

34.



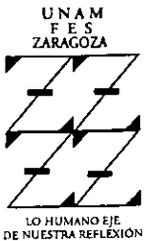
**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE UN COPOLIMERO
ACRILATO DE BUTILO - ACRILAMIDA EN EMULSION:
ESTUDIO DE VARIABLES QUE FAVORECEN LA
INCORPORACION DE LA ACRILAMIDA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
HECTOR MANUEL TELLO MAÑÓN

ASESOR: M.I.Q. EMILIO ORTIZ ALBA



MEXICO, D.F.

297810

2001



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/519/01

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: TELLO MAÑON HECTOR MANUEL

P r e s e n t e .

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	I.Q. Miguel José Flores Galaz
Vocal:	M.I.Q. Emilio Ortíz Alba
Secretario:	M. en C. A. Lourdes Castillo Granada
Suplente:	M. en C. Néstor Noé López Castillo
Suplente:	I.Q. Julio Felix Martínez Reyes

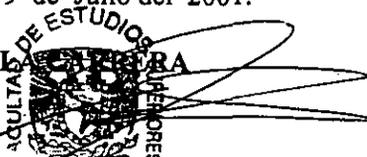
Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

México, D. F., 9 de Julio del 2001.

EL JEFE DE LA CARRERA



I.Q. ARTURO E. MENDOZA GUTIERREZ

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer profundamente a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza por permitirme formar parte de ella, por haberme dado la oportunidad de aprender. En especial agradezco a todos los profesores que han dedicado su vida a enseñarnos y con quienes estaré siempre en deuda.

Quiero agradecer en especial al Centro de Investigación en Polímeros por el apoyo que me brindaron para la elaboración de este trabajo, por la oportunidad de completar mi formación académica y por su compromiso con el conocimiento.

Agradezco al jurado por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis, por sus valiosos consejos y sugerencias.

También agradezco a todos los profesores, familiares, compañeros y amigos por su apoyo, especialmente a todos aquellos que de alguna manera también fueron parte de este trabajo: Emilio Ortiz A., Manuel Briseño T., Jorge Romero M., Pablo Beristain J., Martha Carmona F., Fernando Zaldo G., y Librada González R.

Finalmente quiero agradecer a mis padres por todo su apoyo y a Dios, por que detrás de todo está El.

Índice General

1	Introducción	12
1.1	Antecedentes	12
1.2	Hipótesis	15
1.3	Objetivos	15
2	Marco Teórico	17
2.1	Modelos Clásicos sobre la Copolimerización en Emulsión.	17
2.1.1	Modelo de Harkins.	19
2.1.2	Trabajo de Gardon.	21
2.1.3	Modelo de Smith & Ewart.	23
2.2	Modelos de Copolimerización en Emulsión con Monómeros Hidrofílicos.	27
2.2.1	Principales Variables que Afectan la Cinética de Copolimerización.	28
2.2.2	Determinación de Parámetros Cinéticos: $[M]_p$, $[M]_{ac}$, N , \bar{n} , r_{ij} , k	34
2.2.3	Modelo de Sofaf y Pohelein para la Cinética de Copolimerización en Emulsión con Monómeros Solubles en Agua.	42
2.3	Técnicas Instrumentales.	49
2.3.1	Cromatografía de Gases (CG).	49
2.3.2	Espectroscopía de Infrarrojo.	50
2.3.3	Distribución de Tamaño de Partícula por DLS.	52
2.3.4	Ultracentrifugación.	53
3	Desarrollo Experimental	55
3.1	Determinación de Curvas de Solubilidad y Coeficientes de Reparto.	56

3.1.1	Materias Primas.	56
3.1.2	Equipo.	57
3.1.3	Procedimientos y Formulaciones.	57
3.1.4	Caracterización.	64
3.2	Síntesis de Copolímeros	65
3.2.1	Materias primas.	67
3.2.2	Equipo.	68
3.2.3	Procedimiento de síntesis.	69
3.2.4	Formulaciones.	77
3.2.5	Caracterización.	81
4	Análisis y Discusión de Resultados	88
4.1	Determinación de Solubilidad y Coeficientes de Reparto de Acrilamida.	89
4.1.1	Reparto de Butilcellosolve y Dietilenglicol entre Acrilato de Butilo y Agua.	94
4.1.2	Reparto de AAm entre Acrilato de Butilo y Agua.	98
4.2	Síntesis de Copolímeros en Emulsión.	108
4.2.1	Caracterización de Látex y de Polímeros.	109
4.2.2	Evaluación de parámetros experimentales.	114
4.2.3	Efecto de un Cosolvente sobre la Distribución de AAm.	129
5	Conclusiones y Perspectivas	135
5.1	Conclusiones.	135
5.1.1	Temperatura.	137
5.1.2	Surfactantes e Iniciadores.	137
5.1.3	Cosolventes.	138
5.1.4	Relación M/W.	139
5.2	Perspectivas.	139
6	Bibliografía	141
7	Apéndice A.	148

Índice de Tablas

2.1 Aspectos cualitativos de los intervalos de polimerización en emulsión propuestos por Gardon	23
2.2 Parámetros de solubilidad para un sistema en emulsión	34
2.3 Reacciones de radicales en la fase acuosa	46
3.1 Formulaciones para determinar los coeficientes de reparto de BC entre Agua y BA.	60
3.2 Formulaciones para determinar los coeficientes de reparto de DG entre Agua y BA	60
3.3 Formulaciones para medir el efecto de la temperatura sobre el coeficiente de reparto de AAm en el sistema Agua - Acrilato de Butilo	62
3.4 Formulaciones para determinar el efecto del BC sobre el coeficiente de reparto de AAm entre Agua y Acrilato de Butilo	63
3.5 Formulaciones para determinar el efecto del DG sobre el coeficiente de reparto de AAm entre Agua - Acrilato de Butilo	63
3.6 Formulaciones para evaluar el efecto en el aumento de concentración de BC sobre el coeficiente de reparto de AAm en el sistema Agua-Acrilato de Butilo	63
3.7 Formulaciones de mezclas para determinar el efecto de los surfactantes sobre el coeficiente de reparto de AAm en el sistema Agua-Acrilato de Butilo	64
3.8 Procedimiento de polimerización en solución. Estándares BA-AAm	71
3.9 Procedimiento de polimerización en emulsión con iniciación redox, TPHP-AWC .	73
3.10 Procedimiento de polimerización en emulsión. Iniciación redox, PSA-HAWC . .	74
3.11 Procedimiento de polimerización en emulsión con iniciador de tipo AZO	75
3.12 Procedimiento de polimerización en emulsión con iniciación térmica, PSA	76
3.13 Condiciones de reacción para síntesis en solución. Estándares BA-AAm (CS) . .	77

3.14	Formulación de estándares BA-AAm (CS). Síntesis en Solución	77
3.15	Condiciones de reacción para la síntesis en emulsión de látices BAAM-1 a BAAM-4	77
3.16	Condiciones de reacción para la síntesis de látices BAAM-5 a BAAM-7 y BAAM-11	78
3.17	Condiciones de reacción para la síntesis en emulsión de látices BAAM-8 a BAAM-10	78
3.18	Condiciones de reacción para la síntesis de látices BAAM-12 a BAAM-15	78
3.19	Formulaciones para la síntesis en emulsión de látices BAAM-1 a BAAM-4	79
3.20	Formulaciones para la síntesis de látices BAAM-5 a BAAM-7 y BAAM-11	79
3.21	Formulaciones para la síntesis en emulsión de látices BAAM-8 a BAAM-10	80
3.22	Formulaciones para la síntesis en emulsión de látices BAAM-12 a BAAM-15	80
4.1	Solubilidad de Acrilamida en varios solventes a 25°C	91
4.2	Reparto de Solventes entre Agua y Acrilato de Butilo	92
4.3	Relación entre la temperatura y el coeficiente de reparto de AA m entre Agua y BA	95
4.4	Relación entre la temperatura y el coeficiente de reparto del DG entre Agua y Acrilato de butilo	97
4.5	Efecto del Butilcellosolve sobre el coeficiente de reparto de la AA m	100
4.6	Efecto del Dietilenglicol sobre el coeficiente de reparto de la Acrilamida	104
4.7	Características de los surfactantes utilizados en el estudio de coeficiente de repa- to de AA m	106
4.8	Principales variables respuesta y control	109
4.9	Caracterización global de emulsiones BAAM-1 a BAAM-15	109
4.10	Contenido de AA m en el polímero de las partículas (determinación por IR)	112
4.11	Contenido de Acrilamida en el polímero obtenido del suero	112
4.12	Distribución de AA m en el Látex y en polímero	113
4.13	Población de partículas en función de la concentración de emulsificantes	128
9.1	Propiedades de Monómeros	163
9.2	Propiedades de Homopolímeros	163
10.1	Simbología	164
10.2	Simbología	165

Índice de Figuras

2-1	Esquema propuesto por Gilbert sobre las principales variables y condiciones de operación que controlan los mecanismos de un proceso de polimerización en emulsión y su efecto sobre las propiedades del producto final.	20
2-2	Mecanismo de copolimerización en emulsión. M1 = Monómero hidrofóbico, M2 = Monómero hidrofílico, I = Iniciador, PM1-M2 = Copolímero.	22
2-3	Esquema global de estudio de la cinética de copolimerización en emulsión	43
2-4	Proceso de separación de fases en una columna cromatográfica	50
3-1	Agitador automático con control de temperatura (shaker) con capacidad para 15 matraces.	58
3-2	Diagrama Esquemático sobre la determinación gravimétrica del coeficiente de reparto de solventes en AB y H ₂ O	59
3-3	Determinación del coeficiente de reparto de un soluto entre dos fases líquidas . .	61
3-4	Cromatogramas de las fases acuosa y orgánica de los sistemas de mezclas preparadas para determinar el coeficiente de reparto de AAm y cosolventes.	66
3-5	Sistema de polimerización en emulsión	70
3-6	Espectro de análisis de composición de copolímeros de BA-AAm. Se aprecian las banda del CH ₃ - y de N-H correspondientes a dichos monómeros.	86
3-7	Curva de correlación entre Índice de Amida y composición de copolímero.	87
3-8	División en tres segmentos de la curva de correlación de Índice de Amida vs Composición del copolímero	87

4-1	Solubilidad de Acrilamida en varios solventes y en Acrilato de Butilo, (g AAm/100 mL de solvente.	90
4-2	Reparto de Butilcellosolve entre la fase acuosa y la fase orgánica (BA) a varias temperaturas.	95
4-3	Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de reparto del Butilcellosolve entre Agua y Acrilato de butilo.	96
4-4	Reparto de Dietilenglicol entre la fase acuosa y la fase orgánica (BA) a diferentes temperaturas.	97
4-5	Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de reparto de Dietilenglicol entre Agua y Acrilato de butilo.	98
4-6	Determinación del coeficiente de reparto de Acrilamida entre Agua y Acrilato de butilo a diferentes temperaturas.	99
4-7	Efecto del la temperatura sobre el coeficiente de reparto de la AAm entre Agua y Acrilato de butilo.	100
4-8	Coeficiente de reparto de AAm entre el Agua y Acrilato de butilo, con la incorporación de 10% de Butilcellosolve, a diferentes temperaturas.	101
4-9	Efecto de la concentración del Butilcellosolve sobre el coeficiente de reparto de la Acrilamida.	102
4-10	Relación de la temperatura con el coeficiente de reparto de la Acrilamida al incorporar 10% de BC.	102
4-11	Efecto del Dietilenglicol sobre el coeficiente de reparto de la AAm, a diferentes temperaturas.	103
4-12	Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de reparto de AAm en Agua y BA, con 10% de DG.	104
4-13	Efecto del grado de etoxilación de los surfactantes sobre el coeficiente de reparto de la AAm en Agua-AB a 25°C.	106
4-14	Efecto de la concentración de surfactante sobre el coeficiente de reparto de la AAm entre Agua y Acrilato de butilo.	107
4-15	Número de partículas promedio para los látices sintetizados.	110

4-16	Balance global de la distribución de Acrilamida obtenida como polímero en las partículas y en el suero.	113
4-17	Efecto del contenido de no volátiles (relación M/W) sobre la distribución de AAm en los látices BAAM-1 BAAM-4.	115
4-18	Efecto del contenido de no volátiles sobre el índice de reparto de AAm en los látices BAAM-1 a BAAM-4.	116
4-19	Cinética de conversión para reacciones BAAM-1 a BAAM-4	118
4-20	Viscosidad Brookfield (spdl 18). BAAM-1 a BAAM-4	118
4-21	Efecto del tipo de iniciador sobre la distribución de AAm en los látices BAAM-5 a BAAM7 y BAAM-11	119
4-22	Efecto del tipo de iniciador sobre el índice de reparto de AAm en los látices BAAM-5 a BAAM-7, y BAAM-11	120
4-23	Cinética de conversión para reacciones BAAM 5 a BAAM7 y BAAM11	122
4-24	Viscosidad Brookfield (spdl 18) de látices BAAM5 a BAAM7 y BAAM11.	123
4-25	Distribución de AAm en los Látices BAAM-8 a BAAM-10	124
4-26	Curvas de viscosidad para látices BAAM-8 a BAAM10	125
4-27	Efecto del Tipo de Surfactante sobre el Reparto de AAm en el látex.	125
4-28	Esquema idealizado de partículas estabilizadas por los distintos sistemas de emulsificante. (AES-60, AES-25, NP 1000, OP4070)	127
4-29	Curva cinética de las reacciones BAAM8 a BAAM10	130
4-30	Efecto del empleo de cosolvente sobre el Reparto de AAm en el Látex Final.	131
4-31	Efecto de la concentración de cosolvente (BC) sobre el reparto de AAm en el látex final.	131
4-32	Efecto del tipo de cosolvente sobre la incorporación de acrilamida en las partículas	132
4-33	Efecto del Tipo de Cosolvente sobre la Relación de AAm en las partículas y la Fase Acuosa.	133
4-34	Curvas cinéticas de reacciones BAAM-12 a BAAM-15	134
4-35	Perfil de viscosidades para látices BAAM-12 a BAAM-15	134
8-1	Diagrama sobre el método de "Línea-Tangente"	159
8-2	Diagrama sobre el método de integración de intensidades.	160

¿Quién eres tú? Yo soy mi oficio,
nada más, nada más que mi trabajo.

Ricardo Garibay

RESUMEN

El presente trabajo se enfoca en el estudio de un proceso de polimerización en emulsión de Acrilato de Butilo (AB), un monómero hidrofóbico y Acrilamida (AAm), monómero altamente soluble en agua (215 g/100 mL agua a 25°C). Los modelos teóricos desarrollados para este tipo de sistemas mencionan que el monómero más hidrofílico tiende a solubilizarse y polimerizar preferentemente en la fase acuosa, dificultando su incorporación en la fase orgánica constituida por gotas de monómero y por partículas de polímero hinchadas principalmente con monómero hidrofobo. En el caso del sistema estudiado, la incorporación de Acrilamida dentro de las partículas es muy baja, lo cual genera una gran cantidad de polímero en la fase acuosa y por lo tanto dificulta obtener un copolímero más homogéneo.

Existe un parámetro termodinámico que permite determinar la distribución de Acrilamida entre la fase acuosa y la fase orgánica, conocido como Coeficiente de Reparto o de Distribución. La posibilidad de disminuir el coeficiente de distribución de la Acrilamida entre el Agua y el Acrilato de Butilo con un incremento en su reparto hacia la fase orgánica, aumenta su incorporación en las partículas, reduciendo la cantidad de polímero generado en la fase acuosa y favoreciendo una copolimerización más homogénea con el Acrilato de Butilo.

La revisión de algunos de los modelos teóricos desarrollados para este tipo de sistemas permitió conocer cuales eran algunas de las principales variables involucradas en un proceso de polimerización en emulsión. La temperatura de proceso, la relación agua-monómeros (w/o) en la emulsión, el tipo de surfactantes e iniciador y el efecto de cosolventes específicos, se tomaron en cuenta como variables fundamentales en el control del coeficiente de reparto de la Acrilamida, por lo que llevó a cabo un primer diseño experimental para evaluar el efecto de las variables mencionadas sobre el coeficiente de reparto de la Acrilamida, y en un segundo diseño experimental se estudió el efecto de estas mismas variables sobre la distribución de la Acrilamida entre las partículas y la fase acuosa al copolimerizar con el Acrilato de Butilo durante el proceso de polimerización en emulsión.

Los resultados obtenidos corroboraron muchos de los mecanismos propuestos para este tipo de sistemas y permitieron conocer algunas de las condiciones necesarias para modificar el coeficiente de reparto y favorecer la incorporación de Acrilamida en las partículas. Por un lado se observó un aumento del reparto de Acrilamida hacia las partículas al incrementar la relación monómeros/agua, un mejor reparto de Acrilamida hacia la fase orgánica cuando se emplean iniciadores más solubles en la fase orgánica. En el caso de los emulsificantes no iónicos, no se apreció claramente algún efecto del grado de etoxilación sobre el reparto, sin embargo para aquellos emulsificantes iónicos, el grado de etoxilación sí tuvo un efecto en la modificación de dicho coeficiente. En cuanto al efecto del cosolvente sobre la distribución de Acrilamida, se encontró que el Butilcellosolve provocó un desplazamiento favorable de Acrilamida hacia las partículas como consecuencia de la disminución en el coeficiente de reparto de la Acrilamida entre la fase acuosa y la fase orgánica. Con lo que se pudo demostrar que mediante la modificación del coeficiente de reparto de la Acrilamida para el sistema descrito, es posible controlar la distribución de Acrilamida en el sistema y en consecuencia la composición de las partículas, la composición del copolímero y las propiedades finales del látex.

Capítulo 1

Introducción

Un escalón que no se halle profundamente
socavado por los pasos, es visto por sí mismo,
nada más que un yermo conglomerado de maderas.

Franz Kafka

1.1 Antecedentes

El interés científico e industrial por copolimerizar dos o más monómeros vía radicales, tuvo sus orígenes alrededor de 1920 [1], convirtiéndose en poco tiempo en un método muy apropiado para desarrollar materiales con un uso final específico o una aplicación determinada, dadas las propiedades que imparten cada uno de los monómeros al polímero final [2].

Hoy en día, uno de los procesos de copolimerización más empleados es el llevado a cabo en emulsión, en el que los monómeros son inicialmente emulsificados en agua para producir finalmente una dispersión acuosa de partículas poliméricas, conocida como "látex". Además de generar un copolímero con características propias, la síntesis en emulsión permite el control de la morfología de las partículas de látex y de la estructura de las películas obtenidas a partir de éste, incrementando la diversidad en las propiedades y desempeño de dichos materiales.

En las industrias que trabajan con sistemas de polimerización en emulsión [3], es común la utilización de monómeros, vinílicos, acrílicos, uretánicos, y epóxicos con características muy diversas. El proceso en emulsión permite polimerizar un gran número de monómeros con

diferencias en polaridad, reactividad y compatibilidad alcanzando altos pesos moleculares y altas velocidades de polimerización. En un principio se emplearon monómeros con una solubilidad muy baja en agua al trabajar con procesos de polimerización en emulsión. La búsqueda de mejores propiedades químicas y físicas llevaron a utilizar monómeros muy solubles en la fase acuosa, creando condiciones diferentes a las normalmente conocidas.

En particular dentro de los monómeros altamente solubles en el agua sobresalen aquellos con cierto tipo de funcionalidad adicional a la doble ligadura, conocidos como **monómeros funcionales** [4] [5], [6]. Estos monómeros permiten producir **látices funcionalizados** [7], [8], [9], los cuales presentan características específicas y ofrecen mejores desempeños en adhesividad, flexibilidad, elasticidad, resistencia química, etc. Dichas características se han aprovechado en distintas aplicaciones como recubrimientos, adhesivos, o hasta en membranas selectivas y surfactantes poliméricos entre otras.

Los monómeros funcionales pueden ser de tipo carboxílico, vinílico, hidroxilo, amídico, o uretánico, etc., dependiendo del grupo funcional que contiene el monómero. La distribución de dichos grupos dentro de la cadena polimérica depende en gran medida del proceso de síntesis y tiene un efecto notable en las propiedades finales del polímero. En el caso particular de la síntesis en emulsión que da origen a un látex, la orientación de estos grupos funcionales en la superficie de las partículas, tiende a impartir otro tipo de propiedades en el polímero y en particular en las películas generadas a partir de estos látices.

Muchas de las formulaciones empleadas en la síntesis de látices tienden a emplear pequeñas cantidades de este tipo de monómeros funcionales, ya que son suficientes para modificar notablemente las propiedades finales, lo que además incrementa su valor. Un buen ejemplo son los materiales elastoméricos a base de estères acrílicos como el acrilato de butilo o etil acrilato donde la incorporación de un poco de monómero funcional tiende a modificar su propiedades, haciéndolos más tenaces.

Entre los monómeros funcionales, los derivados de Acrilamida como la N-Metilol Metacrilamida o la N-Metilol Acrilamida han resultado muy atractivos en el desarrollo de nuevos materiales debido a la presencia de una doble ligadura, a través de la cual tiende a polimerizar via mecanismos de adición, y de un grupo funcional de tipo hidroxilo por cada molécula que lo hace susceptible de reaccionar posteriormente y formar entrecruzamientos con otras moléculas.

Por otro, la Acrilamida ha sido polimerizada normalmente en masa, solución o en emulsión inversa y se emplea generalmente como agente coagulante en aguas residuales o para impartir cohesión en mezclas para concreto. En los procesos en emulsión se tiende a copolimerizar con otros monómeros usándose en pequeñas cantidades con el fin de mejorar la estabilidad coloidal del látex final y de incrementar la adhesión del material, aunque lo hace más sensible a la humedad. Durante el proceso de polimerización resulta difícil su incorporación en la fase orgánica constituida por gotas de monómero y por partículas de polímero hinchadas principalmente con monómero hidrófobo, debido a su alta solubilidad en agua. Formulaciones con grandes cantidades de Acrilamida (más del 3%) dificulta aún más su incorporación dentro de las partículas, generando una gran cantidad de polímero en la fase acuosa y por lo tanto materiales menos homogéneos. Por otro lado, resulta interesante el estudio de este sistema, ya que la Acrilamida presenta un comportamiento muy similar al de sus derivados (monómeros funcionales como la N-Metilol Metacrilamida) y muchas de las conclusiones obtenidas pueden ser análogas.

La selección particular del sistema se basa fundamentalmente en:

a) Las ventajas que ofrece el copolímero formado por Acrilato de Butilo (AB), monómero muy poco soluble en el agua (0.002 g/100 mL de H₂O a 25 °C) y Acrilamida (AAm) altamente soluble en la fase acuosa (215 g/100 mL de H₂O, a 25°C) a partir de la suma de propiedades de sus homopolímeros [10], [4], [11], [12], [13], [14], [15].

b) Conocer mejor este tipo de sistemas, muy frecuentes en la industria, en donde monómeros hidrofóbicos son copolimerizados con un monómero muy soluble en agua, como lo son los monómeros de acrilamida o sus derivados.

Los modelos teóricos desarrollados para este tipo de sistemas mencionan que el monómero más hidrofílico tiende a solubilizarse y polimerizar preferentemente en la fase acuosa, lo que ha sido confirmado por muchos trabajos experimentales donde se pone de manifiesto la tendencia de homopolimerización de cada uno de los monómeros en fases distintas [16], [17],[2] o en todo caso según reportan otros trabajos, [19], [18], la tendencia podría ser el formar partículas estructuradas, con los monómeros más hidrofílicos localizados en la superficie.

Zozel [20] menciona que algunos de los problemas fundamentales relacionados con este tipo de sistemas son:

- La distribución del monómero hidrofílico en todo el látex: en el suero, en la superficie de las partículas y dentro de las partículas.
- La estructura de las partículas de latex (homogeneidad).
- La morfología de la película de látex y su influencia en las propiedades de dicha película.

ya que de esto dependen en gran medida las propiedades alcanzadas por el polímero, por lo cual se identifica como un problema fundamental el incorporar la mayor cantidad de Acrilamida dentro de las partículas, a través de un mejor control sobre la distribución de AAm en el látex y en el copolímero.

1.2 Hipótesis

Existe un parámetro termodinámico que permite determinar la distribución de Acrilamida entre la fase acuosa y la fase orgánica, conocido como Coeficiente de Reparto o de Distribución, el cual está directamente relacionado con la distribución final de dicho monómero en el látex y por lo tanto con la composición del copolímero obtenido.

Es posible incorporar una mayor cantidad de Acrilamida en las partículas durante la polimerización en emulsión, reduciendo la cantidad de polímero generado en la fase acuosa y favoreciendo una copolimerización más homogénea con el Acrilato de Butilo, si las condiciones de reacción permiten disminuir el coeficiente de reparto o distribución de la Acrilamida entre el Agua y el Acrilato de Butilo, incrementando su reparto hacia la fase orgánica.

1.3 Objetivos

Objetivo General

Sintetizar un látex de un copolímero con 80% peso Acrilato de Butilo y 20% peso Acrilamida con la intención de incrementar la incorporación de la Acrilamida en las partículas.

Objetivos Particulares

1. Evaluar el efecto sobre coeficiente de reparto de la Acrilamida en el sistema Acrilato de Butilo-Agua bajo la influencia de las siguientes variables:

- La temperatura.
 - El grado de etoxilación de los tensoactivos.
 - La adición de cosolventes.
2. Evaluar el efecto sobre la distribución y composición del copolímero obtenido en un proceso de polimerización en emulsión, al modificar el coeficiente de reparto de la Acrilamida mediante el control de las variables siguientes:
- La relación agua/monómero (W/O).
 - Los sistema de iniciadores.
 - El sistema de surfactantes iónico-no iónico con diferente grado de etoxilación.
 - La adición de cosolventes.

Capítulo 2

Marco Teórico

Después de haber visto una pequeña parte de la vida,
y de morir rápidamente, los hombres se elevan y desaparecen como el humo,
convencidos sólo de lo que cada uno ha conocido...

Empédocles

2.1 Modelos Clásicos sobre la Copolimerización en Emulsión.

La fabricación de materiales poliméricos a través de un proceso de polimerización en emulsión presenta enormes ventajas sobre otros métodos de polimerización. En particular cuando el látex final, resultado del proceso de polimerización tiene una aplicación casi inmediata.

A pesar de su complejidad, la polimerización en emulsión tiene varias ventajas sobre otros procesos, lo que la ha convertido en uno de los más atractivos procesos comerciales para la producción de materiales poliméricos.

Algunas de estas ventajas son:

- El calor generado por la exotermicidad de la reacción, puede ser fácilmente absorbido y disipado por la fase acuosa (el agua tiene una alta capacidad calorífica). Esto significa un mejor control de la temperatura y reduce el riesgo por sobrecalentamiento del reactor.

- La velocidad de polimerización es usualmente mucho mayor que en otros procesos junto con la obtención de materiales de alto peso molecular.
- Los costos son menores por el uso de agua en lugar de solventes orgánicos.
- El látex es usualmente un producto de mucho menor viscosidad que los polímeros en solución al mismo contenido de sólidos.
- Se alcanzan mayores conversiones que en los sistemas en solución.

Entre las desventajas se tiene:

- Las propiedades de las películas formadas son relativamente pobres en comparación con las películas formadas a partir de sistemas a base de solventes, debido principalmente al efecto negativo de los surfactantes.
- Dada la complejidad del sistema, algunos de los mecanismos involucrados aún no pueden ser explicados satisfactoriamente.

Muchos autores, entre ellos Hidalgo[7] han mencionado la gran influencia que tienen las condiciones de proceso (formulación, temperatura, diseño del reactor, perfil de alimentación) y los mecanismos de un proceso de polimerización en emulsión (controlados por coeficientes de velocidad, reparto de monómeros, fenómenos de transferencia, generación de partículas) sobre las propiedades finales del polímero y del látex. Gilbert [21] propuso un esquema (ver figura 2-1), donde afirma que los mecanismos fundamentales de un proceso de polimerización en emulsión están relacionados con las propiedades del polímero y del látex producidos, para un conjunto de condiciones de proceso establecidas.

Esta nueva visión resalta la importancia de conocer aquellas teorías y modelos propuestos acerca de los mecanismos involucrados en un proceso de polimerización en emulsión y su relación con las variables de formulación, en particular conocer aquellas teorías sobre los sistemas de polimerización que emplean monómeros hidrofílicos y el efecto del reparto de los monómeros sobre los mecanismos establecidos, en función de algunas de las variables de proceso estudiadas en este trabajo.

El desarrollo de la polimerización en emulsión se dio principalmente en Alemania durante la segunda guerra mundial, pero las primeras teorías aceptadas acerca de los mecanismos involucrados en dicho proceso se establecieron con Harkins y Smith & Ewart ([22] [23] a finales de los 50's, las cuales se construyeron bajo la premisa de una solubilidad limitada de los monómeros en el agua, con iniciadores solubles en agua y empleando concentraciones de surfactantes (generalmente aniónicos) muy por encima de la concentración micelar crítica (cmc) [24]. Sin embargo, el desarrollo de nuevos monómeros, incluyendo algunos con mayores solubilidades en el agua, así como el desarrollo de nuevos tipos de iniciadores y surfactantes ha dado origen a nuevos trabajos y que dichas teorías tengan que ser ampliadas.

El proceso de polimerización en emulsión involucra un mecanismo de polimerización por adición vía radicales libres. Una descripción de dicho mecanismo para una polimerización en solución o en masa (sistema homogéneo) así como las expresiones cinéticas asociadas se describe en el Apéndice A. A continuación se exponen algunas de las principales teorías y expresiones cinéticas desarrolladas para sistemas convencionales y sistemas que emplean monómeros hidrofílicos.

2.1.1 Modelo de Harkins.

Harkins planteó el primer modelo que explicaba de manera razonable las características más importantes de la polimerización en emulsión. Este modelo describe los mecanismos que se llevan a cabo en una polimerización en emulsión, caracterizado por la presencia de hasta cuatro fases, según resume Bovey [25]:

- Un medio continuo, generalmente agua, y en el que se disuelve el iniciador o generador de radicales que inician la polimerización.
- Una fase dispersa en el agua por medio de un surfactante consistente en gotas de monómero, (1 – 10micras), que sirven como almacén de monómero.
- Una tercera fase constituida por entidades conocidas como micelas hacia donde el monómero tiende a difundirse desde las gotas (1 – 100nm).
- Partículas poliméricas formadas una vez iniciada la polimerización y que funcionan como el sitio de reacción. Su tamaño final oscila entre los 25 y 500nm.

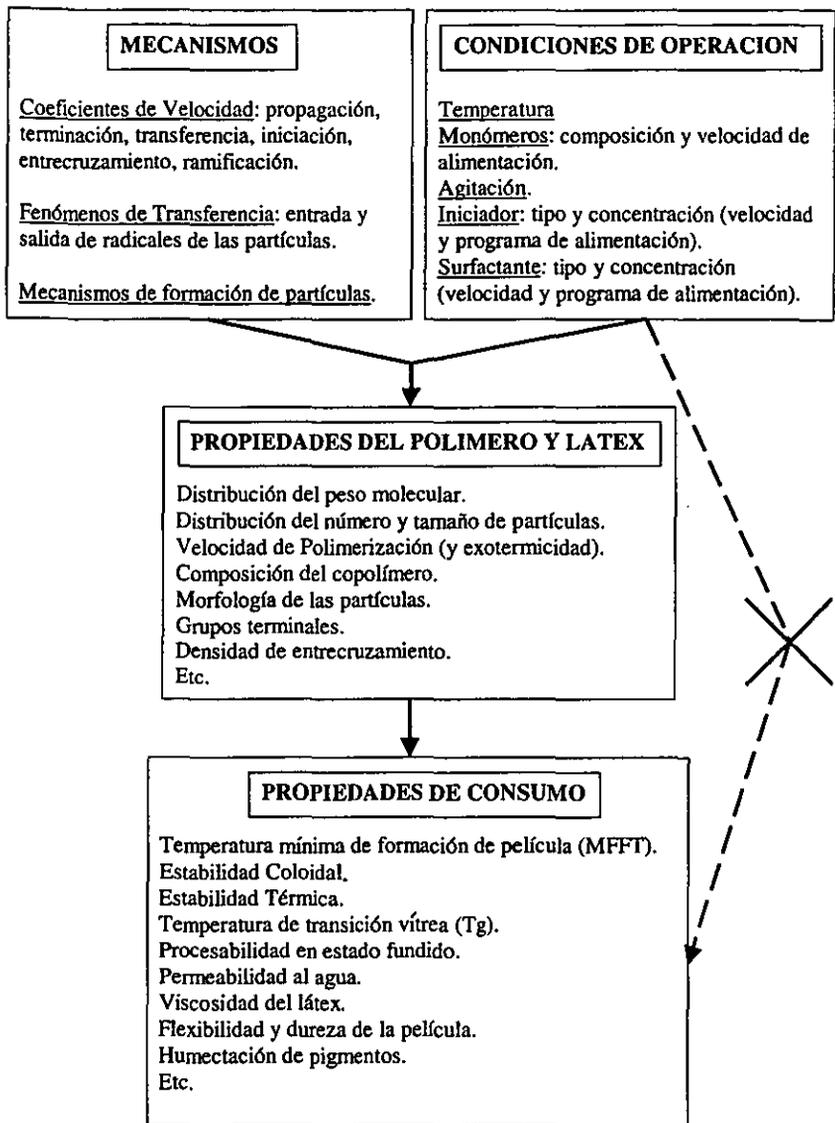


Figura 2-1: Esquema propuesto por Gilbert sobre las principales variables y condiciones de operación que controlan los mecanismos de un proceso de polimerización en emulsión y su efecto sobre las propiedades del producto final.

El esquema desarrollado por Harkins asume una nucleación heterogénea (o micelar), donde el monómero tiende a penetrar dentro de las micelas formadas por el surfactante como consecuencia del carácter hidrofóbico de los monómeros. El iniciador genera radicales que penetran las micelas y empiezan a reaccionar con el monómero, transformando a las micelas en partículas de polímero hinchadas con monómero, las cuales se convierten en el sitio principal de la reacción. La figura (2-2) presenta un esquema global de una copolimerización en emulsión con base en la idea de Harkins.

2.1.2 Trabajo de Gardon.

El trabajo desarrollado por Gardon [26], con base en los conceptos de Harkins, propuso la existencia de varios intervalos durante el transcurso de la polimerización en emulsión, mismos que se resumen en la tabla 2.1 y se describen a continuación:

El intervalo I es un periodo de transición al inicio de la polimerización, y se caracteriza por un incremento en la velocidad de reacción debido principalmente a la nucleación. Más adelante se hace una revisión de los principales mecanismos de nucleación que caracterizan esta etapa.

El intervalo II comienza cuando la nucleación termina. Tres fases están presentes en esta etapa: la fase acuosa, las partículas de látex, y las gotas de monómero. Las partículas de látex mantienen una relación monómero/polímero o de manera equivalente, una concentración de monómero aproximadamente constante a consecuencia del balance entre la energía libre de mezclado y la energía de superficie. Las partículas son continuamente alimentadas con monómero mientras la polimerización procede. El monómero que es alimentado desde las gotas a través del medio continuo no sólo sustituye al que ha sido recientemente convertido en polímero, sino que también hincha cualquier partícula generada. Es por esto que la concentración de monómero en la partícula ($[M]_p$), y el número de partículas por unidad de volumen (N) no cambian durante este intervalo, y por lo tanto se asocia con una velocidad de reacción constante, (ver ecuación 2.1).

El intervalo III se considera generalmente la etapa final de la reacción. Con el progreso de la polimerización, el monómero es consumido y las gotas de monómero desaparecen eventualmente. Sólo partículas de látex y agua están presentes durante este periodo, con casi todo el monómero restante dentro de las partículas, aunque una pequeña cantidad (dependiendo de

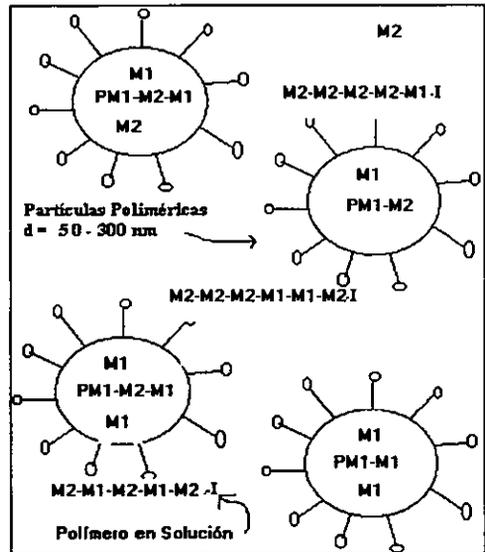
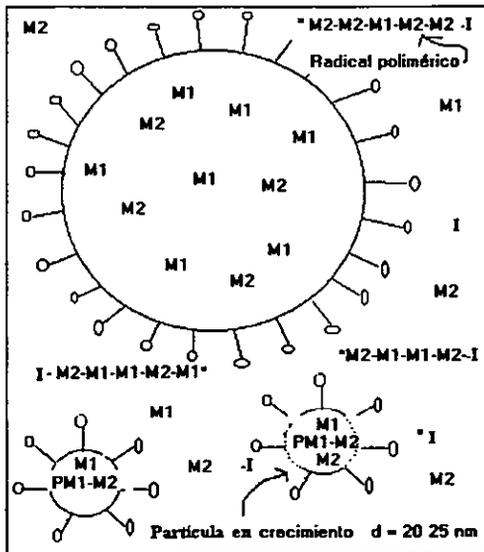
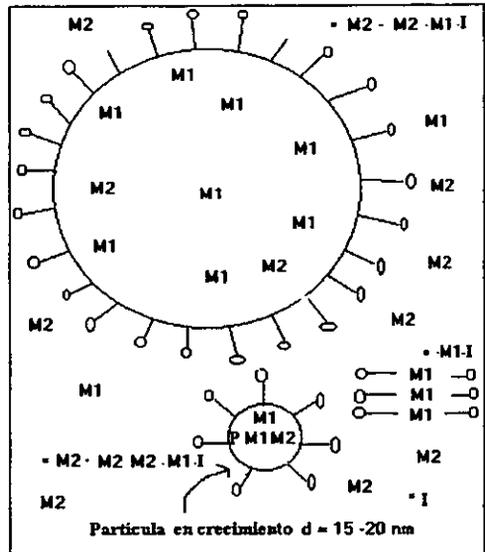
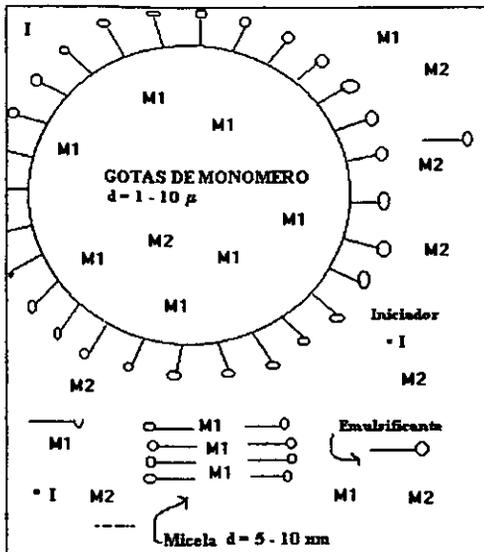


Figura 2-2: Mecanismo de copolimerización en emulsión. M1 = Monómero hidrofóbico, M2 = Monómero hidrofílico, I = Iniciador, PM1-M2 = Copolímero.

Intervalo	Conversión %	Micelas	Gotas Mon	Num.Partic	Vol. Partic.	Comentario
I	0 - 10	presentes	presente	aumenta	aumenta	nucleación
II	10 - 40	ausente	presente	constante	aumenta	$[M]_p$ cte.
III	40 - 100	ausente	ausente	constante	casi cte.	$[M]_p$ decrece

Tabla 2.1: Aspectos cualitativos de los intervalos de polimerización en emulsión propuestos por Gardon

la solubilidad en la fase acuosa de los monómeros) permanecerá disuelta en la fase continua. Conforme la polimerización procede la concentración de monómero dentro de las partículas disminuye y esto provoca un cambio en la velocidad de reacción.

En el caso de monómeros altamente hidrofílicos, las cantidades remanentes en la fase acuosa tienden a polimerizar ya que se ha consumido todo el monómero dentro de las partículas, por lo que muchos autores coinciden en llamar a este proceso "la cuarta etapa o intervalo IV de la polimerización".

2.1.3 Modelo de Smith & Ewart.

El modelo conceptual de Harkins fue soportado por el trabajo de Smith-Ewart que resultó ser uno de los primeros en explicar cuantitativamente los fenómenos implicados en el proceso de polimerización, estableciendo relaciones matemáticas que dan un fundamento más riguroso a los mecanismos propuestos por Harkins.

Smith & Ewart [23] abordaron el problema de la cinética de la polimerización en emulsión bajo un doble aspecto. Por un lado trabajaron en la determinación de los factores que gobernaban la velocidad de polimerización en una partícula polimérica hinchada y por el otro estudiando la relación existente entre el número de partículas formadas y el tipo y concentración de emulsificantes empleados. En el primer problema acerca de la velocidad de polimerización, consideraron que ésta se definía en términos de las velocidades de generación, de terminación, de entrada y salida de las partículas, y de la velocidad de consumo de los radicales y del número de partículas poliméricas existentes, así como de su tamaño.

Con base en este planteamiento y en la resolución del balance de población de radicales en el sitio de polimerización para tres casos diferentes, obtuvieron una expresión para la velocidad de homopolimerización, que se justificaba en la mayoría de los resultados experimentales

presentados hasta esos momentos; dicha expresión para la rapidez de polimerización (R_p) es:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = -\frac{k_p [M]_p \bar{n} N}{N_A} \quad (2.1)$$

Donde la velocidad de homopolimerización está en función de la concentración de monómero dentro de las partículas $[M]_p$, (se asume que es la misma en cada partícula), así como del número promedio de radicales en las partículas \bar{n} , (ya que se considera que su número varía de partícula en partícula). N representa el número de partículas por centímetro cúbico, mientras que N_A es el número de Avogadro.

