

21
24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
Z A R A G O Z A**

**IDENTIFICACION Y CUANTIFICACION DE LOS
MONOMEROS PRESENTES EN EMULSIONES
VINIL/ACRILICAS.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
PEDRO ALFONSO PEIMBERT FLORES



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1991



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.

INDICE

	Pág.
<u>INTRODUCCION Y OBJETIVOS.</u>	1
<u>I.- GENERALIDADES.</u>	
I.1.- Polimerización en Emulsión.	4
I.2.- Espectroscopia Infrarroja.	11
I.3.- Cromatografía de Gases.	16
<u>II.- MARCO TEORICO.</u>	18
<u>III.- DESCRIPCION DEL METODO DE ANALISIS PARA EMULSIONES VINIL/ACRILICAS.</u>	
III.1.- Determinación del % de Resina presente.	22
III.2.- Preparación de la Muestra para Espectroscopia IR.	23
III.3.- Saponificación de la Emulsión.	25
III.4.- Cromatografía del Destilado de Saponificación.	28
III.5.- Determinación del % de Aditivos en la Resina.	31
III.6.- Espectroscopia IR del Residuo Saponificado.	32
<u>IV.- MEMORIA DE CALCULO.</u>	
IV.1.- Emulsión Vinílica.	34
IV.2.- Emulsión Vinil/Acrílica.	34

IV.3.- Emulsión Acrílica.	35
V.- <u>RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.</u>	37
V.1.- Emulsión Vinílica.	42
V.2.- Emulsión Vinil/Acrílica.	46
V.3.- Emulsión Acrílica.	53
VI.- <u>CONCLUSIONES.</u>	61
VII.- <u>BIBIOGRAFIA.</u>	63

INTRODUCCION

Debido principalmente al uso tan extenso que en la industria tienen las emulsiones vinil/acrílicas, surge paralelamente a este crecimiento la necesidad de desarrollar metodologías, - ya sea, para investigar nuevos usos o aplicaciones ó para -- realizar actividades de control de calidad de las mismas.

En este sentido se desarrolla el presente trabajo, el cual será de utilidad para la industria, pues por medio de la metodología analítica propuesta, se podrán identificar y cuantificar los monómeros presentes en emulsiones vinil/acrílicas.

Esto se logra a través de dos técnicas instrumentales: la espectroscopía de infrarrojo (IR) y la cromatografía de gases; aunadas a una técnica volumétrica, representada por una reacción de saponificación.

Estas tres técnicas en conjunto obtienen buena reproducibilidad de resultados, lo cual es indispensable en cualquier metodología analítica.

Otro punto importante, es que el método desarrollado involucra el uso de equipo común en cualquier Laboratorio de Análisis.

sis en la Industria (Espectroscopia de Infrarrojo y Cromatografía de Gases), presentando así, una alternativa a otras metodologías que pudieran basarse en el uso de equipo más sofisticado y que son de uso más restringido en la mayoría de los Laboratorios de Análisis de la Industria debido a su alto costo.

OBJETIVOS

- 1) DESARROLLAR UNA METODOLOGIA DE ANALISIS PARA IDENTIFICAR Y CUANTIFICAR LOS MONOMEROS PRESENTES EN UNA EMULSION - VINIL/ACRILICA.
- 2) COMPROBAR LA METODOLOGIA DE ANALISIS.
- 3) DETERMINAR APLICACIONES, EXTENSIONES Y LIMITACIONES DE LA METODOLOGIA APLICADA.

I.- GENERALIDADES.

Para tener un panorama más claro del desarrollo del método analítico, conviene revisar en forma sucinta algunos temas directamente relacionados con el trabajo.

I.1.- Polimerización en Emulsión.

Este tipo de polimerización se efectúa en medio acuoso, en el que el monómero no es soluble o lo es escasamente. Con ciertas medidas auxiliares, como son la agitación y la presencia de surfactantes, se permite que al adicionar una sustancia no polar en el agua, como son los monómeros, éstos se dispersen en ella en forma de micelas estables, donde en el interior de cada una de ellas se llevará a cabo la polimerización. El tamaño de las micelas y sus características dependerán del grado de polimerización deseado.

Es importante conocer cómo está formada una emulsión -vinil/acrílica, por lo cual es necesario enlistar las principales sustancias que contiene una formulación típica, para con ello certificar la presencia de los aditivos, los cuales tendrán cierto grado de interferencia al tratar de cuantificar los monómeros presentes.

Existe una gran diversidad de formulaciones para las emulsiones vinil/acrílicas, éstas dependen básicamente del uso que se pretenda dar finalmente a tal emulsión. La polimerización en emulsión va ligada estrechamente al empleo de iniciadores solubles en agua, aunque generalmente insolubles en el monómero.

Los cambios en las formulaciones y con ellas sus características y usos dependen principalmente de: el monómero ó monómeros involucrados; por ejemplo, los monómeros de bajo peso molecular (acetato de vinilo y acrilatos - de metilo y etilo) tienden a formar películas rígidas, mientras que monómeros de alto peso molecular (acrilato de butilo y 2 etilhexilo) tienden a formar películas -- flexibles llegando incluso a ser chichosas, éstas características hacen que la gama de combinaciones para obtener propiedades intermedias sea enorme.

Pero no sólo se pueden cambiar las características con el (los) monómero (s) usado (s), sino que, también con las concentraciones de los aditivos utilizados en la emulsión, ésto hace prácticamente ilimitada la variedad en las características finales del polímero y con ello sus usos. La presencia de estos aditivos en el desarrollo de la metodología analítica, interfiere de tal manera, que es indispensable cuantificar la suma de todos ellos

para obtener valores fidedignos durante la cuantificación de los monómeros. A continuación se enlistan los principales componentes y su función (1,2,3):

- a) El Monómero Funcional. Que puede ser en este caso acetato de vinilo y/o cualquier acrilato (metilo, etilo, butilo, 2 etilhexilo) y cuya función es la principal o sea, formar la película al secar la emulsión. Esta polimerización se lleva a cabo por adición radical libre.
- b) La Fase Acuosa. El agua no sólo provee el medio de dispersión, sino que, también sirve como medio difusor de las adiciones de monómero y como solvente de los surfactantes, coloides, catalizadores, etc.. En suma, es un medio de dispersión de gotas de monómero que alimentan las crecientes cadenas de polímero. Aún más importante es su función como un excelente medio de transferencia de calor, permitiendo disipar rápidamente la gran cantidad de calor exotérmico durante la reacción de polimerización.
- c) Surfactante ó Emulsificante. Su función básica es lograr dispersar el monómero funcional en el agua en la

cual es prácticamente insoluble, ésto se logra por medio de su propiedad anfifílica; esto es, que la molécula de surfactante presenta una zona con propiedades apolares y la terminación de la molécula presenta propiedades polares pudiendo ser o no iónicas.

La mayor estabilidad de la emulsión se logra cuando las moléculas de surfactante se aglomeran de tal manera que su porción polar sea la que interactúe con el agua y el resto de la molécula, la parte apolar, se asocia con el monómero funcional, fuera de la interacción directa con el agua, lo cual provocará la producción de aglomeraciones esféricas con un centro totalmente apolar llamadas "micelas".

Los emulsificantes iónicos provienen de la adición de un radical iónico inorgánico en una cadena orgánica, pudiendo ser catiónicos ó aniónicos.

Los emulsificantes catiónicos son aquellos en que se incorpora un radical catiónico, por ejemplo la sal obtenida en la saponificación de un ácido orgánico. Su poder emulsificante es reducido y con ello su uso.

Los surfactantes aniónicos resultan cuando se incorpora un radical aniónico en una cadena orgánica. Tienen alto poder emulsificante por lo cual su uso está muy

extendido en la producción de emulsiones vinil/acrílicas. Como ejemplos se tiene al alquil aril sulfonato de sodio y al diacetil-éster de sodio del ácido sulfosuccínico.

Los surfactantes no iónicos son aquellos cuya parte soluble en agua está conformada por radicales con un número grande de oxígenos y con ello un gran poder emulsificante, por tener tendencia hidrófila con los oxígenos e hidrófoba en el resto de la molécula. Entre éstos sobresalen de manera prominente los derivados del óxido de etileno (polioxietilato de alcohol sódico y el éter alquil fenil polietilenglicol).

La concentración de surfactante en la emulsión debe ser mínima para evitar problemas de lavabilidad de la película seca, así como de formación de espuma al elaborar la emulsión.

- d) Coloide Protector. Estas sustancias previenen la aglomeración de las micelas formadas y evitan así la sedimentación de partículas sólidas, produciendo a su vez un efecto estabilizador y aumentando la viscosidad. Estas sustancias son regularmente moléculas grandes con presencia de varios grupos OH- que las hace solubles en agua, las más usadas son: alcohol polivinílico

co, metil celulosa e hidroxietil celulosa.

