráfica V.7 está la Conversión Instantánea VS la composición final - en % de E - , observándose en ambos casos buenas conversiones.

La reacción SC-2 presenta el valor más bajo : 80% , aun así, resulta ser una buena conversión, puesto que con base en la literatura y otros trabajos (6), conversiones superiores al 60 o 70 % y no mayores del 90% son las más adecuadas, por lo cual, conversiones fuera de dicho intervalo provocan cambios significativos en las propiedades finales de los productos. En nuestro caso, las conversiones finales se encuentran en un promedio del 82 % , lo cual queda en un buen lugar dentro del intervalo antes mencionado.

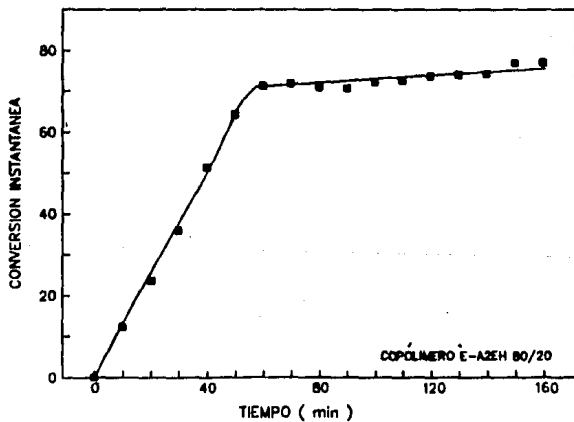
Por otra parte, como se observa en la tabla V.1 y en las gráficas correspondientes (V.1.B , V.2.B , V.3.B , -

% DE SOLIDOS VS TIEMPO
PROCESO SEMICONTINUO REACCION SC-2



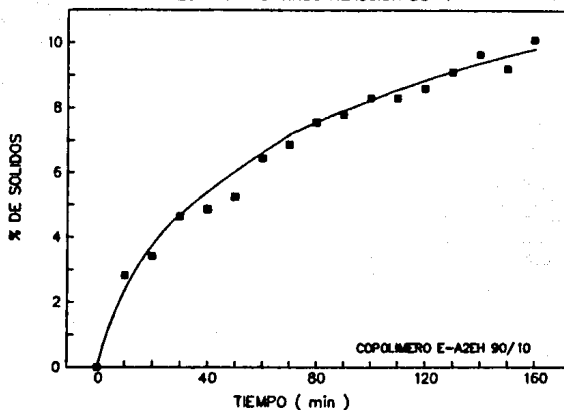
GRAFICA V.2.A

CONVERSION INSTANTANEA VS TIEMPO
PROCESO SEMICONTINUO REACCION SC-2



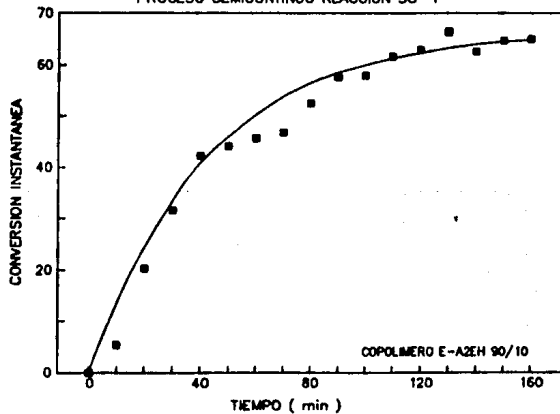
GRAFICA V.2.B

% DE SOLIDOS VS TIEMPO
PROCESO SEMICONTINUO REACCION SC-1



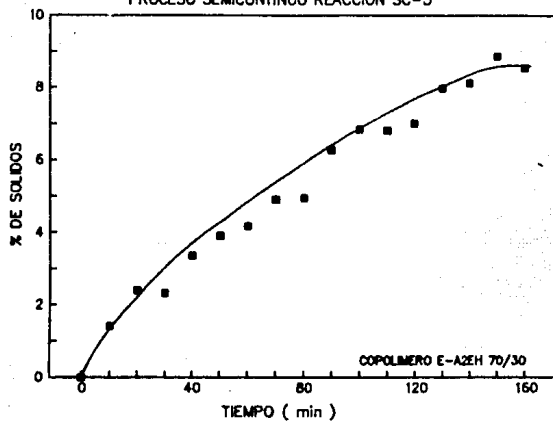
GRAFICA V.1A

CONVERSION INSTANTANEA VS TIEMPO
PROCESO SEMICONTINUO REACCION SC-1



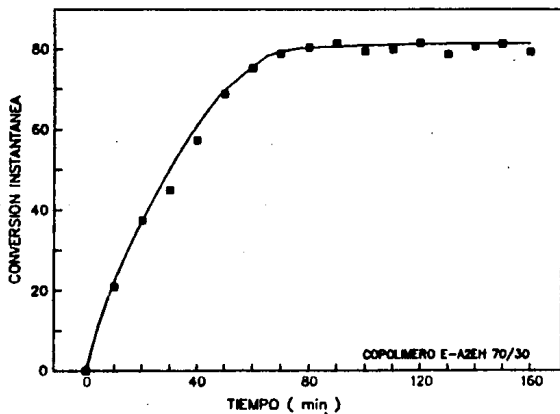
GRAFICA V.1B

% DE SOLIDOS VS TIEMPO
 PROCESO SEMICONTINUO REACCION SC-3



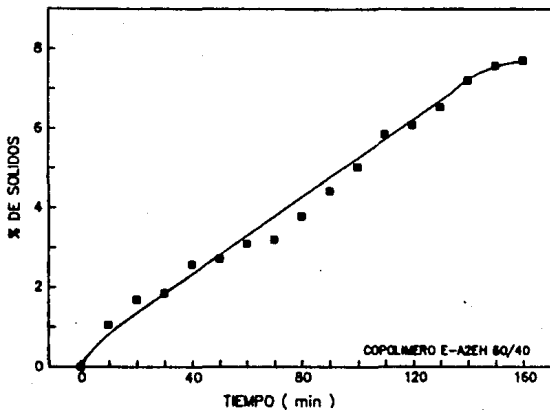
GRAFICA V.3.A

CONVERSION INSTANTANEA VS TIEMPO
 PROCESO SEMICONTINUO REACCION SC-3



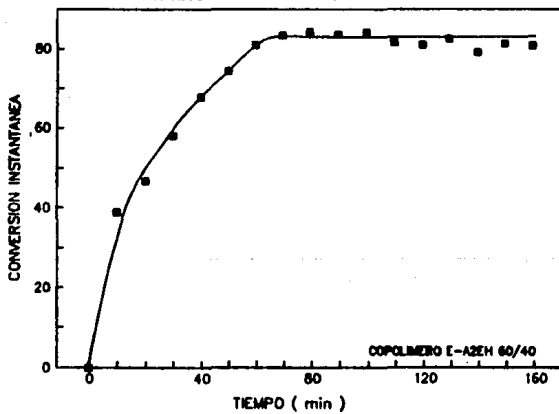
GRAFICA V.3.B

% DE SOLIDOS VS TIEMPO
PROCESO SEMICONTINUO REACCION SC-4



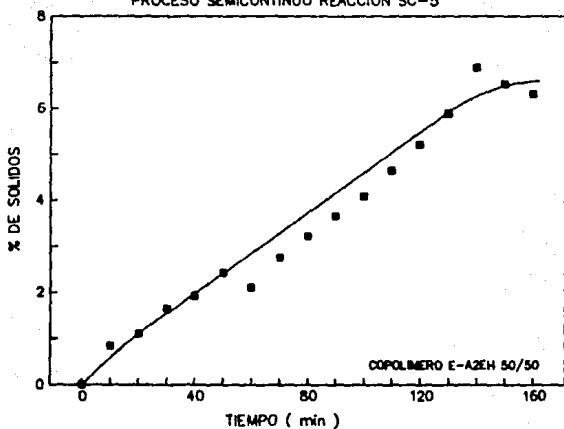
GRAFICA V.4.A

CONVERSION INSTANTANEA VS TIEMPO
PROCESO SEMICONTINUO REACCION SC-4



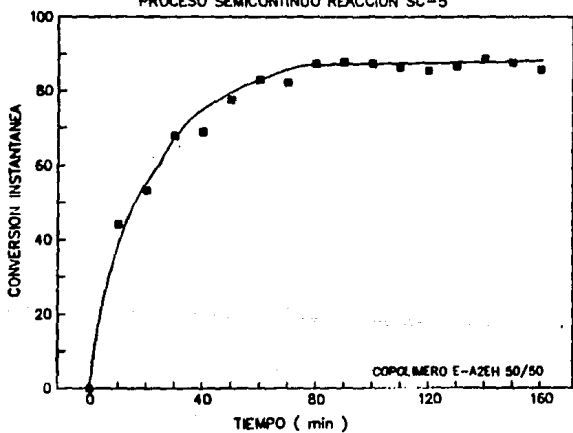
GRAFICA V.4.B

% DE SOLIDOS VS TIEMPO
PROCESO SEMICONTINUO REACCION SC-5



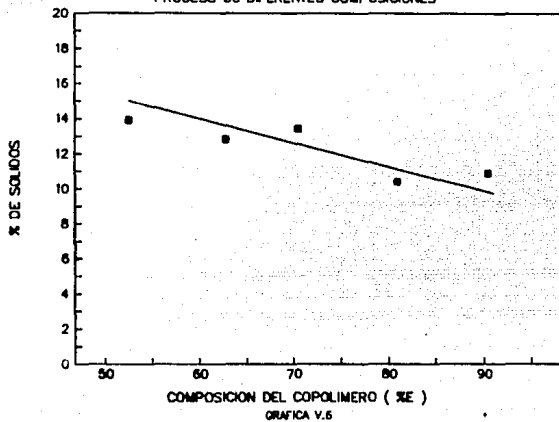
GRAFICA V.5.A

CONVERSION INSTANTANEA VS TIEMPO
PROCESO SEMICONTINUO REACCION SC-5

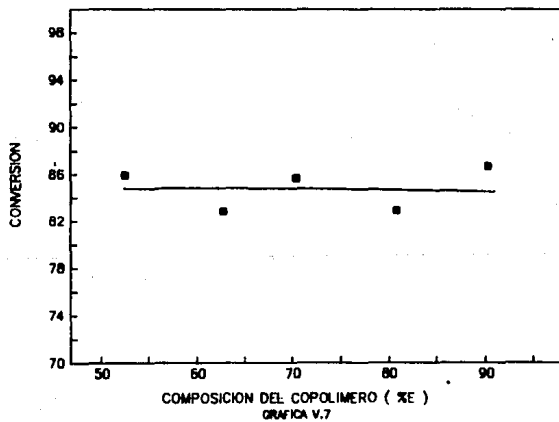


GRAFICA V.5.B

% DE SOLIDOS VS COMPOSICION
PROCESO SC DIFERENTES COMPOSICIONES



CONVERSION VS COMPOSICION
PROCESO SC DIFERENTES COMPOSICIONES



V.4.B y V.5.B), conforme aumenta la concentración de A2EH en la mezcla monomérica de alimentación, mayores conversiones se logran en menor tiempo. Por ejemplo: para 20 minutos de reacción, la conversión para la reacción SC-5 es del 53% , mientras que para la reacción SC-1 es del 28% , prácticamente el doble.

V.1.4 RENDIMIENTO

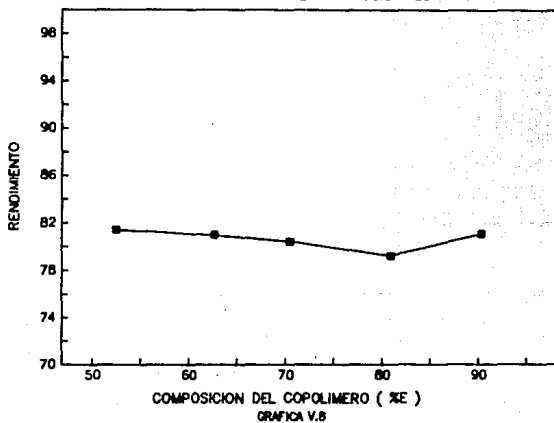
Los rendimientos para cada reacción de polimerización se encuentran en la tabla V.1 . La gráfica V.8 muestra el rendimiento contra la composición; como se observa en dicha gráfica, los rendimientos presentan pocas variaciones y se encuentran en un promedio del 80% .

Se ha encontrado en trabajos anteriores (6,7,8), de sistemas en donde al menos se emplea E, rendimientos en dicho intervalo.

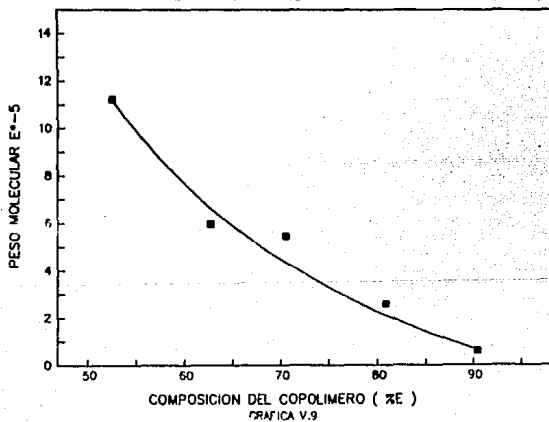
V.1.5 PESO MOLECULAR

Los resultados de peso molecular para cada reacción se encuentran en la tabla V.1 . En la gráfica (V.9) están el peso molecular contra la composición final y como puede observarse, éste aumenta conforme aumenta la concentración de A2EH en la mezcla monomérica de alimentación, además, este último presenta el peso molecular más alto de los dos monómeros. Independientemente de que el E es menos soluble en agua respecto al A2EH, entra con mayor facilidad a las micelas - donde se lleva a cabo la reacción - , pero como el

RENDIMIENTO VS COMPOSICION
PROCESO SC DIFERENTES COMPOSICIONES



PESO MOLECULAR VS COMPOSICION
PROCESO SC DIFERENTES COMPOSICIONES



A2EH, tiende a adicionarse más al E que a sí mismo - por su orden de reactividad - tiene la posibilidad de entrar con mayor facilidad a las micelas, provocando un aumento en el peso molecular al adicionarse más en la cadena polimérica.

V.1.6 COMPOSICION

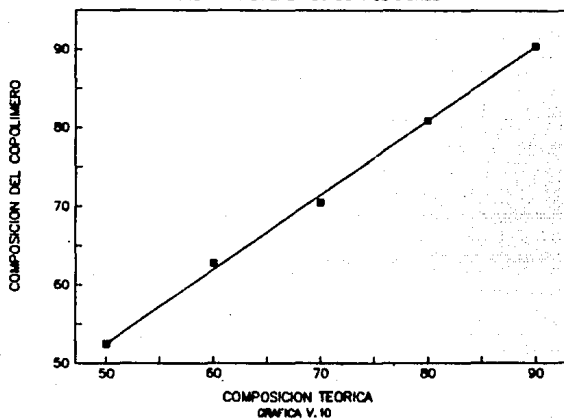
Conocer cual es la composición monomérica de alimentación para obtener productos con una composición definida, se puede lograr por medio de la relación (III.1), cuya gráfica (III.1) indica la composición deseada y la composición monomérica de alimentación. Dicha gráfica es la curva teórica azeotrópica.

La gráfica (III.2), es la curva experimental azeotrópica, de donde se tomo la composición monomérica de alimentación.

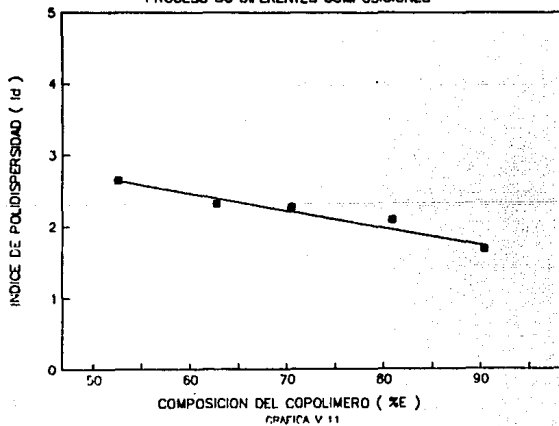
En la tabla V.1 se encuentran las composiciones finales de cada copolimero; como se observa dichas composiciones son bastante cercanas a lo que predice el modelo teórico, esto indica, que la mezcla monomérica de alimentación al igual que la velocidad de adición fué la más apropiada. En la gráfica (V.10) se encuentra la composición final de los copolímeros VS la composición deseada.

Para las reacciones SC-1, SC-2 y SC-3 se observa una composición final sumamente cercana a la propuesta - la composición no varia en más de un 1% -, mientras que para las reacciones SC-4 y SC-5 las variaciones en las composiciones finales no rebasan el 2% .

COMPOSICION FINAL VS COMPOSICION TEORICA
PROCESO SC DIFERENTES COMPOSICIONES



INDICE DE POLIDISPERSIDAD VS COMPOSICION
PROCESO SC DIFERENTES COMPOSICIONES



Por otra parte, la manera como se adicionan los monómeros a la cadena polimérica es eficiente.

Cabe mencionar también que conforme los monómeros entran en la mezcla de reacción se distribuyen inmediatamente en los centros activos de reacción generando así una buena distribución de los mismos.

V.1.7 POLIDISPERSIDAD

En general, para productos de peso molecular elevado se presenta una heterogeneidad de tamaño y peso; es decir, no existen especies bien definidas en tamaño, sino una mezcla de estos. (11)

En nuestro caso, se observó como a mayor cantidad de AZEH los pesos moleculares aumentan - tabla V.1 y gráfica V.11 - . Con base en los valores de \bar{M}_w obtenidos se observa un aumento en dicha propiedad al aumentar el contenido de AZEH, explicando dicho comportamiento de la manera siguiente: al tener un número alto de partículas activas dicho número se adiciona de manera eficiente dando por lo tanto conversiones también eficientes, pero, con diferente grado de polimerización al no haber exceso de monómero y si alta competencia por parte de las partículas activas hacia estos.

V.1.8 TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (Tg)

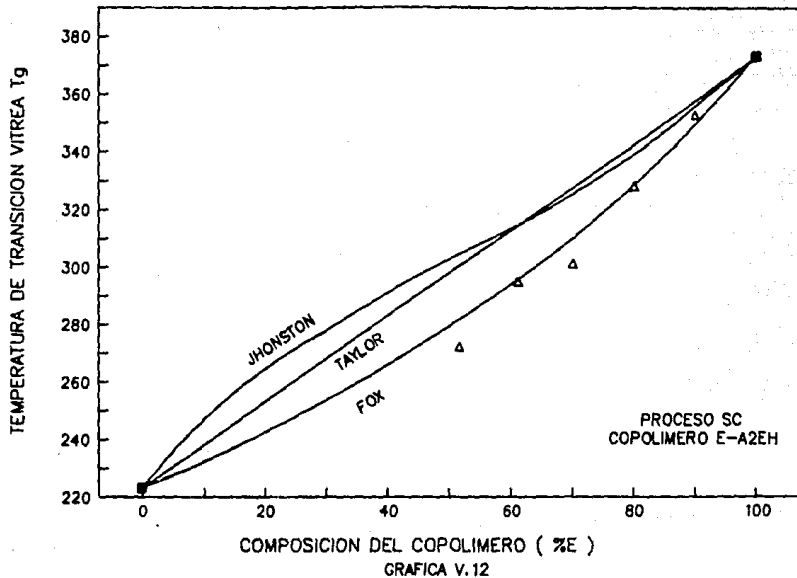
Conocer perfectamente todas las propiedades de los compuestos poliméricos es de gran importancia para su uso o aplicación final. Para conocerlos y determinarlos se usan diferentes métodos y técnicas, tales como: Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), viscosimetría, Infrarrojo (IR), Temperatura de transición vítrea (Tg), siendo ésta última la que nos refiere el paso del estado amorfo al estado viscoelástico de nuestro producto.

Por medio de un calentamiento adecuado en condiciones apropiadas es posible conocer la temperatura - o el intervalo en muchas ocasiones - en la cual la muestra pasa del estado amorfo al viscoelástico.

Para el caso de copolímeros, la Tg está en función de la composición monomérica que lo conforma. (17,20) Conocer cual es la temperatura - o intervalo de temperatura - de transición vítrea, es posible, correlacionando la composición del material por medio de modelos teóricos. En este trabajo nos ocupan los modelos de Fox, Johnston y Taylor - ecuaciones (IV.5.1), (IV.5.2) y (IV.5.3) respectivamente. En la gráfica (V.12) se encuentran tanto los modelos teóricos como los valores experimentales de los copolímeros sintetizados.

Como se indicó arriba, el valor de Tg es función directa de la composición final de los copolímeros, por lo tanto es también función directa de sus homopolímeros. La Tg del homopolímero de E es de 100 C y de -50 C para la del A2EH,

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA TEORICA Y EXPERIMENTAL



por lo tanto a mayor cantidad de AZEH el valor de T_g va disminuyendo, lo cual puede verse en el aspecto físico de su homopolímero. Los resultados que se encuentran en la tabla V.1 y la tendencia anterior es más clara en la gráfica V.12.A.