De la ecuación (2.1) se puede derivar una expresión para el caso de un copolímero, a partir de las cuatro combinaciones posibles de reacción entre los dos monómeros. La expresión para la velocidad de copolimerización quedaría definida entonces por la ecuación 2.2:

$$R_p = -\frac{d[M_1 + M_2]_p}{dt} = \frac{([M_1]_p (k_{p11}\bar{n}_1 + k_{p21}\bar{n}_2) + [M_2]_p (k_{p22}\bar{n}_2 + k_{p12}\bar{n}_1))N}{N_A} \quad (2.2)$$

donde $([M_i]_p$ y $[M_j]_p)$ es la concentración del monómero i o j en las partículas, (\bar{n}_i) es el número de radicales promedio con una unidad monomérica i al final de la cadena dentro de las partículas, (N) el número de partículas por unidad de volumen y (k_{pij}) son las constantes de propagación. Se aprecia a partir de la ecuación (2.2) que la velocidad de polimerización está en función directa del número de partículas generadas, por lo que resulta muy importante su determinación.

También es posible obtener una expresión para la composición instantánea mediante la siguiente expresión:

$$F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} = \frac{([M_1]_p (k_{p11}\bar{n}_1 + k_{p21}\bar{n}_2))}{([M_1]_p (k_{p11}\bar{n}_1 + k_{p21}\bar{n}_2) + [M_2]_p (k_{p22}\bar{n}_2 + k_{p12}\bar{n}_1))} \quad (2.3)$$

Donde F_1 representa la fracción mol del monómero M_1 dentro del copolímero.

Otro parámetro cinético de interés y cuyo cálculo se basa en el mecanismo de polimerización vía radicales libres, es la **longitud de cadena cinética** (λ), ésta se define como el número promedio de moléculas de monómero consumidas (polimerizadas) por cada radical que inicia

una cadena polimérica y su valor se relaciona directamente con el peso molecular del polímero, donde esta cantidad se expresa mediante la relación de la velocidad de polimerización sobre la velocidad de terminación. Suponiendo que la terminación o aniquilación de una cadena propagante se da a través de su reacción con otra cadena polimérica en crecimiento, la expresión para la longitud de cadena cinética podría escribirse como sigue:

$$\lambda = \frac{R_p}{R_t} \quad (2.4)$$

$$\lambda = \frac{[M_1]_p (k_{p11}\bar{n}_1 + k_{p21}\bar{n}_2) + [M_2]_p (k_{p22}\bar{n}_2 + k_{p12}\bar{n}_1)}{2k_{t11}(\bar{n}_1)^2 + 2(2k_{t12}\bar{n}_1\bar{n}_2) + 2k_{t22}(\bar{n}_2)^2} \quad (2.5)$$

Como se puede apreciar, para resolver las expresiones anteriores basta con conocer la concentración de monómero dentro de las partículas, el número de radicales promedio terminados en monómero M_1 o M_2 (\bar{n}_1 y \bar{n}_2 respectivamente) dentro de las partículas, así como las constantes de propagación y terminación.

Concentración de monómero en las partículas.

El empleo de algunos parámetros termodinámicos ha permitido desarrollar algunos modelos acerca de la concentración de monómero en las partículas para un sistema de polimerización en emulsión. Muchos trabajos parten del estudio realizado por Morton [27] sobre el equilibrio termodinámico alcanzado por una partícula hinchada de monómero y de homopolímero, el cual plantea que la cantidad de monómero que hincha una partícula de polímero está determinada por el equilibrio alcanzado entre la energía de mezclado y la energía interfacial de la partícula (ecuación. 2.6):

$$\Delta G_p = \Delta G_m + \Delta G_s = 0 \quad (2.6)$$

donde ΔG_p es la energía libre molar parcial del monómero en las *partículas*, ΔG_m es la contribución de la energía de *mezclado* del monómero y el polímero, ΔG_s es la contribución de la energía *interfacial* de las partículas con el agua.

La ecuación de Morton (2.6) resuelta en términos de la expresión de Flory-Huggins [28] para ΔG_m y de la ecuación de Gibbs-Thomson para ΔG_s queda como:

$$\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi\phi_p^2 + \frac{2\Gamma V_{sM}}{rRT} \phi_p^{1/3} = 0 \quad (2.7)$$

donde ϕ_p es la fracción de polímero dentro de la partícula, χ es el parámetro de interacción de Flory-Huggins, entre el monómero y su homopolímero, Γ es la tensión interfacial entre las partículas y el agua, V_{sM} es el volumen molar parcial del monómero, r es el radio de las partículas sin monómero y R y T son la constante ideal de los gases y la temperatura respectivamente.

Concentración de radicales y número de partículas.

Smith & Ewart [23] resolvieron que en algunos casos $\bar{n} = \frac{1}{2}$, estando en función de la velocidad de generación de radicales (velocidad de descomposición de iniciador) así como de la velocidad a la que se consumen y de la velocidad de entrada y salida de las partículas. Asimismo, establecieron una expresión para predecir el número de partículas poliméricas N formadas a partir de una nucleación micelar exclusivamente, en función de la concentración de surfactante y del área de cobertura interfacial de cada molécula de surfactante suponiendo que todo radical generado es capturado por una micela, mientras ésta exista, dicha expresión queda representada por la ecuación 2.8.

$$N = k(\rho_r/\mu_p)^{0.4} (a_s S)^{0.6} \quad (2.8)$$

donde; ρ_r es la velocidad de formación de radicales por centímetro cúbico, μ_p es la rapidez de cambio en volumen de las partículas, a_s es el área interfacial cubierta por unidad de masa de emulsificante, S es la cantidad total de emulsificante por unidad de volumen y k es una constante (0.37 – 0.53).

I Pirma ([29]) menciona que algunos trabajos encontraron que la velocidad de polimerización permanece constante a través de la segunda etapa de polimerización definida por Gardon (sección 2.1.2), la cual corresponde a la mayor parte del proceso y por lo tanto, el número de partículas también permanece constante. Dichos modelos establecen una relación directa entre la velocidad de polimerización y el número de partículas con la concentración de surfactante y de iniciador para dicha etapa:

$$R \sim C_e^{0.6} * C_i^{0.4} \quad (2.9)$$

Por otro lado también menciona que Medvedev (1968), sugirió un modelo donde no es el número de partículas sino el área superficial total, el factor determinante de la velocidad de polimerización, obteniendo una expresión similar:

$$R \sim C_e^{0.5} * C_i^{0.5} \quad (2.10)$$

donde C_e y C_i son las concentraciones de emulsificante e iniciador respectivamente.

Hasta aquí se ha visto que a partir de modelos "convencionales" es posible establecer relaciones específicas que dependen de la determinación del número de partículas generadas, la concentración de radicales, las constantes cinéticas y la concentración de monómero dentro de las partículas, sin embargo todos estos parámetros también son dependientes del tipo de sistema. Es así que para las formulaciones que emplean monómero altamente solubles en la fase acuosa, se han propuesto otros modelos que toman en cuenta fenómenos antes no considerados, como la existencia de nucleación y polimerización en la fase acuosa, por mencionar algunos, modificándose las relaciones establecidas en el cálculo de la concentración de monómero dentro de las partículas, o del número de radicales promedio, inclusive en la determinación del número de partículas generadas en función de la concentración de surfactante.

2.2 Modelos de Copolimerización en Emulsión con Monómeros Hidrofilicos.

Cuando se usan monómeros altamente solubles en la fase acuosa, los modelos clásicos no alcanzan a describir correctamente el proceso de polimerización en emulsión, por eso han surgido nuevas propuestas y estudios que intentan explicar más adecuadamente los resultados experimentales. A continuación se presenta una revisión de los fenómenos y parámetros involucrados en este tipo de sistemas, poniendo especial atención en el efecto de la concentración de monómero en las partículas y en la fase acuosa, a través de la determinación experimental de los coeficientes de reparto.

Hasta la fecha, varios artículos han sido publicados, analizando las características de sistemas con monómeros solubles en agua ([30], [31]). Capek [32], hizo una clasificación de los principales trabajos realizados en el estudio de la copolimerización en emulsión, separándolos en dos casos de estudios:

- a) aquellos que tratan con monómeros no solubles en agua [22], [23], [26], [33], [19] y,
- b) los que emplean monómeros polares [34], [35], [36], [37].

J. Barton [38], por su parte llevó a cabo una clasificación de las diferentes combinaciones de monómeros en función de su solubilidad [19]:

1. Ambos monómeros tienen muy bajas solubilidades en agua, y muy similares. (Estireno - Butadieno).
2. Uno de los monómeros de la mezcla es substancialmente más polar (más soluble en agua), en comparación con el otro. (Metil Metacrilato - Acrilato de Etilo).
3. El par de comonómeros está formado por un monómero típicamente insoluble en el agua (estireno, acrilato de butilo), y por un monómero altamente soluble en el agua (ácido acrílico, acrilamida).

Por otro lado Pichot [18] hizo una subdivisión entre los diferentes tipos de monómeros hidrofílicos dependiendo de si tienden a ionizarse (monómeros iónicos) o no (monómeros no iónicos).

Éstos y otros estudios han encontrado que muchos de los factores que afectan la cinética de copolimerización dependen básicamente de la solubilidad de cada monómero y además de las variables de formulación como son la relación M/W , emulsificantes, temperatura, etc.

2.2.1 Principales Variables que Afectan la Cinética de Copolimerización.

Polimerización en la fase acuosa. Efecto de la solubilidad de los monómeros.

Ceska y Sakova [30], [39], mencionan que los modelos clásicos no podrían explicar completamente los fenómenos en sistemas que emplean uno o más monómeros hidrofílicos como el vinil acetato, el ácido acrílico o la acrilamida, por lo que en los últimos años se hicieron revisiones y extensiones a dichos modelos, [40],[41],[42]. Estos nuevos modelos resaltan la importancia de los eventos

físicos y químicos que ocurren en la fase acuosa, además de los fenómenos que ocurren dentro de las partículas.

Ramírez y Capek [43] [16] demostraron que la copolimerización en emulsión que incluye un monómero hidrofóbico y uno hidrofílico con un alto grado de solubilidad en agua, involucra una cantidad de reacciones en la fase acuosa junto con reacciones dentro de las partículas. Ramírez [43] encontró que la composición del copolímero no sólo está en función de la concentración de monómeros dentro de las partículas y de sus reactividades sino también en función de la concentración y reactividad del monómero disuelto en la fase acuosa. Cuando las solubilidades en agua de los monómeros son muy diferentes, se observaron desviaciones de la composición teórica, sobre todo a bajas y altas conversiones, debido a que el monómero más hidrofílico tiende a polimerizar en la fase acuosa en mayor proporción, predominando en las etapas inicial y final de la polimerización.

Ya en 1955 Whitby, Gross, Miller y Costanza [44] habían mostrado que con la presencia de monómeros solubles en agua, la polimerización en la fase acuosa era considerable, favorecida por los altos valores en la constante de propagación de los monómeros polares, aunque desde luego las partículas seguían siendo el sitio principal de polimerización. La polimerización en la fase acuosa ha sido corroborada ya que el polímero soluble se incrementa con la dilución del sistema (menor relación monómero/agua, M/W), y puede detectarse a través de la interrupción de la polimerización utilizando un agente inhibidor soluble en el agua como la hidroquinona [16]. Evidencia experimental de polimerización en la fase acuosa ha sido encontrada cuando cantidades significativas de copolímero muy rico en monómero hidrofílico han sido obtenidas de la separación de látices en sus dos fases. Se piensa que la polimerización en la fase acuosa se debe en gran medida a la formación de radicales dentro de ésta, los cuales juegan un rol muy importante en los mecanismos de nucleación (generación de partículas). Cuando no se encuentra polímero hidrosoluble puede significar que los radicales inicialmente generados en la fase acuosa (en muchos casos con iniciadores hidrosolubles) han sido capturados por las partículas, convirtiéndolas en el sitio principal de la polimerización.

Banerjee [45] mostró que la cantidad de monómero que polimeriza en la fase acuosa es muy pequeña comparada con la que tiene lugar en las partículas, mientras Barton [19] reforzó esta idea al considerar que la velocidad de polimerización dentro de las partículas es mucho mayor que

la velocidad de polimerización en la fase acuosa, aunque en sus estudios empleaban monómeros medianamente solubles en la fase acuosa (Caso 1 Barton). En los casos donde se empleaban monómeros muy solubles en agua, la cantidad de polímero producido en la fase acuosa era mucho mayor. Todo parece indicar, que **la naturaleza de los oligoradicales** (relación de monómeros hidrofóbicos e hidrofílicos) junto con cierta longitud de cadena crítica [46] así como de cierto **número crítico de partículas poliméricas** [17] influyen también en la determinación del lugar preferido para continuar su crecimiento. La naturaleza de los oligoradicales a su vez tienden a cambiar con la conversión en función de la concentración de monómeros en las fases, y de sus reactividades relativas. Zozel [20] trabajó con monómeros polares encontrando que su distribución final en el látex (tanto en las partículas como en la fase acuosa) así como su composición, es controlada de manera importante por la hidrofiliidad y solubilidad de ambos comonómeros.

Modelo de Kawaguchi para sistemas con monómeros altamente solubles en agua.

Como un ejemplo de las nuevas teorías, Kawaguchi [47] hace una muy buena descripción de los posibles eventos que ocurren en este tipo de sistemas:

- En la primera etapa de polimerización (0-15% de conversión), correspondiente a la etapa de nucleación, es muy probable que la polimerización del monómero hidrofílico se lleve a cabo en la fase acuosa, por lo menos hasta que se alcanza cierto número crítico de partículas. La composición de la mezcla de monómeros en la fase acuosa incluye casi todo el monómero hidrofílico y pocas partes del monómero hidrofóbico. Los oligómeros producidos en la fase acuosa tienden a permanecer solubles y la eficiencia de nucleación es muy baja. Sin embargo, conforme las partículas poliméricas son nucleadas, la probabilidad de captura de los radicales se incrementa, hasta el punto donde casi todos los radicales son capturados.
- Durante la segunda etapa, la copolimerización se lleva a cabo principalmente en las partículas. En este lugar la composición de la mezcla de monómeros incluye monómero hidrofóbico y prácticamente no existe porción de monómero hidrofílico. Al final de esta segunda etapa (60% conv.) casi todo el monómero hidrofóbico ha polimerizado.

- En el inicio de la tercera etapa, la concentración del monómero hidrófobo en la fase acuosa ha decaído considerablemente, así que los radicales generados en la fase acuosa producen oligómeros más hidrofílicos. El polímero resultante debe ser más soluble en agua, y menos compatible con las partículas. Aunque todavía se polimeriza monómero hidrofóbico en las partículas simultáneamente.
- Muchos autores han mencionado que existe una cuarta etapa (alrededor del 90% conversión) donde todo el monómero hidrofóbico ha desaparecido y la homopolimerización del monómero hidrofílico restante se lleva a cabo sólo en la fase acuosa. La probabilidad de captura de estos radicales hidrofílicos decrece, debido al impedimento espacial alrededor de las partículas, así que la polimerización del monómero hidrofílico es menos limitado y más importante.

Efecto de la relación monómero-agua.

Debido a las características de los monómeros, éstos tienden a repartirse dentro de las partículas, en las gotas de monómero y en la fase acuosa. Como resultado de esta distribución durante la polimerización, la relación local de monómeros dentro de las partículas puede ser del todo diferente a la relación de monómeros en la alimentación. Se ha demostrado en muchos experimentos que dicho reparto se ve influenciado por la relación monómeros-agua, afectando la relación de concentración de monómeros dentro de las partículas. Henricus y Guillot [48] [2], han mencionado que la fase acuosa actúa como almacén del monómero hidrofílico, debido a su mayor solubilidad en el agua. Esto da como resultado una mayor concentración del monómero hidrofóbico y menor concentración del monómero hidrofílico en las partículas de látex, siendo más pronunciado el efecto a una baja relación monómero-agua. Extrapolando dicho comportamiento se puede decir que la relación monómero-agua tiene un impacto profundo sobre la composición y microestructura del copolímero y de las partículas.

Guillot [49] por su parte, ha extendido los estudios sobre la relación monómero-agua al analizar los efectos de dicho parámetro sobre las reactividades relativas de los monómeros. Encontró que para el caso de monómeros con diferentes polaridades las reactividades relativas (r_{ij}), deberían ser consideradas como constantes cinéticas aparentes, cuyo valor dependía de las condiciones experimentales, sobre todo de la relación monómero hidrofóbico - agua, (M/W),

ya que cuando la relación M/W disminuía, la reactividad del monómero hidrofílico también lo hacía, mientras que la del otro monómero aumentaba. Otros trabajos experimentales han corroborado esta propuesta [50] [51] [52].

El origen de este comportamiento en el efecto de la relación M/W es termodinámico y cinético: el reparto y la mayor velocidad de conversión para el monómero más hidrofílico, provoca que al aumentar dicha relación se incremente la capacidad de difusión hacia las partículas, lo que tiene una ventaja práctica si se logran establecer las mejores condiciones experimentales (relación M/W) en la obtención de copolímeros con una composición más homogénea. Cabe mencionar que la polaridad del monómero, así como una mayor solubilidad en el agua, tiende a incrementar este efecto.

Efecto de otras variables: Surfactante, iniciador y cosolvente.

Una gran variedad de iniciadores y surfactantes pueden ser empleados en la polimerización en emulsión, afectando los mecanismos de polimerización y las propiedades finales de producto. Para cada sistema en el que se emplea un determinado tipo de monómeros, las características propias del iniciador y de los surfactantes así como las concentraciones empleadas, determinan en gran medida el proceso de generación de partículas, la velocidad de absorción y desorción de los radicales generados, así como la estabilidad de las partículas, afectando la velocidad de polimerización, el número de partículas, el peso molecular, y la composición del polímero, siendo necesario el estudio de cada sistema particular para conocer verdaderamente el impacto sobre los parámetros mencionados anteriormente. Sin embargo con base en las propiedades reportadas para los distintos tipos de iniciadores y surfactantes, como solubilidad, tiempo de vida media, concentración micelar crítica, área de cobertura por molécula, entre otras, es posible estimar el impacto sobre los mecanismos de polimerización. En la sección 2.1.3, ya se habían revisado algunas de las relaciones desarrolladas entre la velocidad de polimerización y el número de partículas con la concentración de surfactante y de iniciador (ver ecuaciones 2.9 y 2.10).

En el caso de cosolventes empleados dentro de un sistema de polimerización en emulsión no parecen existir antecedentes que evalúen el efecto sobre la cinética y otros mecanismos de proceso, mucho menos en el caso de un sistema como el estudiado en este trabajo, en el que se utiliza Acrilamida y Acrilato de Butilo, sin embargo, algunas investigaciones de polimerización

en solución mencionan algunos efectos en la composición al emplear distintos solventes durante la copolimerización con Acrilamida. Minsk ([53]), señala que los efectos polares y las interacciones por enlaces de hidrógeno con la Acrilamida afectan la reactividad de este monómero y su copolimerización con monómeros hidrofóbicos, en particular que la cantidad de Acrilamida incorporada en el copolímero está íntimamente ligada con los cambios en las configuraciones del enlace N-H al interactuar con el medio circundante (agua u otro solvente). Cuando la unidad monomérica de Acrilamida es poco afectada por interacciones dipolares o enlaces de hidrógeno, presenta una ligera tendencia a copolimerizar con monómeros no polares (estireno por ejemplo), produciéndose un polímero rico en acrilamida. Por otro lado, cuando el monómero de Acrilamida es afectado fuertemente por enlaces de hidrógeno o por interacciones dipolares, tiene poca tendencia a polimerizar el monómero hidrofobo, concluyendo que las interacciones de la Acrilamida con el medio afectan notablemente su reactividad y por lo tanto su tendencia a copolimerizar con un monómero hidrofóbico.

Un método semiempírico que podría dar una idea del efecto de algunos solventes dentro de un proceso de polimerización en emulsión, se basa en los parámetros de solubilidad ([54]), definido como una medida de las fuerzas de interacción entre moléculas de una sustancia: Fuerzas de Dispersión, Puentes de Hidrógeno y Dipolo. Antes de que una sustancia pueda mezclarse íntegramente con otra, las fuerzas repulsivas deben ser superadas, lo cual es alcanzado cuando las fuerzas de interacción entre las sustancias mezcladas son iguales. La utilidad del parámetro de solubilidad es que el monómero y/o polímero y un solvente con valores similares en estos parámetros pueden formar una solución homogénea, así como dar indicios del tipo de interacción o reparto entre ellos en un sistema heterogéneo como lo es una emulsión. Hildebrand definió el parámetro de solubilidad como la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva, la cual representa el total de las atracciones moleculares, por unidad de volumen:

$$\delta = \left(\frac{E}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

donde; δ = parámetro de solubilidad (cal/ml)^½

E = energía cohesiva/mol

V = volumen molar

Datos obtenidos de ref. [56] y [57].				
	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	δ_D	δ_P	δ_H
Agua	23.50	7.6	7.8	20.7
Butilcellosolve	10.25	7.8	2.5	6.0
Etilenglicol	16.3	8.3	5.4	12.7
Propilenglicol	14.8	8.2	4.6	11.4
Dietilenglicol	14.6	7.9	7.2	10.0
PoliAcrilamida	21.3	-	-	-
PoliAcrilato de Butilo	4.42	-	-	-

Tabla 2.2: Parámetros de solubilidad para un sistema en emulsión

Además, el parámetro global de solubilidad definido por Hildebrand [55] se descompone en tres factores, conocidos como parámetros de Hansen, los cuales especifican el tipo de interacción con el que constituye el parámetro global:

$$\delta = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

donde; δ_D parámetro de interacción debido a las fuerzas de dispersión

δ_P parámetro de interacción debido a las fuerzas polares

δ_H parámetro de interacción debido a los puentes de hidrógeno

Por lo tanto, con base en los valores reportados para los diferentes componentes del sistema en emulsión así como para algunos cosolventes se pueden establecer las posibles afinidades e interacciones entre ellos. (Ver tabla 2.2).

Por otro lado, existen variables de proceso como la velocidad de agitación, tipo de proceso (batch, semicontinuo, continuo,) o la misma temperatura que permiten tener un control sobre los mecanismos envueltos en todo el proceso de polimerización, sin embargo, el estudio de algunas de estas variables va más allá del alcance de este trabajo.

2.2.2 Determinación de Parámetros Cinéticos: $[M]_p$, $[M]_{ac}$, N, \bar{n} , r_{ij} , k.

Basados en los modelos convencionales para una copolimerización en emulsión (ecs. 2.2 a 2.7) se observa que para poder predecir correctamente la velocidad de polimerización y composición del polímero, es esencial determinar la concentración de monómero dentro de las partículas ($[M]_p$). Guillot [2] considera que algunos de los parámetros que deben ser tomados en cuenta

en la resolución de las expresiones cinéticas de polimerización en emulsión, al usar monómeros hidrofílicos son: **el reparto de monómeros** (concentración de monómero en las partículas y en la fase acuosa $[M]_p$ y $[M]_{ac}$), **las reactividades relativas**, (τ_{ij}) **las constantes de velocidad** (k), así como **el número de partículas** (N) y **la concentración de radicales por partícula** (\bar{n}), ya que estos parámetros son responsables en buena medida de la composición final del polímero y del sitio donde se forma. Adicionalmente se sabe que la composición puede ser controlada mediante la velocidad de adición de monómeros durante la reacción y mediante otras variables experimentales como son la **temperatura**, **la relación M/W**, así como el **tipo y concentración de iniciadores y emulsificantes**.

Reparto de monómeros en el sistema.

Los monómeros tienden a distribuirse normalmente entre las partículas, la fase acuosa y las gotas de monómero. Como resultado de este reparto, durante la copolimerización en emulsión la relación de monómeros dentro de las partículas puede ser muy diferente de la relación global, por lo que el conocimiento de la distribución de los monómeros, que no es más que la relación entre *la concentración de los monómeros en las partículas poliméricas, en las gotas de monómero y en la fase acuosa* resulta un factor crítico en el correcto uso de las ecuaciones cinéticas y *en los modelos conceptuales sobre el proceso de polimerización en emulsión*. La concentración y polaridad de monómeros en las partículas también afecta la velocidad de salida o entrada de radicales en las partículas [58], y la eficiencia del iniciador [59], así como la concentración de surfactante en las diferentes fases, lo cual afecta a su vez la velocidad de polimerización y composición del polímero.

Este trabajo se enfoca principalmente en la determinación del reparto de los monómeros en el sistema y su importancia sobre los mecanismos de polimerización, sin embargo se mencionan algunos modelos desarrollados para conocer \bar{n} y N , y varios de los trabajos que han reportando valores para las constantes cinéticas, incluyendo algunos otros que analizan dichas constantes en los casos donde se emplean monómeros altamente solubles en agua.

Distribución de monómeros en función de los coeficientes de reparto. Son varios los trabajos que analizan el problema de hinchamiento de las partículas por dos o más monómeros

[60], [49], [61], [62], [63]. En el caso de una copolimerización en emulsión con monómeros hidrofílicos y que también se aplica a sistemas con comonómeros hidrofóbicos, muchos de los modelos desarrollados hacen una generalización de las ecuaciones 2.6 y 2.7, pero aplicada al *equilibrio global* alcanzado en el sistema por los dos monómeros repartidos en las diferentes fases del sistema (ec. 2.13 y 2.14), expresada para cada uno de los monómeros i y j :

$$\Delta G_{pi} = \Delta G_{di} = \Delta G_{wi} = 0 \quad (2.13)$$

$$\Delta G_{pj} = \Delta G_{dj} = \Delta G_{wj} = 0 \quad (2.14)$$

En este caso ΔG_{pi} , ΔG_{di} , ΔG_{wi} representan la energía libre molar parcial del monómero i en las partículas, en las gotas de monómero y en la fase acuosa respectivamente. Lo mismo para la expresión de equilibrio del monómero j . Cada uno de estos términos se sustituye por expresiones adecuadas, que en términos generales contienen parámetros de interacción entre las diferentes especies presentes así como variables que se relacionan con la concentración de los monómeros.

Para tal fin, se han desarrollado varias soluciones propuestas por diferentes autores, los cuales han dado un tratamiento y simplificaciones particulares cuya resolución permite obtener un perfil de las concentraciones de monómeros en las diferentes fases en función de ciertas variables. A través del estudio de estos modelos termodinámicos queda claro el efecto de la temperatura y de los tensoactivos, así como de las propiedades intrínsecas de cada monómero sobre el reparto de los monómeros.

Una alternativa a los modelos termodinámicos que permite conocer la concentración de monómeros en las distintas fases, se basa en la **determinación experimental de los coeficientes de reparto (K)** de los monómeros, bajo la suposición que el sistema de polimerización en emulsión está constituido por una fase orgánica (partículas y gotas de monómero) y una fase acuosa, entre las cuales los monómeros tienden a repartirse.

Ley de distribución. Si a un sistema de dos capas líquidas, formado por dos componentes inmiscibles o ligeramente miscibles, se le agrega una cantidad de una tercera sustancia M soluble en ambas capas, se observa que la sustancia se distribuye entre las dos capas ([64]).

Suponiendo que $[M_O]$ y $[M_A]$ son las concentraciones de la sustancia M en las fase orgánica (O) y acuosa (A), respectivamente, entonces, a temperatura constante:

$$[M_O] / [M_A] = cte.(K) \quad (2.15)$$

Independientemente de la cantidad total de sustancia disuelta $[M]$; esta última se distribuye entre las dos capas en una relación constante. Esta conclusión constituye la **ley de distribución** o **ley de reparto**, y la constante K se conoce como **coeficiente de distribución** o **de reparto**.

Una aproximación de dichos coeficientes de reparto puede obtenerse suponiendo que las dos capas líquidas después de alcanzar el equilibrio siguen en contacto con el soluto en estado sólido; así que en dicho equilibrio ambas soluciones están saturadas; si las solubilidades de saturación son S_O y S_A en las dos capas, la ley de distribución es estimada como:

$$[M_O] / [M_A] = S_O / S_A = K \quad (2.16)$$

De modo que el coeficiente de reparto es igual a la relación de las solubilidades de saturación en las dos capas. Aunque, como se sabe, la ley de distribución es sólo teóricamente aplicable a soluciones diluidas, por lo que esta extensión de la ley se debe considerar como una aproximación.

Aplicando la regla de las fases al sistema anterior de tres componentes, se muestra que para este caso existen únicamente dos fases, sin considerar el vapor en equilibrio, por lo que el sistema tendrá tres grados de libertad; uno de éstos deberá ser la presión atmosférica, y así a una temperatura definida, la cual fija otro grado de libertad, sólo una variable determinará la composición de todo el sistema. Si se conoce la concentración del soluto en una capa, la otra quedará, por tanto, fijada, lo que está de acuerdo con la ley de distribución, la cual puede deducirse mediante la utilización del potencial químico, donde para cualquier sustancia será el mismo en las dos fases en equilibrio. En la fase orgánica (O), el potencial químico del soluto M , se puede escribir en la forma siguiente:

$$\mu_{MO} = \mu_{MO}^{\circ} + RT \ln a_{MO} \quad (2.17)$$

y en la fase acuosa (A) será:

$$\mu_{MA} = \mu_{MA}^{\circ} + RT \ln a_{MA} \quad (2.18)$$

donde, a_{MO} y a_{MA} son las actividades de M en las dos fases y μ_{MO}° y μ_{MA}° es potencial químico estandar. En el equilibrio los dos valores del potencial serán iguales, por lo que a una temperatura y presión dadas, se deduce que:

$$a_{MO}/a_{MA} = \text{constante.} \quad (2.19)$$

Esta es la expresión exacta de la ley de distribución, pero para fines prácticos las actividades de la ec.(2.19) se pueden reemplazar por las respectivas fracciones molares, esto es:

$$x_{MO}/x_{MA} = \text{constante.} \quad (2.20)$$

Además, bajo ciertas consideraciones se puede asumir que las fracciones molares se pueden sustituir por las concentraciones molares.

$$[MO]/[MA] = \text{cte.}(K) \quad (2.21)$$

Esta deducción de la ley de distribución, demuestra que en su forma original (ec.2.15) es únicamente una aproximación, basada en las hipótesis de las disoluciones diluidas y del comportamiento ideal; otra hipótesis implicada es que el soluto no afecta a la miscibilidad de las dos fases, y las dos fases líquidas son totalmente inmiscibles entre ellas.

A pesar de las limitaciones teóricas, se han encontrado muchas sustancias que cumplen la ley de distribución de manera satisfactoria, siempre que el soluto tenga el mismo peso molecular en ambos disolventes. En cuanto a su utilización como modelo para el reparto de monómeros dentro de un proceso de polimerización en emulsión parece teóricamente satisfactoria si se compara con las simplificaciones hechas a otros modelos.

Ley de reparto para un sistema en emulsión. Termodinámicamente se puede considerar a un sólido como un líquido subenfriado, por lo que el reparto de éste en un sistema formado

por otros dos líquidos se puede revisar bajo la ley de distribución en sistemas líquido-líquido. Considerando ahora para un sistema en emulsión a M_1 como la Capa o Fase Orgánica constituida por las gotas de monómero y las partículas (O), al agua como la Capa o Fase Acuosa (A), y a M_2 (en vez de la M definida en la sección anterior) como el monómero hidrofílico, sólido muy soluble en la fase acuosa pero que tiende a repartirse entre las otras dos fases, se pueden emplear el coeficiente de reparto como modelo para determinar la concentración de monómero en las partículas y en la fase acuosa, a través del cálculo en el reparto del monómero hidrofílico entre el otro monómero y la fase acuosa, según se expresa en la ecuación 2.22.

$$K = [M_2]_w / [M_2]_{M_1} = cte \quad (2.22)$$

La expresión anterior permite conocer el reparto del monómero hidrofílico (M_1) entre el monómero hidrófobo (M_2) y la fase acuosa (A), y así para una relación fija de monómeros y agua, se puede conocer la concentración del monómero hidrofílico en el agua $[M_2]_w$ y en el otro monómero $[M_2]_{M_1}$. El cálculo de la concentración del monómero hidrofílico en el otro monómero $[M_2]_{M_1}$ (M_1 representa la fase orgánica), sería como conocer la relación de ambos en las gotas de monómero $[M_1]_d / [M_2]_d$, presentes en un sistema de polimerización en emulsión. Es evidente que si no se determina experimentalmente el reparto en un sistema que también contiene partículas de polímero no es posible medir la concentración de monómero en ellas, sin embargo, la relación de monómeros estimada para las gotas se puede considerar similar a la relación existente dentro de las partículas, lo cual queda expresado a través de la ecuación 2.23.

$$[M_1]_p / [M_2]_p = [M_1]_d / [M_2]_d \quad (2.23)$$

donde $[M_1]$ y $[M_2]$ pueden representar la concentración del monómero hidrófobo y el hidrofílico respectivamente en las gotas de monómero o en las partículas.

La justificación de no considerar a las partículas de polímero en este reparto se apoya en las suposiciones hechas anteriormente por Maxwell [59], donde menciona que la relación de monómeros dentro de las gotas de monómero es constante y se puede considerar similar a la relación dentro de las partículas.

Determinación experimental del reparto de monómeros. En términos generales muchos de los procedimientos de análisis se basan en la separación de las diferentes fases del látex para su posterior análisis mediante técnicas instrumentales, aunque en muchas ocasiones no es necesaria una separación de fases. Gilbert [21] presenta una clasificación de las principales técnicas desarrolladas para la determinación experimental de la concentración de saturación de las partículas ($[M]_p$). German [65] por su parte, ha propuesto algunas técnicas para conocer la concentración de monómeros en las partículas durante una copolimerización. Para este trabajo, como se describe en la parte experimental, la determinación del coeficiente de reparto de la Acrilamida (M_2) entre la fase acuosa y la fase orgánica (M_1), se determina mediante la mezcla de los componentes y el análisis de las fases separadas.

Determinación de N y \bar{n} . Generación de partículas.

Revisando los modelos existentes y recordando las observaciones hechas a sistemas que emplean monómeros hidrofílicos, resulta fundamental el cálculo del número de partículas generadas y la concentración de radicales dentro de las partículas. En resumen varias teorías consideran que dentro de los mecanismos involucrados durante las primeras etapas de polimerización el iniciador disuelto en la fase acuosa se disocia en radicales libres, y que se adicionarán varias moléculas monoméricas disueltas en el agua para formar los radicales oligoméricos. Henricus [48] menciona que el número de unidades monoméricas adicionadas depende de la longitud a la cual el oligómero adquiere propiedades de superficie activa y se vuelve insoluble en el agua (nucleación homogénea), o en otros casos estos radicales pueden penetrar las micelas (nucleación micelar) o penetrar una partícula polimérica ya existente. La longitud de cadena crítica parece ser el punto en el cual se excede la solubilidad en la fase acuosa o la longitud a la cual empieza a adquirir propiedades de superficie y coprecipita. La cadena oligomérica precipitada absorbe monómero y emulsificante para formar partículas primarias. Se piensa que la nucleación homogénea (generación en la fase acuosa) debe dominar en situaciones donde la concentración de emulsificante está por debajo de la concentración micelar crítica (cmc) o en el caso de que el sistema contenga monómeros hidrofílicos. Otra posibilidad es que las partículas primarias formadas en la fase acuosa formen partículas precursoras, coloidalmente inestables, pueden coagular con alguna partícula madura ya existente, (nucleación coagulativa) [66].

Existen varios modelos que permiten estimar tanto el número de partículas N , como la concentración promedio de radicales \bar{n} . Para el caso de sistemas que emplean monómeros hidrofílicos el número de fenómenos involucrados se incrementa sustancialmente lo que complica los modelos, por lo que, en los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios con el fin de calcular dichos parámetros. En la sección 2.2.3 se presenta un modelo en el cual se plantea una solución para determinar la concentración de radicales. En cuanto al número de partículas generadas, muchos modelos tienden a plantear relaciones directas con la actividad superficial de los surfactantes, iniciadores y monómeros empleados.

Determinación de reactividades relativas, (r_{ij}) y constantes de velocidad (k).

Con base en la expresión 2.2 como modelo cinético de polimerización, se pone de manifiesto la importancia de las constantes de polimerización y las reactividades sobre la velocidad de polimerización y la composición. Sin embargo, cuando se usan monómeros hidrofílicos algunas referencias que se revisan a continuación señalan ciertos efectos sobre dichos parámetros.

Magnet [67] señalaba a partir de resultados experimentales que el comportamiento cinético global está íntimamente ligado a los valores de las constantes de propagación, encontrando que durante la mayor parte de la polimerización la constante global de polimerización (definida como un promedio de las constantes de velocidad individuales) tendía a ser más cercana a los valores de la constante de propagación de homopolimerización para el monómero hidrofóbico, siendo cerca del 80% de conversión cuando dicho valor se incrementa hasta ser muy similar a la constante de propagación del monómero hidrofílico. Dicho comportamiento obliga a pensar en las partículas como el sitio principal de la polimerización, constituidas principalmente de monómero hidrofóbico, mientras que la fracción del monómero hidrofílico tiende a polimerizar en la fase acuosa y sobre todo a muy altas conversiones. Es decir, hay un periodo de inducción muy amplio en donde el monómero hidrofílico tiende a no polimerizar.

Gilbert [21] por su parte, considera a r_{ij} y k como constantes aparentes, sobre todo cuando se emplean monómeros polares con una alta solubilidad en el agua, ya que encontró que sus valores dependen de las condiciones experimentales, mientras que Zozel [20], comenta que una de las principales razones de la distribución heterogénea de monómeros en un copolímero son las diferentes velocidades de reacción de los monómeros.

Los valores para las constantes cinéticas de homopolimerización son de gran utilidad en el cálculo de las expresiones cinéticas. Guillot [2], menciona que dichas constantes se pueden representar por una constante global de polimerización particular para cada sistema, y propone un método para su determinación.

El término k_{ij} representa la constante de propagación entre una cadena terminada en la unidad monomérica i que se adiciona un monómero j . Las reactividades relativas se definen como $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ y $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ y su cálculo permite estimar la tendencia de los dos monómeros a copolimerizar, estableciendo de manera directa la composición teórica del copolímero. Existen muchos trabajos experimentales que han determinado las constantes de homopolimerización y las reactividades para varias parejas de monómeros. Los valores de las constantes y las reactividades para el sistema Acrilamida-Acrilato de Butilo se reportan en el apéndice B .

Por otro lado el cálculo de las reactividades relativas se puede hacer también a través del modelo de Alfred-Price:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp(-e_1(e_1 - e_2)) \quad (2.24)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp(-e_2(e_2 - e_1)) \quad (2.25)$$

donde; Q_1, Q_2, e_1 y e_2 son una medida de la estabilidad de la resonancia y de las propiedades polares de los radicales M_1 y M_2 respectivamente.

2.2.3 Modelo de Sofaf y Pohelein para la Cinética de Copolimerización en Emulsión con Monómeros Solubles en Agua.

Un modelo cinético para sistemas de copolimerización en emulsión que emplea monómeros altamente solubles en agua debe tomar en cuenta todas las posibles reacciones dentro de las partículas como las que suceden en el agua, la concentración de radicales en la fase acuosa y en las partículas, así como los mecanismos de transferencia de éstos entre una fase y otra, sin olvidar el efecto del número de partículas generadas por cualquier proceso de nucleación y la distribución de monómeros en el agua, en las gotas de monómero, y en las partículas.

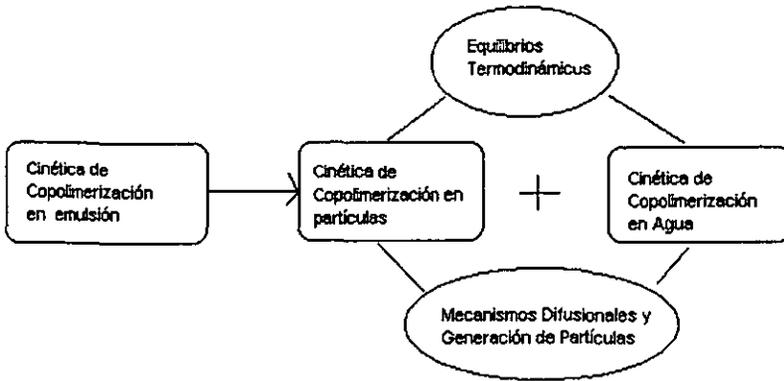


Figura 2-3: Esquema global de estudio de la cinética de copolimerización en emulsión

La presentación de este modelo tiene el fin de resumir los principales factores involucrados en un proceso de polimerización en emulsión que emplea monómeros hidrofílicos, según se expuso en la sección 2.2. Sohaf y Pohelein [68] apoyados en un método desarrollado por Nomura [69] para estimar el número de radicales promedio dentro de las partículas propusieron un modelo cinético para un sistema que emplea monómeros altamente solubles en la fase acuosa.

La expresión para determinar la velocidad de copolimerización tomando en cuenta aquellos mecanismos involucrados tanto en las partículas como en la fase acuosa se describe mediante la siguiente expresión:

$$R_{pTot} = R_{p1p} + R_{p2p} + R_{p1w} + R_{p2w} \quad (2.26)$$

La figura 2-3 representa un esquema general de los principales factores que afectan el estudio de la cinética de copolimerización en emulsión según el modelo de Sohaf y Pohelein.

Cinética de polimerización en las partículas poliméricas.

Definiendo a M_1 como un monómero hidrofóbico y a M_2 como un monómero hidrofílico las ecuaciones que definen la velocidad de polimerización en las partículas y en la fase acuosa se

desarrollan partiendo del modelo de Smith & Ewart, ec.(2.2). La velocidad de polimerización global dentro de las partículas puede escribirse como:

$$R_{\text{tot}} = R_{p1} + R_{p2} \quad (2.27)$$

Las expresiones de velocidad para cada monómero dentro de las partículas serían:

$$R_{p1} = \frac{-dM_1}{dt} = [M_1]_p (k_{p11}N_1 + k_{p21}N_2) \quad (2.28)$$

$$R_{p2} = \frac{-dM_2}{dt} = [M_2]_p (k_{p22}N_2 + k_{p12}N_1) \quad (2.29)$$

donde N_1 y N_2 representa el número de partículas por unidad de volumen de agua que contienen un radical con una unidad monomérica M_1 y M_2 respectivamente al final de la cadena.

Suponiendo que un cambio de concentración de los radicales terminados en M_1 y M_2 es insignificante, se tiene que:

$$k_{p21}N_2[M_1]_p = k_{p12}N_1[M_2]_p \quad (2.30)$$

Si el número de radicales totales y el número de radicales promedio por partícula terminados en cada unidad monomérica M_1 o M_2 se define como:

$$\bar{n}_t = (N_1 + N_2 + N_R)/N$$

$$\bar{n}_1 = N_1/N \quad \bar{n}_2 = N_2/N \quad \bar{n}_R = N_R/N$$

donde N_R es el número de partículas que contienen un radical primario y \bar{n}_R es el número promedio de radicales primarios por partícula.