Como el coloide protector es soluble en agua y rodea al polímero, al dejar secar una película, el coloide queda envolviendo las micelas de polímero, por lo que al tener contacto la película seca con agua, si hay exceso de coloide protector, favorecerá la reincorporación de agua al polímero, disminuyendo la lavabilidad de la película seca. También sucede que cuando no hay una incorporación completa envolviendo a las partículas del polímero hay una pequeña resistencia a formar la película; por estas razones, es deseable que la concentración del coloide protector sea lo más baja posible.

e) Iniciadores.- Son casi siempre peróxidos o persulfatos que favorecen la formación de radicales libres en la polimerización y según su concentración se puede manejar una temperatura más baja de reacción y favorecer con ésto, la producción de polímeros de alto peso molecular, además de evitar tiempos de polimerización muy largos.

f) Soluciones Reguladoras. Las emulsiones son sensibles a cambios en el pH. Cada sistema tiene un pH óptimo -

para obtener la estabilidad de la emulsión, ésto se hace usando soluciones amortiguadoras a base de bicarbonato de sodio, fosfato monosódico y acetato de sodio que evitan posibles fluctuaciones en el pH, que pueden traer como consecuencia posibles hidrólisis.

- g) Modificantes. Son sustancias variadas que pueden añadirse en la polimerización para variar el peso molecular del polímero obtenido debido a que puede producirse o prevenir ramificaciones o puentes cruzados, las sustancias más utilizadas son: los mercaptanos, aldehídos y cloruros alifáticos. Otro tipo de aditivos se utilizan para dar mayor flexibilidad a las películas de la resina como son los plastificantes.
- h) Antiespumante. Son sustancias adicionadas para evitar la formación de espuma al polimerizar en emulsión, debido a la presencia de surfactantes y/o coloides que bajan la tensión superficial aunados a la agitación presente. Casi todos son compuestos derivados de silicatos.
- i) Conservadores. Como su nombre lo indica son sustancias utilizadas para preservar la emulsión con el pa-

so del tiempo, ya que pueden presentar problemas de -
formación de hongos para evitar esto normalmente se -
añade formaldehído.

Se debe contemplar que, si bien el uso de aditivos a-
yuda a modificar ó proporcionar determinadas caracte-
rísticas al polímëro, su uso, a la larga; debido al -
paso del tiempo, cambios de temperatura, exposición al
sol, agua y ambiente, etc.,favorecerá la migración de
éstos con la consecuente pérdida de propiedades de la
película (4).

I.2.- Espectroscopia Infrarroja.

Esta técnica se utilizará para clasificar la emulsión -
en vinilica, vinil/acrìlica ó acrìlica; así como para -
corroborar la completa reacción de saponificación.

Cuando la materia absorbe energía infrarroja aumenta su
contenido de energía vibracional, esto es, hay cambios
en la energía potencial y cinética que poseen las molé-
culas debido a su movimiento de vibración.

La interacción de la radiación infrarroja con la mate--
ria produce excitaciones de niveles vibracionales, así
cuando se absorbe radiación infrarroja los átomos de --

las moléculas pasarán de un nivel vibracional a otro.

La multiplicidad de las vibraciones que ocurren en forma simultánea producen un espectro de absorción altamente complejo, que depende de las características de los grupos funcionales constitutivos de la molécula, así como de la configuración total de los átomos.

Sin embargo, muchas vibraciones no son activas, esto es, que no hay cambio en el momento dipolar, otras se suman entre sí, lo que simplifica el espectro.

'Para que una molécula absorba radiación en la región infrarroja, debe vibrar en tal forma que haya un desplazamiento de su centro eléctrico o sea debe haber un cambio en su momento dipolo'.

Como la frecuencia de vibración se encuentra determinada por la masa de los átomos involucrados y por la energía de unión, y esta última a su vez, está influenciada por las características eléctricas y estéricas del ambiente que la rodea, el infrarrojo puede distinguir no sólo cuando en la molécula esta presente un grupo OH, sino también si éste pertenece a un alcohol, fenol, ácido carboxílico, etc.; otro ejemplo claro es en los alcanos, alquenos y alquinos en los cuales se ha mantenido la masa de los átomos pero se ha variado la energía de unión, por lo cual cada uno de ellos absorberá a una --

frecuencia diferente (la triple ligadura a una mayor -- frecuencia que la doble y ésta que la sencilla).

Con esto se quiere decir, que de un examen cuidadoso de un espectro se pueden conocer muchas de las características estructurales de un compuesto.

No sólo la frecuencia a la que ocurre la vibración es importante sino también lo es la intensidad de absorción, ya que está relacionada con el cambio en el momento dipolo que sufre la unión en cuestión durante la vibración. Cuando no existe cambio en el momento dipolar durante la vibración no se da la absorción de la radiación y, por tanto, no se observa banda en el espectro.

Uno de los principales atributos de la absorción infrarroja es su especificidad. El espectro infrarrojo es característico para cada compuesto químico, de tal manera que es conocido como su 'huella digital'. Esta capacidad de impresión de huellas digitales actualmente involucra dos aspectos diferentes:

- a) La determinación de un compuesto en particular.
- b) La determinación de un grupo funcional.

Cada uno de estos aspectos por separado o juntos, representan el gran uso que tienen los métodos infrarrojos.

Usando características de las bandas de los diferentes

grupos funcionales, es posible establecer el tipo de -- compuesto presente; entonces, comparando el espectro de una muestra desconocida con los espectros de compuestos conocidos, es posible determinar la identidad exacta.

La mayor limitación del infrarrojo radica en el estudio de series homólogas. Las diferencias entre miembros de éstas son muy pequeñas y pueden resultar inadecuadas para la identificación positiva de un compuesto.

La sensibilidad del infrarrojo a la estructura molecular es también benéfica para la caracterización de los nuevos compuestos, dando una imagen lúcida de los grupos funcionales presentes y una imagen razonable de su configuración.

Las mediciones en infrarrojo proporcionan una prueba rápida y confiable sobre la pureza de un producto, comparando el espectro de la muestra con el de un patrón, -- pueden detectarse impurezas por la presencia de bandas de absorción nuevas. En algunos casos se manifiestan meramente dando un efecto distorsionado en el espectro, - el cual contrasta con la nitidez de las bandas del material puro.

El infrarrojo se usa con mucha frecuencia para estudiar la cinética de una reacción química, por medio de la detección de la desaparición o aparición de un grupo fun-

cional en particular.

Esta técnica es menos efectiva para mezclas, ya que se producen gran número de bandas para cada componente, las cuales se sobreponen y no permiten una interpretación - adecuada. Afortunadamente, técnicas de separación como la Cromatografía y las Extracciones ayudan a resolver - este problema y cuando se usan en conjunto dan como resultado un sistema analítico muy efectivo.

Otro factor importante en este tipo de espectroscopia, es el de no haber solventes que no absorban este tipo - de radiación. Esto da como resultado que las bandas del solvente se empalmen con las de la muestra; cuando nece- sariamente se solubiliza la muestra se escoge ya sea, - el solvente que tenga el menor número de bandas de ab- sorción (cloroformo, aceite mineral) ó aquel que inter- fiera menos con las bandas de la muestra.

Además de movimientos vibracionales, las moléculas tam- bién pueden rotar. Esto es esencialmente cierto para ga- ses, ya que cada molécula es 'independiente'. Con líqui- dos y sólidos, las fuerzas intermoleculares restringen o evitan la rotación (5,6,7,8,9).

1.3.- Cromatografía de Gases.

Se define como la separación de los componentes de una muestra entre dos fases; una de ellas es un gas, la otra puede ser un sólido ó un líquido, por medio de sus diferentes coeficientes de distribución (partición). Una de estas fases es estacionaria y la otra móvil.

La fase movable es un gas; la fase estacionaria puede ser un sólido ó un líquido, dando así su nombre a la Cromatografía gas-sólido ó gas-Líquido respectivamente.

Debido a la sensibilidad, exactitud y simplicidad de este método de separación, identificación y determinación de compuestos volátiles, ha tenido un gran desarrollo.

Los componentes de la muestra se reparten entre la fase movable, o sea el gas portador y la fase inmóvil ó estacionaria; que puede ser ya sea, un líquido no volátil que rodea a un sólido que sirve como soporte (Cromatografía Gas-Líquido) ó un sólido que cumpla con ambas funciones (Cromatografía Gas-Sólido).

La fase estacionaria retarda selectivamente (afinidad) a los componentes de la muestra de acuerdo a su coeficiente de distribución, esto aunado a la función de arrastre de la fase móvil (gas de acarreo), hace que los componentes sean separados formando al ser registrados

por el detector, bandas separadas (tantas como componentes tenga la muestra) como una función del tiempo.

La Cromatografía de Gases va a permitir separar los alcoholes destilados durante la reacción de saponificación y su posterior identificación, mediante la comparación del cromatograma de la muestra contra el cromatograma de un estándar de alcoholes; analizando ambas a idénticas condiciones (columna, temperaturas, flujo gas inerte) (10,11).

II.- MARCO TEORICO.

Los polímeros en emulsión son moléculas complejas formadas por decenas a centenas de moléculas primarias -- llamadas monómeros, la concatenación puede ser de un -- sólo tipo de monómero ó de varios de ellos, las propiedades del polímero resultante son muy diferentes a la de los monómero (s) que lo componen. En emulsión, quiere decir, que el polímero está disperso en agua, gracias a la ayuda de surfactantes, además contiene otros aditivos que modifican sus características, esto hace que su análisis se complique por contener estas impurezas.

