



37
2ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Copolimerización en Emulsión de Estireno-Acrilato de Butilo

- I. Efecto del n-Dodecil Mercaptano
- II. Efecto del Lauril Sulfato de Sodio

TESIS MANCOMUNADA

Que Presentan

Alberto Reyes Mares y ②

Rigoberto García Reynaga ①

INGENIERO QUÍMICO



1 9 8 5



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

N O M E N C L A T U R A

- A Area, concentración del monómero A, factor de frecuencia de colisiones en la ecuación de Arrhenius.
- B Concentración del monómero B, Constante en la ecuación II.2-3.
- C Constante en la ecuación II.2-4.
- ∇C_A Gradiente de concentración del componente A.
- C_{AB} , C_{ST} Concentraciones de acrilato de butilo y de estireno respectivamente.
- C_{fr} Carga fraccionaria (electrostática) de partícula en una emulsión.
- C_I Concentración del iniciador.
- C_M Concentración del monómero.
- C_{MC} Concentración micelar crítica.
- C_J Concentración del jabón en una emulsión.
- C_{NDM} Concentración del n-dodecil mercaptano.
- C_{inh} Concentración de la solución del inhibidor.
- D Constante en la ecuación de la ecuación II.2-4.
- D_{AB} Coeficiente de difusión molecular del componente A en el componente B.
- D_{AB}^t Coeficiente de difusión turbulenta del componente A en el B.
- D_p Diámetro de partícula en un látex.
- DSC Differential scanning calorimetry (calorimetría diferencial de barrido).
- E Contenido de óxido de etileno en la ecuación II.2-7.

- E_a Energía de activación de una reacción química.
- E_s Eficiencia del modificador.
- F_{AB}, F_{ST} Fracción molar de acrilato de butilo y de estireno que pasan a formar parte del copolímero en el instante dato.
- $\bar{F}_{AB}, \bar{F}_{ST}$ Fracción molar acumulada de acrilato de butilo y de estireno incorporados al copolímero.
- $G^{\#}$ Módulo de elasticidad complejo.
- G' Módulo de elasticidad de acumulación (parte real de $G^{\#}$)
- G'' Módulo de elasticidad de pérdida (parte imaginaria de $G^{\#}$)
- GC Gas chromatography (cromatografía de gases)
- GR Gravimetría
- ΔH Delta de entalpia.
- I Molécula de iniciador, concentración de iniciador.
- I^{\bullet} Radical libre proveniente del iniciador.
- J_A Flux del componente A.
- K Constante en la ecuación de Mark-Houwink.
- LSS Lauril sulfato de sodio (abreviatura).
- M Masa molecular, molécula de monómero, concentración de monómero.
- M Concentración molar del monómero.
- M^{\bullet} Radical libre proveniente del monómero.
- \bar{M}_n Masa molecular promedio ponderal
- \bar{M}_v Masa molecular promedio viscosimétrica.
- \bar{M}_w Masa molecular promedio ponderal (en peso).
- \bar{M}_z Masa molecular promedio zeta.
- N Moles totales de monómeros que se han incorporado al co

polímero.

- N_A Número de Avogadro.
- N_{AB} , N_{ST} Móles de acrilato de butilo y de estireno que forman parte del copolímero.
- NDM Abreviatura: n-dodecil mercaptano.
- N_{ag} Número de agregación de moléculas de emulsificante.
- N_p Número de partículas en un látex.
- N'_p Número de partículas por unidad de peso en un látex.
- R Constante universal de los gases.
- R^\cdot Radical libre.
- RMN Resonancia magnética nuclear.
- R_p Velocidad de reacción de propagación.
- S Concentración del agente de transferencia, número de saponificación del éster en la ecuación II.2-6.
- S' Fracción de modificador consumida.
- S_0 Concentración inicial de modificador (ppcm^3)
- S_{ot} Concentración inicial teórica de modificador.
- S_{or} Concentración inicial real de modificador.
- T Temperatura
- \dot{V} Caudal volumétrico.
- \bar{V}_A Volumen molar de la sustancia A.
- V_e Volumen de elución (en GPC).
- V_p Volumen de polímero en un látex.
- V_T Volumen total del látex.
- V_{inh} Volumen de la solución de inhibidor.
- W Peso total de monómeros, trabajo.
- W_{AB} o W^{AB} Peso de acrilato de butilo.

- W_P Peso del frasco.
 W_{FMS} Peso del frasco con la muestra seca.
 W_{FTI} Peso del frasco con tapa y solución de inhibidor.
 W_{FTIL} Peso del frasco con tapa, solución de inhibidor y látex.
 W_J Peso del jabón.
 W_{CT} Peso de carga total al reactor.
 W_L Peso del látex.
 W_M Peso de monómeros.
 W_{MC} Peso de monómeros en la carga del reactor.
 W_{cps} Peso de copolímero y sólidos.
 W_p Peso de copolímero.
 W_s Peso de sólidos.
 W_{sm} Peso de sólidos en la muestra.
 \bar{X}_n Grado de polimerización numeral.
 a Constante de la ecuación Kolthoff-Harris I.2-60.
 a_0, a_1, a_2 Constantes en la ecuación II.2-5.
 a_J Area interfacial del emulsificante.
 b Constante en la ecuación I.2-60.
 c Constante en la ecuación I.2-60.
 f Factor de eficiencia del iniciador.
 f Vector fuerza.
 f_{AB}, f_{ST} Fracciones molares de acrilato de butilo y de estireno en el monómero que no ha reaccionado.
 f'_{AB}, f'_{ST} Fracciones en peso de los monómeros acrilato de - butilo y de estireno en el monómero residual.
 f'_{MC} Fracción en peso de los monómeros en la carga del reactor.

- f'_{SC} Fracción en peso de sólidos en la carga del reactor.
- $f_{S/M}$ Razón molar de mercaptano a los monómeros totales.
- $\%h_{ST}$ Porcentaje de altura de pico correspondiente al estireno en el cromatograma (GC).
- $\%h_{AB}$ Porcentaje de altura de pico correspondiente al acrilato de butilo en el cromatograma (GC).
- $\bar{h}_{AB}, \bar{h}_{ST}$ Alturas promedio de pico correspondientes al acrilato de butilo y al estireno respectivamente, en el cromatograma (GC).
- $k_{i,j}$ Constante en la ecuación de velocidad de reacción del radical i con el monómero j .
- k_p Constante en la ecuación de velocidad de propagación.
- k_s Constante en la ecuación de velocidad de transferencia.
- k_T Constante en la ecuación de velocidad de terminación.
- l Longitud en la ecuación II.2-1.
- LSS Abreviatura: lauril sulfato de sodio.
- \bar{n} Número promedio de radicales por partícula más micelas.
- n_c Número de carbonos en una cadena molecular.
- P_G Conversión global (fracción).
- P'_G Conversión global (%).
- r_{AB}, r_{ST} Razones de coeficientes de velocidad de reacción de propagación del acrilato de butilo y del estireno respectivamente.
- r_1, r_2 Razones de constantes de velocidad de reacción de propagación del monómero 1 y 2 respectivamente.
- r Vector posición.
- r_i Velocidad de iniciación por partícula (velocidad de oap

tura de radicales primarios por una partícula).

- r_p Velocidad de propagación en una partícula.
- t Tiempo de reacción de copolimerización.
- t_{ro} Tiempo inicial de retención (GPC).
- t_r Tiempo de retención (GPC).

índices o, exp, cal : inicial, experimental, calculado.

- α Constante en la ecuación Mark-Houwling.
- γ Tensión superficial.
- δ Angulo
- ϵ_s Parámetro de transferencia.
- ϵ'_s Parámetro de transferencia (emulsión).
- ϵ'' Índice de regulación.
- η_o Viscosidad newtoniana.
- η^* Viscosidad compleja
- $[\eta]$ Viscosidad intrínseca
- μ' Velocidad de crecimiento volumétrico de partícula.
- ρ Densidad.
- ψ_A Parámetro en la ecuación Wilke-Chang.
- ω Velocidad angular en las pruebas reométricas dinámicas.

I N D I C E

PREFACIO 3

PRIMERA PARTE

I. Efecto del n-dodecil mercaptano

1. INTRODUCCION 7

2. DESARROLLO TEORICO

2.1 Antecedentes 9

2.2 El mercaptano en la iniciación 14

2.3 Actividad modificadora del mercaptano 20

2.4 Reacciones secundarias del mercaptano 27

2.5 Cuantificación de la actividad modificadora 30

2.6 Cinética de consumo del mercaptano 44

2.7 Elección y procedimientos de uso de los mercaptanos 55

2.8 Efectos esperados del n-dodecil mercaptano 63

3. EXPERIMENTACION

3.1 Las variables 66

3.2 Las condiciones de trabajo 67

3.3 La formulación 67

3.4 Equipo 69

3.5 Procedimiento 71

3.6 Caracterización del copolímero 77

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Error experimental 78

4.2 Efecto de la temperatura 106

4.3 Efecto del mercaptano en la cinética 110

4.4 Efecto del mercaptano en las masas moleculares 131

4.5 Propiedades viscoelásticas	136
5. CONCLUSIONES	142
6. BIBLIOGRAFIA	143

SEGUNDA PARTE

II. Efecto del lauril sulfato de sodio

1. INTRODUCCION	148
2. DESARROLLO TEORICO	
2.1 Antecedentes y generalidades	150
2.2 Propiedades y clasificación de los tensoactivos. . .	155
2.3 Punto de enturbiamiento.	161
2.4 Concentración micelar crítica (CMC).	162
2.5 Punto Kraft.	173
2.6 Balance hidrófilo-lipófilo (HLB)	175
2.7 Estabilidad de las emulsiones.	180
2.8 Desemulsificación.	183
2.9 Interacciones emulsificante-polímero	184
3. EXPERIMENTACION	
3.1 Las variables.	201
3.2 Determinación de la cinética	202
4. RESULTADOS Y DISCUSION	
4.1 Determinación de la formulación.	217
4.2 Efecto de la temperatura	220
4.3 Efecto del emulsificante	234
4.4 Efecto del emulsificante en las masas moleculares. .	235
5. CONCLUSIONES	251
6. BIBLIOGRAFIA	253

PREFACIO

La copolimerización consiste en formar macromoléculas con sustancias simples, denominadas monómeros, de naturaleza diferente. Se puede obtener un copolímero, con ayuda de algún iniciador, polimerizando una mezcla de dos o más monómeros.

La inserción de dos o más unidades monómeras en una misma cadena macromolecular conduce a una gama muy amplia de productos en los cuales se pueden ajustar las características en función de la naturaleza de los monómeros, de las secuencias de eslabonamiento, de sus respectivas proporciones en el copolímero.

Por copolimerización se preparan numerosos polímeros industriales (materiales plásticos, elastómeros y fibrosos) pues esta técnica permite regular sus propiedades: solubilidad, comportamiento mecánico y termodinámico, características ópticas, afinidades tintóreas, etc.

Los copolímeros son importantes en polímeros de origen natural; en los polisacáridos y proteínas las propiedades dependen críticamente de las secuencias de azúcares en los primeros y de aminoácidos en los segundos.

Además, buena parte del conocimiento actual sobre reactividades de monómeros, radicales, carbenos, carbonios y carbaniones proviene de los estudios de copolimerización. La conducta de los monómeros en reacciones de copolimerización resulta especialmente ventajosa para dilucidar el efecto de la estructura química en la reactividad.

La industria química mexicana produce diversas sustancias que pueden ser usadas en la síntesis de polímeros útiles en un sinnúmero de aplicaciones. Sin embargo, es conveniente y necesario que la industria de los polímeros ofrezca materiales nuevos de fabricación nacional que sean económicamente competitivos y se vean libres de la agueruida competencia que ya se tiene para los polímeros comerciales de nuestros días. Lograr este empeño, requiere muchísimo trabajo serio y constante. Nosotros colaboramos con este pequeño granito de arena incorporando esta exposición a las que ya se hicieron y habrán de escribirse en el futuro próximo.

Aquí nos proponemos estudiar el efecto de un agente de transferencia (n-dodecil mercaptano) y de un generador de miscelas (laurilsulfato de sodio) en la copolimerización de estireno y acrilato de butilo en emulsión. También la caracterización del copolímero. Exponemos muy condensadamente la teoría desarrollada hasta nuestros días acerca de los mercaptanos como agentes de transferencia y de los emulsificantes aplicados a polimerizaciones en emulsión, la experimentación realizada en un año de trabajo de tiempo completo, los resultados obtenidos de la síntesis y de la caracterización, la discusión de aquellos y también las direcciones para algunas rutas posibles de otras investigaciones en este ámbito.

Para lograr mayor eficiencia y penetración en la búsqueda creímos conveniente dividir el trabajo en dos partes:

- 1) efecto del n-dodecil mercaptano,
- 2) efecto del laurilsulfato de sodio.

Una vez reunida y clasificada la parte representativa de la investigación bibliográfica, establecimos dos hipótesis -- muy generales que nos guiaron a través de todo el estudio:

1) Las masas moleculares promedio del copolímero deben ser funciones de la concentración del agente de transferencia principalmente,

2) La cinética de copolimerización y el tamaño de partícula se verán afectados por la concentración del emulsificante.

Desde luego, no podíamos considerar este par de hipótesis sino como las puertas de entrada para ir al encuentro de experiencias y conocimientos que nos ayudasen a precisar nuestros objetivos.

Llevamos acabo la copolimerización en reactores de vidrio de volumen reducido (uno y dos litros) y los operamos como reactores discontinuos de tanque agitado procurando en todo hacerlo a la manera industrial. Utilizamos reactivos de fabricación nacional siempre que fue posible.

Los resultados son consistentes y sus consecuencias pueden ser extendidas hasta ciertos límites razonables. Mas como en todo, no serán prudentes las generalizaciones.

La literatura referente al sistema estireno-acrilato de butilo es notoriamente escasa (1,2,3,4), cabe entonces pretender que esta modesta investigación pueda interesar a la industria de adhesivos, a la de pinturas y barnices y a la de resinas. También a los dedicados al desarrollo de los polímeros en general.

PRIMERA PARTE

I. Efecto del n-dodecil mercaptano

1. INTRODUCCION

A los diferentes factores, mencionados en el prefacio, - que gobiernan las propiedades de un copolímero debemos sumar otros dos: las magnitudes de las masas moleculares y la distribución de ellas. De capital importancia es la masa molecular de un polímero tanto en la síntesis como en sus aplicaciones. Las propiedades más interesantes y útiles que poseen solamente los materiales polímeros muestran dependencias cuantitativas respecto a y son consecuencia de sus grandes masas moleculares; Más aún, ciertas propiedades alcanzan valores óptimos a determinados valores de masas moleculares; pocas propiedades pueden aumentar con las masas moleculares y después disminuir para masas moleculares mayores.

Los motivos arriba señalados nos llevan a buscar la manera de poder controlar las masas moleculares de nuestro copolímero. Por eso, en esta primera parte, nos avocamos a estudiar muy en particular los efectos que provocó el n-dodecil mercaptano -usado en nuestro caso como agente de transferencia o modificador de masas moleculares- en la cinética de copolimerización¹, en las masas moleculares y en las principales propiedades físicas de los productos.

Mantuvimos bajo observación dos variables: la composición de los monómeros en la alimentación, la concentración de agente de transferencia. Dejamos sin cambio las concentracio-

nes de los demás reactivos, la proporción de monómeros en la cantidad total de componentes y las condiciones de trabajo: - temperatura y agitación.

En síntesis, nos proponemos obtener copolímeros con masa molecular determinada previamente.

—ooo()ooo—

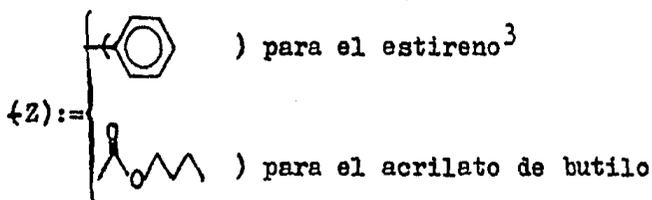
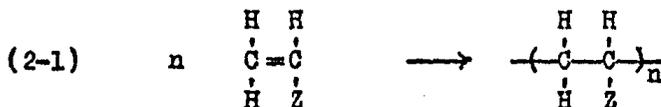
2. DESARROLLO TEORICO

2.1 Antecedentes

2.1.1 La reacción de polimerización

Cuando se trata de polimerización en cadena, aunque el grupo de tipos de moléculas que se pueden unir es amplio, el tipo más importante comprende aquellas moléculas que contienen grupos vinílicos(5). En ellas, las dobles ligaduras pueden abrirse -a veces ocurren rearreglos²- e ir enlazando una a una las moléculas.

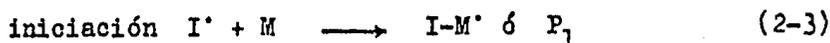
Aplicada a nuestro caso podemos representar la reacción simplistamente como



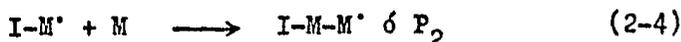
Una buena manera de comenzar la reacción consiste en producir radicales (centros activos) de alguna substancia (iniciador). Luego, por reacción en cadena, se irán eslabonando - las moléculas de monómero. El encadenamiento terminará cuando se encuentren dos radicales (acoplamiento) y/o cuando alguna

molécula transfiera un átomo a un radical (desproporcionamiento).

Expresando lo anterior en forma simbólica se tiene:



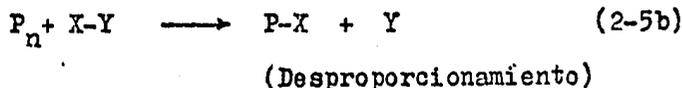
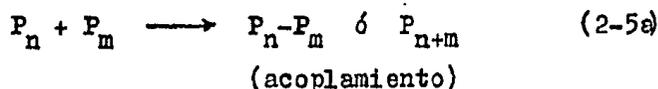
propagación



⋮



terminación



2.1.2 La técnica de copolimerización

La polimerización en emulsión se ha utilizado casi exclusivamente en polimerizaciones de monómeros cuyas moléculas contienen insaturaciones, v.gr. grupos vinílicos; es entonces una técnica adecuada para copolimerizaciones de nuestros monómeros que son vinílicos ($CH_2=CH-Z$).

El proceso es micelar y podemos decir, en un intento por visualizar el sistema, que cada micela funciona como un microrecipiente donde ocurre, principalmente, la reacción de polimerización (5).

Los tensoactivos pueden formar micelas y la práctica común,-

recipiente donde ocurre, principalmente, la reacción de polimerización(5).

Los tensoactivos pueden formar micelas y la práctica común, en casos de polimerizaciones en emulsión, es valerse de jabones. Nosotros optamos por el laurilsulfato de sodio(LSS).

Se trata, en pocas palabras, de un sistema coloidal denominado "látex" (figura 2-1).

2.1.2.1 Los constituyentes

Los componentes de una emulsión pueden ser más de los - que a continuación se enumeran pero algunos de ellos son usados por razones todavía empíricas y no se ha comprendido suficientemente su función.

Buscando la sencillez y por evitar factores extraños nosotros redujimos al mínimo la cantidad de componentes:

- monómeros o fase dispersa,
- medio de dispersión (agua),
- generador de micelas,
- iniciador soluble en el medio de dispersión,
- otros (agente de transferencia y electrolito).

2.1.2.2 Características

Son de interés ciertos fenómenos que caracterizan a la - técnica de la emulsión. Los que siguen son importantes.

- La velocidad de polimerización aumenta con la cantidad de fase acuosa hasta cierto límite pero no aumenta con la mera adición de agua.

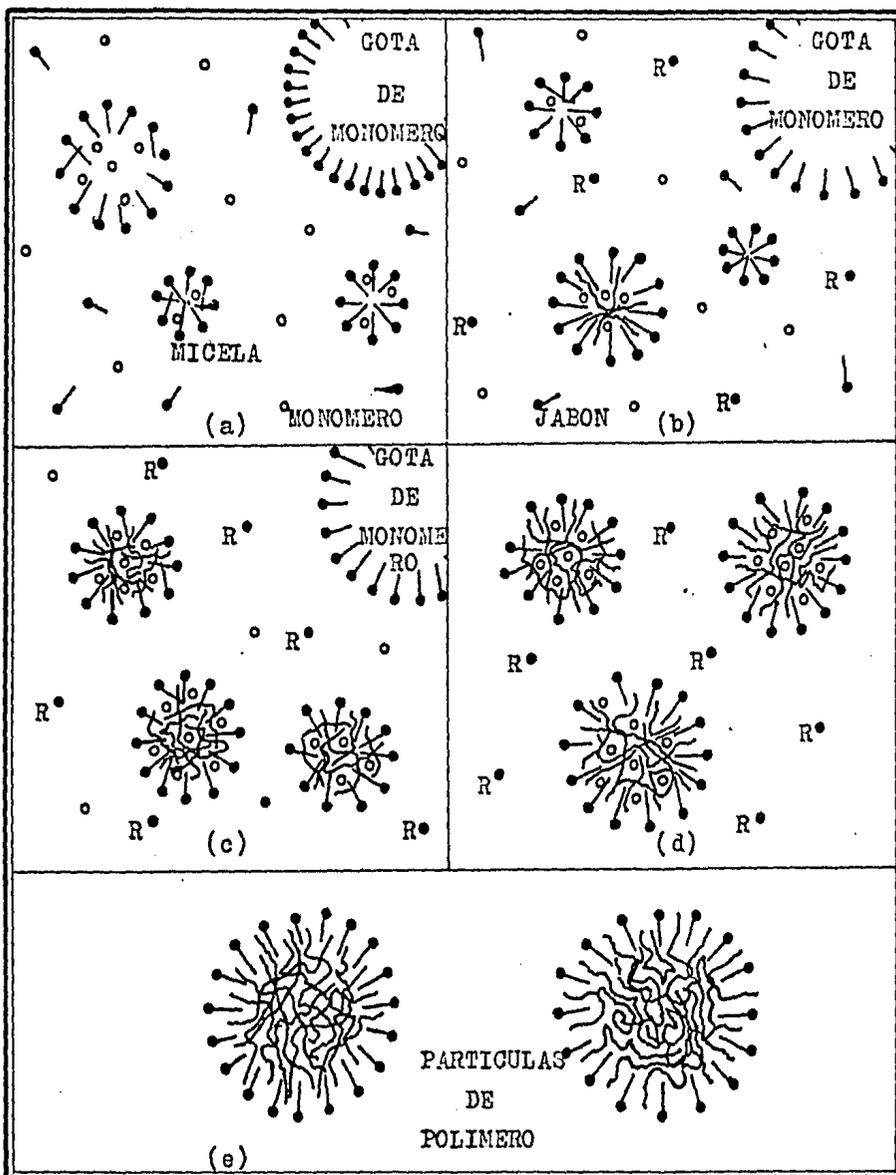


Figura 2-1 Teoría de Harkins para el mecanismo de polimerización en emulsión.

- (a) Antes de la iniciación (b) Jabón micelar y gotas de monómero presentes.
- (c) Desaparición del jabón micelar y jabón disuelto (d) Desaparición de gotas de monómero.
- (e) Final de la reacción. Quedan solamente las partículas de polímero.

- La velocidad de polimerización también depende de la - concentración del emulsificante.
- La conversión para un lapso fijo, dice Baker, depende significativamente de la concentración del iniciador.
- Ewart, Mark y Tobolsky demostraron que las masas moleculares de los polímeros que se obtienen por emulsión son mayores que las que se logran con otras técnicas; - aproximadamente 5 veces mayores que las que se alcan--zan con polimerizaciones en masa.
- Las partículas en el látex al final de la polimeriza--ción son menores que las formadas en conversiones tempranas ya que al principio se encuentran hinchadas con el monómero que resta sin polimerizar.
- La energía libre de superficie de la fase acuosa aumenta cuando se llega a cierto grado de avance de reacción (6).

2.2 El mercaptano en la iniciación

La reacción de propagación, ecuación 2-4, depende de la iniciación (ecuación 2-3). Entonces es posible lograr buena economía si se acelera la generación de radicales mediante una reacción de óxido-reducción de manera que suceda aquella, junto con y gracias a la reacción redox. Resultará lo contrario si ésta la demora.

En polimerizaciones iniciadas con persulfato, es común -servirse de algunos otros compuestos para formar el par óxido-reductor; los bisulfitos, los metabisulfitos y los mercaptanos son algunos de ellos. Y, aunque nosotros utilizamos el mercaptano con fines de regulación (modificación) de masas moleculares, no podemos ignorar que también desempeña la otra función porque ya sabemos de cierta acción promotora -y a veces retardante- de los mercaptanos y otros modificadores.

2.2.1 El efecto promotor

Al homopolimerizar estireno en emulsión a 50°C (con persulfato como iniciador), Kolthoff y Dale(6) encontraron que -la presencia del n-dodecil mercaptano(NDM) alteraba "ligera-mente" la cinética de polimerización cuando se encontraba en concentraciones de 0 a 2 partes por cada cien de estireno. Atribuyeron el efecto al factor diluyente del mercaptano sobre el monómero y concluyeron que el mercaptano (en las concentraciones reportadas) no alteraba seriamente la cinética de polimerización.

En datos proporcionados por Starkweather et al (7) -ellos copolimerizaron estireno y butadieno en emulsión en proporción 25:75 a 40°C - se puede ver el efecto promotor para algunos - mercaptanos.

Kolthoff y Harris (5) trabajaron con el mismo sistema a 50°C y ensayaron varios mercaptanos alifáticos primarios y terciarios. Los mercaptanos, cuyas cadenas contenían de 10 a 12 carbonos, resultaron ser los mejores promotores; con ellos se alcanzaron - las mayores conversiones en tiempos iguales de reacción. El - NDM fue el más notable.

2.2.2 El efecto retardador

En el mismo trabajo(5), Kolthoff y Harris hayaron un efecto demorador (aunque muy ligero) cuando el NDM estuvo presente en concentraciones mayores de 2×10^{-3} ppm.

En el caso nuestro, el NDM interviene hasta en 1500 ppm y nos sentimos muy inclinados a esperar el efecto demorador. Sin embargo, nuestro sistema es distinto y no podemos afirmar a priori que deba ocurrir lo mismo.

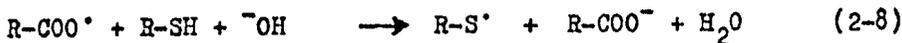
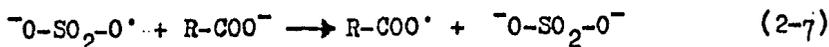
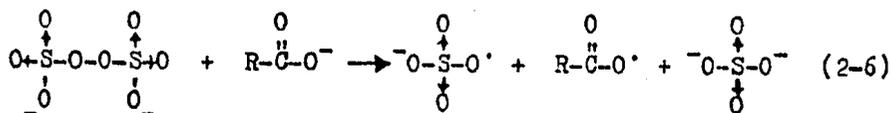
2.2.3 La reacción de óxido-reducción

Kolthoff y Miller (8,9) estudiaron la reacción del persulfato con los mercaptanos en soluciones saturadas de jabones de ácidos grasos a 50°C haciendo variar el pH.

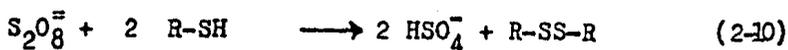
Descubrieron que el NDM solubilizado así era oxidado por el persulfato mucho más rápido a pH 13 que a pH 10 pero en ausen

cia del mercaptano la rapidez de desaparición del persulfato fue esencialmente la misma en todo ese intervalo de pH.

Además, el mecanismo que proponen no corresponde a una sencilla y directa oxidación del mercaptano a disulfuro por el persulfato pues opinan que también participa el jabón:



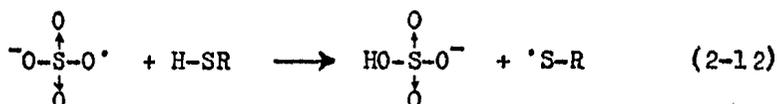
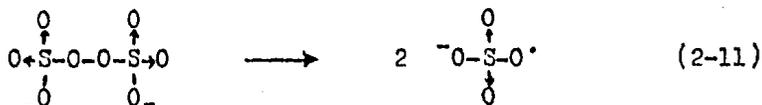
La ecuación 2-6 es la controlante (la más lenta) y el mecanismo es congruente con la ecuación global experimental que a continuación aparece.



¿Por qué la diferencia de cinéticas a pH 13 y a pH 10 cuando se haya presente el NDM?

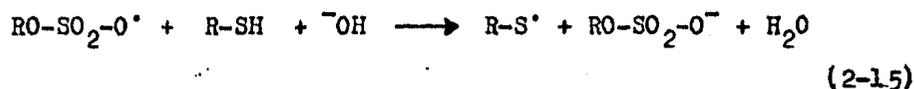
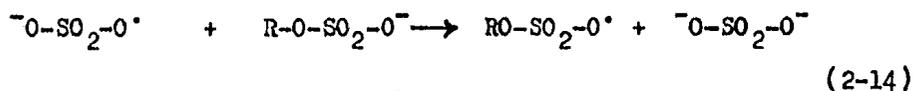
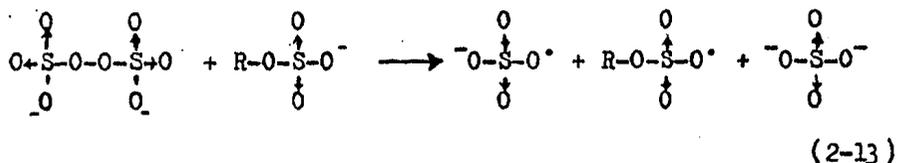
Ellos la justifican de la siguiente manera: puesto que los mercaptanos son ácidos muy débiles (tienen constantes de disociación del orden de 10^{-11}) es razonable suponer que a pH -

13 una fracción considerable del mercaptano se encuentre fuera de las miscelas -en forma de ion mercapturo RS^- - donde reaccione directamente con el persulfato:



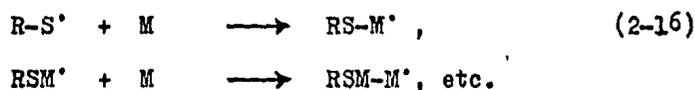
En cambio, a pH 10 prácticamente la totalidad del NDM se encuentra en el interior de las miscelas haciendo menos frecuente la reacción redox.

Es posible que el LSS se comporte como los jabones de ácidos grasos y un mecanismo de reacción adaptado al LSS similar al que proponen Kolthoff y Miller no sería tan descabellado. En efecto, al reemplazar el $R-COO^-$ del jabón carboxílico por el $R-O-SO_2-O^-$ del LSS en las ecuaciones 2-6 a 2-8 se tendrían las siguientes ecuaciones:



Comprobarlo no se encuentra dentro de nuestros objetivos. El LSS no es de la misma naturaleza química que los jabones carboxílicos y no podemos esperar un comportamiento completamente similar. Observemos sin embargo, que en las ecuaciones 2-6 y 2-13 se forman dos radicales por cada mol de persulfato; eso no resulta repulsivo si comparamos con las teorías clásicas que consideran la simple disociación del persulfato en dos radicales sulfatos como lo indica la ecuación 2-11.

Es muy probable que los radicales mercaptilos $R-S^{\cdot}$ (formados en la reacción 2-8, en la 2-12 o en la 2-15 o en alguna otra reacción no vislumbrada todavía) puedan entrar a las micelas con mas facilidad que los radicales sulfatos para comenzar así las cadenas macromoleculares:



Mientras que los radicales sulfatos SO_4^{\cdot} puedan ser rechazados por los grupos hidrófilos aniónicos $\{OSO_3^-\}$ ó $\{COO^-\}$ pertenecientes al emulsificante formador de las micelas y, por ende, resulte el mercaptano, un promotor de la polimerización. Ver fig. 2-2.

De las consideraciones anteriores se sigue que el contenido de azufre en el polímero, debiera depender de la concentración de mercaptano en el sistema: esto es, a mayor abundancia de mercaptano, más azufre -originario del mercaptano- tu-

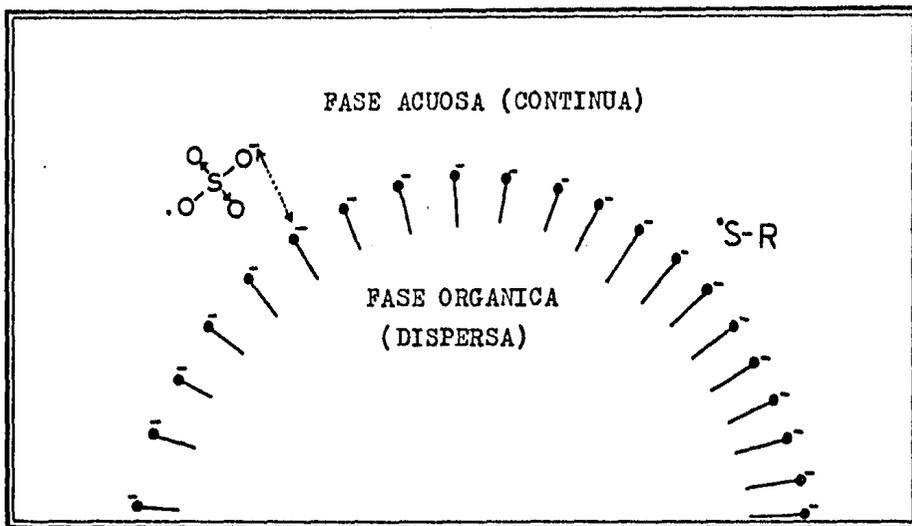


Figura 2-2

Acercamiento y rechazo de radicales por el grupo hidrófilo del jabón.

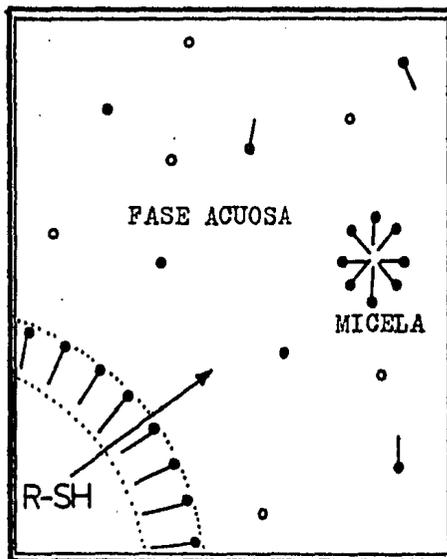


Figura 2-3

Transporte del mercaptano a través de la frontera - fase orgánica-fase acuosa.

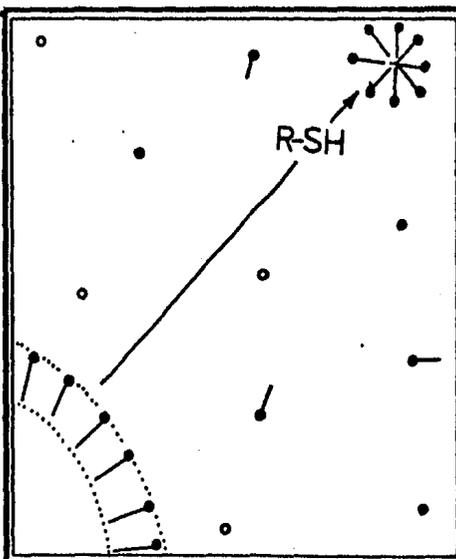


Figura 2-4

Difusión del mercaptano a través de la fase acuosa.

viera que aparecer en el polímero. Así mismo, menor hubiera - de ser la cantidad de azufre proveniente del persulfato. Motivados por la idea, Kolthoff, O'Connor y Hansen¹⁰, usando - persulfato cuyo azufre fue marcado S^{35} , polimerizaron estireno en emulsión a $50^{\circ}C$, midiendo radiactividad analizaron el - contenido de azufre en el producto y encontraron que la canti - dad de azufre por unidad de masa de polímero resultó indepen - diente de la concentración de NDM en el sistema. Concluyeron pues que el mercaptano se comporta solamente como agente de - transferencia y que cualquiera otra reacción entre mercaptano y persulfato, no desempeña ningún papel importante en ese sis - tema.

2.3 Actividad modificadora del mercaptano

2.3.1 La definición de "modificador"

Un "modificador" -según se usa en el lenguaje de la cien - cia de los polímeros- es una substancia (o mezcla de substan - cias) que se hace intervenir en una polimerización para redu - cir deliberadamente y con ello regular, controlar, la masa mo - lecular del polímero que se desea producir. A la función que ejerce el "modificador" se le denomina "modificación".

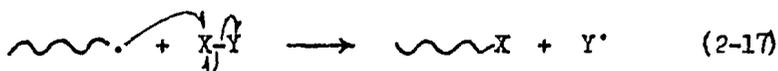
Un modificador debe ser una substancia preferentemente orgáni - cosoluble cuya mayor proporción, por tanto, estará presente - en las gotas de monómero de una emulsión (fase orgánica) al - principio de la reacción y funcionará en el transcurso de es - ta como poderoso agente de transferencia. Ver fig. 2-1.

Diversos tipos de sustancias (unas elementales, otras compuestas) pueden desempeñar la función de "modificación". Entre las más conocidas se encuentran los mercaptanos. Son los más comerciales y, con la información que acerca de ellos se ha reunido, se ha desarrollado la mayor parte de la teoría sobre la modificación (5).

2.3.2 La reacción de modificación

Las cadenas poliméricas formadas en la reacción 2-4 podrían crecer ilimitadamente (con ello la masa molecular del polímero) si no se destruyeran los centros activos. De hecho, muchos de ellos perecen en las reacciones de terminación 2-5a crecer ilimitadamente (con ello la masa molecular del polímero) si no se destruyeran los centros activos. De hecho, muchos de ellos perecen en las reacciones de terminación 2-4a y 2-4b pero existe otra manera de anular los centros activos sin que sea necesario cesar la reacción de propagación. Consiste en aprovechar una reacción denominada reacción de transferencia. La forma en que se verifica es la siguiente.

Sea  una cadena polimérica en vías de crecimiento correspondiente al radical $I-M_x-M^{\cdot}$ ó P^{\cdot} , sea X-Y una sustancia "transferente", en la cual, X es un átomo lábil que suele ser un hidrógeno H e Y el resto de la sustancia que ejerce la transferencia. Si se lleva a cabo la siguiente reacción:



entonces la cadena ~~~~~X pierde su centro activo y ya no podrá crecer; queda fijada su longitud, y por tanto, su masa molecular. Además, el radical $\text{Y} \cdot$ puede comenzar una nueva cadena de polímero regenerando así el radical que se había perdido. Y solamente si ese radical $\text{Y} \cdot$ tiene más afinidad por el monómero que por otra especie, la propagación no se vería afectada.

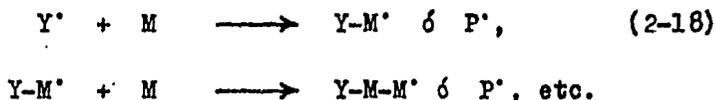
La especie agente de transferencia X-Y puede ser el monómero, el iniciador, cierta impureza, algún solvente, la misma cadena polimérica o una substancia adicional: nuestro pretendido modificador.

Si la reacción de transferencia 2-17 sucediera solamente con el modificador o al menos principalmente con él y si la operación fuera, de alguna manera, gobernable, podríamos obtener cadenas polímeras con masas moleculares determinadas de antemano. Esto es polímeros con masas moleculares prefijadas de acuerdo a nuestras necesidades y deseos.

Desafortunadamente, no es tan sencillo el asunto porque si observamos con calma las posibilidades, habremos de admitir que la entidad X-Y es capaz de parar el crecimiento de las cadenas en dos formas.

1^a Por transferencia: la entidad X-Y cede el átomo lábil al radical cadena y genera el radical $\text{Y} \cdot$ que comienza otra cadena polimérica. Es decir, se verifica la reacción 2-16 y

en seguida la reacción de propagación como en la reacción 2-4; solamente que en vez de comenzar con I^{\bullet} comenzará con el radical Y^{\bullet} como se indica a continuación:



La reacción 2-17 que consideramos en la página anterior es la que realmente podemos llamar con propiedad "reacción de modificación" si constituye el paso previo para la reacción 2-18.

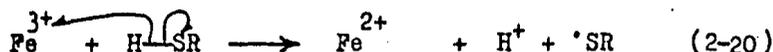
2^a Por acoplamiento: una vez originado el radical Y^{\bullet} --podría suceder sin necesidad de haber transferido previamente el átomo X a las cadena vivas-- reacciona con una cadena --creciente y para su crecimiento a la manera de la reacción de terminación 2-5a como se aduce en la ecuación anexa.



En este último caso el radical Y^{\bullet} fija la longitud de la cadena sin comenzar otra, pierde su carácter de "modificador" y se convierte en un inhibidor.

Ahora bien, ¿cómo se comporta un mercaptano? ¿Se comporta de ambas maneras!

En reacciones iniciadas con iones de fierro e hidropéroxido a bajas temperaturas, el radical mercaptilo se origina en la siguiente reacción.

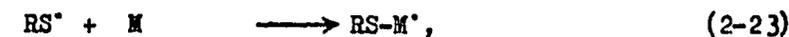


En esos sistemas el siguiente paso -el efectivo- es el de acoplamiento (ecuación 2-19); el protón H^+ no pasa a formar parte de las cadenas crecientes y el radical mercaptilo RS^\cdot sí - puede matar los centros activos de las cadenas.



Así lo sugieren Kharash, Nudenberg y Mantell (11) y Kharash, Nudenberg y Kawahara (12).

Pero en reacciones iniciadas con persulfato, llevadas a temperaturas moderadas, el mecanismo más probable es la transferencia, ecuación 2-17, y en seguida la propagación a la manera de la ecuación 2-18:



Así opinan los autores mencionados previamente (10,11).

Afortunadamente, como esas condiciones (iniciación con persulfato, temperaturas moderadas) son las que reúne nuestro sistema, trataremos de verificar este último esquema.

2.3.3 Etapas en la reacción de modificación

Dado un sistema coloidal -como es una emulsión- los fenómenos de transporte son factores determinantes y las reacciones 2-22 y 2-23 no se llevan a cabo de modo tan fácil a pesar de su aparente sencillez.

En efecto, dichas reacciones se ejecutan en cuatro etapas, a saber:

1. Transporte del modificador a través de la frontera - de separación monómero-agua; desde el seno orgánico hacia la fase acuosa. Figura 2-3

2. Difusión a través de la fase acuosa; desde la frontera monómero-agua hasta la vecindad del sitio de reacción (las micelas). Figura 2-4

3. Transporte del agente de transferencia a lo largo de la frontera agua-sitio de reacción; es decir, la capa de emulsificante que forma las micelas. Fig. 2-5

4^a. Finalmente, la reacción química del modificador con las cadenas vivas en la localidad de la reacción (interior de las micelas). Fig. 2-6

Bien puede, una de las cuatro etapas, ser la más lenta y controlar, por ese motivo, la rapidez global de modificación. En principio, cualquiera de ellas puede gobernar el proceso; identificarla, resulta de capital importancia para poder establecer un modo de operación adecuado que haga efectivo el uso de un modificador.

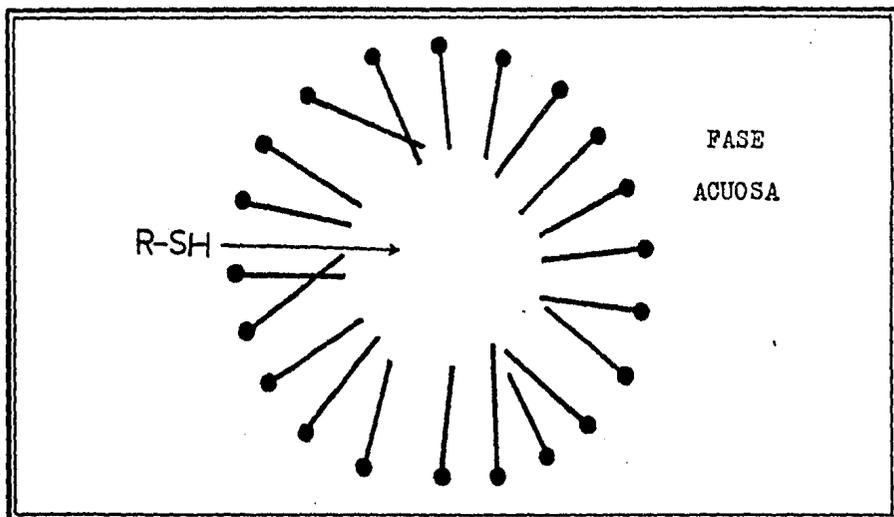


Figura 2-5

Transporte del mercaptano a través de la frontera fase acuosa-sitio de reacción.

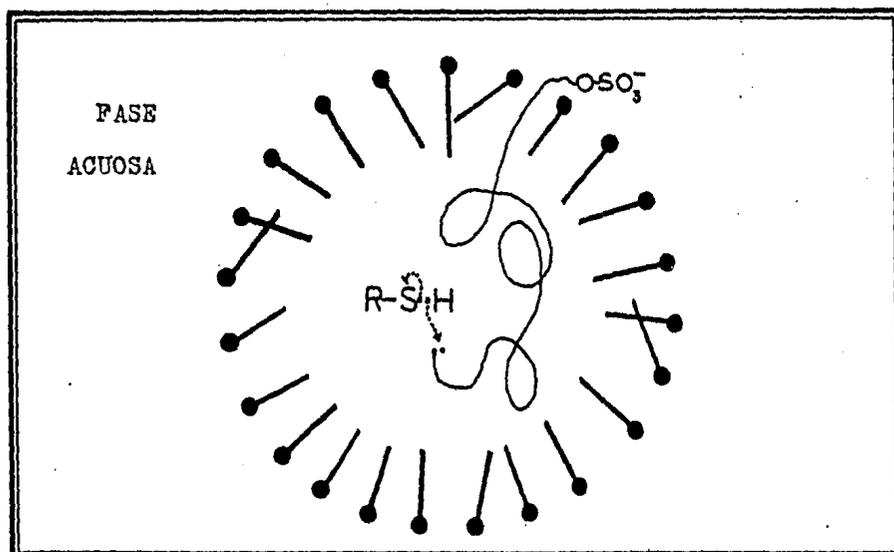
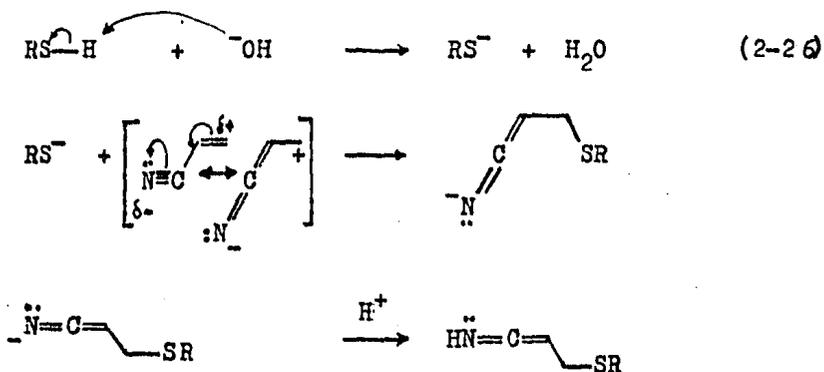


Figura 2-6

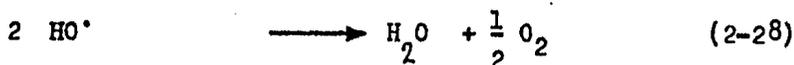
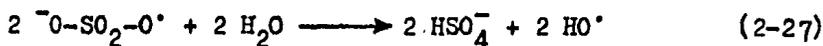
Reacción química de transferencia mercaptano a cadena polimérica viva.

molécula con su fuerza de atracción sobre los electrones. El mecanismo que proponemos parece lógico:

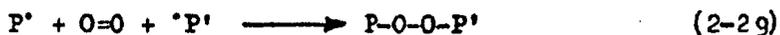


De los tres tipos de reacciones -consideradas en esta - investigación como secundarias- creemos más probable que se lleve a cabo la del segundo tipo porque sí puede haber peróxidos formados con el oxígeno cuya presencia es inevitable, - al menos en trazas, en un sistema como el nuestro.

El oxígeno proviene como impureza en el nitrógeno que usamos para purgar el aire de nuestro sistema y también de la reacción del radical sulfato con el agua. Kolthoff y Miller (8) - opinan que el persulfato puede reaccionar con el agua en medio moderadamente básico, al menos en una pequeña fracción, - de la siguiente manera:



El oxígeno proviene del agua en 96-8 % cuando el pH es 10. —
 Y ese oxígeno reacciona con los radicales cadena de muy pocas
 unidades monómeras inhibiendo con ello la polimerización:



Estos peróxidos son los que podrían influir en la 2^a reacción secundaria de que hablamos en la ecuación 2-25. De hecho, hay pocas probabilidades de que las reacciones secundarias tengan lugar en proporciones significativas y no nos ocuparemos más de ellas. No está dentro de nuestros objetivos hacerlo.

...--oo 0 oo--..

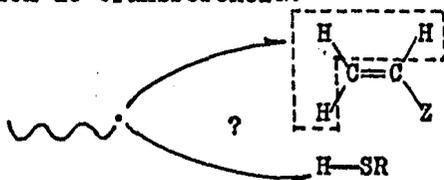
2.5 Cuantificación de la actividad modificadora

2.5.1 Consideraciones previas

Nos ocuparemos ahora de establecer un método para cuantificar la capacidad modificadora de un agente de transferencia con el propósito de saber escoger entre varios y de usar eficientemente el que se elija.

Es necesario tener en cuenta ciertas consideraciones que deben tenerse muy presentes:

- i) Existe competencia entre el monómero y el modificador por los radicales cadena para efectuar la reacción de transferencia:



- ii) La cinética de propagación y la de transferencia son ambas de 1.^{er} grado respecto a la concentración de monómero y a la del modificador respectivamente.
- iii) El patrón de consumo de modificador depende tanto de la naturaleza del modificador como de las condiciones de reacción que se utilicen. Ya vimos el efecto que las condiciones de reacción causan en el mercaptano en 2.3.2 y en 2.3.3 .

No deberemos olvidar estas observaciones si queremos sacar algo en claro de nuestros razonamientos.

2.5.2 El punto de partida

Una vez enumeradas las consideraciones anteriores será razonable hacer algunas suposiciones que nos permitan elaborar juicios claros y sencillos:

- 1° Si el modificador ha de ser efectivo como tal, necesariamente deberá consumirse en el transcurso de la polimerización. Se agotará.
- 2° Todas las moléculas del modificador se consumen solamente en la reacción de transferencia 2-17 y no en alguna otra reacción, v.gr. acoplamiento (reacción 2-19 y reacciones secundarias 2-24, 25, 26 u otras no vislumbradas aun.

Por supuesto que dichas suposiciones no se cumplen del todo - pero serán buenas como puntos de partida.

Dada la consideración (i) del inciso 2.5.1 se verá natural tratar el consumo de modificador relativo al consumo de monómero en vez de tomar en cuenta la desaparición del modificador en sí mismo.

De (ii) se desprende la consecuencia siguiente: podemos tomar las concentraciones iniciales de monómero y de modificador para nuestros cálculos.

Deberemos hacer experimentación si no se ha hecho para fijar los métodos de operación. Esto se deduce de la consideración (iii).

2.5.3 Los parámetros

En la literatura se pueden encontrar dos tipos de parámetros

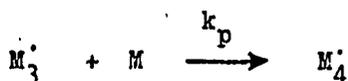
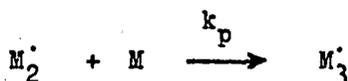
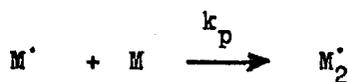
metros mediante los cuales se puede juzgar la bondad o la eficacia de un modificador dado(5,13,14): el parámetro fundamental denominado "constante de transferencia" y otro que lo incluye "constante de transferencia aparente" -más realista y - más amplio en su significación-.

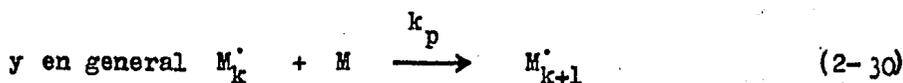
2.5.3.1 "Constante de transferencia"

Según lo considerado en el inciso 2.5.1 y lo supuesto en el 2.5.2 deberemos tomar en cuenta los dos participantes en la competencia por los radicales en vías de crecimiento y también relacionarlos con sus concentraciones iniciales. Pues bien, lo haremos de la manera que sigue:

sea el "radical cadena" $M_k^{\cdot} = I \xrightarrow{(M)}_{k-1} M^{\cdot} = I-M-M-\dots-M^{\cdot}$,
donde $k=1, 2, 3, \dots, n$.

Con estos símbolos la reacción de propagación 2-2 puede expresarse como la siguiente serie de reacciones:



$$\vdots$$


donde k_p es el coeficiente de rapidez de reacción de las ecuaciones de cinética correspondientes¹. Tomando en cuenta que todas las reacciones de la serie 2-30 son de primer orden con respecto a la concentraciones respectivas, tendremos para toda la serie la ecuación²

$$-\frac{d}{dt} M = k_p M M^{\cdot} + k_p M M_2^{\cdot} + k_p M M_3^{\cdot} + \dots + k_p M M_n^{\cdot}$$

Factorizando se escribe

$$-\frac{d}{dt} M = k_p M (M^{\cdot} + M_2^{\cdot} + M_3^{\cdot} + \dots + M_n^{\cdot})$$

Equivalentemente tenemos

$$-\frac{d}{dt} M = k_p M \sum_{k=1}^n M_k^{\cdot}$$

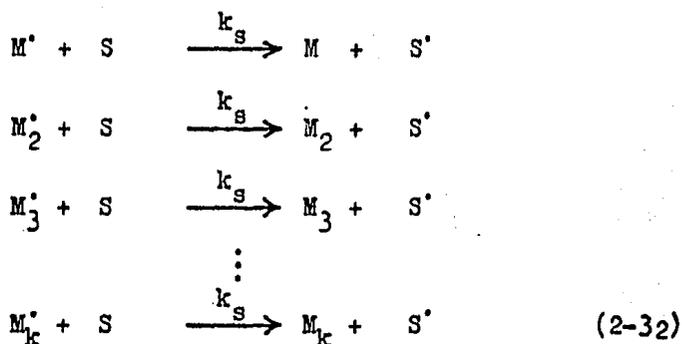
Y más breve

$$-\frac{d}{dt} M = k_p M \sum M_k^{\cdot} \quad (2-31)$$

1 Se acostumbra simbolizar con C_M la concentración del monómero o con $[M]$ si la concentración es molar. Nosotros - preferimos simplemente M en pro de una visualización más fácil.

2 k_p es la misma para todas las reacciones de la serie 2-30. La reactividad del radical es independiente de su longitud de cadena alquílica precedente (14) excepto si es muy corta.