Y el número de radicales oligoméricos con un radical primario es relativamente pequeño, y cuando se emplean iniciadores solubles en agua es poco probable la entrada de estos radicales dentro de las partícula poliméricas sumamente hidrofóbicas, así que:

$$\bar{n}_t \cong \bar{n}_1 + \bar{n}_2 \quad (2.31)$$

\bar{n}_1 y \bar{n}_2 se puede estimar usando un procedimiento desarrollado por Ugelstad y Hansen [58][70] que involucra el método de fracciones continuas.

Definiendo además la relación de radicales de cada monómero (A), como:

$$A = \frac{\bar{n}_2}{\bar{n}_1} = \frac{k_{p11}r_2[M_2]_p}{k_{p22}r_1[M_1]_p} \quad (2.32)$$

Entonces, después de un manejo algebraico, las velocidades de copolimerización pueden escribirse como:

$$R_{p1} = \frac{(1/(1+A))(k_{p11}[M_1]_p + k_{p12}[M_2]_p)\bar{n}_t N}{N_A} \quad (2.33)$$

$$R_{p2} = \frac{(1/(1+A))(k_{p21}[M_1]_p + k_{p22}[M_2]_p)\bar{n}_t N}{N_A} \quad (2.34)$$

Este mismo desarrollo se aplica para determinar R_{p2} .

Considerando despreciable la reacción del monómero más hidrofóbico (M_1) en la fase acuosa, \bar{n}_t puede ser calculada directamente a través de:

$$\bar{n}_t = \frac{R_{p2}N_1}{N \left(k_{p22} \frac{A}{1+A} + k_{p12} \frac{1}{1+A} \right) [M_2]_p} \quad (2.35)$$

Cinética de polimerización en la fase acuosa.

La copolimerización en emulsión que incluye por lo menos un monómero con un alto grado de solubilidad en el agua, envuelve un número signficante de reacciones en la fase acuosa. Al tratar de explicar las características de un sistema como éstos se vuelve necesario tomar en cuenta no sólo la concentración de los monómeros en las fases, sino también hacer un balance global del tipo y cantidad de radicales en la fase acuosa, ya que la concentración y el tipo de radicales dentro de la fase acuosa tiene una gran influencia en la determinación de la velocidad de polimerización y composición del copolímero. Por otro lado, estas reacciones también controlan gran parte del mecanismo de nucleación que da origen a las partículas poliméricas y al polímero formado dentro de la fase acuosa que no adquiere propiedades de superficie y por lo tanto, permanece disuelto en la fase acuosa.

La serie de posibles reacciones involucradas en la fase acuosa se enlistan en la tabla (2.3).

Tipo	Reacción	Ec. Velocidad
Descomposición	$I \xrightarrow{k_d} 2R$	$R_d = 2fk_d[I]$
Iniciación	$R + M_{1w} \xrightarrow{k_{i1}} M_1$	$R_1 = k_{i1} [M_1]_w [R]$
	$R + M_{2w} \xrightarrow{k_{i2}} M_2$	$R_2 = k_{i2} [M_2]_w [R]$
Terminación	$R + R \xrightarrow{k_{twI}} I_2$	$R_{twI} = k_{twRR} [R]^2$
	$R + M_1 \xrightarrow{k_{twI1}} R - M_1$	$R_{twI1} = k_{twRI} [M_1] [R]$
	$R + M_2 \xrightarrow{k_{twI2}} R - M_2$	$R_{twI2} = k_{twRI2} [M_2] [R]$
Propagación	$M_{(n)1} + M_{1w} \xrightarrow{k_{p11}} M_{(n+1)1}$	$R_{pw11} = k_{pw11} [M_{(n)1}] [M_1]_w$
	$M_{(n)1} + M_{2w} \xrightarrow{k_{p12}} M_{(n+1)2}$	$R_{pw12} = k_{pw12} [M_{(n)1}] [M_2]_w$
	$M_{(n)2} + M_{2w} \xrightarrow{k_{p22}} M_{(n+1)2}$	$R_{pw22} = k_{pw22} [M_{(n)2}] [M_2]_w$
	$M_{(n)2} + M_{1w} \xrightarrow{k_{p21}} M_{(n+1)1}$	$R_{pw21} = k_{pw21} [M_{(n)2}] [M_1]_w$
Captura de Radicales por las partículas	$R + P \xrightarrow{k_{cR}} P_i$	$R_{cR} = k_{cRN} [R]$
	$M_{(n)1} + P \xrightarrow{k_{c1}} P_1$	$R_{c1} = k_{c1N} [M_{(n)1}]$
	$M_{(n)2} + P \xrightarrow{k_{c2}} P_2$	$R_{c2} = k_{c2N} [M_{(n)2}]$
Salida de Radicales de las partículas	$P_R \xrightarrow{k_{desR}} R + P$	$R_{desR} = k_{desR}(N\bar{n}/N_A)$
	$P_1 \xrightarrow{k_{des1}} M_{(n)1} + P$	$R_{des1} = k_{des1}(N\bar{n}/N_A)$
	$P_2 \xrightarrow{k_{des2}} M_{(n)2} + P$	$R_{des2} = k_{des2}(N\bar{n}/N_A)$
Terminación de los radicales oligoméricos	$M_{(n)1} + M_{(m)1} \xrightarrow{k_{tw11}} M_{(n+m)}$	$R_{ter} = 2k_{tw11} [M_1]^2$
	$M_{(n)1} + M_{(m)2} \xrightarrow{k_{tw12}} M_{(n+m)}$	$R_{ter} = 2k_{tw12} [M_1] [M_2]$
	$M_{(n)2} + M_{(m)2} \xrightarrow{k_{tw22}} M_{(n+m)}$	$R_{ter} = 2k_{tw22} [M_2]^2$
Captura de Radicales por las gotas de monómero	$R + D \xrightarrow{k_{cDR}} P_{DR}$	$R_{cDR} = k_{cDRN} [R]$
	$M_{(n)1} + D \xrightarrow{k_{cD1}} P_{D1}$	$R_{cD1} = k_{cD1N} [M_{(n)1}]$
	$M_{(n)2} + D \xrightarrow{k_{cD2}} P_{D2}$	$R_{cD1} = k_{cD2N} [M_{(n)2}]$
Captura de Radicales por las micelas	$R + M \xrightarrow{k_{cMR}} P_{MR}$	$R_{cMR} = k_{cMRN} [R]$
	$M_{(n)1} + M \xrightarrow{k_{cD1}} P_{M1}$	$R_{cM1} = k_{cM1N} [M_{(n)1}]$
	$M_{(n)2} + M \xrightarrow{k_{cD1}} P_{M2}$	$R_{cM1} = k_{cM2N} [M_{(n)2}]$

Tabla 2.3: Reacciones de radicales en la fase acuosa

La determinación de la velocidad de copolimerización dentro de la fase acuosa (R_{pw}), se puede escribir de la misma forma que la expresión para la velocidad de polimerización en un sistema homogéneo (ver apéndice A) de la siguiente manera:

$$R_{pw} = -\frac{d[M_1]_w + d[M_2]_w}{dt} \quad (2.36)$$

Desarrollando la expresión completa se tiene:

$$R_{pw} = k_{p11} [M_1^*]_w [M_1]_w + k_{p12} [M_1^*]_w [M_2]_w + k_{p21} [M_2^*]_w [M_1]_w + k_{p22} [M_2^*]_w [M_2]_w \quad (2.37)$$

Esta ecuación se puede resolver de forma análoga a la expresión para la homopolimerización a través del mecanismo vía radicales libres, para lo cual se supone un estado estacionario donde la concentración de cada tipo de radical no cambia, esto es:

$$k_{p21} [M_2^*]_w [M_1]_w = k_{p12} [M_1^*]_w [M_2]_w \quad (2.38)$$

Al igual que en una polimerización homogénea donde no existen partículas presentes y se asume una concentración constante de radicales al equilibrarse las velocidades de generación y aniquilación de radicales, en la polimerización en emulsión la concentración total de radicales se puede expresar a partir del equilibrio alcanzado entre la velocidad a la que se producen los radicales y entre la velocidad a la que se consumen, más la velocidad de captura por las partículas y la velocidad de desorción (salida) de las partículas (ec.2.39).

$$R_{iniciación} = R_{terminación} + R_{captura} - R_{salida} \quad (2.39)$$

La ec. (2.39) representa en sí la segunda suposición de un estado estacionario, donde la concentración de radicales en la fase acuosa permanece constante. A partir de esta suposición se obtiene una expresión para la concentración total de radicales en la fase acuosa ($[R_{Tot}]_w$).

$$[R_{Tot}]_w = \frac{\sqrt{(\bar{k}_c N)^2 + 8\bar{k}_{tw}(\bar{k}_{des} N \bar{n} / N_A + 2fk_d [I]_w)} - \bar{k}_c N}{4\bar{k}_{tw}} \quad (2.40)$$

Resolviendo para $[M_2]_w$, a partir de la ec. (2.38) se tiene:

$$[M_2^*]_w = \frac{k_{p12} [M_1^*]_w [M_2]_w}{k_{p21} [M_1]_w} \quad (2.41)$$

Por otro lado si la concentración total de radicales se define como:

$$[R_{Tot}]_w = [M_1^*]_w + [M_2^*]_w \quad (2.42)$$

Se puede entonces obtener una expresión para $[M_1^*]_w$, despejando este término de la ec. (2.42) y sustituyendo las ecs (2.40 y 2.41) por los términos correspondientes:

$$[M_1^*]_w = \frac{\sqrt{(\bar{k}_c N)^2 + 8\bar{k}_{tw}(\bar{k}_{des} N \bar{n} / N_A + 2fk_d [I_2]_w) - \bar{k}_c N}}{4\bar{k}_{tw}(1 + k_{p12} [M_2]_w / k_{p21} [M_1]_w)} \quad (2.43)$$

De nuevo definiendo $r_1 = k_{p11}/k_{p12}$ y $r_2 = k_{p22}/k_{p21}$, sustituyendo las ecuaciones (2.43 y 2.41) en la ecuación (2.37) y reordenando se obtiene una expresión para la velocidad de polimerización en la fase acuosa.

$$R_{pw} = \frac{\sqrt{(\bar{k}_c N)^2 + 8\bar{k}_{tw}(\bar{k}_{des} N \bar{n} / N_A + 2fk_d [I_2]_w) - \bar{k}_c N}}{4\bar{k}_{tw}(r_1 [M_1]_w / k_{p11} + r_2 [M_2]_w / k_{p22})} \times r_1 [M_1]_w^2 + 2 [M_1]_w [M_2]_w + r_2 [M_2]_w^2 \quad (2.44)$$

Alternativamente se pueden obtener expresiones de velocidad de copolimerización en la fase acuosa para cada monómero por separado. Estas expresiones son muy útiles en el cálculo de la composición del copolímero formado en la fase acuosa. Se derivan a partir de la ecuación (2.37) siguiendo un procedimiento similar.

$$R_{p1w} = \frac{k_{p11} + Ak_{p21}}{1 + A} [R_{Tot}]_w [M_1]_w \quad (2.45)$$

$$R_{p2w} = \frac{k_{p12} + Ak_{p22}}{1 + A} [R_{Tot}]_w [M_2]_w \quad (2.46)$$

Donde A es el mismo término representado por la ecuación (2.32).

Una descripción más detallada del desarrollo de estas expresiones se presenta en la referencia [68].

2.3 Técnicas Instrumentales.

2.3.1 Cromatografía de Gases (CG).

La cromatografía es un método físico de separación basado en la distribución de la muestra entre dos fases. Una fase, es el lecho estacionario de extensa superficie empacada apretadamente dentro de una columna. Esta es la *fase estacionaria*, que puede ser un sólido o una delgada película líquida que recubre el sólido. La otra fase, consiste en un gas o líquido que pasa a través de la fase estacionaria y alrededor de la misma. Esta fase se denomina *fase móvil*. En la figura (2-4) se muestra el esquema de una columna cromatográfica donde la fase estacionaria está empacada apretadamente dentro de una columna y el gas portador fluye continuamente a través de la columna.

Existen diferentes técnicas de separación empleadas en el análisis cromatográfico derivadas del comportamiento de la fase estacionaria, de la fase móvil y de lo que se haga con los componentes a su salida de la columna. En la *separación por elución* el gas portador circula a lo largo de la columna de un modo continuo durante la operación. El gas generalmente produce una línea recta (*línea base*) como señal, mientras que los componentes de la muestra tienden a producir picos que dibujan el perfil de su concentración y así se obtienen dos importantes parámetros de información: el *tiempo de retención* de cada componente de la mezcla y el *área del pico*.

El área del pico permite determinar la concentración de cada componente separado en la columna. El tiempo de retención (t_R) es el tiempo transcurrido desde la inyección de la muestra hasta que se obtiene el máximo del pico. Este tiempo es característico del soluto, de la fase líquida y de la temperatura de la columna. Los tiempo de retención pueden usarse para identificar picos (compuestos).

Básicamente la separación en un proceso cromatográfico depende de la distribución de los componentes entre dos fases. La relación de concentración de la sustancia distribuida entre dos fases en equilibrio es conocida como coeficiente de reparto o distribución. El reparto en un sistema líquido-gas el coeficiente de reparto (K) se expresa como sigue:

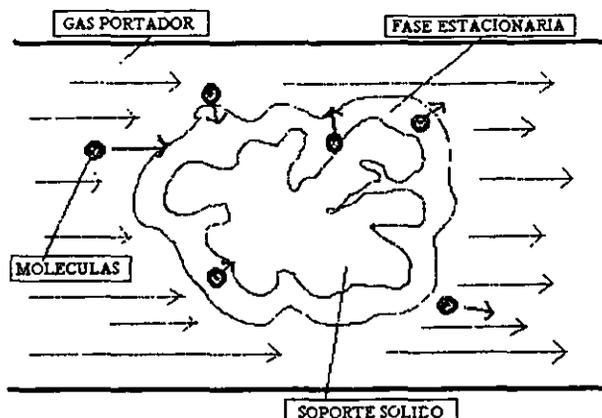


Figura 2-4: Proceso de separación de fases en una columna cromatográfica

$$K = \frac{\text{Cantidad de Soluto por unidad de Volumen en la Fase Estacionaria}}{\text{Cantidad de Soluto por unidad de Volumen en la Fase Móvil}} \quad (2.47)$$

2.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo.

La espectroscopía de infrarrojo se ocupa del estudio de las transiciones energéticas asociadas con distintos tipos de movimientos en las moléculas provocadas por la absorción de radiación infrarroja en el intervalo de longitudes de onda de $1-50\mu$.

Cuando una molécula absorbe radiación electromagnética hay un incremento en su energía total. La energía total (E_T) de una molécula en fase gaseosa está compuesta por su energía electrónica (E_e), vibracional (E_v), rotacional (E_r) y translacional (E_t).

$$E_T = E_e + E_v + E_r + E_t \quad (2.48)$$

La energía necesaria para la transición de un nivel energético a otro nivel de excitación en una molécula requiere usualmente radiación de una energía mucho mayor que la energía disponible en la región infrarroja del espectro, siendo por eso que las energías de transición no son consideradas

en la teoría de espectroscopía. Los otros tipos de energía asociados a la molécula, son debidos a movimientos vibracionales, rotacionales y traslacionales. La radiación infrarroja es suficiente para provocar transiciones en los niveles de energía traslacional, rotacional, y vibracional de una molécula, pero debido a consideraciones instrumentales y de muestreo los movimientos traslacionales y rotacionales no se toman en cuenta normalmente, por lo que se analizan principalmente las transiciones entre niveles energéticos vibracionales de una molécula y los distintos tipo de vibraciones moleculares.

Cuando una muestra absorbe radiación, disminuye el número de energía que se transmite a través de la misma, hecho que se manifiesta en un descenso de la intensidad de dicha radiación. Esta disminución de intensidad es precisamente lo que se mide en las determinaciones espectroscópicas. Al momento que las moléculas absorben radiación infrarroja, la energía adquirida causa un aumento en la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados: la molécula se sitúa en un estado vibracional excitado. (Esta energía absorbida se disipa posteriormente en forma de calor, al regresar la molécula al estado basal). La longitud de onda a la que cierto tipo de enlace presenta absorción depende del tipo de vibración de ese enlace. Por lo tanto, diferentes tipos de enlaces ($C - H$, $C - C$, $N - H$, etc.) absorben radiación infrarroja a diferentes longitudes de onda.

Un enlace dentro de una molécula puede experimentar diferentes tipos de oscilación y, por consiguiente, ese enlace puede absorber energía a más de una longitud de onda. Un enlace $N - H$, por ejemplo, absorbe energía en un rango de longitud de onda de unos $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ ($2.7-3.3\ \mu$); una radiación con esta longitud de onda, produce un aumento en las vibraciones de alargamiento del enlace $N - H$, además este mismo enlace absorbe también a unos 1250 cm^{-1} ($8.0\ \mu$), fenómeno relacionado con un aumento en las vibraciones de flexión, por lo que estos tipos de vibración se denominan modos fundamentales de vibración. Las cantidades relativas de energía absorbida varían también de enlace a enlace y ello se debe, en parte, a cambios en el momento de enlace cuando se absorbe la radiación. Los enlaces no polares ($C - H$, o $C - C$), dan lugar a absorciones débiles, mientras que los enlaces polares ($N - H$) originan absorciones mucho más intensas.

Las características de dichos movimientos vibracionales en función de la absorción de radiación infrarroja se manifiesta cuando los núcleos de los átomos enlazados por uniones co-

valentes, experimenta vibraciones u oscilaciones de modo similar a dos pelotas unidas por un resorte.

Cabe señalar que aunque generalmente se emplea la espectroscopía infrarroja para un análisis cualitativo, esta técnica también puede emplearse bajo ciertas limitaciones en el análisis cuantitativo de ciertos compuestos con la apropiada construcción de una curva de calibración. El área de las bandas o altura de un pico trazada generalmente a partir de la tangente a la base del pico son considerados como parámetros relacionados con la concentración de las sustancias presentes. Aunque no siempre esta relación es lineal, este método complementado con otros estudios permite tener una idea exacta de la composición de ciertos materiales. Ortiz [71] utiliza esta técnica para determinar la concentración de anhídrido maléico injertado dentro de una matriz de polipropileno. En el **apéndice B** se describe más detalladamente el empleo de espectroscopía de infrarrojo como método cuantitativo.

2.3.3 Distribución de Tamaño de Partícula por DLS.

La dispersión dinámica de luz, DDL (en inglés *Dinamic Light Dispersion, DLS*), es una técnica rápida que permite conocer la distribución del tamaño de partículas de látex, tanto del producto final como en el curso de la polimerización [72]. Inclusive en sistemas bien conocidos desde el punto de vista cinético, ésta puede ser usada como una medida indirecta de la conversión global de polimerización.

La técnica está basada en el principio físico de la dispersión de un rayo de luz a través de una suspensión de partículas. La cantidad de la luz dispersada es medida a partir de un ángulo fijo (generalmente a 90° de la dirección del rayo incidente). Así, una medida de esta cantidad, junto a un tratamiento teórico apropiado, permite estimar el tamaño de las partículas que dispersan la luz. Este tratamiento implica la construcción de una función de *autocorrelación*, a partir de mediciones de dispersión en función del tiempo, que se utiliza para la determinación de los coeficientes de difusión de las partículas; de estos coeficientes puede ser estimado (Ley de Sokes-Einstein) el tamaño de las partículas .

Del tamaño de partícula medido por DLS se puede calcular el Número de Partículas (N_p) por unidad de volumen (muchas veces por litro de emulsión), mediante la siguiente ecuación:

$$N_p = \frac{\text{Volumen total de polímero formado al tiempo } (t)}{\text{Volumen promedio de una partícula al tiempo } (t)} \quad (2.49)$$

Por lo tanto la ecuación (2.49) se puede plantear en términos del contenido de no volátiles y del diámetro medido de las partículas, en función del tiempo de reacción:

$$N_p^* = \frac{NV(t)}{10^{-21} \pi \rho_p D_p^3(t)} \quad (2.50)$$

Donde

N_p^* es el número de las partículas de látex.

NV el porcentaje de no volátiles.

ρ_p es la densidad del polímero expresado en g/cm^3 , y

D_p el diámetro medido de las partículas, expresado en nanómetros.

Es importante considerar que en el caso de partículas de polímero hinchadas con monómero, el valor de N_p^* obtenido de la ecuación (2.50) deberá corregirse multiplicando por el factor $1/\phi_p$, donde ϕ_p , es la fracción volumen de polímero dentro de las partículas hinchadas.

2.3.4 Ultracentrifugación.

En la centrifugación, un látex es sometido a una aceleración varias veces más grande que la de la gravedad. Esta aceleración permite la separación de las partículas mediante su sedimentación en el fondo del recipiente que contiene el látex, pudiendo calcularse su magnitud a partir de la ecuación (2.51), [73]

$$a = 5.59 * 10^{-6} (rpm)^2 D_r \quad (2.51)$$

donde a es el número de veces que el sistema experimenta la aceleración de la gravedad (g), rpm es la velocidad de rotación en revoluciones por minuto y D_r es el diámetro del rotor, en centímetros.

Una vez establecida la aceleración a la que será sometido el sistema, utilizando la ecuación de Stokes puede determinarse la velocidad de sedimentación:

$$V_{sed} = \frac{d^2}{18\mu}(\rho_p - \rho_c)a \quad (2.52a)$$

donde;

V_{sed} = velocidad de sedimentación.

a = aceleración de la gravedad.

d = diámetro de las partículas.

ρ_p = densidad de las partículas.

ρ_c = densidad del fluido.

μ = viscosidad del fluido

A partir de esta ecuación puede estimarse el tiempo necesario para separar la fase polimérica en un látex a una velocidad del rotor fija.

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

¿Dice la arcilla al que la modela?:

¿Qué haces tú?, y ¿Tu obra no está hecha con destreza?

Isaías 45,9

El trabajo realizado se dividió en dos etapas:

- 1) Determinación de curvas de solubilidad y coeficientes de reparto.
- 2) Síntesis de copolímeros.

En la primera etapa se realizaron diversos experimentos y análisis para cuantificar el efecto que algunas variables como la temperatura, la presencia de cosolventes miscibles con agua y la presencia de tensoactivos etoxilados, tienen en la solubilidad de la acrilamida en agua y en el coeficiente de reparto de la acrilamida entre el agua y el butilacrilato. Las principales técnicas de análisis empleadas en esta etapa fueron cromatografía de gases, y gravimetría.

En la segunda etapa se realizaron 4 diseños de experimentos para evaluar los efectos de las variables de formulación y condiciones de proceso sobre la incorporación de la acrilamida en las partículas de látex durante la copolimerización de un sistema BA/AAm 80/20. Las variables estudiadas fueron el contenido de NV del látex, tipo de iniciador, grado de etoxilación de los tensoactivos y concentración de cosolvente miscible con agua durante la copolimerización. Los látices obtenidos se caracterizaron en composición del copolímero formado dentro de las partículas y disuelto en la fase acuosa (suero), distribución de tamaño de partícula, viscosidad y conversión. Para la segunda etapa las técnicas de análisis empleadas fueron: espectroscopía de infrarrojo, ultracentrifugación, dispersión de luz (DLS), viscosidad Brookfield, cromatografía

de gases y gravimetría.

Las características de los materiales utilizados en este estudio, así como los detalles de cada uno de los diseños experimentales, los procedimientos de síntesis y las técnicas de análisis empleadas se describen a continuación.

3.1 Determinación de Curvas de Solubilidad y Coeficientes de Reparto.

3.1.1 Materias Primas.

Todos los materiales utilizados se emplearon sin ningún tratamiento previo o purificación.

Monómeros

- Acrilato de Butilo, (AB), $C_7H_{12}O_2$, PM 128, Pureza: 99.75% Grado Industrial.
- Acrilamida (AM), C_3H_5ON , PM 71, Pureza 98.16%. Grado Industrial.

Emulsificantes

- Disponil NP 1000, Nonilfenol etoxilado, 10 POE, (DNP1000), $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$, PM 660, Cognis, Ing. Activo 99%. Muestra Comercial.
- Emulgin W 1500, Nonilfenol etoxilado, 15 POE, (EW1500), $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{15}H$, PM 880, Cognis, Ing. Activo 99%. Muestra Comercial.
- Disponil A 3065, Alcohol graso etoxilado, 30 POE, (DA3065), $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{30}H$, PM 1506, Cognis, Solución al 65%. Muestra Comercial.
- Disponil OP 4070, Octilfenol etoxilado, 40 POE, (DOP4070), $C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_{40}H$, PM 1966, Cognis, Solución al 70% Muestra Comercial.

Solventes

- Etilenglicol (EG), $C_2H_4O_2$, PM 60, Pureza 99%. Grado Industrial.
- Dietilenglicol, (DG), $C_4H_{10}O_3$, PM 106, Pureza 99.01%. Grado Industrial.

- Etilen glicol monobutil éter, $C_6H_{14}O_2$, Butilcellosolve (BC), PM 118, Pureza 98.84%. Grado Industrial.
- Propilenglicol, 1,2 Propanodiol (PG), $C_3H_8O_2$, PM 76, Pureza 99%. Aldrich, Grado Q.P.
- Dioxano (DO), $C_4H_8O_2$, PM 88, Mallinckrodt. Pureza 99.9%. Reactivo Analítico.
- Acetona (Ac), C_3H_6O , PM 58, Mallinckrodt, Grado HPLC. 99.5 % pureza.
- Agua Bidestilada.

Estándares para cromatografía.

- Metilisobutilcetona (MIBK), $C_6H_{12}O$, PM 100, J.T. Baker, Grado Reactivo, Pureza 99.67%.
- 2-Hidroxietilmetacrilato (2-HEMA), $C_6H_{10}O_3$, 130, J.T. Baker, Pureza 99.65%, Grado Reactivo.

3.1.2 Equipo.

Para la determinación de las curvas de solubilidad de Acrilamida en varios disolventes, así como de los coeficientes de reparto de la misma entre Agua y Acrilato de Butilo, y de los coeficientes de reparto de algunos solventes entre Agua y Acrilato de Butilo se empleó un agitador automático con temperatura controlada (shaker) marca Cole-Parmer modelo Polystat 12050 con capacidad para 12 matraces de hasta 250 mL. Un esquema de este equipo se muestra en la figura 3-1.

3.1.3 Procedimientos y Formulaciones.

Determinación de curvas de solubilidad.

La curva de solubilidad de AAm en el Acrilato de Butilo y en cada uno de los solventes seleccionados se determinó en el rango de 25°C a 75°C empleando el siguiente procedimiento:

Para cada uno de los solventes (butilcellosolve, dietilenglicol, etilenglicol, propilenglicol) incluyendo el Acrilato de Butilo, se prepararon 10 mezclas con diferentes niveles de Acrilamida. El nivel más bajo para cada serie correspondió a la solubilidad de AAm reportada en la literatura

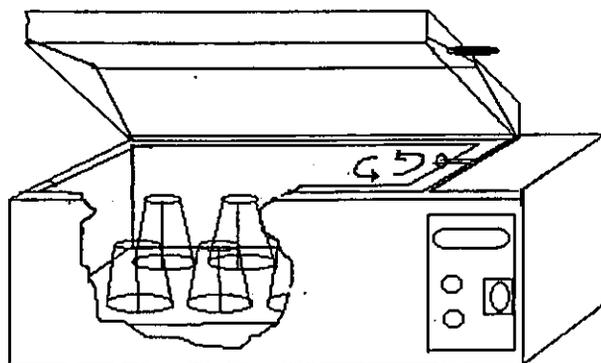


Figura 3-1: Agitador automático con control de temperatura (shaker) con capacidad para 15 matraces.

a 25°C para ese solvente, mientras que el nivel más alto de concentración se fijó en el doble de la concentración inicial para los solventes y veinte veces la concentración inicial para el Acrilato de Butilo. Una vez preparadas las mezclas se colocaron en el Shaker y se hizo un barrido ascendente de temperatura, empezando en 25°C, con incrementos de 5°C hasta alcanzar 75°C. En cada incremento de temperatura se permitió que el sistema se equilibrara durante 10 minutos. Al finalizar el periodo de equilibrio después de cada incremento se verificó la apariencia de las mezclas registrando para cada una el intervalo de temperatura en el cual toda la Acrilamida presente se solubilizaba por completo.

Coefficientes de reparto de solventes entre Agua y Acrilato de Butilo.

Los coeficientes de reparto de los solventes entre el agua y el acrilato de butilo se determinaron gravimétricamente a 25°C para el Etilenglicol, Propilenglicol, Dietilenglicol, Butilcellosolve, y Dioxano, y por cromatografía de gases para el Butilcellosolve y Dietilenglicol a 25°C, 50°C y 75°C.

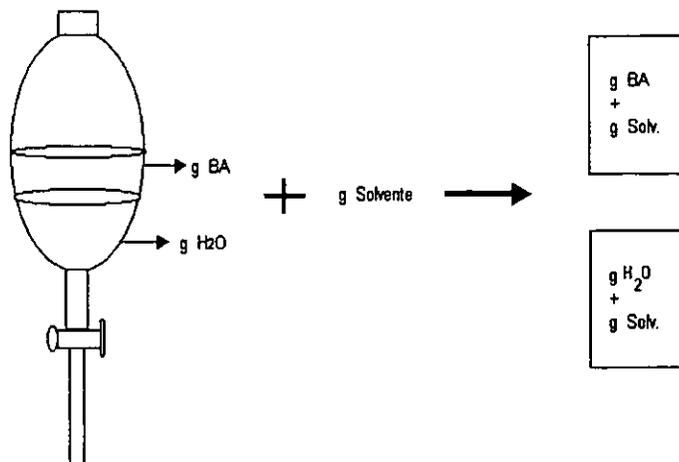


Figura 3-2: Diagrama Esquemático sobre la determinación gravimétrica del coeficiente de reparto de solventes en AB y H₂O

Determinación gravimétrica. Para la determinación gravimétrica se prepararon mezclas de Acrilato de Butilo-Agua- Cosolvente en una relación peso de 40/40/20 respectivamente. Las mezclas se colocaron en embudos de separación y se agitaron vigorosamente durante 3 minutos. Posteriormente se dejaron en reposo hasta la separación completa de las fases. Una vez separadas se recuperó del embudo cada una de las fases y se pesaron. El coeficiente de reparto de cada solvente se calculó mediante la siguiente expresión:

$$CR = K = \frac{g \text{ de solvente en fase acuosa}}{g \text{ de solvente en fase orgánica.}} \quad (3.53)$$

Donde

g solv. en fase acuosa = masa de la fase acuosa final - masa de agua

g solv. en fase orgánica = masa de fase orgánica final - masa de acrilato de butilo

El cálculo del coeficiente de reparto mediante esta expresión supone que la solubilidad mutua del Agua y el Acrilato de Butilo es nula aun en presencia del cosolvente. En la figura 3-2 se muestra esquemáticamente la forma en que se hizo la determinación.

Preparación de Mezclas con H ₂ O - BA - BC						
ID Mezcla	% w BA/H ₂ O/BC	g BA	g H ₂ O	g BC	grTot	Tem. °C
BC/40/60/25	36/55/9	20	30	5	55	25
BC/30/70/25	27/63/9	15	35	5	55	25
BC/20/80/25	18/73/9	10	40	5	55	25
BC/40/60/50	36/55/9	20	30	5	55	50
BC/30/70/50	27/63/9	15	35	5	55	50
BC/20/80/50	18/73/9	10	40	5	55	50

Tabla 3.1: Formulaciones para determinar los coeficientes de reparto de BC entre Agua y BA.

Preparación de Mezclas con H ₂ O - BA - DG						
ID Mezcla	% w BA/H ₂ O/DG	g BA	g H ₂ O	g DG	g Tot	Tem. °C
DG/40/60/25	36/55/9	20	30	5	55	25
DG/30/70/25	27/63/9	15	35	5	55	25
DG/20/80/25	18/73/9	10	40	5	55	25
DG/40/60/50	36/55/9	20	30	5	55	50
DG/30/70/50	27/63/9	15	35	5	55	50
DG/20/80/50	18/73/9	10	40	5	55	50

Tabla 3.2: Formulaciones para determinar los coeficientes de reparto de DG entre Agua y BA

Determinación por cromatografía de gases. La determinación del coeficiente de reparto por cromatografía de gases sólo se realizó para los cosolventes butilcellosolve y dietilenglicol empleando el siguiente procedimiento:

En matraces Erlenmeyer de 125 ml se prepararon 3 mezclas de Acrilato de Butilo-Agua de acuerdo con las proporciones base de 40/60, 30/70 y 20/80 más un 25% de cosolvente respecto al peso de Acrilato de Butilo. Dichas proporciones son indicadas en la tablas 3.1 y 3.2.

Una vez que los matraces estuvieron listos, se colocaron dentro de un baño con temperatura controlada a 25°C, y se sometieron a agitación vigorosa, durante un periodo de dos horas. Después de transcurrido este tiempo se suspendió la agitación para permitir la separación de las fases, manteniendo los matraces dentro del baño 12 horas. Una vez separadas completamente las fases se tomaron 2 gramos aproximadamente de muestras de cada una de las fases separadas y se envasaron en viales sellados para su análisis posterior por cromatografía de gases, con el fin de cuantificar la concentración de cosolvente en cada fase de cada una de las mezclas preparadas. Este procedimiento se repitió a 50 y 75 °C, para evaluar el efecto de la temperatura sobre el coeficiente de reparto del solvente entre al Agua y el Acrilato de Butilo.

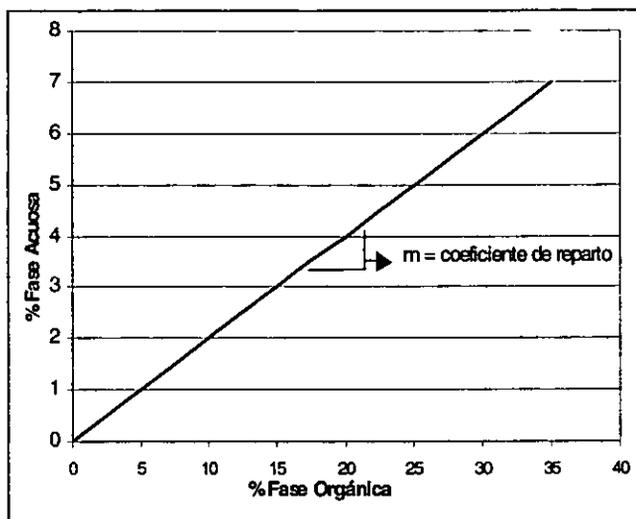


Figura 3-3: Determinación del coeficiente de reparto de un soluto entre dos fases líquidas

El cálculo del coeficiente de reparto mediante el análisis por cromatografía de gases a cada temperatura se calculó como la pendiente de la recta obtenida al graficar los puntos correspondientes a la concentración de cosolvente en la fase acuosa y la concentración de cosolvente en la fase orgánica de cada una de las mezclas (ver figura 3-3).

Coefficientes de reparto de Acrilamida entre Agua y Acrilato de Butilo.

En la determinación del coeficiente de reparto de Acrilamida entre Agua y Acrilato de Butilo se empleó un procedimiento similar al de la determinación de coeficientes de reparto de solventes por cromatografía de gases. Se estudió el efecto de tres factores sobre el coeficiente de reparto:

Efecto de la temperatura. Para estudiar el efecto de la temperatura se preparó una serie de cuatro mezclas de Acrilato de Butilo-Agua-Acrilamida a varias relaciones de Acrilato de Butilo - Agua, y 25% de AAm respecto al peso de AB. En la tabla 3.3 se muestra la composición de la serie de mezclas empleadas.

Preparación de Mezclas con AAm - H ₂ O - BA.						
ID Mezcla	%w BA/H ₂ O/AAm	g BA	g H ₂ O	g AAm	g Tot	Temp.°C
40/60/25	36/55/9	20	30	5	55	25
30/70/25	28/65/7	15	35	3.75	53.75	25
20/80/25	19/76/5	10	40	2.5	52.5	25
10/90/25	9/88/3	5	45	1.25	51.25	25
40/60/50	36/55/9	20	30	5	55	50
30/70/50	28/65/7	15	35	3.75	53.75	50
20/80/50	19/76/5	10	40	2.5	52.5	50
10/90/50	9/88/3	5	45	1.25	51.25	50
40/60/75	36/55/9	20	30	5	55	75
30/70/75	28/65/7	15	35	3.75	53.75	75
20/80/75	19/76/5	10	40	2.5	52.5	75
10/90/75	9/88/3	5	45	1.25	51.25	75

Tabla 3.3: Formulaciones para medir el efecto de la temperatura sobre el coeficiente de reparto de AAm en el sistema Agua - Acrilato de Butilo

El primer juego de mezclas se equilibró a 25°C, el segundo a 50°C y el tercero a 75°C durante 2 horas y se continuó de igual manera que en el procedimiento empleado en la determinación de coeficientes de reparto de solventes por cromatografía de gases.

Efecto del cosolvente. Se estudió el efecto de la presencia de Butilcellosolve y el Dietilenglicol sobre el coeficiente de reparto de AAm. Este estudio se realizó a 25°C, 50°C y 75°C, con 10% en peso del cosolvente respecto al peso de H₂O-BA y 25% de AAm respecto al peso de BA. Las proporciones exactas de AB-H₂O-AAm y los niveles de cosolventes empleados se muestran en las tablas 3.4 y 3.5. Un diseño de cuatro mezclas con 20% de BC se llevó a cabo a 25°C (Tabla 3.6). El procedimiento de preparación y muestreo fue el mismo que se describió para la determinación de coeficientes de reparto de cosolventes mediante cromatografía de gases.

Efecto del surfactante (Grado de etoxilación). El efecto del grado de etoxilación de tensoactivos no iónicos sobre el coeficiente de reparto se realizó con el mismo procedimiento establecido para el análisis cromatográfico ya descrito. Los niveles de etoxilación evaluados fueron 10, 15, 30 y 40, y la influencia de la concentración de tensoactivo se evaluó solamente para Disponil NP 1000 (10 moles de etoxilación) a 25°C. La composición de las mezclas empleadas en este estudio se muestran en la tabla 3.7.

Preparación de Mezclas con AAm - H ₂ O - BA - BC.							
ID Mezcla	%w BA/H ₂ O/AAm/BC	g BA	g H ₂ O	g AAm	g BC	g Tot	Temp. °C
40/60/BC/25	33/50/8/9	20	30	5	5	60	25
30/70/BC/25	25/60/6/9	15	35	3.75	5	58.75	25
20/80/BC/25	17/70/4/9	10	40	2.5	5	57.5	25
10/90/BC/25	9/80/2/9	5	45	1.25	5	56.25	25
40/60/BC/50	33/50/8/9	20	30	5	5	60	50
30/70/BC/50	25/60/6/9	15	35	3.75	5	58.75	50
20/80/BC/50	17/70/4/9	10	40	2.5	5	57.5	50
10/90/BC/50	9/80/2/9	5	45	1.25	5	56.25	50
40/60/BC/75	33/50/8/9	20	30	5	5	60	75
30/70/BC/75	25/60/6/9	15	35	3.75	5	58.75	75
20/80/BC/75	17/70/4/9	10	40	2.5	5	57.5	75
10/90/BC/75	9/80/2/9	5	45	1.25	5	56.25	75

Tabla 3.4: Formulaciones para determinar el efecto del BC sobre el coeficiente de reparto de AAm entre Agua y Acrilato de Butilo

Preparación de Mezclas con AAm - H ₂ O - BA - DG.							
ID Mezcla	%w BA/H ₂ O/AAm/DG	g BA	g H ₂ O	g AAm	g DG	g Tot	Temp. °C
40/60/DG/25	33/50/8/9	20	30	5	5	60	25
30/70/DG/25	25/60/6/9	15	35	3.75	5	58.75	25
20/80/DG/25	17/70/4/9	10	40	2.5	5	57.5	25
10/90/DG/25	9/80/2/9	5	45	1.25	5	56.25	25
40/60/DG/50	33/50/8/9	20	30	5	5	60	50
30/70/DG/50	25/60/6/9	15	35	3.75	5	58.75	50
20/80/DG/50	17/70/4/9	10	40	2.5	5	57.5	50
10/90/DG/50	9/80/2/9	5	45	1.25	5	56.25	50
40/60/DG/75	33/50/8/9	20	30	5	5	60	75
30/70/DG/75	25/60/6/9	15	35	3.75	5	58.75	75
20/80/DG/75	17/70/4/9	10	40	2.5	5	57.5	75
10/90/DG/75	9/80/2/9	5	45	1.25	5	56.25	75

Tabla 3.5: Formulaciones para determinar el efecto del DG sobre el coeficiente de reparto de AAm entre Agua - Acrilato de Butilo

Preparación de Mezclas con AAm - H ₂ O - BA - BC (20%).							
ID Mezcla	%w BA/H ₂ O/AAm/BC	g BA	g H ₂ O	g AAm	g BC	g Tot	Temp. °C
40/60/BC/20/25	31/46/8/15	20	30	5	10	65.00	25
30/70/BC/20/25	24/55/6/16	15	35	3.75	10	63.75	25
20/80/BC/20/25	16/64/4/16	10	40	2.5	10	62.50	25
10/90/BC/20/25	9/73/2/16	5	45	1.25	10	61.25	25

Tabla 3.6: Formulaciones para evaluar el efecto en el aumento de concentración de BC sobre el coeficiente de reparto de AAm en el sistema Agua-Acrilato de Butilo

Preparación de Mezclas con AAm - H ₂ O - BA - SURFACTANTE							
ID Mezcla	%w BA/H ₂ O/AAm/Sur	g BA	g H ₂ O	g AAm	g Surf.	g Tot	Temp. (°C)
40/60/10OE/25	35.2/53/9/2.8	20	30	5.0	1.6	56.6	25
30/70/10OE/25	27.8/64/7/2.2	15	35	3.75	1.2	54.95	25
20/80/10OE/25	18.5/75/5/1.5	10	40	2.5	0.8	53.3	25
10/90/10OE/25	9.2/87/3/0.8	5	45	1.25	0.4	51.65	25
40/60/15OE/25	35.2/53/9/2.8	20	30	5	1.6	56.6	25
30/70/15OE/25	27.8/64/7/2.2	15	35	3.75	1.2	54.95	25
20/80/15OE/25	18.5/75/5/1.5	10	40	2.5	0.8	53.3	25
10/90/15OE/25	9.2/87/3/0.8	5	45	1.25	0.4	51.65	25
40/60/30OE/25	35.2/53/9/2.8	20	30	5	1.6	56.6	25
30/70/30OE/25	27.8/64/7/2.2	15	35	3.75	1.2	54.95	25
20/80/30OE/25	18.5/75/5/1.5	10	40	2.5	0.8	53.3	25
10/90/35OE/25	9.2/87/3/0.8	5	45	1.25	0.4	51.65	25
40/60/40OE/25	35.2/53/9/2.8	20	30	5	1.6	1.6	25
30/70/40OE/25	27.8/64/7/2.2	15	35	3.75	1.2	1.2	25
20/80/40OE/25	18.5/75/5/1.5	10	40	2.5	0.8	0.8	25
10/90/40OE/25	9.2/87/3/0.8	5	45	1.25	0.4	0.4	25

Tabla 3.7: Formulaciones de mezclas para determinar el efecto de los surfactantes sobre el coeficiente de reparto de AAm en el sistema Agua-Acrilato de Butilo

3.1.4 Caracterización.

Análisis de muestras por cromatografía de gases.