En primer lugar se visualiza que los monómeros que se pretenden detectar y cuantificar son susceptibles a la reacción de saponificación (acetato de vinilo y acrilatos); por extensión los polímeros de estos monómeros, también lo deben de ser. Al realizar una hidrólisis alcalina se favorecerá que la reacción sea completa, formando un carboxilato y la formación del alcohol correspondiente; es importante que esta reacción sea completa (estequiométrica) para poder cuantificar la totalidad de grupos éster presentes ($O=C-O-$)₍₁₂₎.

El siguiente obstáculo es cómo saber si la reacción ha

sido completa. Para esto se debe contemplar que al formarse la sal del poliéster, ésta por cambiar el enlace covalente a iónico se vuelve totalmente soluble en agua, por lo cual desaparece el aspecto lechoso de la emulsión para volverse transparente. Otra corroboración va a ser a partir del análisis infrarrojo (IR), donde se verificará la desaparición de la señal del grupo funcional carbonilo de un éster y cuya banda principal en el IR es a 1730 cm^{-1} de número de onda (frecuencia), apareciendo la señal del carboxilato ($\text{R-COO}^- \text{M}^+$) cuyas principales bandas en el IR son a 1550 y 1400 cm^{-1} .

En este primer paso se ha cuantificado la totalidad de grupos éster presentes, pero a que clase de monómeros pertenecen y en que proporción.

Con base a un Análisis Infrarrojo (IR) de una película obtenida de secar parte de la emulsión y comparándola con patrones de estándares reportados en la literatura (13), se clasifican en:

- a) Emulsión Vinílica. Esta contiene sólo acetato de vinilo.
- b) Emulsión Vinil/Acrílica. Esta conformada por acetato de vinilo copolimerizado ó mezclado con uno o varios acrilatos.

c) Emulsión Acrílica. Puede estar conformada por un sólo acrilato ó una copolimerización ó mezcla de dos o más de ellos.

En el caso a) el análisis queda resuelto directamente, pues se sabe la cantidad de (O=C-O-) presentes y que la totalidad de ellos pertenecen al acetato de vinilo.

En el caso b) y c) se podría complicar, ya que el IR, tiene limitaciones con respecto a la identificación de compuestos de una serie homóloga (acrilatos de metilo, etilo, butilo, 2 Etilhexilo) debido a la similitud de bandas, lo cual hace muy difícil determinar el (los) monómero (s) acrílicos presentes, sobretodo si éstos se encuentran copolimerizados ó mezclados.

Se procede entonces a analizar por cromatografía de gases al alcohol (es) destilado (s) durante la saponificación, que con la ayuda de un estándar confirmará el (los) acrilatos presentes, lo cual conformaría el análisis cualitativo.

Para complementar el análisis cuantitativo hay que determinar la cantidad exacta de polímero presente en la emulsión; esto es, restar la cantidad de aditivos (co-loide, surfactante, etc.) presentes por medio de una extracción, una vez hecha ésta se procede a realizar - junto con la cuantificación de los grupos éster y sa--

biendo por medio de la cromatografía a que monómeros - pertenecen, el cálculo cuantitativo.

Es muy importante mencionar que la metodología propuesta es incapaz de dilucidar en el caso de la presencia de dos ó más monómeros, si éstos se encuentran copolimerizados, ó si cada uno de ellos se polimerizó de manera independiente y posteriormente se mezclaron (mezcla de dos ó más homopolímeros).

El problema en la elucidación estriba, en que el IR, - los espectros tanto del copolímero como de la mezcla - son prácticamente iguales; por lo cual se necesita de otra Técnica Analítica para resolverlo.

III.- DESCRIPCION DEL METODO DE ANALISIS PARA EMULSIONES VINIL/ACRILICAS.

III.1.- Determinación del % de Resina presente en la Emulsión.

Es el primer paso para el análisis de la emulsión y en el cual se determina la cantidad total de resina presente, ésta no sólo incluye la presencia del polímero (s), sino también las cargas presentes, gracias a las cuales se pudo obtener la emulsión, como son : el surfactante, el coloide protector, iniciadores, reguladores de pH, - modificantes, antiespumantes y conservadores.

Para llevar a cabo este primer paso, se procede a evaporar el agua presente en la muestra de la emulsión (2 g); sobre una pequeña cazuela de aluminio previamente pesada y sometiéndola a calentamiento a una temperatura de 110 C durante 2-3 horas, se asegura la pérdida total del agua. Una vez seca se enfría en desecador y se obtiene el % de resina según:

$$\% \text{ Resina} = \frac{P(\text{SOLIDOS}) 100}{P(\text{EMULSION})}$$

P = peso

III.2.- Preparación de la Muestra para Espectroscopía IR.

La primera información cualitativa la obtenemos por medio del Análisis IR, pero para proceder a este análisis hay que darle determinadas características a la muestra antes de analizarla en el equipo (BECKMAN-ACCULAB).

- a) En primer lugar hay que eliminar la totalidad de agua presente, para evitar que en el espectro del polímero aparezcan huellas de humedad (bandas anchas en 3400 y 1640 cm^{-1} , indicando presencia de H-O-H).
- b) En segundo el espesor de la película debe ser lo más delgada posible para obtener un espectro de calidad, esto se debe a que hay menor pérdida de energía por disipación y reflexión en el equipo.
- c) Una vez obtenido el espectro se procede a compararlo con los espectros de estándares puros.

A continuación se presentan las bandas principales que sirven para clasificar las emulsiones en tres tipos a saber:

EMULSIONES	cm^{-1}	1170	950	600
1) VINILICA		NO	SI	SI
2) VINIL/ACRILICA		SI	SI	SI
3) ACRILICA		SI	NO	NO

Profundizando en las bandas señaladas en la tabla anterior, se tiene a continuación un análisis más detallado de cada una de ellas:

- La banda de 1170 cm^{-1} es de estiramiento simétrico y a simétrico C-O del tipo de éster R-COOR; o sea que es una banda que estará presente en polímeros acrílicos $(\text{CH}_2-\underset{|}{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-\text{OR})_n$ ó en polímeros vinil/acrílicos $(\text{CH}_3-\text{COO}-\underset{|}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{|}{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-\text{OR})_n$; pero no en polímeros vinílicos cuyo tipo de éster es $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{OR}$, el cual presenta las bandas de estiramiento a 1240 cm^{-1} (13).

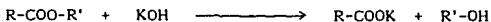
- La banda a 600 cm^{-1} es de deformación del grupo acetato (CH_3COO), o sea que estará presente en emulsiones vinílicas o vinil/acrílicas, mas no en acrílicas (13).

- La banda a 950 cm^{-1} no hay interpretación. Probablemente la banda de absorción pertenezca a la unión oxígeno-vinil, la cual está presente en el caso de las emulsiones vinílicas (por tanto también en las vinil/acrílicas)... $-\text{O}-\underset{|}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$, y no en caso de las emulsiones acrílicas, cuya unión es carbono-vinil... $-\text{OC}-\underset{|}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$; esta posición coincide con el rango de frecuencias en que absorbe el grupo vinílico (14,15).

III.3.- Saponificación de la Emulsión.

La saponificación permite determinar la cantidad presente de grupos éster a través de una hidrólisis alcalina que puede ser de potasio ó sodio, en solución acuosa ó alcohólica. Al hacer la experimentación en el Laboratorio, la experiencia dictó que lo óptimo es hacer la hidrólisis con una solución acuosa de hidróxido de potasio; ya que, la de sodio no era suficientemente fuerte para conseguir la saponificación completa y, por otro lado las soluciones alcohólicas lo que provocan es la coagulación y precipitación del polímero de la emulsión, provocando con ello la imposibilidad de llegar a una saponificación completa al formarse dos fases (una líquida formada por la solubilización de la solución alcohólica con el agua de la emulsión y la otra sólida y que es el polímero precipitado, el cual no es soluble ya en la fase líquida) (16,17)

La reacción general es la siguiente:



donde: R, R' = radicales alquilo.

Para llevar a cabo la cuantificación de la cantidad de los grupos (O=C-O-) presentes se necesita lo siguiente:

Material: Matraz redondo fondo plano.

Refrigerante recto.

Trampa Dgan Stark.

Parrilla con agitación magnética.

Reactivos: Solución de KOH 1N.

Solución de H₂SO₄ 1N.

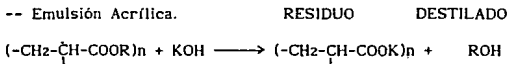
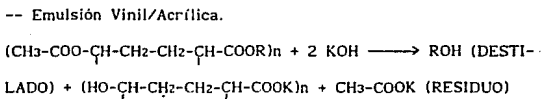
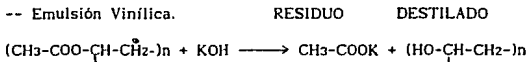
Antiespumante.

Fenofaleína.

Procedimiento: Pesar con exactitud entre 1 y 2 gramos de emulsión, adicionar 20 ml. de KOH 1N (esta cantidad es la suficiente para tener el exceso necesario para alcanzar la reacción completa); además adicionar unas gotas de antiespumante, para evitar la formación de espuma, debida a la formación de un jabón (sal potásica del éster presente), agitación y temperatura.