Si ahora representamos con S la concentración del modificador, y aplicamos la reacción de transferencia 2-17 a cada radical producido en las reacciones de la serie 2-30 se tiene



donde $M_k = I(M)_{k-1} M = I-M-M- \dots -M$.

Las ecuaciones de cinética en serie serán análogas a la serie 2-31:

$$\begin{aligned}
 -\frac{d}{dt} S &= k_s S M^{\bullet} + k_s S M_2^{\bullet} + k_s S M_3^{\bullet} + \dots + k_s S M_n^{\bullet} \\
 &= k_s S (M^{\bullet} + M_2^{\bullet} + M_3^{\bullet} + \dots + M_n^{\bullet}) \\
 &= k_s S \sum_{k=1}^n M_k^{\bullet} \\
 -\frac{d}{dt} S &= k_s S \sum_{k=1}^n M_k^{\bullet} \quad (2-33)
 \end{aligned}$$

Obtenidas las ecuaciones de cinética necesitamos ahora - relacionarlas en la forma transferencia / propagación. Eso -

resulta fácil si dividimos la ecuación 2-33 por la 2-31.

$$\frac{-\frac{d}{dt} S}{-\frac{d}{dt} M} = \frac{k_s S \sum \dot{M}_k}{k_p M \sum \dot{M}_k} \quad (2-34)$$

$$\cancel{\frac{d}{dt} S} / \cancel{\frac{d}{dt} M} = \frac{k_s S \cancel{\sum \dot{M}_k}}{k_p M \cancel{\sum \dot{M}_k}}$$

$$\frac{dS}{dM} = \frac{k_s S}{k_p M}$$

Separando variables semejantes se logra

$$\frac{dS}{S} \frac{M}{dM} = \frac{k_s}{k_p}$$

Pero si hacemos $k_s/k_p = \epsilon_s$ se transformará en

$$\frac{dS}{S} \frac{1}{dM/M} = \epsilon_s$$

De cálculo sabemos que $d \ln v = \frac{dv}{v}$ entonces

$$\frac{d \ln S}{d \ln M} = \epsilon_s \quad (2-35)$$

que es una ecuación diferencial de variables separables:

$$d(\ln S) = \epsilon_s d(\ln M) \quad (2-36)$$

Integremos ahora entre límites

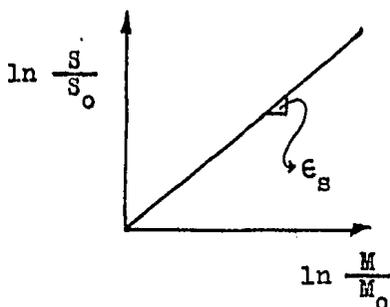
$$\int_{S_0}^S d \ln S = \epsilon_s \int_{M_0}^M d \ln M$$

$$\ln S - \ln S_0 = \epsilon_s (\ln M - \ln M_0)$$

$$\ln \frac{S}{S_0} = \epsilon_s \ln \frac{M}{M_0} \quad (2-37)$$

donde S_0 y M_0 son las concentraciones iniciales del modificador y del monómero respectivamente.

La gráfica de la ecuación 2-37 corresponde a una recta que pasa por el origen:



El número ϵ_s es "la constante de transferencia" parámetro fundamental, con el cual se mide la bondad de un modificador. También se suele representar con C_s .

Al graficar, del modo arriba indicado, los resultados experimentales de polimerizaciones en emulsión, se obtiene de hecho una recta, pero la pendiente no siempre es igual al nú-

mero ϵ_s que se obtiene de la polimerización en masa o en solución.

La pendiente de la recta experimental de una polimerización - en emulsión cualquiera, corresponde a un valor "aparente" de la constante de transferencia ϵ'_s :

$$\ln \frac{S}{S_0} = \epsilon'_s \ln \frac{M}{M_0} \quad (2-38)$$

2.5.3.2 "Constante de transferencia aparente" ϵ'_s .

Además, casi siempre ha resultado que el valor de ϵ'_s es siempre menor o igual que el de ϵ_s . ¿La causa? El parámetro ϵ_s incluye solamente la etapa de reacción química -la de transferencia- mientras que el parámetro ϵ'_s incluye, adicionalmente, los efectos de las otras etapas precedentes a la reacción; - las etapas 1^a, 2^a y 3^a que se explicaron en el inciso (2.3.3).

Si en la polimerización los fenómenos de transporte frenan la velocidad global de transferencia en modo poco apreciable o la reacción química es más lenta que las velocidades de transporte, entonces el valor de ϵ'_s tiende a ser el de ϵ_s , - lo cual sucede si la polimerización se lleva a cabo muy lentamente. Eso se logra con escasas concentraciones de iniciador y la elección adecuada de condiciones de trabajo: temperaturas bastante moderadas y agitación vigorosa.

Si, por el contrario, la suma de los efectos de transporte son notables, el valor de ϵ'_s será bastante menor que el de ϵ_s -

—cosa que ocurre si la polimerización se efectúa muy rápidamente, es decir, que el iniciador se encuentra presente en — más abundancia, es más elevada la temperatura y mucho más lenta la agitación—.

En fin, todas las características del parámetro ϵ_s permiten clasificarlo como un parámetro fundamental que sirve para medir la modificación a una temperatura particular dado un par modificador-monómero. En cambio, el parámetro ϵ'_s corresponde más bien a lo que podríamos llamar parámetro operacional(5).

2.5.3.3 Otros parámetros de modificación

Según lo desarrollado en el inciso 2.5.3.1 podemos esperar una relación lineal entre $\ln S$ y $\ln M$ porque las reacciones de propagación 2-30 y las de modificación 2-32 son bimoleculares y tienen en común los radicales en vías de crecimiento. Pero se ha encontrado experimentalmente que en algunas reacciones existe otra relación —ya no entre $\ln S$ y $\ln M$ sino más bien entre $\ln S$ y M (sin ser argumento de la función logaritmo)— que también es de tipo lineal, v.gr.:

$$\ln S = \epsilon''_s \frac{M}{M_0} \quad (2-39)$$

ó

$$\ln S = \epsilon''_s \frac{M_0 - M}{M_0} \quad (2-40)$$

Los números ϵ''_s —pendientes de las rectas en las gráficas de — éstas otras relaciones— tienen el nombre de "índices de regu-

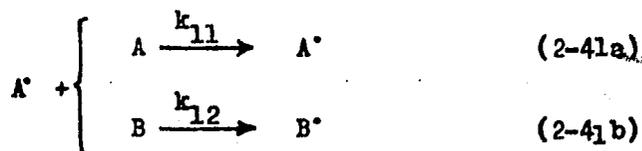
lación", nombre que los distingue de los otros parámetros cuya presencia se ha encontrado más frecuentemente.

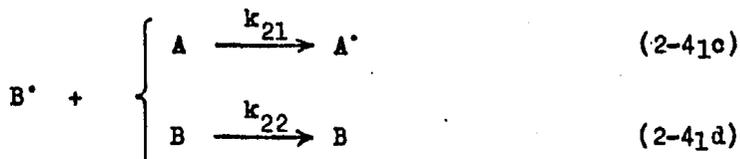
2.5.3.4 Los parámetros de modificación en sistemas de copolimerización

Hasta aquí hemos discutido los parámetros de modificación para casos de polimerización de un solo monómero. Aplicar los mismos conceptos para casos de copolimerización ya es muy fácil; sólo necesitamos extenderlos teniendo en cuenta que, en la propagación participarán ahora dos monómeros en vez de uno.

La cinética de sistemas de copolimerización para dos monómeros ya ha sido sistematizada tanto teórica como experimentalmente (15,16,17,18,19,20); eso nos facilitará muchísimo el trabajo.

Sean A, B los dos monómeros que se han de polimerizar; luego, en la propagación (ver ecuación 2-4), tendremos dos radicales A', B' en vez de uno M' y serán necesarias cuatro ecuaciones de propagación en vez de una:





Para la transferencia en vez de la 2-32 tenemos dos ecuaciones:



Haciendo un balance de masa encontramos que el monómero A desaparece en 2-41a,c y el monómero B se consume en 2-41b,d. Luego, por medio de las ecuaciones cinéticas respectivas podemos encontrar

$$-\frac{dA}{dt} = k_{11} A^{\cdot} A + k_{21} B^{\cdot} A \quad (2-43)$$

$$-\frac{dB}{dt} = k_{12} A^{\cdot} B + k_{22} B^{\cdot} B \quad (2-44)$$

Con este par de ecuaciones podemos obtener la desaparición de los dos monómeros en la propagación

$$-\frac{d(A+B)}{dt} = k_{11} A^{\cdot} A + k_{21} B^{\cdot} A + k_{12} A^{\cdot} B + k_{22} B^{\cdot} B \quad (2-45)$$

De modo similar hallamos para la transferencia

$$-\frac{dS}{dt} = k_{s1}SA' + k_{s2}SB' \quad (2-46)$$

Dividiendo esta relación por la 2-45 se tiene

$$\frac{dS}{d(A+B)} = \frac{k_{s1}SA' + k_{s2}SB'}{k_{11}A'A + k_{12}A'B + k_{21}B'A + k_{22}B'B} \quad (2-47)$$

multiplicando por $1/A'$

$$= \frac{k_{s1}S + k_{s2}SB'/A'}{k_{11}A + k_{12}B + k_{21}AB'/A' + k_{22}B'B'/A'}$$

$$\text{con } B' = \frac{k_{12}A'B}{k_{21}A}$$

$$= \frac{k_{s1}S + k_{s2} \frac{S}{A} \frac{k_{12}A'B}{k_{21}A}}{k_{11}A + k_{12}B + \cancel{k_{21} \frac{A}{A'}} \frac{k_{12}A'B}{\cancel{k_{21}A}} + k_{22} \frac{B}{A'} \frac{k_{12}A'B}{k_{21}A}}$$

$$= \frac{k_{s1}S + \frac{k_{s2}k_{12}}{k_{21}} \frac{SB}{A}}{k_{11}A + 2k_{12}B + \frac{k_{22}k_{12}}{k_{21}} \frac{B^2}{A}}$$

Multiplicando por $1/k_{12}$

$$\frac{d S}{d(A+B)} = \frac{\frac{k_{s1}}{k_{12}} S + \frac{k_{s2}}{k_{21}} \frac{S B}{A}}{\frac{k_{11}}{k_{12}} A + 2B + \frac{k_{22}}{k_{21}} \frac{B^2}{A}}$$

multiplicando el primer sumando del numerador - por k_{11}/k_{11} y el segundo por k_{22}/k_{22} se obtiene

$$= \frac{\frac{k_{s1} k_{11}}{k_{11} k_{12}} S + \frac{k_{s2} k_{22}}{k_{22} k_{21}} \frac{S B}{A}}{\frac{k_{11}}{k_{12}} A + 2B + \frac{k_{22}}{k_{21}} \frac{B^2}{A}}$$

$$\text{haciendo } r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} ; r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} ;$$

$$\epsilon_1 = \frac{k_{s1}}{k_{11}} ; \epsilon_2 = \frac{k_{s2}}{k_{22}}$$

$$= \frac{\epsilon_1 r_1 S + \epsilon_2 r_2 \frac{S B}{A}}{r_1 A + 2B + r_2 \frac{B^2}{A}}$$

multiplicando por $A/(A+B)$ da

$$= \frac{\epsilon_1 r_1 S \frac{A}{(A+B)} + \epsilon_2 r_2 \frac{S \cancel{A} B}{\cancel{A} (A+B)}}{r_1 \frac{A}{(A+B)} + 2B \frac{A}{(A+B)} + r_2 B \frac{\cancel{A} B}{\cancel{A} (A+B)}}$$

Si A,B son concentraciones molares entonces

$$\frac{A}{(A+B)} = f_1$$

$$\frac{B}{(A+B)} = f_2$$

y esto en la última relación produce

$$\frac{dS}{d(A+B)} = \frac{(\epsilon_1 r_1 f_1 + \epsilon_2 r_2 f_2) S}{r_1 f_1 A + 2f_1 B + r_2 f_2 B}$$

multiplicando el denominador por $\frac{(A+B)}{(A+B)}$

$$= \frac{\epsilon_1 r_1 f_1 + \epsilon_2 r_2 f_2}{\left[r_1 f_1 \frac{A}{(A+B)} + 2f_1 \frac{B}{(A+B)} + r_2 f_2 \frac{B}{(A+B)} \right]} \frac{S}{(A+B)}$$

$$\frac{dS}{S} = \frac{\epsilon_1 r_1 f_1 + \epsilon_2 r_2 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \frac{d(A+B)}{(A+B)}$$

Haciendo la primera fracción del segundo miembro igual a ϵ_{sb}

$$\epsilon_{sb} = \frac{\epsilon_1 r_1 f_1 + \epsilon_2 r_2 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2-48)$$

ϵ_{sb} : constante de transferencia binaria

llegamos a una expresión muy semejante a la relación 2-36:

$$d \ln S = \epsilon_{sb} d \ln (A+B) \quad (2-49)$$

que integrando da

$$\ln \frac{S}{S_0} = \epsilon_{sb} \ln \frac{(A+B)}{(A_0+B_0)} \quad (2-50)$$

De modo análogo a las expresiones 2-38, 39 tendremos:

$$\ln \frac{S}{S_0} = \epsilon'_{sb} \ln \frac{(A+B)}{(A_0+B_0)}, \quad (2-51)$$

$$\ln \frac{S}{S_0} = \epsilon''_{sb} \frac{(A+B)}{(A_0+B_0)} \quad (2-52)$$

para el parámetro binario de transferencia aparente y para el índice de regulación respectivamente.

2.6 La cinética de consumo del mercaptano

Varios detalles llaman la atención cuando se analizan los resultados de la experimentación que determinó la cinética de consumo de varios mercaptanos en polimerizaciones emulsionadas. Las dependencias abarcan factores inherentes y factores operacionales.

2.6.1 Dependencias inherentes

Las dependencias inherentes hacen referencia a la naturaleza del mercaptano y son en nuestra opinión las más importantes. Ellas marcarán las pautas para las técnicas de uso de un mercaptano en particular.

Si se mantienen invariables las condiciones de trabajo y se ensayan varios mercaptanos -uno a la vez- en un mismo tipo de sistema de polimerización puede verificarse que la velocidad de la desaparición de aquél tiene como factores esenciales su masa molecular y su estructura.

2.6.1.1 Efecto de la masa molecular

Smith(2₁) opina que para los mercaptanos de baja masa molecular -sus partes alquílicas contienen 10 ó menos carbonos— se obtiene la misma "curva de modificación" al polimerizar en masa y al polimerizar en emulsión. En consecuencia, los parámetros de cuantificación de modificación son iguales: $\epsilon'_s = \epsilon_s$. -

El hecho nos lleva a importantes conclusiones:

- 1.^a la cinética de consumo de estos mercaptanos es la misma en emulsión y en masa;
- 2.^a en emulsión, la razón del mercaptano al monómero (S/M) es igual en el sitio de reacción (interior de miscelas) y en las gotas de monómero. Ver fig.2-1.
- 3.^a Las etapas de transporte de mercaptano que se explicaron en el inciso 2.3.3, no controlan el proceso de modificación porque son comparablemente tan rápidas como la reacción de transferencia.

No sucede lo mismo con los mercaptanos de masa molecular grande. En estos compuestos cuyos grupos alquílicos contienen más de 10 carbonos, la "curva de modificación" que se obtiene al polimerizar en emulsión no coincide con la que se consigue al polimerizar en masa. La diferencia es sustantiva: $\epsilon'_s < \epsilon_s$. Y además, aparecen otros detalles relevantes (22).

- La cinética de consumo de mercaptanos grandes se vuelve más lenta conforme aumenta su tamaño molecular.
- El pH de la fase acuosa afecta significativamente la transferencia de masa de estos mercaptanos. Smith lo explica diciendo que los mercaptanos son ácidos muy débiles -tienen constantes de disociación K_a del orden de 10^{-11} - y eso es prueba de que su solubilidad se promueva en la fase acuosa cuando el pH se acerca a 11. -

Las conclusiones que Smith propone son las siguientes:

- En emulsión, la razón S/M en las gotas de monómero es bastante mayor que en el lugar de la reacción, lo cual implica la existencia de gradientes de actividad del modificador.
- El coeficiente de difusión del mercaptano en la fase acuosa $D_{RSH,Aq}$ depende del número de carbonos que contenga su grupo alquílico. Yabroff (26) determinó los coeficientes de difusión para varios mercaptanos en el --

sistema i-octano-agua y reporta una diferencia de aproximadamente 4.4 por cada carbono de la parte alquílica. El valor menor corresponde al de mayor peso molecular.

- Se espera mayor polidispersidad en la distribución de masas moleculares del polímero en la polimerización llevada a cabo en emulsión cuando se usen los mercaptanos de gran tamaño.
- En general, la etapa controlante para estos mercaptanos será la difusión en la fase acuosa. Y en particular lo es para el NDM. En éste se observa un incremento de la capacidad modificadora al elevarse el pH de la fase acuosa¹

Es importante notar que los valores de ζ' son aproximadamente iguales para todos los mercaptanos con 10 ó menos carbonos. Los valores del mismo parámetro disminuyen progresivamente con el número de carbonos constituyentes de la cadena alquílica para los mercaptanos alifáticos lineales mayores que el decil mercaptano.

Kolthoff y Harris²⁷ también aportan información valiosa - respecto al tópico. Dan las cinéticas comparativas y sus conclusiones son de gran utilidad.

- En un látex, la fracción de mercaptano residual es independiente de la cantidad inicial que de él se haya adi

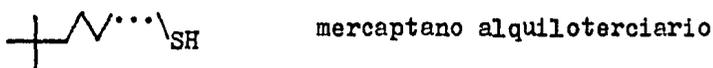
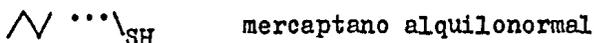
1 Este hallazgo viene a reforzar nuestra opinión de que el mecanismo que proponemos en la iniciación se verifique. Véase la serie de reacciones 2-13, 14 y 15 en especial.

cionado al principio.

- La longitud de la sección alquílica del mercaptano tiene marcada influencia en el patrón de consumo de éste, sobre todo en el caso de los mercaptanos lineales.
- Los dodecil mercaptanos presentan el mejor balance entre las dos tendencias contrarias de
 - + una desaparición prematura que provoca una sobremodificación inicial y una submodificación posterior
 - + un consumo lento que causa la pobre modificación durante casi todo el curso de la polimerización.

2.6.1.2 Influencia de la estructura

Los mercaptanos alifáticos alquiloterciarios se comportan de manera similar a los alquilonormales aunque con menor diferencia entre sí.



Frank et al²⁸ dedican especial cuidado en la indagación de la influencia de la estructura del mercaptano sobre su velocidad de difusión y consiguientemente en su patrón de consumo durante la polimerización en emulsión. Estudian los dodecil mercaptanos con diversas estructuras alquílicas y diferentes posiciones del grupo tiol (---SH). Su parecer es el siguiente:

- El grado de ramificación en la molécula del mercaptano, determina en gran parte su velocidad de difusión; cuanto más corta es la secuencia de átomos en su cadena principal (incluyendo el azufre) tanto más rápida resulta la difusión en la fase acuosa (27).
- Los hechos sugieren que cuanto más lenta es la difusión del mercaptano tanto más duradero es el efecto promotor de éste en la cinética de polimerización y más se incrementa la conversión de los monómeros. Pero el efecto promotor no deja de ser muy leve.

2.6.2 Factores operacionales

La velocidad de consumo de un mercaptano también resiente el influjo de la temperatura y del procedimiento con el cual se maneje.

No tenemos noticias acerca del efecto de la presión.

2.6.2.1 Influjo de la temperatura

Starkweather et al (7), basándose en el ensayo que hicieron de varios mercaptanos alifáticos lineales, ramificados y aromáticos (pinén y mentén mercaptanos), concluyen que los mercaptanos más efectivos son los que contienen entre 11 y 14 carbonos. Ellos trabajaron a 40°C con un sistema formado por estireno y butadieno (25/75), persulfato de potasio, sosa y mezcla de jabones de ácido graso-ácido rosínico (4/1). El mercaptano más destacado fue el NDM. Sin embargo, Marwell y Lewis²⁹ afirman que el n-octil mercaptano supera al NDM en eficiencia cuando se trabaja a 110°C con el mismo sistema.

Que la velocidad de transporte de masa entre las fases - de una emulsión es lenta y controla el proceso de "modificación" cuando intervienen mercaptanos con más de 10 carbonos, es lo que dejamos asentado en el inciso (2.6.1.1). Allí también indicamos que los mercaptanos de "baja masa molecular" - no sufren este impedimento.

Consideremos en primer término la ley de Fick ; en un caso simple (sistema binario a densidad constante) y en condiciones de turbulencia, el flux de la substancia A está dado - por

$$\mathbf{J}_A = - (D_{AB} + D_{AB}^t) \nabla C_A \quad (2-53)$$

donde D_{AB} := el coeficiente de difusión molecular de A,

D_{AB}^t := el coeficiente de difusión turbulento de A,

∇C_A := el gradiente de concentración de A.

Aunque D_{AB} sí es función de la temperatura no puede crecer - tanto con una elevación moderada de ésta pues según la ecuación de Wilke-Chang³⁾ para líquidos en soluciones diluidas se tiene

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\psi_A M_B)^{1/2} T}{\mu v_A^{0.6}} \quad (2-54)$$

donde ψ_A := parámetro asociado con valores del orden de 10^0

T := temperatura absoluta

V_A := volumen molar

μ := viscosidad de la solución

Se podría pensar que μ siendo función de la temperatura sí puede abatirse bastante e incrementar con ello el valor del coeficiente de difusión \mathcal{D}_{AB} pero una observación a datos experimentales nos hace ver que \mathcal{D}_{AB} alcanza valores muy pequeños (del orden de 10^{-5}) y quizás un poco mayores pero no muy alejados del orden indicado³. En cambio, \mathcal{D}_{AB}^t depende de la turbulencia y no de la temperatura. Además su valor predomina sobre el de \mathcal{D}_{AB} . Luego, el flux J_A no puede mejorarse gran cosa cuando se polimeriza a 110°C en vez de hacerlo a 40°C .

En segundo término, si recordamos el argumento de Arrhenius y lo aplicamos al coeficiente de velocidad de reacción de transferencia (véase ecuación 2-33), nos topamos con una función exponencial de la temperatura:

$$k_s = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2-55)$$

donde A := una constante

E_a := energía de activación

R := la constante de los gases

T := temperatura absoluta

Así que tenemos que esperar un incremento sustantivo en la velocidad de transferencia al elevar la temperatura de 40 a 110° que hará comprender por qué el n-octil mercaptano supera al NDM en eficacia en el caso tratado por Marwell y Lewis.

2.6.2.2 Acción del procedimiento de uso del mercaptano
 Uraneck y Burleigh (32) nos sorprenden al revelarnos que preemulsificando un mercaptano se puede alterar su cinética de consumo y con ello se logra obtener todo un intervalo continuo de valores para el "índice de regulación" de un mismo mercaptano. En efecto, para el t-hexadecil mercaptano se obtiene $0.3 \leq \epsilon_s \leq 3$ y para el NDM $1 \leq \epsilon_s \leq 16$ en el sistema especificado por "la receta 1500" para el copolímero estireno-butadieno. pero nos advierten que la preemulsificación sólo es ventajosa cuando se usan mercaptanos de masas moleculares grandes.

La preemulsificación consiste en agitar la solución del mercaptano y al menos una parte de monómeros en la mezcla de agua y emulsificante durante algún tiempo antes de cargar el iniciador. Este procedimiento, apuntan los autores, hará que el índice de regulación alcance valores de acuerdo al tiempo, la intensidad y la temperatura de agitación preliminar y la pureza del emulsificante. Los siguientes comentarios son el resumen de los resultados experimentales que Uraneck y Burleigh publicaron al respecto.

- Se presenta un consumo anormal de mercaptano durante -

la preemulsificación y los primeros estadios de la reacción de polimerización debido a reacciones colaterales a menos que el emulsificante sea liberado de su contenido de peróxidos e insaturaciones.

El tiempo mínimo requerido de preemulsificación varía inversamente con la intensidad de la agitación.

La preemulsificación causa un abatimiento substancial en la viscosidad global de polimerización. Omi et al (35) ya habían encontrado este fenómeno y Uraneck y Burleigh (32) lo comprueban.

- La temperatura de preemulsificación es importante solo en el caso de que la agitación sea moderada.

2.6.3 Obra de la cinética del mercaptano sobre la distribución de masas moleculares del polímero.

La distribución de masas moleculares depende marcadamente de la cinética del mercaptano.

- Si el modificador se consume muy rápido y prematuramente, el producto resulta con masas moleculares bajas en las conversiones iniciales. Después, las moléculas crecerán mucho porque el mercaptano casi se habrá agotado; se obtiene un polímero sobremodificado.

- Pero, si por el contrario, el mercaptano no reacciona sino hasta conversiones muy tardías, el resultado será un polímero con masas moleculares enormes al principio de la reac-

ción y con bajísimas masas moleculares hacia el final. Será - un polímero pobremente regulado y se desperdiciará, además, - el mercaptano que no reacciona. ¡Habrà fetidez en el producto!

Por otra parte, la viscosidad intrínseca, que involucra la masa molecular, permanece casi invariable mientras la cinética del mercaptano se conserva lineal. Aunque se observa un ligero aumento si se carga todo el mercaptano al principio. - Lo ideal será entonces, lograr un consumo lineal durante todo el tiempo de reacción. Eso mantendrá casi constante la viscosidad y redundará en mejores propiedades físicas del producto

De gran valor nos parecen los resultados del trabajo de Uraneek y burleigh (36) respecto al tema de nuestro particular interés.

Ellos ensayaron NDM y t-dodecil mercaptano (TDM) -los mercaptanos que exhiben cinéticas más lineales son precisamente estos en la polimerización de estireno con persulfato como iniciador y a 50°C.

El poliestireno modificado con NDM dió una distribución bimodal. En cambio, el poliestireno modificado con TDM, mostró una distribución con mayores masas moleculares, menor polidispersidad y casi unimodal. Se alcanza a distinguir una ligerísima cima en la región de masas moleculares grandes.

Atribuyen la bimodalidad a la ramificación del polímero en las conversiones avanzadas y dan como evidencia de su juicio el incremento del carácter bimodal que presentaron las distribuciones de masas moleculares correspondientes a los copolíme--

ros de estireno y butadieno obtenidos bajo las mismas condiciones de operación y, que por supuesto, tienen mayores probabilidades de ramificación en los grupos vinílicos residuales del dieno eslabonado en las cadenas macromoleculares.

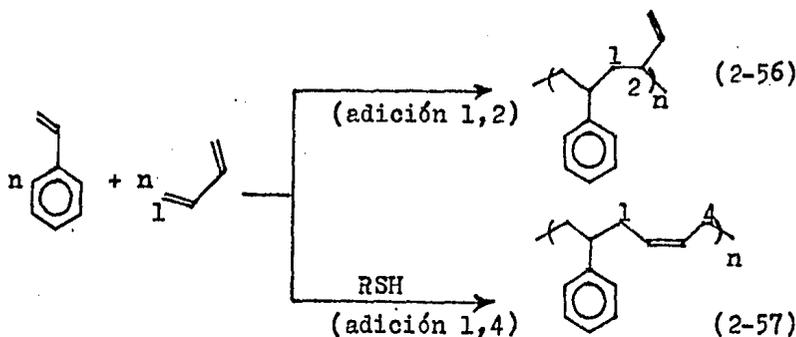
2.7 Elección y técnicas de uso del mercaptano

Los mercaptanos forman la clase de modificadores mundialmente más importante. Hoy se dispone de toda una variedad de ellos; necesitamos saber elegir el adecuado y conocer los modos de su manejo a fin de aprovecharlo eficientemente. ¿Cuáles serán las bases para la decisión? ¿Cuál es el mejor procedimiento de uso que se puede aplicar una vez elegido algún o algunos mercaptanos? Para responder necesitamos saber el comportamiento de cada cuál y también los efectos que deseamos lograr sobre el producto final.

2.7.1 El solo hecho de usar mercaptano

En los orígenes del uso de mercaptanos en la síntesis de polímeros se encuentra un fenómeno curioso (24): cuando se copolimeriza estireno y butadieno en ausencia de mercaptanos se obtiene un copolímero de masa molecular enorme y en él se encuentra mayor cantidad de "copolímero de adición 1,2" que de adición 1,4. El copolímero así estructurado (el de adición 1,2) da lugar a ramificaciones en el grupo vinílico remanente haciéndose con ello casi insoluble. En cambio, cuando se adicionan mercaptanos, se obtiene mayor proporción de "copolímero -

de adición 1,4" de estructura lineal y de masa molecular bastante inferior. Con esto se gana solubilidad y facilidad de manejo industrial a la vez que se aumenta la versatilidad del producto.



El hallazgo despierta la curiosidad y las investigaciones se suceden de inmediato. ¿Como funcionan los mercaptanos, como agentes de transferencia o como orientadores de reacción? Wall, Banes y Sands (25) aclaran la cuestión y nos hacen saber que los mercaptanos actúan sobre todo como agentes de transferencia.

Nuestros monómeros (estireno y acrilato de butilo) sólo contienen un grupo vinílico lo cual da un copolímero lineal en casi todos los casos; no podemos ver ese efecto sobre la estructura de las macromoléculas.

2.7.2 La cantidad de mercaptano

De la apariencia física de los polibutadienos preparados en emulsión (polimeros sólidos, semisólidos y fluidos) y de las masas moleculares de poliestirenos preparados en emulsión

y en masa obtenidas por viscosimetría y crioscopia, Snyder et al (24) infieren una relación inversa muy genérica entre las masas moleculares de sus polímeros y la cantidad de NDM empleada para la modificación:

$$\bar{M}_v, \bar{M}_{cr} \propto \frac{1}{S}$$

Kolthoff y Harris²⁷ ensayando una mezcla comercial de mercaptanos en la copolimerización de estireno y butadieno confirman la relación inversa propuesta por Snyder y sus colaboradores pero restringida a conversiones (de monómeros a polímero) no mayores de 5%. Luego, publican una relación más detallada y de mayores alcances aunque empírica^{27a}. La obtienen de la manera siguiente: primero expresan la viscosidad intrínseca en función de la conversión y de la cinética de consumo de modificador

$$[\eta] = \left\{ \frac{b p}{S_0 S'} + \frac{c}{S_0} \int_0^p \frac{dp}{dS'} \right\}^a \quad (2-58)$$

donde

a, b, c := constantes,

p := conversión (fracción)

S' := modificador consumido (fracción)

S₀ := concentración inicial de modificador -
en ppm.

y ayudándose de la ecuación de Mark-Houwink³⁴ también empíri-

ca- muy conocida

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a \quad (2-59)$$

llegan después a la relación de la masa molecular del polímero con la conversión y el mercaptano o modificador:

$$K \bar{M}_v = \frac{b p}{S_0 S'} + \frac{c}{S_0} \int_0^p \frac{dp}{dS'}$$

que resolviendo para \bar{M}_v da

$$\bar{M}_v = \frac{1}{K} \left(\frac{bp}{S_0 S'} + \frac{c}{S_0} \int_0^p \frac{dp}{dS'} \right) \quad (2-60)$$

Esta relación expresa en su primer sumando el efecto de la concentración inicial del mercaptano o modificador en la masa molecular del polímero sin tomar en cuenta la cinética de consumo del modificador. Y el segundo sumando expresa el efecto del patrón de consumo del modificador en la masa molecular también del polímero, de modo que la relación queda completa y explícita.

Barsegyan y Bagdasaryan¹ emplean esta misma relación para el policloropreno modificado con decilmercaptano.

1 Barsegyan, A.D., Bagdasaryan, R.V.:

Zh. Prikl. Khim., (Leningrad) (1975), 48(9), 2025. Citados en Chem. Abs., (1975), 83, 207 304_m.

2.7.3 Eficiencia del modificador

"La cantidad mínima requerida de modificador" para obtener un polímero con una masa molecular (viscosimétrica) determinada, a una conversión prefijada, se puede calcular resolviendo la ecuación 2-62 para la concentración inicial de modificador:

$$S_0 = \frac{b p}{K \bar{M}_v S'} + \frac{c}{K \bar{M}_v} \int_0^p \frac{dp}{dS'} \quad (2-61)$$

S_0 es mínima si los dos sumandos del segundo miembro son también mínimos. El primer sumando tiene su mínimo cuando el consumo del modificador es total, $S' = 1.0$ y el segundo sumando llega a su mínimo si la conversión de monómeros y el consumo de modificador son simultáneos; es decir $(dp/dS') = \text{cte.} = 1.0$. En tal caso, el valor de la integral es p^2 y la ecuación se reduce a

$$S_0 = \frac{b p}{K \bar{M}_v} + \frac{c}{K \bar{M}_v} p^2$$

que reacomodando se convierte en -

$$S_0 = \frac{p}{K \bar{M}_v} (b + c p) \quad (2-62)$$

Es fácil comprender que se necesita la exigencia de la máxima eficiencia del modificador. Y, la "cantidad mínima re-

querida" será completamente eficiente si se cumplen dos condiciones:

- 1^a el modificador se adiciona de modo que dp/dS' sea constante en todo momento,
- 2^a todo el modificador se ha consumido cuando la polimerización ha llegado al final; más aun, las velocidades de reacción involucradas son equivalentes.

Por supuesto, las condiciones no se cumplen en la realidad - y la experimentación ha demostrado que existe una variación - muy amplia en la pretendida cantidad mínima requerida de modificador necesaria para lograr las masas moleculares determinadas de antemano. Sin embargo, podemos hacer la comparación de la cantidad mínima teórica requerida de modificador y la cantidad real experimentalmente necesaria:

$$E_s = \frac{S_{ot}}{S_{or}} \quad (2-63)$$

La relación expresa la "eficiencia del modificador". Como la velocidad de consumo de modificador no iguala a la velocidad de polimerización, E_s es muy baja en las conversiones iniciales, crece gradualmente con la conversión hasta un valor máximo y después va disminuyendo. Además, como existe diferencia en la capacidad modificadora según el agente que se utilice, dicho máximo tiene lugar en diferentes puntos de avance de reacción; para los mercaptanos de baja masa molecular puede darse hacia el 10% de conversión, mientras que para los - muy grandes eso puede suceder hasta el 80% de conversión.

2.7.4 Optimización de la eficiencia del mercaptano

Se ha indagado experimentalmente la manera de aumentar la eficiencia del modificador¹. Las conclusiones de los trabajos experimentales son las siguientes:

- 1^a Es posible promover la eficiencia de un mercaptano - cambiando las condiciones y los procedimientos de operación si con ello se consigue hacer más lineal la cinética del mismo y consumirlo más completamente.
- 2^a El mercaptano más indicado depende de la naturaleza de los monómeros, sin embargo, una buena pauta consiste en escoger mercaptanos ramificados para las reacciones que se efectúen a bajas temperaturas (cerca--nas a 0°C) y mercaptanos lineales para las que se realicen a mayores temperaturas (25° en adelante).
- 3^a Los mercaptanos de cinéticas rápidas -nos referimos a los de bajas masas moleculares- pueden ser más eficientes si se adicionan en incrementos de acuerdo - con un programa bien planeado en vez de cargarlos de una sola vez al principio.

La literatura es poco explícita al mencionar este - procedimiento pero una buena advertencia es que no - se deben formar geles durante los lapsos comprendidos entre las adiciones sucesivas. Además, la solubili--

1 Véanse referencias 13 a 20 del cap.8 en (5).

dad de dichos mercaptanos ha de ser tal que permita su distribución rápida entre las fases del sistema.

4^a Los mercaptanos de cinéticas lentas (de masas moleculares grandes) serán más eficientes si se eligen medios que ayuden a fomentar su transporte de masa entre las fases, v. gr. los que a continuación indicamos:

- Adicionando metanol o alguna otra substancia orgánica soluble en la fase acuosa (de una emulsión) y que no provoque reacciones colaterales ayuda mucho porque incrementa un poco los coeficientes de difusión del mercaptano¹ pero sobre todo aumenta mucho la solubilidad de éste en la fase acuosa, facilitando así, el transporte de masa entre las fases.
- Haciendo más básico el pH de la fase acuosa se forman iones mercapturos en los estratos que rodean las gotas de monómero; con lo cual, se abate la concentración de mercaptano no ionizado en esos lugares y se incrementa muchísimo el gradiente de concentración en la frontera de fases orgánica y acuosa, permitiendo con ello la mejor difusión del dicho mercaptano.
- La preemulsificación es otro procedimiento que se puede aprovechar.

1 Véase ecuación 2-53.

- Pueden hacerse mezclas de mercaptanos y utilizarlas en lugar de usar un solo mercaptano. El objetivo será obtener un consumo sucesivo de mercaptanos a diferentes avances de reacción.
- No es aconsejable aplicar el método incremental de adición para esta clase de mercaptanos.

2.8 Efectos esperados del NDM

Toda la teoría desarrollada hasta el presente en esta exposición nos sirve para vislumbrar con relativa claridad y certeza una serie de efectos -no ya un solo efecto- que esperamos ocurran gracias a la presencia del NDM en nuestro sistema de polimerización. Nos servirán de referencia para hacer las contrastaciones teórico-experimentales correspondientes y también para precisar y ampliar un poco más la primera hipótesis que desde el prefacio mencionamos.

1° Esperamos ver cierta diferencia de cinéticas de copolimerización causada por las diferentes concentraciones de modificador que useremos; la más lenta corresponderá a la copolimerización en ausencia del NDM pues no podrá formarse el par redox. La más rápida será en la que intervenga la menor concentración de mercaptano y las demás sufrirán el efecto -demorador que ocasionen las otras concentraciones -elevadas por cierto- de modificador.

2° Entre las reacciones secundarias, es más probable -que ocurra (en mayor proporción) la adición anti-Markownikoff

del mercaptano al monómero según lo expresamos en la reacción (2-25); ya indicamos las razones en el inciso 2.4.

3° Las experiencias de Uranek y Burleigh comentadas en el inciso 2.6.3 nos llevan a pensar que obtendremos distribuciones con amplias polidispersidades pero el carácter bimodal será difícil de detectar debido a que las concentraciones de NDM, que nos proponemos utilizar, serán tan grandes que aún en conversiones avanzadas habrá suficiente modificador para que se verifique la reacción de transferencia.

4° Una relación inversa entre las masas moleculares -- promedio de los copolímeros y las concentraciones de mercaptano es la que consideramos como más probable. Es la primera hipótesis de nuestro trabajo y tema central de esta primera parte.

Desde luego, la relación no será tan simple como

$$\bar{M}_x \propto S^{-1}$$

si tomamos en cuenta que Kolthoff y Harris ya desarrollaron una ecuación más precisa que no se ha mejorado hasta el presente, véase ecuación (2-60); sin embargo, es difícil proponer una relación más explícita puesto que no vamos a rastrear la cinética del NDM y carentes de tales datos nos vemos imposibilitados de hacerlo.

Se eligió el NDM como el modificador idóneo dadas las --

condiciones de operación con que trabajamos -mismas que serán especificadas en el siguiente capítulo-, es el que presenta la cinética más lineal de los mercaptanos normales y del que se dispone de mayor información.

En cuanto a la técnica de adición (del modificador al sistema) seguiremos las sugerencias indicadas en el inciso 2.7.4 : adición total del mercaptano al inicio de la reacción previa emulsificación en el monómero. No vamos a dar tratamiento al emulsificante, no modificaremos el pH de la fase acuosa ni adicionaremos metanol; dejamos la optimización para otros trabajos posteriores si es de suficiente interés la investigación al respecto y si la economía lo permite.

3. EXPERIMENTACION

3.1 Las Variables

Habíamos indicado que nuestro objetivo era estudiar los efectos que el n-dodecil mercaptano (NDM) pudiera provocar en la cinética de copolimerización de estireno y acrilato de butilo y en los productos; nuestro experimento consiste entonces en llevar a cabo varias reacciones de copolimerización en emulsión con diferentes concentraciones de comonomeros y de mercaptano a temperatura constante y atmósfera inerte en un reactor de laboratorio (tipo tanque agitado), operado a la manera intermitente, seguir la cinética y observar los efectos en ella. Después, obtener las propiedades de los productos, hacer comparaciones en función de nuestras variables y por supuesto explicar dichas comparaciones.

Si nos expresamos con mayor precisión, encontramos que nuestras variables son tres:

- 1^a la concentración de estireno ... C_{ST}
- 2^a la concentración de acrilato de butilo ... C_{AB}
- 3^a la concentración de mercaptano ... C_{NDM}

En forma tabular nuestro experimento queda de la siguiente manera.

Tabla 3-1 Variables y sus valores en el experimento

Corrida	C_{NDM}	C_{ST}	C_{AB}
1	0.0	90	10

Tabla 3-1 Continuación

Corrida	C_{NDM}	C_{ST}	C_{AB}
2	0.35	90	10
3	0.70	"	"
4	1.05	"	"
5	0.0	50	50
6	0.35	"	"
7	0.70	"	"
8	1.05	"	"

C_x := g componente por carga total. Después se determinará la formulación.

3.2 Las Condiciones de Trabajo

Todas las condiciones de trabajo se conservaron sin cambio. Temperatura de reacción $60^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, atmósfera inerte con nitrógeno comercial a 5-10 mmHg por encima de la presión atmosférica local, agitación al 50% de la capacidad del motor (2 500RPM) que era lo máximo con que se podía trabajar.

3.3 La formulación

En un trabajo anterior (37) Alvarez ensayó una formulación que experimentalmente funcionó bien y sirvió de pauta para establecer la nuestra. Alvarez no eliminó el inhibidor que los monómeros traen desde su producción. Nosotros sí lo hicimos.

La formulación de ensayo fue la siguiente.

Agua	600 ml
Emulsificante	6 g
Electrolito	2 g
Iniciador	0.6 g
Estireno	90 y 50 g.
Acrilato de butilo	10 y 50 g.
Mercaptano	0.0, 0.35, 0.7 y 1.05 g

En los ensayos previos la cantidad de iniciador (persulfato de potasio) resultó excesiva: la cinética fue demasiado rápida y por lo mismo era difícil seguirla. Ensayamos varias cantidades menores hasta fijar una, con la cual, la cinética fuera a una velocidad como para poder seguirla sin dificultad. También encontramos conveniente medir los monómeros en cantidades volumétricas (por motivos prácticos solamente). De modo que la formulación definitiva quedó como se muestra en la tabla 3-2; en ella se duplicaron las cantidades para tener la carga suficiente para el reactor de 2 litros.

Tabla 3-2 Formulación definitiva

Nombre	Substancia		Cantidad	
	Fórmula	Variable	Fija	
Agua	H_2O		1200	ml
Laurilsulfato de Sodio	$C_{12}H_{25}SO_4Na$		8	g
Carbonato de Potasio	K_2CO_3		4	g
Persulfato de Potasio	$K_2S_2O_8$		180	mg

Tabla 3-2 (Continuación)

Substancia		Cantidad	
Nombre	Fórmula	Variable	Fija
Estireno	$H_2C=CH-C_6H_5$	100.0 ml [*]	
		180.0 ml	
Acrilato de Bu- tilo	$H_2C=CH-COO C_4H_9$	100.0 ml	
		20.0 ml	
n-Dodecil mer- captano	$C_{12}H_{25}SH$	0.0 g	
		0.35g	
		0.7 g	
		1.05g	

* Medidos a 0°C.

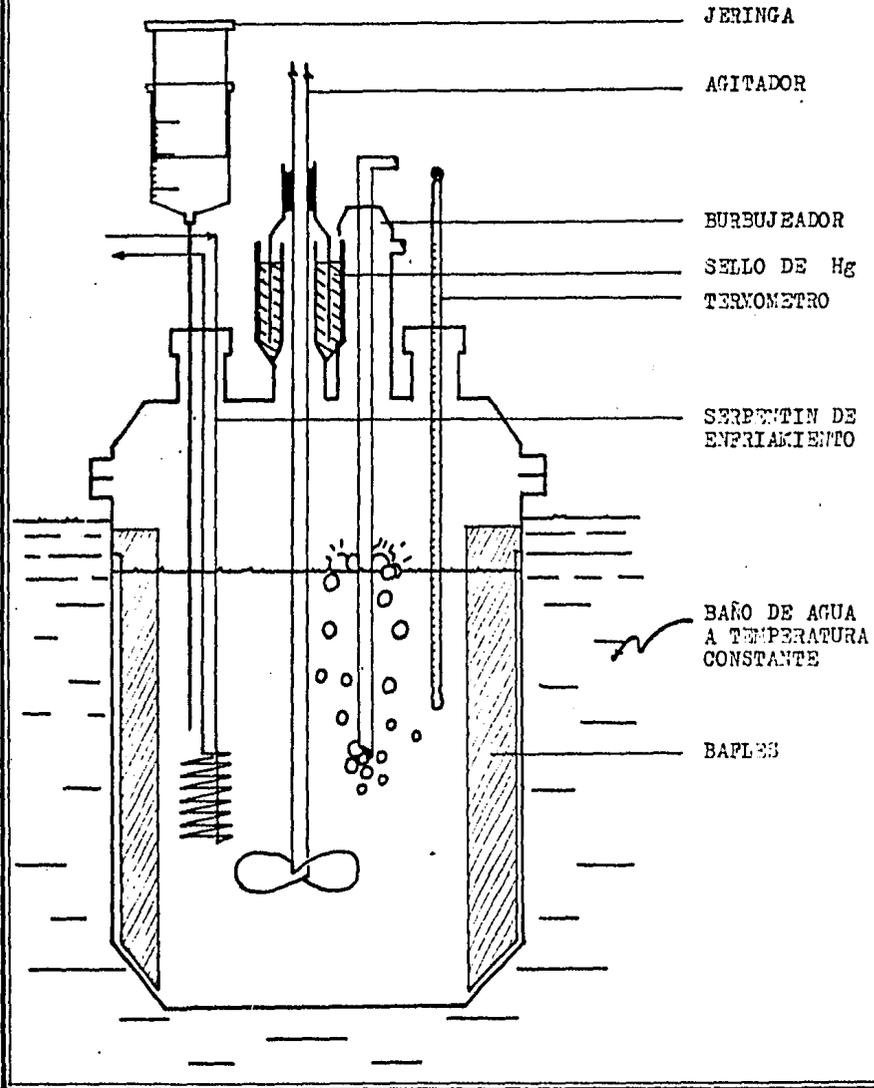
3.4 Equipo

Reactor. Ocupamos un reactor de vidrio (Pyrex) de dos litros que no tenía chaqueta y cuya tapa contaba con 4 orificios esmerilados. Dispusimos de los orificios de la tapa para la conexión del mecanismo de agitación, para el dispositivo de inyección del nitrógeno, para colocar el termómetro y para extraer las muestras.

La figura 3-1 representa el reactor con sus accesorios.

Calentador. Como medio de calentamiento nos sirvió un baño María integrado por una cuba de 40 litros y un calentador eléctrico que contaba con una bomba para la agitación del agua y un control automático de temperatura. El baño nos sirvió para calentar los dos reactores en que trabajamos simultáneamente.

FIGURA 3-1



Agitador. Un motor de laboratorio con reductor de número de revoluciones accionó la flecha de acero inoxidable que tenía propelas planas perpendiculares al plano de giro. Las vibraciones (peligrosas para el equipo de vidrio) no nos permitieron velocidades de agitación mayores al 50 % de la capacidad del motor. Además, se formaba siempre un vórtice durante la agitación en la mezcla de reacción que no permitía una turbulencia suficiente en la mezcla de reacción.

Afortunadamente encontramos la manera de adaptar un dispositivo en el interior del reactor que ayudó tanto a disminuir las vibraciones como para la implementación de tres baffles de acero inoxidable que mejoraron substancialmente la turbulencia de la mezcla de reacción y eliminó el vórtice indeseable.

Muestrador. Como el reactor no disponía de un drenador propio, una jeringa de vidrio de 100 ml nos ayudó para extraer las muestras en condiciones de completa hermeticidad. La aguja, de manufactura especial, era tan larga como para llegar hasta el fondo del reactor y tan gruesa como para impedir las obstrucciones de flujo que las partículas de látex pudieran causar (35 cm de larga y 1.5 mm de diámetro externo).

3.5 Procedimiento

3.5.1 Lavado de los Monómeros

Para trabajar con más pureza y eliminar el tiempo de in-

ducción durante la copolimerización, extrajimos los inhibidores que los monómeros contenían para impedir su polimerización durante su almacenamiento, siguiendo las instrucciones de la literatura.

Estireno. Boundy y Boyer(38) proponen un método efectivo para extraer el inhibidor (p-tert-butil catecol) del estireno comercial. Es el que sigue:

1.-Mezclar 100 volúmenes de monómero con 25 volúmenes de sosa cáustica al 5 %.

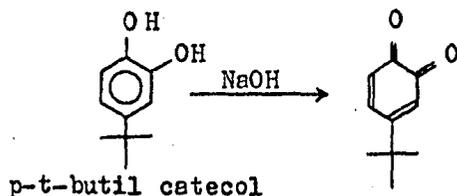
2.-Agitar vigorosamente de 3 a 5 minutos.

3.-Reposar la mezcla para provocar la separación de fases y eliminar la fase acuosa.

4.-El monómero limpio debe ser lavado a continuación con suficiente agua destilada para arrastrar los restos de álcali (hasta lograr pH = 7).

5.-Finalmente, secar el monómero con alguna sustancia disponible para ello como CaCl_2 .

Nosotros practicamos el método adaptándolo convenientemente a nuestras exigencias del laboratorio. La reacción que durante el lavado se verifica es así :



(3-1)

Acrilato de butilo. Los fabricantes recomiendan el siguiente método para reducir desde 60 hasta 10 ppm el contenido de inhibidor (metil hidroquinona) en el monómero.

1.-Mezclar 1000 kg de monómero y 20 kg de solución al 5% de NaOH y 25 % de NaCl.

2.-Agitación vigorosa a 20-25°C (no especifica el tiempo).

3.-Reposo y desecho de la fase acuosa. Repetir hasta aquí el mismo procedimiento dos veces.

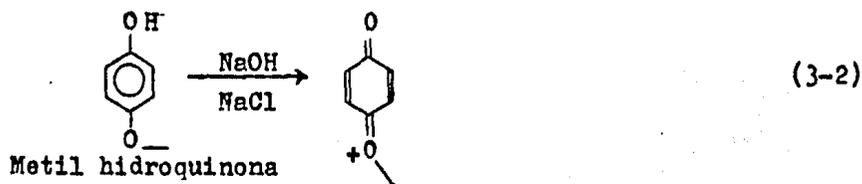
4.-Lavar tres veces con 50 kg de agua cada vez.

5.-Quitar la humedad del monómero con CaCl_2

Desde luego que también tuvimos que hacer las adaptaciones necesarias para practicar el método en el laboratorio.

Caba destacar que una vez lavados los monómeros, los refrigeramos y mantuvimos en completa obscuridad durante unas horas para medir después las densidades a 0°C y los volúmenes de alimentación requeridas.

La reacción de la metilhidroquinona durante el lavado del acrilato de butilo es como sigue:



3.5.2 Degasificación del agua.

Hervimos el agua destilada durante 30-40 minutos para -

forzar la separación del oxígeno disuelto en ella y evitar inhibiciones durante la reacción. Medimos el volumen requerido y alimentamos a 40-45°C.

3.5.3 Preagitación del mercaptano en los monómeros.

Mezclamos los monómeros y el mercaptano en un matraz Erlenmeyer y los agitamos durante 15 minutos con agitador magnético a 1000 RPM. Luego los alimentamos al reactor y esperamos 50 minutos antes de adicionar el iniciador. El objeto de la operación era obtener buena eficiencia del mercaptano en la modificación de masas moleculares para seguir la recomendación de Urameck y Burleigh(36) que se discutió en el inciso 2.6.22

3.5.4 Secuencia de carga del reactor.

El orden en que vertimos los reactivos en el reactor fue como sigue.

1.-Limpieza del reactor y precalentamiento a 60°C. Alineación del mecanismo de agitación para evitar vibraciones peligrosas.

2.-Carga del agua con el carbonato de potasio y el lauril sulfato de sodio previamente disueltos en ella.

3.-Agitación continua y burbujeo de nitrógeno para saturar la solución (flujo de 100 cm³ del gas por minuto).

4.-Adición de los monómeros previamente bien mezclados con el mercaptano. Agitación constante y calentamiento estable a 60°C durante 50 minutos (preemulsificación). En este mo

mento se disminuía el flujo de nitrógeno pero se mantenía ininterrumpidamente.

5.-Adición del iniciador disuelto en el instante en 20 ml de agua destilada y predegasificada con lo que se daba principio al conteo del tiempo de reacción.

3.5.5 Muestreo

A tiempos convenientes extrajimos muestras del látex con la jeringa de vidrio. Vertíamos la muestra en frasquitos (dos series) que contenían una solución de hidroquinona para detener la reacción al momento. Una serie de frasquitos la usamos para obtener la conversión global por gravimetría y la otra para hacer el análisis por cromatografía de gases y obtener combinando la gravimetría con la cromatografía de gases las conversiones individuales instantáneas de los monómeros. De ese modo obtuvimos la cinética de reacción de copolimerización.

Los cálculos y los detalles que practicamos para la obtención de la cinética se explican en la parte experimental de la segunda parte.

3.5.6 Purificación del producto

Debido a que la caracterización del copolímero exigía muy alta pureza del mismo tuvimos que purificar el producto siguiendo el método que se expone enseguida.

1.-Coagulación del látex. Al finalizar la reacción de copolimerización coagulamos el látex goteándolo todavía caliente en una solución saturada de sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$. Solución que se encontraba previamente calentada a $60^{\circ}C$. Al mismo tiempo se agitaba moderadamente para obtener coágulos grandes y esponjados como para que fuesen después fáciles de filtrar.

2.-Filtración de los coágulos y lavado de los mismos con mucha agua destilada para arrastrar la mayor parte de los electrolitos adicionados y el jabón adsorbido a la superficie de las partículas de polímero.

3.-Secado de la masa de polímero en una charola de peltre con una corriente de aire caliente ($40^{\circ}C$) dentro de un horno durante 18 horas.

4.-Disolución de coágulos secos (una fracción de ellos) en solventes adecuados y económicos para separar los residuos de electrolitos inorgánicos que eran insolubles en solventes orgánicos y por decantación se eliminaban. La disolución del polímero a veces duraba 72 horas con agitación constante en suficiente solvente. El tiempo variaba con la magnitud de las masas moleculares que se obtenían en el copolímero.