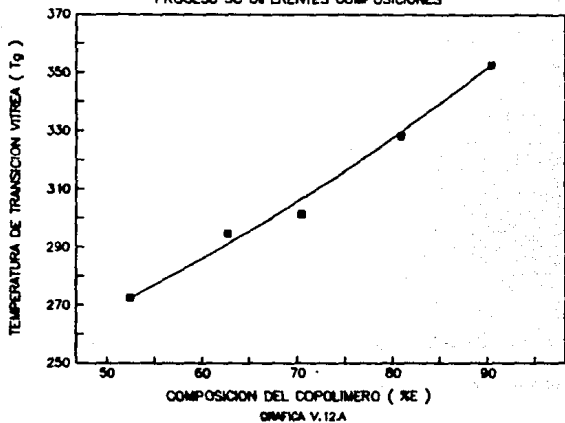
Por otra parte, en la gráfica V.12, en donde se encuentran tanto los valores para cada modelo teórico como los experimentales, se observa como estos últimos se acercan bastante a los predichos por el modelo de Fox. También puede observarse en dicha gráfica que los valores de T_g experimentales se encuentran hasta la composición SC-5. Lo ideal sería tener cubierta todas las composiciones - de 0 a 100% de E - AZEH - , pero por cuestiones prácticas de la síntesis no se realizaron debido a que el latex final tiende a ser bastante pegajoso conforme aumenta la proporción de AZEH haciéndolo bastante complicado de manipular.

Para explicar un poco más lo ocurrido con el I_d y la T_g de los termogramas de cada copolímero obtenido, se graficó el intervalo en el cual se presenta la T_g contra composición de E, el resultado de dicho intervalo se encuentra en la tabla V.4 y en la gráfica V.13.

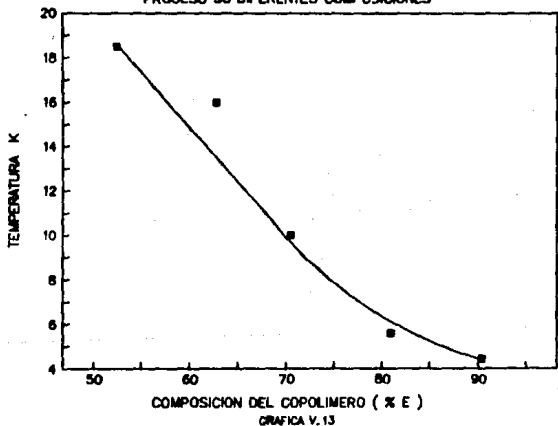
Como se puede observar en dicha gráfica, los cambios conservan una tendencia poco pronunciada, lo cual nos habla de una homogeneidad decreciente de la longitud de las cadenas poliméricas - aumento de índice de dispersidad I_d - al aumentar la cantidad de AZEH en la composición final.

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA VS COMPOSICION
PROCESO SC DIFERENTES COMPOSICIONES

87



VARIACION DEL INTERVALO DE Tg
PROCESO SC DIFERENTES COMPOSICIONES



Reacción	%E	Tg C
SC-1	98.4	4.4
SC-2	88.9	5.7
SC-3	78.5	10
SC-4	62.7	6.3
SC-5	52.5	8.6

Tabla V.4

V.1.9 VISCOSIDAD INTRINSECA

Como algunas otras propiedades, la viscosidad intrínseca es función de varios parámetros los cuales al mismo tiempo guardan relaciones directas. Así, dicha propiedad podemos decir es función principalmente del peso molecular, la interacción del solvente y los copolímeros. (21)

Primero, del peso molecular, con base en la ecuación de Mark - Howink $PM \propto \eta_{sp}/c$, a mayor peso molecular la viscosidad intrínseca aumenta, como se observa en la tabla V.1 y la gráfica V.14 - viscosidad intrínseca contra composición - , la viscosidad sigue un comportamiento bien definido; a mayor peso molecular, mayor viscosidad.

Segundo, la facilidad de movimiento de la cadena polimérica en el disolvente, puesto que para cadenas con alto grado de polimerización tendrán un volumen mayor provocando una mayor dificultad para moverse en el disolvente.

Tercero, en este trabajo el disolvente fue etil metil cetona, el cual interactua en mayor forma con el A2EH por tener este el grupo carboxilo, formando puentes de hidrógeno más efectivos con respecto al E. También, si el primero aumenta el peso molecular al estar en mayor proporción, aumenta la viscosidad intrínseca, también por interacción polímero-disolvente. Así, el aumento en la viscosidad intrínseca tiene un comportamiento definido: ascendente con el aumento de A2EH.

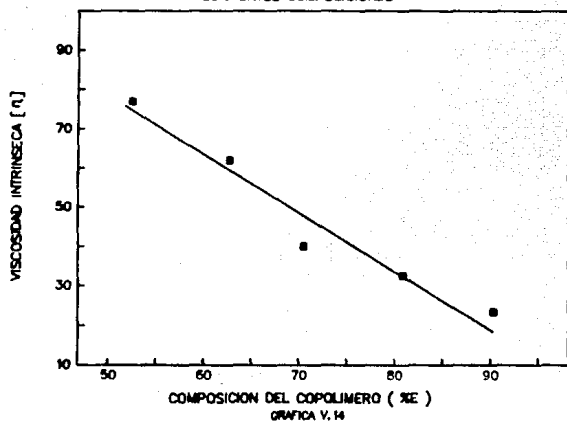
V.1.10 DENSIDAD

La densidad de cada copolímero se determinó según la técnica correspondiente ASTM - ver capítulo de cálculos -, por otra parte, para tener una idea de cual es el comportamiento esperado de dicha propiedad en función de la composición, se tomaron las densidades reportadas para cada homopolímero (22), determinado que las densidades finales de los copolímeros obtenidos deben caer en el intervalo que forman la de los homopolímeros. Gráfica V.15.

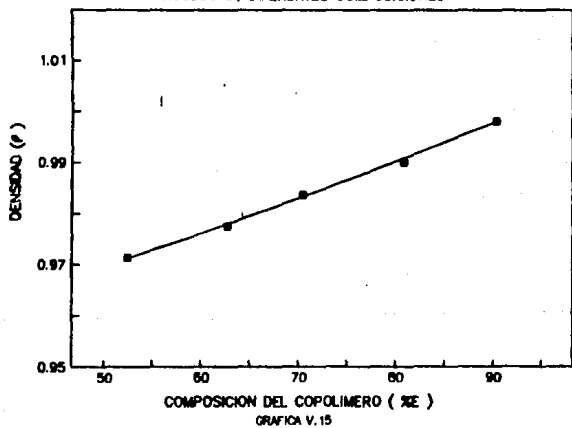
En dicha gráfica se encuentran las densidades experimentales y en la tabla V.1 los valores condensados. Como se observa en la tabla antes mencionada - y en nuestro caso - la densidad presenta un comportamiento definido, disminución de ésta a mayor proporción de A2EH.

VISCOSIDAD INTRINSECA VS COMPOSICION
DIFERENTES COMPOSICIONES

90



DENSIDAD VS COMPOSICION
PROCESO SC DIFERENTES COMPOSICIONES



La densidad de los copolímeros disminuye cuando se aumenta el contenido de A2EH, esto se explica ya que la molecula de acrilato tiene un substituyente voluminoso y flexible el 2-etil hexilo, el cual dificilmente se acomoda en un celda cristalina, ocupando un mayor volumen y dejando huecos que lo hacen menos denso.

V.2 PROCESO SEMICONTINUO . EFECTO DE LA TEMPERATURA

V.2.1 EFECTO TEMPERATURA - TIEMPO

Las condiciones de reacción para el estudio del efecto de la temperatura de reacción se encuentra en la tabla

II.4.4 - desarrollo experimental.

Para la reacción SC-2, el tiempo de reacción fue de 300 minutos, para SC-6 de 260 y para SC-7 de 250, siendo claro el efecto de la temperatura - en nuestro caso - en donde a mayor temperatura de reacción la polimerización se lleva a cabo de manera más rápida por un aumento en la velocidad de polimerización, ya que al finalizar la adición de la mezcla monomérica a menor temperatura de reacción se hizo necesario darle más tiempo de reacción para alcanzar igual grado de conversiones.

V.2.2 EFECTO TEMPERATURA - % DE SÓLIDOS

Al comparar el % de sólidos formados para un mismo tiempo de reacción a tres temperaturas diferentes se puede observar lo siguiente : en la tabla V.2.1 , a mayor temperatura de reacción la formación de sólidos es mayor para SC-7, el cual a su vez es mayor que SC-6 y este a su vez mayor que SC-2. En dicha tabla no se enlista el % de sólidos para todo el periodo de reacción por ser demasiados valores, ya que de lo único que se trata es ejemplificar tal comportamiento.

Conforme el tiempo de reacción disminuye, la velocidad de polimerización se incrementa, lo cual se corrobora con

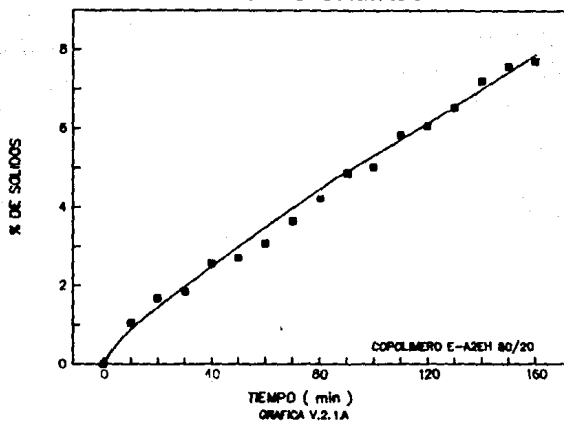
base en la ecuación(14), en donde el número de partículas es función directa de la velocidad de formación de radicales libres, por lo tanto ; a mayor temperatura de reacción dicha velocidad se incrementa. Sucediendo lo mismo para la velocidad de polimerización gracias a tener un mayor número de centros activos en menos tiempo.

Por lo tanto, conforme van entrando los monómeros en la mezcla de reacción, se adicionan rápidamente a las cadenas poliméricas, creciendo en forma parecida.

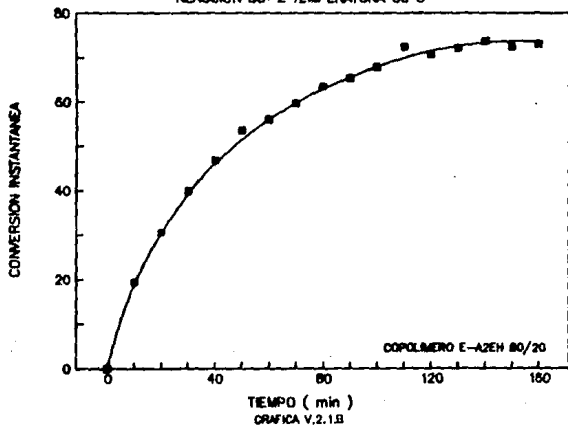
Tabla V.2.1

Temperatura C	60	70	80
Composición			
%E - %A2EH	80-20	80-20	80-20
Tiempo (min)	% Sol	% Sol	% Sol
0	0	0	0
10	0.56	1.3	2.2
20	1.1	2.2	2.9
30	1.9	2.8	3.2
40	2.3	3.1	4.1
50	2.8	3.5	5.1
60	3.3	3.7	6.2

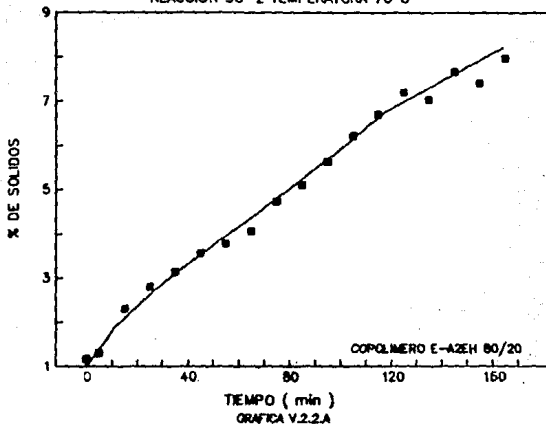
% DE SOLIDOS VS TIEMPO DE REACCION
REACCION SC-2 TEMPERATURA 60°C



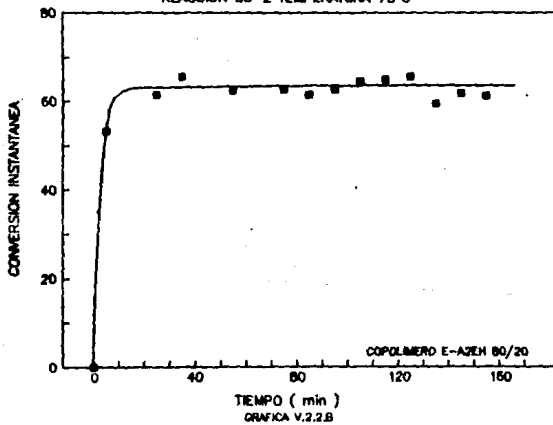
CONVERSION VS TIEMPO DE REACCION
REACCION SC-2 TEMPERATURA 60°C



% DE SOLIDOS VS TIEMPO DE REACCION
 REACCION SC-2 TEMPERATURA 70°C

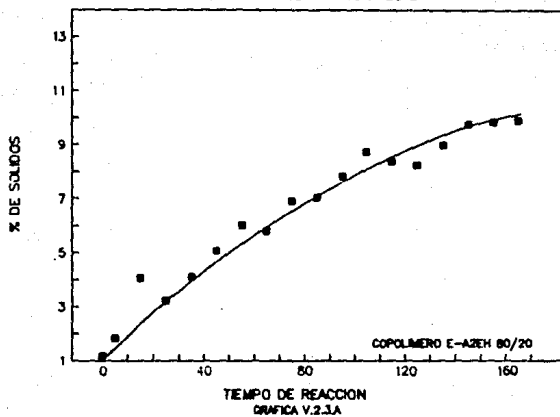


CONVERSION VS TIEMPO DE REACCION
 REACCION SC-2 TEMPERATURA 70°C

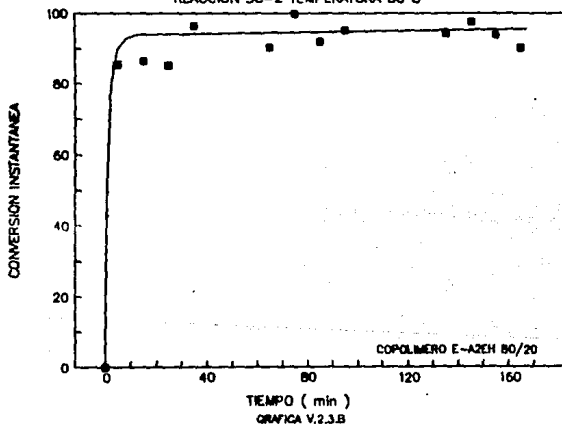


% DE SOLIDOS VS TIEMPO DE REACCION
REACCION SC-2 TEMPERATURA 80°C

96



CONVERSION TIEMPO DE REACCION
REACCION SC-2 TEMPERATURA 80°C



En las gráficas V.2.1A, V.2.2A y V.2.3A se encuentran el % de sólidos finales VS tiempo de reacción, siendo 11, 13 y 14.5 % respectivamente. En la gráfica V.2.4 se encuentra el % de sólidos contra la temperatura de reacción, en donde se observa un aumento en el % de sólidos conforme aumenta la temperatura de reacción.

V.2.3 EFECTO TEMPERATURA - CONVERSION

Con base en el apartado V.1.3, a mayor temperatura de reacción la velocidad de formación de radicales libres aumenta al igual que los centros activos. (12) Por lo que al entrar en el seno de la reacción encuentran un alto número de estos, reaccionando inmediatamente.

Por otra parte, al encontrar un mayor número de centros activos a más alta temperatura se distribuyen de una manera más homogénea logrando mejores conversiones. En la tabla V.1, se observa como conforme aumenta la temperatura la conversión es más alta, por ejemplo, para la reacción SC-7 se logró una conversión prácticamente del 100% .

Las gráficas correspondientes de conversión instantánea contra tiempo de reacción son V.2.1B , V.2.2B y V.2.3B. Y en la gráfica V.2.5 se encuentra el % de conversión instantánea contra temperatura de reacción donde es clara la tendencia de aumento en la conversión conforme la temperatura.

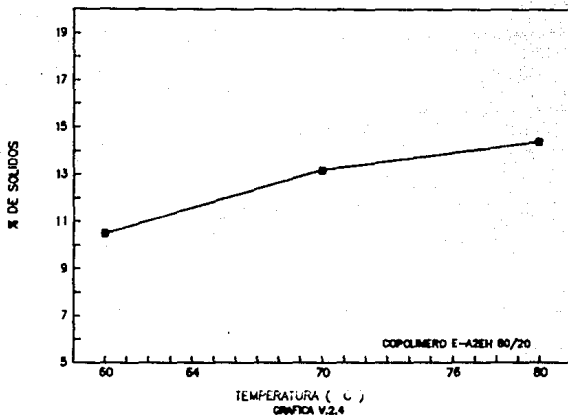
V.2.4 EFECTO TEMPERATURA - RENDIMIENTO

Con base en el apartado anterior, si se logra una alta conversión se espera un rendimiento alto. Puesto que la transformación de monómeros a polímero es más eficiente. Se sigue la misma tendencia en ambos casos según la temperatura de reacción.

% DE SOLIDOS VS TEMPERATURA DE REACCION

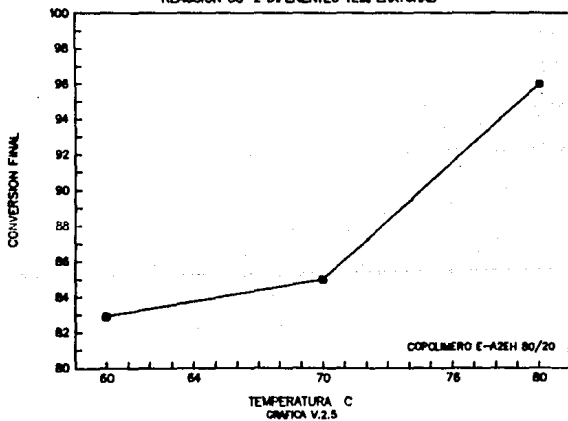
REACCION SC-2 DIFERENTES TEMPERATURAS

98



CONVERSION VS TEMPERATURA DE REACCION

REACCION SC-2 DIFERENTES TEMPERATURAS



Como resultó en éste trabajo. Es más claro al observar la tabla V.1 y la gráfica V.2.6 , en esta última se encuentra el rendimiento contra la temperatura de reacción.

V.2.5 EFECTO TEMPERATURA - PESO MOLECULAR

Con base en la teoría (12), un aumento en la temperatura de reacción provoca una disminución en el peso molecular del producto final, lo cual se explica ya que el número de radicales activos se incrementa - ver apartado V.2.2 - . De esta manera la distribución de los monómeros es más homogénea así como más efectiva su adición a las cadenas poliméricas, resultando altas conversiones pero polímeros con un menor grado de polimerización debido a que al tener más partículas activas y una cantidad fija de monómeros se forman cadenas poliméricas con menor peso molecular.

Tal fue el resultado en este trabajo, como se puede observar en la tabla V.1 y en la gráfica (V.2.7), en donde se encuentra el peso molecular contra la temperatura de reacción.

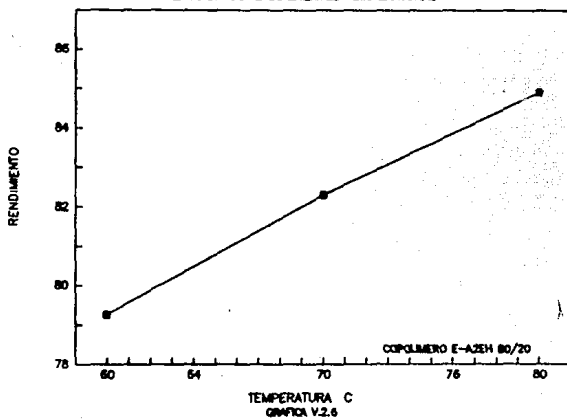
V.2.6 EFECTO TEMPERATURA - INDICE DE POLIDISPERSIDAD

Como se mencionó en otro apartado correspondiente . también al I_d , para altos pesos moleculares se esperan grados de polimerización menos homogéneos. En este trabajo, al aumentar la temperatura de reacción el peso molecular disminuye, pero esto no asegura que el I_d también lo haga, sin embargo, se esperan cadenas poliméricas con diferentes grados de polimerización.