Calentar a ebullición con agitación hasta que desaparezca la apariencia lechosa de la emulsión y se vuelva transparente; ésto es señal de que la saponificación ha sido completa. En otras palabras, los grupos (Q=C-O-) del poliéster presente han reaccionado totalmente con la potasa adicionada; formando de esta manera la sal de potasio del poliéster la cual es totalmente soluble en agua

(de ahí la desaparición del aspecto lechoso) y el alcohol correspondiente al éster contenido. A continuación se indican las reacciones que se llevan a cabo para los tres tipos de emulsiones vinil/acrílicas:



Al saponificar la emulsión se montó un equipo de destilación simple, en el cual, se separan la totalidad de los alcoholes formados, para posteriormente analizarlos por cromatografía de gases.

Mientras tanto, el residuo que contiene la sal formada, también contiene el exceso de potasa adicionado; por lo cual, se procede a neutralizar ese exceso con H₂SO₄ 1.0 N, lo que permitirá conocer la cantidad exacta de grupos éster (O=C-O-) presentes (18).

Experimentalmente se encontró que conforme aumenta el peso molecular de los monómeros presentes existe mayor dificultad para alcanzar la reacción completa. También se hicieron corridas experimentales con emulsiones estireno-acríticas, encontrándose que el estireno por formar polímeros en red representa un impedimento estérico, el cual impide que el álcali reaccione con la totalidad de los grupos éster presentes, siendo una limitación a la aplicación de esta metodología.

III.4.- Cromatografía del Destilado de la Saponificación.

Se sabe el contenido de (O=C-O-) por la saponificación y el tipo de emulsión por el análisis infrarrojo. Con estos datos sólo si se trata de una emulsión vinílica se pueden dar datos concluyentes, cualitativos y cuantitativos. En los otros dos casos; emulsiones vinil/acríticas y acrílicas, en el espectro de infrarrojo, las bandas pertenecientes al poliacetato de vinilo se superponen a la de los acrilatos, dejando ver sólo una banda a 1170 cm^{-1} la cual indica su presencia, mas no el tipo de acrilato presente ó en el caso de emulsiones acrílicas en el cual puede haber presencia de varios acrilatos y por ser estos miembros de una serie homóloga di-

fácilmente se podrían identificar y menos aún cuantificar su presencia.

Debido a esto, es necesario de otra técnica que cubra estos propósitos: la cromatografía de gases.

En la saponificación se forma la sal más los alcoholes provenientes del éster saponificado, los cuales son recuperados en su totalidad durante la destilación simple. Este destilado que contiene la totalidad de los alcoholes más agua, se analiza por cromatografía de gases contra un estándar de alcoholes para así, poder identificarlos y saber su proporción.

Es pertinente aclarar en este punto que este problema podría ser resuelto con los Equipos de Infrarrojo de Transformadas de Fourier, ya que cuentan con una mayor resolución y lo que es muy importante, van conectados a una computadora en la cual se puede tener una gran biblioteca de espectros y con ellos poder manipular la información de tal manera que se puedan comparar, adicionar y restar espectros simplificando así el análisis.

Equipó: Cromatógrafo de Gases Varian 3700.

Detector Ionización de Flama.(Para evitar detectar la presencia de agua).

Columna Porapak. (Por ser de las pocas columnas que no se dañan con agua). Long. 3m.

Condiciones:

Temperatura Inyector. 200 C

Temperatura Detector. 220 C

Programa de Temperatura de la Columna:

Temperatura Inicial. 120 C por 2 min

Incremento de Temperatura (ΔT). 20 C/min

Temperatura Final. 250 C 25 min

Estándar. Metanol, Etanol, Butanol, 2 Etilhexanol.

Gas de Acarreo. N₂ 18 ml/min

Tiempos de Retención respectivos.

(ver CROMAT.V.1 pág.50).

Metanol. 2.13 min

Etanol. 3.99 min

Butanol. 7.78 min

2 Etilhexanol. 16.24 min

El destilado se analiza a las mismas condiciones en que se analizó el estándar. Con el tiempo de retención es con el que se identifica el alcohol presente. El identificar el (los) alco-

hol (es) presentes es lo que permite finalmente saber el (los) acrilato (s) presente (s).

Por ejemplo si en el destilado de una saponificación de una emulsión, que por el espectro de infrarrojo se sabe que es acrílica, se encuentra en el análisis cromatográfico la presencia de etanol y butanol, se sabe entonces que el polímero de la emulsión es un copolímero acrilato de etilo-butilo ó la mezcla de un homopolímero de acrilato de etilo y uno de butilo.

Por otro lado, la proporción se obtiene en base a las cantidades presentes en el estándar (11).

III.5.- Determinación del % de Aditivos en la Resina.

Para poder cuantificar los monómeros presentes se necesita finalmente, saber la cantidad de aditivos presentes en la resina para por diferencia saber la cantidad de polímero puro y con ello elaborar la memoria de cálculo. Se realiza de la manera siguiente: Se secan aproximadamente 4 g. de emulsión hasta evaporar toda el agua, posteriormente la resina obtenida (película seca) se pulveriza en un molino (esto favorece la extracción), luego se pesan con exactitud de 1 a 2 gramos de la resina pulverizada, se le adiciona agua y se calienta a ebulli---

ción con agitación aproximadamente 8 hrs. Se filtra y - se puede conocer la cantidad total de aditivos (ya que todos son solubles en agua, en tanto que el polímero no lo es).

$$\% \text{ Aditivos} = \frac{P(\text{ADITIVOS}) \cdot 100}{P(\text{EMULSION})}$$

$$P(\text{RESINA}) = P(\text{ADITIVOS}) + P(\text{POLIMERO})$$

III.6.- Espectroscopia Infrarroja del Residuo Saponificado.

Se puede comprobar por medio de un espectro de IR (no sólo por la desaparición del aspecto lechoso) el que la reacción ha sido completa.

Para poder sacar el espectro del residuo saponificado se procede de la forma siguiente:

- Evaporar sobre una pastilla de Cloruro de Plata (AgCl) el residuo saponificado hasta la total pérdida de agua. Se hace sobre una pastilla de cloruro de plata debido a que resisten la presencia de agua lo cual no sucede con las pastillas de NaCl y KBr , ya que por el contrario, éstas son atacadas por el agua. El espectro obtenido no va a ser

de gran calidad, debido a las pérdidas de energía del haz de luz al tratar de atravesar la pastilla. El punto más importante en el espectro es el corrimiento total de la banda del éster de 1730 cm^{-1} a 1550 cm^{-1} , lo cual indica la transformación total del éster covalente a un carboxilato aniónico al formar la sal con el potasio del álcali.

IV.- MEMORIA DE CALCULO.

IV.1.- Emulsión Vinílica (HOMOPOLIMERO).

$$\% \text{ Ac.Vinilo} = \frac{(V_{\text{KOH}} N_{\text{KOH}} - V_{\text{H}^+} N_{\text{H}^+}) 86 (100)}{P(\text{EMULSION})}$$

V_{KOH} = Volumen de hidróxido de potasio para la saponificación (20 ml).

N_{KOH} = Normalidad de la solución de hidróxido de potasio (1N o sea, 1 meq/ml).

V_{H^+} = Volumen de ácido sulfúrico usado para la neutralización del exceso de potasa (ml).

N_{H^+} = Normalidad de la solución de ácido sulfúrico (1.0 meq/ml).

86 = Peso Equivalente del Acetato de Vinilo (mg/meq).

$P(\text{EMULSION})$ = Peso de la muestra de emulsión en miligramos (1000-2000 mg.).

IV.2.- Emulsión Vinil/Acrílica (COPOLIMERO O MEZCLA DE POLIMEROS).

$$P(\text{POLIMERO}) = (\% \text{ Resina} - \% \text{ Aditivos}) P(\text{EMULSION}) / 100$$

$$M = \frac{P(\text{POLIMERO})}{V_{\text{KOH}} N_{\text{KOH}} - V_{\text{H}^+} N_{\text{H}^+}}$$

$$M = X(S6) + (1-X)MACR$$

M = Peso Molecular Medio obtenido en mg/meq.

% Resina = Cantidad de sólidos totales por 100 g.de emulsión.

% Aditivos = Cantidad de Aditivos (surfactante, color de protector, iniciador, etc.) por 100 g. de emulsión.

P(POLIMERO) = Cantidad de Polímero Puro contenido en la muestra en mg.

MACR = Peso Equivalente del Acrilato que está como copolímero ó mezcla del acetato de vinilo, en mg/meq.

X = Fracción mol del acetato de vinilo.

(1-X) = Fracción mol del acrilato presente.

IV.3.- Emulsión Acrílica.

IV.3.1.- HOMOPOLIMERO.

$$\% \text{ Acr.} = \frac{(V_{KOH} N_{KOH} - V_{H^+} N_{H^+}) \text{ MACR (100)}}{P(\text{EMULSION})}$$

MACR = Peso equivalente del acrilato presente en mg/meq.