El análisis por cromatografía de gases se realizó en un instrumento HP 5890 Serie II GC empleando un método de doble estándar interno (MIBK y 2-HEMA). Se construyó una curva de calibración a partir de la cual se pudo correlacionar y determinar la concentración de solventes y Acrilamida en cada una de las fases separadas de las mezclas preparadas (ver sección 3.1.3). Las condiciones establecidas para el análisis cromatográfico de todas las muestras fueron las siguientes:

Tipo de Columna: Carbowax 20 mm, 25 x 0.2 mm (di) x 0.2 μ m.

Tipo de Detector: FID

Temperatura del detector : 210°C

Temperatura del Inyector: 210°C

Relación de difusión de flujo: 1/60

Presión a la cabeza de la columna: 17 psi.

Temperatura del horno:

40°C	4 min
40°C – 70°C	a 15°C/min
70°C – 200°C	a 25°C/min
200°C	a 5°C/min

Volumen de muestra inyectada: 1 μL

La preparación de las muestras recolectadas consistió en realizar una dilución de las mismas con acetona grado HPLC y adicionar una cantidad conocida de MIBK y 2-HEMA como estándares internos. Una vez preparada la muestra se inyectaba al cromatógrafo y la cuantificación del componente de interés, se realizó por interpolación en una curva de calibración previamente construida.

La figura 3-4 muestra una serie de cromatogramas a partir de los cuales se llevó a cabo la cuantificación de cada uno de los diferentes materiales (cosolventes y monómeros) en cada una de las fases presentes en los sistemas de mezclas descritos anteriormente.

3.2 Síntesis de Copolímeros

En total se realizaron diez reacciones de polimerización en solución y quince reacciones de polimerización en emulsión.

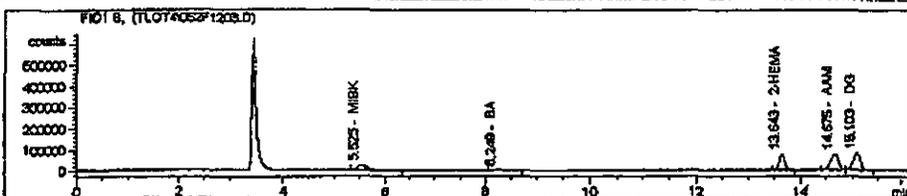
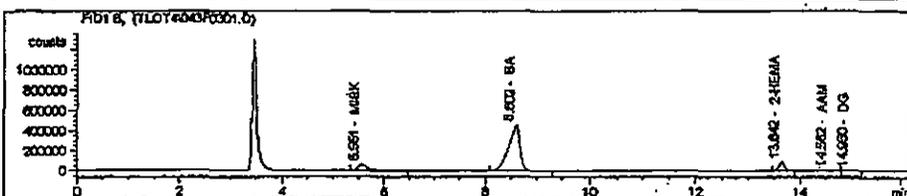
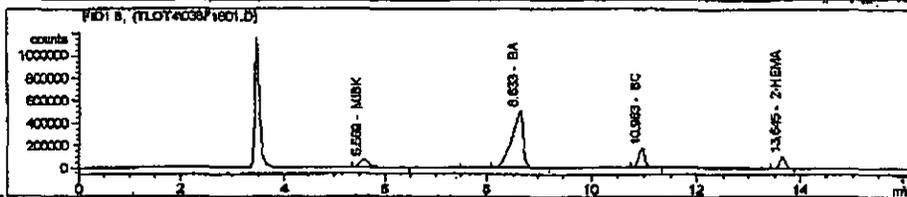
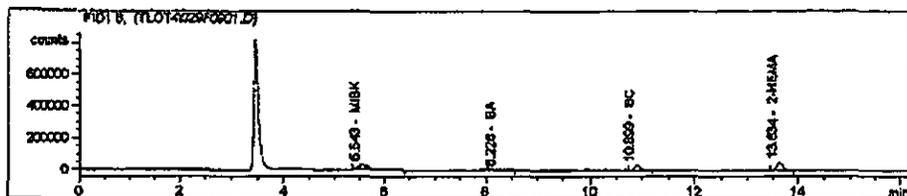
Las reacciones en solución se diseñaron con el fin de obtener copolímeros de Acrilato de Butilo -Acrilamida con distribución aleatoria y composición conocida en un rango de concentración de Acrilamida entre 5% y 95 % aproximadamente. Estos copolímeros fueron empleados como estándares para la determinación de la composición de los copolímeros sintetizados en emulsión. Dicha determinación se realizó mediante espectroscopía de Infrarrojo.

Las reacciones en emulsión se agruparon en cuatro diseños experimentales para evaluar el efecto de la relación monómero/agua (M/W), tipo de iniciador, tipo de surfactantes y presencia de un cosolvente sobre la incorporación de AAm en el copolímero dentro de las partículas. La composición de la mezcla de monómeros para todas las reacciones en emulsión fue: Acrilato de Butilo 80% - Acrilamida 20%.

Data file : C:\HPCHEM\2\DATA\TLOT4\029F0901.D

Operator : HECTOR
 Instrument : Instrument 2
 Sample Name : BC/30/70/50/H2O
 Acquired on : 8/5/98
 Report Creation : 8/27/98 2:19:39 PM
 Acq Method : C:\HPCHEM\2\METHODS\TESISAI.M
 Analysis Method : TESIS.M
 Last Recalib on : 8/27/98 2:19:39 PM

Seq Line : 9.000
 Vial No. : 29.000
 Inj. No. : 1.000
 Sample Amount: 502.616
 Multiplier : 1.000
 Dilution : 1.000



RT min	Compound Name	Type	Area	amt/Area	Amount #
5.543	MIBK	BB	448933.625	1.000	5.528
8.226	BA	BB	11328.024	0.000	0.000
10.899	BC	BB	225971.922	0.959	3.245
13.634	2-HEMA	BV	368603.062	1.000	5.521
14.562	AAM	BV	30064.029	0.953	0.484
14.950	DG	VP	7613.287	0.129	0.017

Figura 3-4: Cromatogramas de las fases acuosa y orgánica de los sistemas de mezclas preparadas para determinar el coeficiente de reparto de AAM y cosolventes.

3.2.1 Materias primas.

Todos los materiales utilizados se emplearon sin ningún tratamiento previo o purificación.

Monómeros.

- Acrilato de Butilo, (AB), $C_7H_{12}O_2$, PM 128, Planta Comex, Pureza 99.75%, Grado Industrial.
- Acrilamida (AAm), C_3H_5ON , PM 71, Planta Comex, Pureza 98.16%, Grado Industrial.

Emulsificantes.

- Disponil NP 1000, Nonilfenol etoxilado, 10 POE, (DNP1000), $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$, PM 660, Cognis, Ing. Activo 99%. Muestra Comercial.
- Disponil OP 4070, Octilfenol etoxilado, 40 POE, (DOP4070), $C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_{40}H$, PM 1966, Cognis, Solución al 70% Muestra Comercial.
- Disponil AES 60, Nonilfenol etoxilado sulfonato de sodio, $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}SO_3Na$, PM 762, (DAES60), Cognis, Solución al 30%. Muestra Comercial.
- Disponil AES 25, Nonilfenol etoxilado sulfonato de sodio, $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{25}SO_3Na$, PM 1422, (DAES25), Cognis, Solución al 31%. Muestra Comercial.

Iniciadores.

- Persulfato de Amonio, (PSA), $(NH_4)_2S_2O_8$, PM 228, Planta Comex, Pureza 98%, Grado Industrial.
- V-65, Azoisovaleronitrilo, (V65AZO), $C_8H_{12}N_4$, PM 164, WAKO, Muestra Comercial.
- Lupersol 554, t-Amyl Peroxipivalato, (L554 M75), $C_{10}H_{21}O_3$, PM 189, Efl Atochem. 75% Ingrediente Activo. Muestra Comercial.
- Trigonox AW70, TerbutilHidroperóxido, (TBHP), $C_4H_{10}O_2$, PM 90.1, AKZO NOBEL, Ingrediente Activo 70%. Muestra Comercial.

Agentes Reductores.

- Formaldehído sulfoxilato de Sodio, SFS Hidrosulfito AWC (HAWC), $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Na}$, PM 86. Henkel, Pureza 98%, Muestra Comercial.
- Sulfato Ferroso Heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), PM 278, Baker, Pureza 99.9%, Grado Reactivo.

Solventes.

- Dietilenglicol, (DG), $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$, PM 106, Planta Comex, Pureza 99.01%. Grado Industrial.
- Etilen glicol monobutil éter, Butilcellosolve (BC), $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$, PM 118, Planta Comex, Pureza 98.84%. Grado Industrial.
- Acetona (Ac), Mallinckrodt, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, PM 58, Mallinckrodt, Pureza 99.9 %, Grado HPLC.
- Etanol Absoluto (Et), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, PM 46, J.T.Baker, Pureza 99.9%, Reactivo Analítico.
- Hexano (HX). C_6H_{14} , PM 86, J.T. Baker, Pureza 99.9%, Reactivo Analítico.
- Agua Bidestilada.

Estándares para cromatografía.

- Metilisobutilcetona (MIBK), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, PM 100, J.T. Baker, Pureza 99.67%, Grado Reactivo.
- 2-Hidroxietilmetacrilato (2-HEMA), $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$, PM 130, J.T. Baker, Pureza 99.65%, Grado Reactivo.

3.2.2 Equipo.

Para la síntesis de los copolímeros en solución se llevaron a cabo reacciones en batch, empleando matraces Erlenmeyer de 250 mL, colocados dentro de un baño de recirculación con control de temperatura, mostrado anteriormente en la figura 3-1.

Para las reacciones de polimerización en emulsión se empleó un reactor de vidrio enchaquetado con capacidad de 2 L. El reactor se equipó con puerto de inyección de solución de iniciador

y puerto de dosificación de preemulsión, entrada para nitrógeno, condensador y sensor de temperatura. El sistema de agitación consistió de cuatro impulsores con cuatro hojas inclinadas a 45° movido por un agitador marca Caframo, modelo RZR-1. Para la dosificación del iniciador se empleó una bomba automática de jeringa marca Cole-Parmer, modelo kd Scientific, serie 100. Para la dosificación de la preemulsión se empleó una bomba dosificadora marca Cole-Parmer, modelo Prospense.

Se utilizó un sensor de temperatura tipo RTD, conectado a un registrador de doble plumilla, marca Partlow, modelo MRC 7000. El control de temperatura de la reacción se llevó a cabo a través de la camisa del reactor empleando un baño de recirculación con control de temperatura, marca Cole-Parmer, modelo Polystat. En la figura 3-5 se muestra un diagrama completo del sistema de polimerización utilizado.

3.2.3 Procedimiento de síntesis.

A continuación se describen detalladamente los procedimientos empleados en la síntesis de los copolímeros de Acrilato de butilo - Acrilamida, tanto para las reacciones en solución como para las llevadas a cabo en emulsión. En términos generales todas las reacciones se formularon en una relación teórica 80/20 de Acrilato de butilo-Acrilamida y se diseñaron a temperaturas a las cuales los iniciadores tienen un tiempo de vida media de 15 minutos aproximadamente, ya que se ha encontrado experimentalmente que alrededor de este valor se alcanzan buenas conversiones para procesos que duran entre 3 y 4 horas.

A) Polimerización en solución.

El procedimiento empleado para la síntesis de copolímeros Acrilato de butilo - Acrilamida en solución, se describe en la tabla (3.8). Estos polímeros fueron utilizados como estándares en el análisis por espectroscopía de infrarrojo, para determinar la composición de los copolímeros obtenidos mediante la síntesis en emulsión, para lo cual las reacciones se llevaron a cabo durante un tiempo muy largo, con el objetivo de garantizar una conversión total, ya que era necesario que la composición final de estos copolímeros en solución fuera igual a la composición formulada.

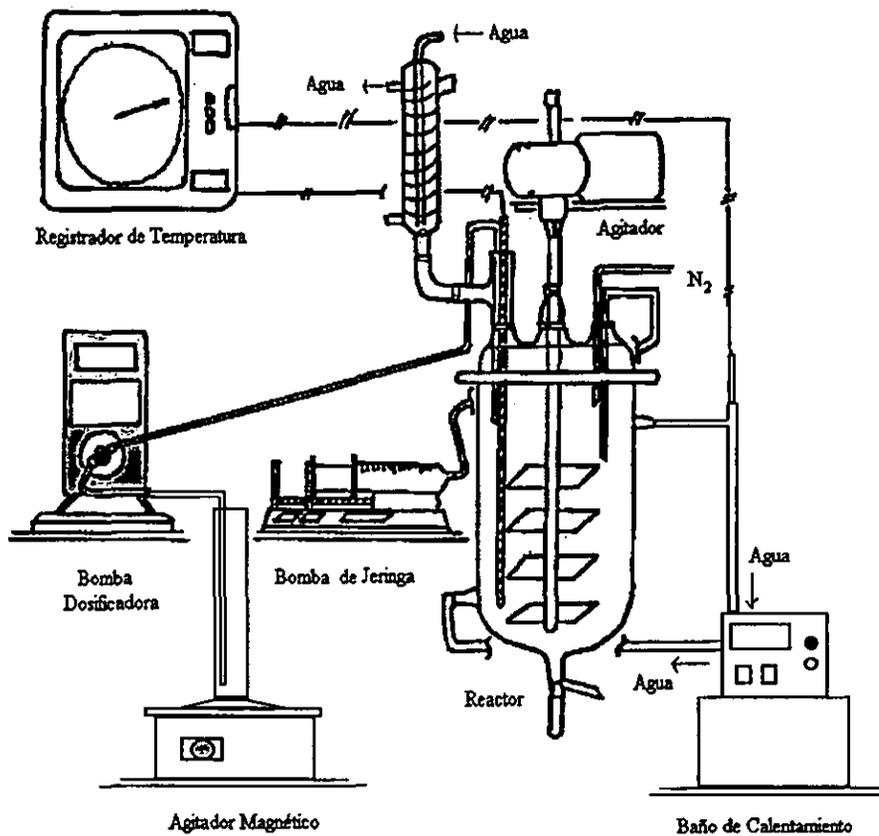


Figura 3-5: Sistema de polimerización en emulsión

A.1. Se colocó en matraces Erlenmeyer previamente identificados la cantidad de Acrilamida especificada para cada reacción. (Ver tabla de formulación 3.13)	
A.2. Se Agregó el solvente (Butilcellosolve) y se taparon los matraces con una septa.	
A.3. Se Adicionó la cantidad de Acrilato de Butilo indicada para cada reacción.	
A.4. Se Colocaron todos los matraces en el agitador automático con calentamiento (Shaker), calentado previamente a 80°C.	
A.5. Los matraces se mantuvieron con agitación hasta obtener una solución homogénea.	
A.6. Una vez disuelta la acrilamida, se inyectó la cantidad de iniciador indicada (Lupersol 554).	
A.7. Los matraces se mantuvieron a 80°C con agitación durante toda la noche (18 horas aprox.)	
A.8. A la mañana siguiente se inyectó una segunda carga de iniciador a cada matraz (de la misma cantidad que la primera) y se dejó la reacción por otras 8 horas.	
A.9. Se enfriaron los matraces y se tomó una muestra del producto obtenido para determinación de monómero residual por Cromatografía de Gases.	
A.10. Los polímeros obtenidos se purificaron mediante precipitaciones, empleando la pareja de disolventes más adecuada, según la composición teórica del copolímero:	
Copolímeros CS-1 A CS-3	AGUA - ACETONA - AGUA
Copolímeros CS-4 A CS-5	HEXANO - ACETONA - AGUA
Copolímeros CS-6 A CS-10	BUTILCELLOSOLVE - ACETONA
A.11. Los polímeros purificados se secaron en estufa de vacío a 80°C durante 24 horas.	

Tabla 3.8: Procedimiento de polimerización en solución. Estándares BA-AAm

B) Polimerización en emulsión.

La polimerización en emulsión de los copolímeros de Acrilato de Butilo - Acrilamida se llevó a cabo mediante un proceso en semicontinuo, con una etapa inicial de polimerización del 3% de los monómeros totales ("semilleo") durante 15 minutos, que se supone es un tiempo considerable en el cual todo el monómero alimentado polimeriza en esta etapa, fijando una población inicial de partículas. En el tiempo restante de reacción, el otro 97% de los monómeros se dosificó en forma de preemulsión.

A pesar de utilizar un procedimiento general de síntesis, debido a los diferentes sistemas de iniciación empleados, fue conveniente describir cada uno por separado. Cabe señalar que en todas las reacciones se llevó a cabo el registro automático de temperatura durante la reacción así como el registro de los perfiles de dosificación de preemulsión y de iniciador, medidos volumétricamente.

En las tablas 3.9 a 3.10 se describe cada procedimiento agrupado en función del sistema de iniciación utilizado, aunque esto es independiente del diseño experimental planteado:

- b.1) sistema redox TBHP-HAWC-FeSO₄
- b.2) sistema redox PSA-HAWC
- b.3) sistema AZO V50
- b.4) sistema Térmico PSA

b.1) Procedimiento de polimerización con iniciación redox: TPHP-HAWC. El procedimiento de síntesis en emulsión con un sistema de iniciación redox TBHP-HAWC, fue usado en la síntesis de los látices BAAM-1 a BAAM-5, BAAM-8 a BAAM-10 y BAAM-12 a BAAM-15 y se describe detalladamente en la tabla 3.9. Es importante señalar que este sistema de iniciación alcanza un tiempo de vida media de 15 minutos alrededor de los 55°C, razón por la cual las reacciones se llevaron a cabo a dicha temperatura.

b.2) Procedimiento de polimerización con iniciación redox: PSA-HAWC. En la tabla 3.10 se describe el procedimiento de síntesis para el sistema de iniciación redox PSA-HAWC, empleado en la reacción BAAM-6.

b.3) Procedimiento de polimerización con iniciador AZO: V65. Este procedimiento se desarrolló para la síntesis del látex BAAM-7, utilizando un compuesto AZO para iniciar la reacción llevada a cabo a 75°C en vez de 55°C, dado que a esa temperatura el iniciador alcanza un grado de disociación adecuado para generar una concentración suficiente de radicales. (Ver Tabla 3.11).

b.4) Procedimiento de polimerización con iniciación térmica: PSA. Procedimiento empleado para la síntesis del látex BAAM-11, similar a los anteriores pero con un aumento en la temperatura de reacción y con PSA como iniciador pero sin Fe₂SO₄, ya que a dicha temperatura el PSA se disocia mucho mejor, sin un catalizador. Una descripción del procedimiento se puede ver en la tabla 3.12.

Preparativos.
b.1.1. Disolver el FeSO_4 en 5 mL del agua de carga inicial y colocarlos en una jeringa.
b.1.2. Disolver los emulsificantes en el resto del agua de la carga inicial.
b.1.3. Agregar a la solución de emulsificantes el Hidrosulfito AWC de carga inicial.
b.1.4. Agregar lentamente y con agitación a la solución anterior los monómeros de la carga inicial.
b.1.5. Cargar la mezcla formada (b.1.4) al reactor y ajustar la velocidad de agitación a 150 rpm.
b.1.6. Calentar a 30°C y purgar con nitrógeno para formar una atmósfera inerte.
b.1.7. Pesar el trigonox AW70 de la carga inicial y cargarlo en una jeringa
b.1.8. Disolver el Hydrosulfito AWC para dosificación en 30 mL de agua y cargar la solución en la bomba de jeringa, llenar la manguera y preparar la bomba con los parámetros adecuados de flujo y volumen.
b.1.9. Para la preemulsión a dosificar se disuelven los emulsificantes en el agua y se agrega la acrilamida, el butilacrilato y el TBHP de dosificación agitando hasta formar una preemulsión.
b.1.10. Colocar la preemulsión en una probeta graduada y llenar las mangueras de la bomba dosificadora
Semilleo.
b.1.11. Inyectar al reactor el Trigonox AW 70 (b.1.7) y la solución de FeSO_4 (b.1.1)
b.1.12. Dejar que la temperatura del reactor suba libremente monitoreando la exoterma.
b.1.13. Al llegar a los 45°C empezar la dosificación de la preemulsión (b.1.9) y la solución de HAWC (b.1.8) por separado en forma simultánea.
NOTA: Si la exoterma no es suficiente para elevar la temperatura del reactor se calienta con el baño de recirculación con calentamiento, fijando la temperatura en 55°C .
Dosificación y seguimiento.
b.1.14. Vigilar y controlar cuidadosamente el flujo de las dosificaciones de preemulsión y reductor.
b.1.15. Controlar la temperatura de reacción con $\pm 1^\circ\text{C}$ de precisión.
b.1.16. Tomar muestras de 10 mL cada hora durante todo el proceso y determinarle %NV, % iniciador residual y pH.
Agotamiento.
b.1.17. Al terminar la dosificación agotar a 55°C por 2 horas o hasta alcanzar la conversión total.
b.1.18. Al terminar el agotamiento, se enfría a 30°C y se descarga el látex a través de una malla de $250\ \mu$.
Caracterización.
b.1.19. Se enjuaga el grumo filtrado con agua unas 3 veces y se seca en una estufa a 60°C por 12 horas
b.1.20. Se recupera toda la incrustación de las paredes del reactor, de la termopunta, del tubo buzo y del agitador. Se lavan con agua y se secan en la estufa 12 horas a 60°C .
b.1.21. Se prepara una muestra en un vial (5 g aprox.) para determinar monómero residual agregando una gota de hidroquinona al 1 %.
b.1.22. Se pesan 50 g del látex para separación y cuantificación de fases vía ultracentrifugado, y se hace el análisis de la composición del polímero obtenido, utilizando espectroscopía de infrarrojo.
b.1.23. El resto del látex se caracteriza en propiedades generales: Viscosidad Brookfield, Densidad, pH, Tamaño de Partícula, y % No Volátiles.

Tabla 3.9: Procedimiento de polimerización en emulsión con iniciación redox, TPHP-AWC

Preparativos.
b.2.1. Disolver el PSA en 5 mL del agua de carga inicial y colocarlos en una jeringa.
b.2.2. Disolver los emulsificantes en el agua de la carga inicial y cargar al reactor.
b.2.3. Agregar a la solución de emulsificantes (b.2.2) el Hidrosulfito AWC de carga inicial.
b.2.4. Agregar lentamente y con agitación al reactor los monómeros de la carga inicial.
b.2.5. Ajustar la velocidad de agitación a 150 rpm.
b.2.6. Calentar a 30°C y purgar con nitrógeno para asegurar una atmósfera inerte.
b.2.7. Disolver el Hidrosulfito AWC para dosificación en 30 mL de agua y cargar la solución en la bomba de jeringa, llenar la manguera y preparar la bomba con los parámetros adecuados de flujo y volumen.
b.2.8. Para la preemulsión a dosificar se disuelven los emulsificantes en el agua y se agrega la acrilamida y el butilacrilato agitando hasta formar una preemulsión.
b.2.9. Se disuelve el PSA de dosificación en 30 mL de agua y se cargan en una jeringa para dosificarlo de forma paralela al Hidrosulfito AWC de dosificación (punto b.2.7) y a la preemulsión (punto b.2.8).
b.2.10. Colocar la preemulsión en una probeta graduada y llenar las mangueras de la bomba dosificadora
Semilleo.
b.2.11 Se inyecta la solución de PSA para carga inicial (punto b.2.1), a 30°C.
b.2.12. Dejar que la temperatura del reactor suba libremente monitoreando la exoterma.
b.2.13. Al llegar a los 45°C empezar la dosificación de la preemulsión, de la solución de HAWC (punto b.2.7) y la de PSA (punto b.2.9) por separado en forma simultánea.
NOTA: Si la exoterma no es suficiente para elevar la temperatura del reactor, se calienta con el baño de recirculación colocando la temperatura en 55°C.
Dosificación y seguimiento.
b.2.14. Vigilar y controlar cuidadosamente el flujo de las dosificaciones de emulsión, iniciador y reductor
b.2.15. Controlar la temperatura de reacción con $\pm 1^\circ\text{C}$ de precisión.
b.2.16. Tomar muestras de 10 mL cada hora durante todo el proceso y determinarle %NV, % iniciador residual y pH.
Agotamiento.
b.2.17. Al terminar la dosificación agotar a 55°C por 2 horas o hasta alcanzar la conversión total.
b.2.18. Al terminar el agotamiento, se enfría a 30°C y se empieza la descarga del látex a través de una malla de 250 μ .
Caracterización.
b.2.19. Se enjuaga el grumo filtrado con agua unas 3 veces y se seca en una estufa a 60°C por 12 horas.
b.2.20. Se recupera toda la incrustación de las paredes del reactor, de la termopunta, del tubo buzo y del agitador. Se lavan con agua y se secan en la estufa 12 horas a 60°C.
b.2.21. Se prepara una muestra en un vial (5 g aprox.) para determinar monómero residual agregando una gota de hidroquinona al 1 %.
b.2.22. Se pesan 50 g de látex y se ultracentrifugan para separar las fases con el fin de cuantificar y conocer la distribución y composición del polímero, utilizando espectroscopía infrarroja.
b.2.23. El resto del látex se caracteriza en propiedades generales: Viscosidad Brookfield, Densidad, pH, Tamaño de Partícula, y % No Volátiles.

Tabla 3.10: Procedimiento de polimerización en emulsión. Iniciación redox, PSA-HAWC

Preparativos.
b.3.1. Disolver el V-65 en 6 g de etanol y preparar en una jeringa para usar en la carga inicial.
b.3.2. Disolver el V-65 en 20 g de etanol y cargar en una jeringa para emplear en dosificación.
b.3.3. Disolver los emulsificantes en el agua de la carga inicial.
b.3.4. Agregar lentamente y con agitación a la solución anterior los monómeros de la carga inicial
b.3.5. Cargar la mezcla formada (b.3.4) al reactor y ajustar la velocidad de agitación.
b.3.6. Calentar a 70°C y purgar con nitrógeno para crear una atmósfera inerte.
b.3.7. Para la preemulsión a dosificar se disuelven los emulsificantes en el agua y se agrega la acrilamida y el butilacrilato de dosificación agitando hasta formar una preemulsión.
b.3.8. Colocar la preemulsión en una probeta graduada y llenar las mangueras de la bomba dosificadora
Semilleo.
b.3.9. Inyectar al reactor el V-65 de carga inicial (b.3.1) a 70°C.
b.3.10. Dejar que la temperatura del reactor suba libremente monitoreando la exoterma.
b.3.11. Al llegar a los 75°C empezar la dosificación de la preemulsión (b.3.7) y la solución de V-65 de dosificación (b.3.2) por separado en forma simultánea.
NOTA: Si la exoterma no es suficiente para elevar la temperatura del reactor se calienta con el baño de recirculación con calentamiento, ajustando la temperatura a 80°C.
Dosificación y seguimiento.
b.3.12. Vigilar y controlar cuidadosamente el flujo de las dosificaciones de emulsión y de iniciador.
b.3.13. Controlar la temperatura de reacción con $\pm 1^\circ\text{C}$ de precisión.
b.3.14. Tomar muestras de 10 mL cada hora durante todo el proceso y determinarle %NV, % iniciador residual y pH.
Agotamiento.
b.3.15. Al terminar la dosificación agotar a 75°C por 2 horas o hasta alcanzar la conversión total.
b.3.16. Al terminar el agotamiento, se enfría a 30°C y se empieza la descarga del látex a través de una malla de 250 μ .
Caracterización.
b.3.17. Se enjuaga el grumo filtrado con agua unas 3 veces y se seca en una estufa a 60°C por 12 horas
b.3.18. Se recupera toda la incrustación de las paredes del reactor, de la termopunta, del tubo buzo y del agitador. Se lavan con agua y se secan en la estufa 12 horas a 60°C.
b.3.19. Se prepara un muestra en un vial (5 g aprox.) para determinar monómero residual agregando una gota de hidroquinona al 1 %.
b.3.20. Se pesan 50 g del látex para su separación y cuantificación de polímero en cada fase utilizando ultracentrifugación y se analiza la composición del polímero utilizando espectroscopía de infrarrojo.
b.3.21. El resto del látex se caracteriza en propiedades generales: Viscosidad Brookfield, Densidad, pH, Tamaño de Partícula, y % No Volátiles.

Tabla 3.11: Procedimiento de polimerización en emulsión con iniciador de tipo AZO

Preparativos.
b.4.1. Disolver el PSA en 5 mL del agua de carga inicial y colocarlos en una jeringa.
b.4.2. Disolver los emulsificantes en el agua de la carga inicial y cargar al reactor.
b.4.3. Agregar lentamente y con agitación al reactor los monómeros de la carga inicial.
b.4.4. Ajustar la velocidad de agitación a 150 rpm.
b.4.5. Calentar a 75°C y purgar con nitrógeno para asegurar una atmósfera inerte.
b.4.6. Para la preemulsión a dosificar se disuelven los emulsificantes en el agua y se agrega la acrilamida y el butilacrilato agitando hasta formar una preemulsión.
b.4.7. Se disuelve el PSA de dosificación en 30 mL de agua y se cargan en una jeringa para dosificarlo de forma paralela a la preemulsión (b.4.6).
b.4.8. Colocar la preemulsión en una probeta graduada y llenar las mangueras de la bomba dosificadora.
Semilleo.
b.4.9. Se inyecta la solución de PSA para carga inicial (b.4.1), a 75°C.
b.4.10. Dejar que la temperatura del reactor suba libremente monitoreando la exoterma.
b.4.11. Al llegar a los 80°C empezar la dosificación de la preemulsión , y la de PSA (b.4.7) por separado en forma simultánea.
NOTA: Si la exoterma no es suficiente para elevar la temperatura del reactor se calienta con el baño de recirculación con calentamiento, ajustando la temperatura a 80°C.
Dosificación y seguimiento.
b.4.12. Vigilar y controlar cuidadosamente el flujo de las dosificaciones de emulsión y de iniciador.
b.4.13. Controlar la temperatura de reacción con $\pm 1^\circ\text{C}$ de precisión.
b.4.14. Tomar muestras de 10 mL cada hora durante todo el proceso y determinarle %NV, % iniciador residual y pH.
Agotamiento.
b.4.15. Al terminar la dosificación agotar a 85°C por 2 horas o hasta alcanzar la conversión total.
b.4.16. Al terminar el agotamiento, se enfría a 30°C y se descarga el látex a través de una malla de 250 μ .
Caracterización.
b.4.17. Se enjuaga el grumo filtrado con agua unas 3 veces y se seca en una estufa a 60°C por 12 horas.
b.4.18. Se recupera toda la incrustación de las paredes del reactor, de la termopunta, del tubo buzo y del agitador. Se lavan con agua y se secan en la estufa 12 horas a 60°C.
b.4.19. Se prepara un muestra en un vial (5 g aprox.) para determinar monómero residual agregando una gota de hidroquinona al 1 %.
b.4.20. Se pesan 50 g del látex para separar y cuantificar las fases por ultracentrifugado, posteriormente se hace el análisis de composición del polímero utilizando espectroscopía de infrarrojo.
b.4.21. El resto del látex se caracteriza en propiedades generales: Viscosidad Brookfield, Densidad, pH, Tamaño de Partícula, y % No Volátiles.

Tabla 3.12: Procedimiento de polimerización en emulsión con iniciación térmica, PSA

Proceso Batch	ID REACCION									
Condiciones de Reacción	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	CS-6	CS-7	CS-8	CS-9	CS-10
Temperatura de Reacción (°C)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Tiempo de Reacción (horas)	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
Vel. Agitación Shaker (rpm)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70

Tabla 3.13: Condiciones de reacción para síntesis en solución. Estándares BA-AAm (CS)

	ID. REACCION									
	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	CS-6	CS-7	CS-8	CS-9	CS-10
Composición Teórica	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	CS-6	CS-7	CS-8	CS-9	CS-10
% peso Acrilato de Butilo	95	90	85	80	75	70	45	30	10	5
% peso Acrilamida	5	10	15	20	25	30	55	70	90	95
% No Volátiles Látex	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Solvente de síntesis	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC
Peso Lupersol 554 phm*	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Tamaño de Lote (g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

*phm. = por ciento base monómero

Tabla 3.14: Formulación de estándares BA-AAm (CS). Síntesis en Solución

3.2.4 Formulaciones.

En las tablas (3.13) a (3.22) se describen las condiciones (temperatura de reacción, tiempo de reacción, velocidad de agitación, etc.) y las formulaciones (composición, niveles de emulsificantes e iniciadores usados, contenidos de no volátiles, tamaño del lote, etc.) de cada una de las reacciones de síntesis de polímeros en solución y en emulsión.

Condiciones de Rx	Identificación de Reacción			
	BAAM-1	BAAM-2	BAAM-3	BAAM-4
Temp. de Rx (°C)	55	55	55	565
Temp. de Agot. (°C)	55	55	55	55
Tiempo semilleo (min)	15	15	15	15
Tiempo dosif. Monómero (min)	240	240	240	240
Tiempo dosif. Iniciador (min)	120	120	120	120
Tiempo de Agotamiento (min)	120	120	120	120
Impulsor de 4 hojas a 45°	sí	sí	sí	sí
Velocidad de Agitación (rpm)	150	150	150	150

Tabla 3.15: Condiciones de reacción para la síntesis en emulsión de látices BAAM-1 a BAAM-4

Condiciones de Rx	Identificación de Reacción			
	BAAM-5	BAAM-6	BAAM-7	BAAM-11
Temp. de Rx (°C)	55	55	75	80
Temp. de Agot. (°C)	55	55	75	85
Tiempo semilleo (min)	15	15	15	15
Tiempo dosif. Monómero (min)	240	240	240	240
Tiempo dosif. Iniciador (min)	120	120	120	120
Tiempo de Agotamiento (min)	120	120	120	120
Impulsor de 4 hojas a 45°	sí	sí	sí	sí
Velocidad de Agitación (rpm)	150	150	150	150

Tabla 3.16: Condiciones de reacción para la síntesis de látices BAAM-5 a BAAM-7 y BAAM-11

Condiciones de Rx	Identificación de Reacción		
	BAAM-8	BAAM-9	BAAM-10
Temp. de Rx (°C)	55	55	55
Temp. de Agot. (°C)	55	55	55
Tiempo semilleo (min)	15	15	15
Tiempo dosif. Monómero (min)	240	240	240
Tiempo dosif. Iniciador (min)	120	120	120
Tiempo de Agotamiento (min)	120	120	120
Impulsor de 4 hojas a 45°	sí	sí	sí
Velocidad de Agitación (rpm)	150	150	150

Tabla 3.17: Condiciones de reacción para la síntesis en emulsión de látices BAAM-8 a BAAM-10

Condiciones de Rx	Identificación de Reacción			
	BAAM-12	BAAM-13	BAAM-14	BAAM-15
Temp. de Rx (°C)	55	55	55	55
Temp. de Agot. (°C)	55	55	55	55
Tiempo semilleo (min)	15	15	15	15
Tiempo dosif. Monómero (min)	240	240	240	240
Tiempo dosif. Iniciador (min)	120	120	120	120
Tiempo de Agotamiento (min)	120	120	120	120
Impulsor de 4 hojas a 45°	sí	sí	sí	sí
Velocidad de Agitación (rpm)	150	150	150	150

Tabla 3.18: Condiciones de reacción para la síntesis de látices BAAM-12 a BAAM-15

Composición Copolímero	Identificación de Reacción			
	BAAM-1	BAAM-2	BAAM-3	BAAM-4
% AB/AAm	80/20	80/20	80/20	80/20
Emulsificante iónico	DAES 60	DAES 60	DAES 60	DAES 60
Emulsificante no iónico	DOP4070	DOP4070	DOP4070	DOP4070
% emulsificante iónico phm	2	2	2	2
% emulsificante no iónico phm	2	2	2	2
% emulsificante en preemulsión	80	80	80	80
Tipo Iniciador	TBHP/HAWC	TBHP/HAWC	TBHP/HAWC	TBHP/HAWC
% oxidante y reductor phm	1.5 y 1.5	1.5 y 1.5	1.5 y 1.5	1.5 y 1.5
% catalizador (FeSO ₄) phm	0.05	0.05	0.05	0.05
Carga inicial oxidante (%)	10	10	10	10
Carga inicial reductor (%)	30	30	30	30
Carga inicial catalizador (%)	100	100	100	100
% no volátiles	10	20	30	40
% de monómeros para semilla	3	3	3	3
% agua para preemulsión	75	75	75	75
Tamaño de Lote (g)	1300	1300	1300	1300

phm = por cada cien partes en peso de los monómeros.

Tabla 3.19: Formulaciones para la síntesis en emulsión de látices BAAM-1 a BAAM-4

Composición Copolímero	Identificación de Reacción			
	BAAM-5	BAAM-6	BAAM-7	BAAM-11
% AB/AAm	80/20	80/20	80/20	80/20
Emulsificante iónico	DAES60	DAES60	DAES60	DAES60
Emulsificante no iónico	DOP4070	DOP4070	DOP4070	DOP4070
% emulsificante iónico phm	4	4	4	4
% emulsificante no iónico phm	4	4	4	4
% emulsificante en preemulsión	80	80	80	80
Tipo Iniciador	TBHP/HAWC	PSA/HAWC	V-65	PSA
% oxidante y reductor phm	1.5 y 1.5	1.5 y 1.5		
% catalizador (FeSO ₄) phm	0.05			
Carga inicial oxidante (%)	10	10		
Carga inicial reductor (%)	30	30		
Carga inicial catalizador (%)	100			
Carga inicial iniciador térmico			10	10
% no volátiles	10	10	10	10
% de monómeros para semilla	3	3	3	3
% agua para preemulsión	75	75	75	75
Tamaño de Lote (g)	1300	1300	1300	1300

phm = por cada cien partes en peso de los monómeros.

Tabla 3.20: Formulaciones para la síntesis de látices BAAM-5 a BAAM-7 y BAAM-11

Composición Copolímero % AB/AAm	Identificación de Reacción		
	BAAM-8 80/20	BAAM-9 80/20	BAAM-10 80/20
Emulsificante iónico	DAES25	DAES60	DAES25
Emulsificante no iónico	DOP4070	DNP1000	DNP1000
% emulsificante iónico phm	2	2	2
% emulsificante no iónico phm	2	2	2
% emulsificante en preemulsión	80	80	80
Tipo Iniciador	TBHP/HAWC	TBHP/HAWC	TBHP/HAWC
% oxidante y reductor phm	1.5 y 1.5	1.5 y 1.5	1.5 y 1.5
% catalizador (FeSO ₄) phm	0.05	0.05	0.05
Carga inicial oxidante (%)	10	10	10
Carga inicial reductor (%)	30	30	30
Carga inicial catalizador (%)	100	100	100
% no volátiles	40	40	40
% de monómeros para semilla	3	3	3
% agua para preemulsión	75	75	75
Tamaño de Lote (g)	1300	1300	1300

phm = por cada cien partes del peso de los monómeros

Tabla 3.21: Formulaciones para la síntesis en emulsión de látices BAAM-8 a BAAM-10

Composición Copolímero % AB/AAm	Identificación de Reacción			
	BAAM-12 80/20	BAAM-13 80/20	BAAM-14 80/20	BAAM-15 80/20
Emulsificante iónico	DAES25	DAES25	DAES25	DAES25
Emulsificante no iónico	DNP1000	DNP1000	DNP1000	DNP1000
% emulsificante iónico phm	2	2	2	2
% emulsificante no iónico phm	2	2	2	2
% emulsificante en preemulsión	80	80	80	80
Tipo Iniciador	TBHP/HAWC	TBHP/HAWC	TBHP/HAWC	TBHP/HAWC
% oxidante y reductor phm	1.5 y 1.5	1.5 y 1.5	1.5 y 1.5	1.5 y 1.5
% catalizador (FeSO ₄) phm	0.05	0.05	0.05	0.05
Carga inicial oxidante (%)	10	10	10	10
Carga inicial reductor (%)	30	30	30	30
Carga inicial catalizador (%)	100	100	100	100
% no volátiles	20	20	40	40
% de monómeros para semilla	3	3	3	3
% agua para preemulsión	75	75	75	75
% butilcellosolve phm	10	5	10	5
Carga inicial de cosolvente (%)	3	3	3	3
Tamaño de Lote (g)	1300	1300	1300	1300

phm = por cada cien partes del peso de los monómeros

Tabla 3.22: Formulaciones para la síntesis en emulsión de látices BAAM-12 a BAAM-15

3.2.5 Caracterización.

Los copolímeros sintetizados en solución se caracterizaron mediante análisis gravimétrico y cromatografía de gases para determinar la conversión de las reacciones. Adicionalmente se obtuvieron espectros de Infrarrojo de cada uno de estos polímeros como parte del procedimiento para el análisis cuantitativo de los copolímeros sintetizados en emulsión.

Los látices obtenidos por polimerización en emulsión se caracterizaron en propiedades como: viscosidad Brookfield, contenido de no volátiles, densidad, pH, tamaño de partícula, y monómero residual, además siendo sometidos a un proceso de separación por ultracentrifugación para determinar la composición del polímero disuelto en el suero y el polímero formado en las partículas mediante Espectroscopía de Infrarrojo.

Las técnicas empleadas para la caracterización de cada una de las propiedades evaluadas en los látices y de los polímeros se describen a continuación.

Grado de conversión.

El análisis gravimétrico se empleó para determinar el contenido de no volátiles en cada una de las muestras tomadas durante y al final de las reacciones. El procedimiento consistió en pesar aproximadamente 1 g del material en una charola de aluminio de peso conocido. Posteriormente la charola con muestra se colocó en una estufa a 110°C durante 2 horas para secar el material y mediante diferencia de peso se calculó el por ciento de no volátiles de dicha muestra. El análisis se realizó por triplicado, reportando el valor promedio.