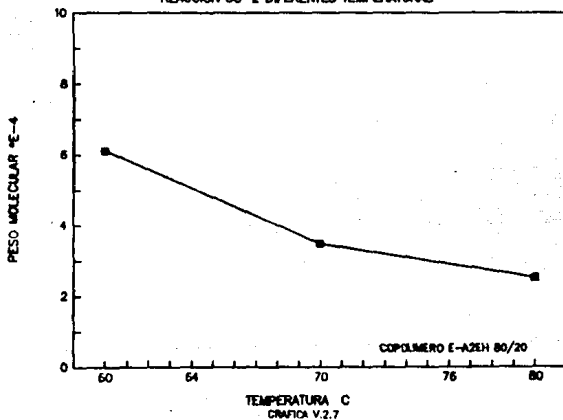
Esto se explica debido a que en todo momento se tiene

RENDIMIENTO VS TEMPERATURA DE REACCION
REACCION SC-2 DIFERENTES TEMPERATURAS

100



PESO MOLECULAR VS TEMPERATURA DE REACCION
REACCION SC-2 DIFERENTES TEMPERATURAS



una escases de monómeros.(23) Y conforme entran los monómeros en la mezcla de reacción se adicionan inmediatamente sobre un número alto de centros activos,adicionandose más monómeros en unas que en otras por la competencia de estos hacia los monómeros.

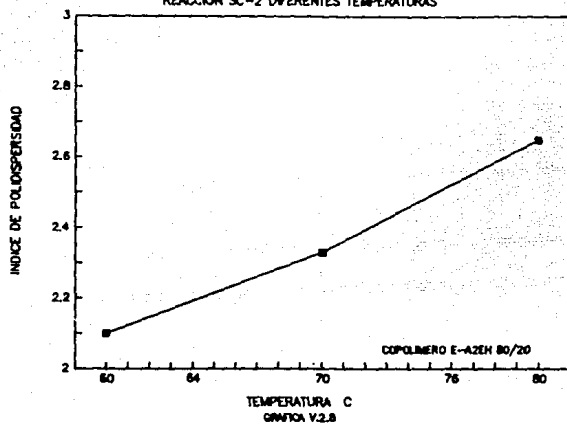
En nuestro caso, como se observa tanto en la tabla V.1 y en la gráfica V.2.8 , el índice de polidispersidad crece conforme aumenta la temperatura de reacción, resultando por lo tanto un grado de polimerización menos homogéneo en un intervalo amplio de temperatura.

V.2.7 EFECTO TEMPERATURA - TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

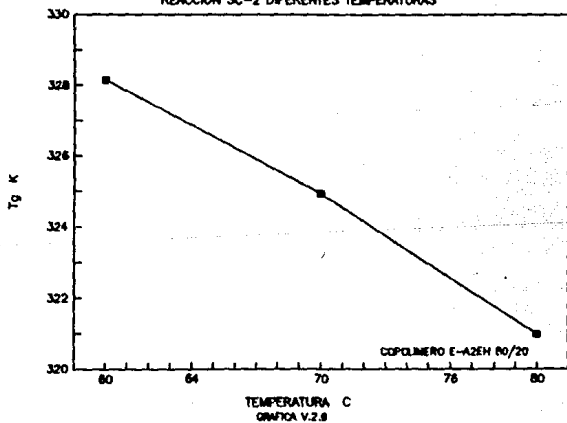
Se sabe que la temperatura de transición vítrea (T_g), es función directa de la composición final de los copolímeros, es decir de las propiedades de los homopolímeros que los conformen. (17,18, 24)

Al tener el AZEH una T_g baja respecto a la del E, es de esperar que a mayor cantidad del primero la T_g del copolímero resultante tendera a bajar. En nuestro caso, tal es el resultado como se pude observar en la tabla V.1 , en donde al aumentar la temperatura de reacción los copolímeros finales resultan con una proporción de AZEH ligeramente mayor a la esperada y como se observa en la gráfica V.2.9 , la T_g crece con la temperatura de reacción.

INDICE DE POLIDISPERSIDAD VS TEMPRATURA DE REACCION
REACCION SC-2 DIFERENTES TEMPERATURAS



T_g VS TEMPERATURA DE REACCION
REACCION SC-2 DIFERENTES TEMPERATURAS



V.2.8 EFECTO TEMPERATURA - VISCOSIDAD INTRINSECA

Como ya se menciona en otro apartado anterior, la viscosidad intrínseca depende directamente del peso molecular de los copolímeros resultantes, y como puede observarse en la tabla V.1, conforme aumenta la temperatura de reacción disminuye la viscosidad intrínseca debido a que el peso molecular así lo hace, cumpliendo con lo predicho por la teoría. (11)

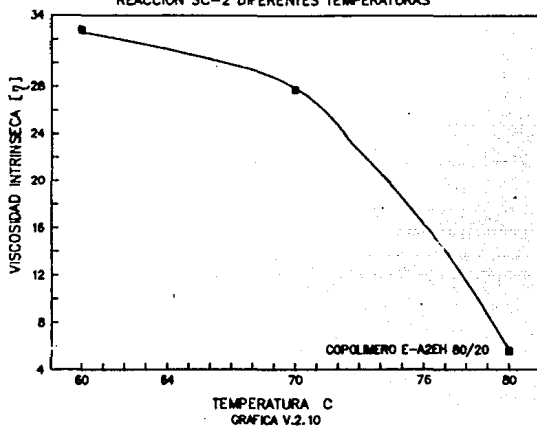
Parece contradecirse un poco el hecho de que el AZEH a mayor proporción aumenta dicha propiedad, debido a un ligero incremento de este en la composición final a lo esperado, sin embargo los pesos moleculares finales corroboran que dicha propiedad es función directa del peso molecular, como se puede observar en la gráfica V.2.10 .

Para explicar un poco más el comportamiento antes mencionado, en la gráfica V.2.10B, se encuentra el intervalo en el que se presenta el valor de T_g , observándose como al aumentar la temperatura de reacción dicho intervalo aumenta de 5.7 C para una temperatura de reacción de 60 C hasta 30.9 C para 80 C , lo cual nos habla de una mayor homogeneidad - tanto en la composición como en el grado de polimerización - a 60 C que a 80 C, corroborándose también con los valores de I_d y por lo tanto de peso molecular, que fue lo predicho.

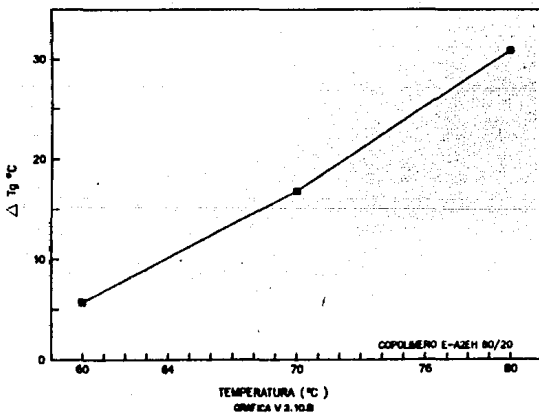
V.2.9 EFECTO TEMPERATURA - DENSIDAD

Es posible que para productos obtenidos en condiciones diferentes de reacción sus propiedades finales no cambien o

[η] VS TEMPERATURA DE REACCION
REACCION SC-2 DIFERENTES TEMPERATURAS



VARIACION DEL INTERVALO DE Tg
CON LA TEMPERATURA PROCESO SC



algunas no lo hagan, por ejemplo : densidad, solubilidad, viscosidad, etc. En nuestro caso, la densidad prácticamente no varía al modificar la temperatura de reacción, por lo tanto pensamos en que los copolímeros finales conservan su esencia química o posiblemente no importa si cambia la estructura - o arreglo - siguen conservando sus propiedades y características - repetimos, al menos para esta propiedad.

Para el efecto de la temperatura de reacción en la densidad del copolímero final prácticamente no se presentó variación alguna, como puede observarse en la tabla V.1 y en la gráfica V.2.11 en donde se encuentra la densidad contra la temperatura de reacción.

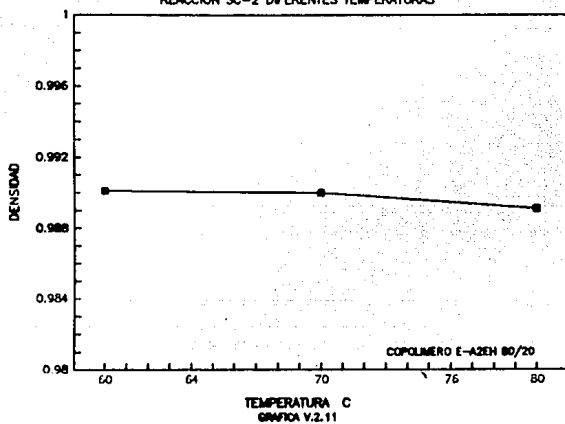
V.2.10 EFECTO TEMPERATURA - COMPOSICION FINAL

El obtener una composición final deseada es bastante difícil, aunado a esto, un aumento en la temperatura de reacción incrementa la solubilidad de los monómeros en agua, más aún la del AZEH en nuestro caso, pero también provoca que ambos reaccionen más rápido. Por tal razón la adición de monómeros a la cadena polimérica es más efectiva.

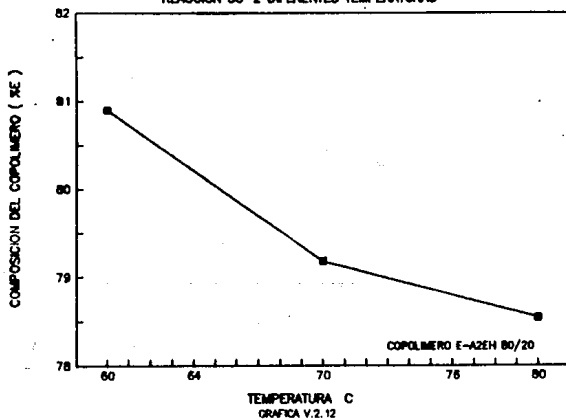
Como puede observarse en la tabla V.1 , para SC-2 el % de E final es de 80.9, para SC-6 es 79.18 y para SC-7 es de 78.54, mientras que en la gráfica V.2.12 , donde se encuentra la composición final contra la temperatura, se observa como la primera se conserva a menor temperatura.

DENSIDAD VS TEMPERATURA DE REACCION
REACCION SC-2 DIFERENTES TEMPERATURAS

106



COMPOSICION VS TEMPERATURA DE REACCION
REACCION SC-2 DIFERENTES TEMPERATURAS



V.2.11 PROCESO SEMICONTINUO ENERGIA DE ACTIVACION

EFFECTO DE LA TEMPERATURA

Como sabemos de la teoría (25), la energía de activación (E_a) es una barrera energética para que se lleve a cabo una reacción. Así de la ecuación de Arrhenius ,

$$\ln K = \ln A - E_a/RT$$

se observa que el valor de la constante de rapidez de reacción depende directamente de la temperatura de reacción.

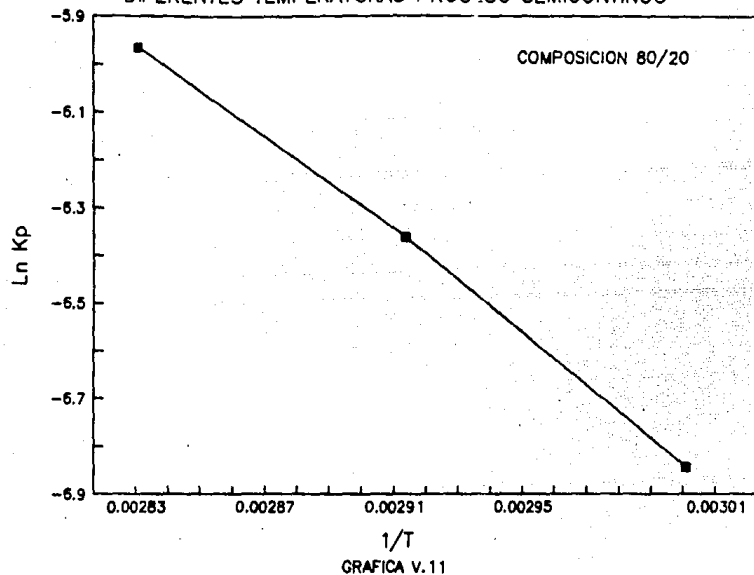
Por otra parte, la E_a nos da una idea respecto a la velocidad o rapidez de reacción con la que se lleva a cabo la transformación de reactivos a productos. Es de esperarse que para una velocidad de reacción alta, la reacción se lleva a cabo mas rápido.

La velocidad de polimerización se calcula a bajas conversiones y como con dichos valores se determina la E_a , se puede observar y predecir tentativamente la E_a esperada.

En la tabla V.11.1 , se tienen los valores de V_p , K_p , $\ln K$ y $1/T$ para el proceso semicontinuo a diferentes temperaturas, observándose como a mayor temperatura de reacción la V_p aumenta. lo cual entra en lo predicho. En la gráfica V.11.1, se encuentra el $\ln K$ contra $1/T$ que es la manera para determinar la E_a .

Para saber si nuestros resultados están dentro de lo esperado, encontramos - (22)- que la E_a para el E es de 11.7 kcal/mol, sin embargo, la del AZEH no esta reportada, ocupando la del acrilato de terbutil éster por tener una estructura parecida a la del AZEH, siendo esta de 4.4 kcal/mol

ENERGIA DE ACTIVACION COPOLIMERO E - A2EH
DIFERENTES TEMPERATURAS PROCESO SEMICONTINUO



ENERGIA DE ACTIVACION

Temperatura (°C)	Vp	Vp mol/l s	Kp	Ln Kp	1/T K
60	1.248333	0.00156	0.001067	-6.84219	0.003001
70	2.367333	0.00297	0.002025	-6.36028	0.002914
80	3.002998	0.00376	0.002568	-5.96462	0.002831

TABLA V.11.1

m	R	Ea	A
(-Ea/RT)	Kcal/mol K	Kcal/mol	l/mol s
-5177.66	0.001978	10.2414	6.185 * E 7

TABLA V.11.2

y consideramos que el valor de E_a experimental debe caer en este intervalo .

Así, de la gráfica V.11.1, se sabe que la ordenada al origen es A ; coeficiente de frecuencia, la pendiente de la recta es el valor exponencial $-E_a/R$, pero como ya esta involucrada $1/T$ de la gráfica despejamos la E_a de la siguiente manera :

$$-E_a = mR$$

donde

m = pendiente de la recta

R = constante de los gases

La E_a para este proceso se encuentra en la tabla V.11.2 al igual que el factor de frecuencia. Como puede observarse la E_a esta en el intervalo propuesto y muy cercano a la E_a del E. Por lo cual pensamos que el E influye de manera importante en la E_a .

Por otra parte, consideramos que para la determinación de la E_a , los valores obtenidos son muy pocos, por lo tanto los resultados finales tendrán variaciones o errores experimentales que a fin de cuentas puedan no concordar del todo con lo esperado así como con trabajos posteriores que lleguen a realizarse. Como resultó en este trabajo al hacer el análisis comparativo con el proceso en lote.

V.3 PROCESO EN LOTE

V.3.1 TIEMPO DE REACCION

Al igual que para el proceso SC, en este proceso para cada composición se asignó las claves siguientes, incluyendo aquellas a diferentes temperaturas. Tabla V.3.1 .

Reacción	Composición	Tiempo
Clave	Teórica	de Reacción
	%E - %A2EH	(min)
L-1	90-10	240
L-2	80-20	240
L-3	70-30	240
L-4	60-40	240
L-5	50-50	240
L-6 *	80-20	240
L-7 **	80-20	240

* 70 C , ** 80 C

TABLA V.3.1

Así, al referirnos a una determinada reacción de composición definida, lo haremos en clave.

El periodo de reacción para todos los casos por este proceso es el mismo como puede observarse en la tabla anterior.

Las gráficas correspondientes son V.3.1.A , V.3.2.A , V.3.3.A , V.3.4.A y V.3.5.A , para las reacciones a sesenta grados.

PROPIEDADES FINALES DE LOS COPOLIMEROS E-A2EH OBTENIDOS POR EL PROCESO EN LOTE
 RESULTADOS DE LA VARIACION EN LA COMPOSICION DE ALIMENTACION

COMPOSICION TEORICA % E	COMPOSICION FINAL %E	CONVERSION %	RENDIMIENTO %	PESO MOLECULAR *E-5	ld	Tg (K)	[η]	ρ g/ml
90	90.2	77.48	77.48	2.67	1.71	344.65	13.49	1.04
80	86.7	85.5	85.5	3.71	2.31	342.15	31.42	1.012
70	80.2	97.99	95.74	4.25	2.62	337.15	40.12	0.9784
60	80	99.6	97.96	8.1	2.82	332.17	52.31	0.9691
50	62.8	98	98.5	12.9	2.91	324.89	65.63	0.9641

RESULTADOS DEL EFECTO DE LA VARIACION DE LA TEMPERATURA DE REACCION*

TEMPERATURA EN C	*E-4							
60	86.7	85.5	89.5	2.31	2.32	342.15	31.42	1.012
70	85.9	87.94	88.17	2.63	2.65	340.15	19.14	1.01
80	86.2	88.69	90.45	2.77	2.77	340.38	16.89	1.004

* EN ESTE CASO LA COMPOSICION FUE LA MISMA EN TODOS 80/20

V.3.2. % DE SÓLIDOS

En todas las reacciones la formación de sólidos sigue una tendencia de crecimiento conforme aumenta el tiempo de reacción - gráficas V.3.1.B,V.3.2.B,V.3.3.B,V.3.4.B,V.3.5.B- pero como se observa en dichas gráficas sólo se registra hasta un tiempo de reacción de 160 minutos, ya que después de dicho tiempo prácticamente se mantiene constante. En la tabla V.3.2 , se registra en % de sólidos finales para cada reacción.

Reacción	% de Sólidos finales	Tiempo de reacción (min)
L-1	13.5	240
L-2	13	240
L-3	13.5	240
L-4	14	240
L-5	12	240

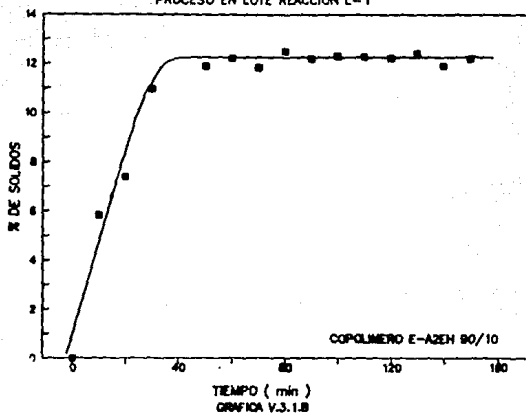
TABLA V.3.2

Como se observa en la tabla anterior, el % de sólidos está en el intervalo de 12 a 14 % y en promedio de 13 %. En la gráfica V.3.6 , se graficó el % de sólidos contra la composición en % de E.