Los copolímeros ricos en acrilato de butilo se disolvían bien en cloroformo (10 gramos de producto en 100 ml de solvente) - mientras que los ricos en estireno se disolvieron mejor en tolueno y aun mejor en benceno.

5.-Enfriamiento de la solución de polímero una vez decantadas las impurezas y trasvasamiento (Temperatura de $0^{\circ}C$ y aún menor). Precipitación del polímero con metanol contamina-

do con trazas de CaCl_2 (1 gota de una solución al 1 % de CaCl_2 en 1 litro de metanol) y enfriado a 0°C o menos.

6.-Separado el polímero precipitado se procedía al secado en un horno a 50°C y vacío continuo durante 12 horas. La operación de dilución, precipitación y secado del polímero se realizaba tres veces con cada muestra (hasta obtener polímero totalmente traslúcido y suficientemente puro para los análisis de caracterización).

La coagulación combina 2 principios: adición de suficiente agua para lograr una concentración de jabón por debajo de la CMC y adición de un electrolito polivalente para aprovechar el principio de inversión de la emulsión (concepto que será explicado en la segunda parte). Eso nos aseguró la coagulación instantánea con reactivos muy baratos. La idea fue sugerida de la lectura de las publicaciones que ya mencionamos (5,43,44). El metanol provoca la precipitación del polímero porque éste es muy poco soluble en aquél. Sin embargo, oligómeros de hasta 30 eslabones sí son solubles en metanol. La contaminación con CaCl_2 provocaba la precipitación de oligómeros de hasta 10 o más eslabones (45).

3.6 Caracterización del copolímero

Nosotros no llevamos acabo la caracterización. Fue trabajo de especialistas. Solamente nos limitamos a comparar resultados y tratar de explicarlos. pero algunos temas de caracterización se explican en la segunda parte.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Error experimental

Llevamos acabo varias corridas en las que conservamos fijas tanto la composición de los reactivos como las condiciones de trabajo durante la copolimerización para establecer los márgenes de error que se habrían de tener en las mediciones y en la caracterización. Presentamos los resultados de la gravimetría en la tabla 4-1. La figura 4-1 muestra las curvas de cinética que se obtienen de la tabla. Se muestran dos corridas cuyas curvas representan los casos extremos entre los cuales las demás quedan comprendidas. La curva intermedia representa el caso más común.

Tabla 4-1 Resultados de gravimetría de las corridas base para establecer el error experimental debido a los errores de medición de volúmenes y pesos de reactivos como a la mínima variación de condiciones de trabajo.

CARGA	
Estireno	110 ml (101.618 g)
Acrilato de butilo	110 ml (101.321 g)
n-Dodecil mercaptano	0.5 g
Laurilsulfato de sodio	4.0 g
CONDICIONES	
Temperatura del baño	60.0 °C

Tabla 4-1 (Continuación)

Agitación				RPM		
t (min)	P _G (%)			Comparación		
	VII	VIII	IX	\bar{p}_G	desv	%
10	7.18	8.30	9.17	8.22	0.95	11.56
20	20.80	23.50	26.21	23.50	2.71	11.53
30	36.00	38.70	39.70	38.17	1.91	5.02
40	50.70	43.60	51.60	48.63	4.38	9.01
50	65.90	56.90	62.30	61.70	4.53	7.34
60	69.10	60.80	66.10	65.33	4.20	6.43
75	-	-	76.80			
90	84.60	72.70	77.60	78.30	5.98	7.64
130	-	-	84.40			
135	86.60	82.40	-	84.50	2.97	3.51
180	91.30	91.90	88.10	90.10	1.91	2.12

Desviación máxima 5.98

Error (0.124- 0.0951 P_G)

Podemos observar de la tabla que la desviación máxima - obtenida es de 5.98 % y que el error relativo promedio es de 7.13 % para las mediciones gravimétricas de la conversión. Es claro que el error relativo disminuye con la conversión (p_G) porque al principio casi no hay polímero y las mediciones de los pesos de los sólidos -que son muy escasos- causan errores más pequeños pero relativamente más notorios.

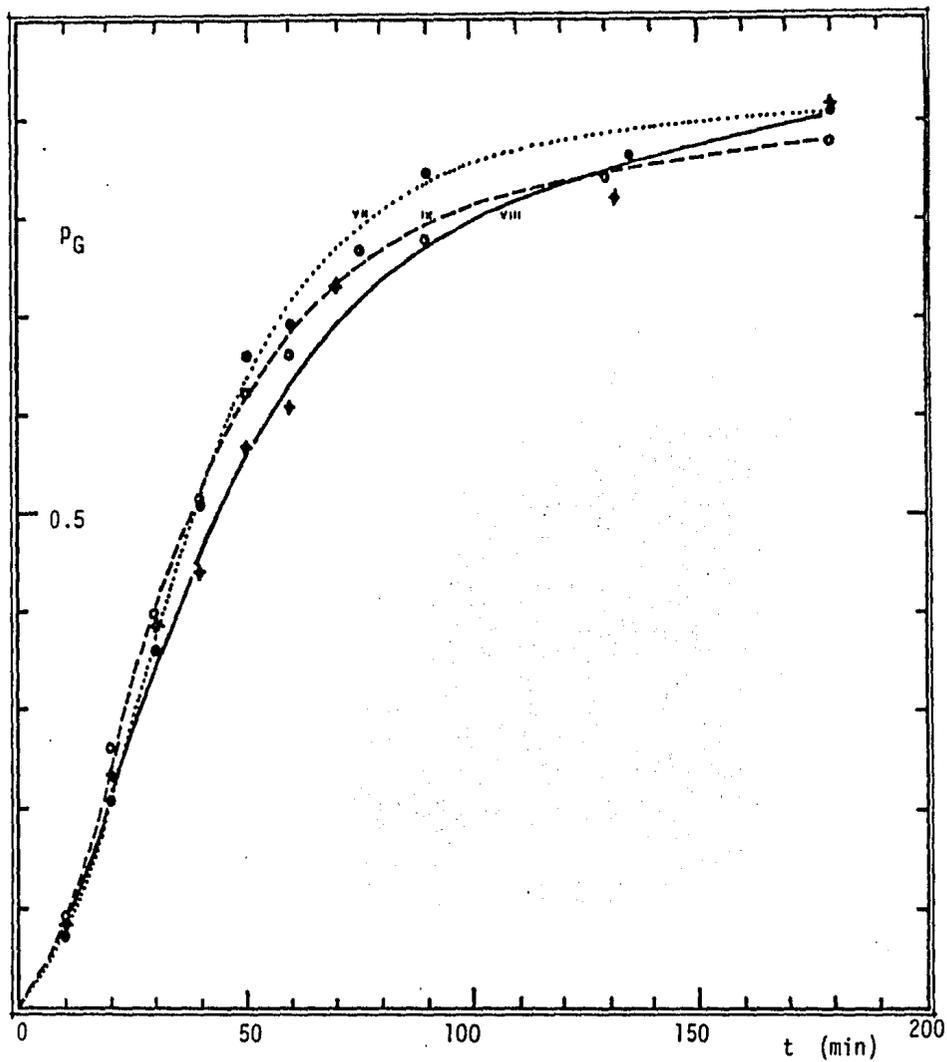


Figura 4-1 Cinéticas globales de copolimerización en emulsión de estireno y acrilato de butilo. Corridas VII, VIII, IX. Carga especificada en la tabla 4-1 .

Obtuvimos la cinética individual -la de cada comonomero- mediante la cromatografía de gases (GC) combinada con la gravimetría. Las tablas que siguen muestran los resultados obtenidos para las corridas base; es decir, las que nos sirvieron para determinar el error experimental. Los cálculos quedan desarrollados con todo detalle en el inciso 3.2 del tercer capítulo de la segunda parte.

Tabla 4-2 Cinéticas individuales de la corrida VII

t (min)	GR	GC			Calculados	
	p_G	$\%h_{ST}$	f'_{ST}	f'_{AB}	W_{ST} (g)	W_{AB} (g)
0	0.0	52.58	0.5016	0.4984	101.6180	101.3210
10	0.0718	52.43	0.4984	0.5016	93.8826	94.4854
20	0.2075	52.31	0.4959	0.5041	79.7552	81.0740
30	0.3595	51.44	0.4774	0.5226	62.0536	67.9288
40	0.5065	44.07	0.3178	0.6822	31.8278	68.3226
50	0.6592	46.42	0.3674	0.6326	25.4100	43.7516
60	0.6909	45.40	0.3458	0.6542	21.6915	41.0369
90	0.8663	39.94	0.2369	0.7631	6.4278	20.7051
135	0.8464	37.64	0.1971	0.8029	6.1439	25.0275
180	0.9132	31.16	0.1079	0.8921	1.9007	15.7144

Tabla 4-2 Continuación

t (min)	n_{ST} (moles)	n_{AB} (moles)	f_{ST}	f_{AB}	N_{ST} (moles)	N_{AB} (moles)	N	\bar{f}_{ST}	\bar{f}_{AB}
0	0.9756	0.7905	0.5524	0.4476	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.9013	0.7372	0.5501	0.4499	0.0743	0.0533	0.1276	0.5820	0.4180
20	0.7657	0.6326	0.5476	0.4524	0.2099	0.1580	0.3679	0.5706	0.4294
30	0.5958	0.5300	0.5292	0.4708	0.3798	0.2605	0.6404	0.5932	0.4068
40	0.3056	0.5331	0.3644	0.6356	0.6700	0.2575	0.9275	0.7224	0.2776
50	0.2440	0.3414	0.4168	0.5832	0.7316	0.4492	1.1808	0.6196	0.3804
60	0.2083	0.3202	0.3941	0.6059	0.7673	0.4703	1.2377	0.6200	0.3800
90	0.0617	0.1615	0.2764	0.7236	0.9139	0.6290	1.5429	0.5923	0.4077
135	0.0590	0.1953	0.2320	0.7680	0.9166	0.5953	1.5119	0.6063	0.3937
180	0.0182	0.1226	0.1295	0.8705	0.9573	0.6679	1.6253	0.5890	0.4110

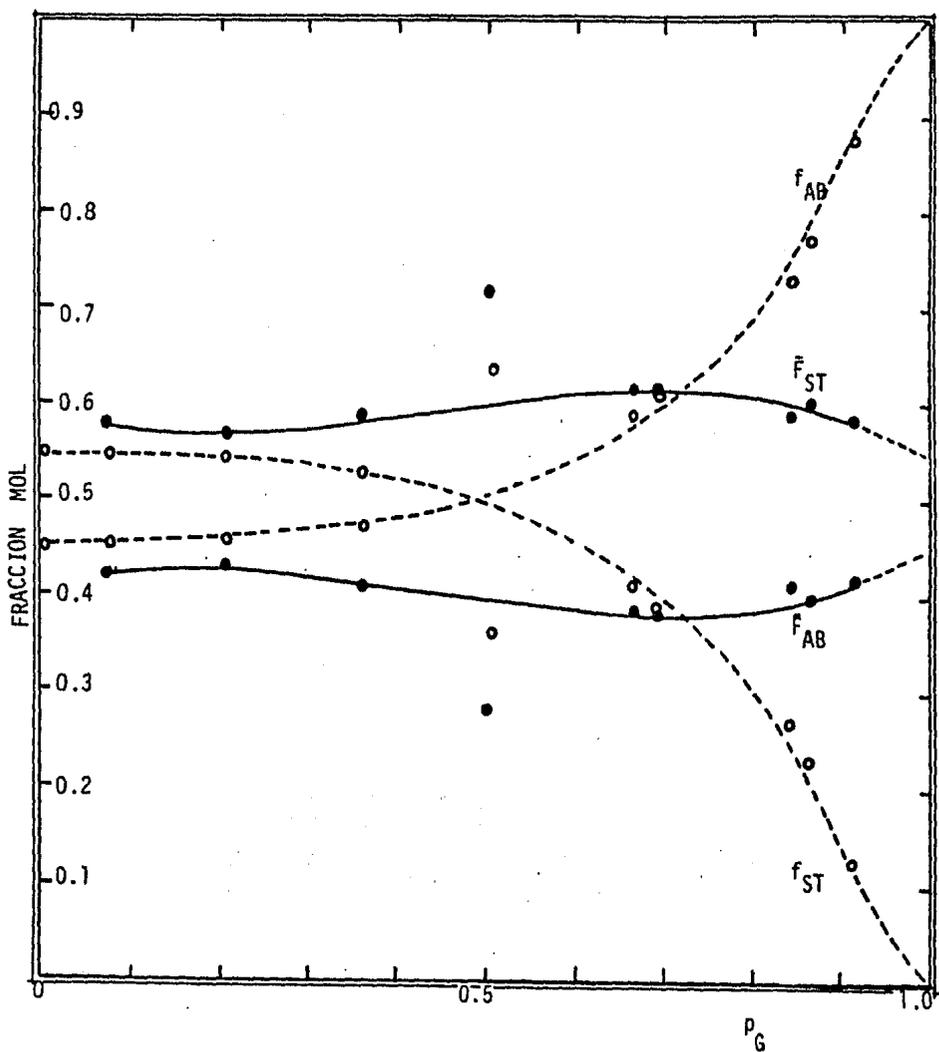


Figura 4-2 Cinéticas individuales en la corrida VII.

f := Fracción mol del componente especificado en los monómeros residuales.

F := Fracción mol promedio (acumulada) del componente especificado que se incorpora al copolímero.

Tabla 4-3 Cinéticas individuales de la corrida VIII

t (min)	p_G	%h _{ST}	f'_{ST}	f'_{AB}	W_{ST} (g)	W_{AB} (g)	n_{ST} (moles)	n_{AB} (moles)
0	0.0	52.58	0.5016	0.4984	101.6180	101.3210	0.9756	0.7905
10	0.0830	52.09	0.4913	0.5087	91.4285	94.6667	0.8778	0.7386
20	0.2350	50.09	0.4482	0.5518	69.5823	85.6660	0.6680	0.6684
30	0.3870	47.52	0.3918	0.6082	48.7405	75.6611	0.4679	0.5903
40	0.4360	44.79	0.3329	0.6671	38.1029	76.3547	0.3658	0.5957
50	0.5690	41.59	0.2680	0.7320	23.4411	64.0256	0.2250	0.4995
60	0.6080	39.03	0.2207	0.7793	17.5571	61.9949	0.1686	0.4837
90	0.7270	27.70	0.0743	0.9257	4.1164	51.2860	0.0395	0.4001
135	0.8240	19.50	0.0267	0.9733	0.9537	34.7636	0.0092	0.2717
180	0.9190	7.40	0.0032	0.9968	0.0526	16.3855	0.0005	0.1278

Tabla 4-3 Continuación

t (min)	f _{ST}	f _{AB}	N _{ST} (moles)	N _{AB} (moles)	N (moles)	F _{ST}	F _{AB}
0	0.5524	0.4476	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.5430	0.4570	0.0978	0.0519	0.1497	0.6533	0.3467
20	0.4990	0.5001	0.3076	0.1221	0.4297	0.7158	0.2842
30	0.4422	0.5578	0.5077	0.2002	0.7079	0.7172	0.2828
40	0.3844	0.6196	0.6098	0.1948	0.8046	0.7579	0.2421
50	0.3106	0.6894	0.7505	0.2910	1.0415	0.7206	0.2794
60	0.2584	0.7416	0.8070	0.3068	1.1139	0.7245	0.2755
90	0.0899	0.9101	0.9361	0.3904	1.3265	0.7057	0.2943
135	0.0327	0.9673	0.9664	0.5193	1.4857	0.6505	0.3495
180	0.0038	0.9961	0.9751	0.6627	1.6378	0.5954	0.4046

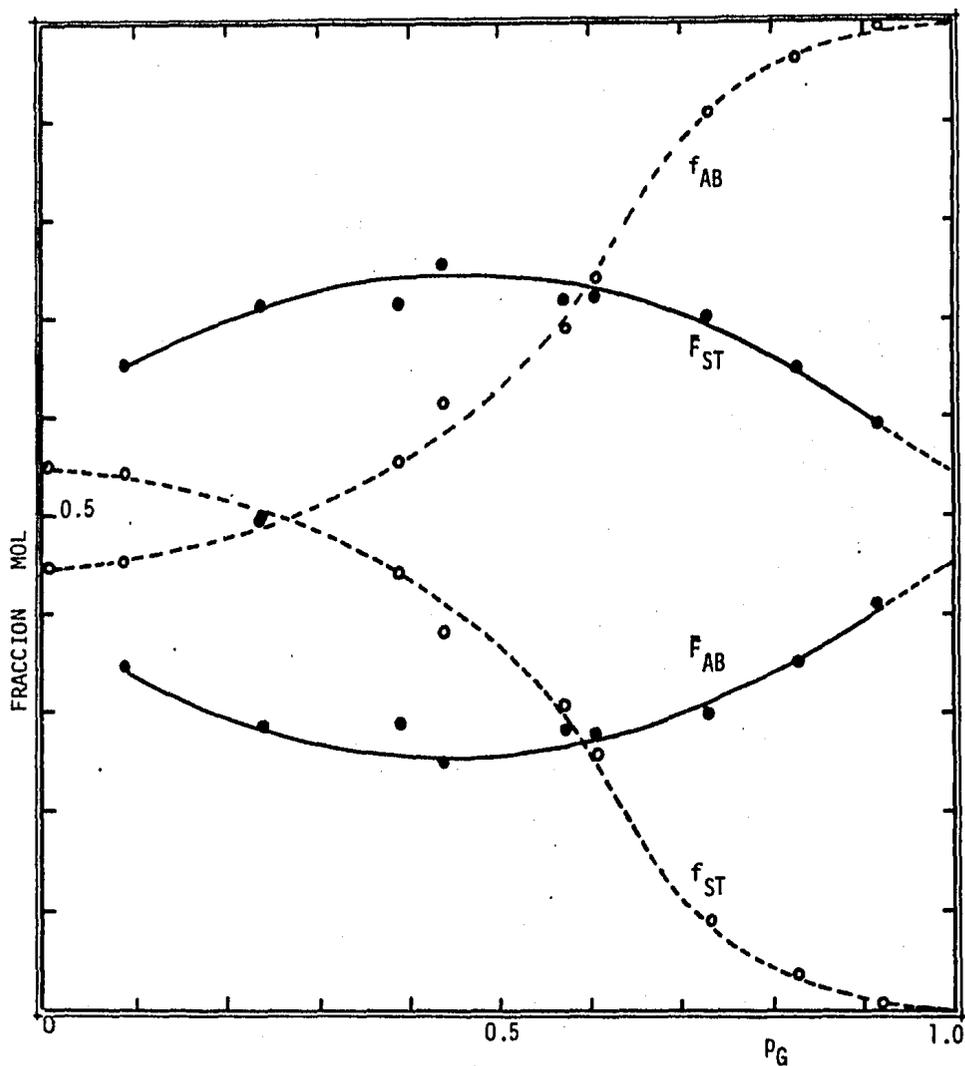


Figura 4-3 Cinéticas individuales de la corrida VII.

Tabla 4-4 Cinéticas individuales en la corrida IX

t (min)	P_q	$\%h_{ST}$	f'_{ST}	f'_{AB}	W_{ST} (g)	W_{AB} (g)	n_{ST} (moles)	n_{AB} (moles)
0	0.0	52.58	0.5016	0.4984	101.6180	101.3210	0.9756	0.7905
10	0.0917	51.94	0.4881	0.5119	89.9712	94.3583	0.8638	0.7362
20	0.2621	50.88	0.4654	0.5346	69.6930	80.0556	0.6691	0.6246
30	0.3970	48.10	0.4045	0.5955	49.4996	72.8727	0.4752	0.5686
40	0.5160	45.35	0.3448	0.6552	33.8671	64.3554	0.3251	0.5021
50	0.6230	42.22	0.2803	0.7197	21.4452	55.0628	0.2059	0.4296
60	0.6670	39.31	0.2256	0.7744	15.2458	52.3329	0.1464	0.4083
75	0.7680	35.07	0.1575	0.8425	7.4154	39.6665	0.0712	0.3095
90	0.7760	29.56	0.0912	0.9088	4.1458	41.3125	0.0398	0.3223
130	0.8440	15.58	0.0153	0.9847	0.4844	31.1741	0.0047	0.2432
180	0.8810	9.76	0.0050	0.9950	0.1207	24.9000	0.0012	0.1875

Tabla 4-4 Continuación

t (min)	f_{ST}	f_{AB}	N_{ST} (moles)	N_{AB} (moles)	N (moles)	\bar{F}_{ST}	\bar{F}_{AB}
0	0.5524	0.4476	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.5399	0.4601	0.1118	0.0543	0.1661	0.6730	0.3270
20	0.5172	0.4828	0.3065	0.1659	0.4724	0.6488	0.3512
30	0.4553	0.5447	0.5004	0.2220	0.7223	0.6927	0.3073
40	0.3930	0.6070	0.6505	0.2884	0.9389	0.6928	0.3072
50	0.3240	0.6770	0.7697	0.3609	1.1306	0.6809	0.3192
60	0.2639	0.7361	0.8292	0.3822	1.2114	0.6845	0.3155
75	0.1870	0.8130	0.9044	0.4810	1.3854	0.6528	0.3472
90	0.1099	0.8901	0.9358	0.4682	1.4040	0.6665	0.3335
130	0.0188	0.9812	0.9709	0.5473	1.5182	0.6395	0.3605
180	0.0061	0.9939	0.9744	0.6030	1.5775	0.6177	0.3823

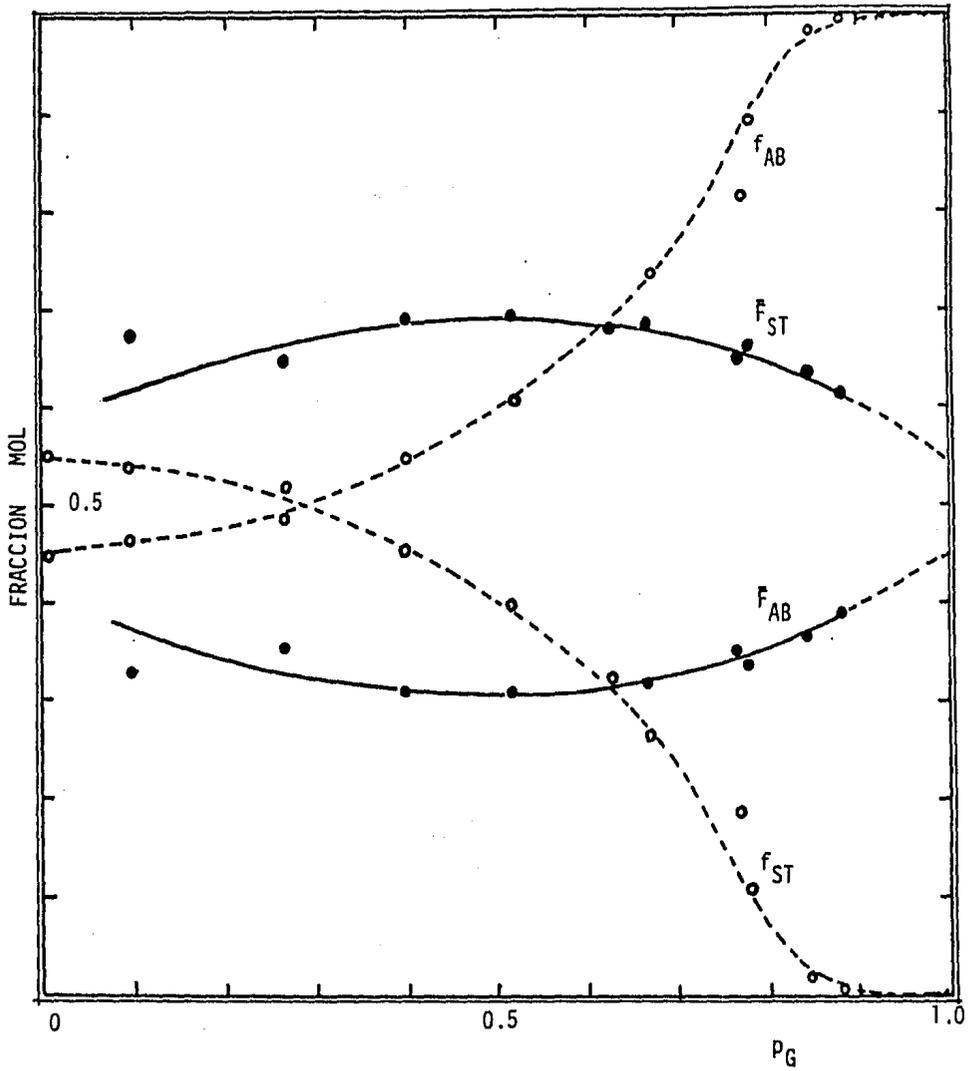


Figura 4-4 Cinéticas individuales de la corrida IX.

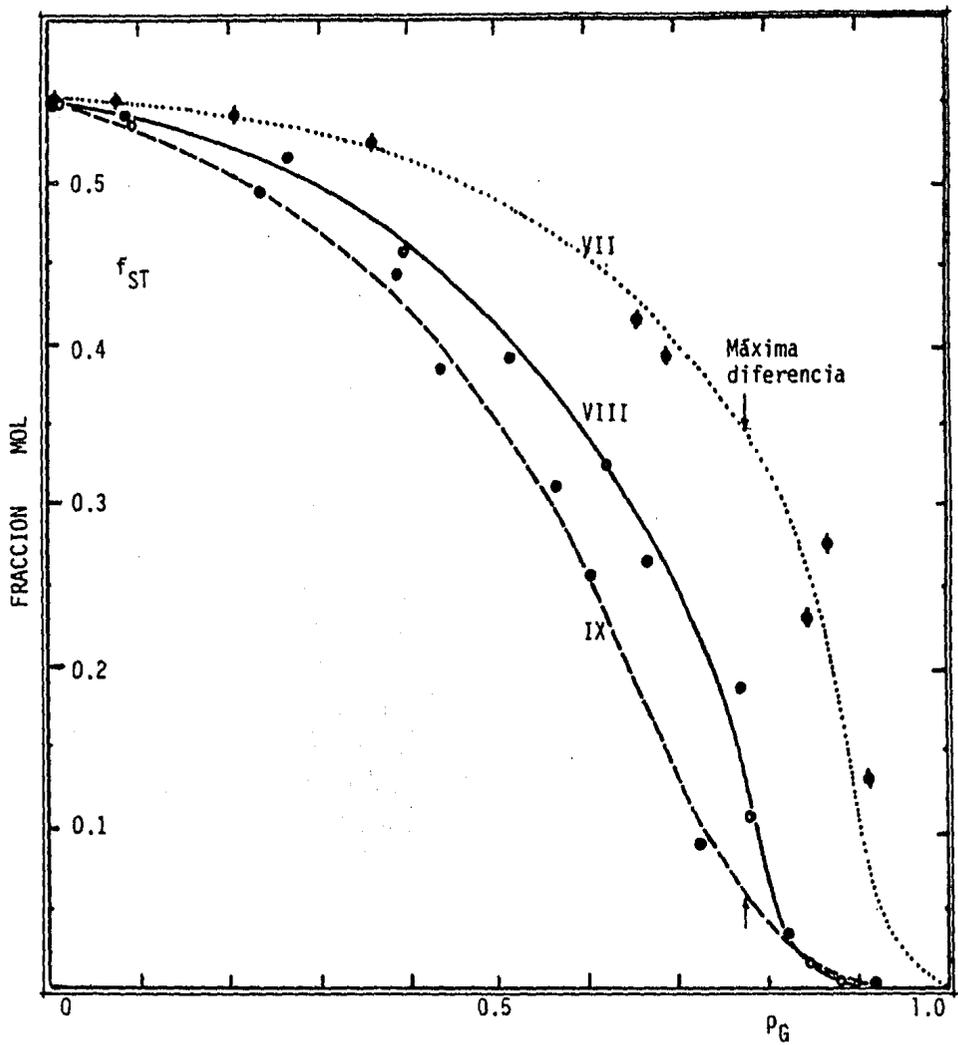


Figura 4-5a Comparación de composiciones de estireno en los monómeros residuales en las corridas VII, VIII y IX

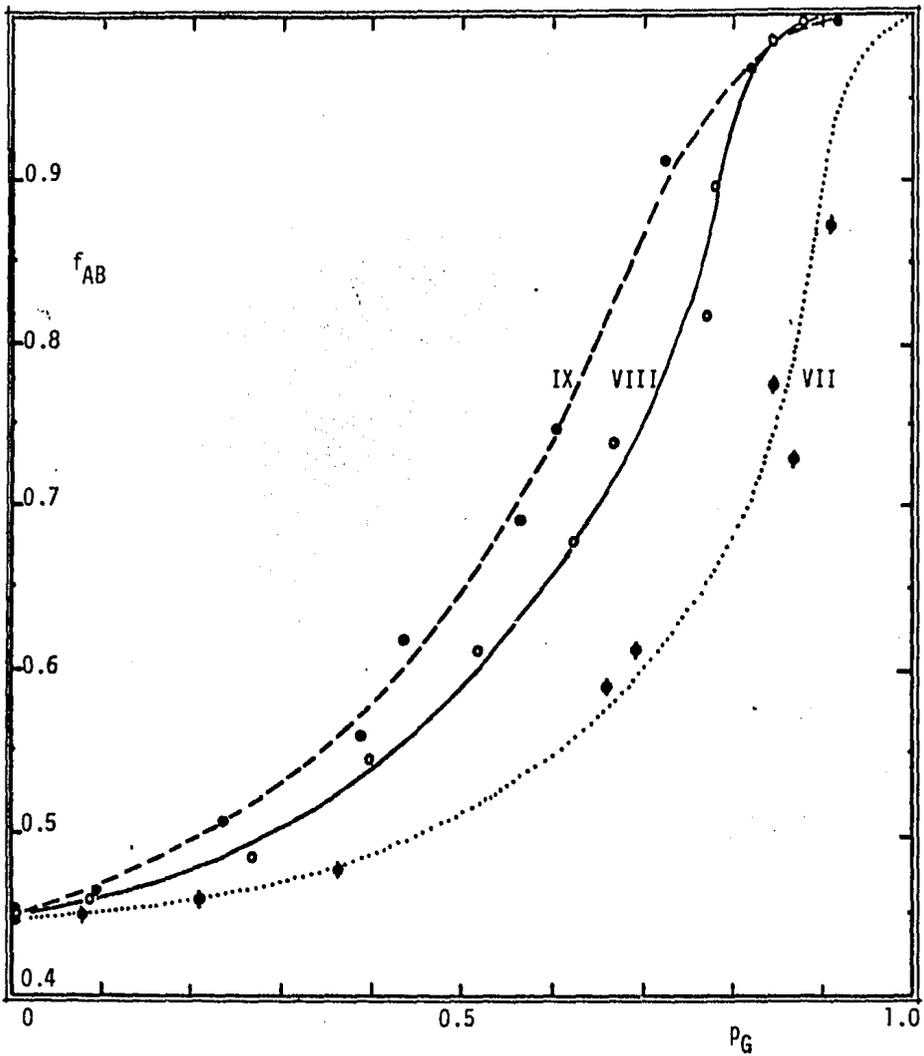


Figura 4-5b Comparación de composiciones de acrilato de butilo en los monómeros residuales de las corridas VII, VIII y IX.

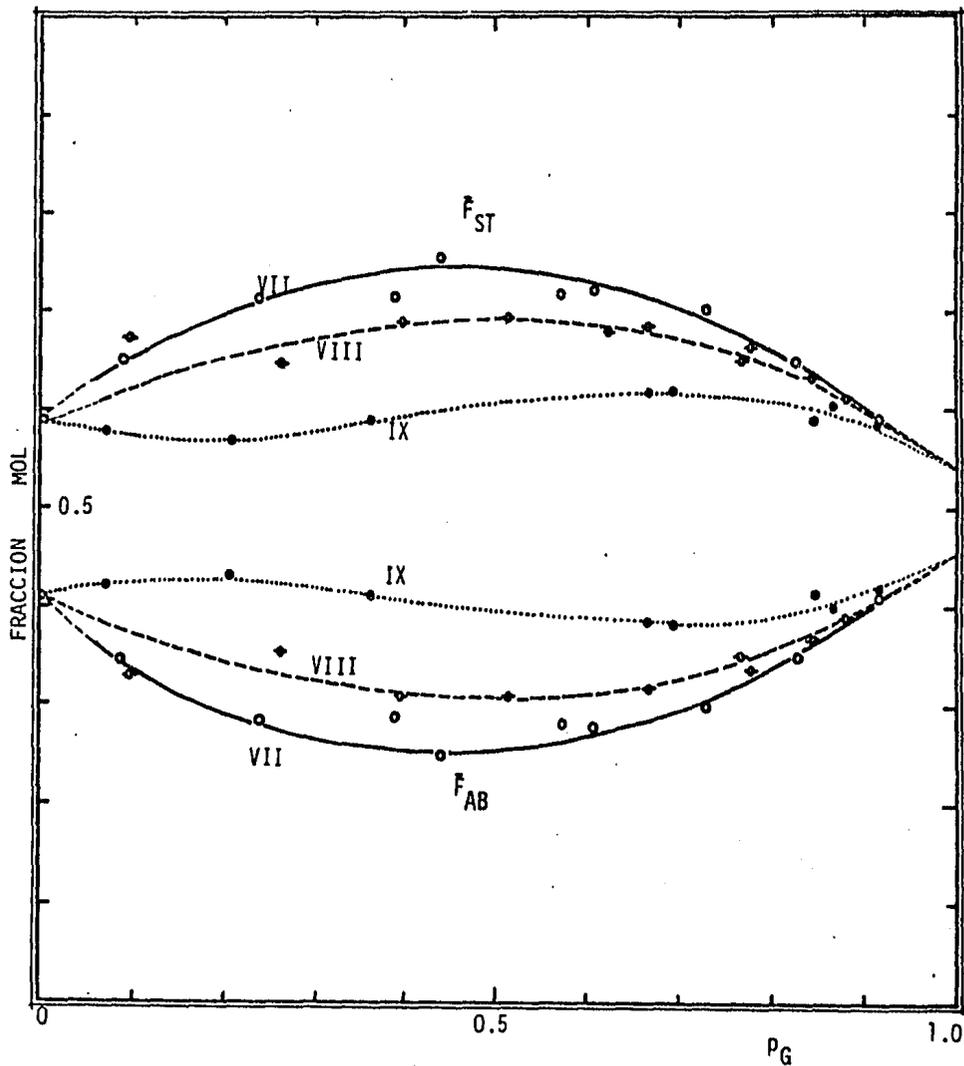


Figura 4-5c Comparación de cinéticas de incorporación de monómeros al copolímero en las corridas VII, VIII y IX.

Medimos los volúmenes de los monómeros para la carga del reactor a 0°C, temperatura a la que las densidades son de 0.9238 g/ml para el estireno y de 0.9211 g/ml para el acrilato de butilo. Esto da como carga inicial un total de 202.939 gramos de monómero; es decir, 1.7661 moles de mezcla de los mismos.

Hemos presentado las gráficas correspondientes a las tablas 4-2, 4-3 y 4-4 en las figuras 4-2, 4-3 y 4-4 respectivamente. La figura 4-5a es la gráfica de la cinética del estireno para las tres corridas base. En ella hemos ampliado la escala de la ordenada para obtener mejor claridad. La figura 4-5b ilustra la cinética del acrilato de butilo en forma análoga.

La figura 4-5c exhibe la comparación de la cinética de los dos componentes que forman el copolímero conforme avanza la reacción.

Observamos que las fracciones mol, cuando la conversión tiende a cero ($p_G \rightarrow 0$), parecen partir de $F_{ST} = 0.59$ y $F_{AB} = 0.41$. El detalle nos sorprende porque la ecuación de copolimerización en términos de fracciones mol (1) predice los puntos F_{ST} , F_{AB} en el punto de partida:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_1 f_2^2} \quad (4-1)$$

Y al introducir en ella los valores de f_1 y f_2 correspondientes a nuestros experimentos y los valores de r_1 y r_2 reporta-

dos en la literatura, obtenemos congruencia completa con lo que predice la ecuación cuando se usan en ella los valores - de r_1 y r_2 que reporta Mangaraj.

Tabla 4-5 Valores que predice la ecuación de copolimerización para F_{ST} y F_{AB}

F_{ST}	F_{AB}	r_{ST}	r_{AB}	Referencia
0.6323	0.3677	0.82	0.21	Rohm & Hass (40)
0.6404	0.3596	1.03	0.34	Ham (41)
0.6334	0.3666	0.76	0.15	" "
0.6145	0.3855	0.68	0.19	" "
0.6080	0.3920	0.64	0.19	" "
0.6268	0.3732	0.76	0.19	Klein (42)
± 0.5964	0.4036	0.62	0.24	Mangaraj (1)
0.6223	0.3776	0.7586	0.2157	Promedios
± 0.59	0.41	-	-	Experimental

$$(0.5964 - 0.59)/0.5964 = 0.0107$$

Damos los resultados obtenidos de GPC (gel permeation - chromatography) en la figura 4-6 y en la tabla 4-6. En la figura podemos ver la forma de las distribuciones de masas moleculares y en la tabla los valores de las masas moleculares - promedio.

Se utilizó para las mediciones, un cromatógrafo Waters y como solvente tetrahidrofurano.

Cabe también señalar, que la integración de las curvas de distribución de masas moleculares se efectuó hasta un tiempo de - retención de 21.22 min; es decir, hasta las masas molecula--res de 2300 porque no se disponía de columnas para fraccionar masas moleculares menores.

El análisis de los resultados de que hablamos nos arroja un error promedio de 17.2 %. Es la acumulación de los errores debidos a los siguientes factores:

1. La síntesis del copolímero sólo puede ser gobernada dentro de un margen de error del 7.13 %.
2. Durante la purificación quedan eliminadas ciertas cantidades de moléculas de alto y bajo peso molecular que no es posible cuantificar.
3. El error que introduce la integración incompleta durante el fraccionamiento de masas moleculares en GPC.
4. El error de medición del propio aparato (que, por cierto - aunque es bajo) no deja de ser acumulativo .

En fin, podemos decir que al error promedio de la cinética - (7.13 %) debemos tomar en cuenta otro error un poco menor del 10 % en los demás factores que lo producen.

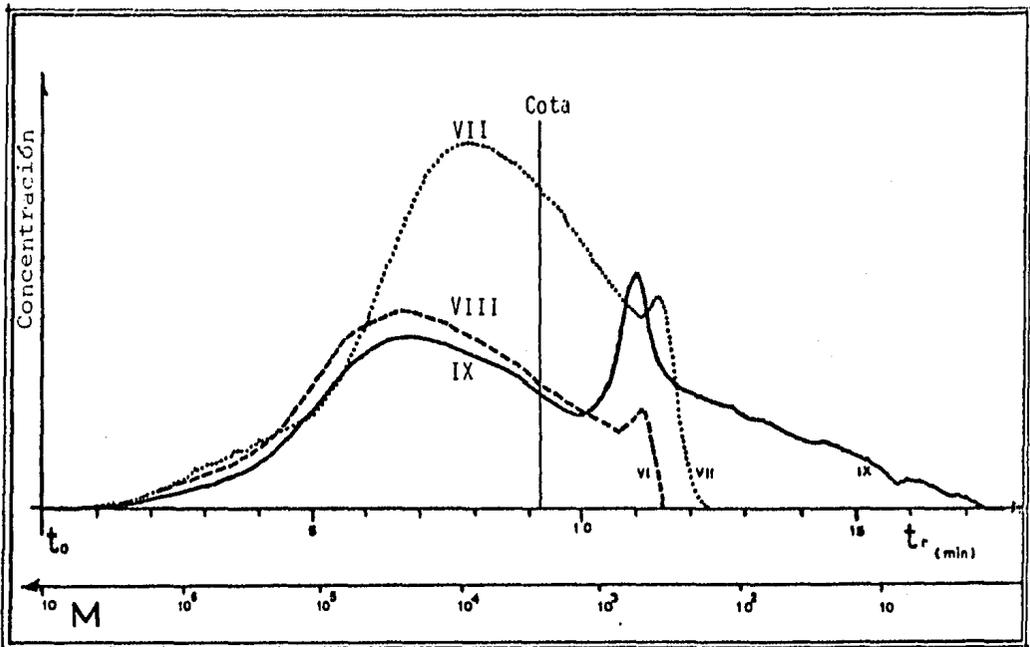


Figura 4-6 Comparación de distribuciones de masas moleculares de los copolímeros de las corridas VII, VIII y IX. $V = 2 \text{ ml/min}$

Tabla 4-6 Masas moleculares promedio de los productos de las corridas base. Resultados de GPC.

CORRIDA	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_v	D	$[\eta] \left(\frac{\text{dl}}{\text{g}}\right)$
VII	10 626	88 682	659 030	60 684	8.346	0.3810
VIII	11 919	121 085	865 652	81 689	10.159	0.4700
IX	8 299	83 814	808 851	51 949	10.099	0.3414
PROM	10 281	97 861	777 844	64 774	9.535	0.3975
DESV	1 834	20 260	106 744	15 286	1.030	0.0658
ERR %	17.84	20.70	13.72	23.60	10.80	16.57
ERROR PROMEDIO 17.2 %						

Las tablas 4-7, 4-8 y 4-9 muestran los resultados de las mediciones reológicas dinámicas y las figuras 4-7, 4-8a,b, 4-8c, 4-9a y 4-9b dan mejor visión de ellas. Aunque las escalas son logarítmicas y no se aprecia a primera vista el grado de diferencia de la magnitud medida para una muestra y otra podemos decir que el margen se conserva dentro de aproximadamente $\pm 20\%$. El cálculo para cada magnitud se hace de la siguiente manera (escogiendo la viscosidad compleja como ejemplo):

Magnitud		η^*				
Corrida		VII	VIII	IX	Prom	Var. %
ω						
1.0 E-1		5.915 E+3	5.527 E+3	3.994 E+3	5.145 E+3	19.85
3.163 E-1		5.537 E+3	5.053 E+3	3.912 E+3	4.834 E+3	17.26
.	
.	
1.0 E+2		8.409 E+2	9.127 E+2	5.532 E+2	7.689 E+2	24.74
					Promedio	20.61

La figura 4-10 es un ejemplo del tipo de datos que se obtuvieron de las mediciones reológicas dinámicas.

Finalmente, al observar cada una de las gráficas anteriores, podemos comprobar cómo, en efecto, las propiedades mecánicas del copolímero dependen marcadamente de la naturaleza del mismo, pero también de su masa molecular y, puesto que en un polímero lo común es obtener una distribución de masas mo-

Tabla 4-7 Resultados reológicos dinámicos de la corrida VII

ω (rad/s)	G' (din/cm ²)	G'' (din/cm ²)	η^* (poises)	G'' (din/cm ²)	$\tan \delta$
1.0 E-1	2.0880 E+2	5.5350 E+2	5.915 E+3	5.915 E+2	2.651 E 0
3.163 "	5.896 "	1.649 E+3	5.537 "	1.751 E+3	2.797 "
1.0 E 0	1.574 E+3	4.046 "	4.341 "	"	2.570 "
5.624 "	7.162 "	1.259 E+4	2.576 "	1.449 E+4	1.758 "
1.0 E+1	1.100 E+4	1.785 "	2.102 "	2.100 "	1.608 "
3.163 "	2.496 "	3.482 "	1.355 "	4.284 "	1.395 "
1.0 E+2	5.288 "	6.539 "	8.409 E+2	8.410 E+4	1.237 "

Nota: Las mediciones se llevaron a cabo a 190°C (temperatura constante), con par de discos de 25 mm de diámetro separados por una distancia de 2 mm, y a deformación constante del 10%.

Tabla 4-8 Resultados reológicos dinámicos de la corrida VIII

1.0 E-1	9.387 E+1	5.447 E+2	5.527 E+3	5.527 E+2	5.803 E 0
3.163 "	4.076 E+2	1.545 E+3	5.053 "	1.598 E+3	3.791 "
1.0 E 0	1.165 E+3	3.618 "	3.801 "	3.802 "	3.105 "
3.163 "	3.432 "	8.157 "	2.799 "	8.850 "	2.377 "
1.0 E+1	9.376 "	1.799 E+4	2.028 "	2.028 E+4	1.918 "
3.163 "	2.281 E+4	3.752 "	1.388 "	4.391 "	1.645 "
1.0 E+2	5.313 "	7.422 "	9.127 E+2	9.128 "	1.397 "

Tabla 4-9 Resultados reológicos dinámicos de la corrida IX

(rad/s)	G'	G''	(poises)	G [#]	tan δ
	(din/cm ²)	(din/cm ²)		(din/cm ²)	
1.0 E-1	2.535 E+2	3.087 E+2	3.994 E+3	3.994 E+2	1.218 E 0
3.163 "	4.798 "	1.140 E+3	3.912 "	1.237 E+3	2.777 "
1.0 E 0	1.104 E+3	2.808 "	3.017 "	3.018 "	2.545 "
3.163 "	2.975 "	5.823 "	2.068 "	6.539 "	1.958 "
1.0 E+1	7.443 "	1.199 E+4	1.411 "	1.412 E+4	1.611 "
3.163 "	1.670 E+4	2.317 "	9.031 E+2	2.856 "	1.387 "
5.624 "	2.453 "	3.168 "	7.124 "	4.006 "	1.292 "
1.0 E+2	3.552 "	4.242 "	5.532 "	5.533 "	1.194 "

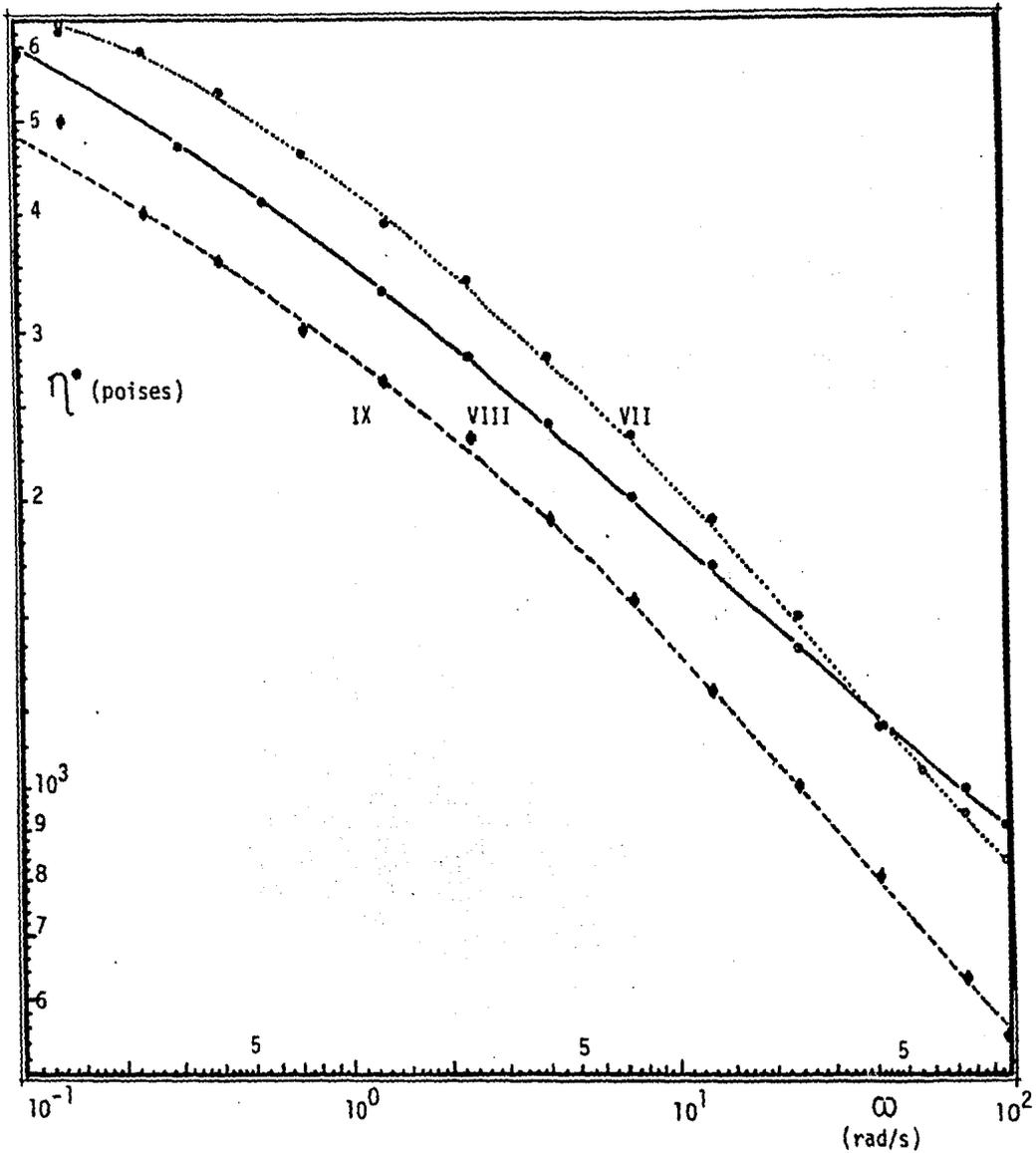


Figura 4-7 Comparación de viscosidades complejas en función de la frecuencia angular. Corridas VII, VIII y IX.

Mediciones a deformación constante del 10%, temperatura de 190°C - constante en prueba de dos platos circulares de 25 mm de diámetro y separados por una distancia de 2 mm.

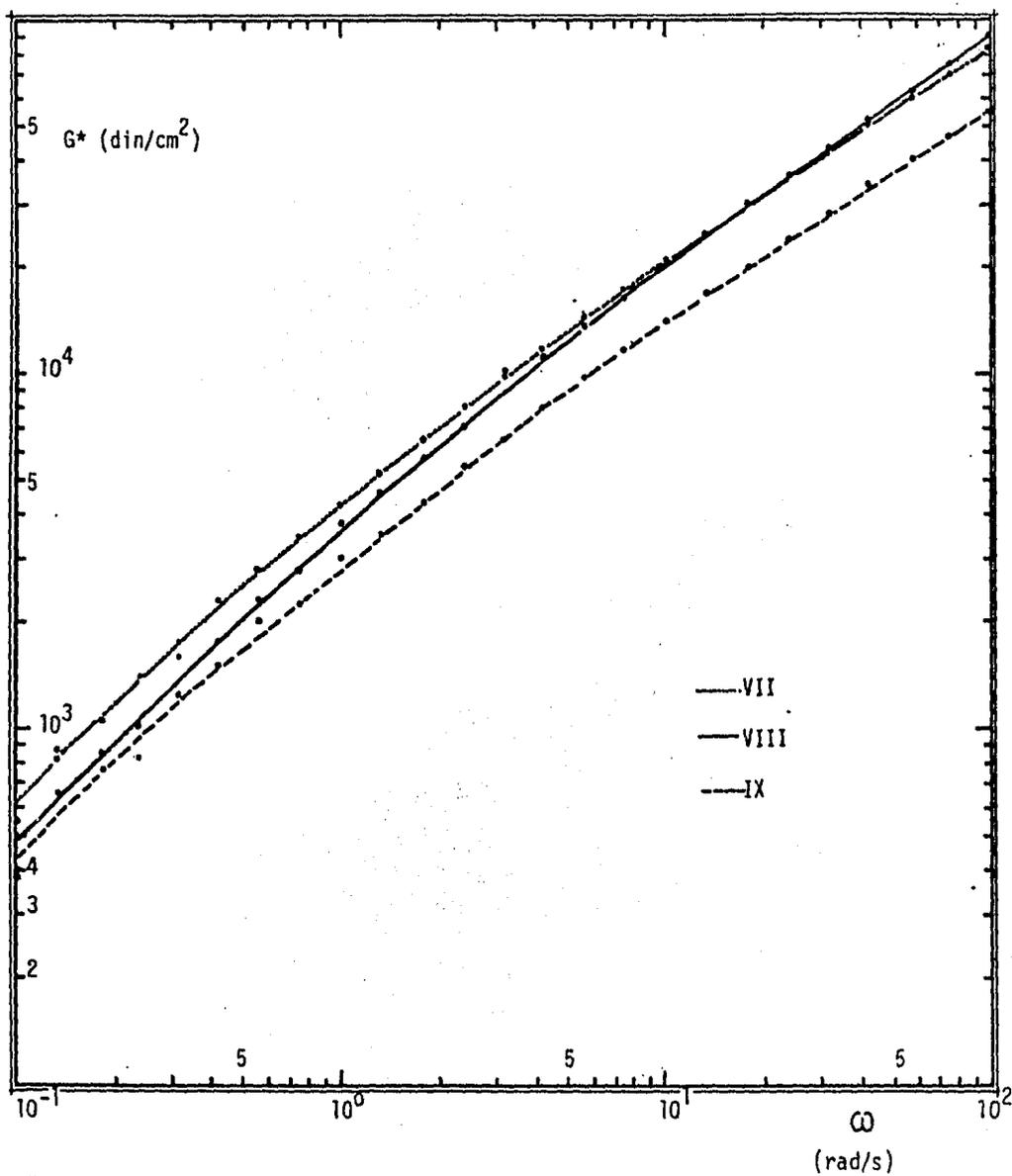


Figura 4-8a

Comparación de módulos complejos en función de las velocidades angulares. Copolímeros de las corridas VII, VIII y IX.