IV.3.2.- COPOLIMERO O MEZCLA DE DOS HOMOPOLIMEROS.

$$P(\text{POLIMERO}) = (\% \text{ Resina} - \% \text{ Aditivos}) P(\text{EMULSION}) / 100$$

$$M = \frac{P(\text{POLIMERO})}{VKOH \cdot N_{KOH} - V_{H^+} \cdot N_{H^+}}$$

$$M = X(\text{MACR.1}) + (1-X) \text{MACR.2}$$

IV.3.3.- TERPOLIMERO O MEZCLA DE TRES O MAS POLIMEROS ACRILICOS.

$$M = [\% \text{ mol.ACR.1}(\text{MACR.1}) + \% \text{ mol.ACR.2}(\text{MACR.2}) + \dots + \% \text{ mol.ACR.N}(\text{MACR.N})] / 100$$

además se debe cumplir:

$$P(\text{POLIMERO}) = (\% \text{ Resina} - \% \text{ Aditivos}) P(\text{EMULSION}) / 100$$

$$M = \frac{P(\text{POLIMERO})}{VKOH \cdot N_{KOH} + V_{H^+} \cdot N_{H^+}}$$

% mol.ACR.N = porcentaje en mol de los diferentes acrilatos presentes, obtenido del análisis cromatográfico de los alcoholes destilados en comparación con un estándar.

V.- RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.

A manera de presentar una base para la interpretación de los espectros obtenidos, enseguida se indican las principales bandas características involucradas en tal determinación a través de espectros patrones (13).

a) Emulsión Vinílica (ESPEC.II.1). PATRON.

NUMERO DE ONDA (CM) ⁻¹	TIPO DE VIBRACION
1730	ESTIRAMIENTO C=O DE UN ESTER
1240	ESTIRAMIENTO C-O DEL TIPO DE ESTER CH ₃ -COO-R
600	DEFORMACION GRUPO CH ₃ -COO

Aparte presenta una banda bien definida a 950 cm⁻¹.

b) Emulsión Vinil/Acrílica (ESPEC.II.2). PATRON.

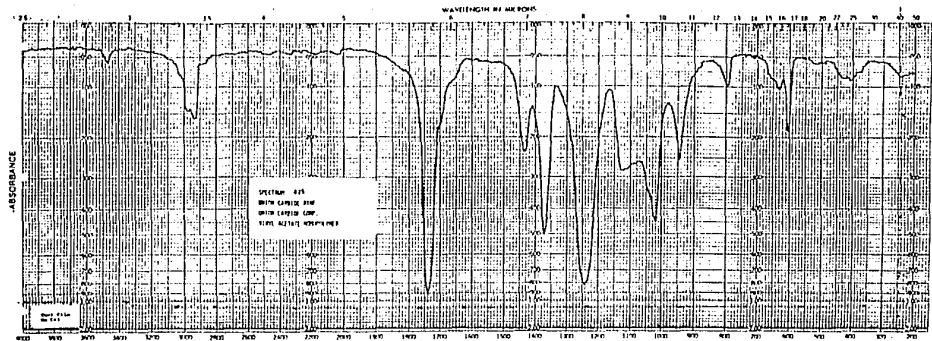
NUMERO DE ONDA (CM) ⁻¹	TIPO DE VIBRACION
1730	ESTIRAMIENTO C=O DE UN ESTER
1240	ESTIRAMIENTO C-O DEL TIPO DE ESTER CH ₃ -COO-R
1170	ESTIRAMIENTO C-O DEL TIPO DE ESTER R-COO-R
600	DEFORMACION GRUPO CH ₃ -COO

Aparte presenta una banda bien definida a 950 cm⁻¹.

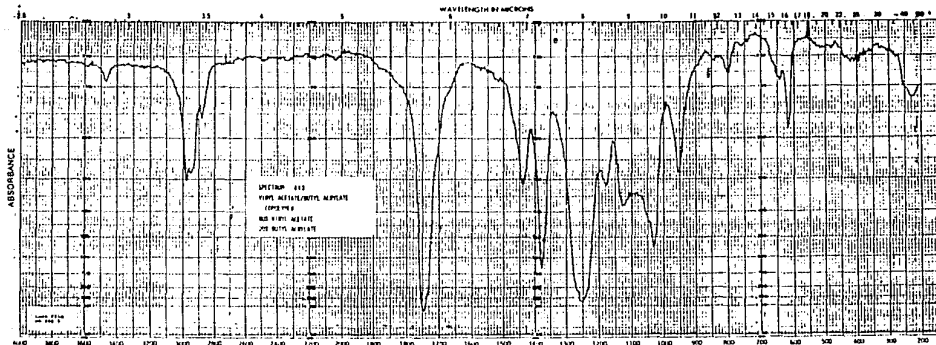
c) Emulsión Acrílica (ESPEC.II.3). PATRON.

NUMERO DE ONDA	TIPO DE VIBRACION
1730	ESTIRAMIENTO C=O DE UN ESTER
1170	ESTIRAMIENTO C-O DEL TIPO DE ESTER R-COO-R

Ausencia de las bandas a 950 y 600 cm^{-1}

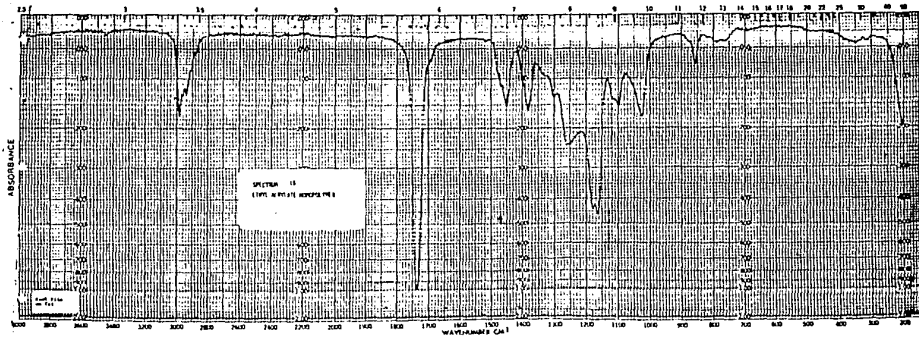


ESPEC. PATRON. HOMOPOLIMERO (ACETATO DE VINILO 100%).



3

ESPEC. PATRON. COPOLIMERO (ACETATO DE VINILO-ACRILATO DE BUTILO).

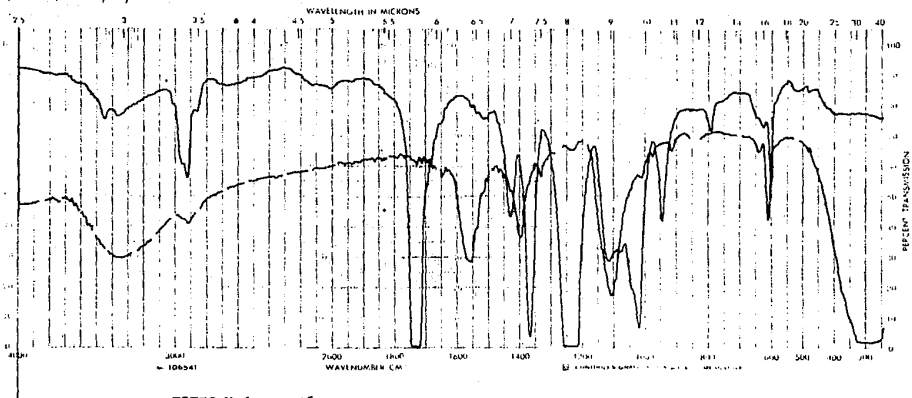


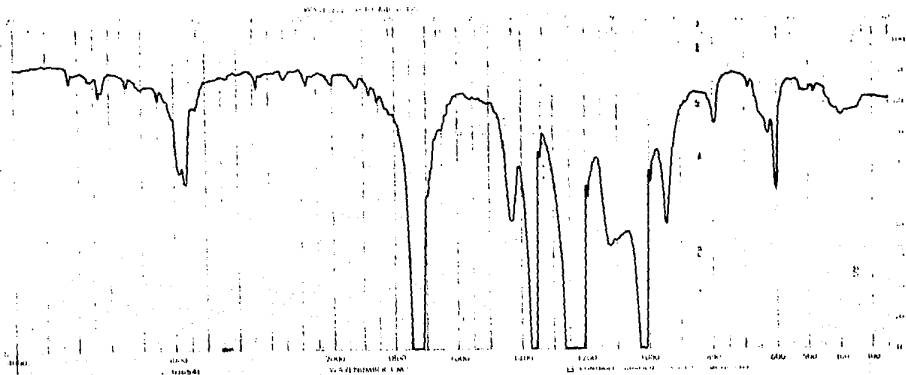
ESPEC. PATRON. HOPOLIMERO (ACRILATO DE ETILO 100%).

V.1.- Emulsiones Vinílicas.

Se verifica en los ESPECTROS V.1 y V.3 pertenecientes a W-562F y EPLC-27 respectivamente que se trata de emulsiones vinílicas por la presencia de las bandas a 950 y 600 cm^{-1} y por la ausencia de la banda a 1170 cm^{-1} de número de onda (frecuencia).