La conversión de la reacción se calculó a partir del valor de no volátiles, mediante la siguiente expresión:

$$\text{Conversión (t)} = \frac{\% \text{Novol (t)}}{\% \text{NoVol } 100\% \text{ (t)}}$$

Donde:

% No vol (t) = porcentaje de no volátiles al final de la reacción al tiempo (t). Determinado por gravimetría.

% No vol 100% (t) = porcentaje de no volátiles al 100% de conversión al tiempo (t). Calculado.

Viscosidad.

La curva de Viscosidad se determinó a 25°C, en un Viscosímetro Brookfield modelo DV-II, con una aguja (spindler) No. 31 en un rango de 0.3 a 60 RPM. Para cada látex la viscosidad se determinó al pH al que finalizaba la reacción, así como a un pH ajustado alrededor de 8, con el fin de evaluar el efecto sobre la viscosidad al neutralizar los grupos ácidos.

Densidad.

La densidad de los látices se determinó a 25°C mediante una copa libra galón de 8.32 cc y 37.6 g de volumen y peso respectivamente. La expresión de cálculo para una masa y volumen de la copa de 12 g y 8.32 cc es:

$$\text{Densidad (g/ml)} = \frac{\text{masa de copa llena} - \text{masa de copa vacía}}{\text{capacidad volumétrica de la copa}}$$

pH.

El pH de los látices se determinó a 25°C empleando un potenciómetro Metrohn modelo 691 con electrodos de Ag/AgCl.

Distribución de tamaños de partículas.

La distribución del tamaño de partícula de los látices obtenidos se llevó a cabo mediante la técnica de dispersión de luz (DLS), a través de un Equipo Nicomp modelo 370 HLP, con Laser de helio-neón de 35 miliWatts. Las condiciones de operación fueron las siguientes:

- Autodilución
- 500 KHz de frecuencia.
- Temperatura de análisis: 22°C
- Longitud de Onda = 630 nm

Las muestras se prepararon colocando una o dos gotas de látex en un tubo de ensaye de 50 mL y se diluyeron con agua filtrada (filtro de vidrio poroso de 500 nm).

Monómero residual.

Para determinar la cantidad de monómero residual de cada una de las reacciones se utilizó Cromatografía de Gases. El análisis se realizó en un instrumento HP 5890 Serie II GC empleando un método de doble estándar interno. Las condiciones de operación establecidas para el análisis de todas las muestras fueron las siguientes:

- Tipo de Columna: Carbowax 20 mm, 25 x 0.2 mm (di) x 0.2 μ m.
- Tipo de Detector: FID
- Temperatura del detector FID: 210°C
- Temperatura del Inyector: 210°C
- Relación de difusión de flujo: 1/60
- Presión a la cabeza de la columna: 17 psi.
- Temperatura del horno:

40°C	4 min
40°C – 70°C	a 15°C/min
70°C – 200°C	a 25°C/min
200°C	a 5°C/min

- Volumen de muestra inyectada: 1 μ L.

Las muestras se prepararon precipitando aproximadamente 2 g de látex con 10 g de acetona dentro de un tubo de ensayo. Los tubos se agitaron en un agitador Vortex durante 5 minutos. Posteriormente las muestras se centrifugaron a 1500 rpm durante 10 minutos para sedimentar el polímero. Se tomó un gramo del suero obtenido, y se adicionaron cantidades conocidas de MIBK y 2-HEMA como estándares internos. Una vez preparada la muestra se inyectó al cromatógrafo y la cuantificación del componente de interés se realizó por interpolación en una curva de calibración previamente construida.

Recuperación de polímero generado en el suero y en las partículas.

De los diferentes látices obtenidos se cuantificó la cantidad de polímero formado en la fase acuosa y en las partículas, para lo cual se llevó a cabo la separación de la fase acuosa y polimérica del látex empleando **ultracentrifugación** y la posterior recuperación del material del suero y las partículas.

La ultracentrifugación se llevó a cabo en un equipo Marca Beckman, modelo L-80 ultracentrífuga, a 45,000 rpm durante 4 hrs. Con un rotor de 20 cm de diámetro y una temperatura de centrifugación de 20°C.

Para separar las fases se pesaron por duplicado aproximadamente 30 gramos de látex dentro de tubos de polipropileno para centrífuga. Los tubos se sellaron y colocaron en el cabezal dentro de la ultracentrífuga y se procedió a su separación.

Una vez terminada la ultracentrifugación se recuperó de cada tubo el polímero sedimentado y el suero sobrenadante. La cantidad recuperada de cada fase se pesó y después el suero se evaporó a sequedad para determinar su contenido de sólidos. Por su parte el polímero sedimentado se secó en una estufa de convección a 60°C durante una semana. Con los pesos registrados para cada fase se realizó un balance de materia y se determinaron las fracciones de polímero presente en el suero y las partículas.

Antes de adquirir los espectros de los polímeros separados por ultracentrifugación, el polímero recuperado del suero se lavó con acetona para eliminar trazas de polímero sedimentado así como de emulsificante, y el polímero sedimentado se lavó con agua para eliminar el surfactante y restos de polímero hidrosoluble. Ambos polímeros se secaron posteriormente en estufa de convección a 60°C durante una semana.

Composición del copolímero.

Para determinar la composición de los polímeros se utilizó un método cuantitativo mediante **espectroscopía de infrarrojo** ([71]). La técnica se basó en la construcción de una curva de correlación entre la concentración de acrilamida y un índice de amida definido para este trabajo (**VER APENDICE B**) como la relación entre área del pico correspondiente al enlace N-H de la Acrilamida integrada en el rango de 3097 - 3255 cm^{-1} y el área del pico correspondiente al grupo CH_3 - perteneciente al Acrilato de Butilo e integrada en el rango de 2992-2944

cm^{-1} . Para calcular el área de los picos seleccionados, los espectros debieron ser convertidos a unidades de absorbancia y normalizados antes de realizar la integración (ver figura 3-6).

$$\text{Índice de Amida} = \frac{\text{Área del pico de enlace } N - H \text{ de la amida}}{\text{Área del pico del grupo } CH_3 - \text{ del éster}}$$

En la construcción de la curva de correlación se emplearon los copolímeros aleatorios de composición conocida sintetizados en solución. Una vez construida la curva, ésta fue utilizada para estimar el contenido de acrilamida en los copolímeros sintetizados en emulsión mediante interpolación. En la figura 3-7 se muestra la curva de correlación obtenida por el método ya descrito.

Debido a la forma de la curva obtenida se decidió dividir la curva en tres segmentos, para cada uno de los cuales se construyó la función con la mejor correlación para los puntos contenidos dentro de ese segmento. Estas funciones fueron utilizadas para realizar la interpolación del índice de amida en las tres zonas de la curva (ver figura 3-8), según se indica a continuación :

$$\%AAm = -16.884 (IA)^2 + 30.723 (IA) + 0.1024 \quad 0 < IA < 0.40 \quad (3.54)$$

$$\%AAm = 16.072(IA) + 2.6764 \quad 0.40 < IA < 3.0 \quad (3.55)$$

$$\%AAm = 0.034 (IA)^2 + 2.4779 (IA) + 47.809 \quad 3.0 < IA < 35 \quad (3.56)$$

Los espectros de infrarrojo de todos los polímeros se adquirieron en un equipo Nicolet 710 FT-IR, láser de helio-neón, con rango de $0-8000 \text{ cm}^{-1}$, empleando como soporte pastillas de bromuro de potasio. Para la preparación de las pastillas se emplearon dos procedimientos acordes a las características del polímero que se fuera a analizar:

- 1) El polímero se aplicó sobre la pastilla predisolviéndolo en acetona.
- 2) El polímero se molió con el bromuro de potasio antes de preparar la pastilla.

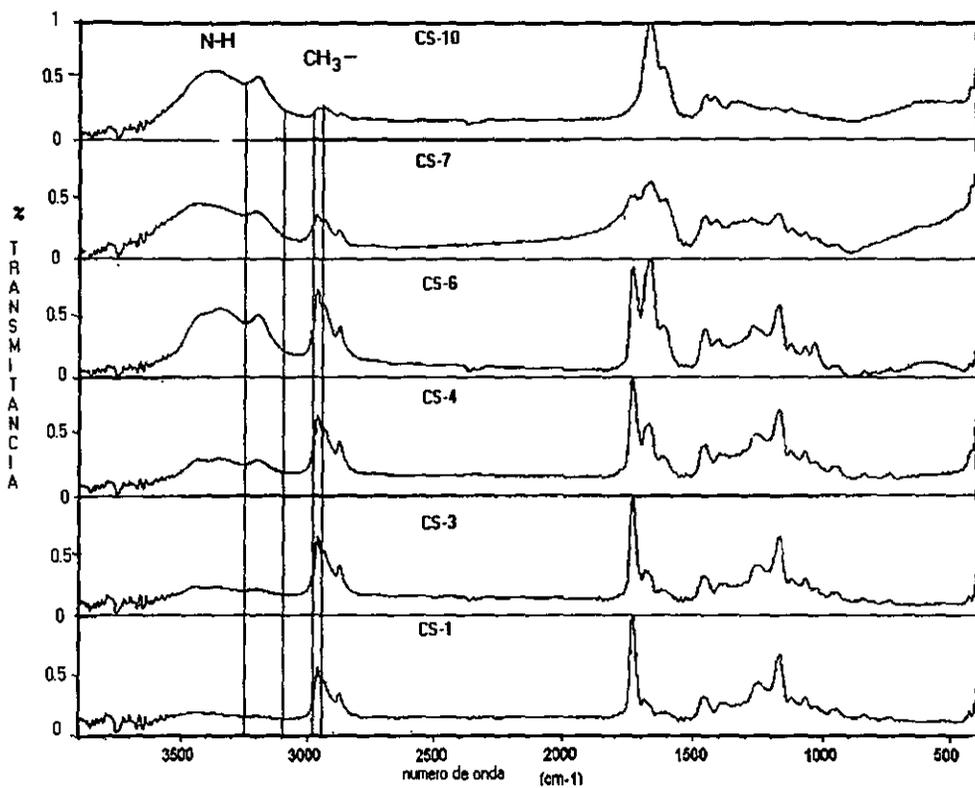


Figura 3-6: Espectro de análisis de composición de copolímeros de BA-AAm. Se aprecian las banda del CH₃- y de N-H correspondientes a dichos monómeros.

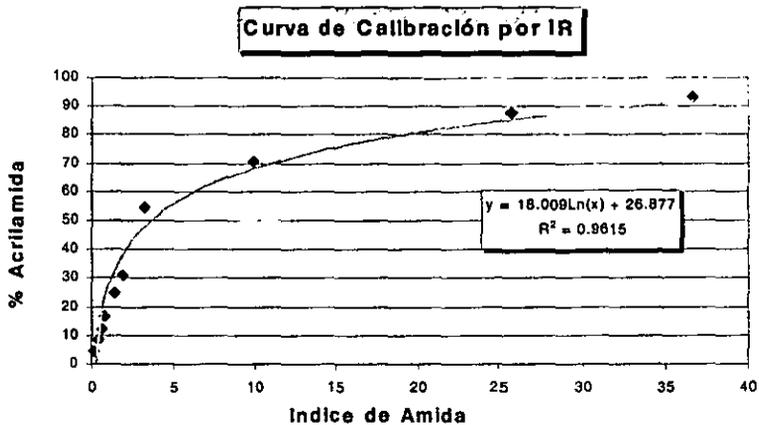


Figura 3-7: Curva de correlación entre Índice de Amida y composición de copolímero.

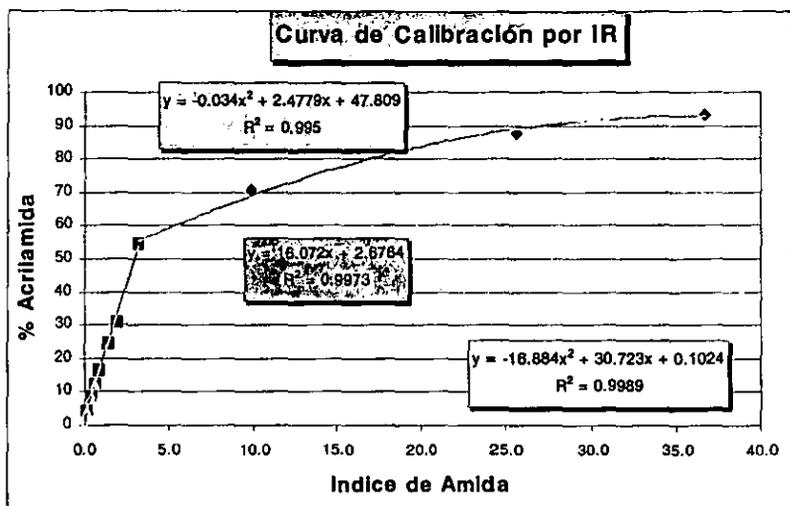


Figura 3-8: División en tres segmentos de la curva de correlación de Índice de Amida vs Composición del copolímero

Capítulo 4

Análisis y Discusión de Resultados

Preferiría descender de dos simios que ser un
hombre y tener miedo a enfrentarme con la verdad.

T. H. Huxley

Con los resultados arrojados en el primer estudio experimental para determinar los coeficientes de reparto de la AAm entre el otro monómero orgánico (AB) y la fase acuosa mediante cromatografía de gases, evaluando los efectos de la temperatura, el tipo de emulsificantes (grado de etoxilación) y el efecto de algunos cosolventes sobre dichos coeficientes, se establecieron las mejores condiciones para efectuar una serie de experimentos de polimerización en emulsión con el fin de estudiar el efecto de las condiciones de reacción y de formulación sobre una mejor incorporación de la AAm dentro de las partículas, evitando así su tendencia a homopolimerizar en la fase acuosa.

A pesar de que la determinación de los coeficientes de reparto no involucran la presencia de partículas de látex, ya se mencionó en la sección 2.2.2 que existen razones suficientes para considerar que la relación de monómeros dentro de las partículas es la misma que existe dentro de las gotas de monómero dispersas en el agua durante la polimerización [59],[19], por lo que el estudio de reparto de AAm en un sistema formado por Agua y Acrilato de Butilo permitió conocer de manera muy cercana la relación de monómeros dentro de las gotas de monómero y dentro de las partículas, sin que fuera necesario conocer la relación de polímero y monómero dentro de las partículas durante la polimerización.

Con base en lo mencionado en el párrafo anterior, fue posible conocer algunas de las condiciones bajo las cuales el coeficiente de reparto tiende a modificarse favorablemente de forma que la Acrilamida se distribuyera en mayor cantidad hacia la fase orgánica (gotas y partículas), por lo tanto la segunda parte experimental permitió utilizar los resultados obtenidos en el primer estudio pero ahora ya durante la síntesis en emulsión, evaluando el efecto de la relación de monómeros, la temperatura, el tipo y concentración de emulsificantes, iniciadores, y cosolventes, sobre la distribución final de AAm en el látex.

4.1 Determinación de Solubilidad y Coeficientes de Reparto de Acrilamida.

La figura (4-1) muestra los resultados experimentales de las curvas de solubilidad de la AAm en varios solventes y en el monómero de Acrilato de Butilo (BA) en función de la temperatura. A partir de dicha gráfica se puede observar que todas las curvas presentan un comportamiento muy similar, donde por debajo de los 50°C la solubilidad de la AAm tiende a incrementarse muy poco en todos los solventes estudiados mientras que por encima de esta temperatura existe un incremento notable en la solubilidad.

Los resultados anteriores permiten conocer de manera aproximada la capacidad de la AAm para incorporarse junto con el monómero hidrófobo en las partículas, debido a que una mayor solubilidad de Acrilamida en Acrilato de butilo, implica encontrar una mayor cantidad de ésta en las partículas, lo que se favorece con un incremento de la temperatura. Si alrededor de 22.45 g se disuelven en 89.8 g (100 mL) de AB, entonces corresponden aproximadamente al 20% de AAm con el que se quiere formular un copolímero constituido por AAm y AB. A partir de la ec.(4.1), se puede estimar la temperatura a la cual sería posible la incorporación de la AAm dentro del AB en las proporciones requeridas. El empleo de la gráfica mostrada en la figura (4-1) también permite estimar dicha temperatura, la cual corresponde a un valor aproximado de 60°C , esto significa que termodinámicamente es posible mezclar de manera homogénea AAm y AB a temperaturas mayores a 60°C , y por lo tanto obtener un copolímero con 20% de AAm, si la polimerización se llevara a cabo en masa, sin embargo para un sistema en emulsión donde existe otra fase presente, la distribución de AAm entre la fase acuosa y la fase orgánica impide

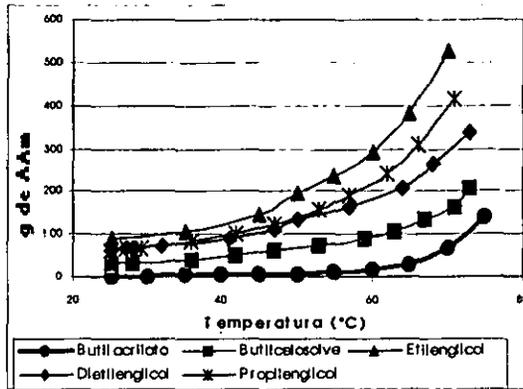


Figura 4-1: Solubilidad de Acrilamida en varios solventes y en Acrilato de Butilo, (g AAm/100 mL de solvente).

alcanzar la relación AAm-AB deseada. Es decir, si se formula un sistema en una proporción 20-80 en peso de AAm-AB, parte de la AAm se distribuye hacia la fase acuosa y por lo tanto es termodinámicamente imposible alcanzar dicha relación en un sistema en emulsión. Tomando en cuenta que la polimerización debe llevarse a cabo dentro de las partículas, es necesario modificar el reparto natural de la AAm a través de un tercer componente para incrementar su concentración en el Acrilato de Butilo, para lo cual se evaluaron las solubilidades de AAm en algunos cosolventes y el comportamiento de éstos al interactuar con Agua y Acrilato de Butilo.

Las curvas de solubilidad de AAm en AB y los otros solventes ponen de manifiesto su capacidad para disolver AAm al incrementarse la temperatura a través de un perfil exponencial. Las expresiones obtenidas para determinar la solubilidad de la AAm en función de la temperatura son:

Acrilato de Butilo

$$g \text{ AAm disueltos por } 100 \text{ mL de BA} = 0.1793e^{0.0802T} \quad (4.1)$$

Masa de Acrilamida Disuelta (g)	100 mL de Solvente a 25°C
215	Agua
92.42	Etilenglicol
60.26	Propilenglicol
59.59	Dietilenglicol
25.44	Butilcellosolve
1.91	Acrilato de Butilo

Tabla 4.1: Solubilidad de Acrilamida en varios solventes a 25°C

Butilcellosolve

$$g \text{ AAm disueltos por } 100 \text{ mL de BC} = 9.2227e^{0.0402T} \quad (4.2)$$

Dietilenglicol

$$g \text{ AAm disueltos por } 100 \text{ mL de DG} = 24.827e^{0.0340T} \quad (4.3)$$

La tabla (4.1) muestra las solubilidades a 25°C para cada uno de los cosolventes estudiados, donde el Etilenglicol es el solvente que disuelve una mayor cantidad de AAm, mientras que el Butilcellosolve y el Dietilenglicol son los cosolventes que disuelven una menor cantidad de acrilamida mostrando la naturaleza de cada solvente al interactuar con Acrilamida.

Antes de poder seleccionar los cosolventes más apropiado para llevar a cabo un estudio sobre su influencia en los coeficientes de reparto de la AAm en el sistema ya mencionado, además del análisis de solubilidad de la AAm en estos solventes, fue necesario hacer un estudio previo del reparto de los propios cosolventes entre la fase acuosa y el Acrilato de butilo. Cabe recordar que el coeficiente de reparto se define como la propiedad de una sustancia de distribuirse entre dos materiales insolubles bajo una relación constante (ver sección 2.2.2), y para un sistema ternario constituido por Agua-Acrilato de butilo-Acrilamida se calcula como la concentración en peso de Acrilamida disuelta en el Agua, dividida por la concentración de Acrilamida disuelta en el Acrilato de butilo (ec. 4.4).

$$[AAm]_{\text{agua}} / [AAm]_{BA} = cte.(K) \quad (4.4)$$

La tabla (4.2) muestra los resultados de dicho estudio (secc 3.1.3), donde el coeficiente

Compuesto	Coefficiente de reparto entre H ₂ O y BA	δ_h	δ_d	δ_p	δ_g^1
Butilcellosolve	0.243	6.0	7.8	2.5	10.2
Dietilenglicol	35.024	10.0	7.9	7.2	14.6
Propilenglicol	27.862	11.4	8.2	4.6	14.8
Etilenglicol	83.421	12.7	8.3	5.4	16.1
Dioxano	0.966	3.6	9.3	0.9	10.0
Agua	-	20.7	7.6	7.8	23.4

Tabla 4.2: Reparto de Solventes entre Agua y Acrilato de Butilo

de reparto se obtuvo a partir de la ecuación (3.53). Además se incluyen los parámetros de solubilidad globales de dichos compuestos, así como la contribución de cada una de las fuerzas de interacción, con el fin de hacer un análisis más claro de los resultados obtenidos.

En la tabla anterior se observa que la mayoría de los compuestos presentan una gran afinidad por la fase acuosa, lo que quiere decir, que dentro de un sistema constituido por agua y acrilato de butilo, los compuestos con un coeficiente de reparto mucho mayor a la unidad tienden a permanecer en la fase acuosa, esto se observa para el butilcellosolve, lo que demuestra que en presencia de un compuesto orgánico como el BA, tiende a moverse mucho más hacia la fase orgánica que hacia el agua en la que es soluble. El Dioxano mientras tanto presenta un reparto muy equilibrado ya que su coeficiente de reparto manifiesta su tendencia a distribuirse casi en la misma magnitud tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica. Por otro lado algunos estudios relacionados con la capacidad de disolución, han encontrado en los *parámetros de solubilidad* (δ) propuestos por Hildebrand ([57]) un parámetro muy adecuado para predecir la compatibilidad entre distintos materiales, normalmente utilizada para estimar solubilidad de polímeros en solventes.

Observando los valores reportados para los parámetros de solubilidad globales (δ_g), así como para la contribución de cada una de las fuerzas de interacción asociadas a dichos parámetros (enlaces de hidrógeno (δ_h), fuerzas de dispersión (δ_d) y momento dipolar(δ_p)) se puede apreciar que la solubilidad de cada uno de los solventes en cualquiera de las fases se ve afectada por cada una de las distintas fuerzas de interacción.

Un análisis sobre la solubilidad de AAm en los distintos solventes permite distinguir una mayor asociación entre la Acrilamida y los solventes al aumentar la capacidad de formar enlaces de hidrógeno, hecho que se manifiesta notablemente entre la acrilamida y el agua, donde

el parámetro de solubilidad para la interacción por puentes de hidrógeno es $\delta_h = 20.7$ y la solubilidad de la acrilamida en el agua a 25°C se reporta experimentalmente de 215 gr por cada 100 ml de agua. Sin embargo aunque la interacción por enlaces de hidrógeno entre los solventes y la Acrilamida podría considerarse como la fuerza que más contribuye en dicha asociación, la interacción por momento dipolar (δ_p) también contribuye de manera importante en la asociación, sin descartar los efectos por fuerzas de dispersión (δ_d).

Por otro lado todos los cosolventes evaluados son miscibles con el agua, lo que llevó a pensar que su adición en un sistema de tres fases como el ya mencionado provocaría el desplazamiento de una cantidad de acrilamida hacia la fase orgánica (BA). En este último aspecto la curva de solubilidad de AAm en el BA permite pensar que a una temperatura por encima de los 65°C , el BA puede disolver hasta un 20% en peso de AAm.

El análisis de un sistema de polimerización en emulsión en el que se busca copolimerizar lo más homogéneamente posible la AAm con el BA hace pensar que resultaría más adecuado, según la hipótesis planteada, utilizar aquellos cosolventes que disolvieran una menor cantidad de AAm, ya que esto aumentaría su desplazamiento hacia la fase orgánica con la cual se desea copolimerizar.

Basados en los parámetros de solubilidad, y en las curvas de solubilidad, se llegó a pensar primeramente en el dietilenglicol como el cosolvente más apropiado para desplazar a la acrilamida de la fase acuosa hacia la fase orgánica en una cantidad considerable, ya que teóricamente poseía la capacidad de incorporarse en una mayor proporción dentro de la fase acuosa y de disolver la menor cantidad de Acrilamida, en comparación con los otros cosolventes.

Por otro lado se descubrió en el Butilcellosolve una opción apropiada para los fines buscados, ya que al repartirse casi totalmente dentro de la fase orgánica podría tener un efecto no vislumbrado, desplazando a la AAm de la fase acuosa. Se pensó que dicho efecto podría deberse principalmente a que la solubilidad de la AAm en la mezcla BA-BC (fase orgánica) se incrementaba por la presencia del Butilcellosolve que tiende a disolver una mayor cantidad de AAm que el BA solo. Es decir, en lugar de desplazar a la AAm de la fase acuosa se puede pensar que el BC atrae a la AAm hacia la fase orgánica, lo que representa en términos globales una modificación favorable del coeficiente de reparto de la AAm y su distribución hacia la fase orgánica.

La posibilidad de emplear Dioxano se descartó ya que en varios de los sistemas formulados con AAm, se pudo observar la formación de polímero, lo que impedía cuantificar el reparto de la AAm. Esto mismo llevó a pensar que dicho fenómeno intervendría negativamente en el caso de llevar a cabo una polimerización en emulsión, ya que se buscaba un cosolvente capaz de modificar los coeficientes de reparto sin interactuar químicamente con alguno de los ingredientes de la emulsión.

De los cosolventes evaluados, el Butilcellosolve y el Dietilenglicol fueron seleccionados para llevar a cabo un estudio sobre el impacto en los coeficientes de reparto de Acrilamida entre Agua y Acrilato de butilo, mediante Cromatografía de gases. Así como la determinación más rigurosa de los coeficientes de reparto del Butilcellosolve y del Dietilenglicol entre el agua y el Acrilato de Butilo, a través de esta misma técnica.

4.1.1 Reparto de Butilcellosolve y Dietilenglicol entre Acrilato de Butilo y Agua.

Coefficiente de reparto del Butilcellosolve.

Los coeficientes de reparto del Butilcellosolve, Dietilenglicol, y más adelante de la Acrilamida, se obtuvieron por cromatografía de gases bajo las condiciones descritas en el método experimental (ver sección 3.1.3), donde la relación de concentraciones en cada fase permitió construir las curvas a partir de las cuales se calculó el coeficiente de reparto. De la gráfica de la figura (4-2), se puede obtener el valor de la pendiente de cada curva, la cual representa el coeficiente de reparto del BC a diferentes temperaturas.

Se observa claramente cómo a medida que aumenta la temperatura, disminuye el coeficiente de reparto y por lo tanto supone una tendencia del BC a distribuirse más en la fase orgánica (constituida por el BA). A 25°C el valor arrojado por este análisis mediante cromatografía de gases es de 0.2441, cercano al valor estimado mediante el análisis gravimétrico presentado anteriormente, cuyo valor es de 0.3104. Los valores de las pendientes (Coeficiente de reparto) a cada temperatura se presentan en la tabla (4.3).

La figura (4-3), muestra la curva que relaciona la temperatura y el coeficiente de reparto, comportamiento descrito por una ecuación cuadrática. Esta característica tiene un efecto benéfico si se considera que al aumentar el reparto del butilcellosolve hacia la fase orgánica

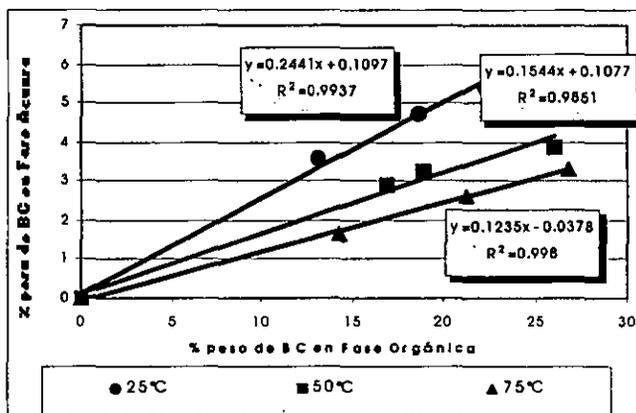


Figura 4-2: Reparto de Butilcellosolve entre la fase acuosa y la fase orgánica (BA) a varias temperaturas.

Temp (°C)	Coefficiente de Reparto de BC.
25	0.2441
50	0.1544
75	0.1219

Tabla 4.3: Relación entre la temperatura y el coeficiente de reparto de AAm entre Agua y BA

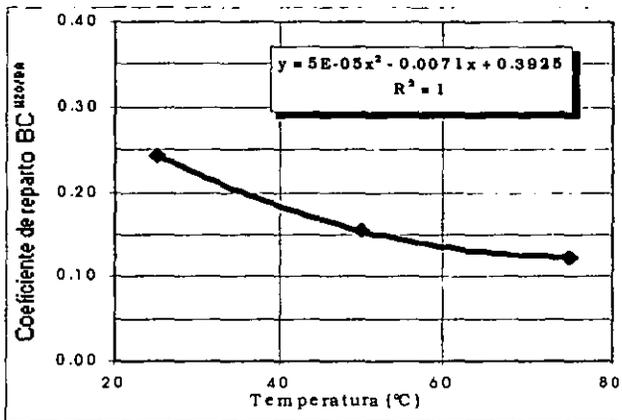


Figura 4-3: Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de reparto del Butilcellosolve entre Agua y Acrilato de butilo.

también podría aumentar la concentración de Acrilamida en dicha fase al ser disuelta en mayor cantidad, y por lo tanto, el reparto de AAm entre la fase acuosa y la fase orgánica constituida por la mezcla BC-BA también se vería modificada en una tendencia favorable, al incrementarse la temperatura de reacción.

Coeficiente de reparto del Dietilenglicol.

El estudio del coeficiente de reparto del Dietilenglicol entre Agua y Acrilato de butilo a diferentes temperaturas se realizó mediante la misma técnica aplicada al butilcellosolve, en donde las figuras (4-4) y (4-5) muestran un comportamiento diferente al manifestado por el BC. En este caso el dietilenglicol como ya se había manifestado en el análisis gravimétrico (coeficiente de reparto a 25°C, 35.024) tiende a distribuirse casi totalmente en la fase acuosa. El valor del coeficiente de reparto obtenido mediante el análisis por cromatografía de gases a 25°C es de 24.43 según el valor de la pendiente en la línea correspondiente a 25°C (ver figura 4-4). Sin embargo, se aprecia que un aumento en la temperatura produce una disminución en el reparto del solvente hacia la fase acuosa, favoreciendo el reparto de la Acrilamida hacia la fase orgánica, similar al comportamiento del Butilcellosolve.

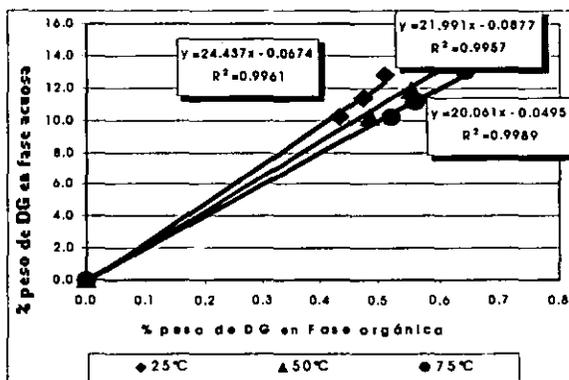


Figura 4-4: Reparto de Dietilenglicol entre la fase acuosa y la fase orgánica (BA) a diferentes temperaturas.

Temp (°C)	Coefficiente de Reparto de DG
25	24.437
50	21.991
75	20.061

Tabla 4.4: Relación entre la temperatura y el coeficiente de reparto del DG entre Agua y Acrilato de butilo

La relación entre la temperatura y el coeficiente de reparto para el Dietilenglicol se presenta en la tabla (4.4) y se grafica en la figura (4-5), donde un ajuste lineal resulta muy adecuado al obtener una expresión del coeficiente de reparto del Dietilenglicol en función de la temperatura.

Los resultados obtenidos confirman el análisis gravimétrico en el cual se determinó el coeficiente de reparto del Butilcellosolve y del Dietilenglicol, cuyo valor da una idea de la tendencia natural de distribución entre el Agua y el Acrilato de Butilo, y el efecto de la temperatura sobre dicho reparto. Con base en estos resultados será posible entender el efecto provocado sobre el reparto natural de la Acrilamida al incorporar uno de estos solventes en el sistema Agua-Acrilato de butilo-Acrilamida.

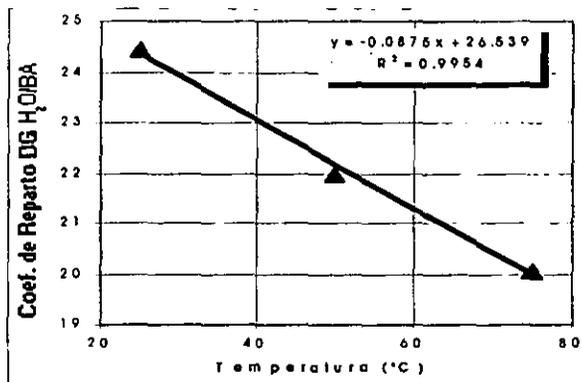


Figura 4-5: Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de reparto de Dietilenglicol entre Agua y Acrilato de butilo.

4.1.2 Reparto de AAm entre Acrilato de Butilo y Agua.

Se ha mencionado la importancia en la determinación de la concentración de monómero dentro de las partículas y del reparto de los monómeros en el sistema, y en especial en sistemas con monómeros hidrofílicos. A pesar de que dicho reparto se ve influenciado por la presencia de polímero dentro de las partículas, los trabajos realizados por Mawell [59] y Guillot [49], permitieron hacer una simplificación del sistema, al encontrar que la relación de monómeros dentro de las gotas de monómero y las partículas era la misma, de tal forma que los estudios de los coeficientes de reparto, ayudan a resolver las expresiones cinéticas y a controlar la composición.

Efecto de la Temperatura sobre el coeficiente de reparto de la AAm.

Antes de evaluar el efecto de los cosolventes sobre los coeficientes de reparto de AAm entre la fase acuosa y la fase orgánica (BA), fue necesario cuantificar el coeficiente de reparto de la acrilamida en un sistema constituido solamente por agua y acrilato de butilo (H₂O-AB-AAm), evaluando a su vez el efecto de la temperatura, lo que sirve como base al evaluar los efectos producidos por cosolventes y surfactantes.

La figura (4-6) muestra los resultados experimentales para el reparto o distribución de la

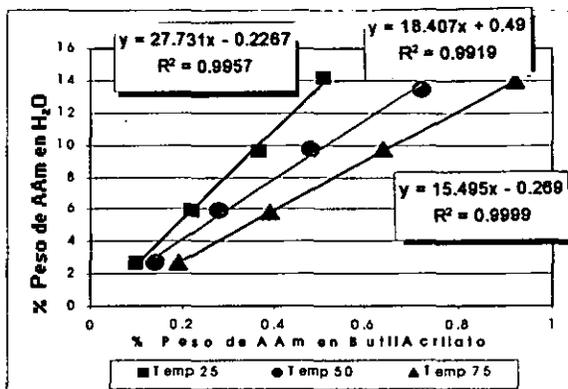


Figura 4-6: Determinación del coeficiente de reparto de Acrilamida entre Agua y Acrilato de butilo a diferentes temperaturas.

AAm entre la fase acuosa y la fase orgánica (AB) determinado a diferentes temperaturas, donde se aprecia que el coeficiente de reparto de la AAm entre la fase acuosa y el BA a 25°C (representado por el valor de la pendiente), tiene un valor de 27.73, lo que significa que la fracción de AAm en la fase orgánica de BA es 1/28 de la fracción de AAm en el agua, es decir, por cada 100 g de BA se disuelven 3.57 g de AAm. Asimismo se muestra que el coeficiente de reparto a 50°C y a 75°C es de 18.40 y 15.49 respectivamente, lo cual significa que al aumentar la temperatura a 75°C la fracción de AAm en la fase orgánica es 1/15 de la fracción de AAm en el agua, es decir, casi se duplica la cantidad de AAm disuelta en la fase orgánica (6.45 g de AAm en 100 g de BA). Esto quiere decir que un incremento en la temperatura favorece la distribución de una mayor cantidad de AAm en el BA disminuyendo su concentración en la fase acuosa.

En la figura (4-7) se presenta la curva de correlación entre el coeficiente de reparto y la temperatura, donde se nota una disminución del coeficiente de reparto de manera no lineal conforme aumenta la temperatura, lo cual indica que a una mayor temperatura la Acrilamida tiende a incrementar su concentración en la fase orgánica.

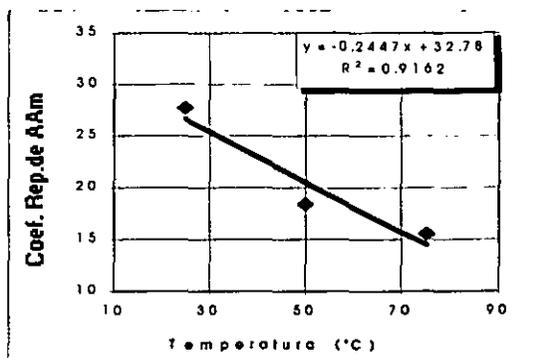


Figura 4-7: Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de reparto de la AAm entre Agua y Acrilato de butilo.

Temperatura	Coefficiente de Reparto Natural	Coefficiente de Reparto con BC
25°C	27.73	11.36
50°C	18.40	9.50
75°C	15.49	7.50

Tabla 4.5: Efecto del Butilcellosolve sobre el coeficiente de reparto de la AAm

Efecto del Butilcellosolve sobre el coeficiente de reparto de la AAm.

En esta parte se muestra el efecto de la presencia del butilcellosolve sobre el reparto de la Acrilamida entre el Agua y el Acrilato de butilo, a diferentes temperaturas y a diferentes concentraciones de Butilcellosolve (Sistemas con H₂O-AB-AAm-BC). En la figura (4-8) se muestran las curvas a partir de las cuales se obtuvo el coeficiente de reparto de la AAm. Un análisis de dichas curvas permite observar que la incorporación del butilcellosolve dentro del sistema provoca una modificación de los coeficientes de reparto de la AAm, aumentando su incorporación en la fase orgánica, lo que permite obtener materiales mucho más homogéneos durante la polimerización.

Comparando con la figura (4-6) se observa que a cualquier temperatura, el coeficiente de reparto disminuye alrededor de un 50% al adicionar Butilcellosolve al sistema, la tabla (4.5) muestra los cambios en el coeficiente de reparto.

La disminución del coeficiente de reparto es más notoria al aumentar la concentración del

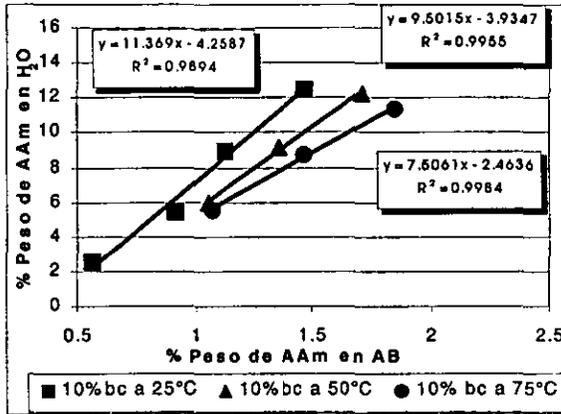


Figura 4-8: Coeficiente de reparto de AAm entre el Agua y Acrilato de butilo, con la incorporación de 10% de Butilcellosolve, a diferentes temperaturas.

BC, provocando que el coeficiente de reparto de la AAm disminuya hasta un 78%, pasando de 27.73 con 0% de BC a 11.36 con 10% de BC y hasta 6.029 al incorporar un 20% de BC, a 25°C (ver figura 4-9). Lo cual significa que ahora 1/6 de la cantidad de acrilamida disuelta en el agua se disuelve en el Acrilato de Butilo, comparado con el 1/27 que se tenía antes de incorporar el BC. La figura (4-10) muestra la relación entre la temperatura y el coeficiente de reparto para un sistema con BC, donde se aprecia que el coeficiente de reparto disminuye de manera lineal a razón de 0.07 unidades por cada grado centígrado, mientras que para el caso en el que no se incorpora BC, el coeficiente de reparto disminuye a razón de 0.2447 unidades por grado centígrado (ver figura 4-7), con lo que se puede decir que cuando se incorpora BC al sistema el coeficiente de reparto disminuye más lentamente que en sistemas donde no se incorpora. Una vez incorporado el BC, el coeficiente de reparto disminuye un 33% al pasar de 25°C a 75°C, mientras que para el sistema sin BC, el coeficiente de reparto disminuye hasta un 44%. Se puede decir entonces que el uso de BC disminuye el efecto de la temperatura sobre el reparto, sin embargo, la presencia del BC disminuye un 50% el coeficiente a cualquier temperatura, lo que indica que su presencia tiene un mayor efecto que la temperatura en la disminución del coeficiente de reparto.

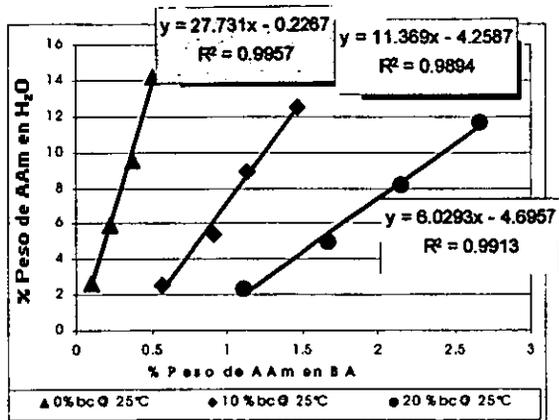


Figura 4-9: Efecto de la concentración del Butilcellosolve sobre el coeficiente de reparto de la Acrilamida.

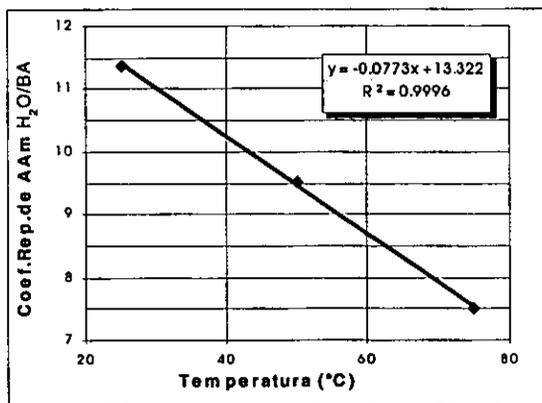


Figura 4-10: Relación de la temperatura con el coeficiente de reparto de la Acrilamida al incorporar 10% de BC.