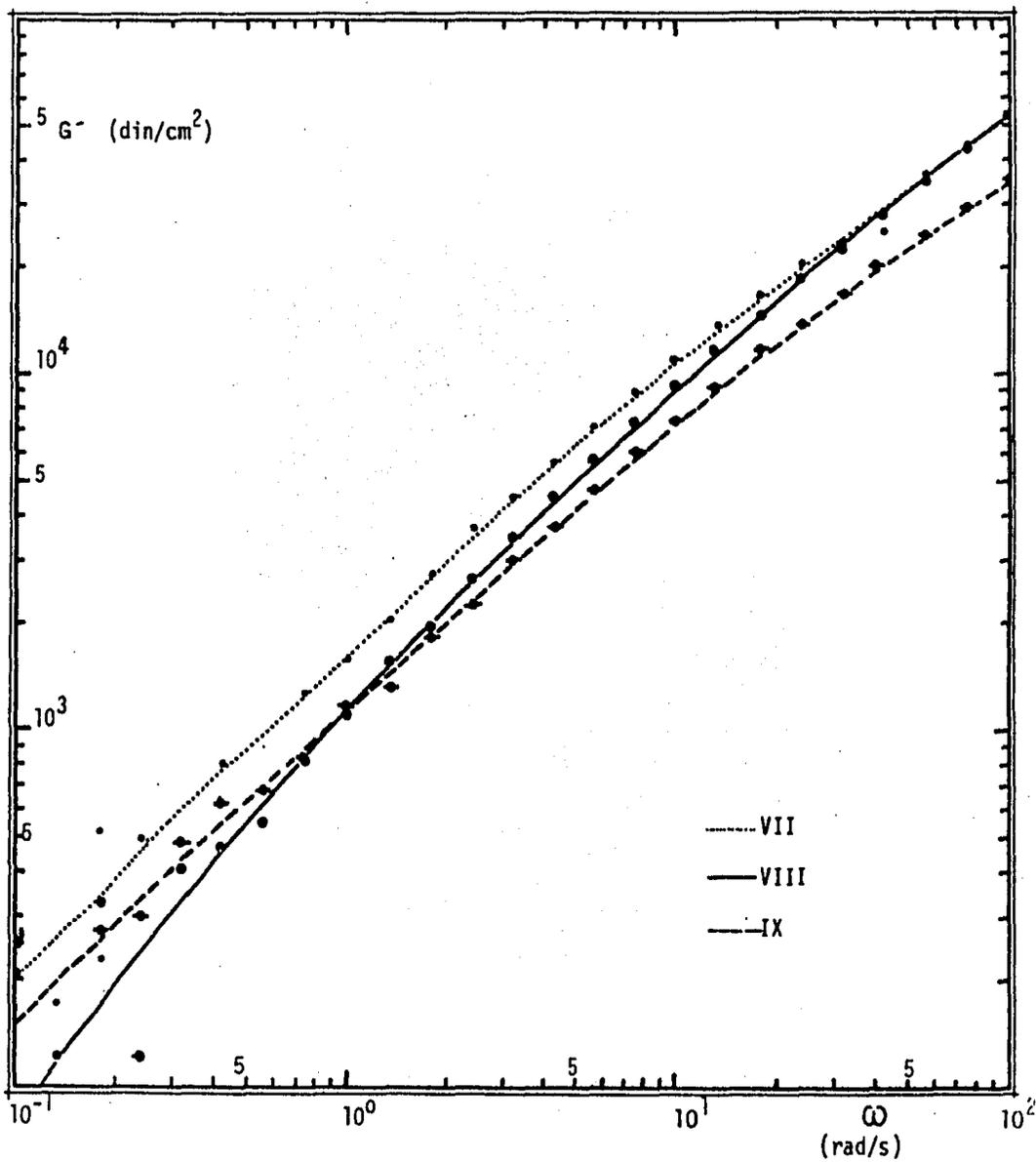


Figura 4-8b Comparación de módulos de acumulación en función de las velocidades angulares. Copolímeros de las corridas VII, VIII y IX.

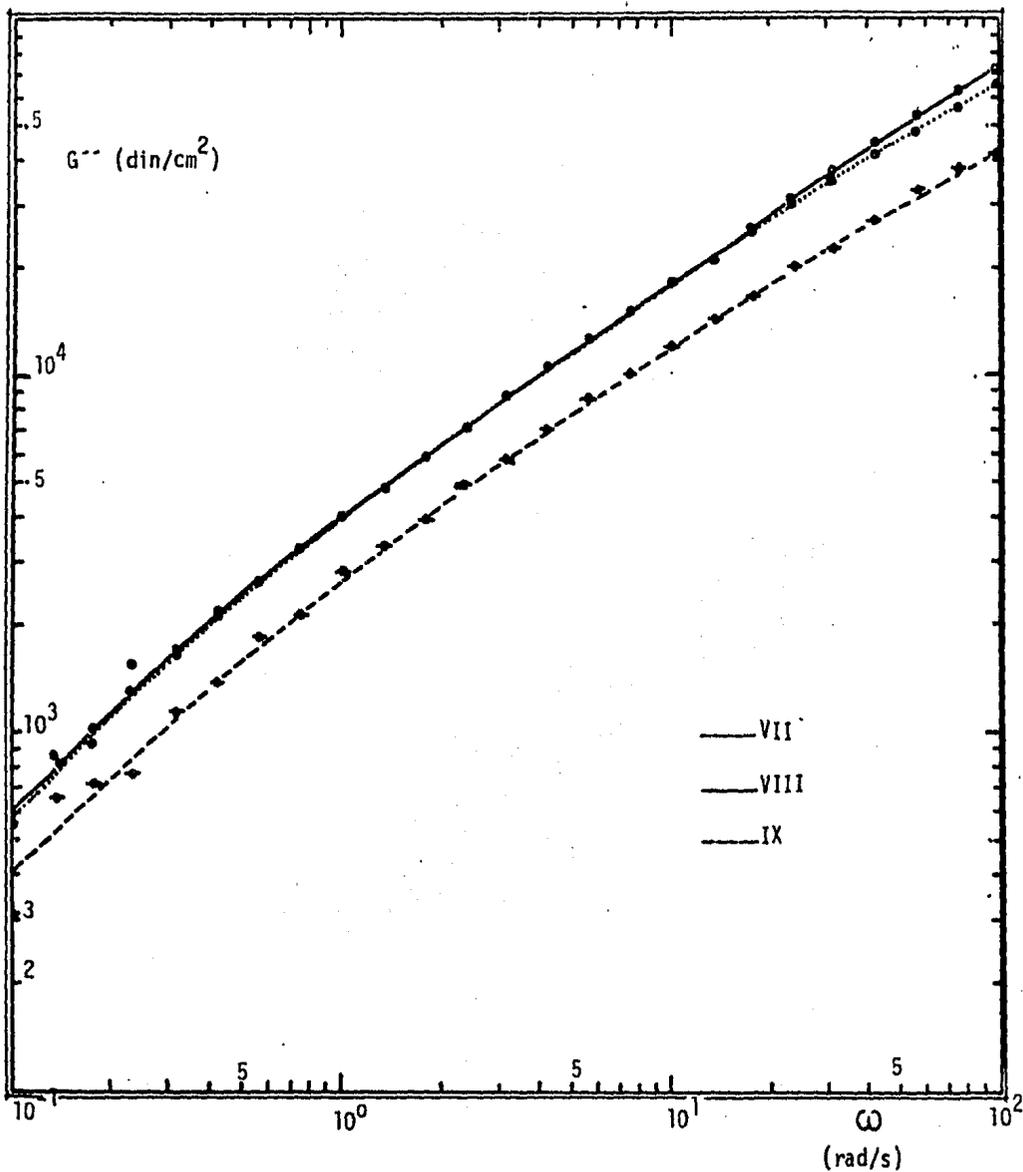


Figura 4-8c Comparación de módulos de pérdida en función de las velocidades angulares. Copolímeros de las corridas VII, VIII y IX.

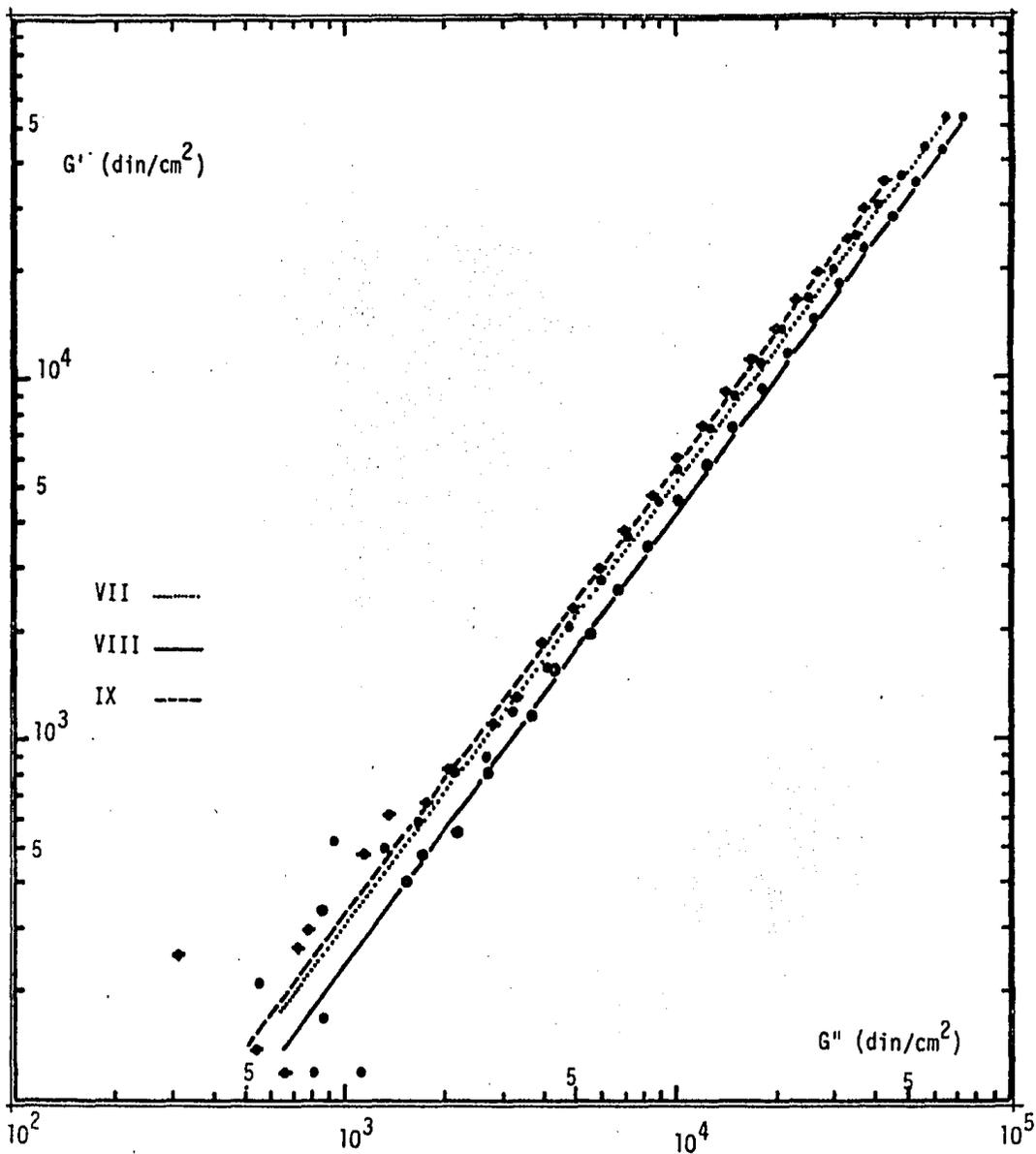


Figura 4-9a Relación de los módulos de ganancia y de pérdida en los copolímeros de las corridas VII, VIII y IX.

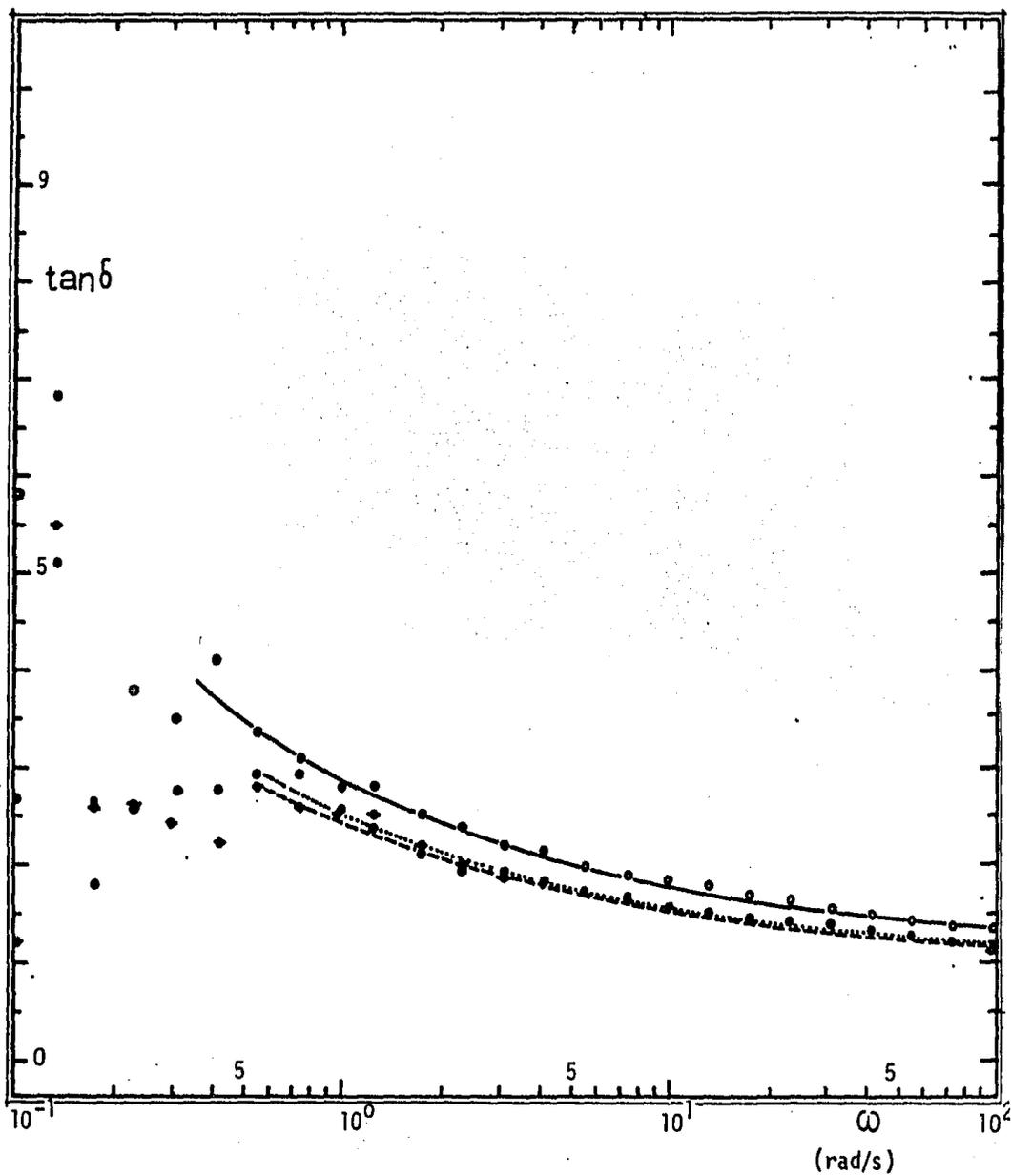


Figura 4-9b Comparación de $\tan \delta$. Copolímeros de las corridas VII, VIII y IX.

leculares y no una sola masa molecular, entonces las propiedades mecánicas dependen también de la forma de la distribución de las dichas masas moleculares (44).

El análisis de estos resultados de propiedades viscoelásticas de nuestro copolímero no entra en el área de nuestros objetivos y deberán ser estudiados todavía con más detalle si se desea un estudio más profundo.

4.2 Efecto de la temperatura

Es bien sabido que el vidrio es mal conductor de calor. Nuestro reactor tenía paredes de vidrio y aunque el calentador del baño lograba un buen control de temperatura de éste - la transferencia de energía desde el interior del reactor no alcanzaba la rapidez suficiente para mantener la reacción isotérmicamente. Eso producía cambios de temperatura en la mezcla de reacción y por lo tanto, el propósito de mantener constante la temperatura no era posible en el período más importante de la reacción. La figura 4-10 muestra el perfil de temperatura y de la conversión contra el tiempo de la corrida - XIII.

Para lograr mejor control de temperatura instalamos un serpentín de enfriamiento que operamos manualmente. Así logramos - mantener la temperatura de reacción en 60 ± 0.05 °C.

La tabla 4-10 y la figura 4-11 comparan dos corridas que llevamos a cabo conservando iguales las composiciones de alimentación y la agitación. Dejamos transcurrir una de ellas usando tan solo el control de temperatura del calentador del baño y

utilizamos el serpentín de enfriamiento al efectuar la otra -
corrida (corrida XIV). La corrida que se llevó acabo sin el -
serpentín resultó más rápida.

Tabla 4-10 Comparación de cinéticas globales para ver el e
fecto de la temperatura.

FORMULA	Estireno 90 ml	Acrilato de butilo 10 ml
	L.S.S. 4 g	N.D.M. 1.05 g
t (min)	P_G (%)	
	Temperatura controlada en baño	Temperatura controlada en baño y en reactor
10	7.91	-
20	20.78	10.01
30	36.66	18.05
40	50.62	28.81
50	58.33	40.29
60	66.67	51.68
75	72.42	62.50
90	76.93	72.72
130	82.75	84.88
180	84.66	87.87

El efecto puede explicarse recordando la ecuación de Arrhenius que ya mencionamos en la sección 2.6.2.1.

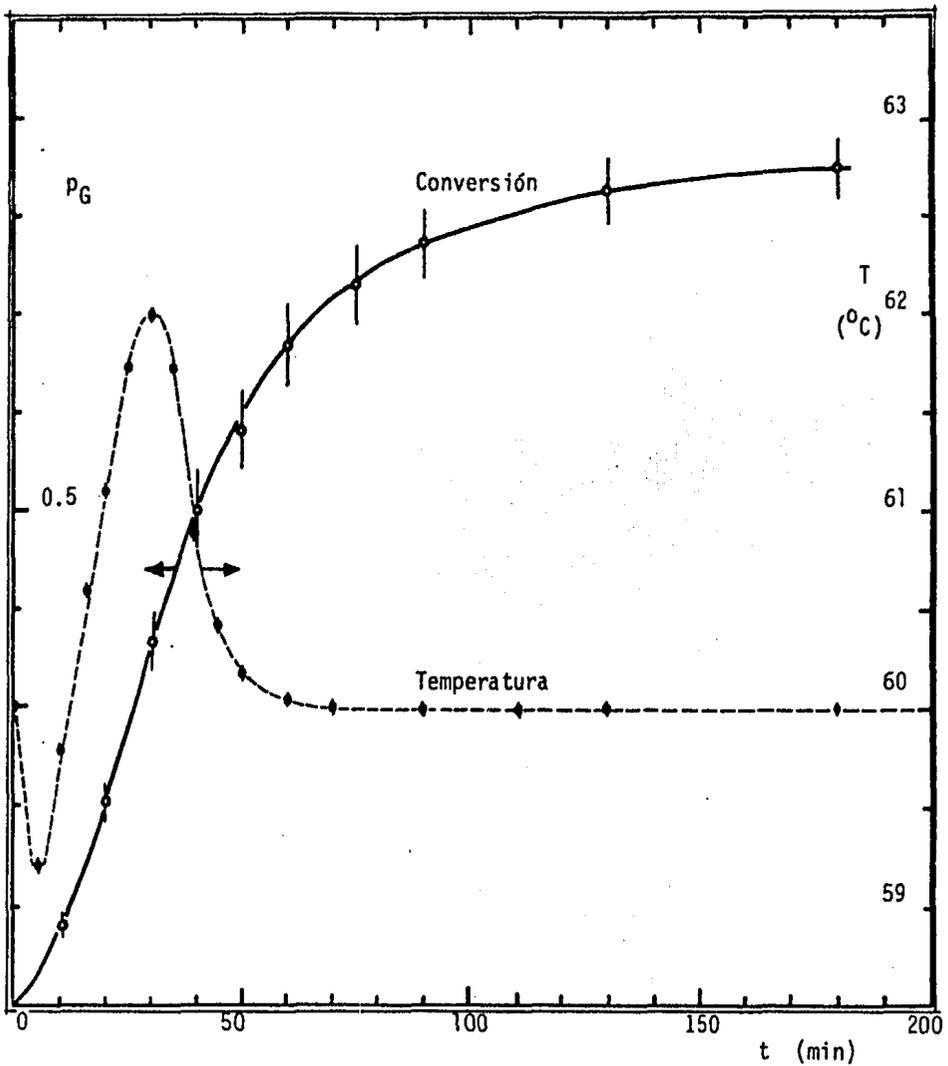


Figura 4-10 Cinética global de copolimerización de la corrida XIII y perfil de temperatura en la mezcla de reacción. Alimentación especificada en la tabla 4-10.

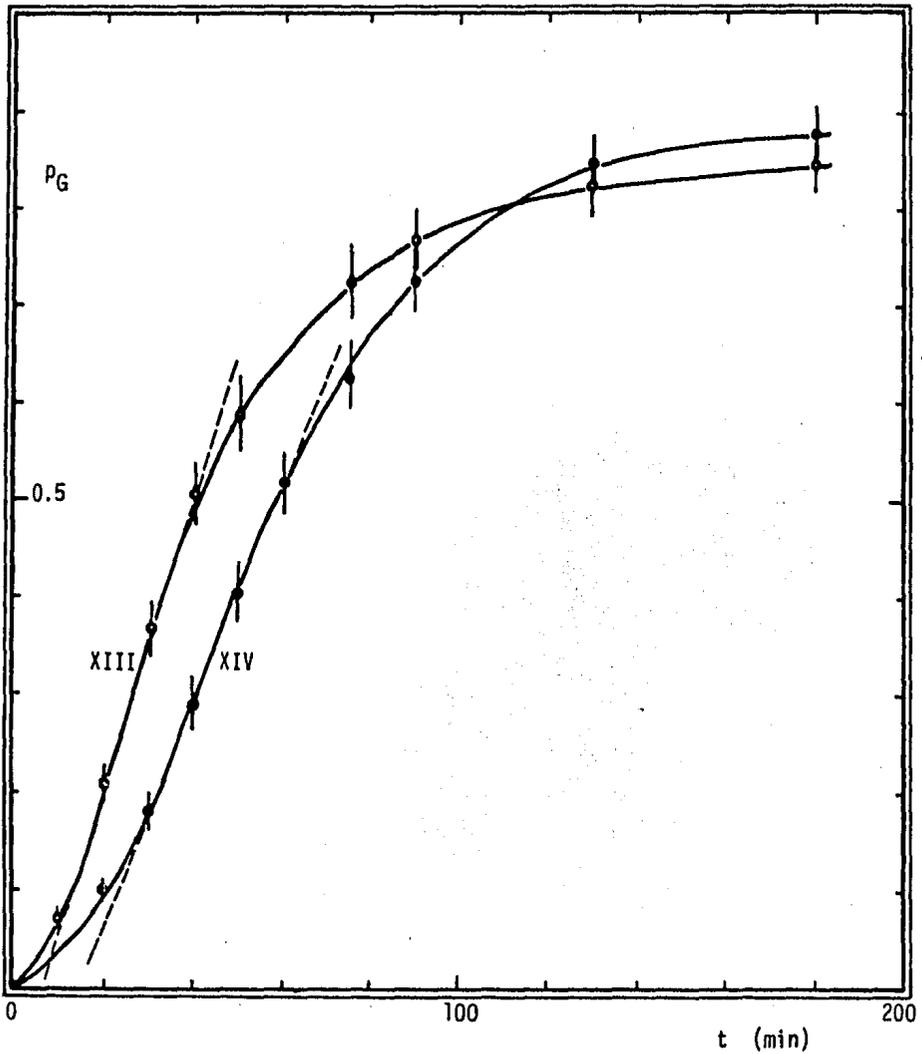


Figura 4-11 Comparación de cinéticas globales de copolimerización de - dos corridas con igual alimentación.

Corrida XIII con temperatura controlada en el baño María,
 corrida XIV con temperatura controlada en el baño María y en
 la mezcla de reacción (con el serpentín de enfriamiento).

Las constantes de velocidad de reacción de disociación, de - propagación y de terminación aumentan exponencialmente con la temperatura. Cada una de ellas se puede expresar como

$$k = A e^{-E/RT} \quad (4-2)$$

Y si tomamos logaritmos se transforma en

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (4-3)$$

En esta última ecuación se puede ver más fácilmente que cuando T aumenta, el valor de (E/RT) disminuye haciendo que el valor de $\ln k$ aumente. Por tanto, la velocidad de copolimerización se ve incrementada exponencialmente.

Otro efecto importante involucra el grado de polimerización. El grado de polimerización resulta menor al incrementarse la temperatura sobre todo cuando se usa un agente de transferencia(14). Y lo pudimos comprobar al obtener los resultados de GPC; la corrida más rápida (que se verificó con aumento de - temperatura) dió masas moleculares más bajas que la otra. Veremos la comparación en el inciso(4.4).

4.3 Efecto del mercaptano en la cinética

4.3.1 En la cinética global

La figura 4-12 da las cinéticas globales para cuatro co-

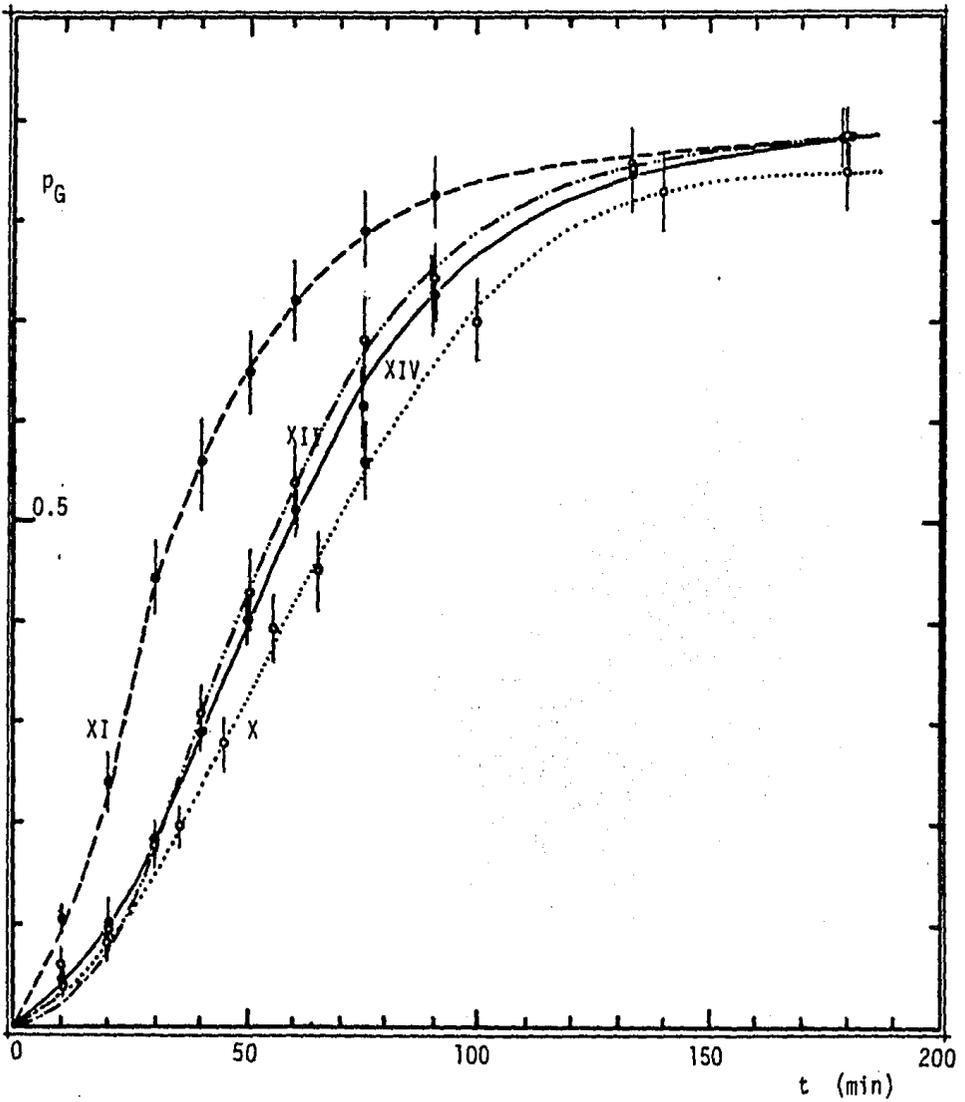


Figura 4-12 Comparación de cinéticas globales de copolimerización variando la cantidad de mercaptano en la alimentación:

Corrida	$f_{S/M} (10^3)$
X	0.0
XI	1.987 4
XII	3.974 8
XIV	5.962

rridas que realizamos en condiciones de operación idénticas y composición de alimentación iguales excepto en la composición del mercaptano que escogimos como variable. La tabla 4-11 pone en números la comparación.

Tabla 4-11 Comparación de cinéticas globales cuando el mercaptano es la única variable.

FORMULA	Estireno 100 ml		Acrilato de butilo 100 ml	
	L.S.S. 4 g		Mercaptano (variable)	
t (min)	P_G (%)			
	0.0 g R-SH	0.35 g R-SH	0.7 g R-SH	1.05 g R-SH
10	3.95	10.49	5.91	4.10
20	-	24.44	7.71	10.01
25	11.37	-	-	-
30	-	44.34	17.76	18.05
35	19.58	-	-	-
40	-	56.34	30.81	28.81
45	27.80	-	-	-
50	-	64.89	42.67	40.29
55	39.35	-	-	-
60	-	71.07	53.71	51.68
65	45.44	-	-	-
75	56.13	79.13	68.24	61.50
90	-	82.80	74.19	72.72
100	70.24	-	-	-
135	-	85.87	85.30	84.88
140	83.32	-	-	-
180	84.69	87.19	88.73	87.87

Cuando hubo ausencia de mercaptano, obtuvimos la cinética más lenta. Cuando la cantidad del mismo fue mínima, obtuvimos la cinética más rápida. Sin embargo, cuando la cantidad de mercaptano fue mayor las cinéticas no fueron más rápidas - como lo esperábemos. Ver sección 2.2.

La cantidad que usamos de iniciador fue muy pequeña -del orden de miligramos-. Al medir estas cantidades tan pequeñas es muy-factible cometer errores. Sin embargo el iniciador participa - en la cinética con 1/2 como exponente de su concentración, de modo que el efecto final no resulta tan significativo. Por tanto, estamos muy inclinados a pensar que la diferencia de cinéticas se debe más bien al efecto de los residuos de inhibidor que pudieron haber quedado después del lavado de los monómeros. En dicho lavado se verifica una reacción química entre la sosa y el inhibidor. Éste puede quedar sin agotarse si el lavado se lleva acabo con premura.

4.3.2 Cinéticas individuales

Los cambios de composición en los monómeros y en el copolímero están dados en las tablas 4-12 a 4-15 y en las figuras 4-13 a 4-16. La figura 4-17 compara la composición de los monómeros residuales y la figura 4-18 compara las composiciones en el copolímero.

Al comparar la figura 4-5a y la 4-17 observamos que
 1.-las curvas de f_{ST} en las corridas 90/10 siguen una tendencia opuesta a la que siguen en el caso de las corridas 50/50. En éstas, la composición inicial casi igual -la de los monómeros- cambiaba en el transcurso de la reacción para tender a -

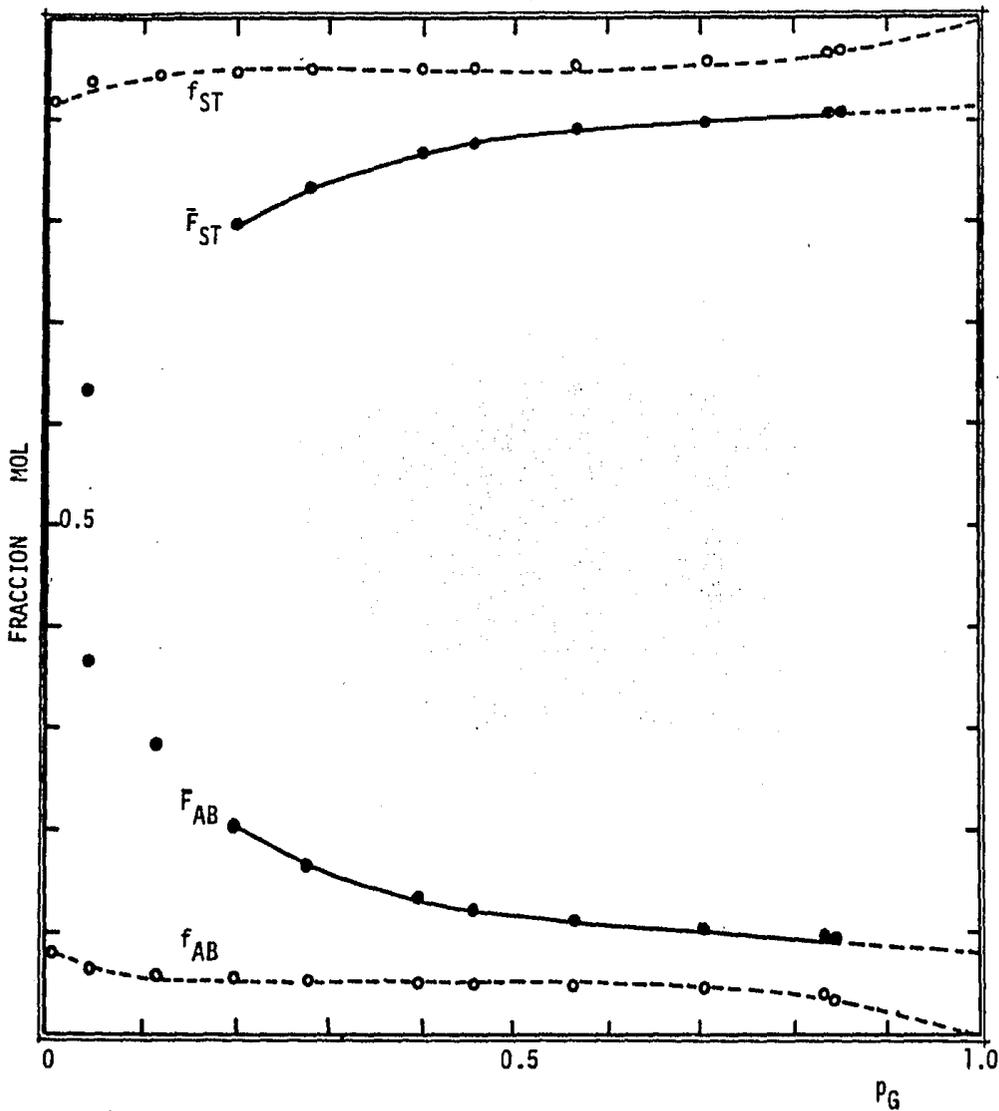


Figura 4-13 Cinéticas individuales en la corrida X.

Alimentación 180 ml ST y 20 ml AB.

Tabla 4-1.2 Cinéticas individuales de la corrida X

t	p _g	%h _{ST}	f' _{ST}	f' _{AB}	W _{ST} (g)	W _{AB} (g)	n _{ST} (moles)	n _{AB} (moles)
0	0.0	75.05	0.9006	0.0994	166.284	18.422	1.8964	0.1434
10	0.0395	77.76	0.9243	0.0757	163.9802	13.4299	1.5743	0.1048
25	0.1137	78.49	0.9298	0.0702	152.2128	11.4921	1.4613	0.0897
35	0.1958	79.09	0.9340	0.0660	138.7369	9.8037	1.3320	0.0765
45	0.2780	79.74	0.9384	0.0616	125.1429	8.2148	1.2014	0.0641
55	0.3935	79.74	0.9384	0.0616	105.2365	6.7887	1.0103	0.0530
65	0.4544	80.34	0.9422	0.0578	94.9508	5.8248	0.9116	0.0454
75	0.5613	80.55	0.9435	0.0565	76.4523	4.5782	0.7340	0.0397
100	0.7024	81.71	0.9503	0.0497	52.2366	2.7319	0.5015	0.0213
140	0.8332	82.54	0.9548	0.0452	29.4164	1.3926	0.2824	0.0109
180	0.8469	84.26	0.9631	0.0369	27.2350	1.0435	0.2615	0.0081

Table 4-12 Continuación

t (min)	f_{ST}	f_{AB}	N_{ST} (moles)	N_{AB} (moles)	N	\bar{F}_{ST}	\bar{F}_{AB}
0	0.9174	0.0826	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.9376	0.0624	0.0221	0.0389	0.0611	0.3622	0.6378
25	0.9432	0.0578	0.1351	0.0541	0.1892	0.7142	0.2858
35	0.9457	0.0543	0.2641	0.0642	0.3317	0.7973	0.2027
45	0.9494	0.0506	0.3950	0.0796	0.4746	0.8322	0.1678
55	0.9502	0.0498	0.5861	0.0908	0.6769	0.8659	0.1341
65	0.9525	0.0475	0.6848	0.0983	0.7831	0.8745	0.1255
75	0.9536	0.0464	0.8624	0.1080	0.9705	0.8887	0.1113
100	0.9592	0.0408	1.0949	0.1224	1.2173	0.8994	0.1006
140	0.9630	0.0370	1.3140	0.1329	1.4469	0.9082	0.0918
180	0.9698	0.0302	1.3350	0.1356	1.4705	0.9078	0.0922

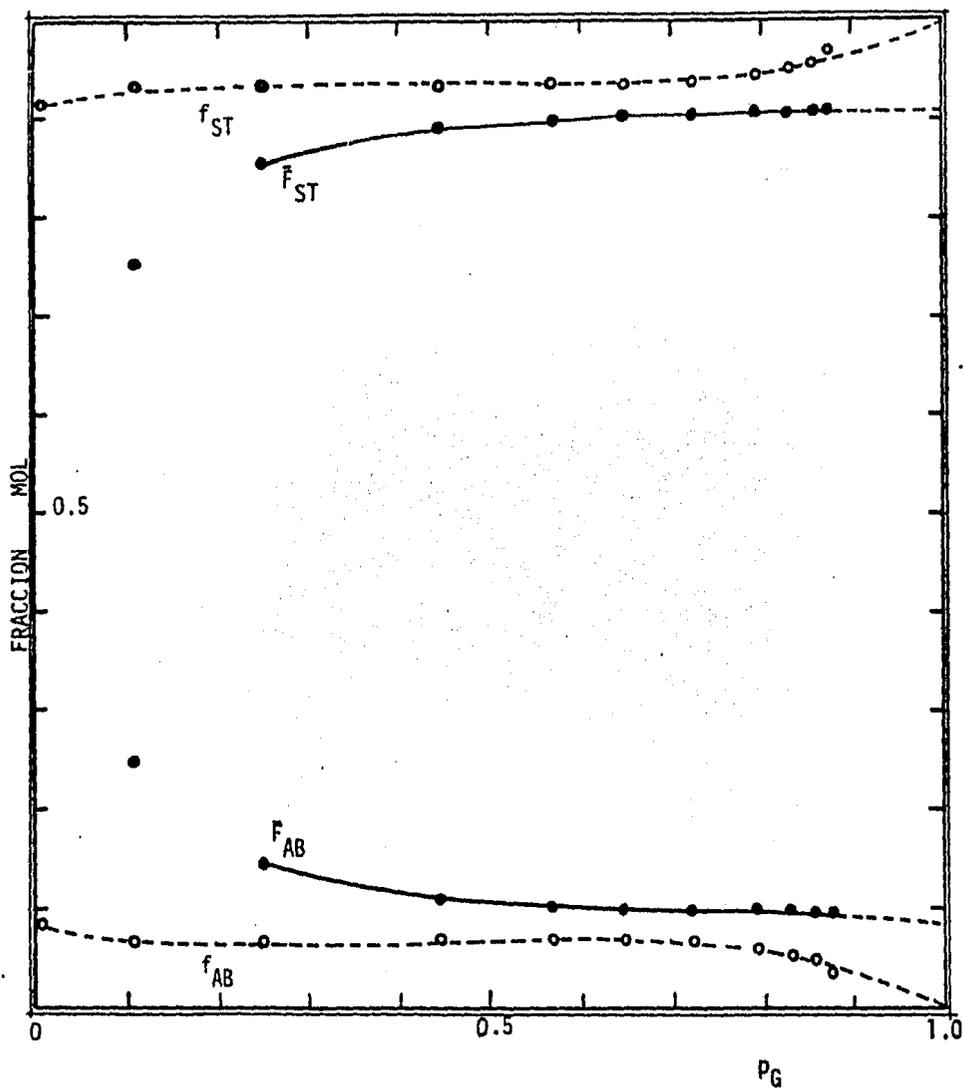


Figura 4-14 Cinéticas individuales en la corrida XI.

Tabla 4-13 Cinéticas individuales de la corrida XI

t (min)	P _G	% _{hST}	f' _{ST}	f' _{AB}	W _{ST} (g)	W _{AB} (g)	n _{ST} (moles)	n _{AB} (moles)
0	0.0	75.02	0.9006	0.0994	166.2840	18.4220	1.5964	0.1437
10	0.1049	77.50	0.9223	0.0777	152.4842	12.8462	1.4639	0.1002
20	0.2444	77.62	0.9232	0.0768	128.8452	10.7185	1.2370	0.0836
30	0.4434	77.71	0.9239	0.0761	94.9837	7.8237	0.0919	0.0610
40	0.5624	77.82	0.9248	0.0752	74.7491	6.0782	0.7176	0.0474
50	0.6489	78.01	0.9262	0.0738	60.0643	4.7860	0.5767	0.0373
60	0.7197	78.07	0.9267	0.0733	47.9781	3.7950	0.4606	0.0296
75	0.7913	79.64	0.9378	0.0622	36.1504	2.3977	0.3471	0.0187
90	0.8292	80.57	0.9437	0.0563	29.7716	1.7761	0.2858	0.0139
135	0.8587	81.25	0.9477	0.0523	24.7340	1.3650	0.2375	0.0106
180	0.8719	84.80	0.9655	0.0345	22.8445	0.8163	0.2193	0.0064

Tabla 4-13 Continuación

t (min)	f_{ST}	f_{AB}	N_{ST} (moles)	N (moles)	N_{AB} (moles)	\bar{F}_{ST}	P_{AB}
0	0.9174	0.0826	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.9359	0.0641	0.1325	0.1760	0.0435	0.7528	0.2472
20	0.9367	0.0633	0.3594	0.4195	0.0601	0.8567	0.1433
30	0.9373	0.0627	0.6845	0.7672	0.0827	0.8992	0.1078
40	0.9380	0.0620	0.8788	0.9751	0.0963	0.9012	0.0988
50	0.9392	0.0608	1.0198	1.1262	0.1064	0.9055	0.0945
60	0.9396	0.0604	1.1358	1.2499	0.1141	0.9087	0.0913
75	0.9489	0.0511	1.2494	1.3744	0.1250	0.9090	0.0910
90	0.9538	0.0462	1.3106	1.4405	0.1299	0.9098	0.0902
135	0.9571	0.0429	1.3590	1.4920	0.1331	0.9108	0.0892
180	0.9718	0.0282	1.3771	1.5145	0.1374	0.9013	0.0907

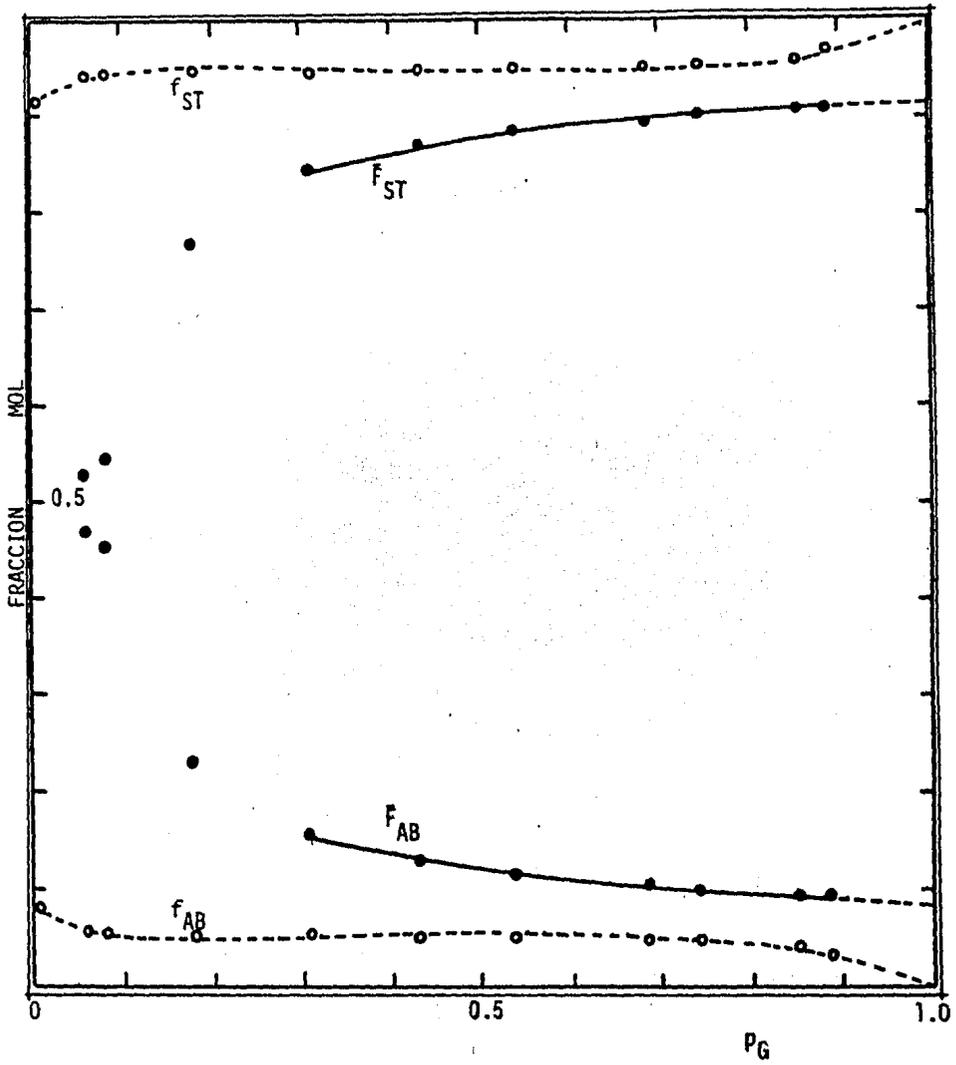


Figura 4-15 Cinéticas individuales en la corrida XII.

Tabla 4-14 Resultados reológicos dinámicos de la corrida XII.

t (min)	P _G	A _h ST	f' _{ST}	f' _{AB}	W _{ST} (g)	W _{AB} (g)	n _{ST} (moles)	n _{AB} (moles)
0	0.0	75.02	0.9006	0.0994	166.2840	18.4220	1.5964	0.1437
10	0.0591	78.59	0.9305	0.0695	161.7115	12.0784	1.5525	0.0942
20	0.0781	79.20	0.9348	0.0652	159.1782	11.1023	1.5282	0.0866
30	0.1776	79.51	0.9369	0.0631	142.3172	9.5850	1.3663	0.0748
40	0.3081	79.68	0.9380	0.0620	119.8746	7.9235	1.1519	0.0618
50	0.4267	79.98	0.9400	0.0600	99.5384	6.3535	0.9556	0.0496
60	0.5371	80.28	0.9419	0.0581	80.5228	4.9676	0.7732	0.0388
75	0.6824	81.28	0.9479	0.0521	55.6063	3.0563	0.5339	0.0238
90	0.7419	81.35	0.9483	0.0517	45.2079	2.4647	0.4340	0.0192
135	0.8530	82.02	0.9520	0.0480	25.8485	1.3033	0.2483	0.0102
180	0.8873	84.96	0.9662	0.0338	20.1128	0.7036	0.1931	0.0055

Tabla 4-14 Continuación

t (min)	f_{ST}	f_{AB}	N_{ST} (moles)	N_{AB} (moles)	N (moles)	\bar{F}_{ST}	\bar{F}_{AB}
0	0.9174	0.0826	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.9428	0.0572	0.0439	0.0495	0.0934	0.4700	0.5300
20	0.9464	0.0536	0.0682	0.0571	0.1253	0.5443	0.4557
30	0.9481	0.0519	0.2301	0.0689	0.2990	0.7694	0.2306
40	0.9490	0.0510	0.4456	0.0819	0.5275	0.8447	0.1553
50	0.9507	0.0493	0.6408	0.0942	0.7350	0.8719	0.1281
60	0.9523	0.0477	0.8233	0.1050	0.9282	0.8869	0.1131
75	0.9572	0.0428	1.0626	0.1199	1.1825	0.8986	0.1014
90	0.9576	0.0424	1.1624	0.1245	1.2869	0.9033	0.0967
135	0.9606	0.0394	1.3483	0.1336	1.4818	0.9099	0.0901
180	0.9724	0.0276	1.4033	0.1382	1.5416	0.9103	0.0897

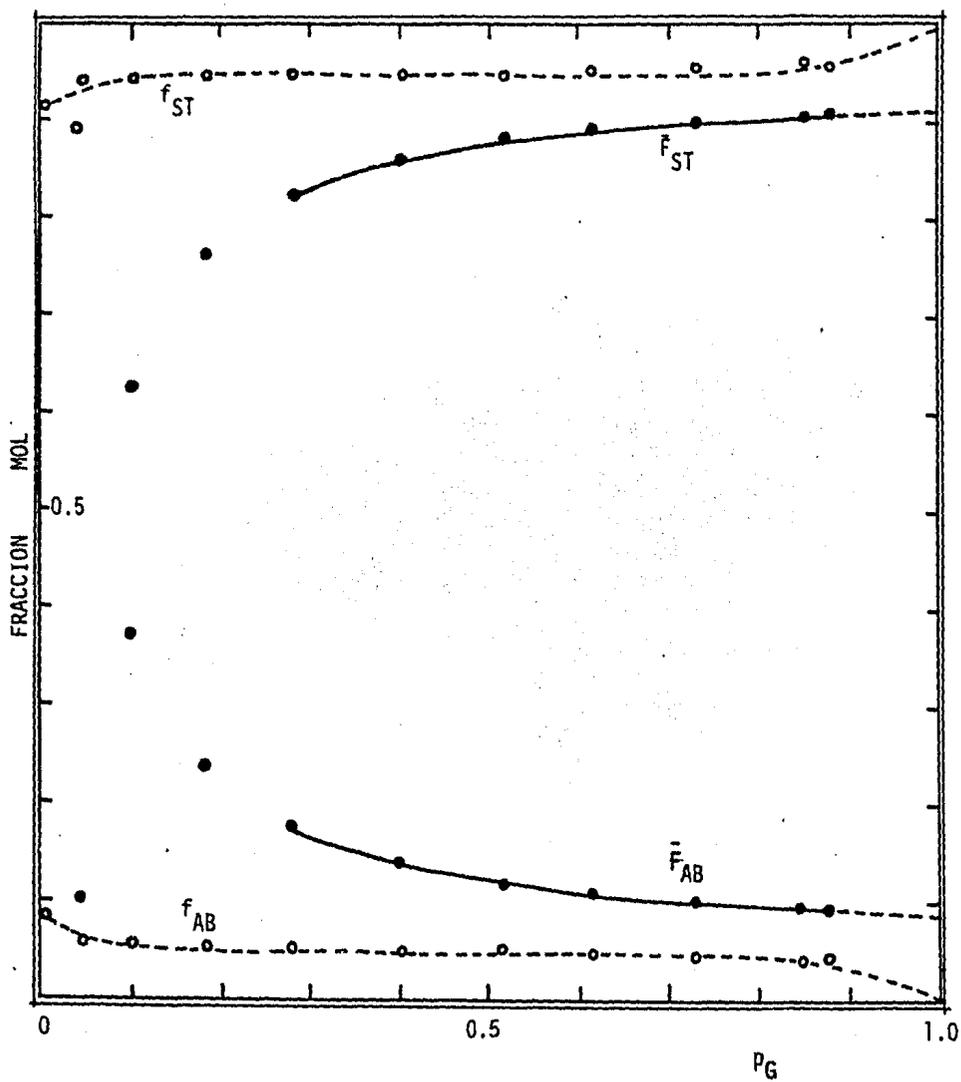


Figura 4-16 Cinéticas individuales en la corrida XIV.

Tabla 4-15 Resultados reológicos dinámicos de la corrida XIV

t (min.)	P _g	%h _{ST}	f' _{ST}	f' _{AB}	W _{ST} (g)	W _{AB} (g)	n _{ST} (moles)	n _{AB} (moles)
0	0.0	75.02	0.9004	0.0994	166.2840	18.4220	1.5964	0.1437
10	0.0410	79.21	0.9349	0.0651	165.6017	11.5314	1.5899	0.0900
20	0.1001	79.37	0.9360	0.0640	155.5790	10.6379	1.4937	0.0830
30	0.1805	79.81	0.9389	0.0611	142.1181	9.2485	1.3644	0.0722
40	0.2881	80.31	0.9421	0.0579	123.8788	7.6134	1.1893	0.0594
50	0.4029	80.36	0.9424	0.0576	103.9354	6.3526	0.9978	0.0496
60	0.5168	80.39	0.9426	0.0574	84.1270	5.1229	0.8077	0.0400
75	0.6150	81.31	0.9480	0.0520	67.4140	3.6978	0.6472	0.0289
90	0.7272	81.94	0.9516	0.0484	47.9490	2.4388	0.4603	0.0190
135	0.8488	82.12	0.9525	0.0475	26.6010	1.3266	0.2554	0.0103
180	0.8787	82.23	0.9531	0.0469	21.3541	1.0508	0.2050	0.0082

Tabla 6-15 Continuación

t (min)	f_{ST}	f_{AB}	N_{ST} (moles)	N_{AB} (moles)	N	\bar{P}_{ST}	\bar{P}_{AB}
0	0.9174	0.0826	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.9464	0.0536	0.0066	0.0538	0.0603	0.1086	0.8914
20	0.9474	0.0526	0.1028	0.0607	0.1635	0.6286	0.3714
30	0.9498	0.0502	0.2320	0.0716	0.3036	0.7642	0.2358
40	0.9524	0.0476	0.4071	0.0843	0.4914	0.8284	0.1716
50	0.9524	0.0473	0.5986	0.0942	0.6928	0.8641	0.1359
60	0.9527	0.0473	0.7888	0.1038	0.8925	0.8837	0.1163
75	0.9528	0.0427	0.9492	0.1149	1.0641	0.8920	0.1080
90	0.9573	0.0397	1.1361	0.127	1.2608	0.9011	0.0989
135	0.9611	0.0389	1.3410	0.1334	1.4744	0.9095	0.0905
180	0.9615	0.0385	1.3914	0.1355	1.5269	0.9112	0.0888

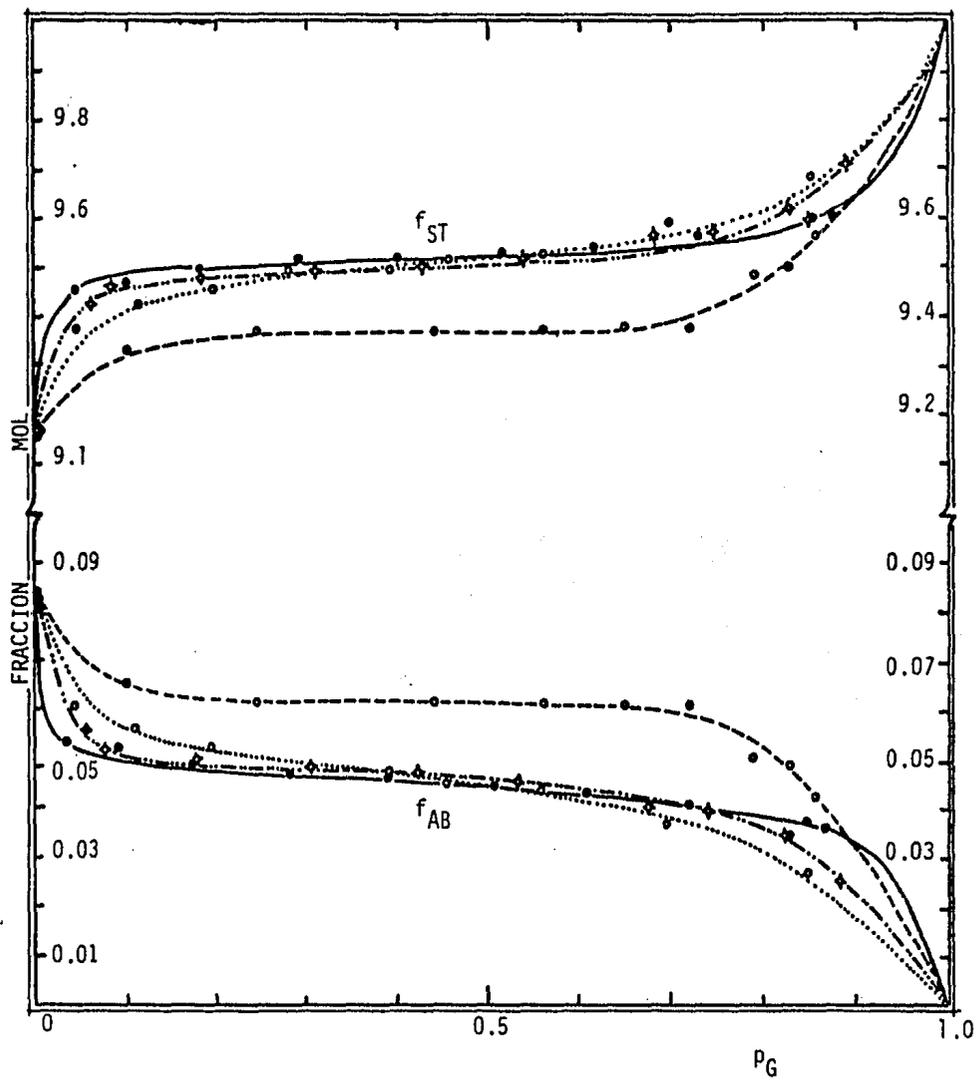


Figura 4-17 Comparación de composiciones en los monómeros residuales - de las corridas X, XI, XII y XIV.