La aparición de sólidos conforme el tiempo de reacción, se entiende como el aumento progresivo en el número de la cadenas poliméricas, observándose en las gráficas correspondientes como aproximadamente a los 100 minutos de reacción se alcanza el % de sólidos finales, manteniéndose

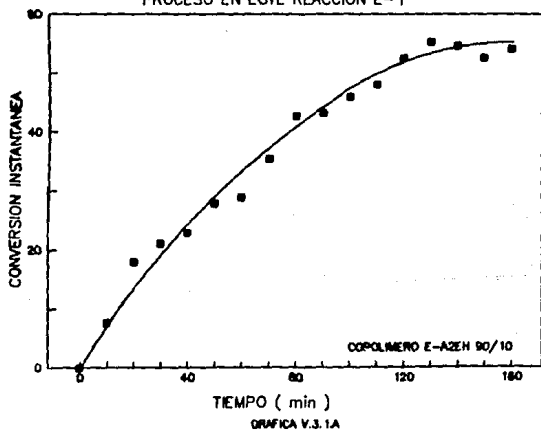
% DE SOLIDOS VS TIEMPO DE REACCION

PROCESO EN LOTE REACCION L-1

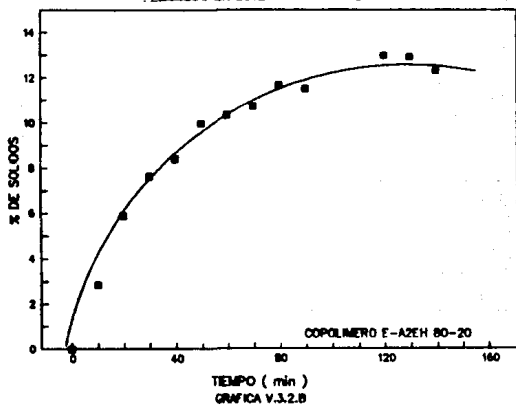


CONVERSION INSTANTANEA VS TIEMPO DE REACCION

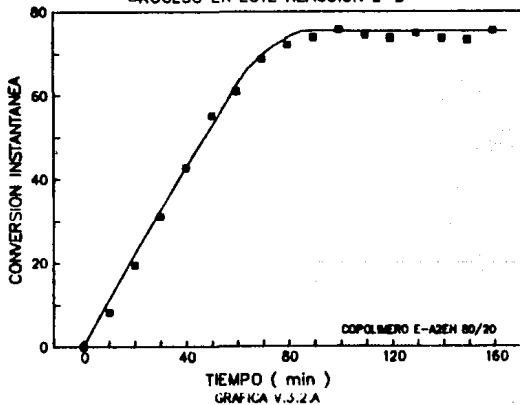
PROCESO EN LOTE REACCION L-1



% DE SÓLIDOS VS TIEMPO DE REACCIÓN,
 PROCESO EN LOTE REACCIÓN L-2

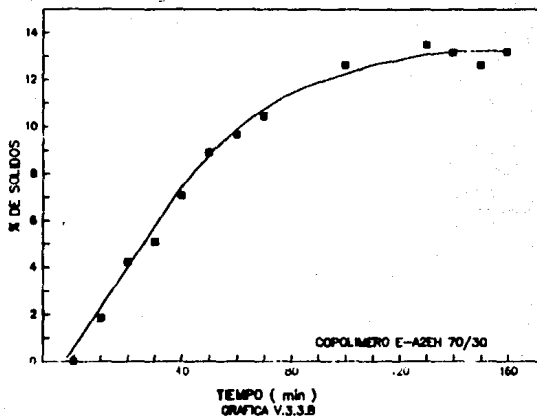


CONVERSIÓN INSTANTÁNEA VS TIEMPO DE REACCIÓN
 PROCESO EN LOTE REACCIÓN L-2

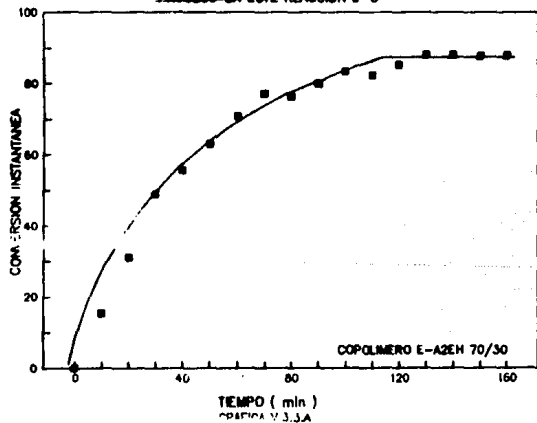


% DE SOLIDOS VS TIEMPO DE REACCION
PROCESO EN LOTE REACCION L-3

116

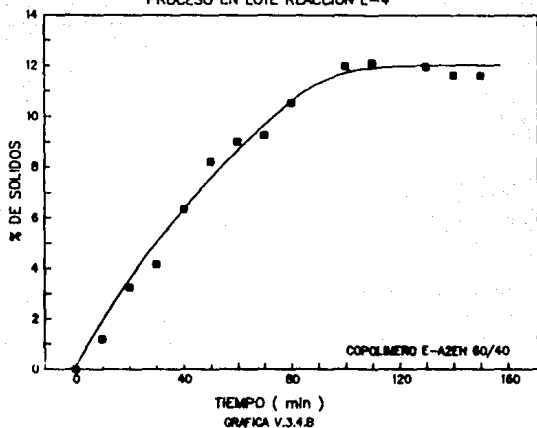


CONVERSION INSTANTANEA VS TIEMPO DE REACCION
PROCESO EN LOTE REACCION L-3

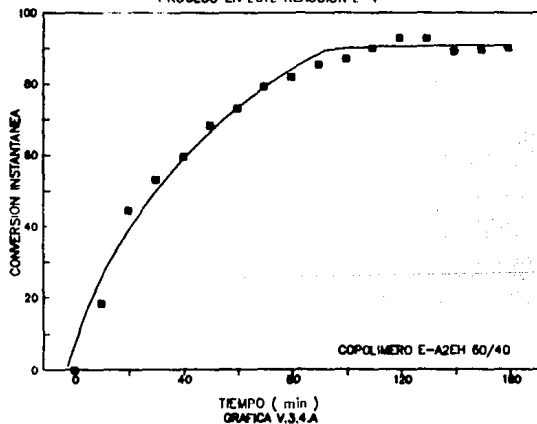


% DE SOLIDOS VS TIEMPO DE REACCION
PROCESO EN LOTE REACCION L-4

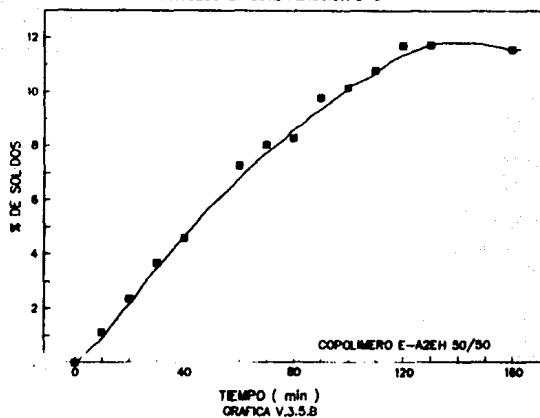
117



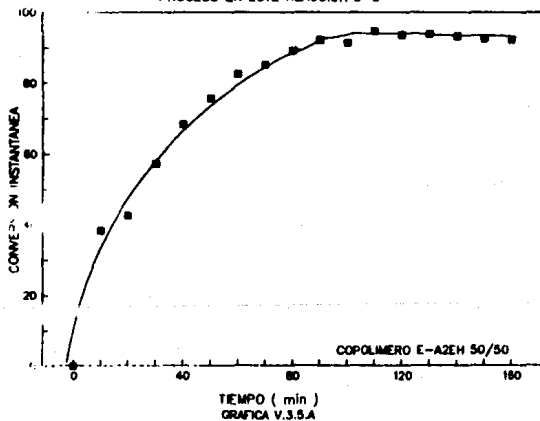
CONVERSION INSTANTANEA VS TIEMPO DE REACCION
PROCESO EN LOTE REACCION L-4



% DE SOLIDOS VS TIEMPO DE REACCION
 PROCESO EN LOTE REACCION L-5



CONVERSION INSTANTANEA VS TIEMPO DE REACCION
 PROCESO EN LOTE REACCION L-5



constantes.

V.3.3 CONVERSION

Con base en la ecuación (IV.1), se calcularon las conversiones para cada reacción, cuyos valores se encuentran en la tabla V.3, mientras que en la gráfica V.3.7 la conversión instantánea final contra la composición. Se observa tanto en la tabla como en la gráfica que las más altas conversiones se obtienen a mayor concentración de AZEH en la mezcla de reacción, siendo la menor conversión para la reacción L-1 con un 77% y aun así es una buena conversión (6).

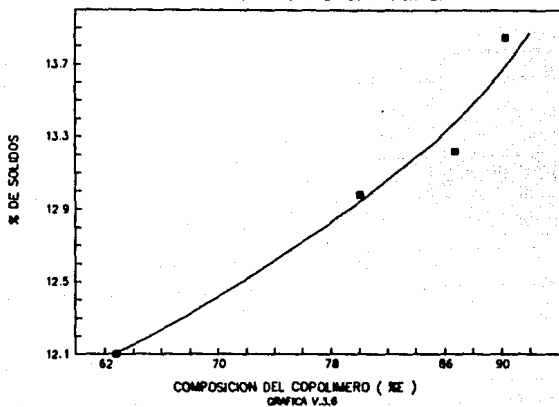
Respecto a las conversiones casi del 100 % se explica debido a que al tener un exceso de monómero y partículas activas, el crecimiento de las cadenas poliméricas es por cualquier punto, además, la posibilidad de que cadenas poliméricas se unan por acoplamiento aumentando la conversión.

El hecho de que una mayor conversión se logre en menor tiempo se debe a un aumento en la velocidad de polimerización, como puede observarse en las gráficas al aumentar el contenido de AZEH en la formulación por ejemplo, para un tiempo de reacción de 20 minutos, la reacción L-1 alcanza una conversión del 12.5% mientras que para la reacción L-5 es del 35.5% .

V.3.4 RENDIMIENTO

Los rendimientos para cada reacción se encuentran en la

% DE SOLIDOS VS COMPOSICION
 PROCESO EN LOTE DIFERENTES COMPOSICIONES



CONVERSION VS COMPOSICION
 PROCESO EN LOTE DIFERENTES COMPOSICIONES

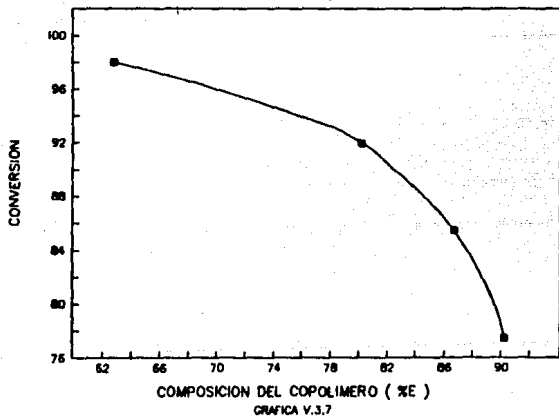


tabla V.3 , mientras que en la gráfica V.3.8 se encuentra graficado el rendimiento contra la composición. Buenas conversiones generan buenos rendimientos, así, se observa en la gráfica anterior como a mayor cantidad de AZEH se obtienen altos rendimientos, siendo los más altos para L-4, L-5 y L-6 en ese orden y el menor para L-1.

V.3.5 PESO MOLECULAR

Como se mencionó en la parte experimental los pesos moleculares se determinaron por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), y los valores para cada copolímero se encuentran en la tabla V.3 mientras que en la gráfica V.3.9 el peso molecular contra la composición.

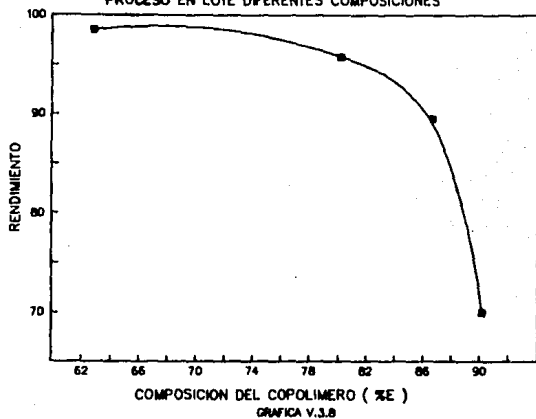
Se observa tanto en la tabla como en la gráfica un aumento progresivo de dicha propiedad conforme la cantidad de AZEH aumenta en la formulación, entendiéndose por su mayor peso molecular . Al estar presente en su totalidad al inicio de la reacción, y tomando en cuenta su reactividad por adicionarse más al E que a sí mismo, esto, en un momento dado le ayuda a entrar con mayor facilidad a las micelas que es donde se lleva a cabo la reacción, provocando una integración a las cadenas poliméricas más efectiva.

V.3.6 COMPOSICION DE LOS COPOLIMEROS

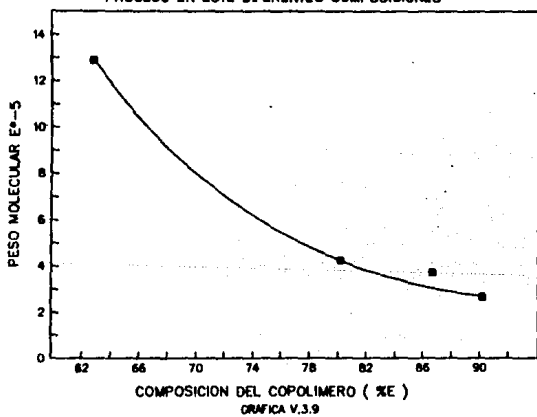
Para este proceso, la composición - y formulación - de la mezcla monomérica se hizo con base en el trabajo de tesis de Guillermo Valencia., ya que en dicho trabajo se maneja el mismo sistema (26).

respecto a la composición final experimental de los

RENDIMIENTO VS COMPOSICION
 PROCESO EN LOTE DIFERENTES COMPOSICIONES



PESO MOLECULAR VS COMPOSICION
 PROCESO EN LOTE DIFERENTES COMPOSICIONES



diferentes copolímeros obtenidos, los resultados se enlistan en la tabla V.3. Se observa en general que las composiciones finales resultaron bastante alejadas a lo predicho, siendo la reacción L-1 la única que más se apega a lo esperado.

En cambio, para las reacciones posteriores se presentan las siguientes variaciones, para L-2 un 8%, para L-3 10%, siendo para L-4 y L-5 más marcados, todas respecto al E. Lo cual hace parecer al E, como el monómero que se adiciona de mejor manera a las cadenas poliméricas, ayudado por su menor solubilidad en agua y estar en exceso desde un principio en el sitio de la reacción.

Por otra parte, pensamos que la mezcla monomérica para cada caso - excepto para L-1 - no fue la adecuada, es decir no fue la ideal para obtener copolímeros con una composición definida, como puede observarse en la gráfica V.3.10, en donde se observa para todos los casos un exceso de E a lo predicho.

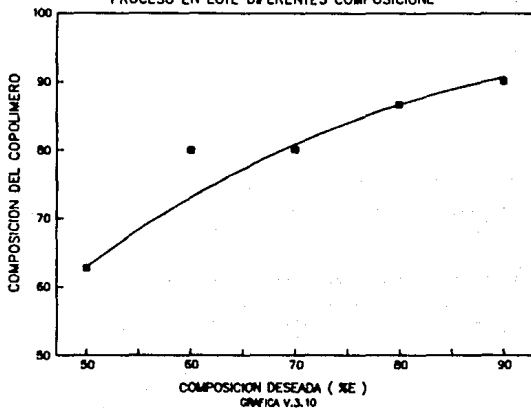
V.3.7 POLIDISPERSIDAD

Con base en la teoría (11), al obtener productos con alto peso molecular generalmente presenta una heterogeneidad en el grado de polimerización, dando como resultado una mezcla de cadenas poliméricas de diferente tamaño.

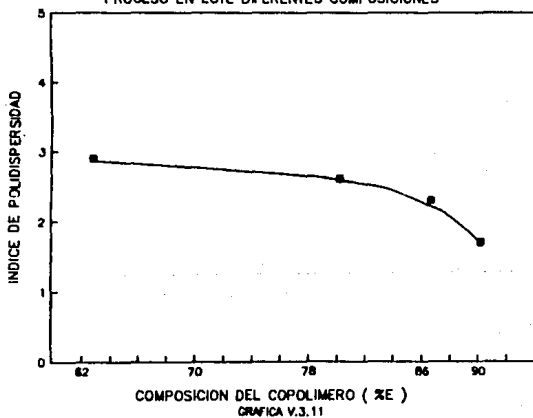
Como se observa en la tabla V.3 el índice de polidispersidad tiende a ser mayor conforme el peso molecular, el cual a su vez se incrementa conforme el A2EH en la mezcla monomérica de reacción.

Resultando un grado de polimerización menos homogéneo -

COMPOSICION FINAL VS TEORICA
PROCESO EN LOTE DIFERENTES COMPOSICIONE



INDICE DE POLIDISPERSIDAD VS COMPOSICION
PROCESO EN LOTE DIFERENTES COMPOSICIONES



al menos en este trabajo - y se debe a que al tener un exceso de monómeros se forma un gran número de cadenas poliméricas con diferente tamaño, las cuales pueden unirse a cualquier otra con diferente grado de polimerización, terminando así por acoplamiento la reacción y dando partículas de latex con diferentes tamaños, provocando de esta manera que aumente el Id.

En la gráfica V.3.11 se observa como a mayor cantidad de A2EH el Id tiende a ser más amplio debido también a que el peso molecular se incrementa en la misma manera.

V.3.8 TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (T_g)

Una de las propiedades más importantes de los copolímeros es la temperatura de transición vítrea (T_g), la cual es la temperatura en la cual el polímero pasa del estado amorfo al viscoelástico, bajo condiciones bien determinadas de calentamiento.

Dicho punto es posible predecirlo teóricamente, para lo cual se cuenta con varios modelos como son el de Fox, Taylor y Jhonston, que son los que nos ocupan en nuestro caso.

Como se observa en la gráfica V.3.12 , se encuentra la T_g contra la composición tanto los valores teóricos como los experimentales, mientras que en la tabla V.3 los valores experimentales. Por otra parte, sabemos que la T_g es función directa de la composición final de los productos y como resultó en este caso, a mayor cantidad de A2EH el valor de T_g disminuye, lo cual es de esperarse si tomamos en cuenta que el valor de T_g para el homopolímero del A2EH es

de -50 C y para el poliestireno es de 100 C . Por otra parte, la T_g también se ve afectada por la estructura de los monómeros, puesto que para monómeros de gran tamaño al estar en la cadena polimérica se repelen por impedimento estérico, disminuyendo dicho valor.

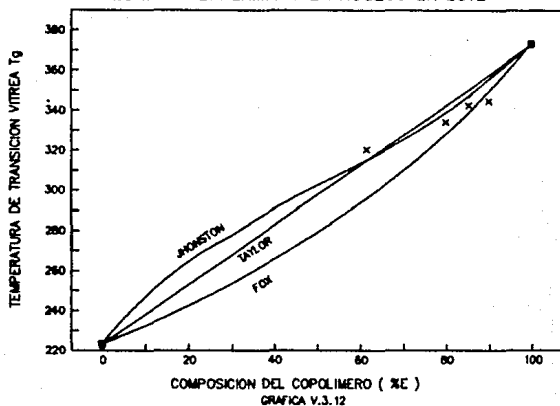
Entonces, como se observa en las composiciones finales de los copolímeros, en todas las reacciones estos son más ricos en E respecto a lo propuesto, por lo que las variaciones en la T_g conforme a los modelos teóricos es clara y de esperarse, pero si es claro como dicha propiedad disminuye con el mayor contenido de A2EH.

Observando nuevamente la gráfica V.3.12, los valores experimentales no siguen ningún modelo teórico. Para tratar de explicar un poco más lo ocurrido en los puntos V.3.7 y V.3.8, con base en los termogramas obtenidos de cada copolímero por la técnica D.S.C., se graficó el intervalo de temperatura en el cual se presenta la T_g , contra la composición del copolímero como % de E.

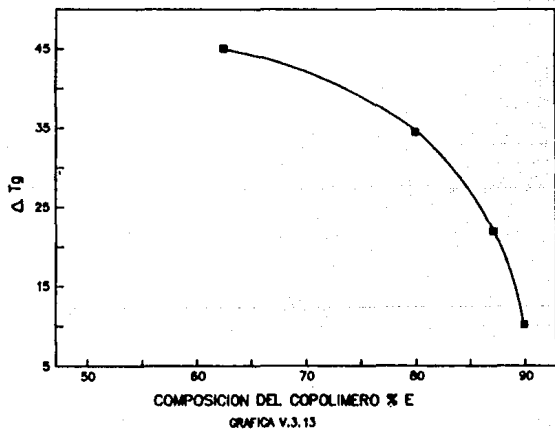
El resultado de este análisis se muestra en la tabla V.3.3 y en la gráfica (V.3.13), Como se pudo observar, al aumentar la cantidad de A2EH en la muestra dicho intervalo aumenta, lo cual habla como es conocido de una mayor heterogeneidad en la longitud de las cadenas poliméricas. Por otra parte, los valores que se encuentran en la tabla V.3.3 están de acuerdo con los índices de polidispersidad que se obtuvieron por cromatografía de permeación en gel (GPC).

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA
TEORICA Y EXPERIMENTAL PROCESO EN LOTE

127



VARIACION DEL INTERVALO DE T_g
DIFERENTES COMPOSICIONES PROCESO EN LOTE



Reacción	% E	ΔT_g °C	Id
L-1	90.2	10.2	1.71
L-2	86.7	22	2.31
L-3	80.2	26.4	2.62
L-4	80	34.5	2.82
L-5	62.8	45	2.91

TABLA V.3.3

V.3.9 VISCOSIDAD INTRINSECA

Como se sabe de la teoría (21) y se explicó en el apartado correspondiente para el proceso SC, la viscosidad intrínseca es función directa del peso molecular por lo cual a mayor peso molecular esta se incrementa, por otra parte, son importantes las propiedades de los monómeros, así como la proporción de estos en el polímero resultante.

En nuestro caso, el AZEH al tener un tamaño considerable respecto al del E, tiene una mayor interacción con el disolvente, provocando con esto un aumento en la viscosidad intrínseca. Es importante mencionar que hacemos tal consideración debido a que en todos los casos la cantidad de E es mayor a la predicha, lo cual en un momento podría entenderse como contradictorio, sin embargo es el otro monómero el que marca la pauta en el peso molecular con base en los resultados obtenidos.

Lo anterior es más claro en la gráfica V.3.14, en donde se encuentra la viscosidad intrínseca contra la composición, y a pesar de que las reacciones L-3 y L-4 tengan

composiciones muy semejantes no así sus pesos moleculares, siendo mayor para L-4.

Como se puede ver en la gráfica V.3.14, la viscosidad intrínseca de los copolímeros disminuye con el contenido de E, lo cual se puede explicar ya que las moléculas de A2EH tienen una mayor interacción con el disolvente, por lo tanto provocan un aumento considerable en el volumen hidrodinámico de los copolímeros. Además si comparamos los pesos moleculares para las mismas muestras estas siguen el mismo comportamiento.