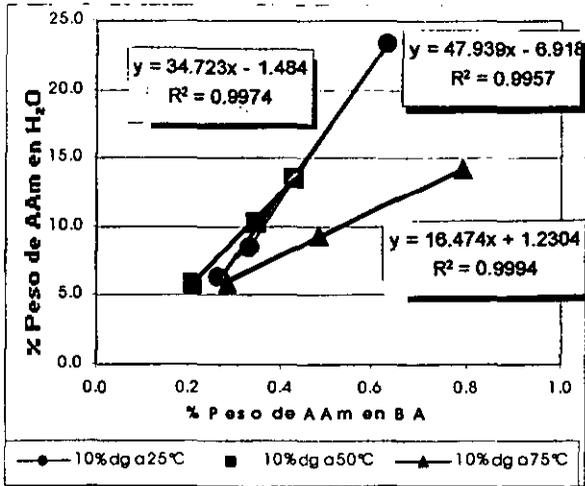


Figura 4-11: Efecto del Dietilenglicol sobre el coeficiente de reparto de la AAm, a diferentes temperaturas.

Efecto del Dietilenglicol sobre el coeficiente de reparto de la AAm.

De la misma forma que se analizó el efecto de la incorporación del Butilcellosolve dentro del sistema, los resultados experimentales para un sistema que incorpora Dietilenglicol (H₂O-AB-AAm-DG) se resumen en las figuras (4-11) y (4-12). Dichas gráficas muestran un efecto similar al causado por el butilcellosolve sobre el coeficiente de reparto de la AAm, sin embargo, al comparar los valores con los sistemas que no contienen cosolvente (ver figura 4-6), se aprecia que los coeficientes son modificados, pero en sentido inverso al provocado por el BC, incrementando la concentración de AAm en la fase acuosa. En el caso de los sistemas con un 10% de DG en la mezcla, los valores de los coeficientes de reparto natural de la AAm se comparan con los coeficientes obtenidos al incorporar DG (ver la tabla 4.6).

También en la tabla 4.6 y en la figura (4-12) se puede observar que el coeficiente de reparto de la Acrilamida entre el Agua y el Acrilato de Butilo tiende a disminuir cuando aumenta la temperatura, manifestando en este sentido un comportamiento similar a los sistemas formulados con Butilcellosolve.

Temperatura	Coefficiente de Reparto Natural	Coefficiente de Reparto con DG
25°C	27.73	47.03
50°C	18.40	34.72
75°C	15.49	16.47

Tabla 4.6: Efecto del Dietilenglicol sobre el coeficiente de reparto de la Acrilamida

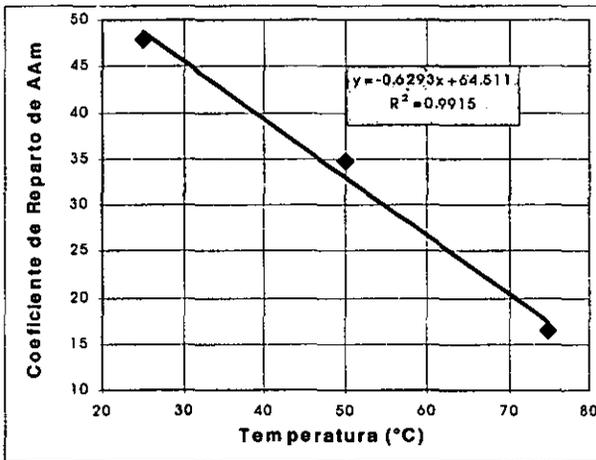


Figura 4-12: Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de reparto de AAm en Agua y BA, con 10% de DG.

Debido a que el DG tiende a incrementar la concentración de la AAm en la fase acuosa resulta claro que no es conveniente su empleo como cosolvente en la polimerización en emulsiones de BA-AAm, ya que se provoca un efecto contrario al planteado, en el que se busca incorporar la mayor cantidad posible de AAm dentro de las partículas, mediante la modificación de su coeficiente de reparto.

Efecto del grado de etoxilación de surfactantes no iónicos sobre el coeficiente de reparto.

Además del efecto de cosolventes como el Butilcellosolve y el Dietilenglicol sobre el coeficiente de reparto de la Acrilamida entre el Agua y el Acrilato de butilo, en esta parte se presentan los resultados del estudio en el que se incorporaron surfactantes con diferentes grado de etoxilación con el fin de evaluar el efecto sobre el coeficiente de reparto de la Acrilamida entre Agua y Acrilato de butilo a 25°C, en lo que sería un sistema constituido por **H₂O-BA-AAm-surfactante**.

Se aprecia claramente en la figura (4-13) que no existe un efecto significativo sobre el coeficiente de reparto de la Acrilamida (pendiente de la curva) con el cambio en la longitud de cadena etoxilada. En la tabla (4.7) se muestra la fórmula y el número de moles de óxido de etileno (grado de etoxilación) de los surfactantes empleados. Sin embargo, en comparación con los sistemas formados sólo por **H₂O-BA-AAm**, si existe una disminución en el coeficiente de reparto, ya que a 25°C el reparto natural de la AAm es de 27.7, mientras que disminuye a valores alrededor de 23 unidades cuando se incorpora un surfactante no iónico al sistema.

Esta disminución del coeficiente de reparto de la AAm provocada por la presencia de surfactantes, puede deberse a la competencia entre los surfactantes y la AAm por ocupar la fase acuosa, desplazando una parte de esta última hacia la fase orgánica (AB). Inclusive se presenta un mayor efecto cuando el número de moles de óxido de etileno (OE) es de 40 (Disponil OP4070), debido a que a un mayor número de unidades de OE aumenta la interacción con el agua a través de enlaces de hidrógeno, impidiendo la asociación del agua con las moléculas de Acrilamida, provocando que en la presencia de un compuesto hidrofóbico como el Acrilato de butilo ésta tienda a desplazarse hacia la fase orgánica en una mayor proporción.

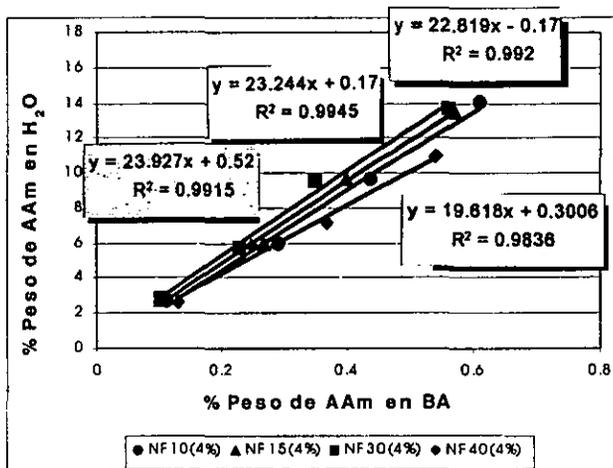


Figura 4-13: Efecto del grado de etoxilación de los surfactantes sobre el coeficiente de reparto de la AAm en Agua-AB a 25°C.

Surfactante	Fórmula	Moles de Oxido de Etileno	PM
Disponil NP 1000	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$	10	660
Emulgin W 1500	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{15}H$	15	880
Disponil A 3065	$C_{12}H_{25}(C_2H_4O)_{30}H$	30	1506
Disponil OP 4070	$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_{40}H$	40	1966

Tabla 4.7: Características de los surfactantes utilizados en el estudio de coeficiente de reparto de AAm

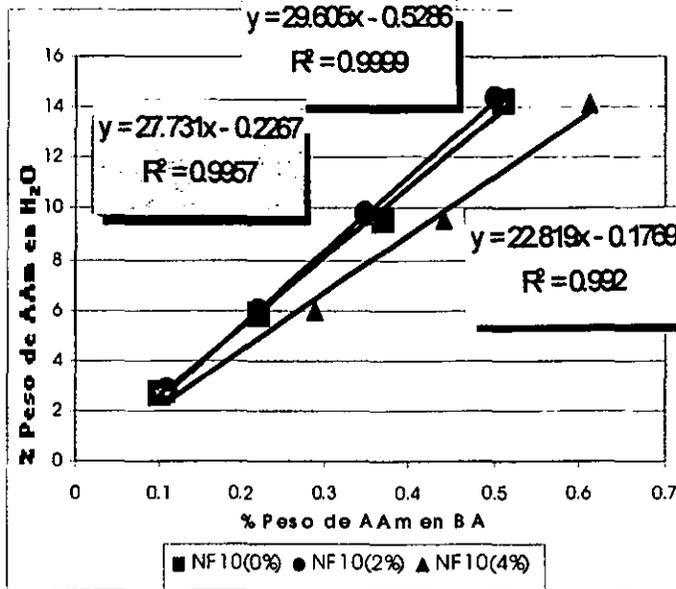


Figura 4-14: Efecto de la concentración de surfactante sobre el coeficiente de reparto de la AAm entre Agua y Acrilato de butilo.

Por otro lado también se evaluó el efecto de la concentración de surfactante sobre el coeficiente de reparto de la Acrilamida entre el Agua y el Acrilato de Butilo. Los resultados de dicha evaluación se muestran en la figura (4-14) donde se puede ver que no existe un efecto real sobre el coeficiente de reparto cuando se utiliza un 2% de surfactante, en cambio sí aparece una ligera disminución de dicho coeficiente de reparto cuando la concentración del surfactante es del 4%. Esto llevó a pensar que existe un punto crítico de concentración del surfactante en el cual empieza a interactuar lo suficiente con el agua de forma que la Acrilamida es desplazada por el surfactante, moviéndola hacia la fase orgánica (BA). Este estudio se hizo sólo para el surfactante no iónico de 10 moles de óxido de etileno (Disponil NP 1000), a 25°C.

4.2 Síntesis de Copolímeros en Emulsión.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir de la síntesis en emulsión de copolímeros de BA-AAm bajo diferentes condiciones experimentales, con el fin de evaluar la composición y distribución del polímero en el látex al modificar el coeficiente de reparto de la AAm, según se estudió en la sección (4.1) y evaluar además el efecto de algunas variables de formulación sobre la distribución de la AAm ya como parte del polímero en el látex final. Para ésto se determinó la distribución de polímero dentro de las diferentes fases del látex así como su composición, haciendo un balance de la distribución final de AAm en el látex a través de un parámetro definido como Índice de reparto de Acrilamida (ec 4.5), el cual indica la relación en peso de AAm en la fase acuosa con respecto a la que hay en las partículas.

$$\text{Índice de reparto de Acrilamida} = \frac{\% \text{ de Acrilamida en la fase acuosa}}{\% \text{ de Acrilamida en las partículas}} \quad (4.5)$$

La tabla (4.8) muestra de forma global las principales variables estudiadas en el diseño experimental correspondiente a las reacciones de polimerización en emulsión.

Bajo ciertas consideraciones teóricas se pensó que el sistema podría presentar la formación de polímero tanto en la fase acuosa como en las partículas, por lo que resultó importante determinar la composición y cantidad de material polimérico distribuido entre las fases y emplearla como otra de las variables respuesta en el estudio de las condiciones experimentales (variables control), que teóricamente afectan los mecanismos involucrados en el proceso de polimerización descritos en el capítulo dos.

A continuación se presentan los resultados del balance de distribución y composición del material entre las diferentes fases y el análisis realizado para cada una de las reacciones de polimerización. Además se llevó a cabo la **caracterización de los látices** obtenidos (viscosidad, tamaño de partícula, densidad, conversión, y estabilidad entre otras propiedades) ya que también proporcionaron valiosa información en la elucidación de los mecanismos involucrados en el proceso de polimerización en emulsión.

Variable Control	Experimentos	Variable Respuesta 1	Variable Respuesta 2
% No Volátiles	BAAM 1 a 4	% AAm en Copolímero	Distribución de AAm en látex
Iniciadores	BAAM 5 a 7 y 11	% AAm en Copolímero	Distribución de AAm en látex
Surfactantes	BAAM 8 a 10	% AAm en Copolímero	Distribución de AAm en látex
Cosolvente	BAAM 12 a 15	% AAm en Copolímero	Distribución de AAm en látex

Tabla 4.8: Principales variables respuesta y control

Reacción	Viscosidad (cps/60rpm)	Densidad (g/mL)	Conversión (%)	Dp Volumen (nm)	P.D.	pH _{final}	Num.Part / cm ³ látex
BAAM-1	1.9	1.0079	94.65	100.5	1.63	2.89	118800
BAAM-2	4.31	1.0257	97.47	79.1	1.84	2.91	295970
BAAM-3	23.7	1.0359	98.07	92.15	1.54	2.71	387074
BAAM-4	2560	1.0475	100	116.2	1.68	4.33	405065
BAAM-5	2.4	1.0183	98.31	60.75	1.62	3.11	203841
BAAM-6	2.5	1.0147	100	72.5	1.21	1.81	158075
BAAM-7	5.21	1.0055	89.34	135.75	1.46	7.12	93760
BAAM-11	1.95	1.0165	100	65.3	1.26	1.97	178472
BAAM-8	1800	1.0469	100	149.1	1.83	2.92	321952
BAAM-9	1160	1.0459	100	114.15	1.82	2.49	412162
BAAM-10	4200	1.0248	100	19.1-165.8-590.9	-	2.8	289589
BAAM-12	4.51	1.0254	97.84	102.9	1.19	2.79	236703
BAAM-13	4.94	1.0245	99.11	93.3	1.35	2.72	253302
BAAM-14	431	1.1650	100	128.65	1.42	2.85	389078
BAAM-15	610	1.0463	100	118.25	1.53	3.62	413961

Tabla 4.9: Caracterización global de emulsiones BAAM-1 a BAAM-15

4.2.1 Caracterización de Látex y de Polímeros.

Caracterización de Látices y Cinética de Reacción.

En la tabla 4.9 se presenta un resumen de la caracterización de los látices obtenidos con los resultados de conversión, viscosidades, tamaño de partícula promedio, y pH. En la figura 4-15 se grafican la población de partículas generadas en cada diseño experimental.

Composición de Copolímeros y Distribución de AAm en el Látex.

Como se describió en el método experimental fue necesaria la separación de la fase acuosa y de las partículas de polímero de los látices obtenidos, así como la síntesis de estándares mediante polimerización en solución para poder determinar:

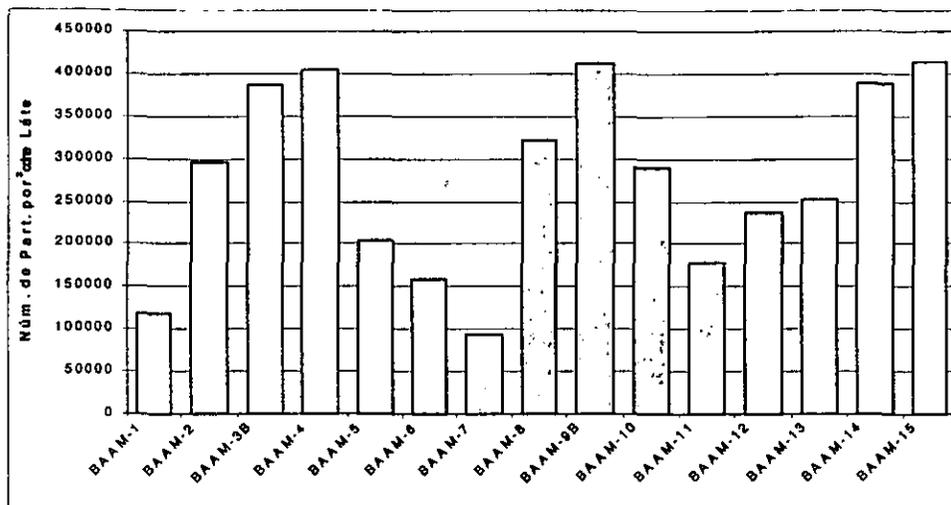


Figura 4-15: Número de partículas promedio para los látices sintetizados.

1. La distribución de polímero entre las fases (partículas y agua)
2. La composición del copolímero formado.

La determinación de *monómero residual* por cromatografía de gases arrojó valores debajo del 0.1% para todas las reacciones de síntesis, mientras que el contenido de *no volátiles* estuvo muy cercano al formulado teóricamente, alcanzando *conversiones* del 100%, lo que permitió asegurar una transformación completa de los monómeros.

En la separación de los látices mediante ultracentrifugación, se obtuvieron en muchos de los casos tres fases dentro de los tubos de ultracentrifugado:

- La fase del fondo formada por las partículas de polímero creando un depósito redispersable.
- Una segunda fase transparente en la parte superior, correspondiente al suero (agua con material soluble).
- Una tercera fase situada entre las dos anteriores, de apariencia opaca.

Una vez cuantificada la cantidad de material sólido presente en cada una de las fases, el análisis por IR de las fracciones sólidas de cada fase permitió conocer la composición de los materiales de cada una de las fases. El cálculo de la composición se hizo mediante la curva de correlación obtenida por IR, en donde se relacionan la composición de copolímeros de composición conocida (sintetizados en solución) con el Índice de Amida (ver sección 3.2.5). Debido a que se encontró que los materiales del suero arrojaban valores bajos de Índice de Amida (menores a 0.58) y que los polímeros obtenidos de las partículas precipitadas arrojaban valores altos de Índice de Amida, (mayores a 9.89) se utilizaron ecuaciones diferentes, asociadas con bajos y altos niveles así como una tercera expresión para valores intermedios de Índice de Amida pero derivadas de la misma curva de correlación (figura 3-8).

Mediante un balance de masa se calculó la cantidad de polímero en la fase acuosa (suero) y en las partículas, determinando así la distribución total de AAm en el látex, sin embargo existe cierta imprecisión (1% aprox.) en el balance de masa debido a que algo del polímero soluble en la fase acuosa permaneció absorbido en la superficie de las partículas. Aunque no se utilizó en este trabajo, Zozel [20] propuso un método para cuantificar tanto el polímero soluble en la fase acuosa como el polímero soluble en agua que permanece en la superficie de las partículas poliméricas.

La composición del copolímero formado en las partículas de látex sedimentadas se obtuvo mediante el uso de las expresiones (3.54 y 3.55), y la del copolímero presente en la fase acuosa mediante el empleo de la ecuación (3.56). Las composiciones determinadas se presentan en las tablas (4.10 y 4.11).

Los valores de índice de Amida de la tabla (4.11), fueron calculados a partir de la diferencia entre la cantidad de Acrilamida total en el látex y la cantidad de Acrilamida encontrada en las partículas.

La tabla (4.12) muestra la composición de las fracciones de copolímero soluble en la fase acuosa (obtenido del suero del látex ultracentrifugado), la composición de las fracciones de copolímero insolubles (partículas poliméricas obtenidas por sedimentación al ultracentrifugar), y la distribución de AAm entre las diferentes fases del sistema para los látices obtenidos en cada serie de experimentos. En la figura (4-16) se compara gráficamente la cantidad de Acrilamida obtenida tanto en las partículas como en la fase acuosa.

MUESTRA	Índice de Amida (I_{Am})	Composición (% AAm)	Ecuación de cálculo
BAAM-1	0.0727	2.2481	3.54
BAAM-2	0.0448	1.4437	3.54
BAAM-3B	0.0708	2.1943	3.54
BAAM-4	0.1200	3.5460	3.54
BAAM-5	0.0701	2.1733	3.54
BAAM-6	0.0869	2.6449	3.54
BAAM-7	0.2892	7.3244	3.55
BAAM-8	0.1118	3.3256	3.54
BAAM-9B	0.1750	4.9619	3.54
BAAM-10	0.2809	7.1910	3.55
BAAM-11	0.1437	4.1676	3.54
BAAM-12	0.5477	11.4788	3.55
BAAM-13	0.4884	10.5260	3.55
BAAM-14	0.8042	15.6014	3.55
BAAM-15	0.4447	9.8233	3.55

Tabla 4.10: Contenido de AAm en el polímero de las partículas (determinación por IR)

Muestra	Índice de Amida (I_{Am})	Composición (% AAm)	Ecuación de cálculo
BAAM-1	12.3102	75.5399	3.56
BAAM-2	24.4158	86.5624	3.56
BAAM-3B	29.5395	89.6287	3.56
BAAM-4	39.5692	94.3339	3.56
BAAM-5	16.0874	79.8473	3.56
BAAM-6	7.6388	67.8590	3.56
BAAM-7	2.3570	48.9326	3.56
BAAM-8	19.6469	83.0646	3.56
BAAM-9B	32.8279	91.3276	3.56
BAAM-10	48.3939	97.5744	3.56
BAAM-11	14.0126	77.6247	3.56
BAAM-12	1.9987	46.2782	3.56
BAAM-13	2.7914	51.6555	3.56
BAAM-14	1.0421	35.7962	3.56
BAAM-15	8.0509	68.7047	3.56

Tabla 4.11: Contenido de Acrilamida en el polímero obtenido del suero

Reacción	Fracc. Peso de AAm	Fracc. Peso de AAm	% Peso Global	% Peso Global
	en Polímero del suero	en Polímero de Partículas	AAm en Suero	AAm en Partículas
BAAM-1	0.7553	0.0225	90.67	9.33
BAAM-2	0.8656	0.0144	93.84	6.16
BAAM-3B	0.8963	0.0219	90.46	9.54
BAAM-4	0.9433	0.0355	84.10	15.90
BAAM-5	0.7985	0.0217	90.41	9.59
BAAM-6	0.6786	0.0264	88.43	11.57
BAAM-7	0.4893	0.0732	60.67	39.33
BAAM-8	0.8306	0.0332	85.63	14.37
BAAM-9B	0.9133	0.0496	77.68	22.32
BAAM-10	0.9757	0.0719	66.41	33.59
BAAM-11	0.7762	0.0417	81.03	18.97
BAAM-12	0.4628	0.1148	51.32	48.68
BAAM-13	0.5165	0.1053	54.82	45.18
BAAM-14	0.3580	0.1560	29.36	70.64
BAAM-15	0.6870	0.0982	55.38	44.62

Tabla 4.12: Distribución de AAm en el Látex y en polímero

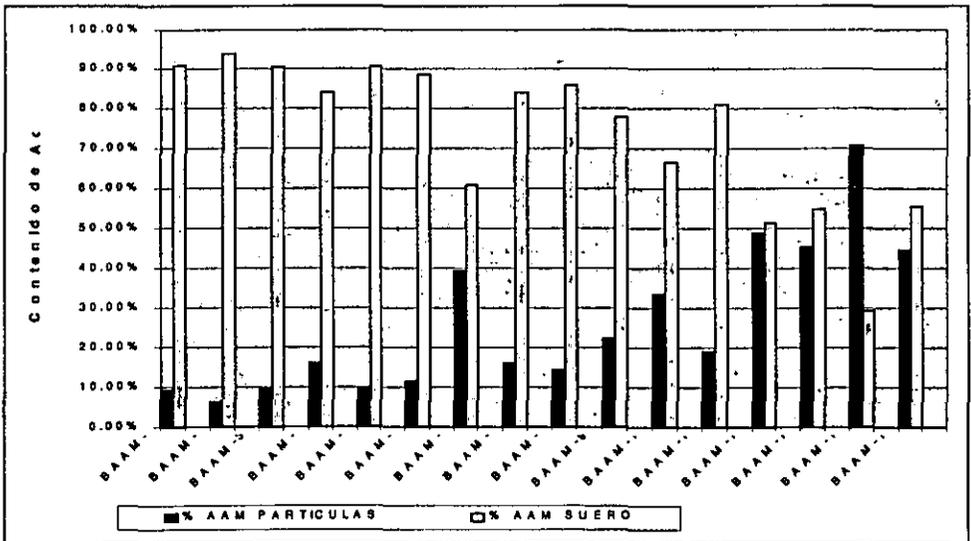


Figura 4-16: Balance global de la distribución de Acrilamida obtenida como polímero en las partículas y en el suero.

4.2.2 Evaluación de parámetros experimentales.

Es fundamental no perder de vista que uno de los objetivos principales en el desarrollo del presente trabajo consistió en evaluar las mejores condiciones de formulación y de proceso que permitieran incorporar la mayor cantidad de Acrilamida en las partículas poliméricas, a través de la modificación del coeficiente de reparto de la Acrilamida entre el Agua y el Acrilato de butilo, con el fin de producir un polímero de Acrilamida y Acrilato de Butilo lo más homogéneo posible. Los estudios sobre la distribución de AAm así como sobre la composición del polímero permitieron obtener ciertos resultados y analizarlos en función de variables experimentales específicas. Enseguida se lleva a cabo un análisis en el que se muestran los efectos de dichas variables sobre la distribución de AAm así como su relación con la modificación de los coeficientes de reparto a través de un parámetro definido como Índice de Reparto de AAm en el Látex.(ec.4.6)

$$\text{Índice de Reparto de AAm} = \frac{\% \text{ de Acrilamida copolimerizada en el látex}}{\% \text{ de Acrilamida copolimerizada en las Partículas}} \quad (4.6)$$

Efecto del contenido de no volátiles (Relación M/W)

En la figura (4-17) se puede observar que al aumentar la relación M/W , la cual fue definida en la sección (2.2.1) como la relación entre de la cantidad de monómeros y la cantidad de agua presente en la formulación, existe un cambio en la distribución de AAm entre la fase acuosa (suero de la emulsión) y las partículas poliméricas. Para el caso en el que la relación M/W posee valores de 0.1, 0.25, y 0.43 (correspondientes al 10%, 20% y 30% de No Volátiles) la concentración de AAm parece no modificarse sustancialmente, dados las cantidades de AAm con las que se formularon las emulsiones (2%, 4%, 6%, y 8% en peso global para emulsiones al 10%, 20%, 30% y 40% de No Volátiles). En cambio cuando la relación M/W alcanza el valor de 0.67 (emulsiones al 40% de No Volátiles) se aprecia que la concentración de AAm dentro de las partículas se incrementa hasta un 15% del peso total de Acrilamida, lo que representa casi el doble, respecto a las otras formulaciones. Dichos efectos concuerdan con los estudios realizados por Guillot y Henricus ([2], [49] y [48]), revisados en la sección (2.2.1), donde se explica que debido a la disminución de la fase acuosa y al aumento de la fase orgánica (gotas de monómero y de partículas de polímero), los monómeros altamente hidrofóbicos (en este caso la AAm) cuya

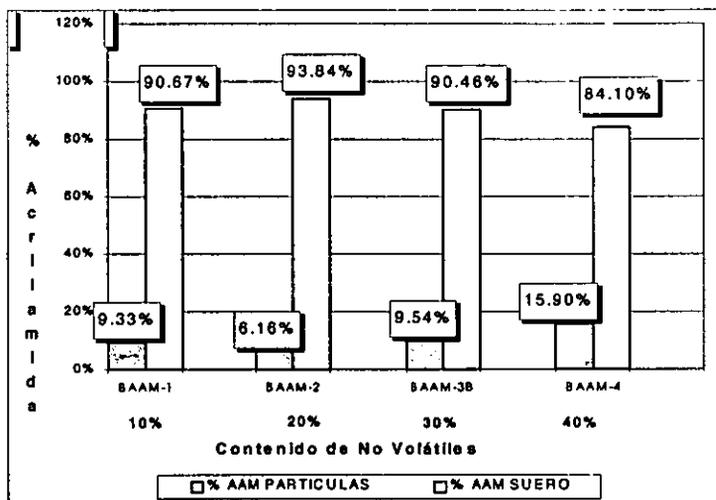


Figura 4-17: Efecto del contenido de no volátiles (relación M/W) sobre la distribución de AAM en los látexes BAAM-1 BAAM-4

naturaleza es homopolimerizar en la fase acuosa, incrementan su probabilidad de penetrar en las partículas, sobre todo cuando a un radical generado en la fase acuosa se ha adherido alguna cantidad de otro monómero mucho más hidrófobo.

Evidentemente existen otros parámetros determinantes en la incorporación dentro de las partículas, como lo es la relación mínima de AB-AAM en la cual los radicales adquieren propiedades hidrófobas, así como las reactividades relativas de dichos monómeros. A la vez la concentración del otro monómero (en este caso el Acrilato de Butilo) se convierte en un factor muy importante, ya que la posibilidad de incorporar unidades de este monómero en un radical generado en la fase acuosa, con mayor contenido de AAM depende de qué tanto monómero de AB esté disponible en la fase acuosa. Obviamente esto tiene relación directa con la solubilidad de los monómeros en el agua, por lo que a mayor solubilidad del monómero hidrófobo, mayor el número de radicales oligoméricos generados en la fase acuosa que penetrarán las partículas y por lo tanto una mayor incorporación de AAM. Con base en estos argumentos se puede pensar que una mayor relación M/W facilita la incorporación de radicales hacia las partículas, ahora

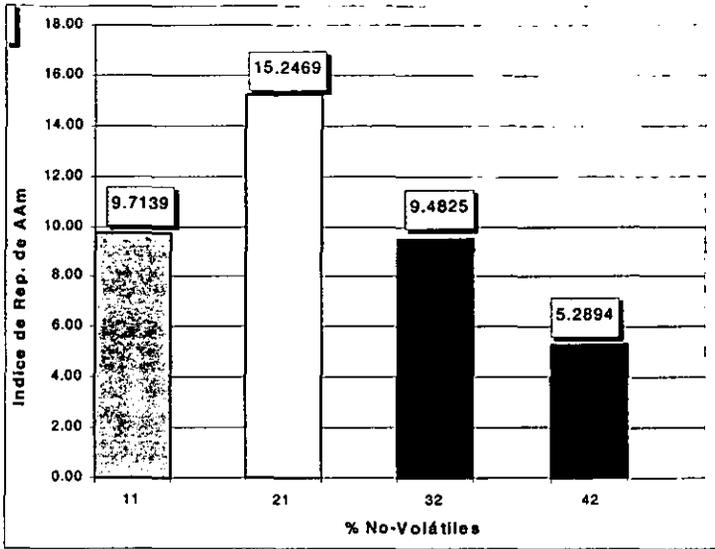


Figura 4-18: Efecto del contenido de no volátiles sobre el índice de reparto de AAm en los látices BAAM-1 a BAAM-4.

en mayor número, por lo tanto el cambio en la relación M/W tiene un efecto sobre el reparto o distribución de AAm dentro del sistema provocado por mecanismos cinéticos.

Además del efecto de la relación M/W sobre el contenido de AAm en las partículas, la figura (4-18) permite observar los resultados obtenidos al determinar el efecto de dicho parámetro pero sobre el índice de reparto de AAm del látex, permitiendo comparar los resultados del primer estudio sobre coeficientes de reparto, con este índice de reparto pero ahora en los látices producidos. De esta forma se aprecia que un aumento en el contenido de los no volátiles (con el evidente aumento en la relación M/W) produce una disminución en el valor del índice de reparto de la AAm, lo que significa un aumento de AAm hacia en las partículas.

Comparando estos resultados con los del estudio de coeficiente de reparto de AAm hecho en la primera parte, se aprecia que para aquellas emulsiones con 10% de no volátiles y con una temperatura de reacción de $55^{\circ}C$, el índice de reparto de AAm (9.71) es aproximadamente la mitad del coeficiente de reparto de AAm en Agua-BA (18.4), a una temperatura de $50^{\circ}C$, lo que

indica que además de los efectos cuantificados en función de la temperatura, la formulación en emulsión y los mecanismos propios de la reacción alteran la distribución de AAm, favoreciendo su incorporación en las partículas.

Por otro lado, el análisis del comportamiento cinético permite corroborar algunos de los resultados encontrados en la distribución de AAm, esto se puede observar en la tabla 4.8 así como en la figura 4-19, donde se observa que la conversión se incrementa al aumentar la relación monómeros/agua (W/O) como consecuencia de un aumento en la velocidad de polimerización, debido a un incremento en el número de partículas generadas aumentando la probabilidad de captura de radicales poliméricos y por lo tanto una mayor incorporación de AAm en las partículas.

Asimismo la viscosidad del sistema (ver figura 4-20) se incrementa como consecuencia de una mayor concentración de partículas de polímero y una mayor interacción entre éstas, lo cual concuerda con los demás resultados. Se puede apreciar que para un 40% de relación monómeros-agua, la viscosidad se incrementa sustancialmente, debido al mayor número de partículas, tomando en cuenta que es probable que la mayor parte de la Acrilamida quede en la superficie de las partículas provocando una mayor interacción entre éstas y la fase acuosa, lo que incrementa la viscosidad del sistema. Además los modelos revisados en el marco teórico para estos sistemas coinciden con los resultados encontrados, donde se menciona que al incrementar la relación monómero/agua (M/W) se produce una mayor incorporación del monómero hidrofílico en las partículas, [49], [50], [51], [52].

Efecto del sistema de iniciadores.

Un diseño de experimentos, permitió evaluar el efecto de cuatro diferentes sistemas de iniciador sobre la distribución de AAm en el sistema. Donde las condiciones de reacción a las que se evaluaron estos experimentos fueron a un *10% de No Volátiles*, igual a la reacción **BAAM-1**, correspondiente al experimento anterior (secc.4.2.2), por lo que este látex y el etiquetado como **BAAM-5** son prácticamente el mismo, obteniéndose un contenido de AAm en las partículas de 9.33% y de 9.59%, respectivamente.

La figura (4-21) muestra cómo en este diseño de experimentos, el látex **BAAM-7** incrementa notablemente su contenido de AAm en las partículas como consecuencia de utilizar un iniciador

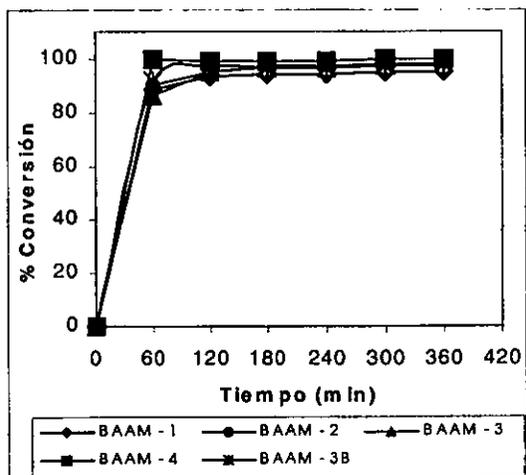


Figura 4-19: Cinética de conversión para reacciones BAAM-1 a BAAM-4

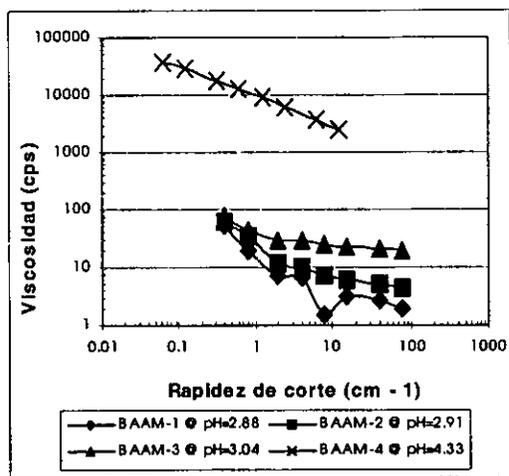


Figura 4-20: Viscosidad Brookfield (spdl 18). BAAM-1 a BAAM-4

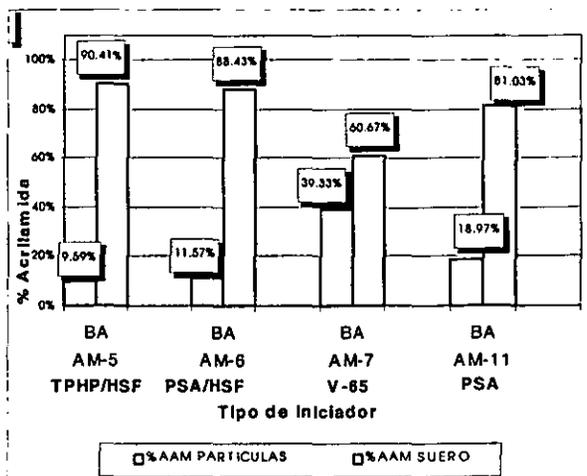


Figura 4-21: Efecto del tipo de iniciador sobre la distribución de AAm en los látices BAAM-5 a BAAM7 y BAAM-11

AZO (V-65), con un 39.33% del total de AAm dentro de las partículas, mientras que sólo existe una ligera diferencia entre el sistema redox que utiliza TBHP (BAAM-5) y el de Peroxidisulfato de amonio (BAAM-6) con un 9.59% y un 11.57% de la AAm total en las partículas. Por otro lado se observa que la reacción BAAM-11 alcanzó una incorporación de AAm en las partículas de 18.97%, lo cual resulta casi un 85% más alta que la de la reacción BAAM-6, como consecuencia de un aumento en la temperatura de reacción.

Al mismo tiempo se aprecia a través de la gráfica (4-22) que el índice de reparto de la AAm experimenta una reducción considerable si se le compara con los coeficientes de reparto de Acrilamida, ya que bajo las mismas condiciones de temperatura (75°C) el coeficiente de reparto de la AAm pasa de 15.495 a 1.5429 en su valor de Índice de Amida que es el caso de la reacción BAAM-7 donde se empleó el iniciador AZO V-60; esto quiere decir que por 1 g que penetra en las partículas, 1.5 g quedan disueltos en la fase acuosa, lo que significa que casi el 40% de la Acrilamida cargada al sistema se incorporó en las partículas, resultando una ventaja cuando se busca incorporar la mayor cantidad de AAm.

La explicación de los efectos observados tienen que ver más con la afinidad de los iniciadores,

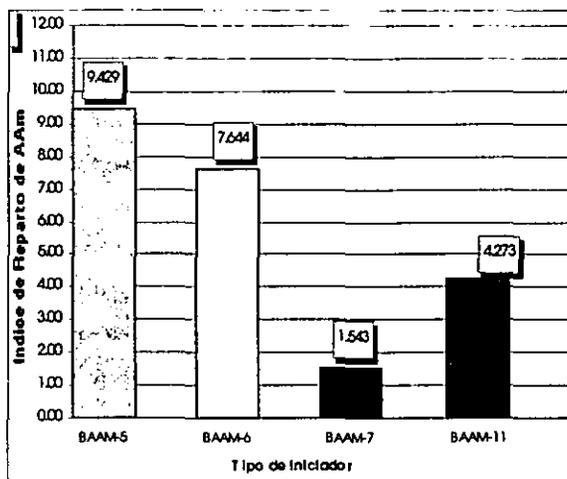


Figura 4-22: Efecto del tipo de iniciador sobre el indice de reparto de AAm en los látices BAAM-5 a BAAM-7, y BAAM-11

(incluyendo el tipo del reductor en los casos que se emplea) por alguna de las fases presentes, sin embargo, hay que tener en cuenta el efecto de la temperatura, sobre los resultados obtenidos, ya que esto puede ocultar el verdadero efecto del iniciador. La reacción BAAM-7 se llevó a cabo a 75°C debido a las características del iniciador ($t_{1/2} = 45 \text{ min a } 75^{\circ}\text{C}$), mientras que las reacciones BAAM-5 y BAAM-6 procedieron a 55°C , y la reacción BAAM-11, similar a BAAM-6 se llevó a cabo a 80°C , sin el empleo de SFS como reductor.

Para poder explicar un poco mejor los efectos de los iniciadores es necesario analizar sus características y las del sistema de polimerización completo. Primero que nada cabe recordar las etapas planteadas por Gardon [26] para una polimerización en emulsión (ver sección 2.1), y en segundo lugar es conveniente revisar las características de un sistema como el estudiado en este trabajo, en el que uno de los monómeros es altamente hidrofóbico (sección 2.2). Tomando en cuenta que durante la primera etapa de polimerización existe un número de partículas tan bajo, es evidente que la polimerización tiende a llevarse a cabo principalmente en la fase acuosa, por lo tanto el efecto del iniciador podría no ser apreciable, debido a que la mayor parte del polímero

crece a expensas del monómero más accesible en esos momentos en la fase acuosa, en este caso la AAm. Sin embargo, existen algunas cadenas que atrapan el poco monómero de BA que se encuentra en el agua y se vuelven cada vez más hidrofóbicas, dando origen en algunos casos a partículas poliméricas o que los radicales poliméricos puedan penetrar las mismas. Así en el momento en que se alcanza un número lo suficientemente grande de partículas resulta mucho más probable que los radicales generados en la fase acuosa penetren las partículas e inicien la polimerización dentro de las partículas, entonces se puede decir que el tipo de iniciador empleado también tiene una influencia en la solubilidad de los radicales generados y aquellos con una mayor solubilidad en el monómero hidrofóbico (BA) tenderán a penetrar más fácilmente en las partículas, sobre todo cuando se ha llegado a la etapa en la que todo el monómero se encuentra hinchando las partículas poliméricas.

Como consecuencia de una mayor penetración de radicales, la polimerización pasa de llevarse a cabo en la fase acuosa para ocurrir en las partículas, pero sin que esto asegure el arrastre de AAm hacia las partículas. No obstante, cuando el iniciador es completamente soluble en la fase orgánica, podría suceder que los radicales no tienen que pasar por la fase acuosa para iniciar la polimerización, evitando de este modo la polimerización de AAm en la fase acuosa, más aun, sólo la acrilamida contenida en las partículas tiende a copolimerizar. Esto es lo que podría explicar el porqué la reacción que emplea el sistema de iniciador AZO (V-60) alcanza una mayor incorporación de AAm en las partículas, sin embargo, hay que tomar en cuenta que dicho iniciador fue disuelto en etanol para incorporarse al sistema, lo cual también pudo contribuir en la disminución del coeficiente de reparto de la AAm, provocando una mayor incorporación en las partículas. Estos resultados concuerdan en gran medida con los estudios realizados por Anderson y Brouwer ([75]) sobre los efectos producidos por sistemas de iniciadores con diferentes propiedades hidrofóbicas.