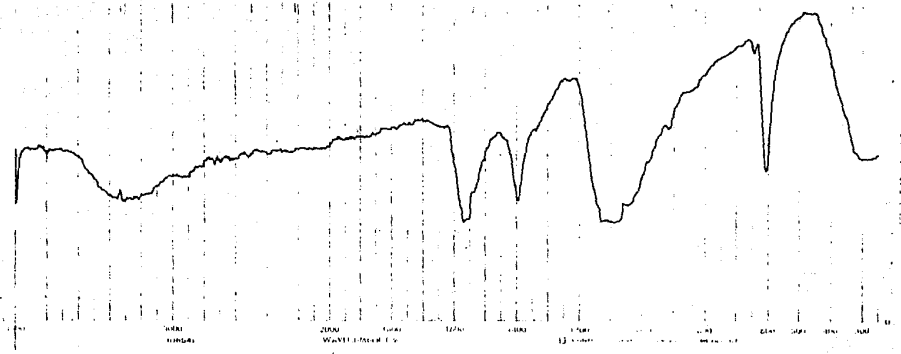
Se verifica además en los ESPECTROS V.2 y V.4 que la saponificación fue completa al desaparecer la banda perteneciente al carbonilo del grupo éster a 1730 cm^{-1} y aparecer a 1550 y 1400 cm^{-1} , las bandas pertenecientes al carboxilato aniónico.





ESPEC.V.3.- EPLC-27. HOMOPOLIMERO (AC.VINILO 100%).

WGT. % OF POLYMER



ESPEC.V.4.- EPLC-27 SAPONIFICADO.

45

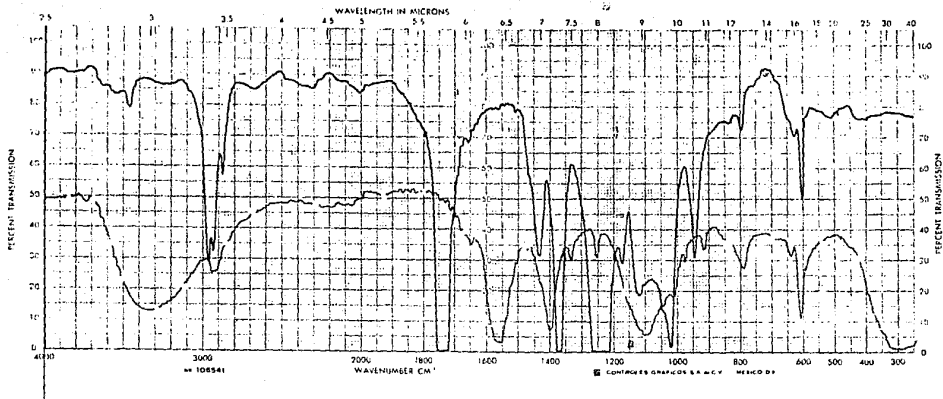
V.2.- Emulsiones Vinil/Acrílicas.

Se verifica en los ESPECTROS V.5 y V.7 pertenecientes a W-533 y MACR-60 respectivamente, que se trata de emulsiones vinil/acrílicas por la presencia tanto de las -- bandas a 950 y 600 como de la banda a 1170 cm^{-1} ; ésta última caracteriza la presencia de los acrilatos, sin poderse precisar por éste sólo hecho de cual se trata.

Para tal fin, se observa en el CROMATOGRAMA V.2 perteneciente al destilado de la saponificación del W-533 y -- comparando con el CROMATOGRAMA V.1 del estándar de alcoholes, que el alcohol identificado es el butanol, por -- tanto hay presencia de acrilato de butilo, copolimeriza -- do o mezclado con acetato de vinilo.

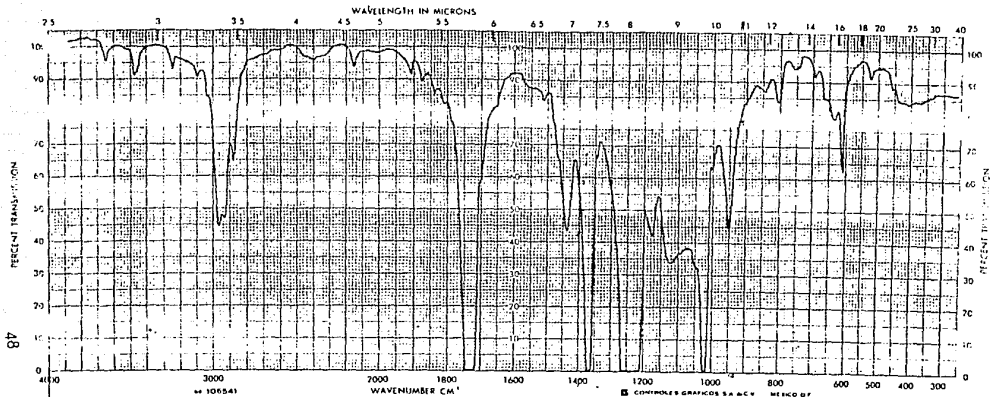
En el caso del MACR-60 CROMATOGRAMA V.3, los alcoholes identificados son el metanol y butanol, lo que se traduce en un terpolímero o mezcla de ellos.

Finalmente, en los ESPECTROS V.6 y V.8 se corrobora el que las saponificaciones fueron completas.

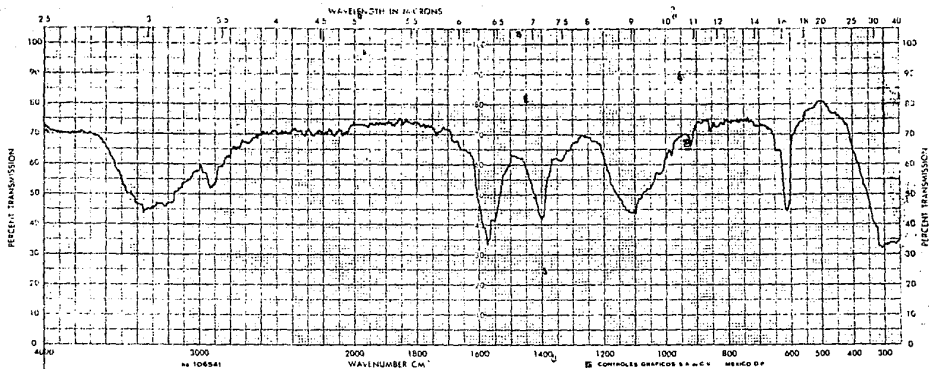


ESPEC.V.5.- W-533. COPOLIMERO Aq.VINILO-AGR.BUTILO (85-15). -----

ESPEC.V.6.- W-533. SAPONIFICADO. -----



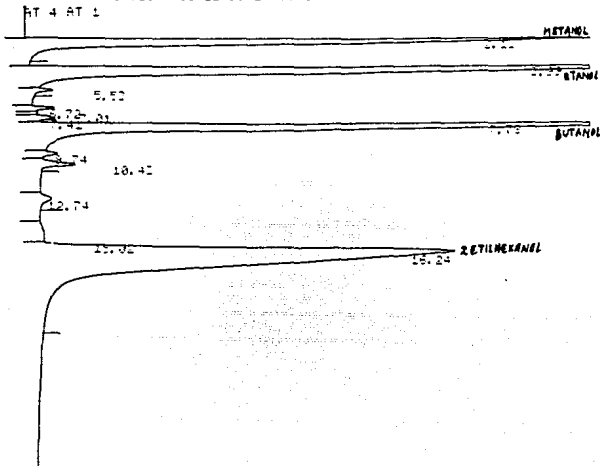
ESPEC.V.7.- MACR-60. TERPOLIMERO (ACETATO DE VINILO 60% ACRILATO DE METILO 10% ACRILATO DE BUTILO 30%).



ESPEC.V.8.- MACR-60. SAPONIFICADO.

CROMAT.V.1.- Estándar de alcoholes.

CHANNEL A INJECT 20:12:30 14:01:57



STANDAR ALCOHOL

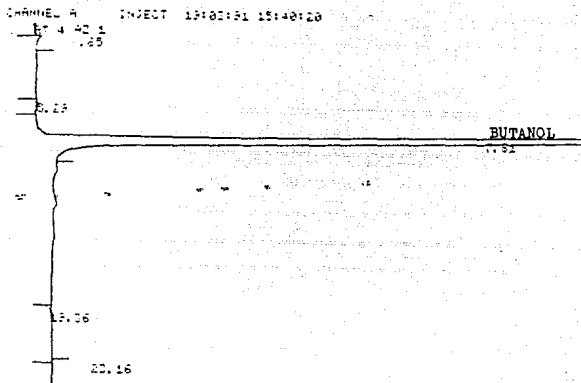
14:01:57

CH= "R" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 7 INDEX 7

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	14.703	2.15	166751	01
2	21.807	2.99	247495	02
3	0.228	5.53	27130	03
4	0.202	7.72	14130	04
5	0.060	7.91	7130	05
6	0.428	7.41	4847	06
7	21.704	7.76	24627	07
8	0.219	9.74	1461	08
9	0.710	10.43	807	09
10	0.151	12.74	1687	01
11	0.246	12.74	2787	02
12	32.287	12.24	44166	03
TOTAL	100.		111811	

CHROMAT. 7.2.- Destilado de Saponificación W-533.