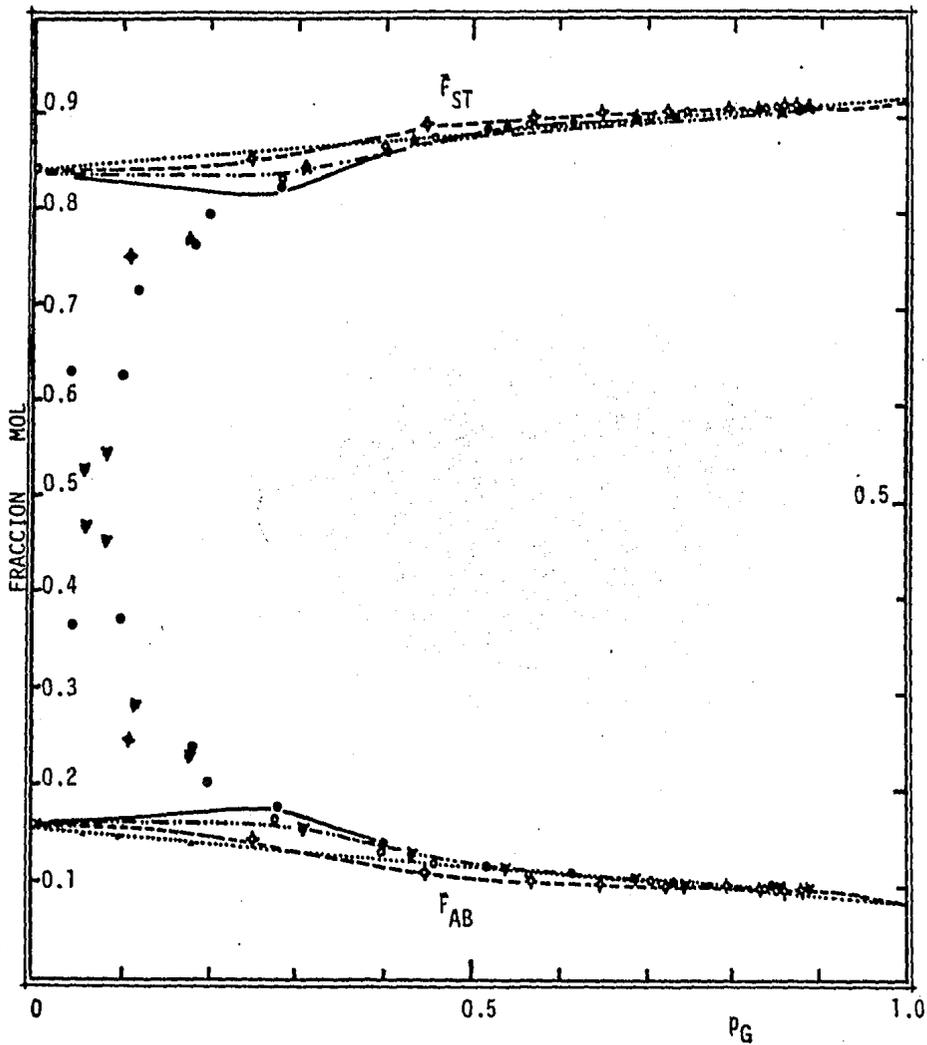


Figura 4-18 Comparación de cinéticas de incorporación de monómeros al copolímero en las corridas X, XI, XII y XIV.

cero en la composición del estireno cuando la conversión se acerca a uno. En cambio en las corridas 90/10 la fracción mol del estireno va en continuo aumento y tiende a uno cuando la conversión se acerca al final. Se explica el hecho -de que - la fracción mol estireno tienda a cero en las corridas 50/50- diciendo que:siendo mayor la reactividad del estireno, éste - deberá consumirse más rápido que el acrilato de butilo. Y que en el caso de las corridas 90/10, la composición del estireno domina durante todo el transcurso de la reacción porque el acrilato de butilo fue muy poco y se alcanza a consumir con - rapidez suficiente.

2.-El grado de reproducibilidad aumentó considerablemente. - Mientras que en las corridas 50/50 obtuvimos diferencia considerable en cinéticas individuales -debido al insuficiente - control de temperatura- en las corridas 90/10, que llevamos acabo con mejor control de temperatura dieron diferencias en cinéticas individuales mucho menores. En efecto, la diferencia mayor ($0.345 - 0.006 = 0.339$) se observa en la conversión $p_G = 77\%$ para el estireno en la figura 4-5a. En cambio la mayor diferencia ($0.956 - 0.937 = 0.019$) -que es 17.84 - veces menor- se tiene en una conversión de 66.5 % en la figura 4-17 para el estireno. Con ello demostramos que el error experimental en las corridas 90/10 fue mucho menor que en las corridas 50/50. Y el hecho pone en relieve la importancia que tiene el control de la temperatura en cualquier proceso de polimerización.

3.- El procedimiento de cálculo -mediante balance de materiales muy sensible a pequeños errores en las mediciones de la composición de los monómeros porque arroja resultados muy distantes de la curva principal de composición en el copolímero cuando la conversión no está muy avanzada; es decir cuando la medición de copolímero apenas se puede hacer. Ver figura 4-1 .

Una manera de comprobar la exactitud de los cálculos consiste en obtener la composición por medio de RMN. Desafortunadamente, éste tipo de análisis requiere muy alta pureza de las muestras que difícilmente puede lograrse cuando se obtiene un copolímero en emulsión.

Las pruebas de solubilidad y la escasa disponibilidad de solventes nos obligaron a purificar las muestras con tolueno. Este no pudo eliminarse completamente al final de las purificaciones y la contaminación con tolueno alteró un poco los resultados de RMN. El tolueno (en trazas) interfirió en la medición de estireno incorporado al copolímero porque en el espectrograma aumentaba el pico correspondiente al anillo bencénico. A pesar de ello, los resultados de RMN no difieren mucho de los que obtuvimos por medio de gravimetría y cromatografía de gases. La tabla 4-16 da la comparación.

Comentarios parecidos a los anteriores nos sugiere la comparación de las figuras 4-5c y la 4-18. Observamos otra vez cómo el grado de reproducibilidad mejoró considerablemente, excepto -como lo discutimos arriba- en los puntos correspondientes a las conversiones primarias.

Tabla 4-16 Comparación de resultados cromatográfico-gravimétricos y de RMN. (Estireno Acrilato de butilo)

CORRIDA	COMPOSICION FINAL			
	GR-GC		RMN	
	F _{ST}	F _{AB}	F _{ST}	F _{AB}
X	0.9078	0.0922	0.9537	0.0463
XI	0.9093	0.0917	0.9589	0.0411
XII	0.9103	0.0897	0.9444	0.0556
XIII	0.9052	0.0948	0.9545	0.0455
XIV	0.9112	0.0888	0.9444	0.0556

La mayor diferencia 0.0496 Alimentación 90 % ST, -
 La menor diferencia 0.0341 10 % AB (en volumen).

4.4 Efecto del mercaptano en las masas moleculares

4.4.1 Las distribuciones de masas moleculares

La figura 4-19 compara las distribuciones obtenidas mediante GPC. Claramente podemos apreciar la dependencia de la distribución con respecto a la cantidad de mercaptano que utilizamos en la carga; cuanto mayor es la cantidad de mercaptano, menores masas moleculares se obtienen y las distribución se desplaza hacia la derecha.

Es conveniente notar que en la figura no aparece la distribu-

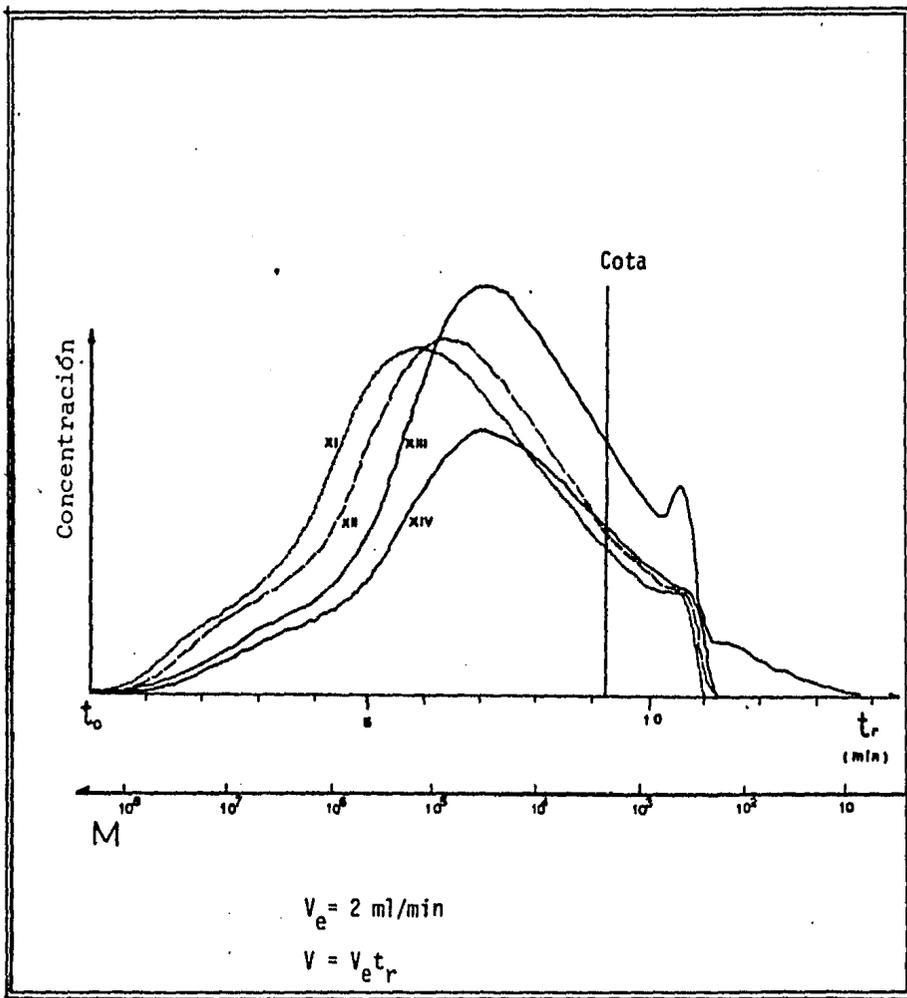


Figura 4-19 Comparación de las distribuciones de masas moleculares de los copolímeros obtenidos en las corridas XI, XII, XIII y XIV.

ción que corresponde a la corrida X, en la cual no usamos mercaptano. Ello se debe a que en esa corrida obtuvimos productos tan insolubles que nos vimos impedidos de introducir la muestra al aparato por no averiarlo.

En la misma figura podemos apreciar también el efecto de la temperatura al comparar las distribuciones de las corridas XIII y XIV que estudiamos en el inciso 4.2; la corrida resultó con masas moleculares promedio ligeramente mayores. Este hecho confirma la teoría acerca de la relación entre la velocidad de propagación y el grado de polimerización: "si la temperatura de reacción aumenta, la velocidad de propagación se incrementa exponencialmente y el grado de polimerización disminuye en forma también exponencial con respecto a la temperatura" (14).

4.4.2 Masas moleculares promedio

Otra vez la tabla 4-17 ayuda a comparar el efecto de la cantidad de mercaptano en las masas moleculares. La tabla reúne los resultados de GPC y las cantidades de mercaptano empleadas en las corridas cuyas composiciones de los monómeros en la carga fueron de 90 % de estireno y 10 % de acrilato de butilo en volumen. Los pesos de mercaptano fueron convenientemente convertidos a razones molares con respecto a los monómeros.

Tabla 4-1.7 Resultados de GPC de las corridas 90 ST/10 AB Σ

$f_{S/M}$ (10^3)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_v	PD	$[\eta]$ (dl/g)
0.0	-	-	-	-	-	-
1.987 4	14 778	225 609	1 594 710	147 528	15.266 5	0.713 320
3.974 8	12 958	169 788	1 149 920	111 466	13.103 0	0.585 261
5.962 2	9 501	107 693	1 055 290	66 545	11.334 3	0.406 634
5.962 2	9 975	114 650	949 463	72 773	11.493 6	0.433 147

Σ % en volúmen medido a 0°C.

Solvente Tetrahidrofurano

Constantes para la ecuación Mark-Houwink $K = 0.160 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0.706$

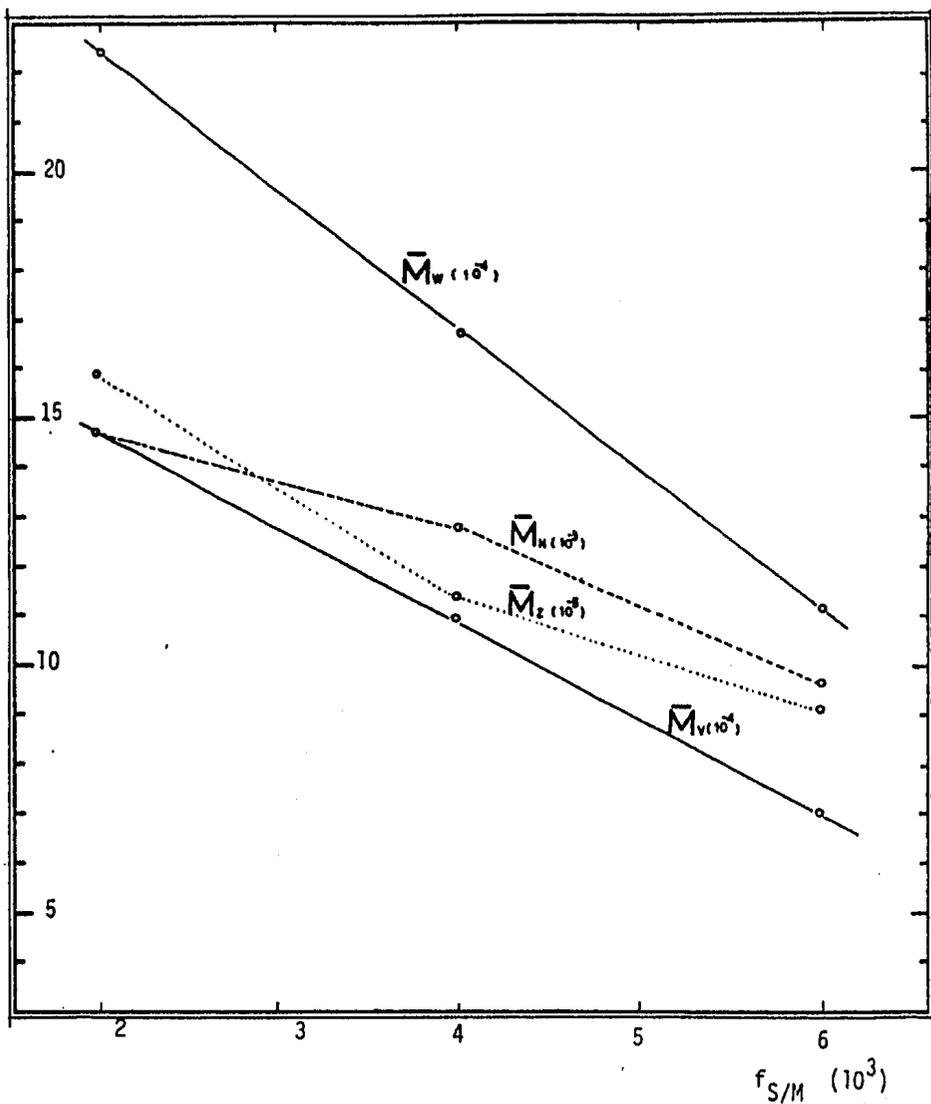


Figura 4-20 Relación entre masas moleculares de los copolímeros obtenidos en las corridas X, XI, XII y XIV y las diferentes cantidades de mercaptano alimentado al reactor.

La figura 4-20 ilustra la tabla mencionada y clarifica el tipo de relación que se da entre la razón molar del mercaptano y las masas moleculares que obtuvimos. La relación resulta lineal entre la razón molar del mercaptano y la masa molecular ponderal:

$$\bar{M}_w = 28\,097.5 - 2\,791\,560 f_{S/M} \quad (4-3)$$

$$\text{Corr} = -0.999\,994$$

Para la masa molecular viscosimétrica la relación también es lineal -es muy cercana a la ponderal- .

$$\bar{M}_v = 18\,534.4 - 1\,880\,720 f_{S/M} \quad (4-4)$$

$$\text{Corr} = -0.999\,794$$

4.5 Propiedades viscoelásticas

En las ilustraciones de las propiedades viscoelásticas que hicimos en el inciso 4.1 al final (en las figuras 4-7 a 4-9b), pudimos ver cómo las mencionadas propiedades viscoelásticas dependen marcadamente de las masas moleculares; allí mostramos el tipo de gráficas que suelen obtenerse en las mediciones reométricas dinámicas. El objeto de éstas es obtener información valiosa para aplicar métodos y condiciones de operación durante el procesamiento del copolímero.

Aquí solamente tabulamos los resultados que obtuvimos para las corridas 90/10 de nuestro copolímero e ilustramos la de--

Tabla 4-1.6 Resultados reométricos dinámicos de la comida X

ω (rad/s)	G' (din/cm ²)	G'' (din/cm ²)	η' (poises)	G'' (din/cm ²)	$\tan \delta$
1.0 E-1	2.473 E+5	1.553 E+5	2.920 E+6	2.920 E+5	6.279 E-1
3.163 "	3.612 "	1.681 "	1.260 "	3.984 "	4.653 "
1.0 E 0	4.846 "	1.772 "	5.159 E+5	5.160 "	3.657 "
3.163 "	6.108 "	1.713 "	2.006 "	6.344 "	2.805 "
1.0 E+1	7.229 "	1.611 "	7.406 E+4	7.406 "	2.229 "
3.163 "	8.251 "	1.581 "	2.657 "	8.401 "	1.916 "
1.0 E+2	9.437 "	1.656 "	9.435 E+3	9.437 "	1.783 "

T = 190°C constante,

 $\gamma = 10 \%$

Tabla 4-1.9 Resultados reométricos dinámicos de la corrida XI

1.0 E-1	1.767 E+4	2.267 E+4	2.874 E+5	2.874 E+4	1.283 E 0
3.163 "	3.565 "	3.983 "	1.690 "	5.346 "	1.117 "
1.0 E 0	6.797 "	6.736 "	9.569 E+4	9.569 "	9.910 E-1
3.163 "	1.243 E+5	1.078 E+5	5.202 "	1.645 E+5	8.666 "
1.0 E+1	2.157 "	1.572 "	2.668 "	2.669 "	7.290 "
3.163 "	3.468 "	2.066 "	1.276 "	4.036 "	5.958 "
1.0 E+2	5.088 "	2.462 "	5.651 E+3	5.652 "	4.839 "

Tabla 4-20 Resultados reométricos dinámicos de la corrida XII

ω (rad/s)	G' (din/cm ²)	G'' (din/cm ²)	η' (poises)	G'' (din/cm ²)	η'' (poises)	G'' (din/cm ²)	$\tan \delta$
1.0 E-1	1.328 E+4	1.554 E+4	2.120 E+5	1.554 E+4	2.120 E+5	2.120 E+4	1.245 E 0
3.163 "	2.657 "	2.585 "	1.172 "	2.585 "	1.172 "	3.707 "	9.731 E-1
1.0 E 0	4.674 "	4.184 "	6.273 E+4	4.184 "	6.273 E+4	6.273 "	8.952 "
3.163 "	7.956 "	6.973 "	3.345 "	6.973 "	3.345 "	1.058 E+5	8.765 "
1.0 E+1	1.356 E+5	1.178 E+5	1.797 "	1.178 E+5	1.797 "	1.797 "	8.687 "

T = 190°C constante, $\gamma = 10\%$. . .

Tabla 4-21 Resultados reométricos dinámicos de la corrida XIV

1.0 E-1	3.961 E+3	4.319 E+3	5.861 E+4	4.319 E+3	5.861 E+4	5.861 E+3	1.090 E 0
3.163 "	7.568 "	9.678 "	3.885 "	9.678 "	3.885 "	1.229 E+4	1.279 "
1.0 E 0	1.547 E+4	1.596 E+4	2.223 "	1.596 E+4	2.223 "	2.223 "	1.032 "
3.163 "	2.805 "	2.697 "	1.231 "	2.697 "	1.231 "	3.892 "	9.616 E-1
1.0 E+1	4.836 "	4.606 "	6.678 E+3	4.606 "	6.678 E+3	6.679 "	9.525 "
3.163 "	8.349 "	8.180 "	3.696 "	8.180 "	3.696 "	1.169 E+5	9.798 "
1.0 E+2	1.488 E+5	1.453 E+5	2.080 "	1.453 E+5	2.080 "	2.080 "	9.765 "

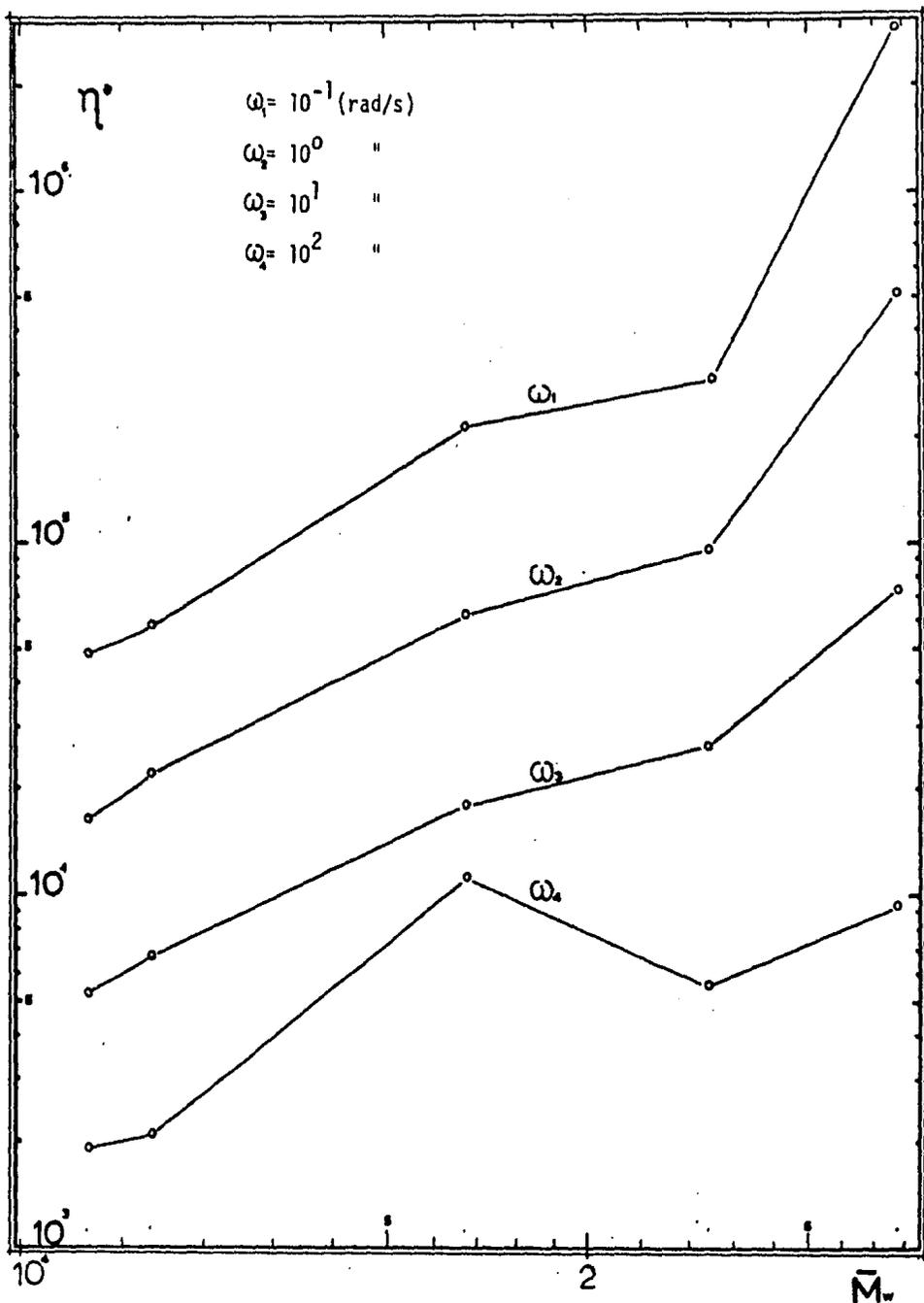


Figura 4-21 Relación entre las viscosidades complejas de los copolímeros de las corchadas X, XI, XII y XIV y las masas moleculares ponderales respectivas.

pendencia que encontramos en la viscosidad compleja (η^*) con respecto a la masa molecular ponderal (\bar{M}_w). Escogimos este par de magnitudes para hacer las observaciones porque son las que más frecuentemente se usan industrialmente.

La viscosidad compleja se aproxima a la viscosidad newtoniana cuando se mide a frecuencias de oscilación bajas y deformaciones bajas. En los homopolímeros es normal encontrar una relación lineal en el logaritmo de la viscosidad newtoniana (η_0) y el logaritmo de la masa molecular ponderal promedio.⁴⁶ Nosotros no encontramos ese resultado; además de la variación en las masas moleculares, las diferencias en composición del copolímero -aunque muy pequeñas- resultan definitivas en la determinación de las propiedades viscoelásticas del producto.

5. CONCLUSIONES

1. Se cumple con el objetivo de la investigación de encontrar la manera de controlar las masas moleculares del copolímero de estireno y acrilato de butilo mediante el agente de transferencia n-dodecil mercaptano.

2. Las distribuciones de masas moleculares resultan con polidispersidades grandes, aunque dentro del margen de aplicación industrial. Es recomendable que investigaciones posteriores busquen la manera de lograr distribuciones con polidispersidades mucho menores.

3. Las distribuciones sí resultaron bimodales, en completa congruencia con lo discutido en el inciso 2.6.3.

4. Las razones de reactividad reportadas por Mangaraj - aproximan con suficiente exactitud los hechos experimentales.

5. Comprobamos cómo las propiedades viscoelásticas dependen marcadamente de las masas moleculares, de la composición del copolímero y de las distribuciones de las masas moleculares.

6. Encontramos, en la contrastación, que la teoría es muy congruente con los hechos experimentales. Y esto aumentó mucho nuestro interés por la investigación en el ramo.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1 Mangaraj, D., Rath, S.B.:
J. Polym. Prepr.; Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem.,
(1972), 13(1), 349.
- Wesling, R.A.:
J. Macromol. Sci., (1973), A7, 3, 647
- 3 Snuparek, J. Jr., Frantisek, K.:
J. Appl. Polym. Sci., (1976), 26, 1753.
- 4 Snuparek, J. Jr., Frantisek, K.:
J. Appl. Polym. Sci., (1977), 21, 2253.
- 5 Blacley, D.C.:
"Emulsion Polymerization"; Applied Science Bbs., London, 1975.
- 6 Kolthoff, I.M., Dale, W.J.:
J. Am. Chem. Soc., (1945), 67, 1672.
- 7 Starkweather, H.W. et al
Ind. Eng. Chem., (1947), 73, 210.
- 8 Kolthoff, I.M., Miller, I.K.:
I J. Am. Chem. Soc., (1951), 73, 3055.
- 9 II Ibidem (1951), 73, 5118.
- 10 Kolthoff- O'Connor- Hansen
J. Polym. Sci., (1955), 15, 459.
- 11 Kharasch, M.S., Nudenberg, W., Mentell, G.J.:
J. Org. Chem., (1951), 16, 524.
- 12 Kharasch, M.S., Nudenberg, W., Kawahara, P.:
J. Org. Chem., (1955), 20, 1550.
- 13 G.F.P.
Initiation a la chimie et à la physico-chimie
macromoleculaires. V.I, II. France, 1979.
- 14 O'Dian, G.:
Principles of polymerization, John Wiley & Sons,
N.Y., 1981. 2th Edtn.
- 15 Mayo, F.R.:
J. Am. Chem. Soc., (1943), 65, 2324.

- 16 Mayo, F.R., Lewis, F.M.:
Ibidem (1944), 66, 1594.
- 17 Lewis, F.M., Mayo, F.R., Hulse, W.F.:
Ibidem (1945), 67, 1701.
- 18 Wall, F.T.:
J. Am. Chem. Soc., (1944), 66, 2050.
- 19 Alfrey, T. Jr., Goldfinger, G.:
J. Chem. Phys., (1944), 12, 205, 322. (18a)
- 20 Simha, R., Branson, H.:
Ibidem (1944), 12, 253.
- 21 Smith, W.V.:
I J. Am. Chem. Soc., (1946), 68, 2059.
22 II Ibidem (1946), 68, 2064.
- 23 III Ibidem ., (1946), 68, 2069.
- 24 Snyder, H.R. et al
Ibidem (1946), 68, 1422.
- 25 Wall, F.T., Banes, F.W., Sands, G.D.:
Ibidem (1946), 68, 1429.
- 26 Yabroff, D.L.:
Ind. Eng. Chem., (1940), 32, 257.
- 27 Kolthoff - Harris
I J. Polym. Sci., (1947), 2, 49.
27a II Ibidem , (1947), 2, 72
- 28 Frank et al
J. Polym. Sci., (1948), 3, 39.
- 29 Marwell - Lewis
J. Polym. Sci., (1948), 3, 354.
- 30 Wilke - Chang
A.I.Ch.E. Journal, (1955), 1, 264.
- 31 Reid - Scherwood
"Propiedades de los gases y líquidos;
su estimación y correlación"
Uteha, México, 1968. pp. 610-30.

- 32 Uranek, C.A., Burleigh, J.E.:
J. Appl. Polym. Sci.,(1973), 17, 2667.
- 33 Kolthoff - Harris:
II J. Polym. Sci.,(1947), 2, 72.
- 34 Rodríguez, F. :
"Principles of polymer systems"
McGraw-Hill, N.Y.,1970, p. 154.
- 35 Omi, S. et al :
J. Chem. Eng. Japan, (1964),2, 64.
- 36 Uranek, C.A., Burleigh, J.E.:
J. Appl. Polym. Sci.,(1970),14,267.
- 37 Alvarez Camarillo, G.C.: (U.N.A.M.)
"Copolimerización en emulsión de estireno-acri-
lato de butilo en presencia de CCl_4 "; Tesis,1982.
- 38 Boundy-Boyer:
"Styrene, its polymers, copolymers and derivati
ves"; Hafner, Pubg.Co., Am.Chem.Soc., Monograph
Series, N.Y., 1970, V.I.
- 39 Celanese Mexicana S.A.:
"Monómeros", (Manual).
- 40 Rohm & Hass Co.:
SP-154, 29, 1965.
- 41 Ham, G.E.:
"Copolimerization", Interscience, N.Y., 1964.
- 42 Klein, D.H.:
Paint Technology,(1970), 42, 335; 545.
- 43 Becher, P.:
"Emulsion -Theory and Practice-"
Applied Science Pubrs., London, 1975.

Am. Chem. Soc., Monograph Series 162., Reinhold,
N. Y., 1966.

44 Scherman, P.

"Emulsion Science"

Academic Press, London, 1968.

45 Guzmán, C.

Comunicación personal.

46 Nielsen, L.E.:

"Polymer Rheology"

Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1977.

S E G U N D A P A R T E .

II. EFECTO DEL LAURISULFATO DE SODIO

Rigoberto García Reynaga.

1. INTRODUCCION

De una polimerización en emulsión se obtiene, como producto final, un látex. Un polímero preparado así encuentra aplicaciones importantes en el ramo textil, en adhesivos y en pinturas; son posibles también otras aplicaciones⁽¹⁾ pero si se requiere la purificación del polímero resulta económicamente prohibitivo.

La industria textil necesita de un látex muy buena adhesión y excelente capacidad para impartir a los tejidos tiesura, resistencia a la quebradura, a la abrasión, al envejecimiento y al uso. Son necesarias también la capacidad para fijar pigmentos y dar moderada resistencia contra solventes(2).

La industria de pinturas requiere látexes con excelente adhesión, resistencia al abombamiento, elevadas resistencias - química y mecánica, brillo, buena viscosidad y magnífica capacidad para retener colorantes y pigmentos (3).

El emulsificante (componente importante en una emulsión), gobierna el tamaño de partícula del látex que a su vez es factor directo del brillo final de un recubrimiento. Además, controla la viscosidad del látex y aunque en menor grado también influye en la estabilidad química y mecánica (3). En algún otro lugar (4) se ha encontrado que también altera la cinética de copolimerización.

Todas las consideraciones mencionadas nos motivan a estudiar, en esta segunda parte, lo que pueda provocar el lauril-- sulfato de sodio -usado aquí como generador de micelas-. La -

manera de hacerlo se explicará con detalle en la sección experimental (capítulo 3) pero adelantamos lo siguiente: las variables fueron la composición de monómeros en la alimentación y la concentración del laurilsulfato de sodio. Dejamos constantes las concentraciones de los demás componentes y las condiciones de trabajo.

Resumiendo, nos proponemos comprobar y explicar la posible alteración de la cinética de copolimerización causada por el emulsificante (laurilsulfato de sodio) en nuestro sistema.

2. DESARROLLO TEORICO

2.1 Antecedentes y generalidades

2.1.1 Tensión superficial y tensión interfacial

Consideremos una película de líquido en una estructura sencilla de alambre con una parte móvil como se ilustra en la figura # 1

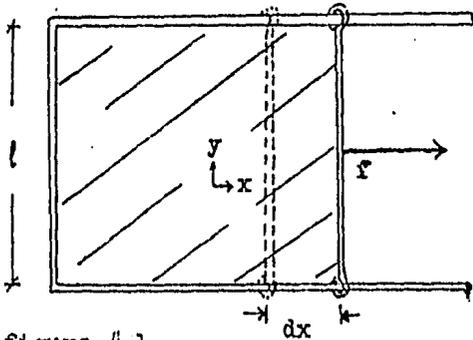


figura # 1

Experimentalmente se observa que es necesario una fuerza f para desplazar el alambre móvil una distancia dx y extender la película de líquido.

Si denotamos con γ el valor de la fuerza por unidad de longitud l del alambre tendremos

$$(2-1) \quad \gamma = \frac{f}{l} \quad \gamma := \frac{\text{fuerza}}{\text{longitud}}$$

y el trabajo que se hace para extender la película es

$$dW = f \cdot dr \quad (2-2a)$$

y como $\mathbf{f} = (f_x, 0, 0)$, $\mathbf{r} = (x, 0, 0)$, $d\mathbf{r} = dx$ se tiene que

$$\begin{aligned} dW &= f_x dx \\ &= \frac{f_x}{l} \cdot l dx \quad \text{pero } \gamma = f_x / l \\ &= \gamma \cdot l dx \quad \text{y si } l \cdot dx = dA \\ &= \gamma dA \end{aligned}$$

$$\frac{dW}{dA} = \gamma \quad (2-2b)$$

$$\gamma := \frac{\text{energía}}{\text{área}}$$

En esta forma la tensión superficial que neutraliza la acción de la fuerza \mathbf{f} queda definida como "la energía libre de superficie o como el trabajo que es necesario aplicar para extender la superficie del líquido de modo reversible a una temperatura y a una presión determinadas".

En el caso examinado, realmente no se analizó una superficie - abstracta sino una verdaderamente existente: la superficie de la interfase líquido-aire. Cuando se mide así una tensión se dice que se ha medido la tensión superficial del líquido.

Y bien, ¿qué hace necesario un trabajo para extender la superficie en cuestión? Van der Waals postuló la existencia - de fuerzas atractivas de corto alcance que por interacciones eléctricas se generan entre las moléculas eléctricamente neu-

tras; dichas fuerzas son responsables del estado líquido. Los fenómenos explicados de superficie (tensión superficial) - se pueden explicar en función de ese tipo de fuerzas. Y si se tratara de la superficie de interfase líquido-líquido de dos materiales no miscibles la cuestión no sería muy diferente. Ayudándonos de la figura #2 vemos cómo las moléculas de un líquido situadas en su seno están sujetas a fuerzas de atracción en todas direcciones y la suma de las fuerzas es nula. No sucede lo mismo con las moléculas situadas en la superficie. En efecto, las que se encuentran en la superficie experimentan fuerzas de atracción cuya suma no es nula y la resultante las sumerge en el seno del líquido.

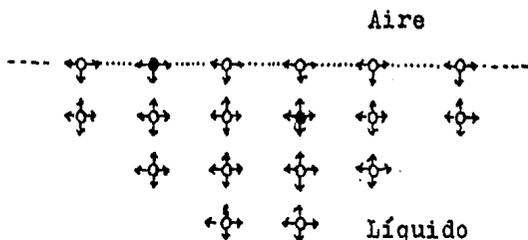


figura # 2 Representación molecular de un líquido

La consecuencia es que tantas moléculas, como sea posible, abandonan la superficie y pasan al seno del líquido. La superficie tiende a contraerse hasta el mínimo.

Si se tratara de un líquido en presencia de su vapor saturado se establecerá un tránsito turbulento en la superficie de interfase debido al enorme número de moléculas que tan pronto -

llegan a la superficie, la abandonan pasando en seguida al vapor o al seno del líquido. Se calcula que el tiempo de vida - media de una molécula en la superficie es del orden de 10^{-6} segundos.

Las mismas consideraciones son válidas para las interfaces líquido-líquido de sustancias no miscibles: de nuevo hay un desequilibrio de fuerzas intermoleculares para las moléculas de la interfase pero la magnitud de las resultantes serán menores y los valores de las tensiones interfaciales como es de esperar sí caen en el intervalo limitado por las tensiones superficiales de los líquidos individuales(5).

De fisicoquímica también sabemos que es prerequisite general para la existencia de una interfase que la energía libre de formación de ésta sea positiva (6); si fuera negativa o nula, el efecto sería una extensión continua de la superficie de interfase provocándose con ello la completa dispersión de una fase en la otra. Y eso es precisamente lo que ocurre - entre dos fluidos (gases o líquidos) miscibles y hasta entre sólidos compatibles entre sí.

Algunas sustancias tienen la propiedad de alterar la - tensión superficial de los líquidos cuando se disuelven en éstos. Denominamos a tales sustancias "tensoactivos", "agentes de actividad de superficie" o simplemente "surfactantes". Un ejemplo de tensoactivos es el jabón (sal de ácido graso) que durante más de 2 000 años fue el único surfactante fabricado por el hombre. No fue sino hasta principios del S.XIX cuando se empezaron a sintetizar otras sustancias con propiedades si

milares y aún mejores. En nuestros días se conocen muchísimos surfactantes que se usan a nivel doméstico y a escala industrial en todo el orbe. El campo de sus aplicaciones es vastísimo.

Cuando no se pueden mezclar dos líquidos por tener propiedades muy diferentes y no son miscibles, la presencia de un tercer componente puede abatir la energía libre interfacial de modo que suceda la mutua dispersión pudiéndose obtener con eso, bajo ciertas condiciones, una emulsión. El tercer componente puede ser alguna substancia natural (goma o proteína), polvo muy fino de algún sólido o un tensoactivo. Las emulsiones se usan en varios tipos de industria: la de alimentos, la de cosméticos, la farmacéutica, la industria agrícola, la metalúrgica (en flotación) y en la de polímeros.

En el campo de los polímeros, las primeras noticias de polimerizaciones de monómeros etilénicos en emulsión tienen origen alemán: la Farbenfabriken Bayer reportó sus primeras experiencias (patentes) entre 1909 y 1915. La inspiración de la idea se debe a la naturaleza: los hules naturales se encuentran siempre en forma de látexes. Se pensó entonces que la preparación industrial del hule sintético podría llevarse a cabo en un sistema acuoso y bajo condiciones moderadas. Quizá también podría eliminarse el uso de los metales alcalinos (sodio y potasio) - que se empleaban en la iniciación de los dienos en las polimerizaciones en masa que por entonces se acostumbraban (7).

Desde entonces se ha desarrollado la técnica de emulsión para la síntesis de polímeros basados en monómeros etilénicos por -

radicales libres hasta tal grado, que hoy ha llegado a ser la técnica más empleada en polimerizaciones industriales por radicales libres.

2.2 Propiedades y clasificación de los tensoactivos

La presencia de grupos químicamente tan disímiles en una sola molécula es la característica fundamental de los surfactantes y la responsable de las maravillosas propiedades que éstos poseen.

Contienen en su molécula grupos hidrófilos (ὕδροφιλος de ὕδωρ: agua, φίλος: amante, amigo) que son polares y pueden ser de tipo iónico o no-iónico. Los otros grupos son hidrófobos (φοβος: horror) denominados también lipófilos (λίπος: grasa) que son apolares y de naturaleza orgánica.

Por eso los agentes de actividad de superficie son anfipáticos (ἀμφί: de ambos lados, πάθος: sentimiento, pasión). Véase la figura # 3.

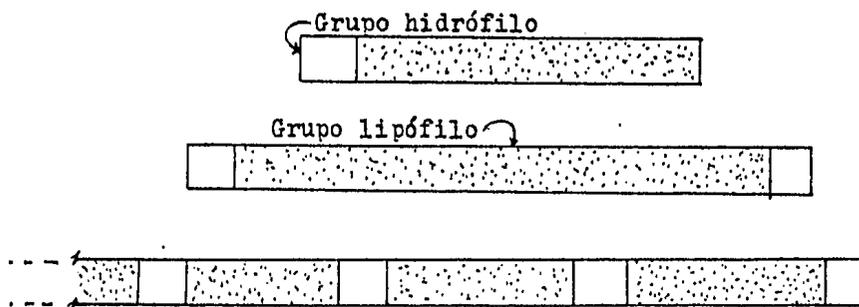
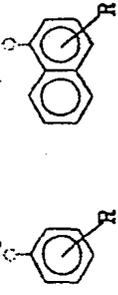
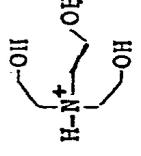
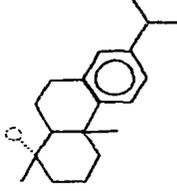


Figura # 3. Diferentes estructuras de tensoactivos.

GRUPOS LIPOFILOS	GRUPOS HIDROFILOS	CONTRAIONES
<p>1.-Estructuras alifáticas ($C_{3\rightarrow}$) lineales y ramificadas</p> <p>2.-Estructuras alifáticas ($C_{3\rightarrow}$) unidas a núcleos aromáticos (ben- ceno y naftaleno)</p> 	<p>Aniónicas</p> <p>$-(COO^-)$</p> <p>$-(SO_2-O^-)$</p> <p>$-(O-SO_2-O^-)$</p> <p>$-(\overset{O}{\parallel}P-O^-)$</p> <p>$-\overset{O}{\parallel}O^-$</p> <p>Catiónicos</p> <p>$-(N^+)$</p> 	<p>H^+</p> <p>Na^+</p> <p>K^+</p> <p>Ca^{++}</p> <p>Mg^{++}</p> <p>Ba^{++}</p> <p>$^+NH_4$</p> 
<p>3.-Estructuras olefinicas sencillas ($C_{8\rightarrow}$)</p> <p>4.-Otras estructuras más complejas - das (como las de los compuestos rosínicos)</p> 	<p>No iónicas</p> <p>$-\overset{O}{\parallel}C-O-$</p> <p>$-\overset{O}{\parallel}C-NH-$</p> <p>$-\overset{OH}{\parallel}C-$</p> <p>$-(N)$</p> <p>$-(CH_2)$</p>	<p>^-O</p> <p>^-OH</p> <p>^-Cl</p> <p>^-Br</p> <p>$^-O-SO_2-O^-$</p> <p>$^-O-SO_2-O-CH_3$</p> <p>$^-O-CO-CH_3$</p> <p>^-O</p> <p>$^-NH_2$</p> <p>$-(NH)$</p> <p>$-(O)$</p>

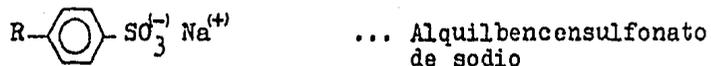
Para clasificar los tensoactivos es necesario examinar - por separado las secciones de sus moléculas porque, como se - mencionó antes, son químicamente diferentes. Consúltese la ta - bla 1.

Son compatibles muchos grupos lipófilos con otros muchos gru - pos hidrófilos; las combinaciones posibles son muy numerosas. La factibilidad industrial no es ilimitada y por eso no todas las combinaciones imaginables se han logrado. No obstante la cantidad de tensoactivos que se han podido sintetizar es tan elevada que ameritó la elaboración de un código de clasifica - ción; el Comité Internacional de la Detergencia (CID) lo ha - organizado. Consideró los siguientes aspectos:

- a) grupo hidrófilo determinante,
- b) grupo lipófilo determinante,
- c) características complementarias del grupo lipófilo y
- d) caracteres complementarios del grupo hidrófilo determi - nante.

Los que siguen son algunos ejemplos de surfactantes comunes:

- a) aniónicos



Las otras propiedades, además de su estructura química, se pueden dividir en propiedades generales y particulares.

Propiedades generales

- Son muy solubles en al menos uno de los dos tipos de líquidos (polares y no polares).
- Se adsorben fácilmente en las interfaces.
- Una vez adsorbidos quedan orientadas sus moléculas.
- Son capaces de formar micelas bajo ciertas condiciones.

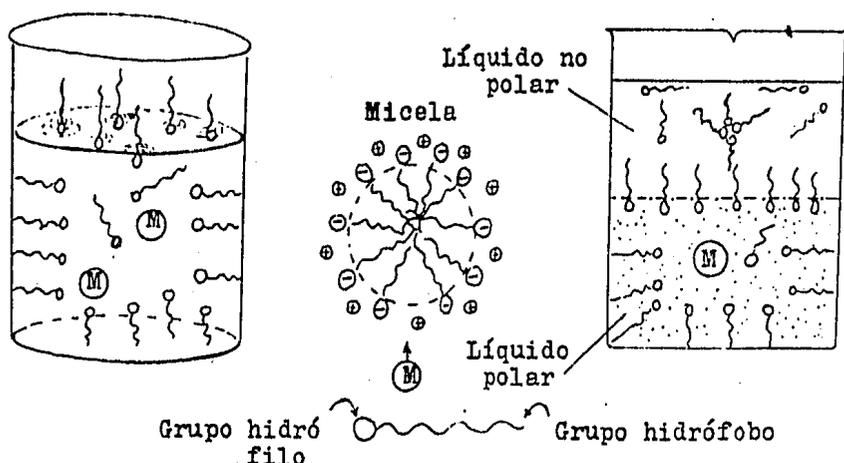


Figura # 4. Ilustración de las propiedades generales de los tensioactivos.

Propiedades particulares

- Aniónicos. Los jabones (sales de ácidos grasos) con

18 ó menos carbonos sí son solubles en agua (los mayores no); aumenta la solubilidad si es menor la cadena. Son 'emulsificantes' efectivos (formadores de micelas que dispersan líquidos orgánicos en agua) en ambientes básicos: pH = 9 a 11. Y los látexes preparados con estos 'emulsificantes' coagulan fácilmente en medio ácido pero dejan residuos en el polímero, por lo cual, es necesario repurificar el polímero.

Los jabones sulfatados ($R-SO_4^-$) no se hidrolizan tan fácilmente y soportan amplios cambios de pH. El intervalo de trabajo (para polimerizaciones) puede variar según el espécimen en toda la escala de pH. De modo que los látexes preparados con estos 'emulsificantes' son muy estables.

- Catiónicos. Los tensoactivos de este grupo funcionan bien en ambientes ácidos pero las velocidades de polimerización experimentalmente se han encontrado demasiado lentas. Coagulan en medio básico.
- Anfóteros. Actúan como emulsificantes catiónicos en medio ácido y como aniónicos en medio básico. Son, por esa razón, muy estables respecto a cambios drásticos de pH. Sin embargo, como su producción aún no ha llegado a ser tan voluminosa como para abatir los costos; se ha realizado muy poca investigación con ellos en polimerizaciones.
- No iónicos. Son prácticamente insensibles a cambios de pH, aunque algunos funcionan mejor en medio ácido.

Los que pertenecen a la clase de los poli(óxidos de etileno) presentan baja solubilidad en agua a pesar de aplicárseles elevadas temperaturas. Pero la presencia de un tensoactivo aniónico mejora sensiblemente su solubilidad.

Las reacciones en presencia de emulsificantes no-iónicos transcurren lentamente, pero también en este caso se obtienen mejores resultados adicionando emulsificantes aniónicos.

Las partículas de polímero que se obtienen con los emulsificantes no-iónicos son mayores que las que se obtienen con los aniónicos por eso se les llama 'agentes dispersores' en vez de emulsificantes y se les emplea más en reacciones en suspensión. También se les usa como emulsificantes secundarios: estabilizadores de látex y se adicionan después de la reacción.

2.3 Punto de enturbiamiento

Un comportamiento peculiar de los tensoactivos no-iónicos consiste en el enturbiamiento que aparece en sus soluciones acuosas cuando se alcanza una temperatura característica: si se hace una solución de esos tensoactivos y se va cambiando la temperatura gradualmente, llega un momento en que dicha solución se enturbia; es lo que se conoce como 'punto de enturbiamiento'. La temperatura de enturbiamiento para una concentración fija de nonilfen 1 etoxilado aumenta con el número de

moles de óxido de etileno (9). El fenómeno se atribuye a la - desolvatación del átomo de oxígeno de la cadena etoxilada. Lo mismo pasa con los dodecanoatos de metoxi-poli(óxido de etileno) (10).

2.4 Concentración micelar crítica (CMC)

Al medir las propiedades físicas (turbidez, presión osmótica, conductividad eléctrica, tensión superficial ...) de soluciones acuosas de tensoactivos se pueden observar fenómenos interesantes. Los tensoactivos, en soluciones diluidas, actúan como electrolitos normales (inorgánicos), pero a cierta concentración —muy precisa por cierto— ocurren cambios abruptos en las mencionadas propiedades físicas. Esto puede verse en la figura # 5. A dicha concentración se le suele denominar "concentración micelar crítica" y se abrevia CMC.

Desde luego, se ha investigado bastante para explicar los fenómenos ilustrados; algunas explicaciones son satisfactorias, otras se quedan en teorías. No ahondaremos en ellas por no causar disgresiones respecto a nuestros objetivos pero consideraremos algunas conclusiones importantes.

1a.—En concentraciones mayores a la CMC se forman micelas (agregaciones de moléculas de tensoactivo en el seno de la solución). Muchos trabajos presentan evidencias de ello y la discusión puede hacerse muy documentada (5,6). - Lo damos por asentado.

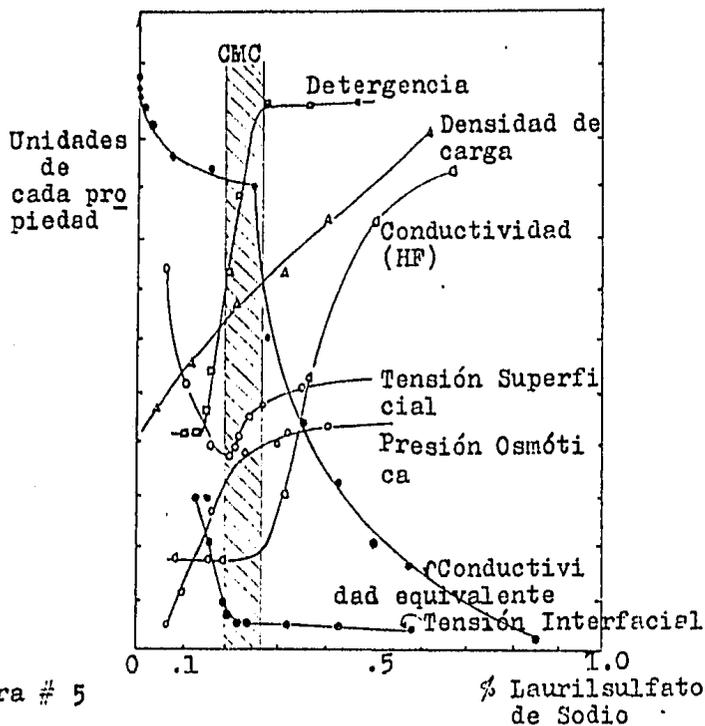


Figura # 5

Las propiedades físicas de soluciones acuosas del LSS. Datos de (11)

2a.- El mecanismo de micelación es distinto al de adsorción (distribución de moléculas de tensoactivo en las interfaces en que las dichas moléculas quedan orientadas como se ilustró en la figura # 4). La agitación térmica y la repulsión electrostática de grupos polares hidrófilos constituyentes del surfactante se oponen a la tendencia gregaria que forma las micelas. Cabe pues, esperar ciertos efectos sobre la CMC originados por la temperatura y la estructura y la naturaleza de los gru-

pos que forman la molécula del agente de actividad de superficie.