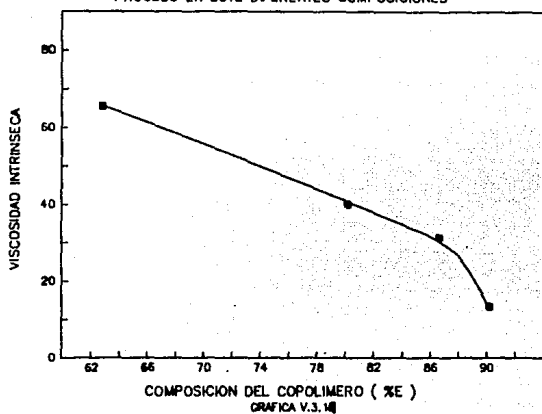
V.3.10 DENSIDAD

Al igual que para el proceso SC, tomamos las densidades reportadas para los homopolímeros, para tomarlas como el comportamiento ideal esperado.

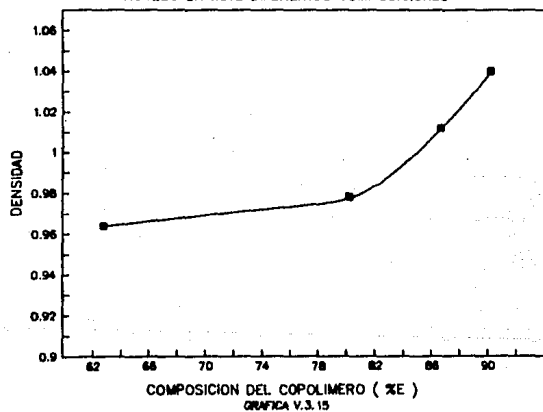
Por otra parte, la densidad depende de las propiedades de los homopolímeros, ya que como se observa en los copolímeros obtenidos a mayor cantidad de A2EH - que presenta la densidad más baja - esta disminuye, sin embargo, como se observa en la tabla V.3 las composiciones finales no difieren mucho por lo cual tampoco la densidad, como puede observarse en la gráfica V.3.15, en donde se encuentra la densidad contra la composición.

VISCOSIDAD INTRINSECA VS COMPOSICION
PROCESO EN LOTE DIFERENTES COMPOSICIONES

130



DENSIDAD VS COMPOSICION
PROCESO EN LOTE DIFERENTES COMPOSICIONES



V.4 PROCESO EN LOTE EFECTO DE LA TEMPERATURA

Para el análisis y discusión en este apartado es importante tener en cuenta las siguientes consideraciones con base en los resultados obtenidos, puesto que como se verá más adelante es necesario.

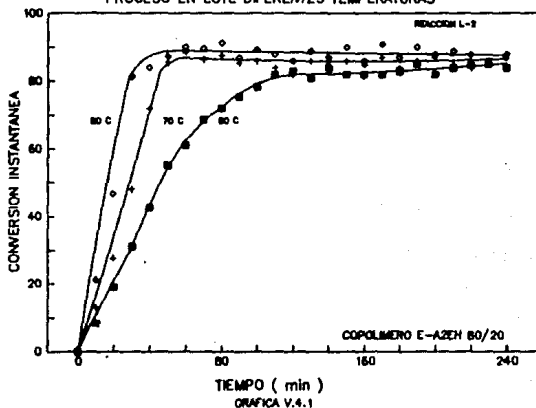
Las temperaturas que en este trabajo se estudiaron fueron tres; 60, 70 y 80 C, sin embargo al analizar los resultados para cada caso consideramos que son pocos puntos desde el punto de vista estadístico, por lo tanto lo anterior no indica que estos puntos sean referencias para estudios posteriores referentes a el sistema formado por E-AZEH así como los procesos.

Por otra parte, debe tomarse en cuenta que hasta el momento de iniciar el trabajo, en la literatura encontramos muy poca información referente a los sistemas que se estudiaron.

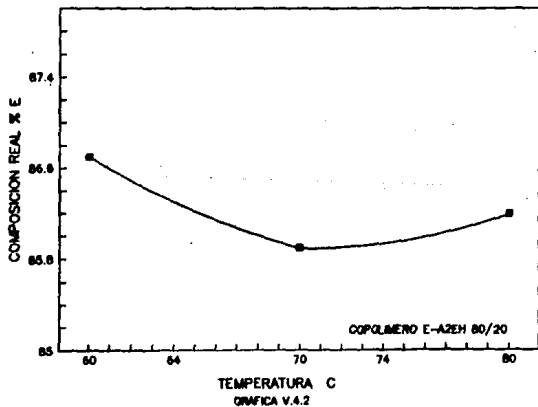
V.4.1 EFECTO TEMPERATURA - TIEMPO DE REACCION

El tiempo de reacción para las tres temperaturas fue el mismo: 240 minutos como puede observarse en la gráfica V.4.1 en donde se encuentra la conversión instantánea contra tiempo de reacción. En este caso, se observa como para una misma composición a mayor temperatura de reacción se logran conversiones más altas en menos tiempo, lo cual quiere decir que la velocidad de polimerización se incrementa con la temperatura, resultando acorde con lo propuesto.

CONVERSION INSTANTANEA VS TIEMPO DE REACCION
 PROCESO EN LOTE DIFERENTES TEMPERATURAS



COMPOSICION REAL VS TEMPERATURA DE REACCION
 COMPOSICION L-2 PROCESO EN LOTE



V.4.2 EFECTO TEMPERATURA - COMPOSICION FINAL

Para este proceso como para el proceso SC, fue necesario apoyarnos en la Resonancia Magnética Protónica (RMP), para el análisis de los copolímeros obtenidos y determinar la proporción de ambos monómeros en el producto final.

La interpretación de los espectros se realizó con base en la integración que estos presentan y conociendo a que tipo de protones corresponde cada señal pudo determinarse. En la tabla V.3 se encuentran los resultados finales de composición, mientras que en la gráfica V.4.2 la composición experimental contra la teórica. (27)

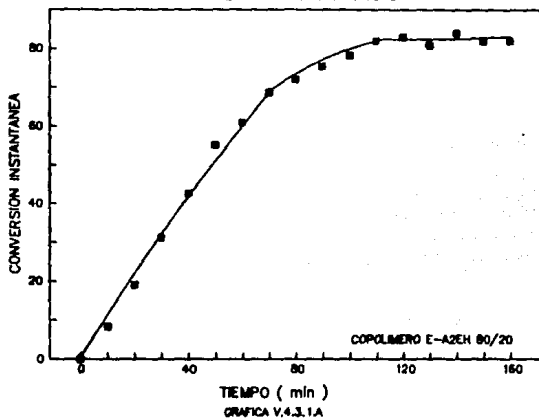
Como se observa en ambos casos, la composición final se mantiene con muy ligeras variaciones dando prácticamente una línea recta, como consecuencia, es posible decir que para una composición fija y variando la temperatura de reacción, en el proceso en lote - por lo menos en nuestro caso - el aumento en dicha temperatura no tiene un efecto significativo en la composición final de los copolímeros.

V.4.3 EFECTO TEMPERATURA - % DE SOLIDOS

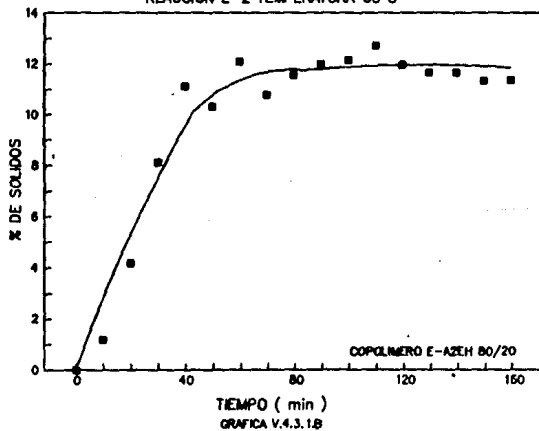
Para los tres casos, el % de sólidos se determinó de la misma manera que a 60 C y cuyos resultados se encuentran condensados en la tabla V.3, mientras que en la tabla V.4.3.1 se encuentra el % de sólidos para la primera hora de reacción para cada composición.

Como se observa en dicha tabla y en las gráficas correspondientes para L-2, L-6 y L-7 (V.4.3.1 , V.4.3.2 y V.4.3.3 respectivamente) la formación de sólidos en los tres casos

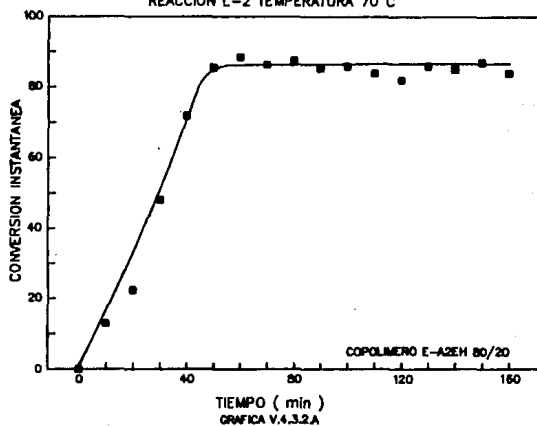
CONVERSION INSTANTANEA VS TIEMPO DE REACCION
 REACCION L-2 TEMPERATURA 60°C



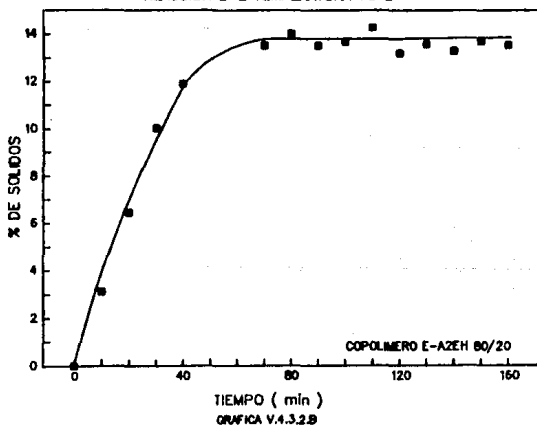
% DE SOLIDOS VS TIEMPO DE REACCION
 REACCION L-2 TEMPERATURA 60°C



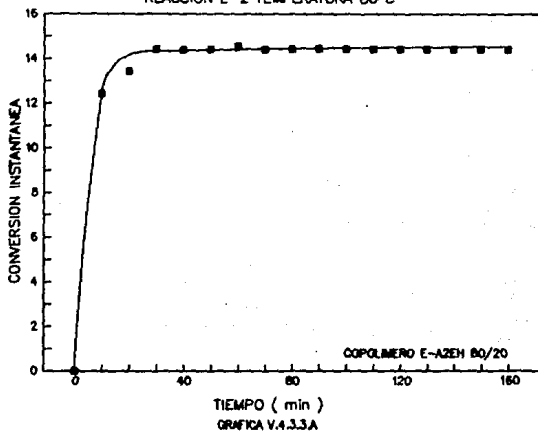
CONVERSION INSTANTANEA VS TIEMPO DE REACCION
 REACCION L-2 TEMPERATURA 70°C



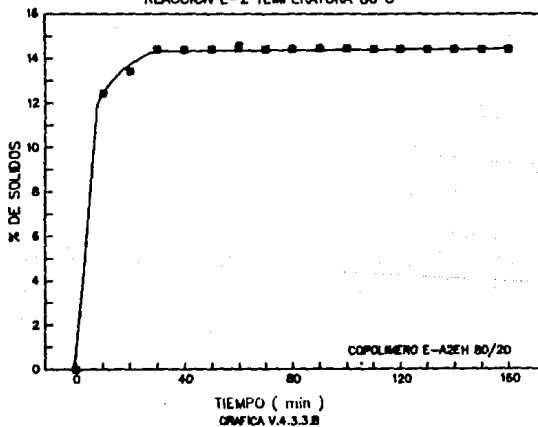
% DE SOLIDOS VS TIEMPO DE REACCION
 REACCION L-2 TEMPERATURA 70°C



CONVERSION INSTANTANEA VS TIEMPO DE REACCION
REACCION L-2 TEMPERATURA 80°C



% DE SOLIDOS VS TIEMPO DE REACCION
REACCION L-2 TEMPERATURA 80°C



es progresiva, con una tendencia clara, en donde a mayor temperatura la formación de sólidos se logra en menor tiempo, siendo prácticamente constante para L-7 a partir de los 40 minutos de reacción

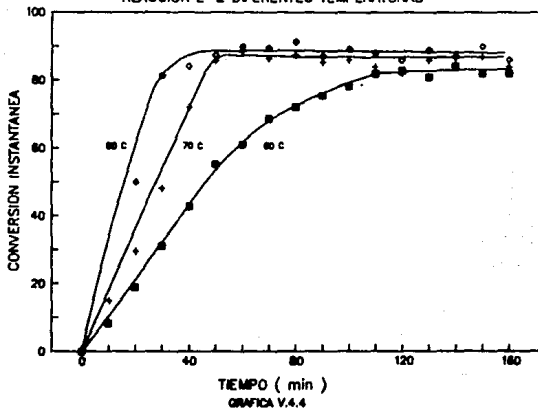
V.4.4 EFECTO TEMPERATURA - CONVERSION INSTANTANEA

Como ya se explicó en otros apartados referentes a la conversión, un aumento en la temperatura de reacción provoca que la velocidad de formación de radicales activos aumente sucediendo lo mismo con el número de partículas activas. Por otra parte, al contar con un exceso de monómeros en los inicios de la reacción provoca altas conversiones en menor tiempo, para después entrar en la etapa en donde se mantiene constante la conversión (12).

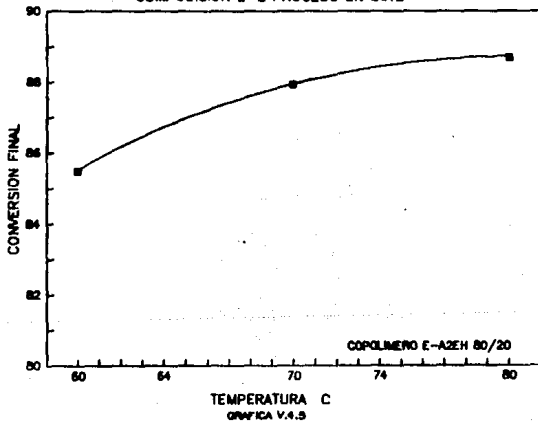
Como puede observarse en la gráfica V.4.4., la conversión instantánea sigue en los tres casos una misma tendencia de incremento conforme el tiempo. Por ejemplo; para L-7 a 20 minutos de reacción tiene una conversión del 39%, mientras que para L-6 es del 21% y de 19 % para L-2, para esta última es hasta las dos horas de reacción cuando tiende a mantenerse constante.

En la tabla V.3, se enlistan las conversiones totales para cada reacción, observándose resultados bastante cercanos en los tres casos, lo cual puede apreciarse mejor en la gráfica V.4.5 , en donde se encuentra el % de conversión contra la temperatura de reacción.

CONVERSION INSTANTANEA VS TIEMPO DE REACCION
REACCION L-2 DIFERENTES TEMPERATURAS



CONVERSION FINAL VS TEMPERATURA DE REACCION
COMPOSICION L-2 PROCESO EN LOTE



V.4.5 EFECTO TEMPERATURA - RENDIMIENTO

El rendimiento no es posible referirlo para un tiempo en específico de reacción ya que no es ese el objetivo, sino para el producto final como tal. Así, cuando una buena conversión se logra, lo mismo sucede con el rendimiento ya que este es consecuencia directa del primero.

Los rendimientos para cada reacción se encuentra en la tabla V.3 que como se observa estos son bastante cercanos entre sí - como sucede con las conversiones totales -, lo cual se aprecia mejor en la gráfica V.4.6, en donde se encuentra el rendimiento contra la temperatura de reacción.

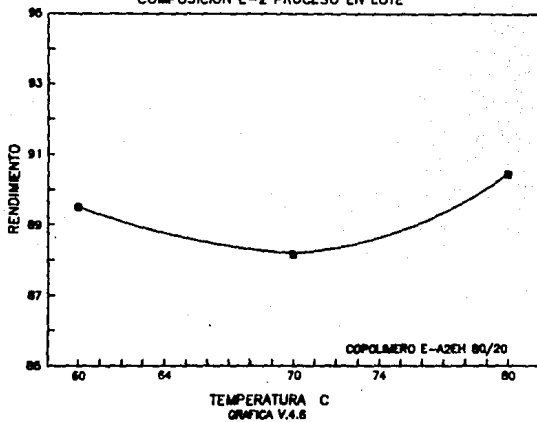
De los resultados en la tabla mencionada, nos hace pensar que la temperatura de reacción en el proceso en lote no afecta de manera considerable el rendimiento.

V.4.6 EFECTO TEMPERATURA - PESO MOLECULAR

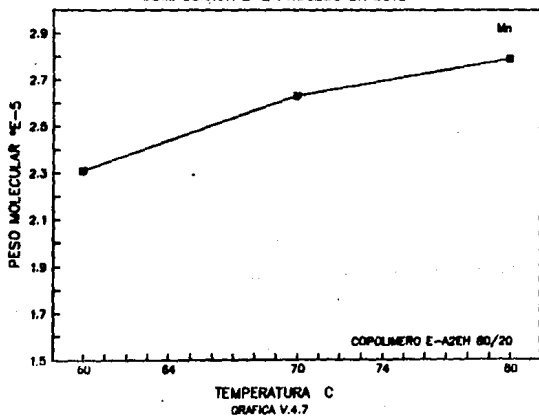
De nueva cuenta y como se explicó para el proceso SC, un aumento en la temperatura de reacción provoca una disminución en el peso molecular, lo cual se cumple en este proceso como puede observarse en la tabla V.3 en donde es clara y en buena medida la manera como estos disminuyen, lo cual concuerda con lo predicho.

Para la reacción L-2 el peso molecular es bastante superior respecto a L-6 y L-7. La razón por la cual sucede esto es la siguiente : al aumentar la velocidad de formación de radicales libres así como el número de partículas activas a mayor temperatura, el crecimiento de las cadenas poliméricas es mucho más rápida, pero así como crecen pueden desactivar-

RENDIMIENTO VS TEMPERATURA DE REACCION
COMPOSICION L-2 PROCESO EN LOTE



PESO MOLECULAR VS TEMPERATURA DE REACCION
COMPOSICION L-2 PROCESO EN LOTE



se con otras partículas de diferente grado de polimerización pero entendiendo que estas no son de tamaño considerable ya que al mantener constante la cantidad monomérica y no así la de radicales libres, si no mayor a mayor temperatura, les corresponderá una menor cantidad de monómeros, por lo tanto el peso molecular es menor a mayor temperatura.

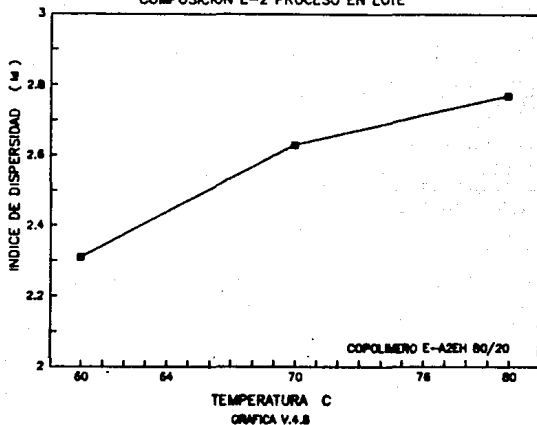
En cambio, a menor temperatura las cantidades el principio mencionadas serán menores como lo es la velocidad de polimerización, por lo tanto las partículas poliméricas crecen en mayor grado por una parte, y al tener un exceso de monómeros y un menor número de centros activos les corresponderá mayor cantidad de monómeros a esta y que al acoplarse y terminar una cadena polimérica esta será de un alto peso molecular. En la gráfica V.4.7 se encuentra el peso molecular contra la temperatura de reacción siendo más claro el comportamiento antes descrito.

V.4.7 EFECTO TEMPERATURA - INDICE DE DISPERSIDAD

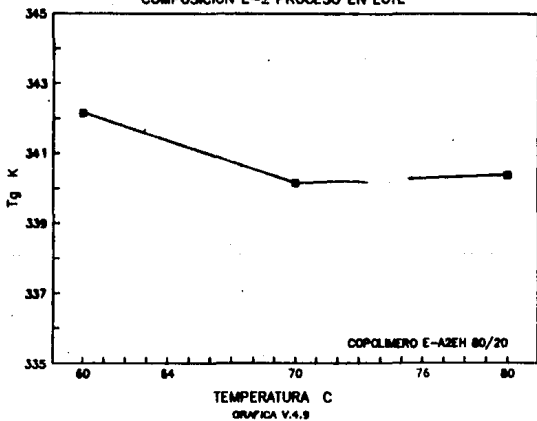
En la tabla V.3 se muestran los valores de índice de dispersidad (I_d), para las reacciones L-2, L-6 y L-7 en donde se observa que este valor aumenta un poco al aumentar la temperatura de reacción. En la gráfica V.4.8., se observa más claramente este cambio.

El incremento en el I_d se explica ya que al aumentar la temperatura de reacción se incrementa el número de radicales libres y por lo tanto más cadenas poliméricas se encuentran en crecimiento al mismo tiempo dando por consecuencia al final de la reacción cadenas poliméricas con una diferencia

INDICE DE DISPERSIDAD VS TEMPERATURA DE REACCION
COMPOSICION L-2 PROCESO EN LOTE



Tg VS TEMPERATURA DE REACCION
COMPOSICION L-2 PROCESO EN LOTE



mayor en la longitud, por lo tanto el I_d es mayor.