4-500 15:40:20 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	FUN	5	INDEX	5
PERM		AREA	FT	AREA	BC		
1		0.101	0.05	99.51	01		
2		0.1	0.15	0.05	02		
3		99.51	7.081	548840	03		
4		0.106	19.008	1000	01		
5		0.05	20.16	752	01		
TOTAL		100.		944525			

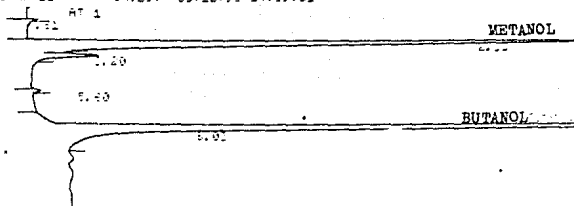
CROMAT.V.3.- Destilado de Saponificación MACR-60.

MN# 0.
 PRESS ENTER TO EXIT ENTRY
 FILE NAME= DESTILADO MEO
 TIME FUNCTION VALUE

METHOD NUMBER: MN# 0

END OF DIALOG

CHANNEL A INJECT 03:12:50 14:59:01



DESTILADO MEO 14:59:01 CH# "A" RS# 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 9 INDEX 9

PEAK#	AREA	RT	AREA BC
1	8.116	0.11	162 01
2	15.859	0.11	42 00 02
3	11.115	0.09	1089 01
4	8.820	0.09	266 01
5	58.971	5.01	7214 01
TOTAL	106.		11951

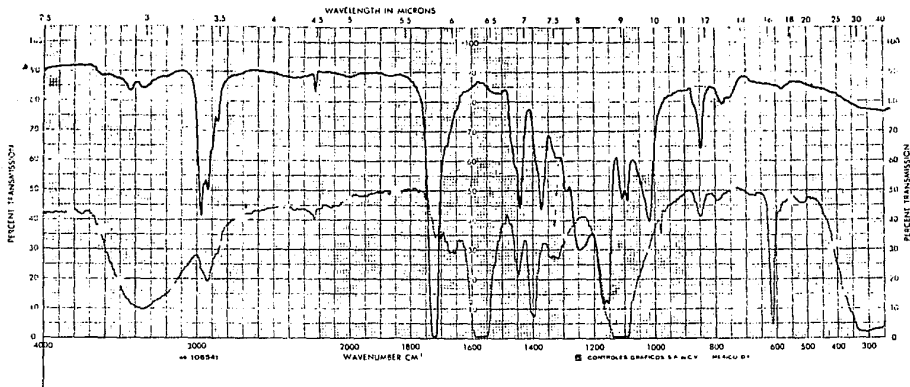
V.3.- Emulsiones Acrílicas.

Se verifica en los ESPECTROS V.9 y V.11 pertenecientes a las emulsiones W-550 y MACR-T65 respectivamente, que por la presencia de la banda a 1170 cm^{-1} y la ausencia de las bandas a 950 y 600 cm^{-1} de número de onda, se trata de emulsiones acrílicas.

Para saber que acrilatos están presentes se analiza el destilado de saponificación. Del CROMATOGRAMA V.4 perteneciente al W-550 y comparando nuevamente con el estándar de alcoholes, se detecta la presencia de acrilato de etilo (previamente por la banda a 2220 cm^{-1} se había identificado la presencia del acrilonitrilo por IR).

Del CROMATOGRAMA V.5 perteneciente al MACR-T65 se identifica al metanol y butanol, por lo cual se trata de un copolímero ó mezcla de acrilato de metilo-butilo.

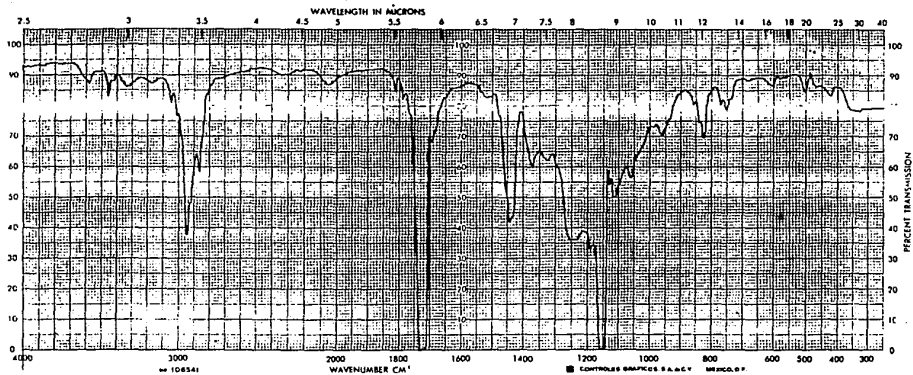
Finalmente se verifica en los ESPECTROS V.10 y V.12 la completa saponificación de las emulsiones.



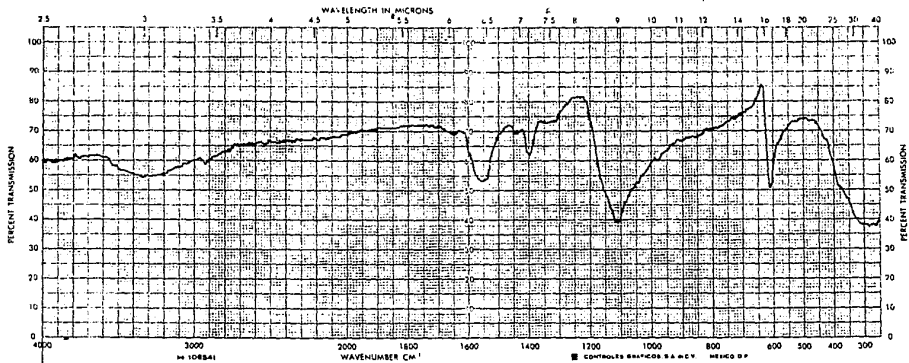
ESPEC.V.9.- W-550. COPOLIMERO ACR.ETILO-ACRILONITRILO (80-20). —————

ESPEC.V.10.- W-550. SAPONIFICADO. - - - - -

55

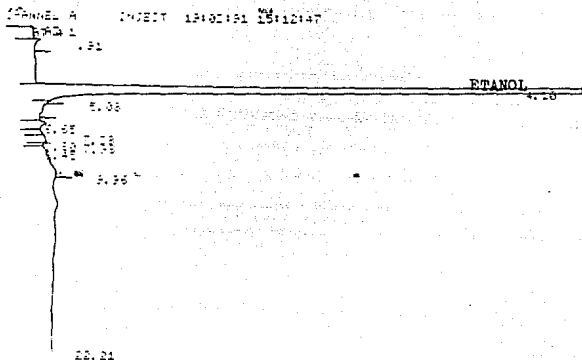


ESPEC.V.11.- MACR-T65. COPOLIMERO (ACRILATO DE METILO- BUTILO 30-70).



ESPEC.V.12.- MACR-T65. SAPONIFICADO.

CROMAT.V.4.- Destilado de Saponificación W-550.



4-350 15:12:47 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 4 INDEX 4

PEAK#	AREA	RT	AREA %
1	3.167	0.21	1.02
2	98.701	2.08	32.71
3	3.027	2.21	1.01
4	3.102	2.36	1.03
5	3.345	2.36	1.11
6	3.428	2.36	1.14
7	3.482	2.36	1.16
8	3.482	2.36	1.16
9	3.482	2.36	1.16
10	3.482	2.36	1.16
11	3.482	2.36	1.16
12	3.482	2.36	1.16
13	3.482	2.36	1.16
14	3.482	2.36	1.16
15	3.482	2.36	1.16
16	3.482	2.36	1.16
17	3.482	2.36	1.16
18	3.482	2.36	1.16
19	3.482	2.36	1.16
20	3.482	2.36	1.16
21	3.482	2.36	1.16
22	3.482	2.36	1.16
23	3.482	2.36	1.16
24	3.482	2.36	1.16
25	3.482	2.36	1.16
26	3.482	2.36	1.16
27	3.482	2.36	1.16
28	3.482	2.36	1.16
29	3.482	2.36	1.16
30	3.482	2.36	1.16
31	3.482	2.36	1.16
32	3.482	2.36	1.16
33	3.482	2.36	1.16
34	3.482	2.36	1.16
35	3.482	2.36	1.16
36	3.482	2.36	1.16
37	3.482	2.36	1.16
38	3.482	2.36	1.16
39	3.482	2.36	1.16
40	3.482	2.36	1.16
41	3.482	2.36	1.16
42	3.482	2.36	1.16
43	3.482	2.36	1.16
44	3.482	2.36	1.16
45	3.482	2.36	1.16
46	3.482	2.36	1.16
47	3.482	2.36	1.16
48	3.482	2.36	1.16
49	3.482	2.36	1.16
50	3.482	2.36	1.16
51	3.482	2.36	1.16
52	3.482	2.36	1.16
53	3.482	2.36	1.16
54	3.482	2.36	1.16
55	3.482	2.36	1.16
56	3.482	2.36	1.16
57	3.482	2.36	1.16
58	3.482	2.36	1.16
59	3.482	2.36	1.16
60	3.482	2.36	1.16
61	3.482	2.36	1.16
62	3.482	2.36	1.16
63	3.482	2.36	1.16
64	3.482	2.36	1.16
65	3.482	2.36	1.16
66	3.482	2.36	1.16
67	3.482	2.36	1.16
68	3.482	2.36	1.16
69	3.482	2.36	1.16
70	3.482	2.36	1.16
71	3.482	2.36	1.16
72	3.482	2.36	1.16
73	3.482	2.36	1.16
74	3.482	2.36	1.16
75	3.482	2.36	1.16
76	3.482	2.36	1.16
77	3.482	2.36	1.16
78	3.482	2.36	1.16
79	3.482	2.36	1.16
80	3.482	2.36	1.16
81	3.482	2.36	1.16
82	3.482	2.36	1.16
83	3.482	2.36	1.16
84	3.482	2.36	1.16
85	3.482	2.36	1.16
86	3.482	2.36	1.16
87	3.482	2.36	1.16
88	3.482	2.36	1.16
89	3.482	2.36	1.16
90	3.482	2.36	1.16
91	3.482	2.36	1.16
92	3.482	2.36	1.16
93	3.482	2.36	1.16
94	3.482	2.36	1.16
95	3.482	2.36	1.16
96	3.482	2.36	1.16
97	3.482	2.36	1.16
98	3.482	2.36	1.16
99	3.482	2.36	1.16
100	3.482	2.36	1.16