- 3a.- La estructura de las micelas no ha podido ser determinada completamente y aún es objeto de discusión. Sin embargo aceptamos la que hasta la fecha goza de mayor apoyo experimental. Esa es la esférica. Se ilustra en la figura # 6 y corresponde al modelo de Hartley (9).
- 4a.- El grado de agregación (número de moléculas de emulsificante que se agrupan en una micela) es fijo para un mismo espécimen pero cambia con la naturaleza del tensoactivo.

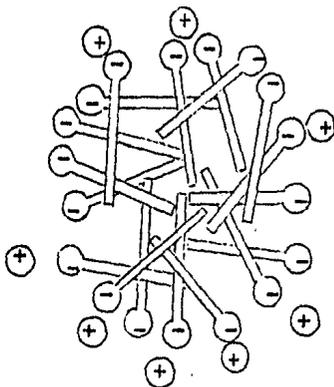


Figura # 6 Modelo de Hartley de una micela.

Por supuesto, el número de agregación determina el tamaño de la micela, el diámetro de la misma. Se puede medir el diámetro promedio por dispersión de luz (light scattering LS).

5a.- Las micelas pueden contener líquidos no miscibles con el agua pero miscibles (compatibles) con los grupos hidrófobos del tensoactivo. De esta manera pueden disolver - grandes cantidades de líquidos orgánicos en el agua formando así una emulsión. La emulsión será de orgánico (oleoso) en agua si la fase dispersa es aquél y será de agua en aceite (orgánico) si la fase dispersa es el agua. Se habla de poder solubilizante de un tensoactivo a la capacidad de este para disolver líquidos grasos en agua. Las últimas dos conclusiones tienen mucho que ver con un sistema de polimerización en emulsión y nos motiva para considerar con cierto detalle los factores que determinan la CMC, el tamaño de las micelas y el poder solubilizante de los emulsificantes.

2.4.1 Factores que determinan la CMC

La Temperatura. En general el proceso de micelación es exotérmico y está favorecido en temperaturas bajas. Pero esto no ocurre siempre. El dodecilsulfato de sodio, por ejemplo, cuando se disuelve en agua presenta un mínimo entre los 20 y los 25°C en su CMC. Lo mismo ocurre con el n-decilsulfato de sodio (11) como se ve en la figura # 7.

Entonces, a bajas temperaturas, la micelación es un efecto entrópico y no energético. De manera que la siguiente ecuación

$$\frac{d}{dT} \ln CMC = \frac{\Delta H_{\text{micelación}}}{2 R T^2}$$

puede aplicarse a temperaturas bajas ($T \lesssim 20^\circ \text{C}$)

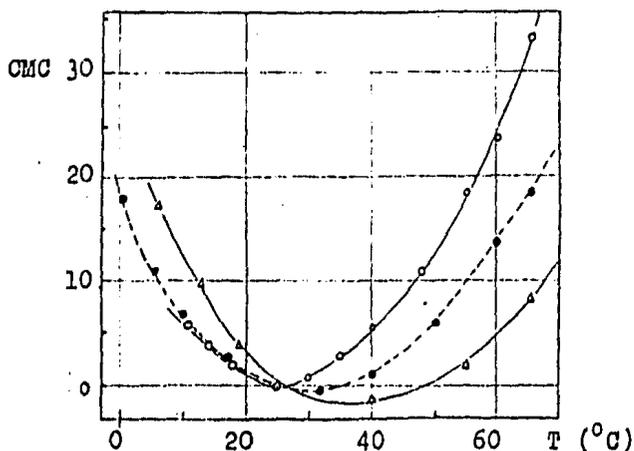


Figura #7. Efecto de la temperatura en la CMC de
 —○— n-dodecilsulfato de sodio
 - - ● - - n-decilsulfato " "
 - - ▲ - - 2-decilsulfato " "
 Fuente: (11)

La causa de una entropía de micelación positiva todavía no está completamente clara. Se atribuye a dos causas probables.

1^a Es posible que disminuya el grado de asociación de las moléculas de agua en la solución y

2^a Que las partes hidrófobas de los tensoactivos puedan tener mayor movilidad en el seno de las micelas (5).

La micelación es un mecanismo distinto a la adsorción ya que la agitación térmica y la repulsión electrostática de los grupos hidrófilos se oponen a la tendencia de agregación. Cabe entonces, esperar que la CMC se pueda abatir bajando la temperatura o aumentando la longitud de cadena de la parte hidrófoba de los tensoactivos; pero -como antes lo hicimos notar- no es la tendencia más general en todo intervalo de temperaturas.

Longitud de cadena (parte hidrófoba). La longitud de la cadena alquílica de los surfactantes hace que la CMC quede fija da dentro de una serie homóloga según la siguiente relación:

$$\log_{10} \text{CMC} = B - C n_c \quad (2-3)$$

donde B, C := constantes

n_c := número de carbonos del alquilo

En la tabla # 2 se dan varios valores de B y C para diferentes surfactantes comunes. Obsérvese que los valores de C quedan muy cerca del valor de $\log 2 = 0.301$

Tabla # 2 Parámetros de la relación $\log \text{CMC}^* = B - C n$

Forma molecular ⁺	B	C	T(°C)
R COO Na	1.63	0.290	25
	1.74	0.292	45
R SO ₃ Na	1.59	0.294	40
	1.63	"	50
R OSO ₃ Na	1.42	0.295	45
R  SO ₃ Na	0.084	0.253	50-75
R CH (COO Na) ₂	1.54	0.220	25
R NH ₃ Cl	1.79	0.296	45
R N(CH ₃) ₃ Br	1.77	0.292	60
R (O-CH ₂ -CH ₂) ₆ OH			20-5

* CMC (Mol/l)

Datos recopilados de (7)

+ R := C_nH_{2n+1} normales.

Longitud de cadena (hidrófila)

Los surfactantes no-iónicos como los polietoxilados contienen grupos etoxi que son los hidrófilos. También en éstos la relación (2-3) resulta aplicable solamente que para una serie el número n de etóxidos y no de carbonos del grupo alquilo. Se puede ver el efecto en la tabla # 3.

Estructura molecular La forma de la molécula también afecta la CMC. Podemos considerar varias estructuras moleculares con un mismo grupo hidrófilo y observar así el fenómeno. Una comparación bastante clara se ofrece en la tabla # 4.

Tabla # 3 Parámetros de la relación $\log CMC^{\times} = B + C n$

Molécula	B	C	T(°C)
$R_{10}^{\times} (O-CH_2-CH_2)_n OH$			25
R_{12} "	-4.51	0.056	23
	-4.40	0.009	25
	-4.80	0.013	55
R_{13} "	-4.04	0.011	25
	-4.23	0.008	55
R_{16} "	-5.95	0.028	25
R_{16} "			25
$R_9-CO(O-CH_2-CH_2)_n-O-CH_3$	-3.29	0.036	27
R_{11} "	-3.97	0.038	27
$1-R_8-\text{C}_6\text{H}_4(O-CH_2-CH_2)_n OH$	-	-	25
R_9^- "	-4.54	0.014	55

\times CMC en (mol/l)

$\times R_m := C_m H_{2m+1}$ normales

Datos de (7 p.259) y (10 p.II-491,2)

siguiente relación (10):

$$\log CMC = B - C n_0 - D \log G \quad (2-4)$$

donde B, C, D := son constantes -
como en la relación 2-3.

G := es la concentración
del contraión (gegenion)

El tipo de electrolito no provoca efecto apreciable y como se puede ver en la tabla # 5 tampoco lo hace el contraión del grupo hidrófilo.

2.4.2 Factores que fijan el tamaño micelar

El tamaño de las micelas depende fundamentalmente de dos clases de variables.

Referentes al tensoactivo. Influyen mucho el tamaño y la estructura molecular, la naturaleza del grupo hidrófilo como se vió en el inciso anterior para la CMC; pero aquí sí afecta bastante la naturaleza del contraión. El contraión tiene además otro efecto importante en la orientación molecular del surfactante.

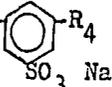
Todo lo enumerado determina el número de moléculas de tensoactivo que se agrupan para formar una micela; es decir, el número de agregación y por lo tanto el diámetro de partícula.

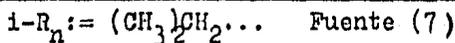
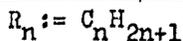
Externas. La presencia de electrolitos promueve el tama-

ño de micelas y el número de agregación se abate dando en con secuencia una mayor carga fraccionaria(7).

La tabla que sigue es un intento de mostrar estos fenóme nos mencionados. N_{ag} : número de agregación, C_{fr} : carga frac cionaria.

Tabla # 6 Propiedades de micelas en medio acuoso

Tensoactivo	N_{ag}	C_{fr}
$R_{10} SO_3 Na$	40	
$R_{11} COO K$	50	
$R_{12} SO_3 Na$	54	
$(R_{10} SO_3)_2 Mg$	104	
$(R_{12} SO_3)_2 Mg$	107	
$R_{10} SO_4 Na$	50	
$R_{12} "$	62	0.168
" " Li	63	0.225
$R_6-OOC-CH-SO_3 Na$ $R_6-OOC-CH_2$	26	
R_8- R_8-	48	
$i-R_6-$ $i-R_6-$		0.336
R_4  R_4	229	
R_{12}  $SO_3 Na$	57	
R_{12}  $SO_3 Na$	24	



2.4.3 Factores que determinan el poder emulsificante

Con lo desarrollado hasta el momento puede comprenderse - que el tamaño de las micelas tiene mucho que ver con la capacidad de éstas para contener líquidos insolubles en agua pero - compatibles con las partes de la molécula del tensoactivo que son hidrófobas. De hecho el fenómeno ocurre y ha sido objeto de cuidadosos estudios. Lo desarrollado en los tres incisos anteriores nos ayudan mucho para intuir lo que podemos esperar acerca de la tendencia general: "cuanto mayor sea la molécula - del surfactante, mayor será el volumen de las micelas y por - tanto mayor su capacidad para absorber líquidos inmiscibles - con el agua. Y, al embeberse el soluto en las micelas, éstas - aumentarán en volumen (y en diámetro)". Nos ahorraremos entonces mucho espacio y solamente consideraremos con detalle ciertos aspectos adicionales.

El poder disolvente (emulsificador) de un surfactante depende

- 1° de su naturaleza,
- 2° de su concentración,
- 3° del tipo de soluto y
- 4° de la presencia y concentración de aditivos (electrolitos).

La relación soluto-jabón es cuadrática:

$$W_s = a_0 + a_1 W_j + a_2 W_j^2 \quad (2-5)$$

donde W_s : cantidad de soluto

W_j : cantidad de jabón

a_0, a_1, a_2 : constantes

La facilidad de emulsificación del soluto decrece rápidamente

con el número de carbonos que éste contenga en su molécula. Y, por ahora, solo hablamos cualitativamente de la relación entre la estructura del soluto y de la facilidad de emulsificación: "cuanto mayor sea su cadena estructural, menor será la facilidad de que pueda ser emulsificado".

Un electrolito (sal inorgánica) aumenta la cantidad de soluto que el surfactante puede emulsificar (en las micelas). Pero solamente hasta cierta concentración tope; más allá de ella no mejora el poder emulsificador del surfactante. Las causas del fenómeno —de incrementar la capacidad emulsionante— son las siguientes:

1. Puesto que una sal abate la CMC, ésta hace que, del jabón disuelto, más jabón esté disponible para formar micelas.

2. La sal produce aumento en el volumen de las micelas, —entonces, más soluto puede caber en ellas.

3. Los dos fenómenos anteriores dependen marcadamente de la naturaleza de la sal; el efecto entre el KCl y el NaCl (de estructuras similares) sí es apreciable. Acaso pueda deberse a la diferencia de tamaños de los cationes. El sodio es más efectivo para adsorberse a las micelas y provocar los fenómenos antes mencionados.

2.5 Punto Kraft

Un punto de vista diferente acerca del sistema tensoactivo-agua aporta luz adicional. Si hacemos un diagrama de fases muy cualitativamente, encontramos que existe una temperatura determinada denominada "punto o temperatura Kraft" a partir de la cual, se incrementa enormemente la solubilidad del tenso-

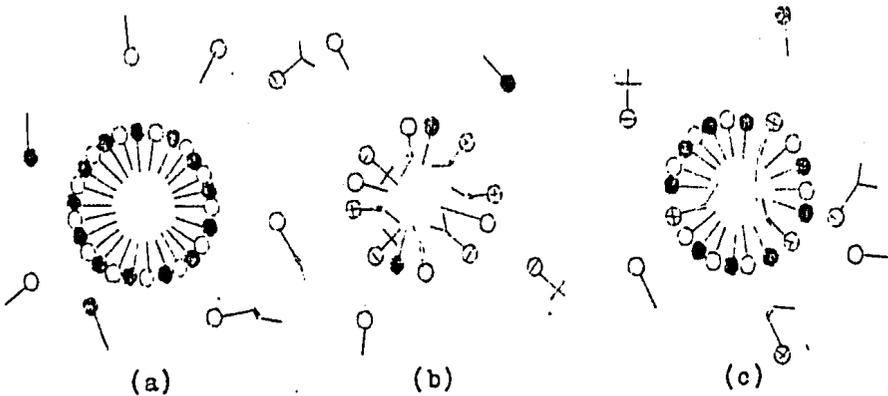


Figura # 10 Diferentes formas de empaquetamiento de la monocapa de interfase en una emulsión.

(a) la monocapa mecánicamente más fuerte.

La figura # 11 muestra la doble capa eléctrica de una partícula

4°.-Volumen relativamente pequeño de la fase dispersa.

Habíamos indicado en el inciso (2.16) que el volumen de la f se dispersa puede ocupar aproximadamente $3/4$ del volumen total y que después de esta proporción es necesario recurrir a deformaciones de las partículas para que en forma de polihedros se obliguen a empacarse mejor. Una emulsión en la que - la concentración de la fase dispersa es tan elevada que los glóbulos sufren deformación a polihedros posee una fuente a dicional de inestabilidad (13).

5°.- Reducción de tamaño de partículas. Cuanto más peque ñas sean las partículas tanto más se evitará la coalescencia porque las fuerzas electrostáticas han de oponerse a masas - menores y las películas de interfaces resisten mejor (14).

6°.- Aumento de viscosidad de la emulsión. Una viscosidad grande retrasa sencillamente las velocidades de formación de - natas, la coalescencia, etc.

éste no es, ni mucho menos, el único mecanismo estabilizante; sustancias que no tienen naturaleza anfipática como gomas y sólidos finamente pulverizados también pueden estabilizar emulsiones.

2º.-Fortaleza mecánica de la película interfacial. La destrucción de una emulsión por coagulación ocurre en dos pasos: primero la floculación (aglomeramiento de las partículas de la fase dispersa) y en segundo lugar la coalescencia (formación de partículas cada vez mayores mediante la adición de masa de varias partículas más pequeñas por rompimiento de la intercara). En consecuencia, si se puede lograr la construcción de una película fuerte en la interface se ayudará bastante a la estabilidad. Los emulsificantes pueden hacerlo, - si un tensoactivo mezclado con alguna otra substancia u otro tensoactivo -he aquí la razón por la que una mezcla de surfactantes es más efectiva en la emulsificación que un solo tensoactivo- se adsorben en la superficie de la interface y empaquetarse densamente se dificulta enormemente la coalescencia de las partículas. Lo dicho se aprecia bien en la figura # 10. La monocapa con impedimentos estéricos está menos fuerte a la penetración de los líquidos que separa porque el empaquetamiento no es suficientemente denso.

3º.-Formación de doble capa eléctrica. La repulsión electrostática que se origina entre las dos dobles capas eléctricas de las partículas de la fase dispersa es un factor importante en la estabilización de una emulsión ya que se ha notado que una emulsión se mantiene estable en estas condiciones.

mediante aproximaciones sucesivas, sistemáticas y eficientes, la obtención óptima de una emulsión. Sin embargo, si se lleva demasiado lejos, el sistema tiende a perderse en un sinnúmero de complicaciones. Se debe tener en cuenta además, que la optimización de una emulsión no depende tan simplistamente de un número como es el HLB.

2.7 Estabilidad de las emulsiones

Nuestro trabajo no abarca en sus objetivos el estudio de la 'estabilidad de la emulsión ni la del látex'; sin embargo, para propósitos de caracterización del producto se requiere purificar el polímero; para ello, necesitamos romper la emulsión y en alguna forma eso nos involucra con la dicha 'estabilidad'. Sería además muy saludable poder comprender al menos en lo fundamental lo que determina la estabilidad y también el fenómeno de la desemulsificación.

Sabemos que los factores que favorecen la estabilidad de una emulsión dependen principalmente de la naturaleza del emulsificante, de las condiciones de formulación y de manufactura de la tal emulsión. A continuación enumeramos algunos de ellos.

1º.- Abatimiento de la tensión interfacial. La razón es termodinámica. Lo explicamos muy cualitativamente en el inciso(2.1.1): la adsorción de un surfactante en la superficie de la interfase produce una disminución de la energía interfacial y eso ayuda mucho en la estabilidad de las grandes áreas interfaciales asociadas con las emulsiones. Sin embargo,

emulsificantes con HLB mayor de 11 ya que se han de requerir emulsiones de tipo O/W. La exigencia de este tipo de emulsión para polimerizaciones proviene de la aplicación de la teoría de Harkins (5) y del objeto de polimerizar en emulsión a saber: la reacción de polimerización se verifica en el interior de las miscelas (donde se puedan confinar los monómeros) y disipar el calor de reacción a través de la fase continua (la acuosa).

Tabla # 8 Números HLB para grupos funcionales (6)

Grupo hidrófilo	HLB	Grupo lipófilo	HLB
$-\text{SO}_4 \text{ Na}$	38.7	$-\text{CH=}$	-0.475
$-\text{COO Na}$	21.1	$-\text{CH}_2-$	"
$-\text{COO K}$	19.1	$-\text{CH}_3$	"
$-\text{SO}_3 \text{ Na}$ K	11.0		
Amina terciaria	9.4	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$	-0.15
Éster (anillo sorbitan)	6.8		
Éster (libre)	2.4		
$-\text{COO H}$	2.1		
$-\text{OH}$ (libre)	1.9		
$-\text{O}-$	1.3		
$-\text{OH}$ (anillo sorbitan)	0.5		

NOTA: Para calcular el HLB de un emulsificante se suma 7 a la suma algebraica de sus grupos funcionales.

Un comentario final respecto al sistema HLB consiste en lo siguiente: el sistema es útil porque ayuda mucho a organizar toda la información fragmentaria y dispersa para planear

razón de usar ese factor es manejar números pequeños similares a los valores de pH. Por eso los números HLB van de 0 a 20 en vez de 0 a 100. En emulsificantes de tipo iónico el HLB no significa eso.

Un emulsificante dará preferentemente emulsiones O/W si su HLB es mayor de 11 y formará emulsiones W/O si su HLB es menor de 7.

Los valores de HLB para muchos emulsificantes se pueden encontrar en la literatura (9).

Tabla # 7 Escala HLB (6)

Solubilidad del emulsificante	HLB	HLB	Aplicación
Indispersible en agua	0 - 4	4-6	Emulsificantes W/O
Dispersión pobre	3 - 6		
Dispersión lechosa (inestable)	6 - 8	7-9	Agentes penetrantes
Dispersión lechosa (estable)	8 -10	11-18	Emulsificantes O/W
Dispersión translúcida hasta clara	10 -13	13-15	Detergentes
Solución clara	13 +	10-18	Solubilizantes

Otros valores se pueden obtener de puntos de turbidez (13,14) y de composición química (6) Véase tabla # 8.

Para emulsificantes mezclados suele cumplirse de manera generalmente aproximada la regla de aditividad (refiriéndose a % en peso).

Para aplicaciones en emulsiones para las polimerizaciones se sugieren -como se desprende de lo antes explicado- e-

culas pequeñas en los huecos que dejan las grandes el empaquetamiento es más efectivo y la fase dispersa puede de ese modo ocupar volúmenes de hasta el 99 %.

+ La naturaleza del emulsificante. Aunque no se ha encontrado una explicación satisfactoria; algunas teorías explican el por qué se forma un tipo de emulsión y no el otro cuando se usa cierto emulsificante. Ninguna es contundente pero - la más satisfactoria es la que se propuso originalmente para las emulsiones estabilizadas por sólidos finamente pulverizados(12): la fase que moja preferentemente al sólido se convierte en el medio de dispersión. Por ejemplo, las bentonitas se mojan preferentemente por el agua; tienden a formar emulsiones O/W. En cambio, el negro de humo se moja preferentemente por el aceite y da emulsiones tipo W/O.

La teoría del mojado preferencial puede extenderse a los otros emulsificantes y así decimos que el tipo de emulsión que tenderá a formar cierto emulsificante dependerá del equilibrio - entre sus propiedades hidrófilas y lipófilas; los jabones de metales alcalinos tienden a formar emulsiones O/W porque son más hidrófilos que lipófilos, mientras que los jabones de metales pesados dan emulsiones W/O.

La naturaleza anfipática de muchos agentes emulsificantes puede expresarse en términos de una escala numérica empírica llamada HLB (hidrophile-lipophile balance). El método se comenzó aplicándolo a los emulsificantes no iónicos y más tarde se extendió a los demás.

El HLB de un emulsificante no iónico es el porcentaje en peso del grupo hidrófilo de su molécula multiplicado por 1/5. La

- + emulsiones O/W si la fase dispersa es la orgánica y
- + " W/O si la fase dispersa es la acuosa¹.

Es posible preparar una emulsión homogeneizando los dos líquidos -poco o parcialmente miscibles, por supuesto- pero se destruirá rápidamente por la separación espontánea de fase. Con algunas posibles excepciones, parece que la adición de un surfactante siempre es necesaria para obtener emulsiones razonablemente estables.

La clase de emulsión que se forme (O/W o W/O) cuando llevemos acabo la operación que acabamos de indicar depende de dos factores.

- + La relación de volúmenes de las fases.

Cuanto mayor sea el volumen de una fase mayor es la probabilidad de que ésta se convierta en el 'medio de dispersión'. Mas no necesariamente la fase de mayor volumen es el medio de dispersión porque sí se pueden preparar emulsiones en las que la fase dispersa ocupa el volumen mayor.

Si la fase dispersa estuviera formada por partículas esféricas rígidas y homogéneas en tamaño podría ocupar cuando más el 0,74 del volumen total. Eso es un dato geométrico. Sin embargo las partículas de un líquido no son rígidas y no son todas del mismo tamaño y porque se pueden deformar y acomodar parti

¹ El símbolo O/W proviene de oil/water. El símbolo está generalizado y se reconoce fácilmente. Por otra parte, las iniciales españolas no nos sirven para distinguir los dos tipos de emulsiones.

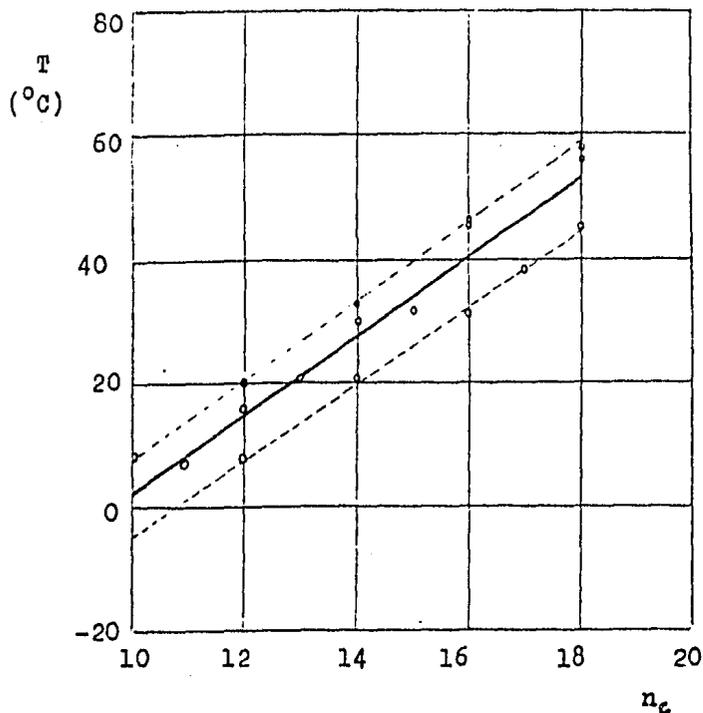


Figura # 9

Efecto de la longitud de cadena en el punto Kraft de alquilsulfatos de sodio normales.

n_c := número de carbonos en la cadena del alquilo

Fuente: (10)

2.6 Balance Hidrófilo-Lipófilo (HLB)

Las emulsiones son sistemas bifásicos, en los cuales, una fase está constituida por partículas y se denomina 'fase dispersa'; la otra fase (la continua) es el 'medio de dispersión' en el que las partículas se encuentran inmersas.

En casi todas las emulsiones una fase es acuosa -le asignamos la inicial W- y la otra es orgánica -le asignamos la inicial O-. Así pues, son posibles dos tipos de emulsiones si tomamos en cuenta las fases:

activo. Véase la figura # 8. Por debajo de la T_k cualquier aumento en la concentración de surfactante a partir de la concentración fijada por el "punto Kraft" no formará micelas sino que precipitará.

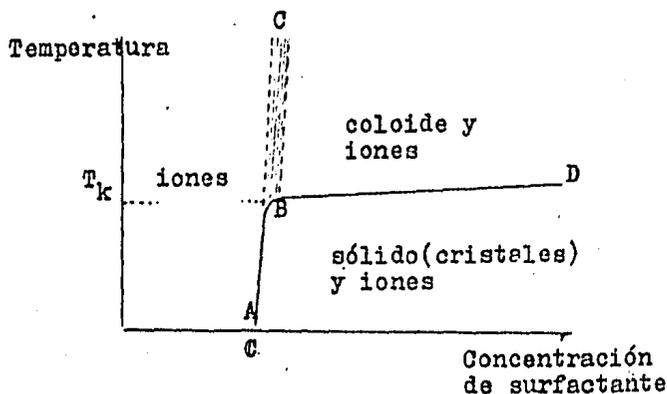


Figura # 8 Diagrama de fases de un tensoactivo. B corresponde al punto Kraft; la región C es la del coloide (6).

Por debajo del punto Kraft el poder solubilizante de tensoactivo se ve inalterado; no se forman más micelas aunque se aumente la concentración del emulsificante. Por eso es importante destacar que, en las polimerizaciones en emulsión, se debe trabajar por encima del punto Kraft.

La variación del punto Kraft en una serie homóloga (de sulfatos de alquilo normales) se muestra en la figura # 9. La tendencia es lineal; aunque los diferentes datos para un mismo espécimen (reportados por diferentes autores) den la impresión de que no es así.

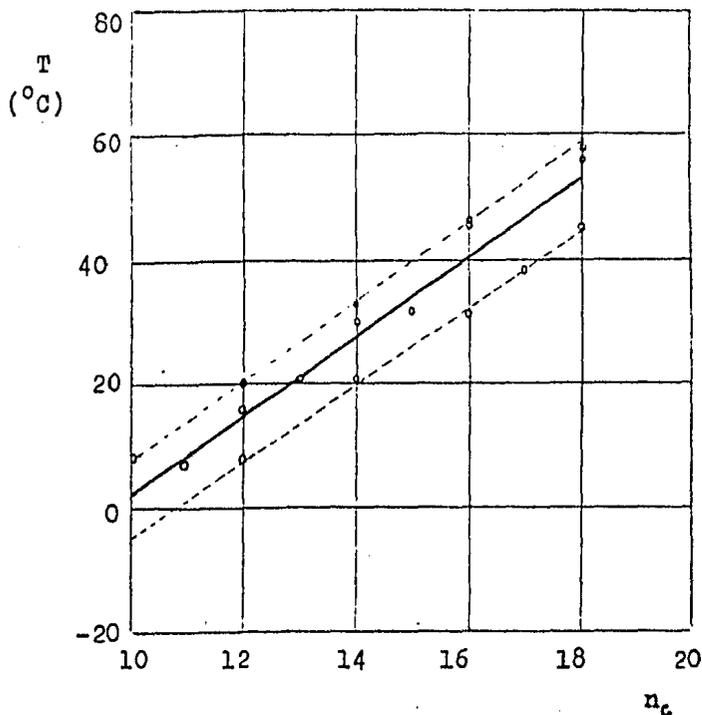


Figura # 9

Efecto de la longitud de cadena en el punto Kraft de alquilsulfatos de sodio normales.

n_c := número de carbonos en la cadena del alquilo

Fuente: (10)

2.6 Balance Hidrófilo-Lipófilo (HLB)

Las emulsiones son sistemas bifásicos, en los cuales, una fase está constituida por partículas y se denomina 'fase dispersa'; la otra fase (la continua) es el 'medio de dispersión' en el que las partículas se encuentran inmersas.

En casi todas las emulsiones una fase es acuosa -le asignamos la inicial W- y la otra es orgánica -le asignamos la inicial O-. Así pues, son posibles dos tipos de emulsiones si tomamos en cuenta las fases:

- + emulsiones O/W si la fase dispersa es la orgánica y
- + " W/O si la fase dispersa es la acuosa¹.

Es posible preparar una emulsión homogeneizando los dos líquidos -poco o parcialmente miscibles, por supuesto- pero se destruirá rápidamente por la separación espontánea de fase. Con algunas posibles excepciones, parece que la adición de un surfactante siempre es necesaria para obtener emulsiones razonablemente estables.

La clase de emulsión que se forme (O/W o W/O) cuando llevemos acabo la operación que acabamos de indicar depende de dos factores.

- + La relación de volúmenes de las fases.

Cuanto mayor sea el volumen de una fase mayor es la probabilidad de que ésta se convierta en el 'medio de dispersión'. Mas no necesariamente la fase de mayor volumen es el medio de dispersión porque sí se pueden preparar emulsiones en las que la fase dispersa ocupa el volumen mayor.

Si la fase dispersa estuviera formada por partículas esféricas rígidas y homogéneas en tamaño podría ocupar cuando más el 0,74 del volumen total. Eso es un dato geomético. Sin embargo las partículas de un líquido no son rígidas y no son todas del mismo tamaño y porque se pueden deformar y acomodar partí

¹ El símbolo O/W proviene de oil/water. El símbolo está generalizado y se reconoce fácilmente. Por otra parte, las iniciales españolas no nos sirven para distinguir los dos tipos de emulsiones.

culas pequeñas en los huecos que dejan las grandes el empaquetamiento es más efectivo y la fase dispersa puede de ese modo ocupar volúmenes de hasta el 99 %.

+ La naturaleza del emulsificante. Aunque no se ha encontrado una explicación satisfactoria; algunas teorías explican el por qué se forma un tipo de emulsión y no el otro cuando se usa cierto emulsificante. Ninguna es contundente pero la más satisfactoria es la que se propuso originalmente para las emulsiones estabilizadas por sólidos finemente pulverizados(12): la fase que moja preferentemente al sólido se convierte en el medio de dispersión. Por ejemplo, las bentonitas se mojan preferentemente por el agua; tienden a formar emulsiones O/W. En cambio, el negro de humo se moja preferentemente por el aceite y da emulsiones tipo W/O.

La teoría del mojado preferencial puede extenderse a los otros emulsificantes y así decimos que el tipo de emulsión que tenderá a formar cierto emulsificante dependerá del equilibrio entre sus propiedades hidrófilas y lipófilas; los jabones de metales alcalinos tienden a formar emulsiones O/W porque son más hidrófilos que lipófilos, mientras que los jabones de metales pesados dan emulsiones W/O.

La naturaleza anfipática de muchos agentes emulsificantes puede expresarse en términos de una escala numérica empírica llamada HLB (hidrophile-lipophile balance). El método se comenzó aplicándolo a los emulsificantes no iónicos y más tarde se extendió a los demás.

El HLB de un emulsificante no iónico es el porcentaje en peso del grupo hidrófilo de su molécula multiplicado por 1/5. La

razón de usar ese factor es manejar números pequeños similares a los valores de pH. Por eso los números HLB van de 0 a 20 en vez de 0 a 100. En emulsificantes de tipo iónico el HLB no significa eso.

Un emulsificante dará preferentemente emulsiones O/W si su HLB es mayor de 11 y formará emulsiones W/O si su HLB es menor de 7.

Los valores de HLB para muchos emulsificantes se pueden encontrar en la literatura (9).

Tabla # 7 Escala HLB (6)

Solubilidad del emulsificante	HLB	HLB	Aplicación
Indispersible en agua	0 - 4	4-6	Emulsificantes W/O
dispersión pobre	3 - 6		
Dispersión lechosa (inestable)	6 - 8	7-9	Agentes penetrantes
Dispersión lechosa (estable)	8 -10	11-18	Emulsificantes O/W
Dispersión translúcida hasta clara	10 -13	13-15	Detergentes
Solución clara	13 +	10-18	Solubilizantes

Otros valores se pueden obtener de puntos de turbidez (13,14) y de composición química (6) Véase tabla # 8.

Para emulsificantes mezclados suele cumplirse de manera generalmente aproximada la regla de aditividad (refiriéndose a % en peso).

Para aplicaciones en emulsiones para las polimerizaciones se sugieren -como se desprende de lo antes explicado- e-

emulsificantes con HLB mayor de 11 ya que se han de requerir emulsiones de tipo O/W. La exigencia de este tipo de emulsión para polimerizaciones proviene de la aplicación de la teoría de Harkins (5) y del objeto de polimerizar en emulsión a saber: la reacción de polimerización se verifica en el interior de las miscelas (donde se puedan confinar los monómeros) y disipar el calor de reacción a través de la fase continua (la acuosa).

Table # 8 Números HLB para grupos funcionales (6)

Grupo hidrófilo	HLB	Grupo lipófilo	HLB
-SO ₄ Na	38.7	-CH=	-0.475
-COO Na	21.1	-CH ₂ -	"
--COO K	19.1	-CH ₃	"
-SO ₃ Na K	11.0		
Amina terciaria	9.4	-(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O)-	-0.15
Éster (anillo sorbitan)	6.8		
Éster (libre)	2.4		
-COO H	2.1		
-OH (libre)	1.9		
-O-	1.3		
-OH (anillo sorbitan)	0.5		

NOTA: Para calcular el HLB de un emulsificante se suma 7 a la suma algebraica de sus grupos funcionales.

Un comentario final respecto al sistema HLB consiste en lo siguiente: el sistema es útil porque ayuda mucho a organizar toda la información fragmentaria y dispersa para planear

mediante aproximaciones sucesivas, sistemáticas y eficientes, la obtención óptima de una emulsión. Sin embargo, si se lleva demasiado lejos, el sistema tiende a perderse en un sinnúmero de complicaciones. Se debe tener en cuenta además, que la optimización de una emulsión no depende tan simplistamente de un número como es el HLB.

2.7 Estabilidad de las emulsiones

Nuestro trabajo no abarca en sus objetivos el estudio de la 'estabilidad de la emulsión ni la del látex'; sin embargo, para propósitos de caracterización del producto se requiere purificar el polímero; para ello, necesitamos romper la emulsión y en alguna forma eso nos involucra con la dicha 'estabilidad'. Sería además muy saludable poder comprender al menos en lo fundamental lo que determina la estabilidad y también el fenómeno de la desemulsificación.

Sabemos que los factores que favorecen la estabilidad de una emulsión dependen principalmente de la naturaleza del emulsificante, de las condiciones de formulación y de manufactura de la tal emulsión. A continuación enumeramos algunos de ellos.

1^o.- Abatimiento de la tensión interfacial. La razón es termodinámica. Lo explicamos muy cualitativamente en el inciso(2.1.1): la adsorción de un surfactante en la superficie de la interfase produce una disminución de la energía interfacial y eso ayuda mucho en la estabilidad de las grandes áreas interfaciales asociadas con las emulsiones. Sin embargo,

éste no es, ni mucho menos, el único mecanismo estabilizante; sustancias que no tienen naturaleza anfipática como gomas y sólidos finamente pulverizados también pueden estabilizar emulsiones.

2°.-Fortaleza mecánica de la película interfacial. La destrucción de una emulsión por coagulación ocurre en dos pasos: primero la floculación (aglomeramiento de las partículas de la fase dispersa) y en segundo lugar la coalescencia (formación de partículas cada vez mayores mediante la adición de masa de varias partículas más pequeñas por rompimiento de la intercara). En consecuencia, si se puede lograr la construcción de una película fuerte en la interface se ayudará bastante a la estabilidad. Los emulsificantes pueden hacerlo, - si un tensoactivo mezclado con alguna otra sustancia u otro tensoactivo -he aquí la razón por la que una mezcla de surfactantes es más efectiva en la emulsificación que un solo tensoactivo- se adsorben en la superficie de la interface y empaquetarse densamente se dificulta enormemente la coalescencia de las partículas. Lo dicho se aprecia bien en la figura # 10. La monocapa con impedimentos estéricos está menos fuerte a la penetración de los líquidos que separa porque el empaquetamiento no es suficientemente denso.

3°.-Formación de doble capa eléctrica. La repulsión electrostática que se origina entre las dos dobles capas eléctricas de las partículas de la fase dispersa es un factor importante en la estabilización de una emulsión ya que se ha notado que una emulsión se mantiene estable en estas condiciones.

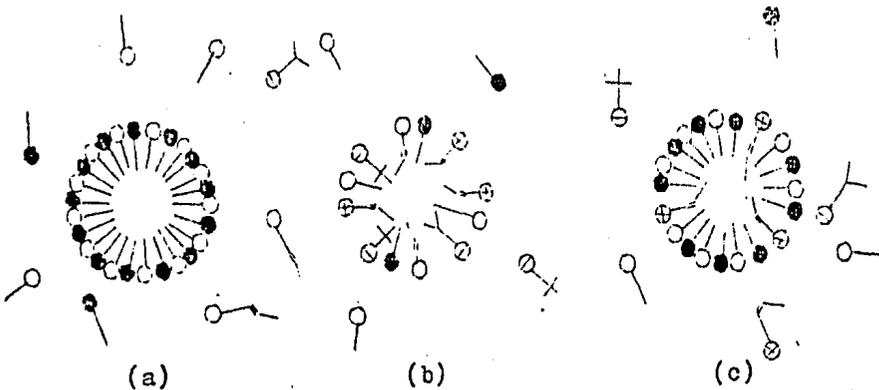


Figura # 10 Diferentes formas de empaquetamiento de la monocapa de interface en una emulsión.

(a) la monocapa mecánicamente más fuerte.

La figura # 11 muestra la doble capa eléctrica de una partícula

4°.-Volumen relativamente pequeño de la fase dispersa.

Habíamos indicado en el inciso (2.16) que el volumen de la fase dispersa puede ocupar aproximadamente $3/4$ del volumen total y que después de esta proporción es necesario recurrir a deformaciones de las partículas para que en forma de polihedros se obliguen a empacarse mejor. Una emulsión en la que la concentración de la fase dispersa es tan elevada que los glóbulos sufren deformación a polihedros posee una fuente adicional de inestabilidad (13).

5°.- Reducción de tamaño de partículas. Cuanto más pequeñas sean las partículas tanto más se evitará la coalescencia porque las fuerzas electrostáticas han de oponerse a masas menores y las películas de interfaces resisten mejor (14).

6°.- Aumento de viscosidad de la emulsión. Una viscosidad grande retrasa sencillamente las velocidades de formación de natas, la coalescencia, etc.

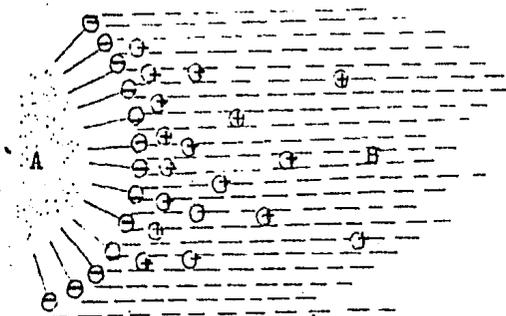


Figura # 11 Representación de la doble capa en la interfase de una emulsión

2.8 Desemulsificación

En muchos casos lo que es importante desde el punto de vista práctico es la destrucción de una emulsión. En nuestro caso para purificar el polímero.

Varios métodos están disponibles para lograr la destrucción de emulsiones a nivel comercial.

+ Métodos mecánicos: separación por filtración (como en las polimerizaciones en suspensión), por centrifugación, por destilación.

+ Métodos de operación antagónica: Los emulsionantes que tienden a formar emulsiones de tipo O/W pueden destruir las emulsiones W/O y viceversa. El mecanismo se relaciona con la inversión de la emulsión.

+ Aplicación de campos electrostáticos intensos: los factores que intervienen son los mismos que se verifican en la electroforesis cuando la emulsión es de tipo O/W o la deformación de los globulitos cuando es de la clase W/O.

+ Absorción del emulsificante: mediante absorción cromatográfica del agente emulsificante también se puede destruir la emulsión.

+ Mediante cambios de temperatura también se puede anular la estabilidad; recuérdese lo que se mencionó acerca del punto de enturbiamiento de los emulsificantes no iónicos.

+ Adición de un electrolito. En el caso de emulsiones -manufacturadas con tensoactivos aniónicos de metales alcalinos la adición de sales de metales polivalentes tiende a invertir la emulsión O/W en W/O (fig. # 12).

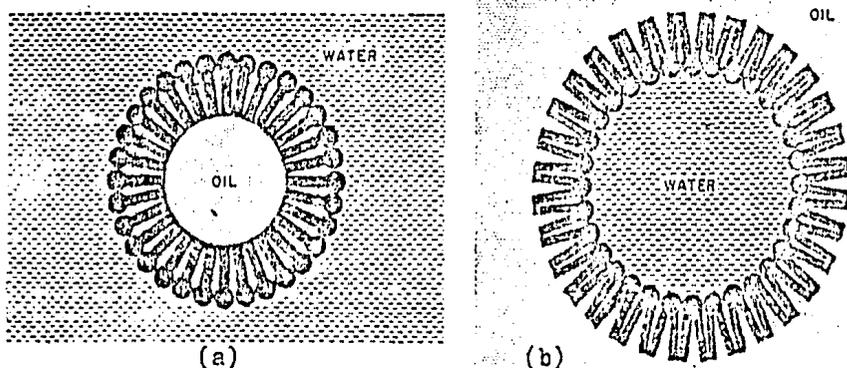


Figura # 12 Efecto de adicionar sales de metales polivalentes a emulsiones O/W manufactureras con jabones de metales alcalinos.

(a) La emulsión (b) La inversión de la emulsión.

2.9 Interacciones Emulsificante-Polímero

Hemos estudiado ya, con relativa extensión, algunos conceptos fundamentales acerca de los tensoactivos en sí y también acerca de su comportamiento en las emulsiones. Nos adentrare--

mos ahora en un estudio de su comportamiento en el campo de -- los polímeros.

Ciertos tensoactivos encuentran aplicaciones como plasti-
ficantes, como agentes de suspensión y como emulsificantes en el área de los polímeros pero nosotros estamos particularmente interesados en la aplicación última; por eso, si de aquí en adelante hablamos de 'emulsificantes' nos referimos a los tenso-
activos usados específicamente como agentes de emulsificación en polimerizaciones y copolimerizaciones.

Agrupando la información disponible, podemos decir que -- un emulsificante, en general, influye claramente en la cinética de polimerización y en el producto final (látex).

El efecto en la cinética se puede ver en los cambios que provoca el emulsificante en

1^o la velocidad de reacción de polimerización global,

2^o en la conversión que se puede alcanzar a un tiempo --
dado y ...

3^o en algunos mecanismos de reacción de iniciación.

Los efectos en el producto se pueden detectar en

1^o las propiedades del látex (estabilidad, viscosidad, --
número de partículas por unidad de volumen, tamaño de partícu-
la);

2^o en las aplicaciones que es posible dar a un látex en recubrimientos y en adhesivos.

2.9.1 Efecto del emulsificante en la cinética.

Se ha polimerizado estireno en agua solamente y también

en presencia de emulsificantes diversos para comparar resultados y obtener más luz sobre lo que sucede en un sistema de polimerización en emulsión.

En agua solamente, la reacción de polimerización se verifica como en las polimerizaciones normales en solución o en masa; sigue la misma cinética:

$$R_p = K_G C_M C_I^{1/2} \quad (2-6)$$

donde K_G := Constante global de polimerización,

C_M, I := Concentraciones de monómero e iniciador respectivamente.

En presencia de emulsificantes aniónicos la velocidad de polimerización se incrementa conforme al aumento en la concentración del emulsificante.

Los monómeros y el emulsificante tienen mucho que ver; sus naturalezas determinan el tipo de relación entre la cinética y la concentración del emulsificante.

La longitud de la cadena alquílica del emulsificante también provoca cambios apreciables en la velocidad de reacción.

Las impurezas que lleva consigo el jabón —sobre todo si son compuestos con insaturaciones como el linoleato ($CH_3(CH_2)_{24}-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COO^-$) y el linolenato ($(CH_3)_2CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COO^-$), muy frecuentes en los jabones—causan también cambios cinéticos en las polimerizaciones y copolimerizaciones.

El contracción del emulsificante no produce alteraciones - en la cinética sino más bien, en el tamaño de partícula del - producto final. Eso, lo trataremos un poco más adelante.

El persulfato de potasio se usa comunmente como inicia-- dor en polimerizaciones emulsionadas. Es entonces muy posible -según la opinión de Kolthoff y Miller- que la reacción de ini ciación se vea modificada de acuerdo con la reacción 2-5 y - 2-6 de la primera parte.

Observamos en dichas reacciones que, si bien, se producen i-- gualmente dos radicales por molécula de persulfato, es muy ló gico pensar que los radicales producidos no tienen la misma - reactividad frente al monómero: muy probablemente el radical- carboxilo, resulte más reactivo que el radical sulfato y, de esa manera, se pueda explicar el efecto acelerador que los ja- bones de ácidos grasos causan en la cinética de polimeriza- ción. Y, ya que con todos los jabones aniónicos se observa u- na tendencia similar, es creíble que otros jabones (como los sulfonados y sulfatados) se verifique un mecanismo análogo. - Sin embargo, puesto que el radical-jabón puede reaccionar con el monómero para formar polímero, deberá consumirse en el -- transcurso de la reacción y esto puede muy bien ocurrir sin que se pierda la localidad y la estabilidad de las partículas de manera significativa. Observese la figura # 13.

También puede pensarse que la carga aniónica del jabón - induzca electrostáticamente una orientación en el radical sul- fato de modo que sean favorecidas las colisiones direccional- mente efectivas para formar el polímero. Esto se explica grá- ficamente en la figura # 14.

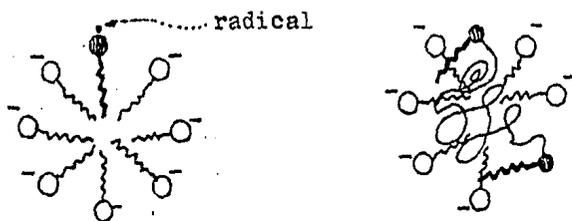


Figura # 13 Reacción del radical-jabón con el monómero para formar polímero sin pérdida sustantiva de estabilidad y localización de la molécula de jabón.

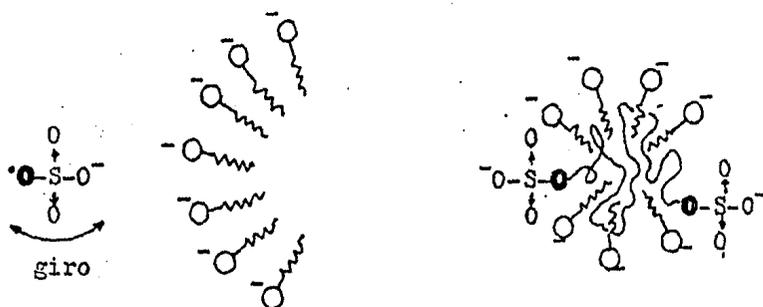
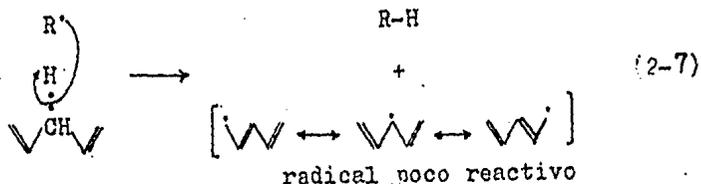
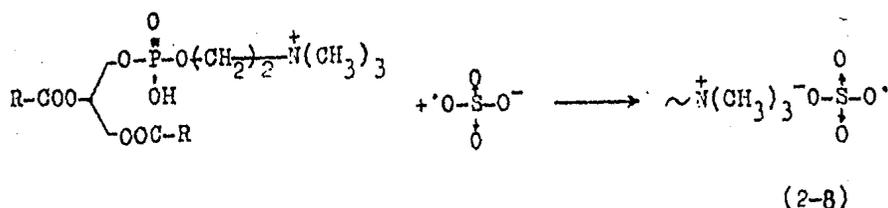


Figura # 14 Orientación del radical sulfato inducida por la carga aniónica del jabón.

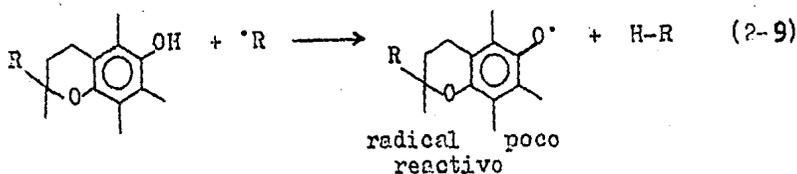
Los jabones insaturados (linoleato y linolenato) que contienen uno o más grupos del tipo 1,4-pentadieno son retardadores porque la susceptibilidad del metileno intermedio a perder un hidrógeno aunada a la estabilización que adquiere el radical por resonancia arruinan la reactividad frente al monómero.



La lecitina puede atrapar (sin anular) los radicales sulfato, al menos durante ciertos lapsos y orientarlos adversamente a las colisiones efectivas para formar polímero.



Y el tocoferol que tiene propiedades antioxidantes se puede -comportar como inhibidor de regular eficacia.



Ya que los emulsificantes aniónicos aceleran la velocidad de polimerización, quizás convenga precisar cuáles son los - más efectivos en hacerlo; los jabones carboxílicos de 11 ó me nos carbonos tienen características emulsionantes muy pobres y dan el menor efecto acelerador. Los de C₁₇, en cambio, poseen el mayor poder emulsionante y dan el efecto acelerador - más pronunciado(7). Debemos observar que los jabones

sulfonados y sulfatados causan diferencias en el efecto acelerador mucho más ligeras cuando se toma en cuenta la longitud de cadena (7). Además, estos jabones soportan cambios mayores en el pH.

Cuando se quiere impregnar fibras que normalmente llevan cargas aniónicas, los látexes preparados con emulsificantes aniónicos son completamente inservibles. La razón: rechazo electrostático de cargas del mismo signo. Es cuando se requieren látexes con emulsificantes catiónicos. Pero, aparte de esta aplicación, no se encuentran muchas aplicaciones de tales emulsiones.

Los emulsificantes catiónicos más estudiados son el cloruro de dodecilamonio y los bromuros de dodecilo, de cetiltrimetilamonio y de cetilpiridinio.

Las polimerizaciones con este tipo de emulsificantes se hacen muy sensibles a los cambios de pH. El intervalo óptimo de pH se encuentra entre 5 y 6.5, más allá del cual, la velocidad de reacción decae sensiblemente.

Los emulsificantes no iónicos son relativamente insensibles a los cambios de pH; soportan desde ambientes muy ácidos hasta medios muy básicos. Pero, debido a que con ellos se obtienen bajas conversiones —velocidades de polimerización más lentas que sin emulsificante usando solamente agua—, poseen capacidades emulsionantes muy pobres y dan látexes de estabilidad variable, son menos solubles en caliente que en frío y las partículas que con ellos se obtienen, resultan mucho mayores que las que comúnmente se producen en las polimerizacio--

nes emulsionadas, se consideran (como grupo) poco satisfactorios.

La solubilidad inferior en caliente de los tensoactivos no-iónicos se explica con la pérdida del grado de asociación de moléculas de agua que sufren los grupos hidrófilos a causa del calor. Recuerdese, al respecto, lo que escribimos acerca del punto de enturbiamiento en el inciso(2.3).

Analizando datos de polimerizaciones en que se usaron emulsificadores no-iónicos se puede comprobar que, considerando un mismo tipo de ellos (v.gr. los alquilarilpolietoxilados), la cinética y la estabilidad de los productos se incrementan conforme se agranda el número de grupos etoxi (7).

Los emulsificadores no-iónicos suelen dar mejores resultados en polimerizaciones en suspensión.

Ocasionalmente, las mezclas de emulsificadores de esa clase, mezclados con aniónicos, dan buenos resultados: se alcanzan conversiones casi tan avanzadas como las que se obtienen solamente con los aniónicos y esto a temperaturas muy moderadas (alrededor de los 7°C). La estabilidad de los látexes también resulta satisfactoria.

2.9.2 Efectos del emulsificante en el látex.

Volvamos al inciso 2.4.2 que trata del tamaño micelar. - En la tabla # 6 presentamos una lista de emulsificantes de uso común y de sus 'números de agregación' (N_{ag}). Observamos - en ella que el N_{ag} cambia mucho con la naturaleza del emulsi-

ficador; el tamaño y la estructura de la parte lipófila provoca la mayor variación. Comparemos, por ejemplo, los emulsificadores que tienen el mismo grupo hidrófilo:

$R_{10}-SO_3 Na$	40 ^x	$\approx N_{ag}$
$R_{12}-SO_3 Na$	54	
$R_{12}-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3 Na$	24	
$R_4-\text{C}_6\text{H}_3(SO_3 Na)-R_4$	229.	

Menor efecto produce, comparativamente, el tipo de grupo hidrófilo:

$R_{11}-COO Na$	50
$R_{12}-SO_3 Na$	54
$R_{12}-SO_4 Na$	62.

Y el efecto del contraión es todavía menor:

$R_{12}-SO_4 Na$	62
$R_{12}-SO_4 Li$	63.

Si el N_{ag} cambia con la naturaleza_a del emulsificador, entonces el número de micelas que cada cual puede formar considerando una concentración fija (mayor que la CMC). también debe cambiar con la naturaleza del emulsificante.