En cuanto a la comparación de los sistemas que emplean TPHP o PSA (peroxidisulfato de amonio) y SFS como agente reductor, los resultados indican que la AAm se incorpora más a las partículas cuando se empleó sólo PSA, a pesar de ser mucho más soluble en la fase acuosa que el TPHP; sin embargo, bajo las mismas condiciones de temperatura la diferencia no es muy significativa. Este comportamiento puede ser explicado si se toma en cuenta la alta solubilidad del SFS en la fase acuosa, lo que puede disminuir las características hidrofóbicas de los radicales

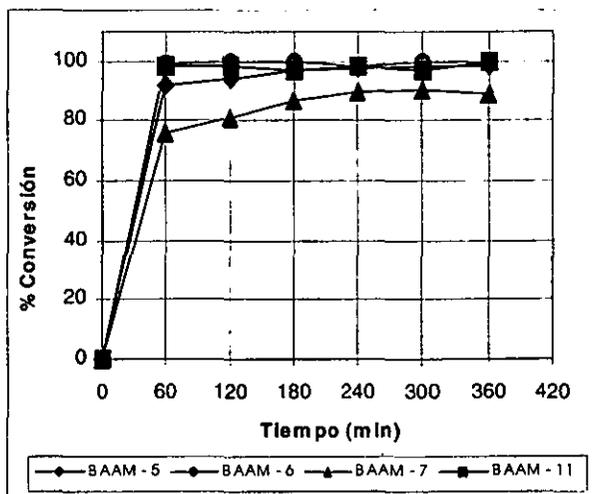


Figura 4-23: Cinética de conversión para reacciones BAAM 5 a BAAM7 y BAAM11

generados, minimizando así la penetración de estos radicales a las partículas aun cuando se use TPHP, que es muy afín a la fase orgánica.

Analizando por otro lado las características del látex final se puede apreciar a partir de las curvas cinéticas (figura 4-23), que los sistemas con PSA alcanzan una conversión más rápida, es decir, se incrementa la velocidad de polimerización, posiblemente porque se da una mayor polimerización en la fase acuosa, de manera paralela a la polimerización en las partículas, pero siendo penetradas por radicales mucho más pobres en AAm, si se compara con los sistemas que emplearon iniciadores menos solubles en la fase acuosa. La idea de una mayor polimerización en la fase acuosa debida a la nucleación homogénea, en los sistemas con iniciadores más solubles en agua, es reforzada al observar cómo el número de partículas generadas es mayor en comparación con los sistemas que usaron iniciadores más hidrófobos como lo es el iniciador AZO (ver figura 4-15).

La diferencia entre los dos sistemas que emplean PSA, también podría deberse a los efectos causados por la temperatura, más que por las características propias de los radicales, ya que el número de partículas producidas es muy similar, siendo notable el efecto en la concentración

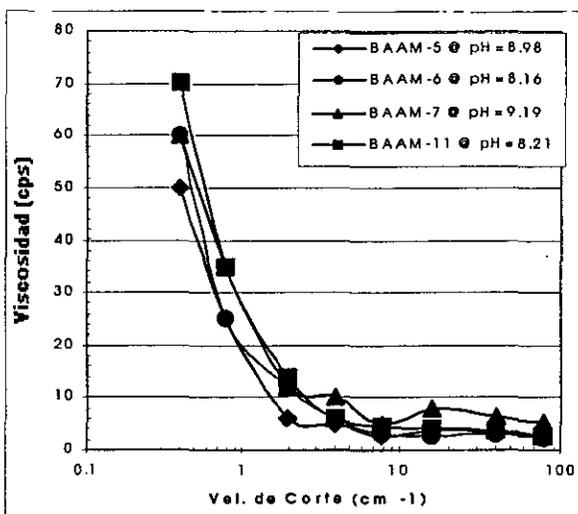


Figura 4-24: Viscosidad Brookfield (spdl 18) de látices BAAM5 a BAAM7 y BAAM11.

de AAm dentro de las partículas. Este efecto de la temperatura sobre una mayor distribución de AAm hacia las partículas concuerda con el estudio en los coeficientes de reparto presentado anteriormente donde se observó que un incremento en la temperatura disminuye el coeficiente de reparto de AAm provocando un mayor desplazamiento hacia la fase orgánica.

Los perfiles de viscosidad en este caso (ver figura 4-24), no muestran alguna diferencia sustancial debido a que la relación Monómeros/Agua es demasiado baja (20%).

Efecto del sistema de surfactantes.

En el caso del diseño de experimentos planeado para evaluar el efecto de los surfactantes sobre la distribución de AAm en el sistema y sobre su incorporación en las partículas, se llevaron a cabo 3 reacciones de síntesis, formuladas con un 2% en peso de un surfactante iónico y un surfactante no iónico, es decir un total de 4% en peso base polímero para cada reacción, la reacción BAAM-4, también se incluye en este análisis ya que está formulado bajo las mismas condiciones pero utilizando un sistema de emulsificantes complementario al estudio.

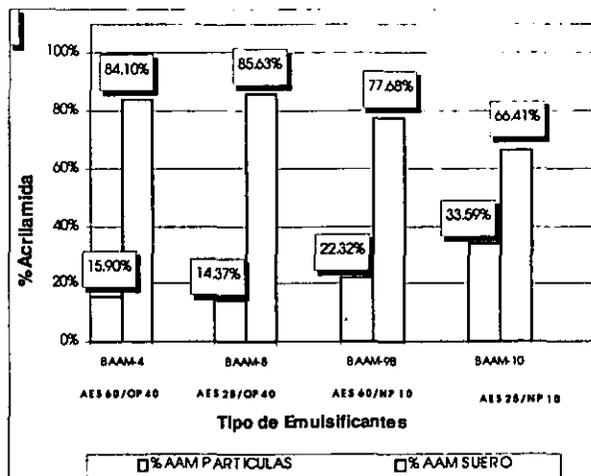


Figura 4-25: Distribución de AAm en los Látices BAAM-8 a BAAM-10

Los resultados de este estudio se presentan en la figura (4-25), donde se encontró que la reacción *BAAM-10* es la que presenta una mayor incorporación de AAm dentro de las partículas, alcanzando un valor de 33.59%, sin embargo este resultado puede ser discutible, ya que las altas viscosidades del látex final *BAAM-10* (ver figura 4-26) hacen pensar en la existencia de una gran cantidad de polímero disuelto en la fase acuosa, o posiblemente absorbido o copolimerizado en la superficie de las partículas lo que podría dar una falsa impresión de un verdadero desplazamiento de la AAm hacia las partículas.

En la primera parte de este trabajo, donde se estudiaron los efectos de varios emulsificantes no iónicos sobre el coeficiente de reparto de AAm en un sistema de H_2O y BA, no se encontró un efecto significativo al mover la longitud de cadena etoxilada del surfactante, sin embargo, sí se encontró una disminución de los coeficientes de reparto al incorporar un surfactante al sistema. Comparando los índices de reparto de AAm en los látices obtenidos en este estudio, se observan valores de 5.9 hasta 1.97, (ver figura 4-27) lo que significa que una combinación de surfactantes iónicos y no iónicos tiende a disminuir mucho más el coeficiente de reparto de la AAm durante la polimerización, favoreciendo su incorporación en las partículas.

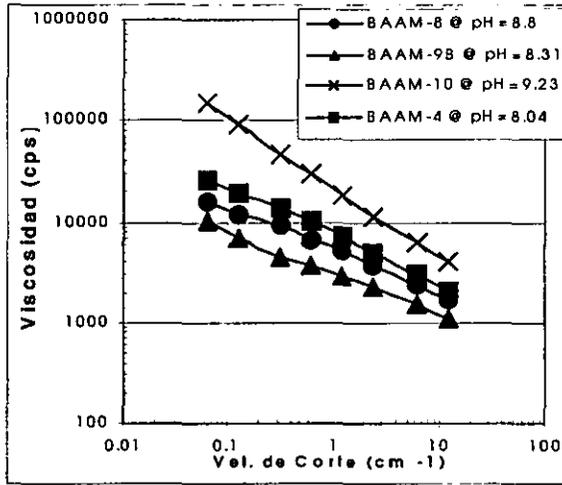


Figura 4-26: Curvas de viscosidad para látices BAAM-8 a BAAM10

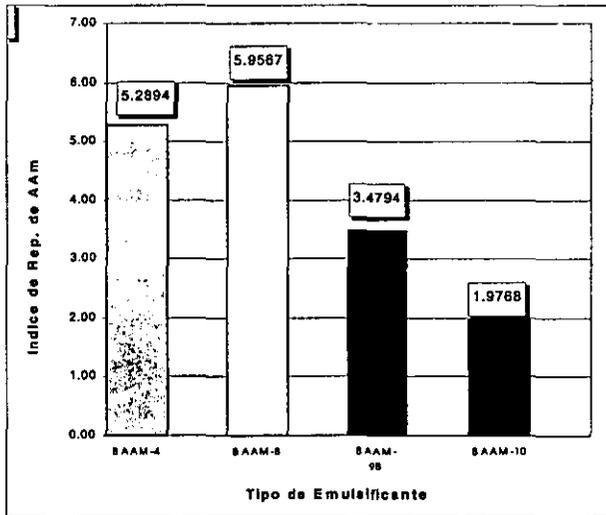


Figura 4-27: Efecto del Tipo de Surfactante sobre el Reparto de AAm en el látex.

Lo que se había observado en la primera parte experimental, donde un surfactante no iónico con una mayor longitud de cadena etoxilada (40 moles de óxido de etileno) promueve un mejor reparto de AAm hacia la fase orgánica, no concuerda totalmente con los resultados obtenidos durante la síntesis de látices, donde en términos globales, una menor longitud de cadena etoxilada, aumenta el reparto de AAm hacia las partículas, considerando que en los sistemas de polimerización se empleó una combinación de surfactantes iónicos y no iónicos.

El efecto de cada sistema sobre la incorporación de AAm puede tener su raíz en las características químicas de cada emulsificante. En la figura 4-28, se presenta un esquema idealizado de la forma en que estos emulsificantes estabilizan a las partículas en función de su estructura química, así como su interacción con la fase continua, mientras que en la tabla 4.9 se muestra un resumen de los efectos cuantitativos sobre la incorporación de AAm en las partículas, así como en el número de partículas generadas en cada sistema de emulsificantes.

Como se puede observar de dicha tabla, existe una mayor incorporación de AAm en los sistemas que emplean un emulsificante no iónico de menor grado de etoxilación (NP1000, 10 mol de OE), comparado con los que emplean OP4070 de 40 mol de OE, esto debido probablemente a que pueden permitir la penetración de radicales oligoméricos generados en la fase acuosa mucho más fácilmente, como consecuencia del tipo de estructura y del arreglo espacial alrededor de la partícula. Esto es, las moléculas de surfactante no iónico tienden a rodear y estabilizar las partículas de polímeros, formando con la parte hidrofílica (constituida por moléculas de óxido de etileno), una capa o nube protectora que proporciona estabilidad a la partícula mediante impedimento espacial, evitando que las partículas choquen y coagulen. Por lo tanto al ser mucho más pequeño el radio de la nube sobre la partícula, cuando se usan surfactantes con un menor grado de etoxilación, provoca que los oligoradicales más ricos en AAm puedan difundirse con mayor facilidad hacia las partículas. Por otro lado debido al carácter polar de la AAm y de la nube de surfactante, éstos tienden a repelerse dificultando aún más la difusión de la AAm hacia las partículas.

Otro aspecto que hay que considerar al comparar el par de sistemas que usan emulsificante de 40 moles de OE con el par que emplea emulsificante de 10 moles de OE es la parte hidrofóbica del surfactante, debido a que ambas son diferentes. El primer tipo de surfactante está constituido por un grupo octil, mientras que el segundo contiene un grupo nonil, lo que hace pensar en el

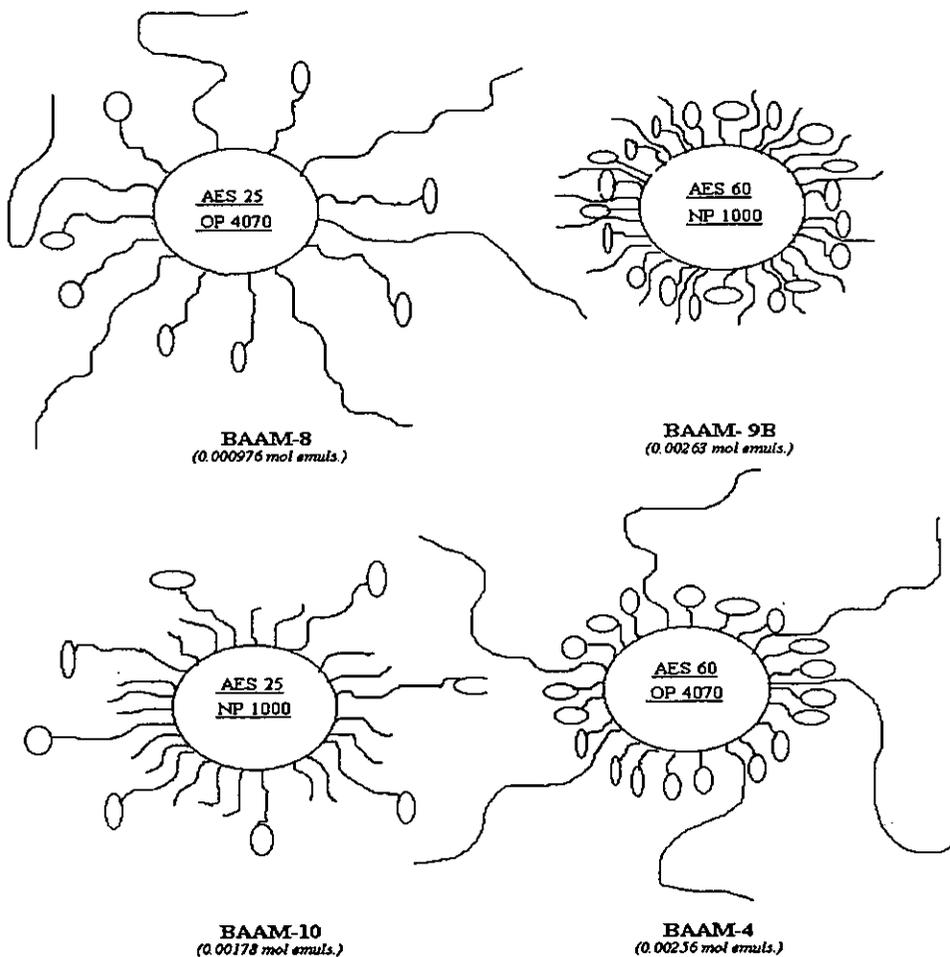


Figura 4-28: Esquema idealizado de partículas estabilizadas por los distintos sistemas de emulsificante. (AES-60, AES-25, NP 1000, OP4070)

Reacción	% Mol Emulsificantes					Moles		Num.Part / cm ³
	AES 60	AES25	NP1000	OP4070	TOTAL	Oxido Etileno		
BAAM-1	3.41 E -03			1.32 E -03	4.73 E-03	8.69 E -02	118800	
BAAM-2	6.83 E -03			2.65 E -03	9.47 E-03	1.74 E -01	295970	
BAAM-3B	1.02 E -02			3.97 E -03	1.42 E-02	2.61 E -01	387074	
BAAM-4	1.36 E -02			5.29 E -03	1.89 E-02	3.48 E -01	405065	
BAAM-5	6.83 E -03			2.65 E -03	9.47 E-03	1.74 E -01	203841	
BAAM-6	6.83 E -03			2.65 E -03	9.47 E-03	1.74 E -01	158075	
BAAM-7	6.83 E -03			2.65 E -03	9.47 E-03	1.74 E -01	93760	
BAAM-8		7.31 E-03		5.29 E -03	1.26 E-02	3.94 E -01	321952	
BAAM-9	1.36 E -02		1.58 E-02		2.94 E-02	2.94 E -01	412162	
BAAM-10		7.31 E-03	1.58 E-02		2.31 E-02	3.40E -01	289589	
BAAM-11	6.83 E-03			2.65 E-03	9.47 E-03	1.74 E -01	178472	
BAAM-12		3.66 E-03	7.88 E-03		1.15 E-02	1.70 E -01	236703	
BAAM-13		3.66 E-03	7.88 E-03		1.15 E-02	1.70 E -01	253302	
BAAM-14		7.31 E-04	1.58 E-02		2.31 E-02	3.40 E -01	389078	
BAAM-15		7.31 E-03	1.58 E-02		2.31 E-02	3.40 E -01	413961	

Tabla 4.13: Población de partículas en función de la concentración de emulsificantes

efecto provocado por la solubilidad en los monómeros y su concentración dentro de las partículas, sin embargo esto no es concluyente.

Por otro lado, resulta claro que al disminuir el peso molecular de los surfactantes y al formularse en relaciones de peso definidas, la concentración molar tiende a incrementarse, provocando un aumento en el número de partículas para el caso en que se disminuye la longitud de cadena etoxilada, tanto de los emulsificantes iónicos etoxilados como de los no iónicos, excepto en el caso del látex *BAAM-10* donde hay una ligera desviación de este comportamiento debido probablemente a inestabilidad y coagulación de las partículas, lo cual concuerda con las viscosidades alcanzadas. Todos los otros látices de este estudio (*BAAM-4*, *BAAM-8* y *BAAM9*), siguen dicha relación entre la concentración molar de surfactante y el número de partículas generadas (ver figura 4-15).

También salta a la vista que un cambio de surfactante iónico etoxilado de 25 a 10 moles de óxido de etileno tiene un escaso efecto en la incorporación de AAm cuando se emplea octil fenol etoxilado de 40 moles de óxido de etileno, pero con surfactante no iónico de 10 moles de óxido de etileno dicha diferencia alcanza a manifestar cierto efecto sobre la incorporación de AAm, debido a los factores expuestos en los párrafos anteriores. En todo caso lo que sí es

notorio es que al disminuir la longitud de cadena etoxilada y por lo tanto el peso molecular, el número de partículas también aumenta como consecuencia de un aumento en la concentración molar del surfactante. La relación existente entre el número de partículas generadas en función de la concentración de surfactante y la incorporación de la AAm en las partículas parece ser inexistente si se comparan los látices obtenidos, siendo más notable el efecto provocado por el tipo de surfactantes empleados.

En cuanto a los perfiles cinéticos, éstos resultaron muy similares, debido fundamentalmente a que se formularon con un 40% de No Volátiles. Las conversiones alcanzadas fueron muy altas y no se aprecia diferencia entre reacciones (ver figura 4-29).

Finalmente se puede comentar que existen dos efectos básicos: por un lado la longitud de cadena etoxilada produce una disminución del tamaño de partícula, lo que concuerda con datos reportados por Bouvy [76], disminuyendo el volumen de la fase orgánica dentro de las partículas y maximizando el área total, aunque también está en función de la concentración de surfactante. Por otro lado, al aumentar la longitud de la cadena etoxilada la solubilidad del surfactante en la fase acuosa se incrementa lo mismo que el radio de cobertura, impidiendo el desplazamiento de la AAm hacia la fase orgánica.

4.2.3 Efecto de un Cosolvente sobre la Distribución de AAm.

Como parte de un último estudio en la síntesis de un copolímero en emulsión de BA-AAm. Se evaluó el efecto de un cosolvente seleccionado (en este caso butilcellosolve), sobre la distribución de AAm en el sistema en emulsión y en el látex final medido en función del Índice de Reparto de AAm en el látex. Como ya se revisó en la primera parte de este trabajo experimental con base en estudios de algunos solventes sobre un sistema de BA-H₂O-AAm, el butilcellosolve fue el cosolvente seleccionado dado que fue el que modificó de manera favorable el reparto de AAm hacia la fase orgánica, mismo que se pensó podría favorecer la incorporación de AAm a las partículas durante una polimerización en emulsión y así mejorar la copolimerización con BA.

En la figura 4-30, se pueden apreciar los resultados obtenidos para este caso de estudio, en donde se plantearon 4 formulaciones base: dos de ellas al 20% de No Volátiles y las otras dos al 40% de No Volátiles con una proporción de cosolvente de 5 y 10 por ciento base monómeros. Como puede observarse es notable el incremento en la incorporación de AAm en la fase polimé-

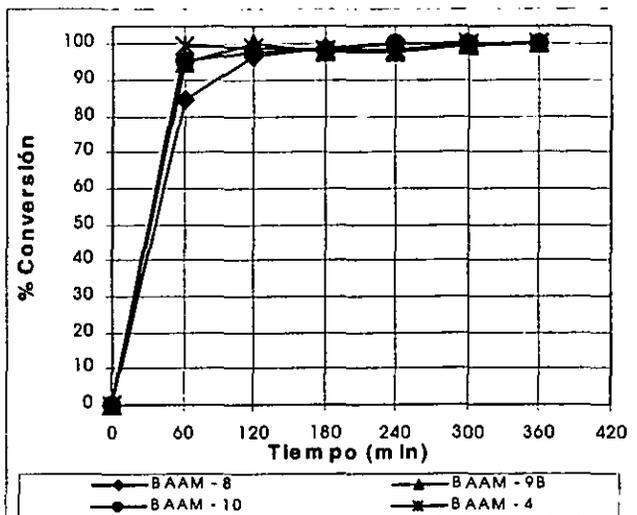


Figura 4-29: Curva cinética de las reacciones BAAM8 a BAAM10

ca, alcanzando cerca del 50% en peso de AAm en la formulación *BAAM-12* y hasta un 70% en el látex *BAAM-14*. Esto hace patente el efecto de incremento de AAm en las partículas debido a la presencia de Butilcellosolve dentro de éstas, lo cual se podría decir aumenta la solubilidad dentro de las partículas y promueve por lo tanto el reparto hacia las mismas. También se aprecia el efecto provocado por un incremento en el contenido de los no volátiles, favoreciendo el reparto hacia las partículas, sin embargo, parece que esto se ve mucho más favorecido cuando también se incrementa la proporción de Butilcellosolve en el sistema. En particular el efecto de la concentración del Butilcellosolve en el sistema se visualiza mejor en la figura 4-31.

Si se toma en cuenta que dentro del estudio de iniciadores sobre la incorporación de AAm, la formulación para la síntesis del látex *BAAM-7* empleó etanol (como solvente del iniciador), también podemos considerar que dicho látex fue llevado a cabo mediante el empleo de un cosolvente de síntesis. De esta manera, resulta factible el análisis del efecto que provocó el empleo de dos cosolventes diferentes (*BAAM-7* y *BAAM-12*) junto con alguna reacción que no lo empleó (*BAAM-2*), sobre la incorporación de AAm en las partículas o fase polimérica,

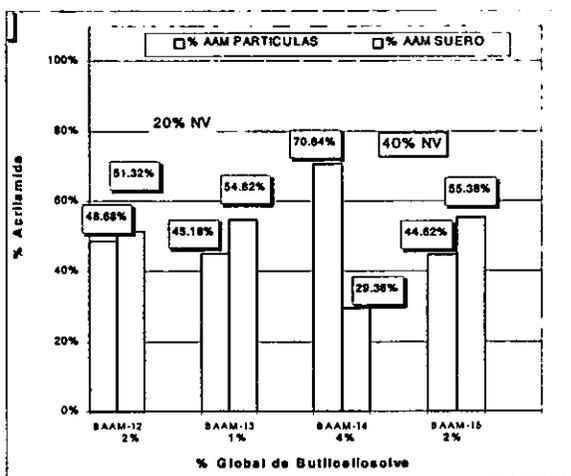


Figura 4-30: Efecto del empleo de cosolvente sobre el Reparto de AAm en el Látex Final.

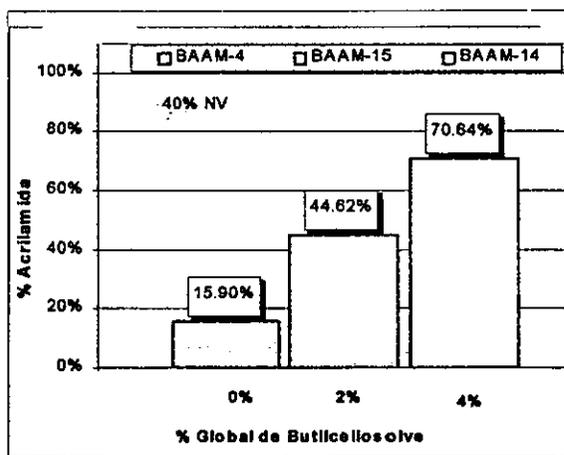


Figura 4-31: Efecto de la concentración de cosolvente (BC) sobre el reparto de AAm en el látex final.

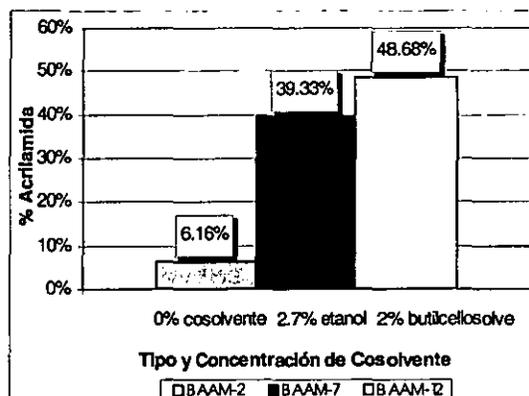


Figura 4-32: Efecto del tipo de cosolvente sobre la incorporación de acrilamida en las partículas

aunque tomando en cuenta que el tipo de iniciador y los emulsificantes empleados en los tres látices no coincide. Sin embargo, como una buena aproximación y mediante el empleo de la figura 4-32 se puede observar cómo el uso de un cosolvente adecuado favorece la incorporación de la AAm.

Comparando los resultados arrojados en la primera parte de este trabajo sobre los coeficientes de reparto de AAm en H_2O -BA, junto con los resultados obtenidos en esta parte ya para un sistema en emulsión (ver gráfica 4-33), se encontró que en el caso de un sistema de H_2O -BA-AAm con la incorporación de 10% base monómeros de Butilcellosolve a $75^\circ C$ se obtuvo un coeficiente de reparto de 7.50, poniendo ya de manifiesto desde ese instante el impacto sobre el reparto de AAm hacia la fase orgánica, mientras que en el sistema de polimerización en emulsión se puede apreciar cómo la distribución de AAm entre el agua y las partículas poliméricas, medido en términos del Índice de Reparto de AAm en el látex alcanza hasta un valor de 1.2411 para el caso del látex *BAAM-15*, el cual también está formulado con 10% de BC referido al peso de los monómeros.

Los mismos fundamentos utilizados en el estudio de los coeficientes de reparto de AAm al incorporar un cosolvente, permiten entender el efecto causado durante la polimerización en emulsión. Es decir, en este caso la presencia de un cosolvente con un parámetro de solubilidad

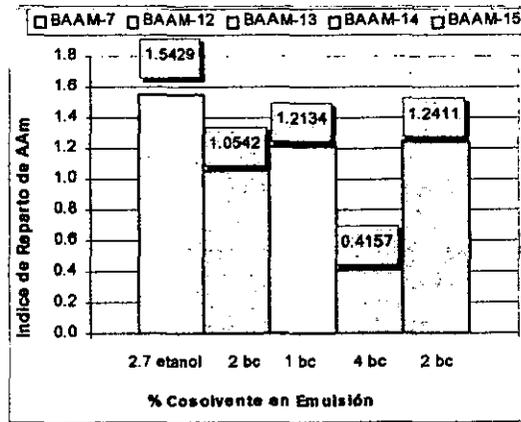


Figura 4-33: Efecto del Tipo de Cosolvente sobre la Relación de AAm en las partículas y la Fase Acuosa.

emulsión. Es decir, en este caso la presencia de un cosolvente con un parámetro de solubilidad intermedio como lo es el butilcellosolve ($\delta_{BC} = 10.2$) que se asocia más con la parte orgánica en presencia de agua provoca un incremento en la solubilidad de la AAm o de cualquier radical polimérico dentro de las partículas, incrementando así la concentración de la AAm dentro de éstas.

Finalmente, el análisis de las curvas cinéticas y de viscosidad (ver figuras 4-34 y 4-35) sólo permite observar el efecto del contenido de no volátiles, ya que al disminuir la relación agua/monómero (W/O) se incrementa la viscosidad así como la conversión debido al mayor número de partículas generadas.

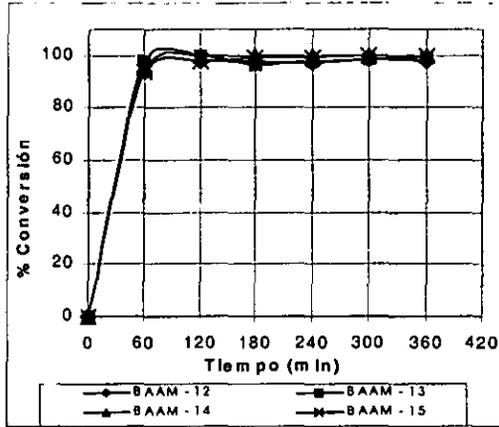


Figura 4-34: Curvas cinéticas de reacciones BAAM-12 a BAAM-15

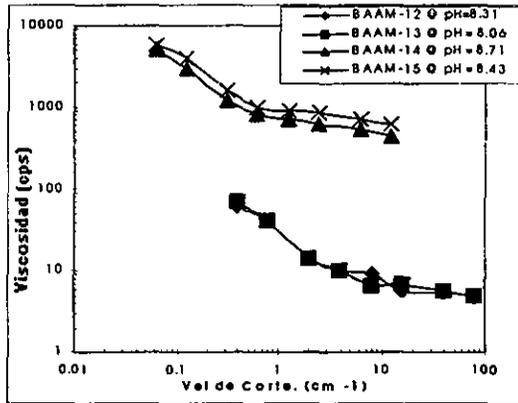


Figura 4-35: Perfil de viscosidades para látices BAAM-12 a BAAM-15

Capítulo 5

Conclusiones y Perspectivas

¿No será que el hábito de la actividad científica, el no creer nada hasta no poder demostrarlo, ha influido demasiado en tu mente y afecta otras cosas que no podemos demostrar del mismo modo, y que si son ciertas probablemente estén más allá de nuestra comprensión?... Cuando haya muerto, sabed que muchas veces he besado estas palabras y he llorado sobre ellas.....

Diálogo entre Emma y Charles Darwin

5.1 Conclusiones.

Se puede concluir de manera general que los objetivos establecidos fueron alcanzados de manera satisfactoria, una vez que se logró sintetizar un copolímero de Acrilato de butilo - Acrilamida con una relación en peso 80-20, mediante su polimerización en emulsión, y evaluar las variables que favorecían la incorporación de Acrilamida junto con el Acrilato de butilo en las partículas.

El problema fundamental en la síntesis en emulsión fue lograr una copolimerización lo más homogénea posible, debido a que la naturaleza polar de la Acrilamida la hace polimerizar en la fase acuosa, dificultando su incorporación dentro de las partículas y su copolimerización con el Acrilato de butilo.

La hipótesis supuso que una modificación del coeficiente de reparto de la Acrilamida en-

tre el agua y el Acrilato de butilo permitiría incorporar la Acrilamida dentro de las partículas, mezclándose y copolimerizando con el Acrilato de butilo, disminuyendo a la vez la homopolimerización de la Acrilamida en la fase acuosa.

Una de las principales observaciones experimentales sobre el proceso de copolimerización empleando monómeros con una marcada solubilidad es que sus características son diferentes de los sistemas que emplean sólo monómeros no polares, volviendo más complejo el sistema. Los modelos conceptuales desarrollados para este tipo de sistemas, establecen que el conocimiento del reparto o distribución de los monómeros hidrofílicos se vuelve sumamente importante en el cálculo de las expresiones cinéticas asociadas con los mecanismos de polimerización, determinándolo muchas veces mediante modelos termodinámicos. La propuesta experimental aquí desarrollada permitió obtener una forma práctica y precisa de medir dicha distribución a través de un parámetro termodinámico conocido como coeficiente de reparto, evaluando a su vez aquellos factores que tienden a controlarlo.

Se puede decir entonces que los resultados obtenidos arrojan las siguientes conclusiones:

1. La revisión de los modelos teóricos desarrollados para este tipo de sistemas, permitió conocer las variables más importantes en los mecanismos de polimerización:

- El reparto de los monómeros entre las fases del sistema, debido a diferencias de solubilidad de los monómeros y del polímero en las fases presentes, afectando la concentración de monómero en las partículas $[M]_p$ y en la fase acuosa $[M]_{ac}$.
- La concentración de Radicales \bar{n} tanto en las partículas como en la fase acuosa así como su efecto en la Generación de Partículas, por cualquier mecanismo, afectando el valor de N . Dicha concentración de radicales también se ve afectada por la solubilidad del Monómero en la fase acuosa.
- La composición del copolímero está en función directa de las reactividades relativas, (r_{ij}) y las constantes cinéticas de velocidad (k) , pero en sistemas heterogéneos con monómeros altamente solubles en el agua dichos parámetros pueden ser relativos al estimar la composición.

2. El coeficiente de reparto puede ser empleado en la determinación de la concentración de monómero en las diferentes fases, inclusive puede ser modificado

experimentalmente con el fin de controlar el reparto o distribución de la Acrilamida y por lo tanto la composición del polímero final.

Los resultados obtenidos permitieron conocer la manera en la que se puede modificar el coeficiente de reparto de la Acrilamida a través de variables de formulación y de condiciones de reacción, de forma que las conclusiones respecto a estas variables y condiciones se exponen a continuación.

5.1.1 Temperatura.

La temperatura tiene un efecto muy importante sobre el coeficiente de reparto de la Acrilamida, el cual tiende a disminuir conforme aumenta la temperatura, favoreciendo su distribución hacia la fase orgánica. Se tiene que a una temperatura de 25°C, el coeficiente de reparto es de 27.7, mientras que a 75°C disminuye hasta 15.4. Este hecho fue confirmado al determinar la solubilidad de la Acrilamida en el Acrilato de butilo, ya que a una temperatura por encima de los 60°C la solubilidad se incrementa lo suficiente como para disolver hasta un 20% en peso de Acrilamida.

Las reacciones BAAM-6 y BAAM-11, confirman que el proceso que se lleva a 80°C, produce partículas de polímero mucho más ricas en Acrilamida, alcanzando un 18.97% del total de AAm, mientras que el proceso que se llevó a 60°C produce partículas con un 11.57% del total de AAm.

5.1.2 Surfactantes e Iniciadores.

Los surfactantes e iniciadores también afectan de manera importante el reparto de Acrilamida dependiendo de su estructura química y de su interacción con la AAm durante la polimerización.

En cuanto a los surfactantes se encontró que el grado de etoxilación no modifica significativamente el coeficiente de reparto de la Acrilamida, sin embargo, la presencia de cualquier surfactante etoxilado, ya sea iónico o no, sí tiende a modificar a dicho coeficiente manteniendo una relación directa con la concentración de surfactante utilizada. Así un sistema con 4% de surfactante arrojó un coeficiente de reparto de AAm de 22.8, mientras que para el mismo sistema, pero sin surfactante se obtuvo un coeficiente de 27.7.

Además se puede concluir que las características químicas del surfactante influyen en el reparto de la AAm al final de la polimerización, debido principalmente a las interacciones de la

Acrilamida con la parte hidrofílica del surfactante. También se concluye que los efectos sobre el reparto de AAm se modifican al emplear un par de surfactantes (iónico y no iónico) durante la síntesis en emulsión, ya que los surfactantes no-iónicos con una longitud de cadena etoxilada mayor que su par iónico tienden a afectar principalmente el reparto de la AAm, minimizando los efectos del surfactante iónico, obteniéndose en estos casos un 15% del total de la AAm en las partículas, sin embargo cuando la longitud de la cadena etoxilada era mayor en el componente iónico, el 30% de la AAm se encontraba como polímero dentro de las partículas, con lo que se concluye que en un sistema con un par de surfactantes, el compuesto iónico debe tener una mayor longitud de cadena etoxilada para favorecer la incorporación de AAm en las partículas. Este hecho parece indicar que más que una modificación del coeficiente de reparto, lo que se ve afectado son los mecanismos de nucleación y difusión de radicales hacia las partículas.

En el caso de los iniciadores al igual que los surfactantes, sus características químicas afectan el reparto de AAm en el producto final, no porque modifiquen el coeficiente de reparto de la AAm, sino porque tienden a generar radicales con características polares que facilitan o no su difusión hacia las partículas. De esta forma se explica que los sistemas que emplearon iniciadores más hidrofóbicos producen partículas con un mayor contenido de AAm, es el caso de la reacción en la que se utilizó un iniciador de tipo AZO, donde un 39% de la AAm se encontró en las partículas, mientras que en la síntesis del látex con un sistema redox TBHP-HSFS, sólo el 9% de la AAm copolimerizó en las partículas. Sin embargo esto no es concluyente ya que la reacción con iniciador de tipo AZO contenía etanol y se llevó a 75°C, siendo factores que sí pudieron afectar el coeficiente de reparto de la AAm. Por lo tanto es más acertado concluir que no existe un efecto de los iniciadores sobre el coeficiente de reparto de la Acrilamida y que no hay evidencia suficiente que muestre algún efecto de éstos sobre el reparto final de la Acrilamida en el látex.

5.1.3 Cosolventes.

Durante el estudio del efecto provocado por los cosolventes sobre el coeficiente de reparto de la Acrilamida, se encontró que éste disminuye cuando el cosolvente adicionado se distribuye más hacia el Acrilato de butilo que hacia el Agua (coeficiente de reparto menor a 1), y al mismo tiempo la solubilidad de la Acrilamida en dicho cosolvente, es mucho mayor que la solubilidad de la Acrilamida en el Acrilato de butilo. Los resultados mostraron que la presencia

de Butilcellosolve movió el coeficiente de reparto de la Acrilamida de 27.1 (sin cosolvente) a 11.36. Además la evaluación a diferentes concentraciones, permitió establecer que el coeficiente de reparto de la AAm disminuye de manera proporcional a la cantidad de BC incorporado.

El efecto del cosolvente sobre el coeficiente de reparto fue confirmado para la polimerización en emulsión ya que se aprecia claramente que en los sistemas que contenían Butilcellosolve, hasta un 70% de la Acrilamida polimerizó en las partículas.

5.1.4 Relación M/W.

Por último un estudio de la relación de monómeros/agua (M/W), en la polimerización en emulsión, reveló que a una mayor cantidad de monómero en la formulación, incrementó la cantidad de Acrilamida polimerizada en las partículas. En este caso el sistema con una relación M/W de 10/90 provocó que un 9.33% de la AAm polimerizara en las partículas, mientras que en el sistema con una relación M/W de 40/60 se obtuvo un 15% de la AAm en las partículas. Esto puede ser provocado porque el coeficiente de reparto de la Acrilamida sí se ve afectado por un cambio en la relación de fases y porque un aumento en la relación M/W tiende a generar un mayor número de partículas y por lo tanto existe una mayor probabilidad de que la Acrilamida pueda incorporarse a ellas.

5.2 Perspectivas.

En esta parte se mencionan algunos de los trabajos que podrían complementar este estudio y varios de los puntos que pueden evaluarse bajo otra perspectiva, con el fin de mejorar el entendimiento de los mecanismos involucrados en la polimerización en emulsión con monómeros hidrofílicos.

- A pesar de que el estudio de coeficientes de reparto de la Acrilamida en un sistema agua-monómero permitió obtener resultados que pueden utilizarse para un sistema de polimerización en emulsión, sería más conveniente estudiar el coeficiente de reparto de la Acrilamida, pero ahora en un sistema constituido por monómero-agua-partículas de polímero, ya que la distribución de la Acrilamida en un sistema de polimerización en emulsión tiende a darse entre estas tres fases.

- Una limitante de este estudio es que no permite medir de manera precisa la concentración de monómeros dentro de las partículas poliméricas. Es decir, sólo se establece la relación que hay de Acrilamida y Acrilato de butilo en las diferentes fases pero no su relación con el copolímero formado en las partículas. Éste bien podría ser un estudio sumamente importante en un futuro, el determinar experimentalmente la concentración de monómeros dentro de las partículas poliméricas.
- Un estudio complementario podría utilizar los coeficientes de reparto aquí obtenidos para calcular tanto la velocidad de polimerización como la composición a través las expresiones cinéticas, así como evaluar algún modelo termodinámico de reparto de monómero con los resultados experimentales aquí obtenidos.
- Por otro lado existen muchos otros parámetros que afectan el reparto y distribución de los monómeros hidrofílicos y en general los mecanismos de polimerización, por lo cual hay un verdadero interés en evaluar el efecto de otro tipo de cosolventes, iniciadores y surfactantes sobre los coeficientes de reparto y sobre la incorporación de los monómeros hidrofílicos en las partículas, así como los efectos provocados por cambios las condiciones de operación como velocidad de agitación, velocidad de alimentación de monómeros, forma en la que se adicionan los monómeros, procesos con semilla, etc.

Solo para concluir hay que tener presente lo mencionado por Hidalgo [7]: "es posible mejorar el control de las propiedades deseadas en los materiales si se logran establecer relaciones cuantitativas entre los mecanismos de síntesis y las condiciones de proceso, y a su vez, relaciones entre éstos con la estructura y propiedades finales del polímero".

Bibliografía

- [1] Ham, G.E. *Kinetics and Mechanisms of Polymerizations*, Vol. 1., *Vinyl Polymerization*, Part 1, Marcel Dekker Inc., New York, 1967.
- [2] Guillot, J. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1990, 35/36, 269-289.
- [3] Warson, H. *Macromol. Chem. Suppl.* 1985, 10/11, 265-269.
- [4] Yocum, R.H., Nyquist, E. B. *Functional Monomers. Their Preparation, Polymerization, and Application*. Vol 1. Merce Dekker Inc. USA 1973.
- [5] Allier, H. *Caracterización superficial y Prueba de Adhesión de Copolímeros Funcionalizados*. Tesis Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F. 1991.
- [6] Oasgupta A., Sivaram, S. *J. Macromol. Sci. Review Macromol. Chem.* 1997. C37, 1, 1-5.
- [7] Hidalgo, M. *Synthese et Caracterisation Physicochimique et Thermomecanique des Materiaux Filmogenes Issus de Latex a Base Styrene-Acrylate de Buryle Fonctionnalisés*. Tesis Doctoral. Universite Claude Bernard-Lyon I. (1992).
- [8] Bonardi, C., Llauro-Darricades, M.F., Guillot, J., Guyot, A., Pichot, C. *New Polymeric Mater.* 1991, 2, 4, 295-314.
- [9] Pichot., C. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1990, 35/36, 327-347.
- [10] *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 2th edition, Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, USA, Volume 1. 1985.
- [11] Oldring, P. *Waterborne & Solvent Based Acrylics and Their End User Applications*. SITA Technology Lim. England 1996.