TOTAL 100. 100.00

CROMAT.V.5.- Destilado de Saponificación MACR-T65.

FI= 1. FE= 1. MN= 0.
 PRESS 'ENTER' TO SKIP ENTRY
 FILE NAME=" DESTILADO M65
 TIME FUNCTION VALUE
 TT=

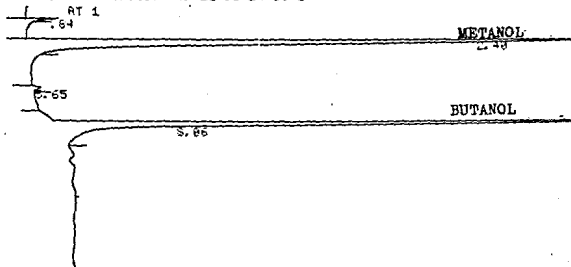
METHOD NUMBER:MN= 3

END OF DIALOG
 FI= 1. FE= 1. MN= 0.
 PRESS 'ENTER' TO SKIP ENTRY
 FILE NAME=" "
 TIME FUNCTION VALUE
 TT=

METHOD NUMBER:MN= 0

END OF DIALOG

CHANNEL A INJECT 03:12:98 14:26:14



DESTILADO M65

14:26:14

CH= "A" PS= 1.

FILE 1.	METHOD 2.	RUN 3	INDEX 6
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	0.743	0.84	583 01
2	52.122	2.4	41863 01
3	0.409	5.65	221 01
4	46.515	8.86	26502 01
TOTAL	100.		73474

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTEC

NOMBRE	MONOMEROS %	% POL.CALCULADO	% POL.REAL
W-562F	Ac.Vinilo (100)	46.5	46.8
$x = 46.7$		46.6	46.8
$\sigma = 0.1581$		46.9	46.8
		46.8	46.8
EPLC-27	Ac.Vinilo (100)	44.4	44.0
$x = 44.175$		44.1	44.0
$\sigma = 0.1920$		43.9	44.0
		44.3	44.0
W-533	Vin-Acr.But.(85-15)	46.5	47.0
$x = 46.75$		46.6	47.0
$\sigma = 0.2061$		46.9	47.0
		47.0	47.0
MACR-60	Vin-Acr.Met.-Acr.But.(60-10-30)	57.7	57.2
$x = 57.775$		57.8	57.2
$\sigma = 0.0829$		57.7	57.2
		57.9	57.2
W-550	Acr.Etilo-Acr.Nitr.(80-20)	36.4	36.0
$x = 36.275$		36.2	36.0
$\sigma = 0.1299$		36.1	36.0
		36.4	36.0
MACR-T65	Acr.Metilo-Acr.But.(30-70)	40.8	41.0
$x = 40.8$		40.8	41.0
$\sigma = 0.1414$		40.6	41.0
		41.0	41.0

Los resultados obtenidos están basados en los espectros y cromatogramas, que integran en conjunto, el análisis cualitativo, dando la pauta para la cuantificación de los -- grupos éster a través de la saponificación (técnica volumétrica); así la metodología planteada surge del uso de -- estas tres técnicas analíticas.

Al analizar los valores de los resultados de las corridas experimentales se observa que la diferencia entre la media y el valor obtenido del fabricante en ningún caso es mayor al 0.6 % (el valor máximo fue de 0.575 para la emulsión MACR-60); cabe señalar que los datos del fabricante no se obtuvieron completos estadísticamente hablando.

Por otra parte, analizando la dispersión habida en los -- resultados de las corridas experimentales de cada una de las seis emulsiones (4 corridas por cada emulsión), se observa que la desviación estándar máxima fue de 0.2061 para la emulsión W-533.

En resumen, la metodología propuesta presenta buena reproducibilidad de resultados y exactitud lo cual es indispensable en cualquier metodología analítica.

VI.- CONCLUSIONES.

- 1) Se desarrolló una Metodología donde se conjuntara y -- complementaran tres Técnicas Analíticas que dieran como resultado un Sistema Analítico confiable (Cromatografía de gases, Espectroscopia de Infrarrojo y una Técnica Volumétrica).
- 2) Esta Metodología presenta una alternativa a otros Métodos de Análisis que podrían involucrar el uso de equipo más sofisticado.
- 3) Esta Técnica podría hacerse extensiva a cualquier emulsión que presente grupos éster, los cuales están sujetos a saponificación.
- 4) Conforme aumenta el peso molecular del monómero funcional existe mayor dificultad para alcanzar la saponificación completa.
- 5) Cuando hay polimerizaciones ó mezclas con moléculas de monómeros que formen polímeros en red (estireno), existe una limitante en la aplicación de la Metodología, ya que va a ver un impedimento estérico que evitará la

saponificación completa.

- 6) Esta Metodología no da información acerca de distribución de pesos moleculares ni tamaño de partícula.
- 7) Esta Metodología tampoco permite saber si los monómeros (cuando hay dos o más) están copolimerizados ó polimerizados cada uno de ellos individualmente y luego mezclados.
- 8) Hay limitantes en el uso de esta metodología si los aditivos de la emulsión contienen ácidos ó álcalis.

VII.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Química Hoechst A.G.; *Manual de Mowilith*. Frankfurt, 31-81 (1971).
- 2.- Bovey, F.A. y Winslow F.H.; *Macromolecules an Introduction*. London, Academic Press, 63-73 (1979).
- 3.- Raymond, B.S. y Carraher Ch.E.; *Pollmer Chemistry an Introduction*. New York, Marcel Dekker Inc., 332-352 (1988).
- 4.- Celanese Mexicana S.A.; *Monómeros*. México.
- 5.- Instituto de Análisis Instrumental; *Apuntes de Espectroscopia Infrarroja*. México, 1-15 (1987).
- 6.- Conley, R.T.; *Espectroscopia Infrarroja*. Madrid, Alhambra, 90-180 (1979).
- 7.- Creswell, C.J. y Runquist, O.A.; *Spectroanalysis of Organic Compounds*. Minneapolis, Burgess Publishing Company, 72-91 (1972).

- 8.- Nakanishi, K. y Solomon P.H.; *Infrared Absorption Spectroscopy*. Sn.Francisco Calif., Holden Day Inc., 1-44 (1977).
- 9.- Strobel, H.A.; *Instrumentación Química*. México, Limusa, 540-585 (1982).
- 10.- McNair, H.M. y Bonelli E.J.; *Basic Gas Chromatography*. Berkeley Calif., Consolidated Printed, (1969).
- 11.- Buffete Químico S.A.; *Curso Teórico Práctico sobre Cromatografía Gaseosa*. México, 1-45 (1988).
- 12.- Krause, A., Lange A.y Ezrin M.; *Plastics Analysis Guide, Chemical and Instrumental Methods*. Munich, Hanser Publisher, 28-87 (1983).
- 13.- Vandeberg Chairman, J.T., Anderson D.G. y Duffer J.K.; *An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry*. Philadelphia, Federation of Societies for Coatings Technology, (1980).

- 14.- Silverstein, R.M. y Bassler G.C.; *Identificación Espectro
métrica de Compuestos Orgánicos*. México, Diana, 104-
134 (1980).
- 15.- Gore C.R.; *Infrared Spectral Interpretation*. Boca Ratón
Fl., J. Huley Associates, 1-33.
- 16.- Pine, S.H. y Hendrickson J.B.; *Química Orgánica*. México,
Mc Graw Hill, 322-324 (1986).
- 17.- Morrison, R.T. y Boyd R.N.; *Química Orgánica*. Wilmington
Delaware, Fondo Educativo Interamericano, 708-710 (19
85).
- 18.- Pavia, D., Lampman G. y Krisz G.S.; *Introduction to Orga-
nic Laboratory Techniques*. Philadelphia, Saunders Gol-
den Sunburst, 109-124 (1988).