Consideremos ahora el proceso de nucleación (formación de las partículas de polímero); los radicales del iniciador inicialmente presentes en la fase acuosa se topan con algunas moléculas de monómero que se encuentran disueltas en el agua. Al instante se las adicionan y forman radicales crecientes. El crecimiento los hace cada vez más insolubles en agua y se ven en la necesidad de elegir entre dos alternativas:

Primera, agruparse con otros oligómeros y formar partículas que de inmediato adsorben moléculas de emulsificador en su exterior; luego, absorben monómero y se hinchan con él para proseguir el proceso de polimerización. A este tipo de nucleación se le llama homogénea.

Segunda, emigrar al interior de alguna micela y proseguir allí su crecimiento; ésta se llama nucleación micelar.

Existe otra posibilidad: que algunos radicales de iniciador puedan acercarse directamente a las micelas y desarrollar núcleos que también serían micelares.

Las proporciones relativas de 'nucleación homogénea' y de 'nucleación micelar' dependen de la solubilidad en la fase acuosa de los monómeros y de las concentraciones de los emulsificadores. Si un monómero es bastante soluble en agua y el emulsificador se encuentra escaso en el medio, la nucleación homogénea se verá favorecida. Y por el contrario, la baja solubilidad del monómero y las grandes concentraciones de emulsificante favorecen la nucleación micelar.

Es fácil probar eso; al polimerizar algún monómero usando emulsificador en concentraciones menores a la CMC, la nucleación homogénea será el mecanismo primario. Mientras que, la nucleación micelar será el mecanismo predominante para un monómero insoluble en agua cuando se use emulsificador en mucha mayor concentración de la CMC (17).

El número de partículas (N_p) que pueden ser estabilizadas depende de la superficie interfacial total que pueda cubrir el emulsificador. Además, depende directamente de la velocidad -

de generación de radicales (17).

$$N_p = k \left(\frac{R_i}{\mu} \right)^{2/5} (a_J C_J)^{3/5} \quad (2-10)$$

donde

k := constante con valor en el intervalo 0.37 a 0.53 ,

R_i := rapidez de generación de radicales libres,

a_J := area interfacial que cubre una molecula de emulsificador,

C_J := concentración del emulsificador

μ := rapidez de aumento volumétrico de una partícula.

El sentido común nos dice que los valores grandes de N_p se encontrarán asociados con valores pequeños de tamaño de partícula (v. gr. su diámetro D_p) y viceversa si se conserva fija la concentración del emulsificador (mayor de la CMC).

También es natural suponer algún efecto de N_p y D_p en la viscosidad del látex; no es lo mismo que un látex contenga pocas partículas que infinidad de ellas o si está formado por partículas muy pequeñas que si está formado por partículas muy grandes. Todos estos hechos se pueden probar con los resultados experimentales ilustrados en las siguientes figuras.

Con la información que hasta aquí hemos acumulado, ya podemos buscar una explicación cuantitativa del efecto del emulsificante en la cinética de polimerización. En la figura # 16 se presentan los diversos comportamientos de la velocidad de polimerización en términos del tiempo. Dicha velocidad depende de las velocidades relativas de iniciación, propagación y

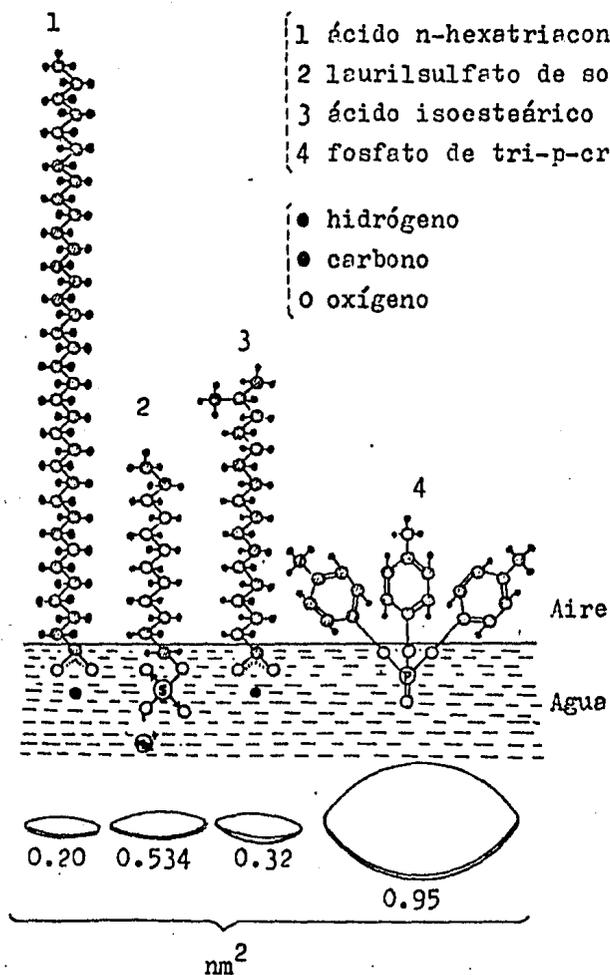


Figura # 15 Moléculas de tensoactivos orientadas en la interfase aire-agua. Las áreas transversales de las moléculas aparecen en la base.

terminación que a su vez dependen del monómero y de las condiciones de reacción. Las reacciones se expresaron en la primera parte en el inciso 2.1.1 .

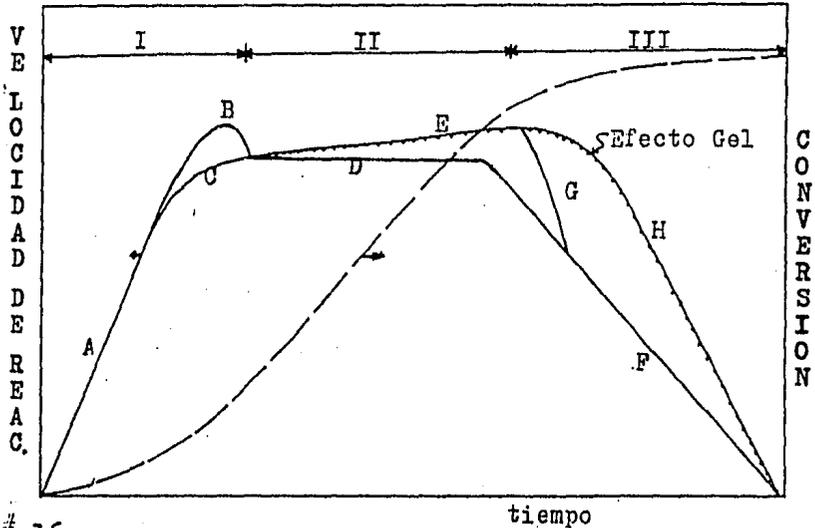


Figura # 16

Diferentes comportamientos de la velocidad de polimerización en emulsión. Tomada de(17).

Tres etapas pueden distinguirse en todo sistema de polimerización en emulsión si nos basamos en el número de partículas que se van formando. Inicialmente existen solamente micelas hinchadas de monómero, gotas de monómero y ninguna partícula. Es el principio del intervalo I. Consideremos lo que pasa en una partícula y luego pasaremos a lo que pasa en el sistema completo. Cuando una micela captura un radical, éste comienza la propagación con una rapidez

$$r_p = k_p [M] \quad (2-11)$$

donde k_p := coeficiente de velocidad de propagación,

$[M]$:= concentración molar del monómero.

Si la partícula (antes micela) captura un nuevo radical, el resultado viene a ser la terminación bimolecular y se desactiva la partícula. El ciclo se repite innumerables veces y la partícula pasa la mitad del tiempo activa y la otra mitad desactivada.

Sabemos que la velocidad de propagación, en general, es

$$R_p = k_p [M] [P^*] \quad (2-12)$$

pero $[P^*]$ puede expresarse convenientemente del siguiente modo

$$[P^*] = \frac{10^3 N \bar{n}}{N_A} \quad (2-13)$$

donde N := número de micelas y partículas,

\bar{n} := número de radicales por partícula más micelas,

N_A := número de Avogadro.

Entonces, sustituyendo el valor de $[P^*]$ en R_p se obtiene

$$R_p = \frac{10^3 N \bar{n}}{N_A} k_p [M] \quad (2-14)$$

En el principio $(N\bar{n}) = 0$ y al avanzar el tiempo (y la reacción), N va disminuyendo y \bar{n} va aumentando pero en proporción desigual y el valor de $(N\bar{n})$ va en aumento. El número de partículas también se incrementa hasta alcanzar un valor esto

ble N_p . Más aún, las partículas también van creciendo y aumentando su área exterior. Absorben gran cantidad de moléculas de emulsificante y las moléculas de éste que antes se encontraban disueltas y formando micelas inactivas pasan a la interfase agua-polímero. El proceso I termina entre el 2 y el 15 % de conversión. Y el número de partículas alcanza valores del orden de 10^{13} a 10^{15} por cada mililitro; más o menos equivale al 0.1 % del número de micelas inicialmente presentes.

Durante el intervalo II la velocidad de polimerización permanece constante o prosigue con un ligero aumento (curvas D o E) si se presenta el 'efecto gel Trommsdorff' (efecto Norrish-Smith). En el curso de este período las partículas todavía siguen en crecimiento mientras que las gotas de monómero van en continuo decrecimiento hasta desaparecer. La etapa termina entre el 70 y el 80 % de conversión normalmente pero también puede terminar antes si la naturaleza del monómero obliga a ello. El valor de R_p durante el intervalo II se puede expresar como

$$R_p = \frac{10^3 N_p \bar{n}}{N_A} k_p [M] \quad (2-15)$$

porque N ha alcanzado su valor estable N_p .

En el intervalo III aunque N_p , normalmente permanece sin cambio la concentración del monómero va decayendo y la polimerización va perdiendo rapidez hasta anularse cuando el monómero se agote totalmente. Mientras tanto el modelo para R_p permanece inalterable. Sin embargo, a veces las partículas coalescen y evidentemente el número de partículas disminuye.

2.9.3 Efecto del emulsificante en las masas moleculares.

Ya que estamos interesados en el peso molecular del polímero podemos ver con interés el efecto del emulsificante en la masa molecular. La velocidad con que una partícula captura radicales primarios es

$$r_i = \frac{R_i}{N_p} = r_t \quad (2-16)$$

y si suponemos que no ocurre la desorción de radicales o al menos es despreciable comparada con la velocidad de su captura, el grado de polimerización está dado por

$$\begin{aligned} \bar{X}_n &= \frac{r_p}{r_i} & (2-17) \\ &= \frac{k_p [M]}{R_i / N_p} \end{aligned}$$

que arreglando toma la

forma de

$$\bar{X}_n = \frac{N_p k_p [M]}{R_i} \quad (2-18)$$

Si ahora hacemos intervenir las transferencias de cadena resulta

$$\bar{X}_n = \frac{r_p}{r_i + \sum r_{tr}} \quad (2-19)$$

donde

$$r_{tr} = k_{tr} [X-Y]$$

$[X-Y]$:= es la sustancia transferente.

En polimerización homogénea (masa y solución), no hay variable operativa ^{para} aumentar R_p sin abatir el grado de polimerización (y el peso molecular). Una ventaja muy grande de la polimerización en emulsión consiste en que se pueden incremen--

tar la velocidad de polimerización R_p y el grado de polimerización \bar{X}_n simultáneamente (hasta cierto límite) controlando el número de partículas N_p mediante la concentración del jabón C_J ya que tanto R_p como \bar{X}_n dependen directamente del número de partículas y éste a su vez depende también directamente de la concentración del emulsificador.

Quedan muchos temas por estudiar que tienen relación con el emulsificante en polimerizaciones emulsionadas (v.gr. el control de tamaño de partículas y la distribución de las mismas) pero su tratamiento rebasa los límites de nuestros objetivos. Quien se interese en extender el estudio, deberá consultar las bibliografías que en esta tesis se enumeran y por supuesto muchas otras publicaciones.

..ooOoo..

3. EXPERIMENTACION

3.1 Las Variables

Estudiar los efectos que el laurilsulfato de sodio pudiera provocar en la cinética de copolimerización de estireno y acrilato de butilo es el objetivo que perseguimos en esta segunda parte.

El experimento debería consistir pues, en realizar varias copolimerizaciones usando diferentes cantidades de monómeros y de emulsificante (laurilsulfato de sodio) a la manera en que llevamos acabo las reacciones que se explicaron en la primera parte. En forma tabular quedaría así.

Tabla # 1 Variables y sus valores

Corrida	C_{LSS}	C_{ST}	C_{AB}
1	2	90	10
2	4	"	"
3	6	"	"
4	8	"	"

$C_x :=$ gramos de componente por carga total

La formulación queda detallada en la tabla # 2. Recordamos solamente que el segundo experimento fue llevado acabo en un reactor de 1 litro y que la manera en que se estableció la formulación quedó descrita en la primera parte.

Tabla # 2 Formulación definitiva para el 2º experimento

Substancia		Cantidad	
Nombre	Fórmula	Variable	Fija
Laurilsulfato de sodio	$C_{12}H_{25}SO_4$	2 g	
		4 g	
		6 g	
		8 g	
Estireno	$H_2C=CH-$ 		90 ml
Acrilato de butilo	$H_2C=CH-C_4H_9$		10 ml
n-Dodecil mercaptano	$C_{12}H_{25}SH$		0.5 g
Carbonato de potasio	K_2CO_3		2 g
Persulfato de potasio	$K_2S_2O_8$		90 mg
Agua	H_2O		600 ml

3.2 Determinación de la cinética

Ya describimos el equipo que utilizamos para nuestros experimentos y el procedimiento que seguimos tanto en la síntesis del copolímero como en la purificación del mismo. Aquí solamente explicamos la manera en que determinamos la cinética.

3.2.1 Conversión global (p_G).

Siempre que se hace algún experimento es conveniente ano

tar los datos experimentales y las observaciones que se juzguen importantes. Nosotros seguimos la recomendación y llevamos registro de ellos en la bitácora. Las anotaciones para cada corrida en la forma que se presenta en la siguiente figura.

Figura # 1

Copolimerización de Estireno-Acrilato de Butilo en Emulsión.

Efecto del Lauril Sulfato de Sodio

Corrida # 18 Clave 2JB890ABIOT_k-M05 Fecha 15/9/83

Formulación					
Componente		V(ml)	T(°C)	ρ (g/ml)	W(g)
Estireno	(ST)	90	0	0.9238	83.142
Acrilato de Butilo	(AB)	10	0	0.9211	9.211
Emulsificante	(LSS)	.	.	.	8.000
Mercaptano	(NDM)	.	.	.	0.500
K ₂ CO ₃	(CP)	.	.	.	2.000
K ₂ S ₂ O ₈	(PSP)	.	.	.	0.090
Agua		620	18	0.9986	619.132
					722.035

$$w_{MC} = \frac{92.3530}{\quad} \quad f_{MC} = \frac{0.12791}{\quad}$$

$$w_{SC} = \frac{10.09}{\quad} \quad f_{SC} = \frac{0.01397}{\quad}$$

Datos de Operación

N°	t(min)	pH	T _{RTR} (°F)	T _{BNO} (°C)	Observaciones
1	0	9	139	60 ± 0.03	
2	10	9	137	.	
3	15	9	140	.	
4	22	9	:		
5	30	9	.		
6	40	8	140.0 ± 0.5		
7	50	8	.		
8	65	8	.		
9	105	8			
10	150	8			
11	180	8			

Muestreo

N°	W _F	W _{FTI}	W _{FTIL}	W _{Fms}	t (min)	p _G (%)
1	12.4943	14.7652	19.8787	12.5765	0	0
2	12.5071	14.8102	20.1601	12.6309	10	5.52
3	12.5131	14.6984	19.1976	12.6768	15	14.32
4	12.4933	14.7356	19.0750	12.7478	22	31.01
5	12.5272	14.7163	19.4390	12.9032	30	44.79
6	12.5013	14.7770	19.2313	12.9888	40	65.81
7	12.4508	14.6827	19.4614	13.0509	50	77.18
8	12.3956	14.6380	19.3892	13.0585	65	87.01
9	12.5152	14.7228	19.6577	13.2363	105	91.66
10	12.5606	14.6180	19.2342	13.2467	150	93.43
11	12.5035	14.6407	19.3853	13.2132	180	94.10

Cromatografía de Gases

Cromatógrafo

$$\dot{V}_{N_2} = \underline{37.5 \text{ cm}^3/\text{min}} \quad \dot{V}_{H_2} = \underline{30 \text{ cm}^3/\text{min}}$$

$$\dot{V}_{\text{Aire}} = \underline{450 \text{ cm}^3/\text{min}} \quad \text{Atencn.} = \underline{256 \times 10^{-11}}$$

$$T_{\text{Col}} = \underline{120 \text{ }^\circ\text{C}} \quad T_{\text{iny/det}} = \underline{180 \text{ }^\circ\text{C}}$$

$$\text{Zero} = \underline{75} \quad \text{Zero Supretion} \underline{5 \text{ rev}}$$

Registrador

$$\text{Entrada} \underline{1 \text{ mV}} \quad U_{\text{Carta}} \underline{40 \text{ cm/hr}}$$

$$\text{Integrador} \underline{3000 \text{ cts/min}} \quad \text{Atencn.} \underline{\text{cero}}$$

Datos

Nº	\bar{h}_{St}	\bar{h}_{AB}	$\%h_{St}$	$\%h_{AB}$	t (min)	f'_{St}	f'_{AB}
1	60.0	20.0	75.0	25.0	0	0.9004	0.0996
2	61.0	19.16	76.10	23.9	10	0.9106	0.0894
3	48.0	15.0	76.23	23.77	15	0.9117	0.0883
4	46.0	13.5	77.31	22.69	22	0.9208	0.0792
5	21.5	6.0	78.14	21.86	30	0.9272	0.0728
6	21.0	5.35	79.69	20.31	40	0.9381	0.0619
7	24.0	5.85	80.86	19.14	50	0.9454	0.0546
8	16.5	3.7	81.82	18.18	65	0.9509	0.0491
9	10.0	2.0	83.22	16.78	105	0.9582	0.0418
10	5.0	0.9	84.97	15.03	150	0.9662	0.0338
11	4.0	0.65	86.22	13.78	180	0.9714	0.0286

Para determinar la cinética global procedimos de la siguiente manera.

1. Extrajimos muestras de látex del reactor al tiempo t y la vertimos en un frasco previamente pesado con su tapa.

2. El frasquito contenía suficiente solución de inhibidor (hidroquinona) para poder extinguir la reacción de polimerización. Y lo pesamos bien tapado para evitar variaciones de peso por evaporación.

3. Evaporamos luego todos los volátiles en tres pasos: - colocando el frasquito con la muestra en un horno a temperatura moderada ($40-50\text{ }^{\circ}\text{C}$); después lo pasamos a un hornito con temperatura similar pero conectado al vacío ($20-25\text{ mmHg}$) y finalmente enfriamos los frasquitos en un desecador con suficiente deshidratador y al vacío. Una vez seco y frío pesamos el frasquito para obtener mediante cálculos sencillos la curva de conversión contra tiempo. Ver la figura # 2.

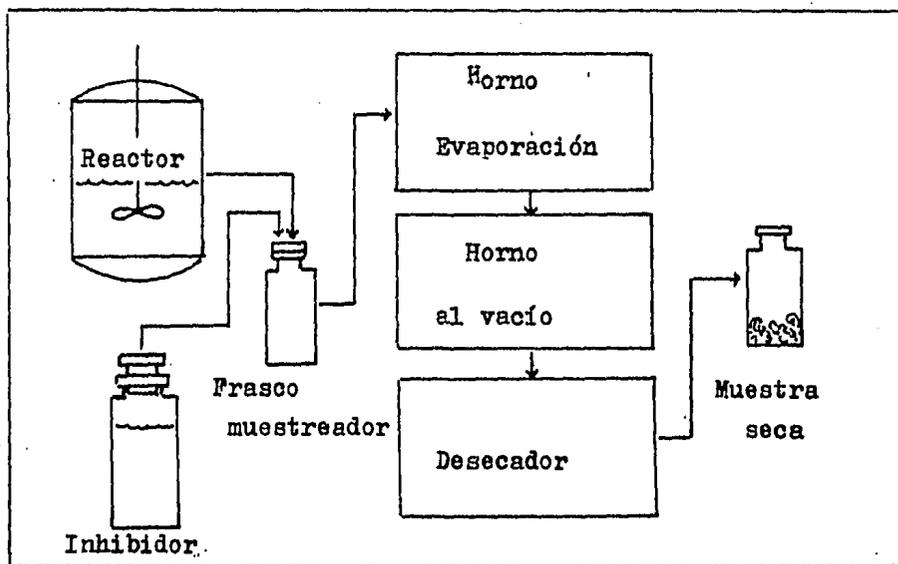


Figura # 2 Proceso para obtención de la cinética global.

Cálculos

Los cálculos que hicimos para obtener la conversión global (p_G) son como se explica a continuación.

Primero observemos con detalle el contenido del frasco con muestra de látex antes de la evaporación; su contenido está constituido por líquidos volátiles, sólidos y copolímero (no volátiles). Los líquidos son agua, mercaptano y monómeros residuales. Los sólidos son iniciador, electrolito, jabón e hidroquinona —inhibidor que usamos para extinguir la reacción de copolimerización—.

La fracción de monómeros en la carga del reactor (f_{MC}) es

$$f_{MC} = \frac{W_{MC}}{W_{CT}} = \frac{\text{peso de monómeros cargados}}{\text{peso de carga total}} \quad \dots(3-1)$$

$$f_{SC} = \frac{W_{SC}}{W_{CT}} = \frac{\text{peso de sólidos en la carga}}{\text{peso de carga total}} \quad \dots(3-2)$$

Así, para la corrida No. 18 cuya clave es 2j8S90AB1OT_k-M 0.5 del ejemplo de la figura # 1 se tiene:

$$f_{MC} = \frac{92.3530}{722.0350} = 0.12791$$

$$f_{SC} = \frac{10.09}{722.0750} = 0.01397$$

Supuestamente en la muestra inicial la conversión es nu

la — no hay copolímero — y cuanto haya quedado en el frasquito después de la evaporación y el secado se deberá a la presencia de sólidos únicamente.

Si denominamos de la siguiente manera las magnitudes que usaremos para mayor brevedad, entonces los cálculos para los sólidos presentes resultarán claros.

- W_P := peso del frasquito limpio y seco.
 W_{FTI} := " " " con su tapa y 0.5 ml de solución de hidroquinona (inhibidor).
 W_{FTIL} := peso del frasco con su tapa, el inhibidor y la muestra de látex.
 W_{FMS} := peso del frasco con la muestra seca.
 $W_S(j)$:= peso de los sólidos en la muestra j -ésima.
 $W_M(j)$:= peso de monómeros iniciales en la muestra j .
 $W_{pS}(j)$:= peso de copolímero y sólidos en la j -ésima muestra.
 $W_p(j)$:= peso de copolímero en la muestra j .
 V_{inh} := volumen de la solución de inhibidor.
 C_{inh} := concentración de la solución de inhibidor.
 p_G := conversión global (incluye ambos monómeros).

Continuando con la corrida de la figura # 1 se tiene:

$$\begin{aligned}
 W_L(1) &= W_{FTIL}(1) - W_{FTI}(1) && \dots(3-3) \\
 &= (19.8787 - 14.7652) \text{ g} \\
 &= 5.1135 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W_S(1) &= f_{SC} W_L(1) + V_{inh} C_{inh} && \dots(3-4) \\
 &= 0.01397 (5.1135) + 0.5(5.78 \times 10^{-4})
 \end{aligned}$$

$$W_S(1) = 0.07175 \text{ g (calculados)}$$

Por otra parte, la cantidad de sólidos obtenida de modo experimental se obtiene así.

$$\begin{aligned} W_S(1) &= W_{FMS}(1) - W_F(1) && \dots(3-5) \\ &= 12.5765 - 12.4943 \\ &= 0.0822 \text{ g (experimental)} \end{aligned}$$

y se observa que el peso de sólidos experimentales es mayor - que el peso de sólidos calculados. Suponemos que la diferen--cia se debe a la presencia de productos de reacciones secundarias. No lo comprobamos porque se necesitaba hacer análisis - que no entraban en el ámbito de nuestros objetivos. Así que - decidimos restar a las muestras posteriores una cantidad de - sólidos proporcional a la cantidad de sólidos experimentales de la muestra uno (la inicial). El cálculo para la muestra - dos de la corrida de la figura # 1 es como sigue.

$$\begin{aligned} W_L(2) &= W_{FTIL}(2) - W_{FTI}(2) && \dots(3-6) \\ &= 20.1601 - 14.8102 \\ &= 5.3499 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_M(2) &= f_{MC} W_L(2) && \dots(3-7) \\ &= 0.12791 (5.3499) \\ &= 0.6843 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W_{PS}(2) &= W_{Fms}(2) - W_P(2) && \dots (3-8) \\
 &= 12.6309 - 12.5071 \\
 &= 0.1238 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\text{Si } \frac{W_L(1)}{W_L(2)} = \frac{W_S(1)}{W_S(2)} \quad \dots (3-9)$$

$$\begin{aligned}
 W_S(2) &= \frac{W_S(1)}{W_L(1)} W_L(2) && (3-9a) \\
 &= \frac{0.0822}{5.1135} 5.3499 \\
 &= 0.0860 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W_P(2) &= W_{PS}(2) - W_S(2) && \dots (3-10) \\
 &= 0.1238 - 0.0860 \\
 &= 0.0378 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P_G(2) &= \frac{W_P(2)}{W_M(2)} && \dots (3-11) \\
 &= \frac{0.0378}{0.6843} \\
 &= 0.0552 \text{ ó } 5.52 \%
 \end{aligned}$$

Un cálculo similar se hizo con las demás muestras y los resultados se tabularon en la figura # 1 (en la sección de muestra o).

3.2.2 Conversión individual (por cada monómero)

Para obtener la conversión de cada monómero combinamos - la gravimetría con la cromatografía de gases.

Experimentos previos con el cromatógrafo de gases sugeridos por la literatura (18 a 26) nos permitieron determinar - las condiciones de operación del cromatógrafo de gases y la - interpretación de los cromatogramas. Ver figura # 3.

El procedimiento más práctico y más sencillo consistió en determinar una curva de calibración (véase la figura # 4), la - cual nos fue de gran utilidad para determinar los cálculos de las conversiones individuales. La curva relaciona los porcentos de altura de picos ($\%h$) con la fracción en peso (f') del monómero mejor detectado.

De cada muestra obtuvimos como mínimo tres cromatogramas cuyas alturas de picos promediadas aritméticamente nos dieron una altura promedio para cada monómero ($\% \bar{h}_{ST}$, $\% \bar{h}_{AB}$). Y mediante la curva de calibración pudimos obtener la fracción en peso de cada monómero (f'_{ST} , f'_{AB}) que permanecía sin reaccionar. El procedimiento que seguimos queda explicado a continuación.

1.- Al tiempo $t = 0$ la carga inicial de monómeros en peso (w_0) es el peso inicial de estireno (w_0^{ST}) más la carga inicial de acrilato de butilo (w_0^{AB})

$$w_0 = w_0^{ST} + w_0^{AB} \quad (3-12)$$

$$= 83.142 + 9.211 = 92.3530 \text{ g}$$

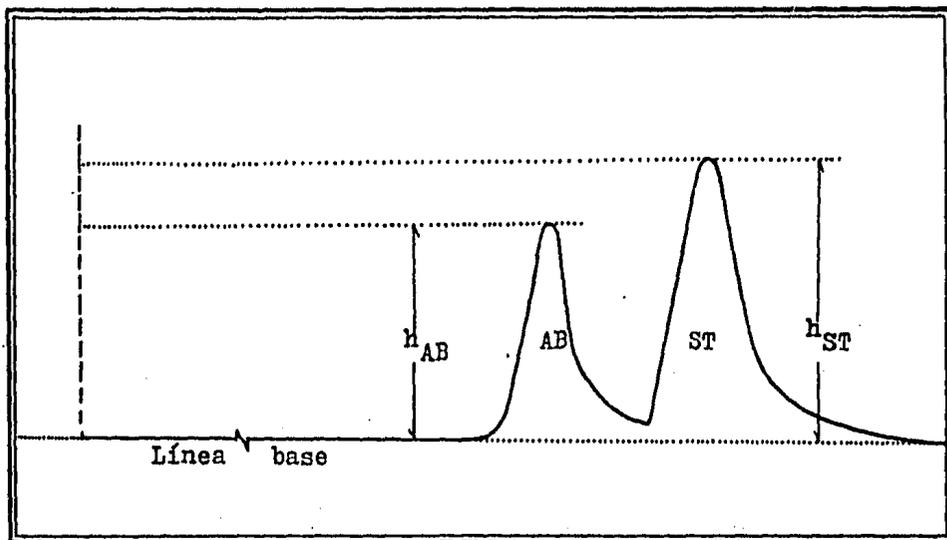


Figura # 3
Cromatograma de monómeros residuales.

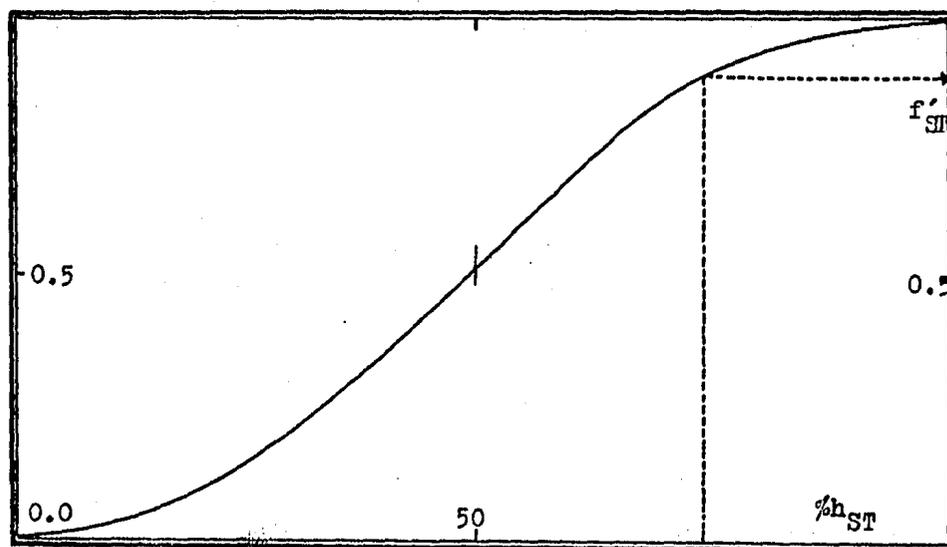


Figura # 4. Curva patrón para el cálculo de composiciones relativas; $\%h_{ST} = h_{ST}100/(h_{ST} + h_{AB})$, f'_{ST} : fracción (peso) de estireno en los monómeros residuales. Para el ajuste curvilíneo de datos experimentales seccion de curva en dos partes. Cada sección se ajustó con un polinomio de 5^o grado con respecto al $\%h_{ST}$.

y los moles totales iniciales de ambos monómeros (n_o) equivalen a la suma de moles iniciales de estireno (n_o^{ST}) y de acrilato de butilo (n_o^{AB})

$$(3-13) \quad n_o = n_o^{ST} + n_o^{AB} \quad \text{vease fig \# 5(a)}$$

donde

$$n_o^S = \frac{w_o^{ST}}{M_{ST}} = \frac{83.142}{104.16} = 0.7982 \quad (3-14)$$

$$n_o^A = \frac{w_o^{AB}}{M_{AB}} = \frac{9.211}{128.17} = 0.0719 \quad (3-15)$$

M_{ST} = masa molecular del estireno,

M_{AB} = " " " acrilato de butilo.

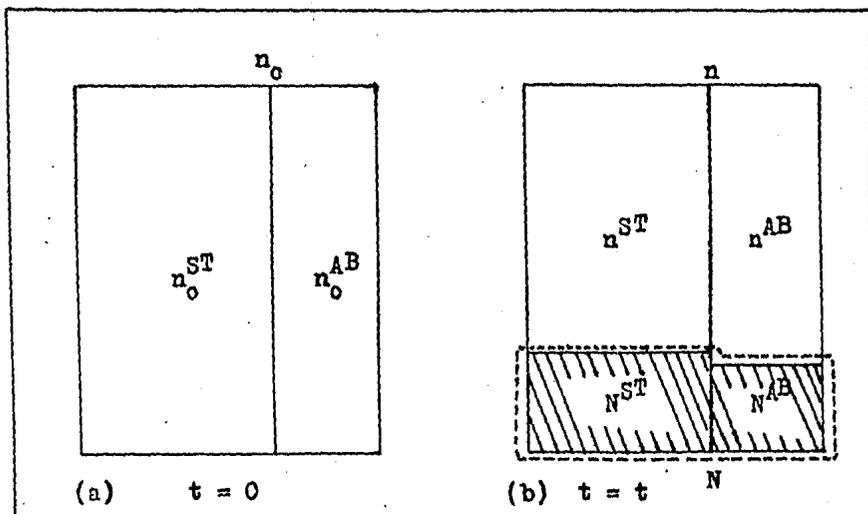


Figura # 5 Balance molar de monómeros.

2.- Al tiempo $t=t$ ya se habrá copolimerizado una parte - de cada monómero (sección sombreada en la figura # 5(b)) y otra parte, la que permanece sin reaccionar, se calcula así: - el peso total de ambos monómeros sin reaccionar es la cantidad alimentada en peso (W_0) menos la parte que ya forma copolímero que se determinó por gravimetría.

$$\begin{aligned} W &= W_0 (1 - p_G) & (3-16) \\ &= 92.353 (1 - 0.0552) \\ &= 87.2551 \text{ g} \end{aligned}$$

3.- De cromatografía de gases, mediante la curva de calibración de la figura # 4, se obtiene la fracción en peso de cada monómero remanente (f'_{ST} f'_{AB}) y se puede calcular el peso de cada monómero que permanece como tal.

$$\begin{aligned} W^{ST} &= W f'_{ST} & (3-17) \\ &= 87.2551 (0.9106) = 79.4545 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W^{AB} &= W - W^{ST} & (3-18) \\ &= 87.2551 - 79.4545 = 7.8006 \text{ g} \end{aligned}$$

También se pueden calcular con las ecuaciones referidas al acrilato de butilo.

$$W^{AB} = W f'_{AB} \quad (3-19)$$

$$W^{ST} = W - W^{AB} \quad (3-20)$$

Ahora se puede calcular el número de moles de cada monómero.

$$\begin{aligned}
 n^{ST} &= \frac{W^{ST}}{M_{ST}} & (3-21) \\
 &= \frac{79.4545}{104.16} = 0.7628 \text{ moles St.}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 n^{AB} &= \frac{W^{AB}}{M_{AB}} & (3-22) \\
 &= \frac{7.8006}{128.17} = 0.0609 \text{ moles AB.}
 \end{aligned}$$

que sumados dan los moles totales de monómero.

$$\begin{aligned}
 n &= n^{ST} + n^{AB} & (3-23) \\
 &= 0.7628 + 0.0609 = 0.8237
 \end{aligned}$$

La parte de estireno y acrilato que forma copolímero se calcula con las siguientes ecuaciones.

$$\begin{aligned}
 N^{ST} &= n_0^{ST} - n^{ST} & (3-24) \\
 &= 0.7982 - 0.7628 = 0.0354 \text{ moles ST}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 N^{AB} &= n_0^{AB} - n^{AB} & (3-25) \\
 &= 0.0719 - 0.0609 = 0.0110 \text{ moles AB}
 \end{aligned}$$

y en total

$$\begin{aligned}
 N &= N^{ST} + N^{AB} & (3-26) \\
 &= 0.0354 + 0.011 = 0.0464 \text{ moles}
 \end{aligned}$$

4.- Con la información acumulada se puede calcular la fracción molar de monómeros en forma particular.

$$f_{ST} = \frac{n^{ST}}{n} \quad (3-27)$$

$$f_{ST} = \frac{0.7628}{0.8237} = 0.9261$$

$$f_{AB} = 1 - f_{ST} \quad (3-28)$$

$$= 1 - 0.9261 = 0.0739$$

y las fracciones molares que forman el copolímero en forma acumulativa son

$$\bar{F}_{ST} = \frac{N_{ST}^{ST}}{N} \quad (3-29)$$

$$= 0.0354/0.0464 = 0.7629$$

$$\bar{F}_{AB} = 1 - \bar{F}_{ST} \quad (3-30)$$

$$= 1 - 0.7629 = 0.2371$$

Las fracciones molares instantáneas de estireno y de acrilato en el copolímero son

$$\bar{F}_{ST} = \frac{\Delta N_{ST}^{ST}}{\Delta N} = \frac{N_1^{ST} - N_{1-1}^{ST}}{N_1 - N_{1-1}} \quad (3-31)$$

$$= \frac{N_1^{ST} - N_0^{ST}}{N_1 - N_0} = \frac{0.0354 - 0.0}{0.0464 - 0.0} = 0.7629$$

$$\bar{F}_{AB} = 1 - \bar{F}_{ST} \quad (3-32)$$

$$= 1 - 0.7629 = 0.2371$$

Se observa que las fracciones molares instantáneas y las acumuladas en el copolímero son idénticas al principio.

Los resultados para cada muestra de cada corrida se presentan en el siguiente capítulo.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Determinación de la formulación

Habíamos comentado en el capítulo 3 inciso (3.3) que la formulación tentativa dio una cinética muy rápida y debido a esto fue necesario ensayar varias formulaciones para fijar la definitiva. A continuación presentamos los resultados gravimétricos de los ensayos previos.

Tabla # 1 Experimentos para fijar la formulación

Substancia	Corrida						Und
	I	II	III	IV	V	VI	
St	100.0	100.0	0.0	25.0	50.0	50.0	g
AB	0.0	0.0	100.0	75.0	50.0	50.0	g
LSS	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	g
NDM	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	g
CP	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	g
PSP	0.6	0.2	0.1	0.09	0.085	0.075	g
Agua	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	g

Tiempo (min)	Conversión					
	(%)					
10	23.26	-	6.09	-	1.04	0.19
15	38.47	1.99	15.24	14.98	-	-
20	-	13.26	-	-	1.27	2.67
25	-	24.63	45.01	-	-	-

Tabla # 1 Continuación

Tiempo (min)	I	II	III Conversión (%)	IV	V	VI
30	74.60	34.68	-	37.86	1.54	3.18
40	-	-	-	-	1.66	3.59
45	84.45	70.97	62.88	42.15	-	-
50	-	-	-	-	3.77	7.35
55	-	78.47	-	-	-	-
60	-	80.69	75.33	52.87	12.53	13.62
65	85.30	-	-	-	-	-
80	-	-	-	75.89	-	37.78
90	86.61	82.08	82.37	-	56.42	58.55
120	-	84.00	85.23	-	-	70.77
130	-	-	-	83.35	-	-
135	-	-	-	-	78.35	-
150	86.30	84.16	86.12	-	-	-
180	86.56	84.29	86.23	83.48	82.10	75.64

La figura # 1 ilustra mejor estos resultados. En ella se puede observar claramente cómo las corridas I, II, III dan conversiones altas a los 20 minutos. Muy rápido. Por otra parte, en las corridas V y VI no se alcanzan conversiones apreciables sino hasta después de 60 minutos. Resultan muy lentas. La corrida IV parece comparativamente intermedia y este hecho nos sugirió la idea de utilizar una cantidad de iniciador de 90 miligramos.

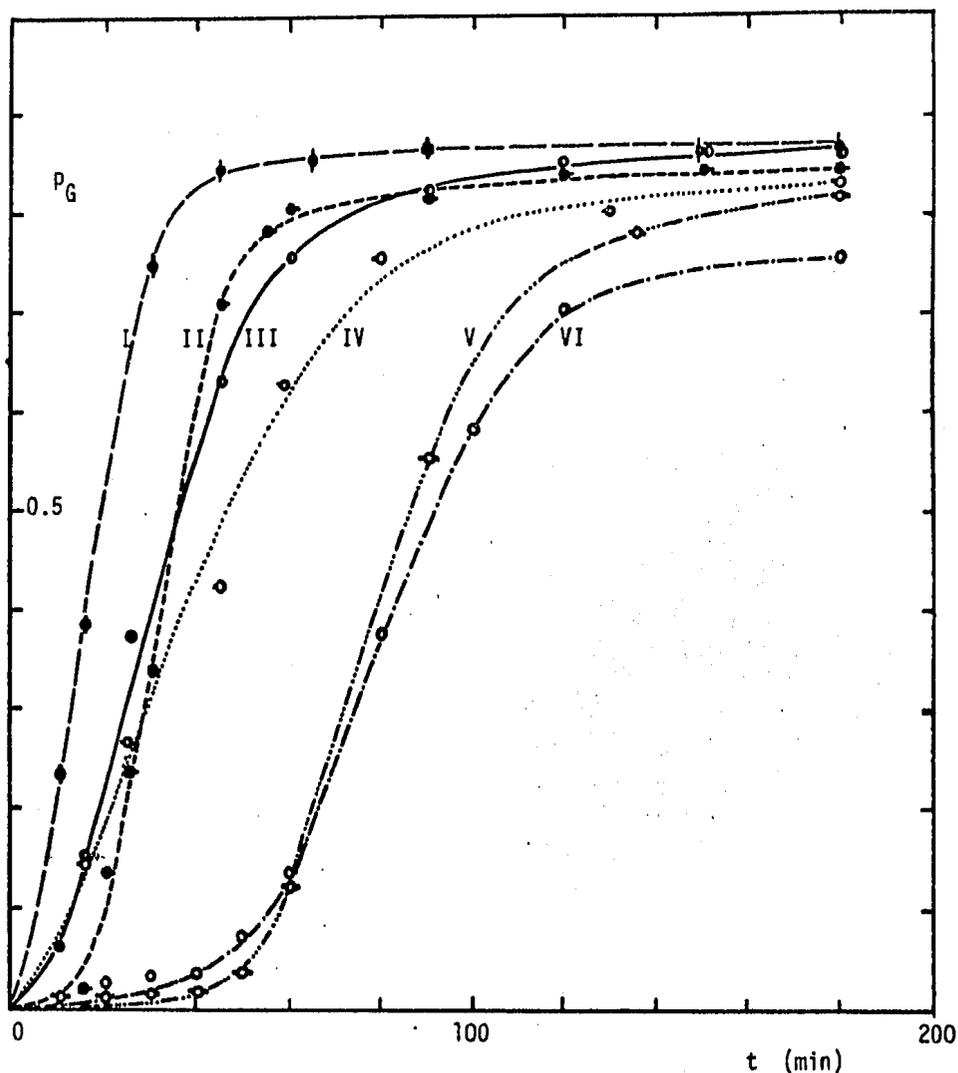


Figura # 1 Comparación de cinéticas globales de corridas con diferentes formulaciones. Formulaciones especificadas en la tabla # 1.

- I. 100 g St, 0. g g PSP,
- II. 100 g St, 0.2 g PSP,
- III. 100 g St, 0.1 g PSP,
- IV. 25 g St, 75 g AB, 0.085 g PSP,
- V. 50 g St, 50 g AB, 0.090 g PSP,
- VI. 50 g St, 50 g AB, 0.075 g PSP.

Con lo anterior quedaron fijadas las formulaciones definitivas que aparecen en la tabla 3-2 (1^a parte) y en la tabla # 2 del capítulo anterior.

Discusión

Pudimos comprobar que mediante la cantidad de iniciador se lograba obtener buen control sobre la cinética global porque la velocidad de propagación depende de la velocidad de iniciación y ésta a su vez depende de la concentración del iniciador.

La ecuación general para la iniciación térmica por radicales libres es como sigue (17).

$$R_i = 2 f k_d I \quad (4-1)$$

y la velocidad de propagación (R_p), en copolimerización por radicales libres, es función de la velocidad de iniciación (p.468).

$$R_p = R_p (R_i^{1/2}) \quad (4-2)$$

Véase la sección de nomenclatura para aclarar la significación de los símbolos.

4.2 Efecto de la temperatura en la cinética

La producción térmica de radicales libres exige calentamiento; por eso calentamos el reactor en baño de agua. La reacción de copolimerización es exotérmica y se requiere enfriar

el reactor de alguna manera para que la reacción no se acelere. La pared de vidrio del reactor es mal conductor térmico y dificulta el enfriamiento rápido. Así la operación del reactor a condiciones isotérmicas no resulta fácil.

Al principio optamos por dejar transcurrir la reacción libremente fijando solamente la temperatura del baño; no esperábamos cambios drásticos de temperatura y confiábamos en que el control automático del baño fuera suficiente para mantener el reactor en condiciones isotérmicas. No logramos la transferencia de energía con la velocidad suficiente y nos vimos obligados a instalar un serpentín de enfriamiento para controlar mejor la temperatura de la mezcla de reacción.

Presentamos el efecto del cambio de temperatura en las cinéticas en las figuras # 2 y 3. La figura # 2 muestra la diferencia cuando la concentración del emulsificante (LSS) es de 2 g por carga y la figura # 3 ilustra el caso en que la cantidad de LSS es de 8 gramos por carga (la mayor).

Discusión

Cuando la concentración de LSS es baja, el control de temperatura en la mezcla de reacción introduce cierto tiempo de inducción pero la diferencia en las pendientes de las curvas en la región central (período de propagación dominante) no es significativa.

Cuando se logra mejor control de temperatura, la curva resulta más suave y se alcanza la misma conversión final a los 180 minutos. Se aproxima más al modelo teórico de curvas

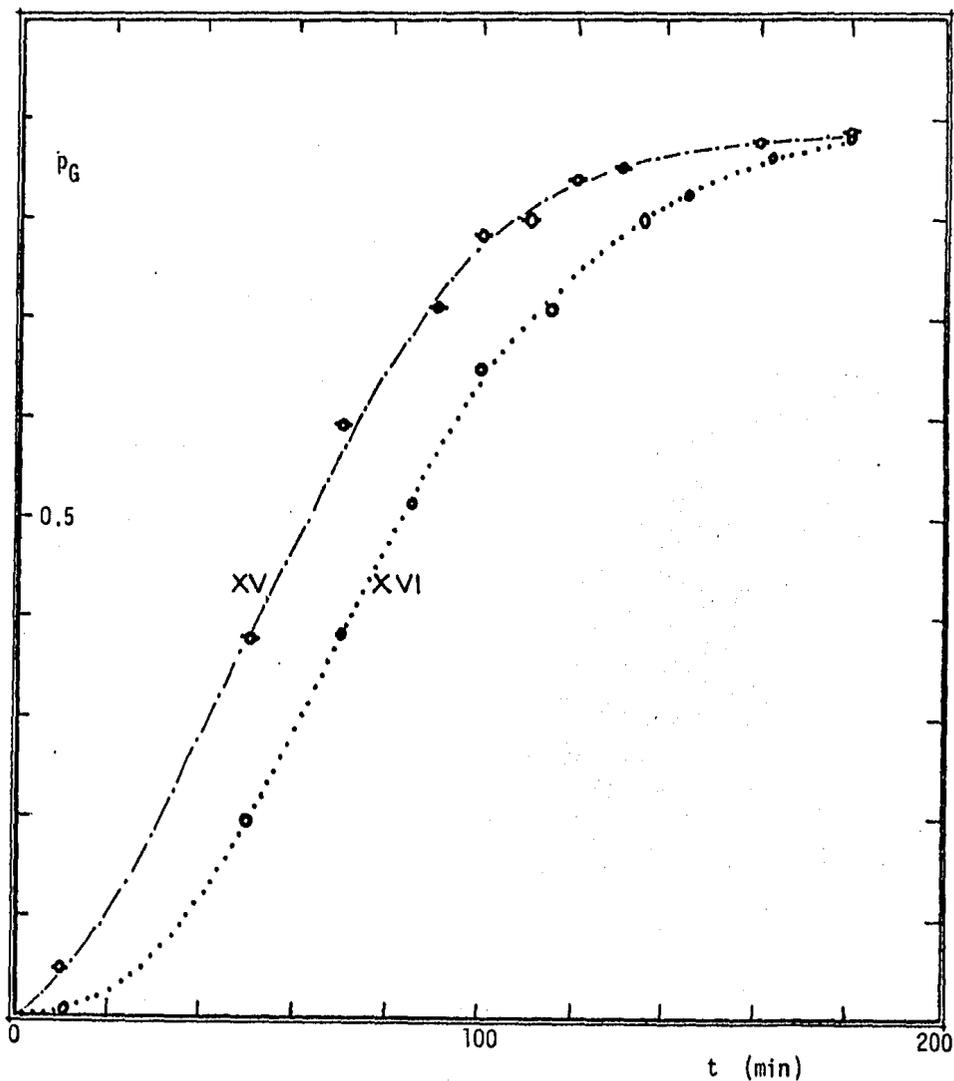


Figura # 2 Comparación de cinéticas globales de dos corridas con alimentación idéntica.

Corrida XV con temperatura controlada en el baño María.

Corrida XVI con temperatura controlada en el baño María y en el seno de la mezcla de reacción.

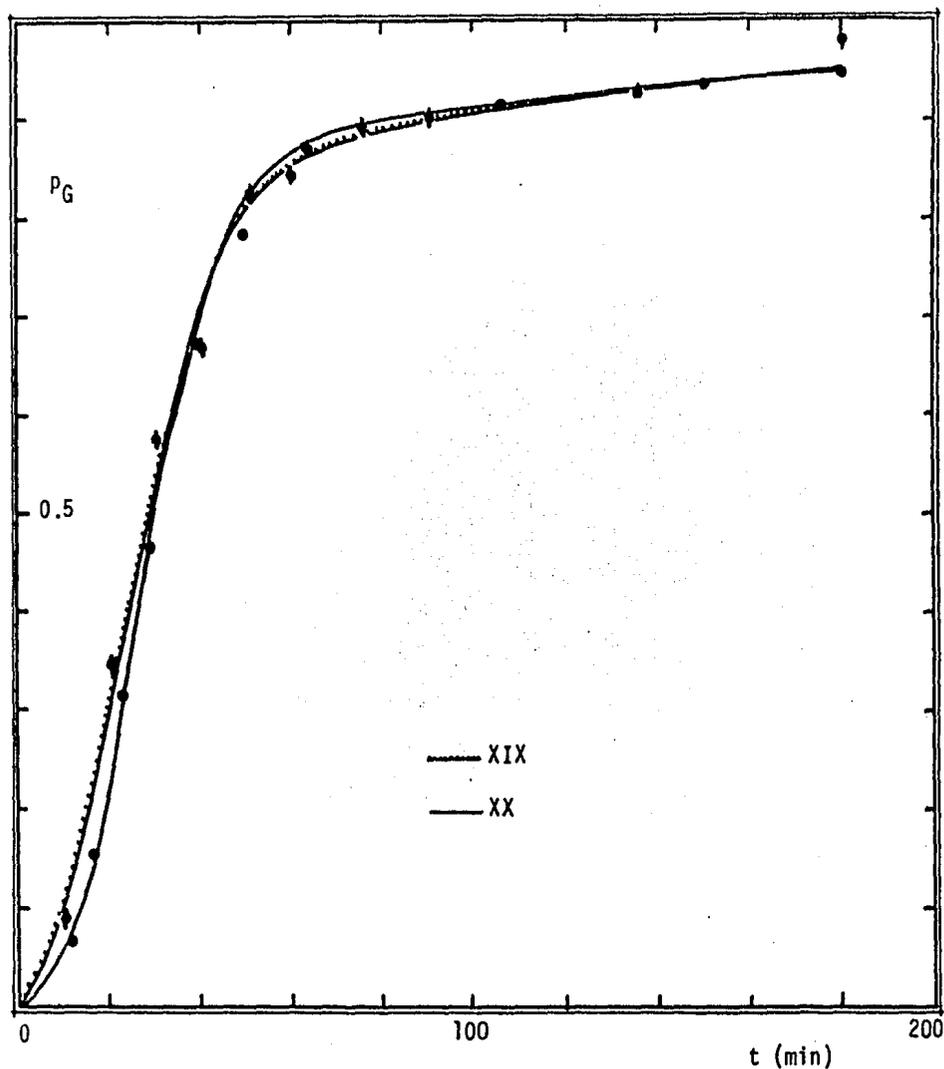


Figura # 3 Comparación de cinéticas globales de dos corridas con alimen_ idéntica. (8.0 g de LSS).

Corrida XIX con temperatura controlada en el baño Marfa.

Corrida XX con temperatura controlada en el baño Marfa y en la mezcla de reacción.

de polimerización en emulsión (7).

En el caso de la máxima concentración de LSS la diferencia resulta todavía más insignificante y las curvas casi se empalman.

Los valores numéricos aparecen más adelante en las tablas # 2, 3, 6 y 7.

4.3 Efecto del emulsificante en la cinética

4.3.1 En la cinética global.

El efecto de la concentración del emulsificante sobre la cinética global (p_G) puede verse en la figura # 4.

Se observa un efecto acelerador que coincide con las observaciones experimentales reportadas en la literatura. Véanse las figuras # 16 a 20 del capítulo 2 (segunda parte).

Discusión

Si en la ecuación (2-12) de esta segunda parte hacemos

$$A = k R_i^{2/5} a_J^{3/5} \quad (4-3)$$

obtenemos

$$N_p = A \sqrt[5]{\frac{a_J^3}{2}} \quad (4-4)$$

El valor de A permanece constante porque se utiliza en todas las corridas la misma concentración de iniciador, la misma temperatura y el mismo tipo de jabón. Entonces, el número de partículas que se pueden estabilizar aumenta con la concentra

ción del emulsificante (O_7).

Si ahora recordamos la ecuación (2-16) y hacemos

$$B = \frac{10^3 k_p}{N_A} \quad (4-6)$$

obtenemos
$$R_p = B \bar{n} N_p [M] \quad (4-7)$$

Durante el período de estabilidad (región II de la figura # 34, Cap. 2) \bar{n} es más pequeña cuando la concentración de jabón es mayor pero N_p es mayor y domina. En consecuencia, si suponemos que el monómero reacciona con la misma velocidad independientemente del emulsificante, la magnitud de R_p resulta mayor cuando la concentración del jabón aumenta. Ese es el hecho experimental.

4.3.2 Efecto en la cinética individual

Para estudiar el efecto del emulsificante en la cinética individual de cada monómero decidimos observar la composición de los monómeros residuales con respecto a la conversión porque ésta es función del tiempo entre otras variables y este tipo de estudio permite hacer extrapolaciones menos riesgosas a conversiones más avanzadas que las obtenidas experimentalmente.