V.4.8 EFECTO TEMPERATURA - TEMPERATURA DE TRANSICION

VITREA

En la gráfica V.4.9., se muestran los valores de temperatura de transición vitrea (T_g), para las reacciones L-2, L-6 y L-7 en donde se observa que dicho valor no presenta una gran variación ya que la T_g no depende del peso molecular. Sino únicamente de la composición final de los copolímeros y como en esta no se observa una gran variación, esto se ve reflejado en la T_g . En la Tabla V.3 se encuentran los valores correspondientes de T_g para cada temperatura.

V.4.9 EFECTO TEMPERATURA - DENSIDAD

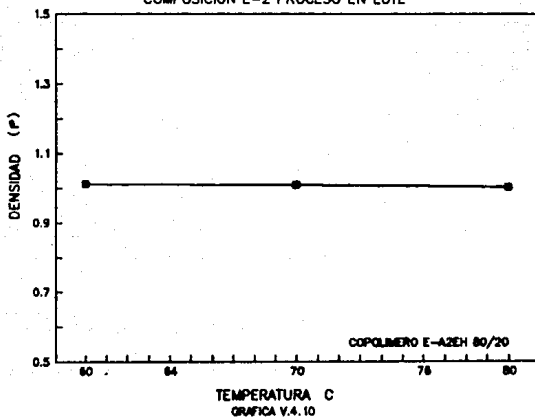
Los valores de densidad determinados para cada temperatura se encuentran en la tabla V.3, mientras que en la gráfica V.4.10, la densidad contra la temperatura de reacción, de donde se observa que prácticamente no hay variación en dicha propiedad, al igual que la T_g el valor depende únicamente de la composición final de los productos.

Nuevamente hacemos mención a que dicha propiedad es también función de las propiedades de los homopolímeros y es el AZEH el que por sus características hace que la densidad disminuya, sin embargo se mantiene, puesto que como ya se mencionó anteriormente depende de la composición final y como esta no varía, la densidad tampoco.

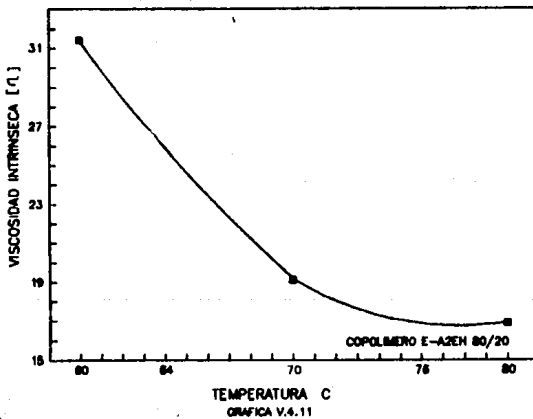
V.4.10 EFECTO TEMPERATURA - VISCOSIDAD INTRINSECA

En la gráfica V.4.11, se encuentran los valores de viscosidad intrínseca obtenidas según la norma ASTM contra la

DENSIDAD VS TEMPERATURA DE REACCION
COMPOSICION L-2 PROCESO EN LOTE



VISCOSIDAD INTRINSECA VS TEMPERATURA DE REACCION
COMPOSICION L-2 PROCESO EN LOTE

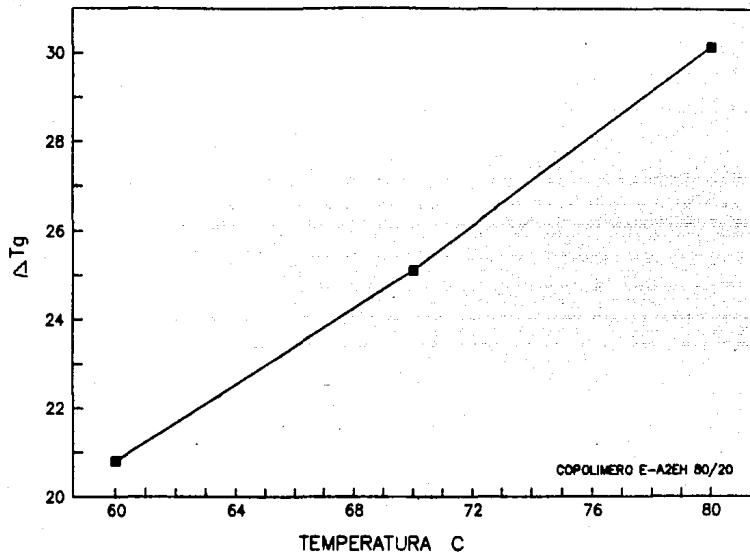


temperatura de reacción, en donde se observa que el valor de la viscosidad decae conforme aumenta la temperatura de reacción. Por ejemplo : para la temperatura de 60 C, la viscosidad intrínseca es de 31.4 g/ml y este valor decae bruscamente hasta un valor de 19 g/ml para 70 C, mientras que el descenso hasta un valor de 16.8 g/ml para 80 C ya no es tan marcado.

Esto se explica ya que la viscosidad intrínseca es función del peso molecular y como se discutió en el apartado V.4.6 a medida de que aumenta la temperatura de reacción el peso molecular disminuye y por lo tanto la viscosidad intrínseca.

En la gráfica V.4.12, se encuentra el intervalo en el que se presenta el valor de Tg y se observa que al incrementarse la temperatura de reacción, dicho intervalo aumenta, de 20.5 C hasta 31.5 C , lo cual indica más homogeneidad en el sistema a 60 C que a 80 C, lo cual se corrobora con los resultados de Id , y por lo tanto de peso molecular.

VARIACION DEL INTERVALO DE T_g CON LA
TEMPERATURA PROCESO EN LOTE



COPOLIMERO E-A2EH 80/20

TEMPERATURA C

GRAFICA V.4.12

V.4.11 PROCESO EN LOTE. ENERGIA DE ACTIVACION (E_a)

EFECTO DE LA TEMPERATURA

La determinación de la E_a se realizó con base en la ecuación de Arrhenius. Por lo cual, hablaremos sólo de como dicho valor es función directa de la temperatura de reacción y que esto nos da una idea del comportamiento en la velocidad de polimerización a bajas conversiones.

En la tabla V.11.2 se encuentran los valores de V_p , K_p , $\ln K$ y $1/T$ para el proceso en lote a diferentes temperaturas, observándose que a mayor temperatura de reacción la V_p aumenta conforme a lo predicho, esto es más claro en la gráfica V.10.1 en donde se encuentra graficado el $\ln K$ contra $1/T$, de donde se calcula la E_a . Para saber si nuestros resultados están dentro de lo esperado, en la literatura (22) encontramos que la E_a para el E es de 11.7 kcal/mol, y como no se encuentra para el AZEH se tomó la del acrilato de *tert*-butil éster - que se asemeja en estructura al AZEH - que es de 4.4 kcal/mol y consideramos que el valor de la E_a para nuestro caso debe caer en este intervalo.

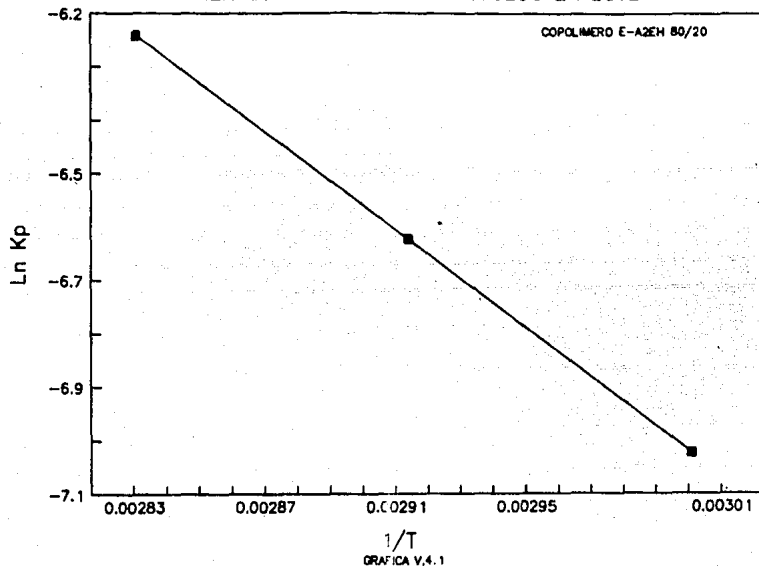
Así de la gráfica V.11.1, sabemos que la ordenada al origen es A (factor de frecuencia), la pendiente de la recta es el valor exponencial $-E_a/R$ y tomamos entonces $-E_a/R=m$ despejando la E_a tenemos que :

$$-E_a = m R$$

donde :

$$m = \text{pendiente de la recta}$$

ENERGIA DE ACTIVACION COPOLIMERO E - A-2EH
DIFERENTES TEMPERATURAS PROCESO EN LOTE



ENERGIA DE ACTIVACION

Temperatura (°C)	Vp	Vp mol/l s	Kp	Ln Kp	1/T K
60	1.023333	0.00128	0.000875	-7.02302	0.003001
70	1.613333	0.00202	0.00138	-6.62307	0.002914
80	2.233333	0.0028	0.00191	-6.24151	0.002831

TABLA V.4.11.1

m	R	Ea	A
(-Ea/RT)	Kcal/mol K	Kcal/mol	l/mol s
-4598.31	0.001978	9.0546	8.789 * E 7

TABLA V.4.11.2

R = constante de los gases

La E_a para este proceso se encuentra en la tabla V.11.2 al igual que el factor de frecuencia. Como puede observarse, la E_a cae dentro del intervalo propuesto, cercano a la E_a de E , por lo cual pensamos que tanto la V_p como la E_a son grandemente influenciadas por el comportamiento de este.

Los valores de la energía de activación se calcularon con tres temperaturas por lo tanto será necesario confirmarlos al incluir por lo menos otras tres temperaturas más. Por el momento los valores reportados caen dentro del intervalo de E_a esperado para este tipo de copolímeros.

Por lo tanto dichos valores pueden no concordar con τ_g bajos posteriores que lleguen a realizarse con el mismo sistema.

V.5 RELACIONES DE REACTIVIDAD

Con el fin de determinar las relaciones de reactividad; en la obtención de los copolímeros por el proceso en Lote, se alimentó al reactor la relación en % en peso de los monómeros que se deseaba tener en el copolímero final. A los productos obtenidos, se le s determinó la composición por medio de RMP y los resultados se muestran en la tabla (V.2.1)

Muestra	Composición Alimentación % mol		Composición final % mol	
	E	A2EH	E	A2EH
L - 1	90	10	90.2	9.8
L - 2	80	20	86.7	13.3
L - 3	70	30	80.2	19.8
L - 4	60	40	80	20
L - 5	50	50	62.8	37.2

Tabla V.2.1

Con estos resultados y utilizando la ecuación (III.1), se prepara la tabla (V.2.2) y la gráfica (V.2.1), en donde se observa la composición azeotrópica teórica y la experimental.

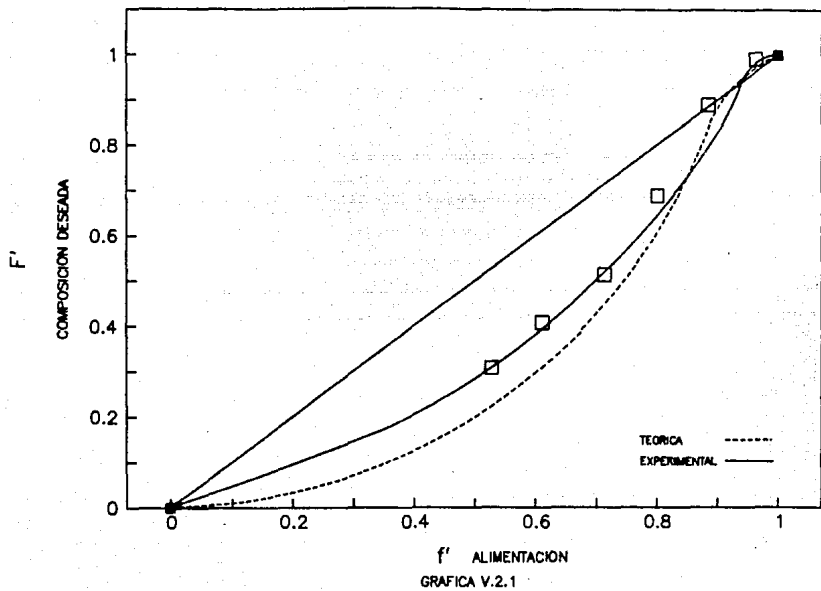
Se observa que la mezcla azeotrópica teórica, tiene un valor de 0.9 ; mientras que con los datos experimentales, el valor es de 0.87. Se observa también que los valores experimentales se acercan bastante al comportamiento teórico propuesto por la ecuación (III.1).

TABLA DE VALORES DE COMPOSICION AZEOTROPICA

Composición	f	f'	F	F'	% E
E - A2EH					
100 - 0		1		1	
95 - 5	19	0.95	19.41	0.95	
90 - 10	9	0.90	8.79	0.90	90.2
85 - 15	5.66	0.85	5.25	0.85	
80 - 20	4	0.80	3.50	0.80	86.7
75 - 25	3	0.75	2.46	0.75	
70 - 30	2.33	0.70	1.77	0.70	80.2
65 - 35	1.85	0.65	1.30	0.65	
60 - 40	1.50	0.60	0.96	0.60	80
55 - 45	1.22	0.55	0.70	0.55	
50 - 50	1	0.50	0.52	0.50	62.8
45 - 55	0.81	0.45	0.38	0.45	
40 - 60	0.66	0.40	0.28	0.40	
35 - 65	0.53	0.35	0.21	0.35	
30 - 70	0.42	0.30	0.15	0.30	
25 - 75	0.33	0.25	0.11	0.25	
20 - 80	0.25	0.20	0.07	0.20	
15 - 85	0.17	0.15	0.05	0.15	
10 - 90	0.11	0.10	0.03	0.10	
5 - 95	0.05	0.05	0.01	0.05	

Tabla V.2.2

MEZCLA AZEOTROPICA TEORICA Y EXPERIMENTAL
COPOLIMERO E - A2EH



Con estos resultados y con el apoyo de las relaciones (IV.6.1 , IV.6.2 y IV.6.3) se calcularon las relaciones de reactividad. Los resultados finales se encuentran en la tabla (V.2.3)

	$r_1 =$ Estireno	$r_2 =$ A2EH	
	Reportados	Fineman - Ross	Kelen - Tudos
r_1	0.94	0.929	0.92
r_2	0.26	0.239	0.25

Tabla V.2.3

De la tabla (V.2.3), se observa que los valores reportados y los que se obtuvieron experimentalmente, son muy cercanos. Con el objeto de tener un parámetro más de comparación se preparó la tabla (V.2.4). En donde se muestran los valores de relaciones de reactividad para sistemas semejantes.

	r_1	+/-	r_2	+/-
Estireno Ac.acrílico,sec-butil ester	0.97	0.05	0.28	0.05
Estireno Ac.acrílico,butil ester	0.76	0.13	0.17	0.06
Estireno Ac. acrilido	0.90		0.14	
Estireno Ac.acrílico,metil ester	0.90		0.13	

Tabla V.2.4

Como se observa, el valor de r_1 es bastante cercano al de otros sistemas en donde la estructura del otro monómero es muy parecida a la del A2EH. Mientras que para r_2 , el valor más cercano

es para el sistema Estireno - acrilato de sec butil éster. Y para los sistemas restantes es mayor dicho valor. Tomando en cuenta que son sistemas diferentes, los resultados quedan dentro de un intervalo en donde las estructuras son semejantes.

**VI ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS PROCESOS
EN LOTE Y SEMICONTINUO**

VI. ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS PROCESOS EN LOTE Y SC

A continuación, se presenta el análisis comparativo de ambos procesos. Se presenta en forma de resumen, de manera global y tratando de ser lo más concreto posible.

El tiempo promedio de reacción para ambos procesos fue de 240 minutos, tanto para el caso de la variación en la composición de alimentación como para el efecto de la temperatura.

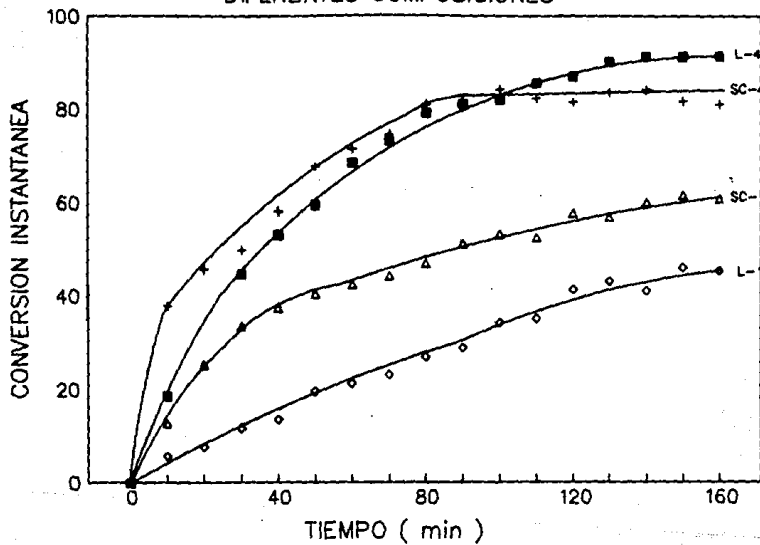
Dicho tiempo es el que Guillermo Valencia (26) reporta para el mismo sistema, pero con diferente objetivo al nuestro.

Como en otros trabajos en donde está presente el E para procesos en emulsión (4,6,7,8,9,23,24), la formación de sólidos, en los dos casos fue de manera ascendente conforme al tiempo de reacción. Tanto para el efecto de la temperatura como para la variación en la composición de alimentación.

Se observó también, mayor rapidez de formación de estos conforme aumentaba la concentración de A2EH en la composición.

Respecto a las conversiones, por el proceso SC se lograron mayores conversiones en menor tiempo - a 60 C - Como ejemplo, en la gráfica (VI.1) se encuentran los resultados para las reacciones SC-1,SC-4 y L-1,L-4. donde se observa dicho comportamiento. Por otra parte, las conversiones para el proceso en Lote fueron en promedio de 95% y del 83 % para el SC.

CONVERSION INSTANTANEA VS TIEMPO DE REACCION
DIFERENTES COMPOSICIONES



GRAFICA VI.1

Paul Fram y colaboradores (4) reportan en su trabajo que por el proceso SC se logran mayores conversiones en menor tiempo, comparándolo también con un proceso en lote. Lo mismo se presentó en nuestro trabajo, en donde el proceso SC genera mayores conversiones en menos tiempo.

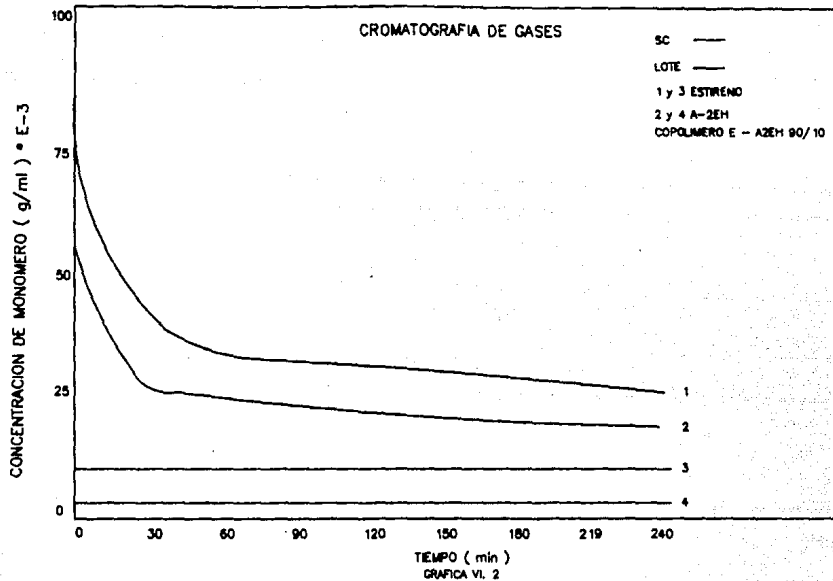
Respecto al efecto de la temperatura de reacción, por ambos procesos a mayor temperatura las conversiones son más altas. Dando el proceso SC los valores finales más altos.

Por otra parte, los rendimientos para el proceso en lote son mayores, siendo en promedio del 90% y del 80% para el proceso SC, esto a 60 C como temperatura de reacción. A pesar de que el proceso SC presenta conversiones más eficientes, como puede observarse en la gráfica (VI.12) en donde se encuentra el monómero residual VS tiempo de reacción, monitoreado por cromatografía de gases. El Proceso en Lote rindió valores más altos.

Uno de los aspectos más importantes son la composición final de los copolímeros, ya que de esta dependen las propiedades finales de los mismos. Nuevamente, Guillermo Valencia reporta en su trabajo, que la composición final de los copolímeros es siempre más rica en E a lo esperado. En nuestro trabajo, también por el proceso en Lote los copolímeros obtenidos son más ricos en E a lo propuesto. Y esto es aún más claro cuando se considera el efecto de la temperatura.