- [12] P. Oldring & G. Hayward. *Resins for Surface Coatings*. Vol. 2. 3th Impression. Ed. SITA Technology Ltd. England. 1993.
- [13] Clive, H. *Protective Coatings. Fundamentals of Chemistry and Composition*. Technology Publishing. Company. USA. 1994.
- [14] *Reformulating to Waterborne Coatings Short Course*. University of Southern Mississippi. Department of Polymer Science. N.Orleans. Lousiana. Feb. 7-8, 1994.
- [15] Windholz, M., Budavari, S. *The Index Merck*. 10^a Edición. Merck & Co. Inc. 1983.
- [16] Capek, I., Barton, J. *Makromol. Chem.*, 1985, 186, 1297.
- [17] Nomura, M., Ichikawa, H., Fujita, K., Okaya. T. *J. Polym. Sci. Part A.*, 1997, 35, 2689-2695 .
- [18] Pichot, C. *Makromol. Chem., Macromo. Symp.*, 1990, 35/36, 327-347.
- [19] Barton, J. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1990, 35/36, 41-58.
- [20] Zosel, A., Hechmann, W., Ley, G., Machtle, W. *Makromol. Chem. Macromol.Symp.* 1990, 35/36, 423-440.
- [21] Gilbert, R. G. *Emulsion Polymerization, A Mechanistic Approach*. Academic Press. Grand Britain 1995.
- [22] Harkins, W.D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 1428.
- [23] Smith, W.V., Ewart, R.H. *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 592.
- [24] *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2th edition. Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons. USA. Volume 2. 1985.
- [25] Bovey, F.A., Kolthoff, I. M., Medalla, A. I., Mcehan, E. J. *Emulsion Polymerization*. Interscience Publishers, Inc. New York, 1965.
- [26] Gardon, J.L. *Polym. Sci., Part A-1*, 1968, 6, 2853, .
- [27] Morton, M., Kaizermann, S., Altier, M.W. *J. Colloid Sci.*, 1954, 9, 300.

- [28] Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. 14th impression. Cornell University Press. USA, 1990.
- [29] Piirma, Irja. *Emulsion Polymerization*. Academic Press. USA, 1982.
- [30] Ceska, G.W. *J. Appl. Polym. Sci.* 1974, 18, 247-432.
- [31] Lange, D.M., Poehlein, G.W. *Poly. React. Engr.* 1992 1, 1, 42 .
- [32] Capek, I. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1990, 3, 213 .
- [33] Barton, J., Karpakova, A. *Makromol. Chem.* 1987, 188, 693.
- [34] Capek, I., Barton, J., Tuan, L.Q., Svoboda, V., Novotry, V. *Makromol. Chem.* 1987, 188, 1723.
- [35] Capek, I. *Acta Polymerica* 1988, 34, 221.
- [36] Goldwasser, J. M. A. Rudin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1982, 20, 1993.
- [37] Capek, I., Barton, J. *Macromol. Chem.* 1988, 189, 341.
- [38] Barton, J. *Makromol. Chem., Macromol.Symp.* 1992, 53, 289-306.
- [39] Sakota, K., Okaya, T. *J.Appl.Polym.Sci.* 1976, 20, 2745-1752.
- [40] Fitch, R.M., Tsai, C. H. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1970, 8, 703 .
- [41] Grancio, M.R., Williams, D.J. *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1970, 8, 2617.
- [42] Hansen, F.K., Ugelstad, J. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1978, 16, 1953.
- [43] Ramirez, W., Guillot, J. *Makromol. Chem.* 1988, 189, 361.
- [44] Whitby, G.S., Gross, M.D., Miller, J.R., Costanza, A.J. *J. Polym. Sci.*, 1955, 16, 549.
- [45] Banerjee, M., Sathpathy, U., Paul, T., Konar, R. *Polymer*, 1981, 22, 1729.
- [46] Mawell, I.A., Morrison, B.R., Napper, D.H., Gilbert, R.G. *Macromolecules*, in press 2000.
- [47] Kawaguchi, H., Sugi, Y., Y. Ohtsuka. *J. Appl. Polym. Sci.* 1981, 26, 1649.

- [48] Van Doremaele, G.H.J., *Model Prediction, Experimental and Control of Emulsion Copolymer Microstructure*. Nederlands, 1990.
- [49] Guillot, J. *Makromol. Chem. Suppl.* **1985**, 10/11, 235-264.
- [50] Dimonie, V., El Aasser, M.S., Klein, A. J., Vanderhoff, W. J. *Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1984**, 22, 2197.
- [51] Djekhaba, S., Graillat, C., Guillot, J. *Europ. Polym. J.* **1986**, 22, 9, 729 .
- [52] Ramirez, W., Guillot, J. *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 379 .
- [53] Minsk, L.M., Kotlarchik, C., Darlak, R.S. *Journal of Polymer Science. Polymer Chemistry Edition.* **1973**, 11, 353-365. .
- [54] Ellis, W. H., *Solvents. Federation Series On Coatings Technology*. U.S.A. **1986**.
- [55] Hansen, Charles M. *EuroCoat* . **1994**, 5.
- [56] Barton, Allan. *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. CRC Press. 2th Edition. USA. **1991**.
- [57] Burrell, H. *Solubility Parameters for Film Formers. Official Digest of the Federation of Societies for Paint Technology.* **1955**, 27, 369, 726.
- [58] Ugelstad, J., Hansen, E.K., *Rubber Chem. Technol.* **1976**, 49, 536.
- [59] Maxwell, I.A., Morrison, B.R., Gilbert, R.G., Napper, D.H. *Macromolecules* **1991**, 24, 162.
- [60] Ugelstad, J., Mork, PC., Mafutakamba, H.R., Sleimany, E. *Science and Technology of Polymer Colloids*, 1, Ser. E., NATO ASI. **1983**.
- [61] Tseng, C.M., El-Aasser, M.S., Vanderhoff, J.W. *Org. Coat. Plast. Chem.* **1981**, 45, 373.
- [62] Noël, L.F, Maxwell, I.A., German, A.L. *Macromolecules* **1993**, 26, 2911 .
- [63] Maxwell, I.A., Kurja, J., Van Doremaele, G.H.J. *Makromol.* **1992**, *Chem.* 193, 2065-2080.
- [64] Berthelot, Jungefleisch, *Ann. Chim. Phys.* **1872**, 26, 396.

- [65] German, A.L., Manders, B.G., Zirksee, H.F. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1996**, 111, 197-120.
- [66] Zaldo, F. *Modelación y Simulación de Procesos de Terpolimerización*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, F.Q. México, **1991**.
- [67] Magnet, S., Guillot. J. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1990**, 35/36, 367-380.
- [68] Shoaf, G.L., Poehlei, G. W. *J. Applied Polymer Science*, Vol. **1991**, 42, 1213-1237.
- [69] Nomura, M., Yamamoto, K., Horie, I., Fujita, K. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, 27, 2483.
- [70] Ugelstad, J., Mork, P.C., Aasen, J.O. *J. Polym. Sci. Part A*, **1967**, 5, 2281.
- [71] E. Ortiz, *Estudio de Copolimerización de Anhídrido Maléico y Alquil Maleatos con Metil Metacrilato en Emulsión y Solución*. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. F.Q. México **1991**.
- [72] Nicoli, J.S. Wu and Y.J. Chang. American Laboratory. October **1990**.
- [73] Perry, R. H., Chilton, C. H. Manual del Ingeniero Químico, McGraw-Hill, Vol. 5, Secc. 19, pp. 19100-19115. **1988**.
- [74] Lucas, H.J., Pressman, D. *Industrial and Engineering Chemistry*, **1938** 10, 3, 140.
- [75] Anderson, L.L., Brouwer, W.M. *Journal of Coatings Technology*, **1996**, 68, 855.
- [76] Bouvy, A. *Advances in Coatings Technology*. Katowice, Act '95, 5-8 Dec. **1995**.
- [77] Darlene R. Brezinski Editor. *An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry, Federation of Societies for Coatings Technology. 4th edition. Vol 1, USA, 1991*.
- [78] *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley-Interscience Publication. 2th edition. Volume 9. John Wiley & Sons. USA, **1985**.
- [79] Odian, G. *Principles of Polymerization*. John Wiley & Sons. USA **1989**.
- [80] Roland, P., Chung, T., Solomon, D.H. *Progress in Organic Coatings*, **1992**, 21, 227-254.
- [81] Colombani, D. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22, 1649-1720.

- [82] Nomura, M., Horie, I., Kubo, M. , Fujita, K. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1989**, 37, 1029.
- [83] Kravelen, V. *Properties of Polymers*. 1a Edición. Elsevier Science Publishers, **1986**.
- [84] Reid, R.C., Sherwood, T.K. *Propiedades de Gases y Líquidos*. 3a Edición. Mc Graw-Hill. New York. **1980**.
- [85] Brandon, T. *The Brandon Worldwide Monomer Reference Guide and Sourcebook*. 3th Edition. USA **1994**.
- [86] Brandrup, J., Immergul, E.H. *Polymer Handbook*. Wiley-Interscience Publication. USA. **1989**.
- [87] *Enciclopedia of Chemical Technology*. 3^a Edición. V.18. John Wiley & Sons. USA. **1976**.

Capítulo 7

Apéndice A.

Mecanismo de Copolimerización en Cadena por Radicales Libres

La polimerización de monómeros insaturados procede a través de reacciones en cadena que son iniciadas mediante especies reactivas producidas por unos compuestos conocidos generalmente como iniciadores. Esta especie reactiva puede consistir en un radical libre, un catión o un anión, que se adiciona a una molécula monomérica mediante la apertura de un enlace π para formar un nuevo radical, catión, o anión. El proceso de polimerización en emulsión involucra generalmente reacciones de adición o en cadena de monómeros insaturados, *via radicales libres*. Un estudio más profundo de la polimerización por adición se puede encontrar en otras referencias: [78] [79] [28] [80] [81].

La polimerización por radicales es probablemente el proceso más importante para producir polímeros de alto peso molecular. Esto debido a la gran variedad de monómeros que pueden ser polimerizados y copolimerizados mediante radicales y a las relativamente simples condiciones experimentales que requieren generalmente la ausencia de oxígeno, pero que pueden ser llevadas en la presencia de agua, como es el caso de la polimerización en emulsión, además dentro de un rango de temperatura de $0 - 100^{\circ}\text{C}$.

El mecanismo de reacción en cadena consiste básicamente de una secuencia de tres etapas: *iniciación, propagación y terminación*. Se considera que la etapa de iniciación envuelve dos pasos. El primero es la producción de radicales libres (radicales primarios). El segundo paso de la iniciación envuelve la adición de los radicales primarios a la primera molécula de monómero para generar un radical propagante. La propagación consiste del crecimiento de los radicales

propagantes mediante adiciones sucesivas de un gran número de moléculas de monómero (cientos o miles) convirtiéndose en radicales poliméricos. La terminación se identifica como la etapa en la que las cadenas de radicales poliméricos paran su crecimiento, aniquilándose el radical por combinación o desproporción. Otro tipo de reacciones que también son posibles y muchas veces muy importantes son las reacciones de transferencia con el solvente, monómeros, agentes de transferencia, retardadores, polímeros, emulsificantes y casi cualquier otro ingrediente en la formulación.

La polimerización por radicales libres puede ser llevada a cabo tanto en un sistema homogéneo (masa, solución) como en uno heterogéneo (emulsión, dispersión, precipitación y suspensión). El proceso de polimerización en emulsión es diferente de los otros sistemas heterogéneos en por lo menos dos aspectos principales: Primero, los iniciadores usados normalmente son solubles sólo en la fase acuosa, y segundo, la cantidad de emulsificante empleada es entre 1 y 3% , base monómero, generando partículas poliméricas en el rango de 20 a 1000 nm. y gotas de monómero de 5μ o más. Las reacciones básicas de una copolimerización en cadena vía radicales libres, para los monómeros M_1 y M_2 , en un sistema homogéneo, pueden reducirse a cuatro tipos básicos relacionados con las etapas ya descritas:

1. Iniciación



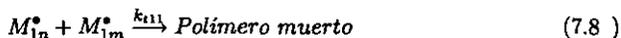
La primera reacción (7.1), representa el caso usual de una disociación homolítica del iniciador I , que genera un par de radicales R , donde k_d es la constante de velocidad de disociación. En las reacciones (7.2) y (7.3), se adiciona una molécula de monómero M_1 y M_2 respectivamente a un radical primario R^* para producir los radicales monoméricos M_1^* y M_2^* . Los términos k_{i1} y k_{i2} representan las constantes de velocidad de iniciación. El subíndice n se refiere al número de unidades de monómero de tipo uno o dos en la cadena oligomérica, mientras que los subíndices 1 ó 2 se refieren sólo al tipo de unidad monomérica unida al final de la cadena.

2. Propagación



La propagación consiste en el crecimiento de M_1^{\bullet} y de M_2^{\bullet} mediante sucesivas adiciones de un gran número de moléculas de monómero de acuerdo a las ecuaciones (7.4) a (7.7). k_{p11} , k_{p12} , k_{p22} , y k_{21} son las constantes de propagación, cuyo valor está en el rango de $10^2 - 10^4$ litros/mol · sec.

3. Terminación



La terminación de las cadenas de radicales poliméricos activos, ocurre mediante la reacción bimolecular entre dos radicales poliméricos, ya sea mediante la combinación de ambos, o mediante una reacción de desproporción [79], en la cual un radical-hidrógeno de un radical propagante es transferido al otro radical, dando como resultado la formación de dos moléculas de polímero, una saturada y la insaturada. k_{t11} , k_{t12} , k_{t22} , y k_{t21} son las constantes de terminación. Si no se especifica el modo de aniquilación, la constantes de terminación representan en realidad la suma de las constantes de velocidad de terminación por acoplamiento y desproporción: $k_t = k_{ta} + k_{td}$. Los valores típicos de estas constantes varían de $10^6 - 10^8$ litros/mol · sec. Valores tan grandes de las constantes de terminación (k_t) no evitan la propagación, debido a la baja concentración de los radicales, comparada con la de los monómeros.

4. Reacciones de Transferencia de Cadena.

En términos generales, para toda cadena propagante las reacciones de transferencia pueden ser representadas por las ecuaciones (7.12) y (7.13).



Las reacciones de transferencia de cadena son fundamentalmente reacciones de ruptura (ecuación 7.12), lo que genera una disminución del tamaño de la cadena de polímero propagante. Estas reacciones generalmente ocurren debido a la aniquilación prematura de un radical polimérico mediante la transferencia de un hidrógeno u otro átomo de otro compuesto (XT) hacia el radical en crecimiento. XT puede ser un solvente, monómero, iniciador, polímero, agente de transferencia de cadena, inhibidor, etc. La reacción de transferencia genera un nuevo radical T^* , con la posibilidad de unirse a otras unidades monoméricas y continuar con la polimerización (ecuación 7.13).

El efecto de la transferencia de cadena sobre la velocidad de polimerización depende de qué tan parecida sea la rapidez de reiniciación con respecto a la rapidez de propagación original, en particular de la semejanza entre k_{tr} y k_r (constantes de transferencia y de reinicio, respectivamente). Además, debido a que la transferencia de cadena con moléculas pequeñas disminuye el peso molecular, esto puede también afectar la rapidez de polimerización como consecuencia del efecto gel o Trommsdorff, a altas conversiones.

En una polimerización en emulsión, los radicales formados mediante reacciones de transferencia de cadena con moléculas pequeñas (monómero, solvente, agentes de transferencia, etc.) pueden difundirse fuera de las partículas hacia la fase acuosa y modificar la cinética de polimerización, pudiendo reiniciar la polimerización en la fase acuosa si el sistema lo permite. Esta pérdida de actividad en las partículas puede resultar en una disminución de la velocidad de polimerización, ya que valores pequeños de k_r aumentan la posibilidad de que un radical escape (desorción) de las partículas y esto tendrá una mayor influencia en la rapidez de polimerización.

Las reacciones de transferencia hacia los monómeros M_A y M_B , serían:



Las ecuaciones anteriores no incluyen reacciones de monómeros con múltiples funcionalidades que produzcan entrecruzamiento y funcionan para polimerizaciones en sistemas homogéneos. En el caso de una copolimerización en emulsión (sistema heterogéneo), tanto los monómeros como los radicales se encuentran en un equilibrio dinámico dentro de las diferentes fases del sistema. Esto lleva a considerar múltiples reacciones en las diferentes fases del sistema en emulsión, sobre todo afectado por la presencia de monómeros polares.

Cinética de Copolimerización Simple.

En el caso particular de una copolimerización, las reacciones involucradas toman en consideración las diferentes tendencias de copolimerización para cada monómero, en función de la reactividad química de la cadena propagante, la cual sólo depende de la identidad de unidad monomérica al final de la cadena y es independiente de la composición que precede a la última unidad monomérica. Esto se conoce como el *modelo terminal* propuesto por Alfrey & Goldfinger y Mayo & Lewis. Es a partir de estas consideraciones que se derivan los parámetros conocidos como reactividades relativas de los monómeros, los cuales se definen como la relación entre la constante de velocidad para una cadena propagante adicionándose un monómero de su mismo tipo y la constante de velocidad por adición del otro tipo de monómero $\left(r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}, r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}} \right)$. La importancia de estos parámetros radica en que indican la tendencia de los dos monómeros por copolimerizar, influyendo de manera directa en la composición del copolímero. En un proceso de polimerización en emulsión, estos parámetros junto con los coeficientes de reparto la constante de propagación, son parámetros primordiales en el control del proceso [2], y son responsables en buena medida de la composición del copolímero.

Las ecuaciones (7.1) a (7.17) constituyen el mecanismo básico de copolimerización en cadena

iniciada por radicales libres. A partir de estas ecuaciones se obtienen las expresiones de velocidad para cada etapa. La naturaleza del proceso reside principalmente en la etapa de propagación (ecuaciones 7.4 a 7.7) en la que un gran número de moléculas de monómero es convertido en polímero a partir de cada radical producido en la primera etapa (ecuaciones 7.1, 7.2 y 7.3). Se ha establecido que la reacción de disociación o generación de radicales por parte del iniciador es la reacción que controla la etapa de iniciación, y de ahí que la rapidez de iniciación quede solamente en función de la ecuación (7.1). Así se tiene que la **velocidad de copolimerización** (R_p) por radicales libres en un sistema homogéneo se escribiría como:

$$R_p = -\frac{d[M_1] + d[M_2]}{dt}$$

$$R_p = k_{p11} [M_1^*] [M_1] + k_{p12} [M_1^*] [M_2] + k_{p21} [M_2^*] [M_1] + k_{p22} [M_2^*] [M_2] \quad (7.18)$$

donde;

$[M_1]$ y $[M_2]$ son las concentraciones de los monómeros

$[M_1^*]$ y $[M_2^*]$ son las concentraciones de los radicales terminados con una unidad monomérica 1 y 2.

k_{pij} es la constante de propagación del radical i que se adiciona un monómero j .

Esta expresión está basada en la suposición de que la transformación de monómeros en la propagación es mucho mayor que en la iniciación y en las reacciones de transferencia de cadena. La ecuación no resulta muy útil debido a que la concentración de radicales no es generalmente conocida o medida fácilmente. Por lo anterior se hacen dos suposiciones:

a) Se asume que la velocidad de transformación de un radical propagante en otro es la misma, es decir, las ecuaciones (7.5) y (7.6) ocurren a la misma velocidad.

$$k_{p21} [M_2^*] [M_1] = k_{p12} [M_1^*] [M_2] \quad (7.19)$$

b) Se alcanza un estado estacionario entre la velocidad de producción de radicales (R_i) y la velocidad de terminación (R_t), es decir, la concentración de radicales permanece constante.

A partir de las ecuaciones (7.8a) a (7.11) se obtiene R_t :

$$R_t = 2k_{t11} [M_1^*] [M_1^*] + 2(2k_{t12} [M_1^*] [M_2]) + 2k_{t22} [M_2^*] [M_2^*] \quad (7.20)$$

• Igualando R_i con R_t , y simplificando se tiene que:

$$R_i = 2k_t ([M_1^*] + [M_2^*])^2 \quad (7.21)$$

En la ec. (7.21) k_t se supone tiene el mismo valor, independientemente del radical producido. Despejando y resolviendo de esta ecuación para la concentración total de los radicales:

$$[M_1^*] + [M_2^*] = \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (7.22)$$

Resolviendo para $[M_2^*]$ a partir de la ec. (7.19), se tiene:

$$[M_2^*] = \frac{k_{p12} [M_1^*] [M_2]}{k_{p21} [M_1]} \quad (7.23)$$

Sustituyendo este resultado en la ec.(7.22) y reacomodando términos se obtiene una expresión para el término $[M_1^*]$:

$$[M_1^*] = \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \frac{k_{p21} [M_1]}{k_{p12} [M_2] + k_{p21} [M_1]} \quad (7.24)$$

Ahora, de la definición: $r_1 = k_{p11}/k_{p12}$ y $r_2 = k_{22}/k_{21}$, al sustituir las ecuaciones (7.23) y (7.24) en la ecuación (7.18), y reordenando los términos, se obtiene la siguiente expresión:

$$R_p = -\frac{d[M_1] + d[M_2]}{dt}$$

$$R_p = \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \left(\frac{k_{22}k_{11}}{r_2 [M_2] k_{11} + r_2 [M_1] k_{22}} \right) \left(r_1 [M_1]^2 + 2 [M_1] [M_2] + r_2 [M_2]^2 \right) \quad (7.25)$$

También es posible obtener una expresión para la **composición instantánea** de una copolimerización homogénea. Con base en el *modelo terminal*, y bajo las mismas suposiciones de estado estacionario ya mencionadas, Nomura [69] propuso una ecuación en función de las

concentraciones de los monómeros y de las reactividades relativas de los monómeros.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] ([M_1] + r_2 [M_2])} \quad (7.26)$$

$d[M_1]/d[M_2]$ indica la relación de monómeros dentro del polímero. La deducción de esta ecuación se detalla en la referencia [79]. Otra forma de definir la composición instantánea del copolímero puede hacer a través de la siguiente ec. (7.27):

$$F_1 = \frac{d[M_1]_p}{d[M_1]_p + d[M_2]_p} = \frac{R_{p1}}{R_{p1} + R_{p2}} \quad (7.27)$$

donde F_1 representa la fracción mol de M_1 dentro del copolímero.

En el caso de una copolimerización algunos modelos [2] proponen el cálculo de constantes globales de propagación al determinar una velocidad global de polimerización. Asimismo se puede calcular la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros.

Otro parámetro cinético de interés y que está en función de los mecanismos antes propuestos es la **longitud de cadena cinética** (λ), ésta se define como el número promedio de moléculas de monómero consumidas (polimerizadas) por cada radical que inicia una cadena polimérica. Esta cantidad se expresa mediante la relación de la velocidad de polimerización sobre la velocidad de iniciación o de terminación. Su valor se relaciona directamente con el peso molecular del polímero.

$$\lambda = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} \quad (7.28)$$

Empleando las ecs. (7.18) y (7.20), se tiene:

$$\lambda = \frac{k_{p11} [M_1^*] [M_1] + k_{p12} [M_1^*] [M_2] + k_{p21} [M_2^*] [M_1] + k_{p22} [M_2^*] [M_2]}{2k_{t11} [M_1^*] [M_1^*] + 2(2k_{t12} [M_1^*] [M_2]) + 2k_{t22} [M_2^*] [M_2^*]} \quad (7.29)$$

Sustituyendo las ecs. (7.24) y (7.23) en la ecuación anterior, y reagrupando términos se obtiene la expresión para la longitud de cadena cinética para una copolimerización en un sistema homogéneo:

$$\lambda = \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \frac{(r_1 [M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2 [M_2]^2) k_{11} k_{22}}{R_i ([M_1] + [M_2])} \quad (7.30)$$

donde; R_i depende del sistema de generación de radicales libres. k_t es función de las constantes de terminación por acoplamiento (k_{ta}), y por desproporción (k_{td}).

En el caso de un proceso de copolimerización en emulsión, las expresiones que determinan la velocidad de polimerización, la composición del copolímero y la longitud de cadena cinética dependen además de otras variables (reparto de monómeros, número de partículas, tipo y concentración de emulsificantes), debido entre otros aspectos, a la formación de varias fases (gotas de monómero, fase acuosa, y partículas de látex), a la presencia de monómeros y radicales con diferentes solubilidades, así como a un complejo mecanismo de formación de partículas y otros fenómenos fisicoquímicos involucrados.

Capítulo 8

Apéndice B.

Análisis Cuantitativo IR

Además de su aplicación en análisis cualitativos la espectroscopía en el infrarrojo ha sido de gran utilidad en análisis cuantitativos. Cuando grupos funcionales dentro de una muestra absorben radiación infrarroja, una disminución en la energía radiada es observada. Esta energía perdida puede usarse para efectuar el análisis cuantitativo y se conoce comúnmente como absorbancia. El análisis cuantitativo ([77]) por infrarrojo es generalmente llevado a cabo mediante la medición del valor máximo de absorbancia en una banda o pico. Una vez determinado el valor de absorbancia basta con aplicar un método de cálculo para determinar la concentración del compuesto asociado a la banda correspondiente.

Beer y Lambert desarrollaron una ecuación conocida como ley de absorción que relaciona la concentración con la absorbancia. Dicha ecuación se define como:

$$A = abc \tag{8.1}$$

donde;

a = absorbatividad específica de cada material a una determinada frecuencia. ($L/g \times cm$)

b = espesor de la muestra (cm).

c = concentración (g/L)

Métodos de Medición de Absorbancia.

Existen varios métodos de medición de absorbancia a partir de los espectros de infrarrojo, uno de ellos es conocido usualmente como el método de la altura del pico. Es posible por otro lado hacer un análisis cuantitativo mediante la medición del área de la banda, éste es conocido como el método de integración o de intensidades integradas. Un método alternativo a los dos anteriores se conoce como Espectroscopía derivativa.

Medición de absorbancia por el método de la altura del pico.

Para este caso se han desarrollado dos tipos de mediciones:

- a) Celda en Celda. donde se mide la altura en la máxima absorbancia para una mezcla de composición desconocida junto con el solvente, a una frecuencia tal que la absorbancia del solvente sea nula y la del componente de interés máxima y por otro lado se mide la altura en la máxima absorbancia del solvente y la mezcla de componentes excepto el de interés. La diferencia en la absorbancia de estos picos permite calcular la absorbancia verdadera referida al componente que se quiere determinar. Esto se representa por la siguiente expresión:

$$A = A_t - A_o \quad (8.2)$$

A = absorbancia verdadera del componente a determinar

A_t = absorbancia total de la mezcla de componente y del solvente

A_o = absorbancia de fondo (background) del solvente

A partir del valor de Absorbancia verdadero se puede determinar con cualquier estándar la concentración del componente.

b) Línea-Base. Esta es la técnica de medición más empleada. En este caso a partir del espectro de absorción se traza una línea tangente en la base del pico de máxima absorción, según se ilustra en la figura 8-1. El punto de frecuencia a la máxima absorbancia sobre la línea tangente en la banda analizada se toma como la absorbancia de fondo (background) A_o. La absorbancia total en este caso se considera el punto de máxima absorbancia del pico y por lo tanto la absorbancia verdadera se expresa de la misma forma que la ecuación 8.2.

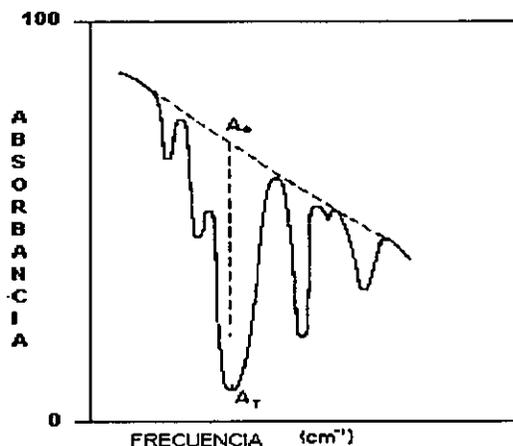


Figura 8-1: Diagrama sobre el método de "Línea-Tangente"

Si los estándares son muy cercanos en composición a la muestra de concentración desconocida los errores asociados a esta técnica se tienden a cancelar y datos con buena precisión pueden ser obtenidos. Esta técnica es particularmente útil cuando las bandas son amplias y son sobrepuestas por otras bandas.

Medición de absorbancia por el método de integración.

En comparación con el método de la tangente este método sí toma en consideración absorciones inherentes a ciertas vibraciones así como las diferencias existentes entre el ancho de absorción de las bandas, calculando la absorción total de energía de modo vibracional mediante el área de la banda de absorción (integración de área). Una vez que la medición se ha hecho cualquier método cuantitativo a través de estándares puede ser utilizado. En la figura 8-2 se puede apreciar el área que se determina bajo la banda de absorción y que representa el valor de absorbancia.

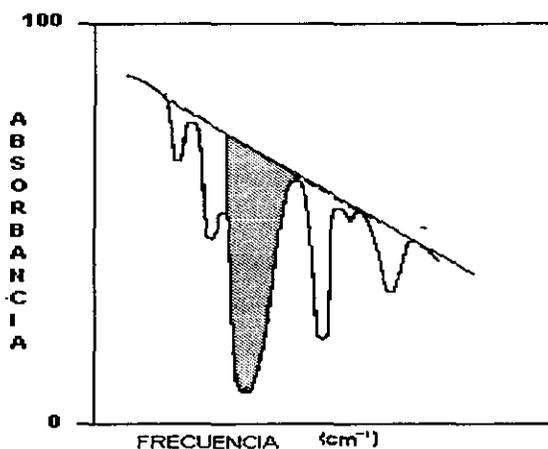


Figura 8-2: Diagrama sobre el método de integración de intensidades.

Métodos de Cálculo.

Existen varios métodos de cálculo para determinar la concentración de un compuesto. Darlene ([77]) clasifica algunos de ellos como sigue:

- a) Método directo de cálculo el cual simplemente se basa en la ecuación de Beer-Lambert.
- b) Método con Curva de Calibración.
- c) Método de adición de Estandar.
- d) Método de Razón de Absorbancias.
- e) Método de Estandar Interno.
- f) Método de Banda coincidente.

Para el presente trabajo se empleó un combinación de los métodos de Curva de calibración y de estandar Interno. Cuando la concentración de una muestra desconocida varía en un rango amplio o la absorbancia no es una función lineal de la concentración, es conveniente emplear el método de curva de calibración. Una curva de calibración es preparada al graficar la absorbancia en función de la concentración para un número determinado de muestras. Cuando se prepara

la curva de calibración, es necesario obtener el espectro de cada una de las muestras. La absorbancia de las muestras desconocidas es entonces medida y la concentración se lee de la curva construida.

Para el caso de un estandar interno normalmente se emplea cuando es necesario determinar sólo uno o unos pocos componentes de un sistema multicomponente y es difícil determinar el espesor de la muestra. Este método consiste en agregar una cantidad conocida de un material que no está presente en la muestra. El material adicionado es el estandar interno. El espectro de infrarrojo de la mezcla es entonces obtenido y las bandas de absorbancia para el estandar interno y para el componente a ser cuantificado son determinadas. A partir de las relaciones de absorbancia la concentración es leída de una curva de calibración construida previamente.

En el caso del sistema estudiado la Acrilamida se consideró como el componente a cuantificar y el Acrilato de Butilo como el estandar interno. En este caso la relación de absorbancia se denominó Índice de Amida y se correlacionó con la concentración conocida de cada muestra, para obtener la curva de calibración. De las muestras de concentración desconocida se obtuvo el índice de Amida (I_{AAm}) para determinar la concentración de Acrilamida en dichas muestras a partir de la curva de calibración. Esto se puede representar mediante las ecuaciones 8.3 y 8.4.

$$I_{AAm} = \frac{A_{AAm}}{A_{AB}} \quad (8.3)$$

$$[AAm] = f(I_{AAm}) \quad (8.4)$$

Cabe mencionar que se trabajó con valores de transmitancia en vez de absorbancia ya que se podían emplear de manera indiferente, tomando en cuenta que la Absorbancia (A) y la Transmitancia (T) se relacionan mediante la siguiente expresión (ec. 8.5):

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (8.5)$$

Capítulo 9

Apéndice C.

Propiedades de Monómeros y Polímeros.

Las propiedades fisicoquímicas de los componentes principales del polímero influyen en su síntesis y caracterización. Para datos no reportados en la literatura se recomienda hacer uso de varios modelos predictivos, muchos de los cuales se resumen en algunas referencias (Von Kravelen [83], Reid [84]).

Las tablas siguientes (9.1 y 9.2) contienen algunos parámetros de interés de los monómeros utilizados en este trabajo, así como la de los homopolímeros a los que dan origen. Se incluyen además las referencias bibliográficas a partir de los cuales se obtuvieron los valores de cada una de las propiedades. Muchos de estos valores pueden ser usados en la resolución de las expresiones cinéticas de velocidad y composición, aunque es importante mencionar que existen una gran cantidad de valores reportados para algunas de las propiedades, dependiendo de las condiciones a las que se hayan hecho las determinaciones.

Monómeros			
Características	AAm	AB	Referencia
Nombre	Acrilamida 2- Propenamida	Acrilato de Butilo Ester n-butílico del ácido	[15]
No. CAS	79-06-01	7251-90-3	[85]
Fórmula Condensada	C ₃ H ₅ ON	C ₈ H ₁₄ O ₂	[85]
Peso Molecular	71.08	128.1	[85]
Densidad g/ml	1.122 ^{30°C}	0.9015 ^{20°C}	[85]
Temp. Fusión (°C)	84	-64	[85]
Temp. Ebullición (°C)	125	145.138	[85]
ΔH_{VAP} (KJ/Mol)	-82.8	24.576	[87]
Solubilidad en Agua g/100gH ₂ O	215.5	0.2	[87]
Soluble en:	Acetona, Etanol, Metanol	Benzeno, Tolueno,	[24]
Parámetro Alfred-Price			
Q	0.23	0.38	[86]
e	0.54	0.85	[86]
r _{ij}	0.7154	1.5174	Ec. Alfred-Price
k _p (l/mol · seg)	6000 ^{25°C, pH 5}	14.5 ^{35°C, pH 5}	[86]
k _t (g/lit · seg)	16.3x10 ⁻⁶	0.018 x 10 ⁻⁶	[86]
Polaridad (dyn/cm)	0.493	0.098	[24]
Hinchamiento Máximo			
[M] _p (mol/lit)		8.28	[29]
ϕ_p		0.16	[24]

Tabla 9.1: Propiedades de Monómeros

Homopolímeros			
Características	AAm	AB	Referencia
Tg (°K)	438	219	[86]
Densidad (g/cm ³)	1.302	1.11	[87]
Tens. Sup. γ (dyn/cm)	52.4 ^{20°C}	33.7 ^{20°C}	[86]
Parámetro de Solubilidad δ (cal/cm ³) ^{1/2}	≈ 23	8.78	[24]
soluble en:	agua, morfolina	Cl ₄ C, Xileno,	[87]
no soluble en:	alcoholes, glicoles, THF	Agua,, Etanol	[87]

Tabla 9.2: Propiedades de Homopolímeros

Capítulo 10

Apéndice D.

Simbología

<i>AAm</i>	Acrilamida
<i>a</i>	Veces que el sistema experimenta la aceleración de la gravedad
<i>a_{2O}</i>	Constante de actividad de monómero 2 en fase orgánica
<i>a_{2A}</i>	Constante de actividad de monómero 2 en fase acuosa
<i>BA</i>	Acrilato de Butilo
<i>BC</i>	Butilcellosolve
<i>BAAM-1a 15</i>	Clave polímeros obtenidos por síntesis en emulsión
<i>CR</i>	Coefficiente de Reparto
<i>CS-1 a CS-10</i>	Clave para polímeros en solución para curva calibración infrarrojo
<i>D_p</i>	Diámetro medido de las partículas
<i>D_r</i>	Diámetro del rotor
<i>DNP1000</i>	Disponil NP 1000
<i>DA3065</i>	Disponil A 3065
<i>DOP4070</i>	Disponil OP 4070
<i>DAES60</i>	Disponil AES 60
<i>DAES25</i>	Disponil AES 25
<i>DG</i>	Diétilenglicol
<i>DO</i>	Dioxano

Tabla 10.1: Simbología

δ_H	Parámetro de interacción debido a los puentes de hidrógeno
e_1 o e_2	Medida de las propiedades polares de la molécula
E	Energía cohesiva/mol
E_T	Energía de transición
E_e	Energía electrónica
E_v	Energía vibracional
E_r	Energía rotacional
E_t	Energía translacional
EW1500	Emulgin W 1500
EG	Etilenglicol
Et	Etanol Absoluto
ϕ_p	Fracción volumen molar de polímero en las partículas
F_1	Fracción mol de monómero en el copolímero
FeSO ₄	Sulfato Ferroso
ΔG_m	Energía libre molar de mezclado partículas y monómero
ΔG_s	Energía libre interfacial de partículas - agua
ΔG_d	Energía libre molar parcial en las gotas de monómero
ΔG_w	Energía libre molar parcial en la fase acuosa
ΔG_p	Energía libre molar asociada a las partículas
2-HEMA	2-Hidroxietilmetacrilato
HAWC	SFS Hidrosulfito AWC
I	Iniciador
k_d	Constante de disociación
k_{I1} y k_{I2}	Constante de iniciación de radicales poliméricos
k_{twRR} , k_{twR1} , k_{twR2}	Constante de terminación en la fase acuosa de radicales
k_{pw11} , k_{pw12} , k_{pw22} , k_{pw21}	Constante de propagación en la fase acuosa
k_{cR}	Constante cinética de captura de radicales por partícula
k_{c1} y k_{c2}	Cte. de captura de radicales poliméricos por las partículas
k_{desR}	Cte. de desorción de radicales primarios de las partículas

Tabla 10.2: Simbología

k_{des1}, k_{des2}	Constante de desorción de radicales poliméricos de las partículas
$k_{tw11}, k_{tw12}, k_{tw22}$	Constante de terminación de radicales poliméricos en la fase acuosa
k_{cDR}	Constante de captura de radicales primarios por gotas de monómero
k_{cD1}, k_{cD2}	Cte. de captura de radicales poliméricos por gotas de monómero
k_{cMR}	Constante de captura de radicales primarios por micelas
k_{cM1}, k_{cM2}	Constante de captura de radicales poliméricos por micelas
k_p	Constante de Propagación
k	Constante cinética de velocidad de reacción
K	Coefficiente de Reparto
λ	Longitud de Cadena cinética
L554 M75	Lupersol 554
μ	Viscosidad
μ_p	Rapidez de cambio en volumen de las partículas
μ_{2O}	Potencial químico del monómero 2 en fase orgánica
μ_{2O}^0	Potencial químico estandar del monómero 2 en fase orgánica
μ_{2A}	Potencial químico del monómero 2 en fase acuosa
μ_{2A}^0	Potencial químico estandar del monómero 2 en fase acuosa
M	Sustancia M
M_1, M_2	Monómero 1 y Monómero 2
M_1, M_1	Radicales monoméricos 1 y 2
M_2, M_{2w}	Monómero 1 y 2 en fase acuosa
$M_{(n)1}, M_{(n)2}$	Radical monomérico con n unidades
$M_{(m)1}, M_{(m)2}$	Radical monomérico con m unidades
$[M]_p$	Concentración de Monómero en las Partículas
$[M]_{ac}$	Concentración de Monómero en el agua.
$[M]$	Concentración de Monómero
M/W	Relación monómero / agua
$[M_O]$	Concentraciones de la sustancia M en las fase orgánica (O)
$[M_A]$	Concentraciones de la sustancia M en las fase acuosa (A)
MIBK	Metilisobutilcetona

Tabla 10.3: Simbología

nm	Nanómetros
\bar{n}	Concentración Promedio radicales en las partículas
\bar{n}_R	Número promedio de radicales primarios por partícula
\bar{n}_t	Número promedio total de radicales por partícula
NV	Porciénto de no volátiles
N o N_p^*	Número de Partículas
N_i	Número de partículas por unidad de volumen con un radical terminado en M_1 o M_2
N_A	Número de Avogadro
N_R	Número de partículas que contienen un radical primario
(O)	Capa o fase orgánica
P	Partícula de polímero
P_R	Partícula de polímero con un radical primario
P_1, P_2	Partícula de polímero con un radical polimérico
P_{DR}	Gota de monómero nucleada por un radical primario
P_{D1}, P_{D2}	Gota de monómero nucleada por una radical polimérico
P_{MR}	Micela nucleada por un radical primario
P_{M1}, P_{M2}	Micela nucleada por un radical polimérico
PM	Peso Molecular
PG	Propilenglicol
PSA	Persulfato de Amonio
Q_1 o Q_2	Medida de la estabilización por resonancia de la molécula
ρ_p	Densidad del polímero
ρ_c	Densidad del fluido
ρ_r	Velocidad de formación de radicales por centímetro cúbico
rpm	Revoluciones por minuto
r_{ij}	Reactividades relativas
r	Radio de las partículas
R_p	Rapidez de Propagación
R	Constante ideal de los gases
R_{pTot}	Rapidez total de polimerización

Tabla 10.4: Simbología

R_{pp}	Rapidez de polimerización en las partículas
R_{pw}	Rapidez de polimerización en la fase acuosa
R_t	Rapidez de terminación
R	Radical primario
R_d	Velocidad de disociación
R_{tw11}	Velocidad de terminación por reacción entre radicales primarios en la fase acuosa
R_{tw11}	Vel. de terminación por reacción entre radical primario y polimérico en fase acuosa
R_{cR}	Velocidad de captura de radicales primarios por las partículas
R_{c1}	Velocidad de captura de radicales poliméricos por las partículas
R_{desR}	Velocidad de desorción de radicales primarios de las partículas
R_{des1}	Velocidad de desorción de radicales poliméricos por las partículas
R_{ter}	Rapidez de terminación de radicales poliméricos en las partículas
R_{cDR}	Rapidez de captura de radicales primarios por las gotas de monómero
R_{cD1}	Rapidez de captura de radicales poliméricos por las gotas de monómero
R_{cMR}	Rapidez de captura de radicales primarios por las micelas
R_{cM1}	Rapidez de captura de radicales poliméricos por las micelas
$[R_{Tot}]_w$	Concentración total de radicales primarios en la fase acuosa
S_O	Solubilidades de saturación en la fase orgánica
S	Cantidad total de emulsificante por unidad de volumen
S_A	Solubilidades de saturación en la fase acuosa
t	Tiempo
t_R	Tiempo de reacción
Γ	Tensión interfacial entre las partículas y el agua
T	Temperatura
TBHP	Trígonox AW70
V	Volumen molar
V_{sed}	Velocidad de sedimentación
V_{sM}	Volumen molar parcial del monómero
V65AZO	V-65, Azoisovaleronitrilo
W/O	Relación Agua/Monómero

Tabla 10.5: Simbología