Las figuras # 5 a 8 ilustran los resultados para las cuatro corridas comparadas en la figura # 4. Las curvas identificadas con f_{St} , f_{AB} representan la relación de la composición de los

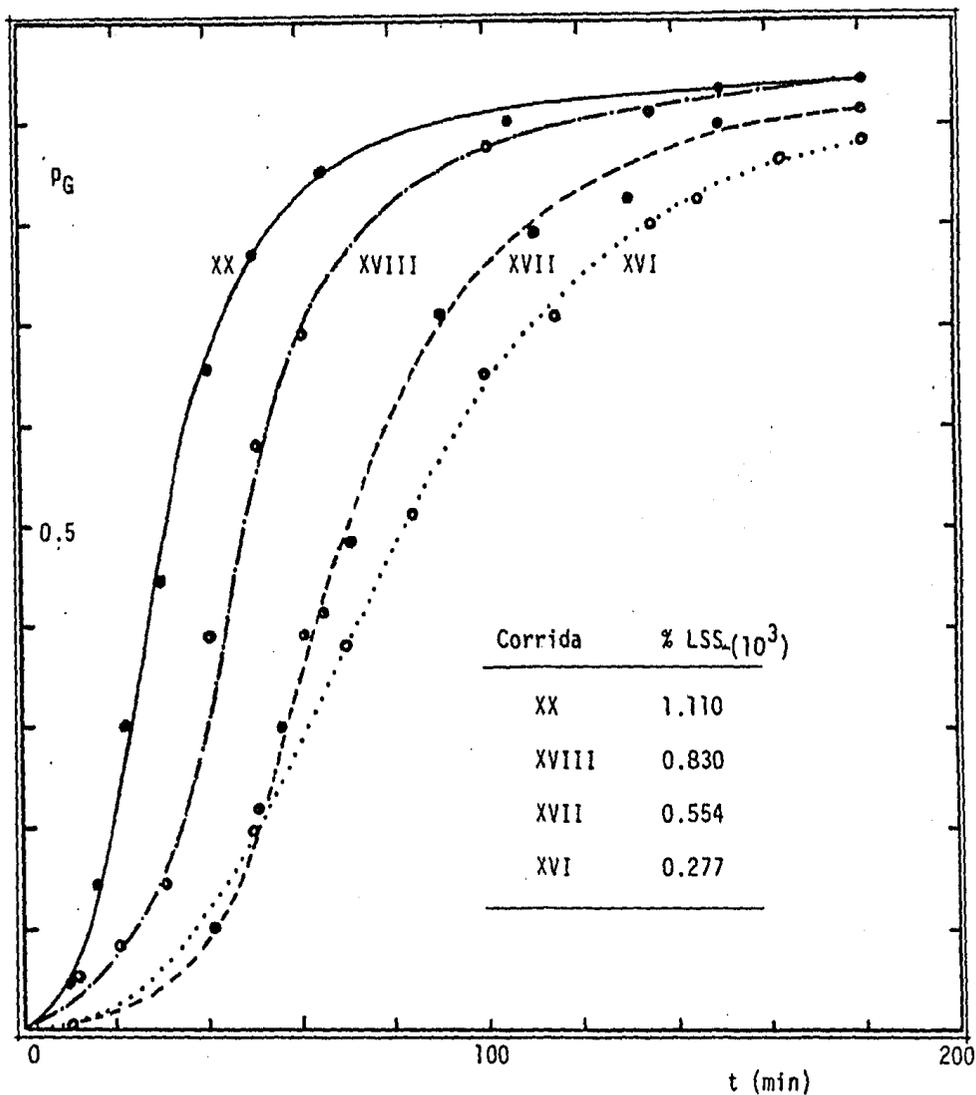


Figura # 4 Efecto de la concentración del emulsificante (lauril sulfato de sodio) en la cinética global de copolimerización de -estireno y acrilato de butilo.

Nota: Carga total 722 g (8 g LSS = 1.110 % en peso).

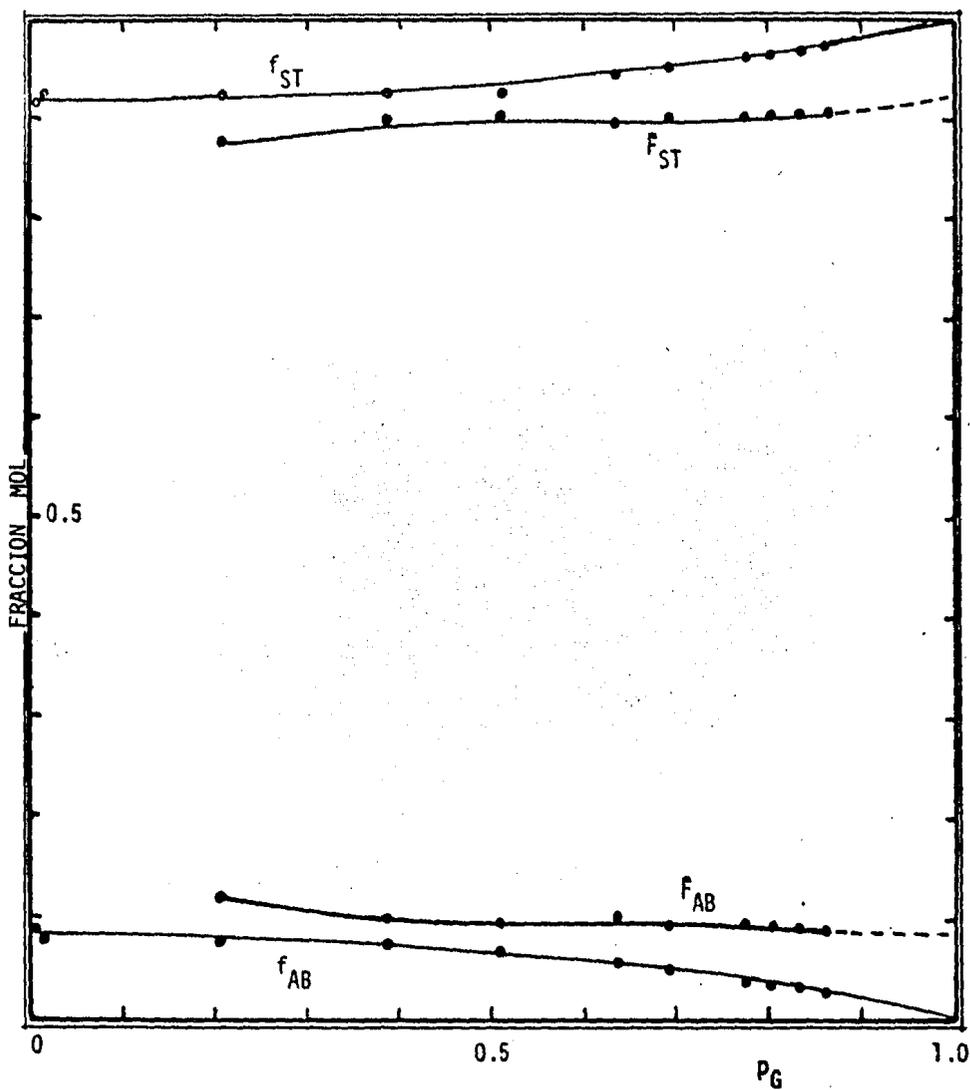


Figura # 5 Composiciones en el monómero (f_{ST} , f_{AB}) y en el copolímero (F_{ST} , F_{AB}) con respecto a la conversión global (p_G) para la corrida XVII.

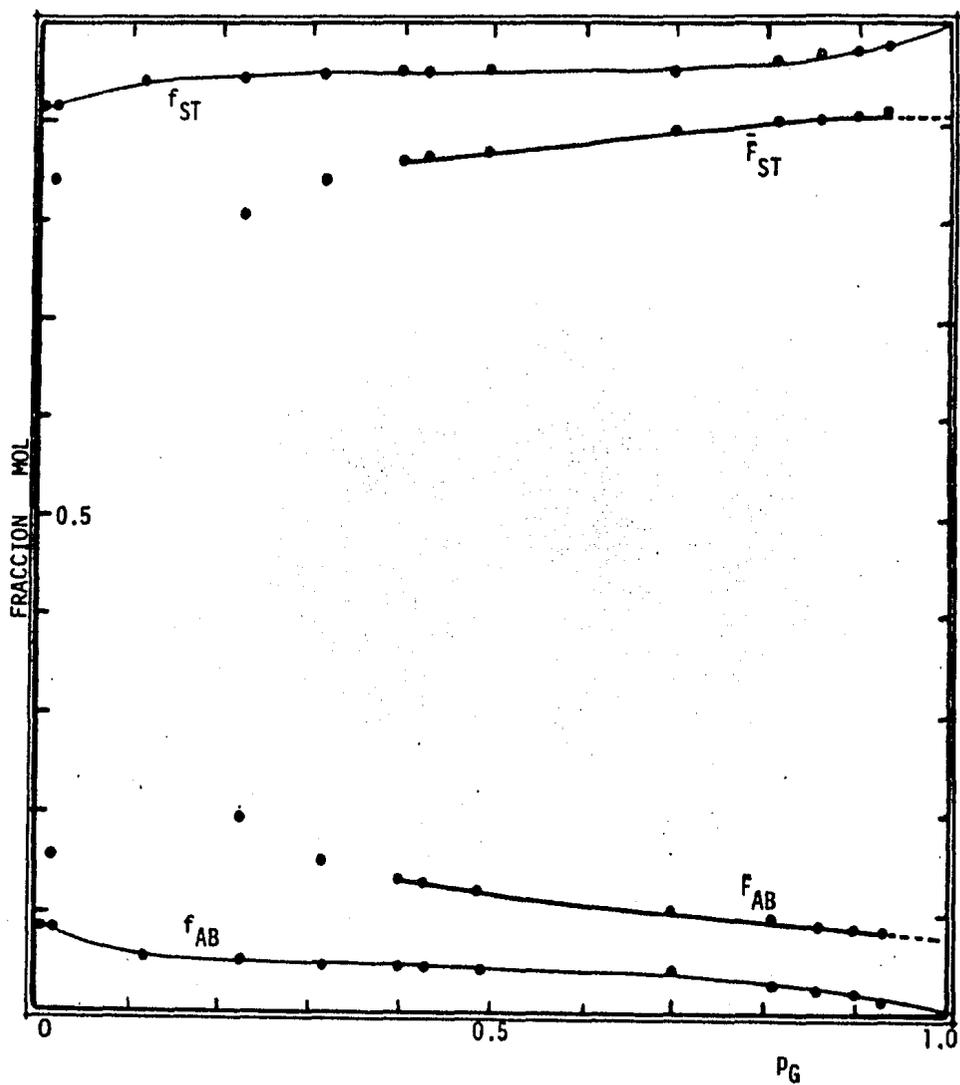


Figura # 6 Composiciones en el monómero y en el copolímero con respecto a la conversión global para la corrida XVII.

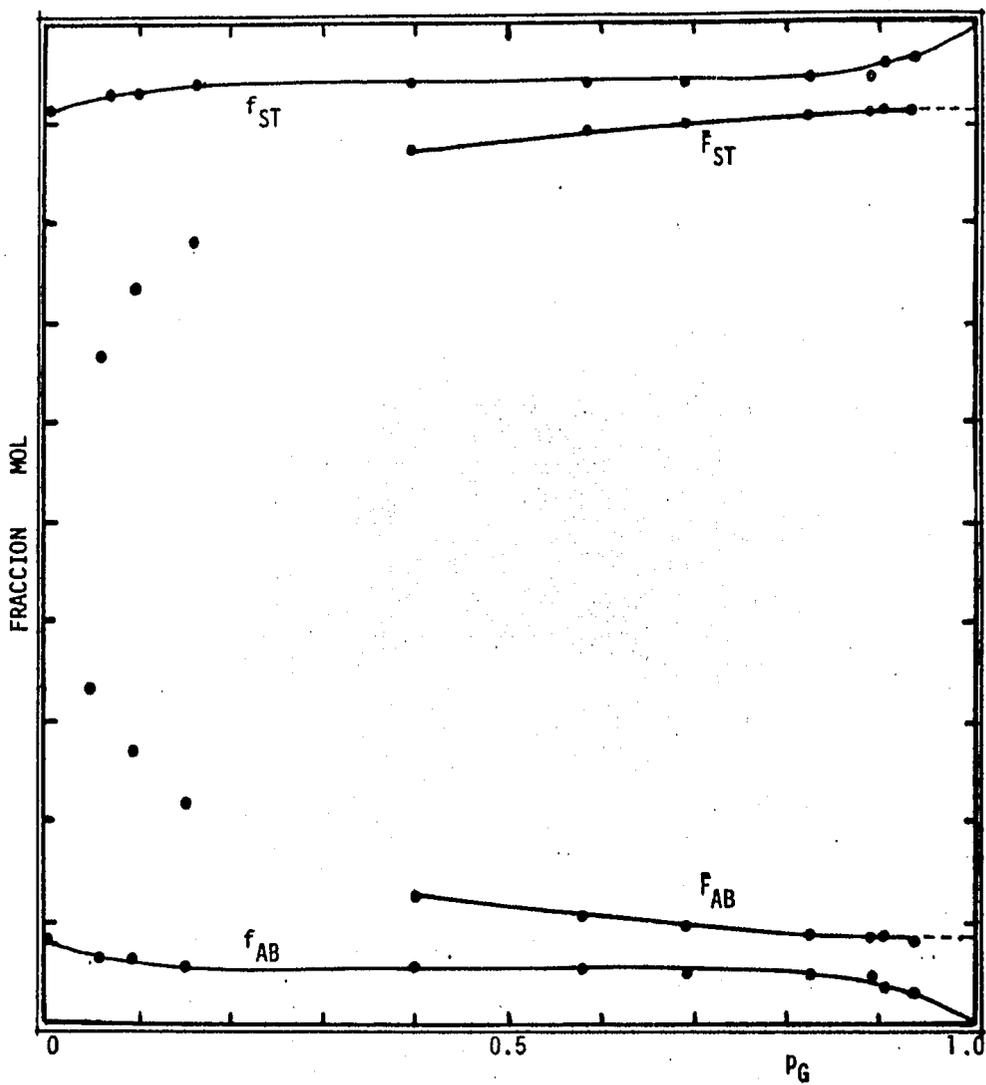


Figura # 7 Composición en el monómero y en el copolímero con respecto a la conversión global para la corrida XVIII.

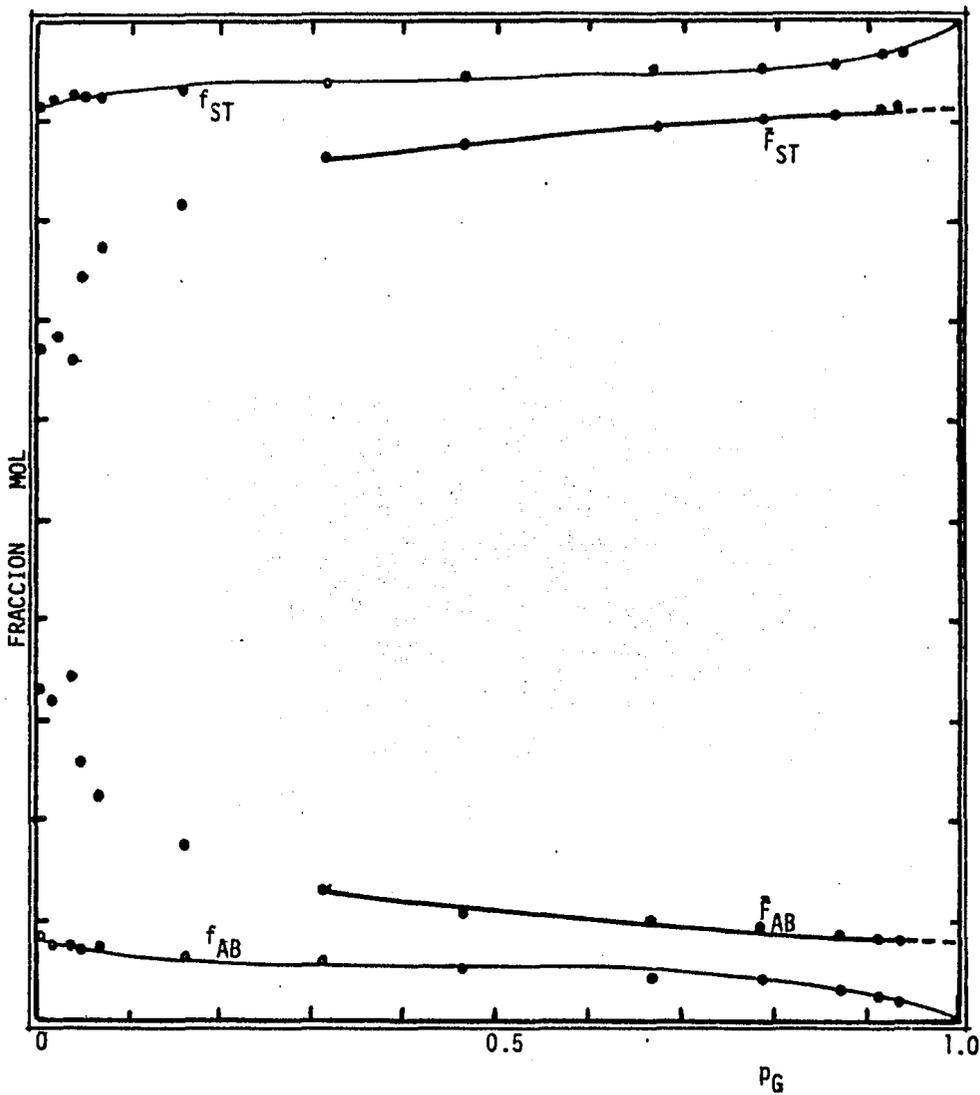


Figura # 8 Composición en el monómero y en el copolímero con respecto a la conversión global para la corrida XX.

monómeros con la conversión global (p_G) y las curvas identificadas con F_{St} , F_{AB} la relación de la composición promedio en el copolímero con la misma conversión.

Las figuras # 9 y 10 hacen la comparación en una escala más amplia para la composición en el monómero. La figura # 11 lo hace para las composiciones en el copolímero.

Al examinar las figuras observamos que

1° La composición del estireno en el monómero es mayor que la composición en el copolímero. El caso simétrico se observa para el acrilato de butilo. Esto ocurre aun cuando la concentración del LSS varía. Ver figuras # 5 a 8.

2° Aparece un punto donde las curvas se cruzan (cuando la conversión es 65 % aproximadamente. Ver figuras 9 y 10.

3° En todos los casos anteriores la composición del estireno en el monómero se incrementa al avanzar la conversión, mientras que la del acrilato de butilo disminuye.

4° La curva que muestra mayor porción de estabilidad es la que se obtiene con una alimentación de LSS de 6 g por carga.

5° Cuando la concentración de jabón es mínima (2 g) se presenta un cambio anormal si comparamos la tendencia de las curvas de composición en el monómero versus la conversión global. Ver figuras # 9 y 10. Encontramos el mismo cambio anormal al examinar las curvas de composición en el copolímero contra la conversión. Ver figuras # 11 y 12.

Discusión

Dada la primera observación, podemos decir que la concen

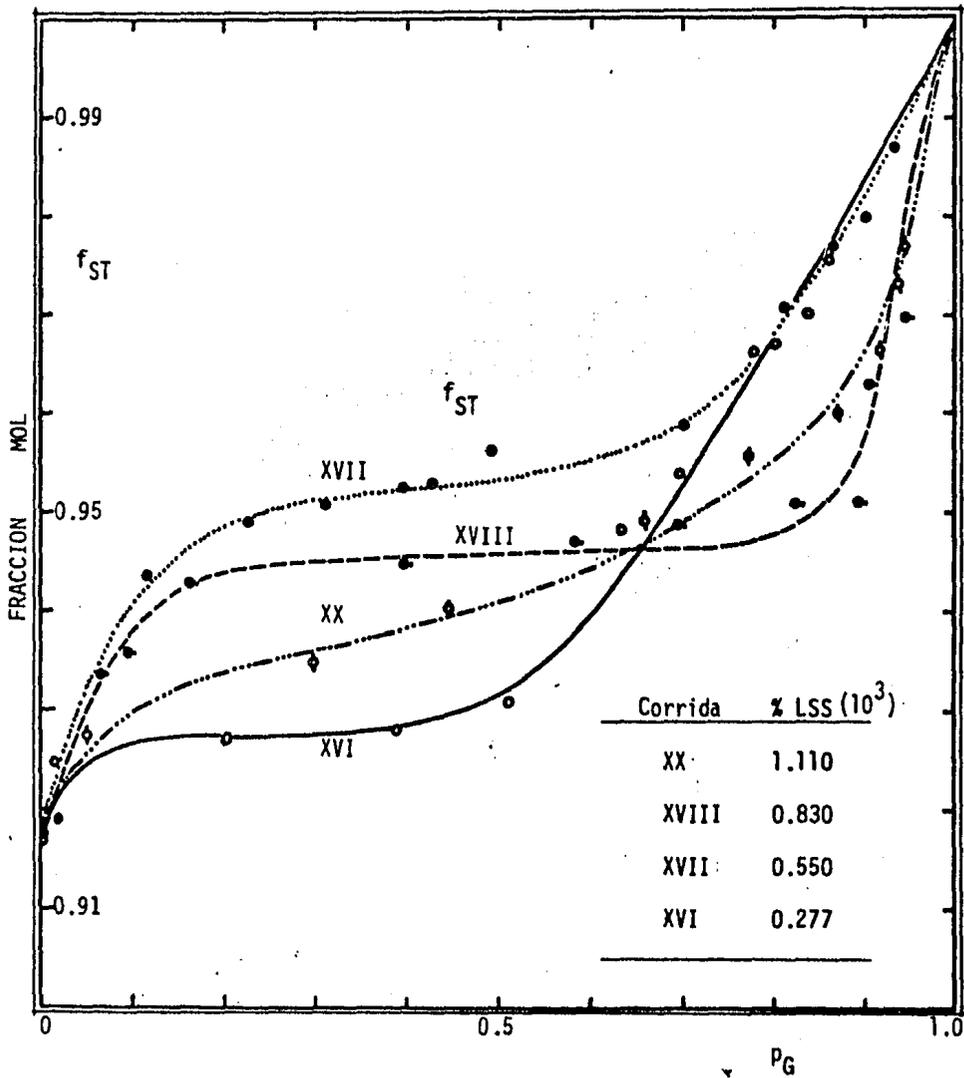


Figura # 9 Comparación de la composición de estireno en el monómero residual con respecto a la conversión global para las corridas XVI, XVII, XVIII y XX.

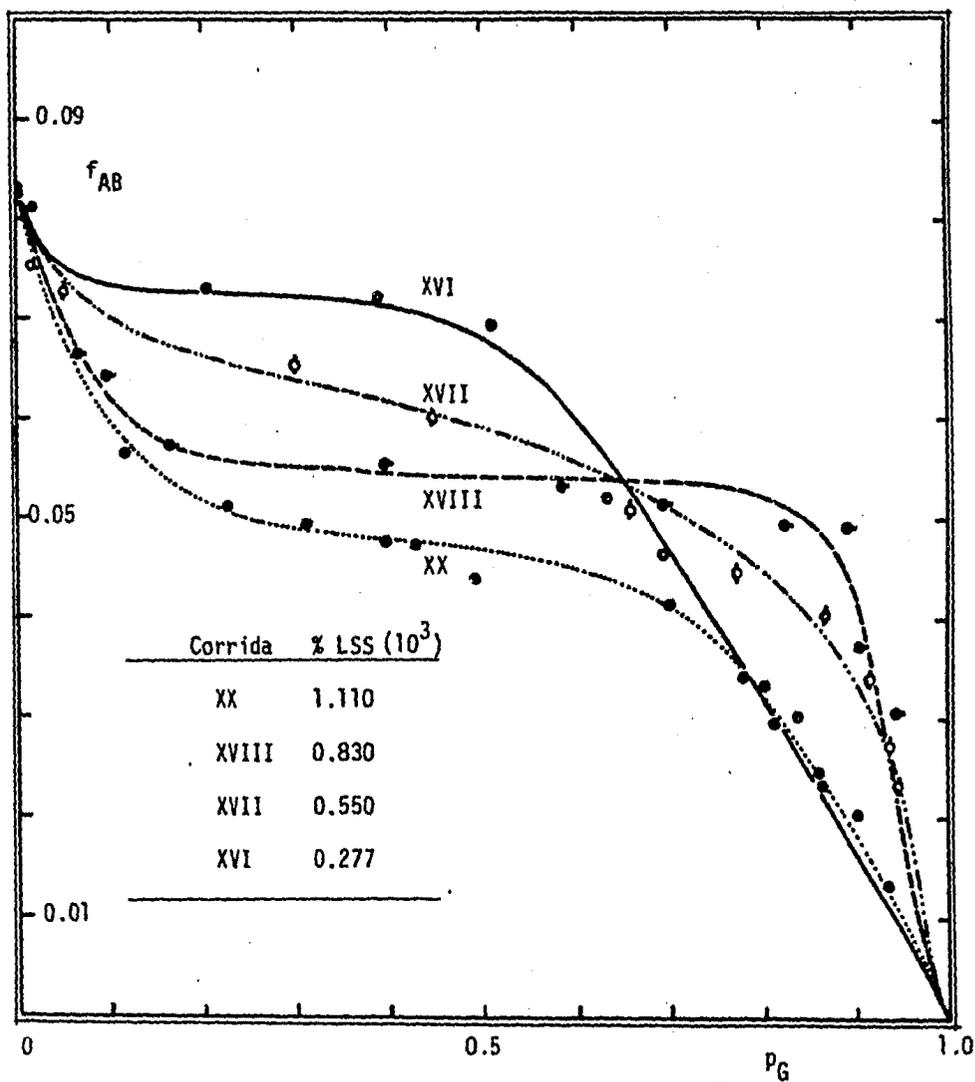


Figura # 10 Comparación de las composiciones del acrilato de butilo en el monómero residual con respecto a la conversión global - para las corridas XVI, XVII, XVIII y XX.

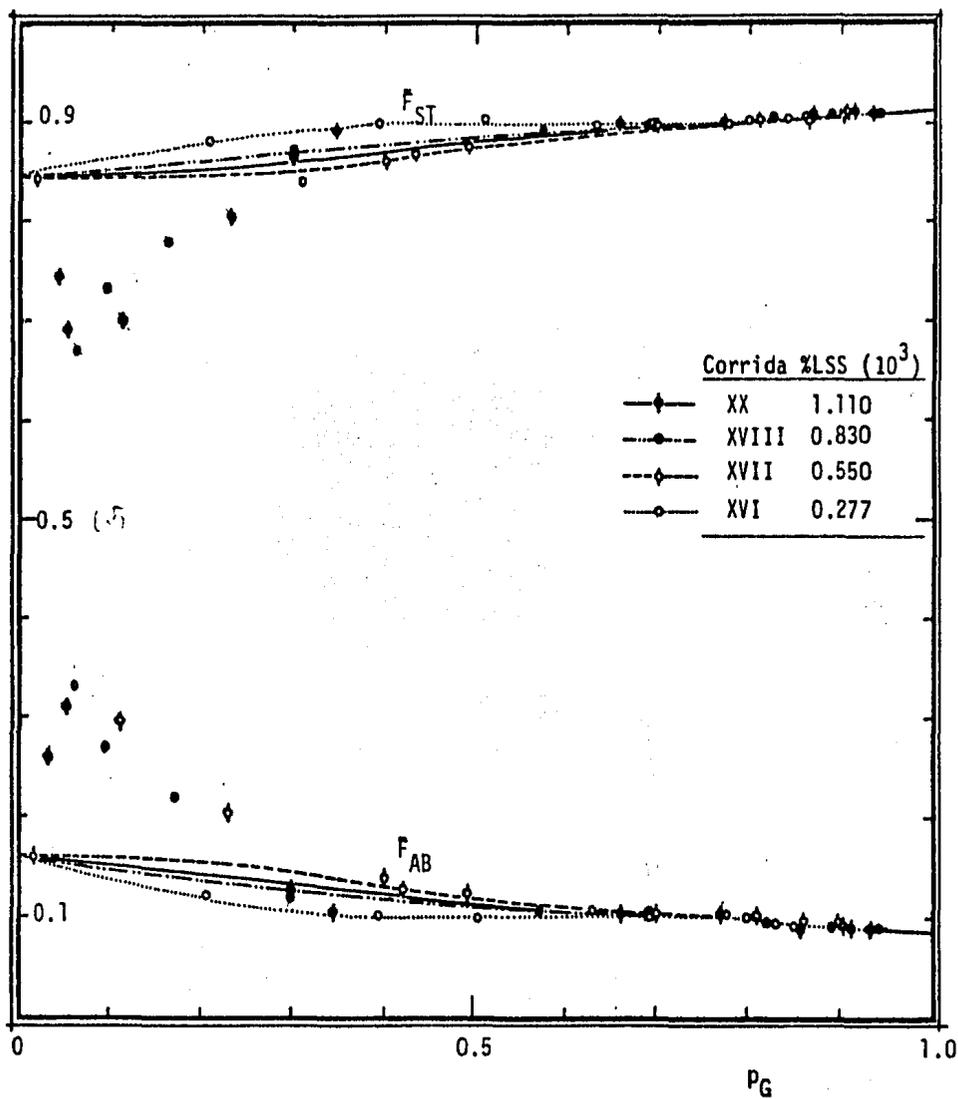


Figura # 11 Comparación de composiciones de estireno y acrilato de butilo en el copolímero con respecto a la conversión global para las corridas XVI, XVII, XVIII y XX.

centración del emulsificante, si bien puede afectar la velocidad de propagación, no tiene efecto significativo en las reactividades de los monómeros. El producto de las reactividades es menor a la unidad ($r_1 r_2 < 1$).

De la segunda observación podemos inferir que aunque la concentración de emulsificante varíe, se obtiene la misma composición en el monómero cuando la conversión alcanza el valor de 65 % fijada de antemano una alimentación de monómeros de 90/10 estireno/acrilato (en volumen).

Cuando la composición del estireno en la alimentación es mayor que la del acrilato de butilo, el copolímero contiene más estireno que acrilato debido a que abunda más el estireno.

Parece ser que cuando se alimentan 6 g de LSS se logra una estabilidad en el número de partículas durante un lapso más prolongado (un intervalo de conversión más amplio: 20 a 80 %).

Si la alimentación de LSS es de 2 g (la mínima), el intervalo de estabilidad es muy corto: 10 a 50 % de conversión. A partir de allí, la composición en el monómero -y por ende en el copolímero- cambia muy rápido con la conversión en favor del monómero más abundante. Suponemos que en este caso se encuentra poco jabón disponible para estabilizar las partículas y por tanto se agota más rápido.

4.4 Efecto del emulsificante en las masas moleculares

La tabla # 8 reúne los resultados de GPC y la figura # 12

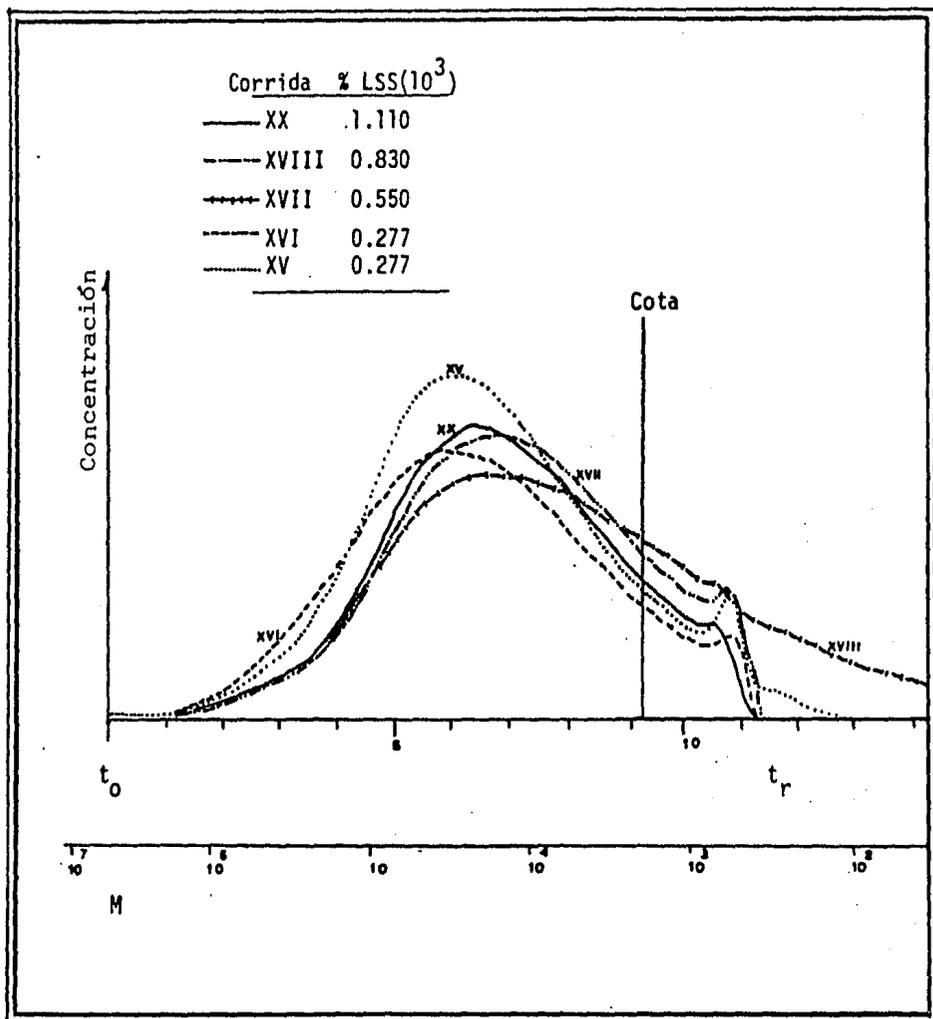


Figura # 12 Comparación de las distribuciones de masas moleculares de los copolímeros de las corridas XV, XVI, XVII, XVIII y XX.

compara las distribuciones de las masas moleculares de los co polímeros de las corridas 90 ST/10 AB.

Al examinar la figura # 12 encontramos otra vez que las distri buciones son bimodales. La segunda moda se localiza en la re- gión de los oligómeros (de masas moleculares menores de 10^3), como cuando estudiamos el efecto del mercaptano en las masas moleculares en el inciso 4.4 de la primera parte.

Volvemos a encontrar el efecto de la temperatura como en la primera parte (inciso 4.2) y que apoya lo que allí discuti mos: cuando controlamos mejor la temperatura de reacción lo-- gramos masas moleculares ligeramente mayores que las masas - que se obtienen cuando la reacción transcurría solamente con- trolando la temperatura del baño de agua. Compárense las dis- tribuciones de las corridas XV y XVI en la figura # 12.

La menor polidispersidad aparece cuando la cantidad de - LSS es de 0.55×10^{-3} % (4 g).

Esperábamos encontrar incremento en las masas molecula-- res promedio en proporción a las cantidades de LSS utilizado en la carga según lo desarrollado en el inciso 2.9.3 pero en- contramos casi la tendencia opuesta: al aumentar de 2 a 6 g - la cantidad de LSS, las masas moleculares decaen y cuando es de 8 g la cantidad del jabón las masas vuelven a incrementar- se.

Discusión

Las desviaciones de las masas moleculares con respecto a los promedios -y que aparecen en la tabla # 8- son menores - que las establecidas en la tabla 4-6 de la primera parte; es decir, están dentro del margen de error experimental. En con_

Tabla # 2 Cinéticas individuales de la corrida XV.

t (min)	p_G	$\%h_{ST}$	f'_{ST}	f'_{AB}	W_{ST} (g)	W_{AB} (g)	n_{ST} (moles)	n_{AB} (moles)
0	0.0	75.05	0.9006	0.0994	83.1420	9.2110	0.7982	0.0719
50	0.3702	75.94	0.9092	0.0908	52.8826	5.2813	0.5077	0.0412
70	0.5753	78.32	0.9286	0.0714	36.4218	2.8005	0.3497	0.0218
90	0.5847	78.89	0.9327	0.0673	35.7730	2.5812	0.3434	0.0201
100	0.7548	79.47	0.9366	0.0634	21.2093	1.4357	0.2036	0.0112
110	0.7745	79.58	0.9374	0.0626	19.5219	1.3037	0.1874	0.0102
120	0.8094	80.58	0.9437	0.0563	16.6115	0.9910	0.1595	0.0077
130	0.8198	80.61	0.9439	0.0561	15.7084	0.9336	0.1508	0.0073
160	0.8493	80.75	0.9448	0.0552	13.1493	0.7683	0.1262	0.0060
170	0.8495	82.47	0.9544	0.0456	13.2653	0.6338	0.1224	0.0049
180	0.8557	82.95	0.9569	0.0431	12.7522	0.5744	0.1225	0.0045

Tabla # 2 Continuación

t (min)	f_{ST}	f_{AB}	N_{ST} (moles)	N_{AB} (moles)	N (moles)	F_{ST}	F_{AB}
0	0.9174	0.0826	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
50	0.9249	0.0751	0.2905	0.0307	0.3212	0.9045	0.0955
70	0.9412	0.0588	0.4485	0.0500	0.4986	0.8997	0.0955
90	0.9446	0.0554	0.4548	0.0517	0.5065	0.8979	0.1003
100	0.9479	0.0521	0.5946	0.0607	0.6553	0.9074	0.1021
110	0.9485	0.0515	0.6108	0.0617	0.6725	0.9083	0.0926
120	0.9538	0.0462	0.6387	0.0641	0.7029	0.9088	0.0917
130	0.9539	0.0461	0.6474	0.0646	0.7120	0.9093	0.0912
160	0.9547	0.0453	0.6720	0.0659	0.7378	0.9107	0.0893
170	0.9626	0.0374	0.6709	0.0669	0.7378	0.9093	0.0907
180	0.9647	0.0353	0.6758	0.0674	0.7432	0.9093	0.0907

Tabla # 3 Cinéticas individuales de la corrida XVI.

t (min)	P _G	%h _{ST}	f' _{ST}	f' _{AB}	W _{ST} (g)	W _{AB} (g)	n _{ST} (moles)	n _{AB} (moles)
0	0.0	75.05	0.9006	0.0994	83.1420	9.2110	0.7982	0.0719
10	0.0130	75.92	0.9090	0.0910	82.8570	9.2949	0.7955	0.0647
50	0.2052	76.23	0.9117	0.0883	66.9208	6.4814	0.6425	0.0506
70	0.3886	76.37	0.9130	0.0870	51.5522	4.9124	0.4949	0.0383
85	0.5102	76.70	0.9158	0.0842	41.4258	3.8037	0.3977	0.0297
100	0.6324	79.50	0.9368	0.0632	31.8034	2.1456	0.3053	0.0167
115	0.6920	80.54	0.9435	0.0567	26.8376	1.6071	0.2577	0.0125
135	0.7763	83.24	0.9583	0.0417	19.7979	0.8615	0.1901	0.0067
145	0.8031	83.44	0.9593	0.0407	17.4442	0.7401	0.1675	0.0058
163	0.8380	84.24	0.9630	0.0370	14.4076	0.5536	0.1383	0.0043
180	0.8617	85.80	0.9697	0.0303	12.3854	0.3870	0.1189	0.0030

Tabla # 3 Continuación

t (MIN)	f_{ST}	f_{AB}	N_{ST} (moles)	N_{AB} (moles)	N (moles)	\bar{F}_{ST}	\bar{F}_{AB}
0	0.9174	0.0826	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.9248	0.0752	0.0027	0.0071	0.0099	0.2764	0.7236
50	0.9270	0.0730	0.1557	0.0213	0.1770	0.8797	0.1203
70	0.9281	0.0719	0.3033	0.0335	0.3368	0.9004	0.0996
85	0.9305	0.0695	0.4005	0.0421	0.4427	0.9048	0.0952
100	0.9480	0.0520	0.4929	0.0551	0.5480	0.8994	0.1006
115	0.9658	0.0342	0.6081	0.0651	0.6733	0.9032	0.0968
145	0.9667	0.0333	0.6307	0.0661	0.6968	0.9052	0.0948
163	0.9697	0.0303	0.6599	0.0675	0.7274	0.9071	0.0929
180	0.9752	0.0248	0.6793	0.0688	0.7482	0.9080	0.0920

Tabla # 4 Cinéticas individuales de la corrida XVII.

t (min)	P _G	$\%n_{ST}$	f'_{ST}	f'_{AB}	W_{ST} (g)	W_{AB} (g)	n_{ST} (moles)	n_{AB} (moles)
0	0.0	75.05	0.9006	0.0994	83.1420	9.2110	0.7982	0.0719
10	0.0157	75.13	0.9017	0.0983	81.9673	8.9358	0.7869	0.0697
40	0.1139	78.74	0.9316	0.0684	76.2625	5.5974	0.7319	0.0437
50	0.2285	79.67	0.9380	0.0620	66.8328	4.4175	0.6416	0.0245
55	0.3137	79.93	0.9396	0.0604	59.5536	3.8283	0.5718	0.0299
60	0.3990	80.29	0.9419	0.0581	52.2794	3.2248	0.5019	0.0252
65	0.4260	80.38	0.9425	0.0575	49.9625	3.0481	0.4797	0.0238
70	0.4904	81.06	0.9466	0.0534	44.5499	2.5132	0.4277	0.0196
90	0.7002	81.64	0.9499	0.0501	26.3003	1.3871	0.2525	0.0108
110	0.8101	84.54	0.9644	0.0356	16.9135	0.6243	0.1624	0.0049
130	0.8639	86.22	0.9714	0.0286	12.2098	0.3595	0.1172	0.0028
150	0.9043	87.21	0.9751	0.0249	8.6181	0.2201	0.0827	0.0017
180	0.9029	89.87	0.9839	0.0161	6.0971	0.0998	0.0585	0.0008

Tabla # 4 Continuación

t (min)	f_{ST}	f_{AB}	N_{ST} (moles)	N_{AB} (moles)	N (moles)	P_{ST}	F_{AB}
0	0.9174	0.0826	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.9186	0.0814	0.0113	0.0021	0.0134	0.8401	0.1599
40	0.9437	0.0563	0.0663	0.0282	0.0945	0.7016	0.2984
50	0.9490	0.0510	0.1566	0.0374	0.1940	0.8072	0.1928
55	0.9504	0.0496	0.2265	0.0420	0.2685	0.8436	0.1564
60	0.9523	0.0477	0.2963	0.0467	0.3430	0.8638	0.1362
65	0.9528	0.0472	0.3185	0.0481	0.3666	0.8688	0.1312
70	0.9562	0.0438	0.3705	0.0523	0.4228	0.8764	0.1236
90	0.9589	0.0411	0.5457	0.0610	0.6068	0.8994	0.1006
110	0.9709	0.0291	0.6358	0.0670	0.7028	0.9047	0.0953
130	0.9766	0.0234	0.6810	0.0691	0.7501	0.9079	0.0921
150	0.9797	0.0203	0.7155	0.0701	0.7856	0.9107	0.0893
180	0.9869	0.0131	0.7397	0.0711	0.8108	0.9123	0.0877

Tabla # 5 Cinéticas de la corrida XVIII.

t (min)	P _G	$\%n_{ST}$	f'_{ST}	f'_{AB}	W _{ST} (g)	W _{AB} (g)	n _{ST} (moles)	n _{AB} (moles)
0	0.0	75.05	0.9006	0.0994	83.1420	9.2110	0.7982	0.0719
10	0.0653	77.17	0.9197	0.0803	79.3907	6.9317	0.7622	0.0541
20	0.0962	77.51	0.9224	0.0776	76.9915	6.4772	0.7392	0.0505
30	0.1625	78.57	0.9304	0.0696	71.9624	5.3833	0.6909	0.0420
40	0.3982	78.91	0.9328	0.0672	51.8432	3.7348	0.4977	0.0291
50	0.5816	79.28	0.9353	0.0647	36.1405	2.5000	0.3470	0.0195
60	0.6930	79.60	0.9375	0.0625	26.5803	1.7720	0.2552	0.0138
80	0.8257	79.89	0.9394	0.0606	15.1216	0.9755	0.1452	0.0076
100	0.8929	79.92	0.9396	0.0604	9.2936	0.5974	0.0892	0.0047
135	0.9076	82.52	0.9547	0.0453	8.1469	0.3866	0.0782	0.0030
180	0.9409	84.21	0.9629	0.0371	5.2556	0.2025	0.0505	0.0016

Tabla # 5 Continuación

t (min)	f_{ST}	f_{AB}	N_{ST} (moles)	N_{AB} (moles)	N (moles)	F_{ST}	F_{AB}
0	0.9174	0.0826	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.9337	0.0663	0.0360	0.0178	0.0538	0.6694	0.3306
20	0.9360	0.0640	0.0590	0.0213	0.0804	0.7346	0.2654
30	0.9427	0.0573	0.1073	0.0299	0.1372	0.7823	0.2177
40	0.9447	0.0553	0.3005	0.0427	0.3432	0.8755	0.1245
50	0.9468	0.0532	0.4512	0.0524	0.5036	0.8960	0.1040
60	0.9486	0.0514	0.5430	0.0580	0.6011	0.9034	0.0966
80	0.9502	0.0498	0.6530	0.0643	0.7173	0.9104	0.0896
100	0.9504	0.0496	0.7090	0.0672	0.7762	0.9134	0.0866
135	0.9629	0.0371	0.7200	0.0688	0.7888	0.9127	0.0873
180	0.9696	0.0304	0.7478	0.0703	0.8180	0.9141	0.0859

Tabla # 6 Cinéticas de la corrida XIX.

t (min)	p _G	$\%n_{ST}$	f'_{ST}	f'_{AB}	W_{ST} (g)	W_{AB} (g)	n_{ST} (moles)	n_{AB} (moles)
0	0.0	75.05	0.9006	0.0994	83.1420	9.2110	0.7982	0.0719
10	0.0950	76.59	0.9145	0.0857	76.4334	7.1460	0.7338	0.0558
20	0.3479	76.67	0.9155	0.0845	55.1345	5.0889	0.5293	0.0397
30	0.5763	77.12	0.9193	0.0807	35.9722	3.1578	0.3454	0.0246
40	0.6689	79.43	0.9364	0.0636	28.6333	1.9448	0.2749	0.0152
50	0.8278	79.83	0.9390	0.0610	14.9331	0.9701	0.1434	0.0076
60	0.8433	79.91	0.9395	0.0605	13.5962	0.8755	0.1305	0.0068
75	0.8935	80.22	0.9415	0.0585	9.2602	0.5754	0.0889	0.0045
90	0.9025	80.67	0.9443	0.0557	8.5029	0.5015	0.0816	0.0039
135	0.9296	81.65	0.9500	0.0500	6.1766	0.3251	0.0593	0.0027
180	0.9843	82.47	0.9539	0.0461	1.3831	0.0668	0.0133	0.0005

Tabla # 6 Continuación

t (min)	f_{ST}	f_{AB}	N_{ST} (moles)	N_{AB} (moles)	N (moles)	\bar{F}_{ST}	\bar{F}_{AB}
0	0.9174	0.0826	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.9294	0.0706	0.0644	0.0161	0.0805	0.7999	0.2001
20	0.9302	0.0698	0.2689	0.0322	0.3011	0.8932	0.1068
30	0.9334	0.0666	0.4529	0.0472	0.5001	0.9056	0.0944
40	0.9477	0.0523	0.5233	0.0567	0.5800	0.9023	0.0977
50	0.9499	0.0501	0.6548	0.0643	0.7191	0.9106	0.0894
60	0.9503	0.0497	0.6677	0.0650	0.7327	0.9112	0.0888
75	0.9519	0.0481	0.7093	0.0674	0.7767	0.9133	0.0867
90	0.9543	0.0457	0.7166	0.0680	0.7845	0.9134	0.0866
135	0.9590	0.0410	0.7389	0.0693	0.8082	0.9142	0.0858
180	0.9622	0.0378	0.7849	0.0713	0.8563	0.9167	0.0833

Tabla # 7 Cinéticas para la corrida XX.

t (min)	P _G	%n _{ST}	f' _{ST}	f' _{AB}	W _{ST} (g)	W _{AB} (g)	n _{ST} (moles)	n _{AB} (moles)
0	0.0	75.05	0.9006	0.0994	83.1420	9.2110	0.7982	0.0719
10	0.0433	76.10	0.9106	0.0894	79.9086	7.8452	0.7672	0.0612
15	0.0498	76.23	0.9117	0.0883	80.5524	7.8017	0.7734	0.0609
22	0.3001	77.31	0.9208	0.0792	59.5185	5.1193	0.5714	0.0399
30	0.4479	78.14	0.9272	0.0728	47.2762	3.7119	0.4539	0.0290
40	0.6581	79.69	0.9381	0.0619	29.6210	1.9545	0.2844	0.0152
50	0.7718	80.86	0.9454	0.0596	19.9243	1.1507	0.1913	0.0090
65	0.8701	81.82	0.9509	0.0491	11.4076	0.5890	0.1095	0.0046
105	0.9166	83.22	0.9582	0.0418	7.3803	0.3220	0.0709	0.0025
150	0.9343	84.97	0.9662	0.0338	5.8625	0.2051	0.0563	0.0016
180	0.9410	86.22	0.9714	0.0286	5.2930	0.1558	0.0508	0.0012

Tabla # 7 Continuación

t (min)	f_{ST}	f_{AB}	N_{ST} (moles)	N_{AB} (moles)	N (moles)	\bar{P}_{ST}	\bar{P}_{AB}
0	0.9174	0.0826	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.9261	0.0739	0.0310	0.0107	0.0417	0.7444	0.2556
15	0.9270	0.0730	0.0249	0.0110	0.0359	0.6933	0.3067
22	0.9347	0.0653	0.2268	0.0319	0.2587	0.8766	0.1234
30	0.9400	0.0600	0.3443	0.0429	0.3872	0.8892	0.1108
40	0.9491	0.0509	0.5138	0.0566	0.5705	0.9008	0.0992
50	0.9552	0.0448	0.6069	0.0629	0.6698	0.9061	0.0939
65	0.9597	0.0403	0.6887	0.0673	0.7560	0.9110	0.0890
105	0.9658	0.0342	0.7274	0.0694	0.7967	0.9130	0.0870
150	0.9724	0.0276	0.7419	0.0703	0.8122	0.9135	0.0865
180	0.9766	0.0234	0.7474	0.0706	0.8180	0.9136	0.0864

Tabla # 8 Resultados de GPC de las corridas XV a XX

Corrida	% LSS (10^3)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_v	PD	$[\eta]$ (dl/g)
XV	0.277	9 975	114 650	949 463	72 773	11.493 6	0.433 147
XVI	0.277	14 025	134 681	643 229	97 507	9.603 0	0.532 540
XVII	0.550	13 423	106 861	587 878	77 347	7.931 0	0.452 200
XVIII	0.830	10 632	85 103	598 616	59 156	8.004 0	0.374 200
XIX	1.110						
XX	1.110	11 872	106 616	868 391	72 308	8.980 7	0.431 180
Promedio		12 488	108 315	674 528	76 580	8.629 7	0.447 480
Desviación		1 534	20 322	131 445	15 920	0.806 2	0.065 630

Solvente: tetrahidr furano

Constantes para la ecuación Mark-Houwink $K = 0.160 \times 10^{-3}$ $= 0.706$

secuencia, no podemos ver el efecto del emulsificante en las masas moleculares. Al menos no con las cantidades del emulsificante que usamos.

...ooOoo...

5. CONCLUSIONES

1. Encontramos un efecto acelerador en la cinética global de copolimerización debido a la concentración del emulsificante (lauril sulfato de sodio) en completa concordancia - con lo que la teoría predice y con los hechos experimentales reportados en la literatura para algunas homopolimerizaciones.

2. Hay buen grado de certeza para afirmar que la cantidad de jabón más conveniente para llevar a cabo copolimerizaciones de estireno-acrilato de butilo corresponde, según la tabla # 2 c. 3, a la de 6 g de LSS.

3. La variación que ocurre en la cinética global por cambios moderados de temperatura ($\leq 2^{\circ}\text{C}$) no resulta significativa si se toman en cuenta conversiones cercanas al 90% y alimentaciones suficientes de emulsificante (> 6 g LSS para una formulación especificada por la tabla # 2 c.3). Sin embargo, puede ser importante si la alimentación del emulsificante es menor y si se consideran conversiones alejadas del 90 %.

4. La concentración del iniciador tiene efectos muy importantes en un sistema de copolimerización como el que aquí se estudia.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Nuessle, A.C. - Kine, B.B.
Ind. Engng. Chem., (1953), 45, 1287
2. Neher, H.T.
Ind. Engng. Chem., (1936), 28, 267
3. Naidus, H.
Ind. Engng. Chem., (1953), 45, 712
4. Hay, P.M. et al
J. Appl. Polym. Sci., (1961), 5, 23
5. Shaw, D.J.
"Química de superficies y coloides", Alhambra, 2ⁿ edición, Barcelona, 1977.
6. Adamson, A.W.
"Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, -
3th edtn., N.Y., 1976.
7. Blackley, D.G.
"Emulsion Polymerization", Applied Sci., London, 1975.
8. Kirk-Othmer
"Encyclopedia of Chemical Technology", 3th edtn., v.22.
9. "Tensoactivos y su Aplicación en La Industria", Soc. -
Quim. Méx., México, 1978.
10. Brandrup :
"Handbook of Polymers",
11. Preston, W.C.
J. Phys. Colloid Chem., (1948), 52, 84.

12. Scarlett, A.J. et al
J. Phys. Chem.,(1927), 31, 1566.
13. Becher, P.
"Emulsions -Theory and Practice-", 2th edtn., A.C.S.
Monograph Series 162, Reinhold, 1966.
14. Scherman, P.
"Emulsion Science", Academic Press, London, 1968.
15. Rodríguez, F.
"Principles of Polymer Systems", McGraw-Hill, N.Y.,
1970.
16. Howland, L.H. et al
Ind. Engng. Chem.,(1952), 44, 762.
17. Odian, G.
"Principles of Polymerization", John Wiley & Sons,
N.Y.,1981.
18. GLUECKAUF, E.
Disc. Faraday Soc., (1949), 7, 199-213.
19. VAN DEEMTER J.J. et al
Chem. Eng. Sci.,(1956),2, 271.
20. LAPIDUS - AMUNDSON
J. Phys. Chem., (1952), 56, 984.
21. LEHMANN, F.A.- BRAUER, G. M.
Analytical Chem. (1961), 33, N^o. 6, 673.
22. STRASSBURGER J. et al
Anal. Chem., (1960),32, 454.
23. EWING. G.W.
"Instrumental Methods of Chemical Analysis"
4th edtn., McGraw-Hill-Kogakusha, 1975.

24. BAUER H.-et al
"Instrumental Analysis"
Allyn & Bacon Inc. Boston, 1978.
25. GROB, R.L.
"Modern Practice of Gas Chromatography"
John Willey-Interscience, NY, 1977.
26. STORCH, J.M.
"Fundamentos de la Cromatografía de Gases"
Alhambra, 2nd edtn., Madrid, 1975.

...ooOoo...