Para el proceso SC, prácticamente las composiciones finales son las que se propusieron, siendo las más apegadas

MONOMERO RESIDUAL VS TIEMPO DE REACCION
TEMPERATURA DE REACCION 60 °C



las que resultaron de las reacciones SC-1, SC-2 y SC-3. Respecto al efecto de la temperatura de reacción, conforme se incrementa, la composición final de los copolímeros es menos rica en E, indicando así que el A2EH aumenta su eficiencia de adición a las cadenas poliméricas al aumentar la temperatura.

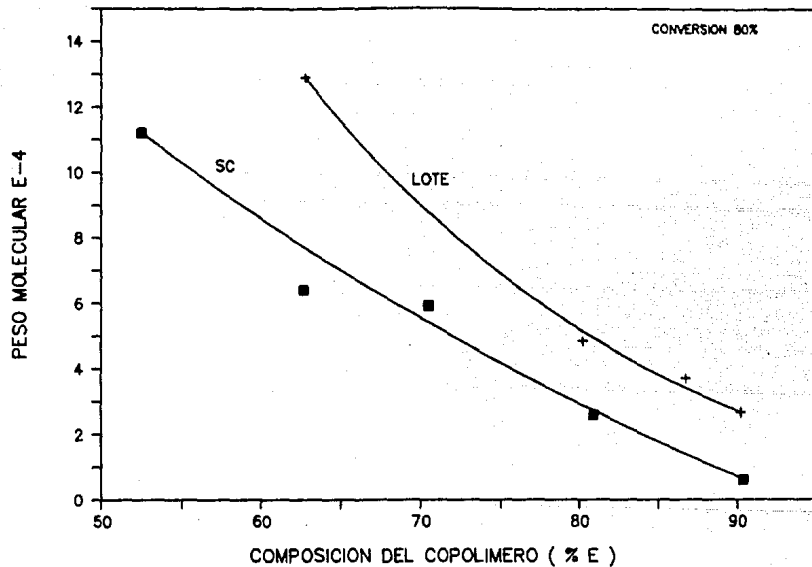
En ambos casos, la composición de alimentación es diferente a la composición final de los copolímeros (f_1 / F_2), Lo anterior se basa en las relaciones de reactividad de los monómeros, ya que estas definen la manera en la cual se van a adicionar.

Como se mencionó con anterioridad, la composición final de los copolímeros determina las propiedades que estos tengan. Por otra parte, también dependen de las propiedades de los homopolímeros. Por lo cual el peso molecular también depende de la composición. El proceso en Lote presenta pesos moleculares más elevados a los del SC, para una temperatura de 60 C. Lo cual entra en lo propuesto, en donde, conforme aumenta la concentración de A2EH en la formulación dicho valor aumenta.

Por el proceso SC a pesar de que el A2EH se adiciona en mayor proporción o de manera más eficiente, los pesos moleculares son menores. Lo cual nos habla de que por este proceso se tiene un mejor control en el grado de polimerización. Tal comportamiento se aprecia mejor en la gráfica VI.3 en donde se encuentra el peso molecular VS la composición.

Como consecuencia de lo anterior, el índice de

PESO MOLECULAR VS COMPOSICION
COPOLIMERO E-A2EH DIFERENTES COMPOSICIONES



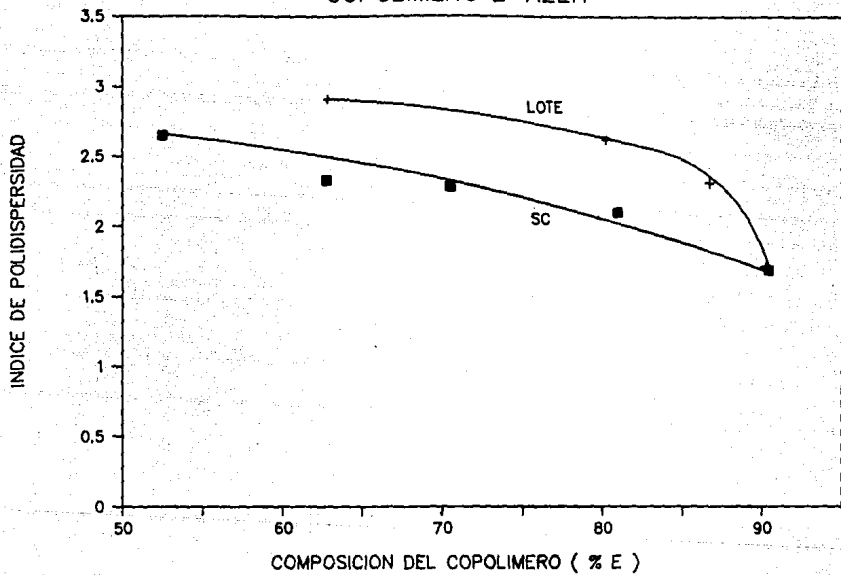
GRAFICA VI.3

polidispersidad (I_d), es más amplio para el proceso en Lote. Y como se observa también en la gráfica (VI.4) I_d VS composición, a mayor proporción de A2EH se hace más amplio.

De esta manera, el proceso SC presenta una mayor homogeneidad en el grado de polimerización, a pesar de que conforme aumenta la proporción de A2EH el I_d se torna más amplio. A mayor Temperatura de reacción, para ambos procesos los pesos moleculares son menores. Y el proceso en Lote sigue presentando los valores más altos. La razón por la cual decrece el peso molecular se debe a un aumento en el número de radicales libres formado al aumentar la temperatura. De esto, nuevamente se deriva que el I_d sea más amplio a mayor temperatura de reacción, ya que al haber más centros activos la proporción de monómeros tiende a variar más en el sentido de cantidad para cada centro. Aumentando así la heterogeneidad en el grado de polimerización. Ver gráfica (VI.5) peso molecular VS temperatura y gráfica (VI.6) I_d VS temperatura.

La temperatura de transición vítrea (T_g) depende fuertemente de la composición final de los copolímeros, así como de la homogeneidad estructural de los mismos. Para ambos procesos a 60 C, conforme aumenta el contenido de A2EH dicha propiedad disminuye, lo cual se entiende puesto que la T_g de su homopolímero es mucho menor a la del poliestireno. Al observar las composiciones finales por el proceso en Lote, son muy parecidas para las reacciones L-3 y L-4, dando como resultado que sus valores de T_g también lo sean.

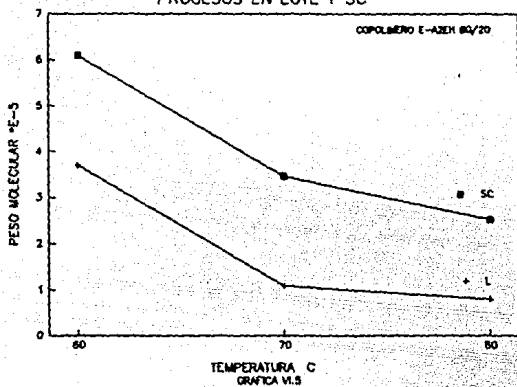
Id VS COMPOSICION
COPOLIMERO E-A2EH



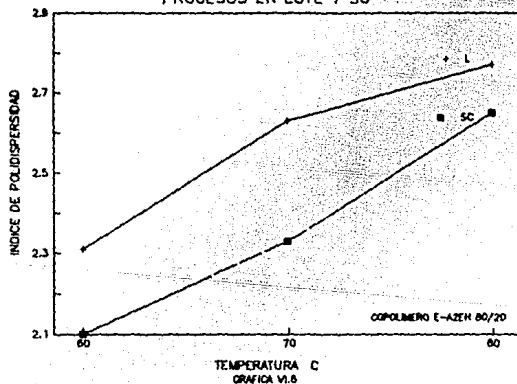
GRAFICA VI.4

PESO MOLECULAR VS TEMPERATURA DE REACCION
PROCESOS EN LOTE Y SC

165



Id VS TEMPERATURA DE REACCION
PROCESOS EN LOTE Y SC



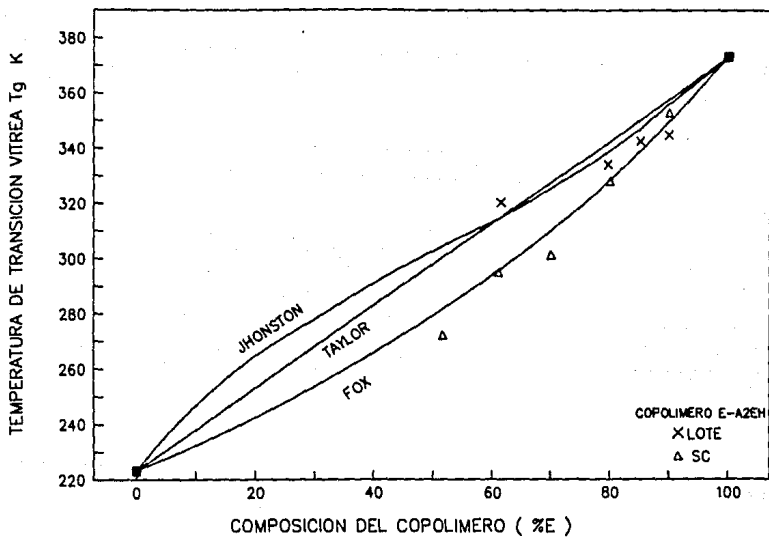
Y al compararlos con los del proceso SC, resultan ser más altos, lo cual se entiende ya que los copolímeros finales son más ricos en E. Por otra parte, como se observa en la gráfica (VI.7), los valores de Tg se apegan más a los predichos por el modelo de Fox.

Para el efecto de la temperatura, dichos valores son también menores para el proceso SC, lo cual se debe a que conforme aumenta la temperatura de reacción la cantidad de E es menor. En cambio, para el proceso en Lote, la composición final casi no varía y la cantidad de E es mayor a la propuesta, por lo cual tanto son mayores los valores de Tg como con poca variación. Gráfica (VI.8) Tg VS temperatura de Reacción.

La viscosidad intrínseca, depende directamente del peso molecular. En este caso, los pesos moleculares más altos fueron para el proceso en Lote, por lo cual se esperaban viscosidades mayores. Sin embargo, la proporción de A2EH en los copolímeros en el proceso SC provoca una mayor interacción con el disolvente, así como su volumen hidrodinámico es mayor, por lo tanto su viscosidad aumenta. En cambio el proceso en Lote presenta una proporción de A2EH menor, por lo cual su viscosidad no es la esperada respecto al peso molecular. Aunque son muy parecidas en ambos casos, como puede observarse en la gráfica (VI.9).

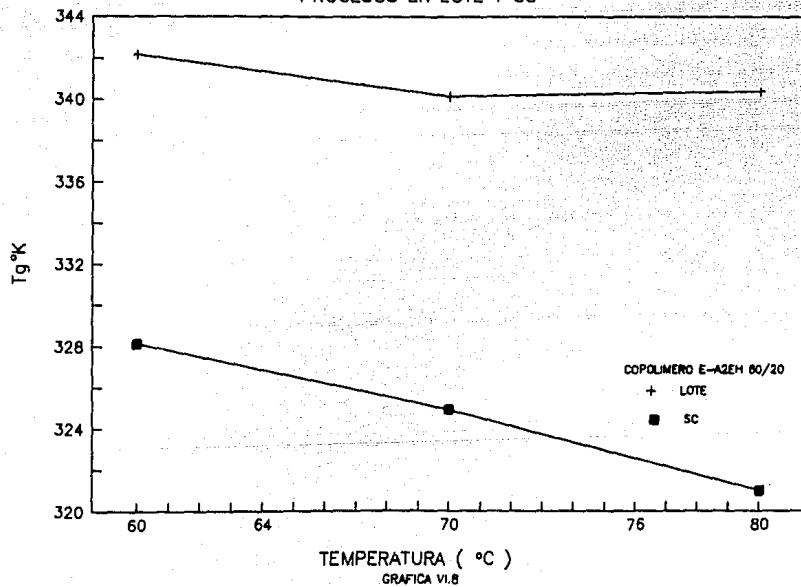
Para el efecto de la temperatura de reacción, se corrobora que dicha propiedad es función del peso molecular, para el proceso SC. Este presenta mayores pesos moleculares

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA TEORICA Y EXPERIMENTAL
DIFERENTES COMPOSICIONES

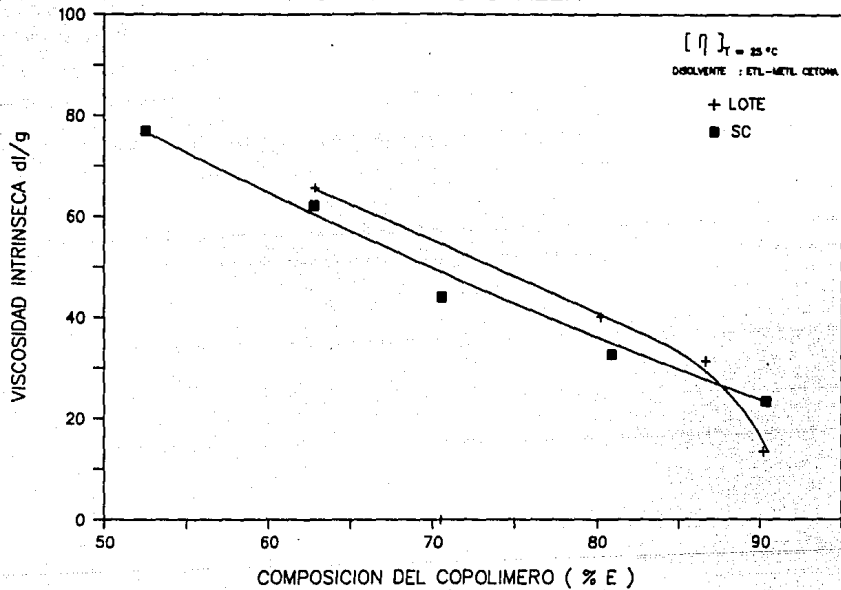


GRAFICA VI.7

Tg VS TEMPERATURA DE REACCION
PROCESOS EN LOTE Y SC



VISCOSIDAD INTRINSECA VS COMPOSICION COPOLIMERO E-A2EH



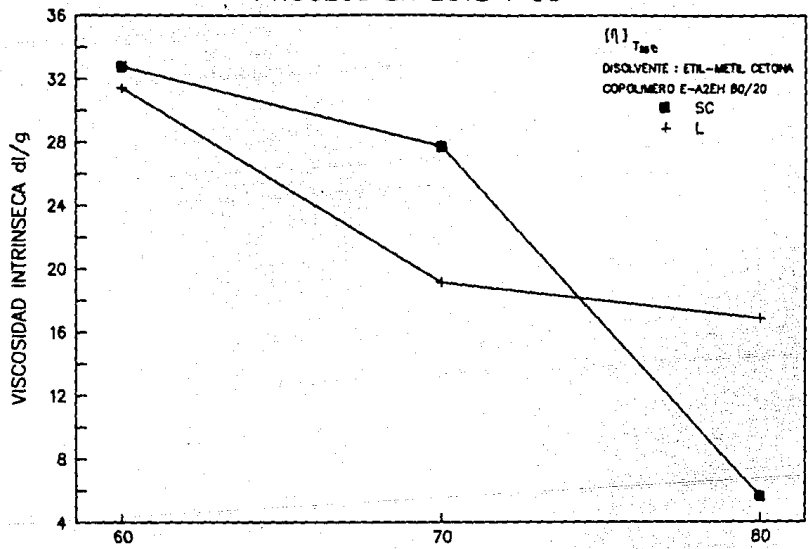
GRAFICA VI.9

y decrecen al aumentar la temperatura de reacción - sin dejar de ser mayores que los del proceso en Lote -. Por otra parte, la proporción de AZEH también aumenta al aumentar la temperatura de reacción, por lo cual la viscosidad intrínseca es mayor. Gráfica (VI.10) viscosidad intrínseca VS temperatura de reacción.

La densidad del poli-AZEH es menor que la del poli-E. Por lo cual, al aumentar la proporción del primero la densidad del copolimero final decrece. El proceso SC tanto para la variación de composición en la alimentación como para la variación de la temperatura de reacción, presenta las densidades menores. Lo cual se basa nuevamente en la composición final de los copolímeros. También, en ambos procesos, la temperatura de reacción prácticamente no tiene efecto alguno, sin embargo, la densidad sigue siendo mayor para el proceso en lote. Gráficas (VI.11 y VI.12)

Respecto a la velocidad de polimerización, el proceso SC presenta los valores más altos. Eso visualiza al entender que conversiones más altas se logran en menor tiempo. Lo cual se fundamenta en la velocidad de alimentación de los monómeros y se sabe que al tener una velocidad de alimentación menor a la de polimerización, se logran altas conversiones en tiempos más cortos. (24) Aunado a esto, el incremento en la temperatura de reacción genera velocidades de polimerización aún más altas ya que la formación de radicales libres también aumenta, como puede observarse en la gráfica (VI.13), en donde se encuentra la V_p VS tempe -

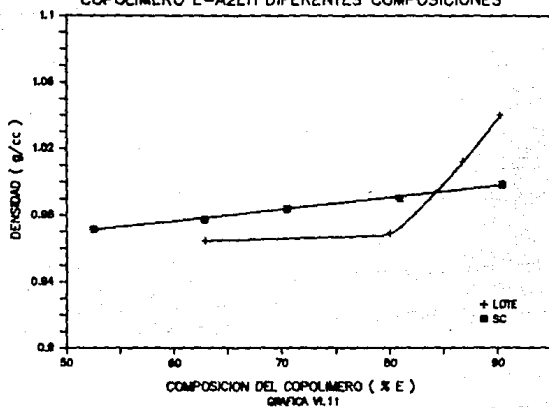
[η] VS TEMPERATURA DE REACCION
PROCEOS EN LOTE Y SC



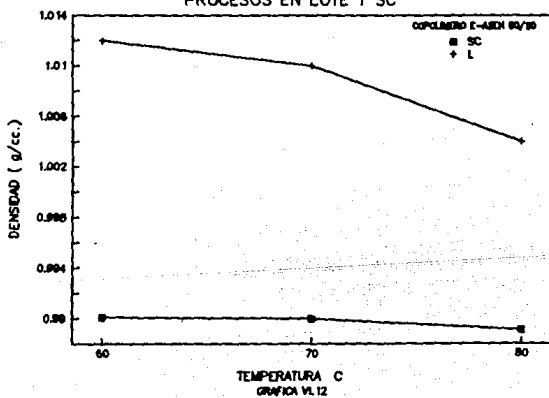
TEMPERATURA C
GRAFICA VI. 10

DENSIDAD VS COMPOSICION
 COPOLIMERO E-A2EH DIFERENTES COMPOSICIONES

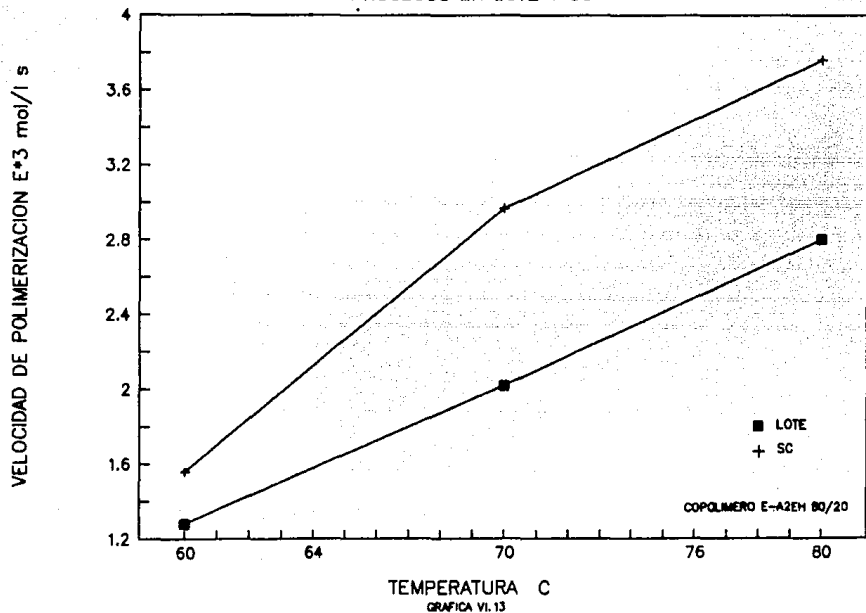
172



DENSIDAD VS TEMPERATURA DE REACCION
 PROCESOS EN LOTE Y SC

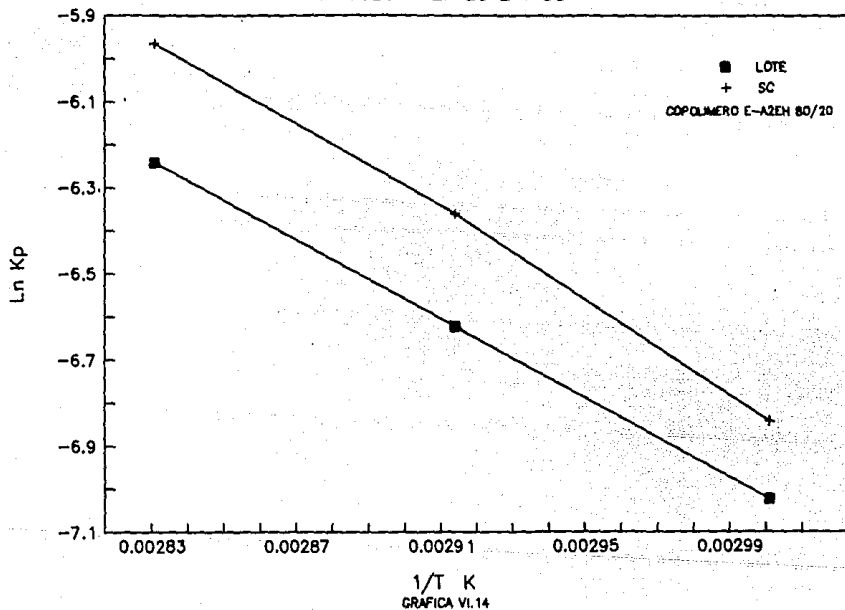


VELOCIDAD DE POLIMERIZACION DIFERENTES TEMPERATURAS
PROCESOS EN LOTE Y SC



ratura de reacción. Para la E_a , al tener las mismas condiciones de reacción - temperatura, agitación, etc. -, esta debería ser la misma en ambos casos ya que el sistema es el mismo. Y una V_p mayor por el proceso SC no es más que eso. Sin embargo, para dicho proceso, la E_a resulto ser ligeramente menor, pero los valores de ambos procesos quedan en el intervalo para los valores correspondientes de los homopolimeros, acercándose más al del E. La gráfica (VI.14) muestra las energías de activación para ambos procesos. La razón por la cual el proceso SC aparece por encima del proceso en lote se debe a una mayor V_p .

ENERGIA DE ACTIVACION
PROCESOS EN LOTE Y SC



**VI CARACTERIZACION DE LOS COPOLIMEROS
POR RMN e IR**

VII CARACTERIZACION DE LOS COPOLIMEROS POR RESONANCIA
MAGNETICA PROTONICA (RMP) Y ESPECTROSCOPIA
INFRARROJO (IR)

INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS CORRESPONDIENTES

Por medio de la RMP, se determinó la composición de cada uno de los copolímeros obtenidos por ambos procesos, tanto por la variación en la composición de alimentación, como por el efecto de la temperatura.

La manera como se realizó dicho análisis es el siguiente : (27)

Copolímero SC-1. Composición teórica 90-10 E-A2EH

Del espectro, las señales para el anillo aromático del estireno, están entre 7 y 8 ppm. Mientras que para los del A2EH se encuentran entre 4 y 1 ppm.

La integración para el E abarca los 5 protones del anillo aromático y los 3 del grupo vinílico. Mientras que para el A2EH son 20 protones.

Estireno integra 41 puntos

$$E = 41/5 = 8.2 * 3 = 24.6$$

Se multiplica por 3, por ser los tres protones del grupo vinílico.

A2EH integra 42 puntos

$$A2EH = 42 - 24.6 = 17.4/20 = 0.87$$

Son 24.6 puntos para cada protón del E y 0.87 puntos para cada protón del A2EH.

En total son $8.2 + 0.87 = 9.07$ que es el 100%

100 protones \pm 8.2 protones de E/9.07 protones = 90.4 % E
la diferencia es de A2EH 9.59 % A2EH .

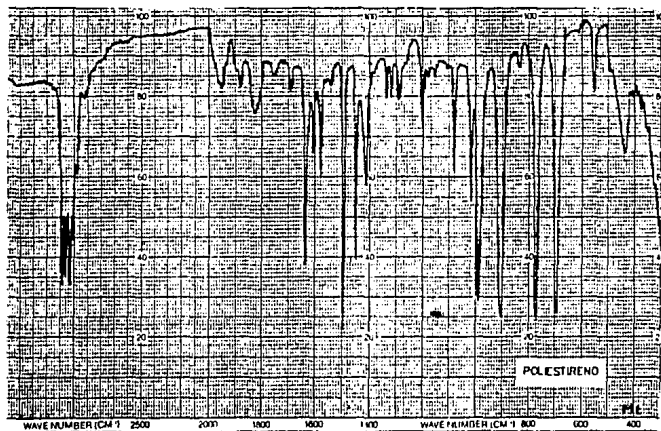
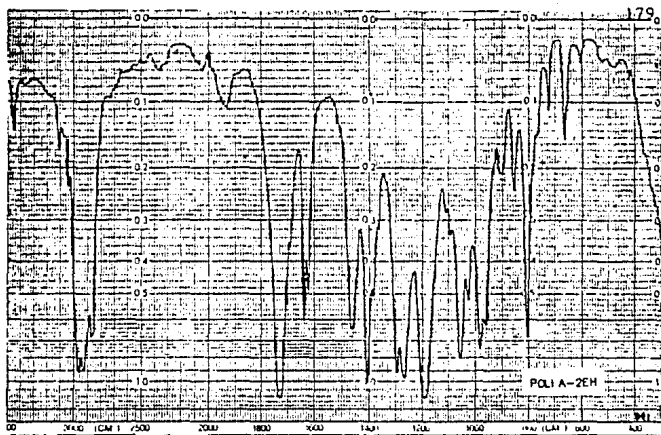
Lo mismo se realizó para todos los copolímeros. A continuación se anexan los espectros de diferentes composiciones.

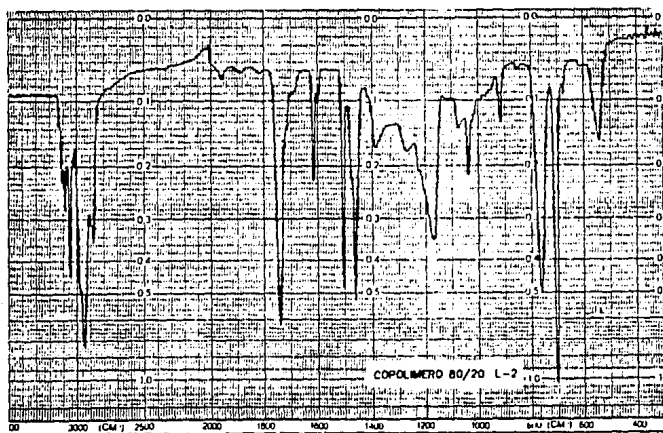
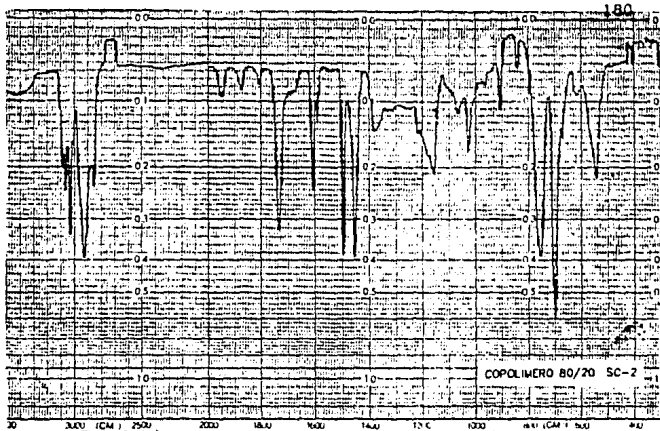
Para los espectros de IR, la manera en que nos apoyamos en esta técnica fue el identificar las bandas correspondientes a los grupos funcionales y característicos de los homopolímeros. (28)

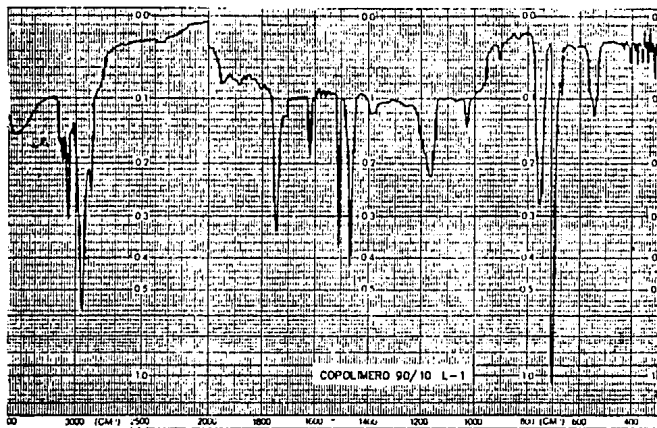
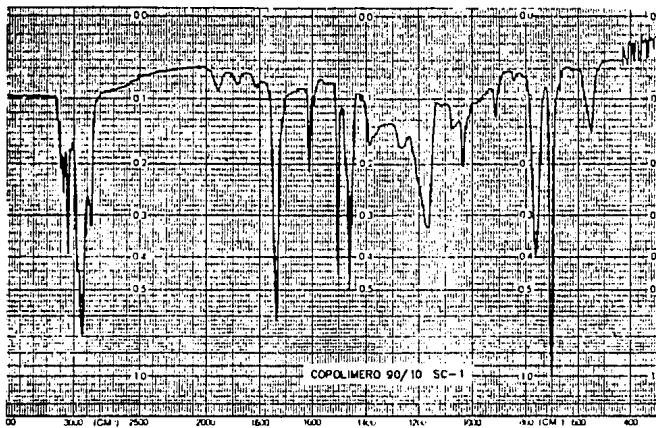
De esta manera corroboramos, junto con la RMP la presencia de los dos monómeros en los copolímeros sintetizados. El análisis general es el siguiente :

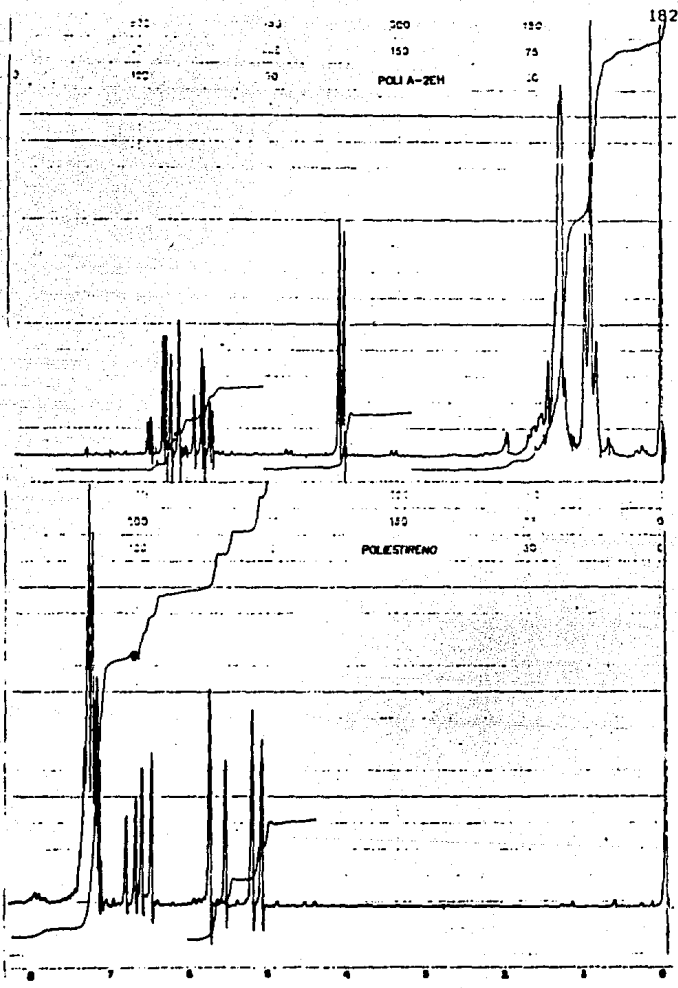
Copolimero SC-1	Composición teórica 90-10
Banda	Grupo (señal)
2850	C - H saturado
2910	C - H saturado
1425	metilos y metilenos
1390	metilenos
3000 y 3020	C - H insaturado
1600 y 1500	aromaticidad
1800 y 2000	sobretonos de monosustitución
690	monosustitución
1720	grupo carbonilo
1200	éster del tipo RCOOR

La señal para el grupo vinílico no aparece, ya que es en este grupo donde se realiza la adición del A2EH.

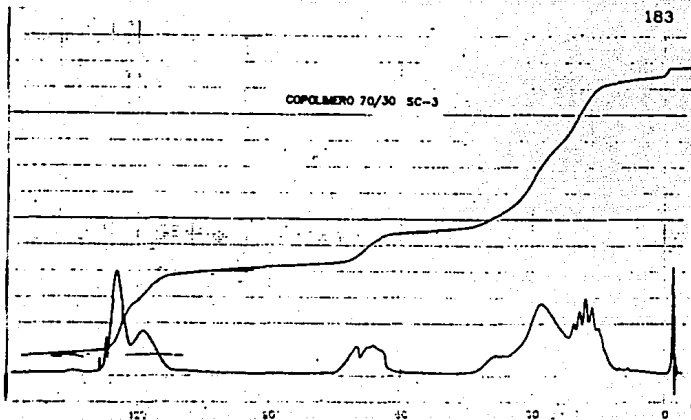




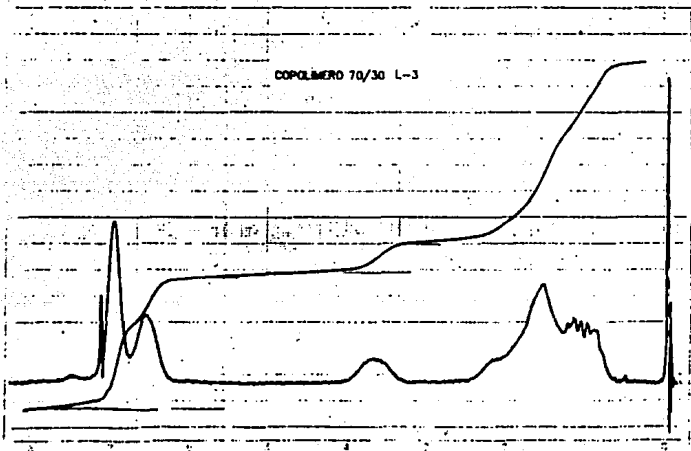


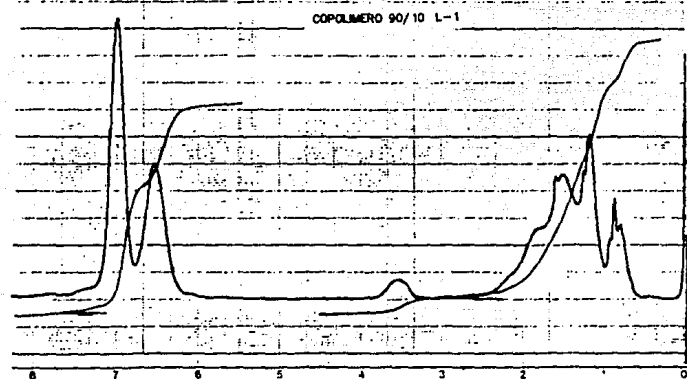
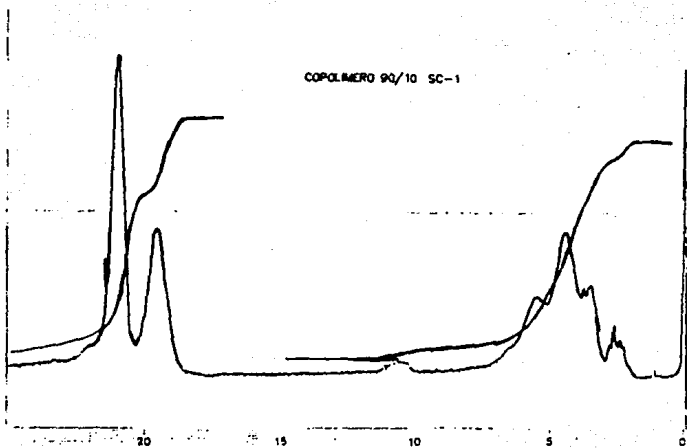


COPOLIMERO 70/30 SC-3



COPOLIMERO 70/30 L-3





- Mayor velocidad de reacción en el proceso SC
- Se alcanzan conversiones altas en tiempos más cortos en el proceso SC
- A mayor contenido de A2EH en la formulación la velocidad de polimerización se incrementa
- Hay un mejor control de las propiedades finales de los copolímeros por el proceso SC
- El comportamiento de los procesos, para la obtención de éste copolímero se ajusta a lo que se reporta en la literatura para otros sistemas de copolimerización
- La temperatura de reacción influye más en los copolímeros obtenidos por el proceso SC
- Se obtienen pesos moleculares más bajos y con un M_w más estrecho por el proceso SC
- La velocidad de alimentación es un parámetro importante a considerar en el proceso SC
- La cantidad de monómero residual es menor en el copolímero obtenido por el proceso SC. Por lo cual dicho proceso resulta ser bastante eficiente
- El comportamiento de algunas propiedades físicas determinadas Tg, densidad, viscosidad intrínseca, se ajusta a lo que predicen las teorías
- Los valores de Tg, viscosidad intrínseca y densidad de los copolímeros obtenidos, se sitúan dentro de los valores de los homopolímeros
- Se determinaron constantes físicas para un producto de gran importancia a nivel industrial que no se encuentran reportadas
- A medida que el contenido de A2EH es mayor en la composición el producto final es más difícil de trabajar

IX BIBLIOGRAFIA

1. Vanderhoff J.W., Mechanism of emulsion polymerization
J.Pol.Sc., Polymer Symposium 75 (1985).
2. Reyes M.A. y García R.R., Copolimerización en emulsión de Estireno-Acrilato de butilo. (I)Efecto del n-dodecil mercaptano.(II)Efecto del Lauril sulfato de sodio.,F.Q., U.N.A.M., México 1985.
3. Rodríguez F., Principios de sistemas de polímeros.
El Manual moderno, México, 1982.
4. Paul F. y et al Emulsion Polymerization by Continuous feed of Reactants. Industrial and Engineering Chemistry. 47, 5, (1955).
5. Fraga G.J.A., Síntesis de poliestireno en emulsión. (I)Condiciones para obtener coloides modelo. F.Q., U.N.A.M., México, 1987.
6. Hinojosa Z.E., Copolimerización en emulsión de metil metacrilato-estireno. Proceso semicontinuo. (I)Efecto de la secuencia de adición de los monómeros. (II)Efecto del porcentaje de mezcla intermedia de monómeros. F.Q., U.N.A.M., México, 1987.
7. Princen L.H. y De Vena, J.Am.Chem.Soc., 84, 269, (1962).
8. Cortez M.A y Santiago A.R., Proceso semicontinuo para la obtención de copolímeros Estireno-Metil metacrilato. F.Q., U.N.A.M., 1987.
9. Bataille P. y et al. On semicontinuous polymerization of vinyl acetate. J. of App.Pol.Sc. 22 (1978).

10. Gilbert R.G. y Napper D.H. The direct determination of kinetic parameters in emulsion polymerization systems. *Macromol. Chem. Phys.*, C23(1) (1983).
11. Uribe V.M. y Mehrenberger P.Y., Los polímeros. Síntesis y caracterización. Limusa, México, 1980.
12. Odian G.G., Principles of polymerization. Wiley 2^a ed., N.Y. 1981.
13. ASTM D - 3918 - 82
14. ASTM D - 3593 - 80
15. ASTM D - 2857 - 70
16. ASTM D - 792 - 66
17. Cruz E.M.A., Comportamiento térmico de copolímeros al azar. Estudio de los sistemas EA-S, EA-AN, BuMA-MMA, S-BuA., F.O., U.N.A.M., México, 1982.
18. Dr. Palacios A.J., Dr. Helio F.R., Dr. Ambler M. y Dr. Guillot J., Caracterización de los copolímeros. Soc. Química de México, México, 1982.
19. Desphande D.D., Physical chemistry of macromolecules. Visual Publications. India, 1984.
20. Guillot J., Computer simulation of the glass transition temperature of random copolymer blends. IV Simposio nacional de polímeros. Oaxtepec, Morelos. Septiembre 20-22, 1989.
21. Billmeyer F.W., Ciencia de los polímeros. Reverté, México 1978.
22. Brandup J. y Immergut E.H., Polymer Handbook, John Wiley and Sons, New York, 1975.

24. del Rio Castillo Gerardo. Cálculo teórico predictivo de la composición química y la Temperatura de transición vítrea de copolímeros al azar. Estireno - Acrilato de 2-etil hexilo. F.O., U.N.A.M., México, 1990.
25. Castellan G.W., Fisicoquímica, Fondo Educativo Interamericano México, 1974.
26. Valencia R.G., Efecto del agente de transferencia (n-butyl-mercaptano y n-dodecil mercaptano) en la copolimerización en emulsión del poli(estireno-co-acrilato de 2-etil hexilo). F.O., U.N.A.M., México, 1986.
27. Parik V.M., Absorption Spectroscopy of Organic Molecules. Addison - Wesley , New York, 1988.
28. Nakanishi Koji y *et al*, Natural products Chemistry. Kodansa LTD. Tokyo, Vol I y II, Academic Press Inc. N.Y., 1974.