



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

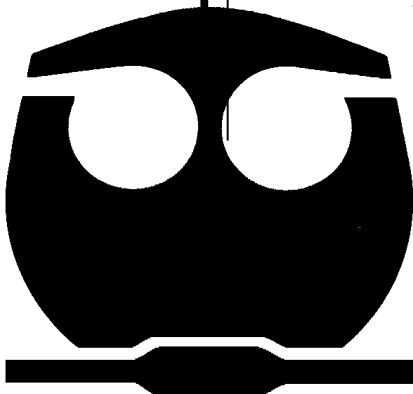
---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**COPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN  
ACRILATO DE BUTILO-ACETATO DE  
VINILO. “EFECTO DEL AGENTE DE  
ENTRECruzAMIENTO EGDMA”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO  
P R E S E N T A  
NORBERTO EMILIO CHARGOY RUIZ**



MÉXICO, D.F.

Febrero 2009.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

Presidente: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

Vocal: CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

Secretario: ENRIQUE SALDIVAR GUERRA

1er sup: MINERVA ESTELA TELLEZ ORTIZ

2do sup: EDUARDO VIVALDO LIMA

Sitio donde se desarrolló el tema:

Faculta de Química, UNAM laboratorio 324 Edif. D.

Asesor

Sustentante

---

**CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS**

---

**NORBERTO EMILIO CHARGOY RUIZ**

Dedico este trabajo con enorme cariño:

A la memoria de mi gran abuelo Emilio Ruíz Rabia:

A tu memoria dedico este trabajo, con quien compartí mi incansable niñez y tus valiosas enseñanzas, enorme cariño y dedicación en gran parte mi vida.

A mi esposa Jhazmín Miranda por creer en mí apoyándome y brindándome su amor en todo momento; de quien aprendo muchas cosas y no deja de maravillarme cada día que paso a su lado. Porque nunca pierdas tu dulzura, espontaneidad y comprensión. Cuentas con un verdadero amigo que con amor y ternura estará a tu lado hasta que nuestro amor muera.

Gracias Amor...

A mis padres Norberto Chargoy Del Valle y Beatriz F. Ruíz Avendaño por su enorme e inagotable apoyo hacia nosotros e inquebrantable fe en mí. Gracias por todo su amor que siempre me acompaña y que nada borrará. Gracias toda mi vida.

A mis hermanos César y Daniel por ser lo que son. Que este trabajo sea el detonante para que terminen con éxito sus carreras y luchen por sus ideales.

Cuentan conmigo hoy y siempre.

A Dios por darme el ser y por permitirme observar lo maravilloso de este mundo, enseñarme que la vida hay que vivirla, compartirla y luchar por ella.

Sirvan estas líneas para externar mi mas profundo y sincero agradecimiento a las siguientes personas e instituciones.

Al M. C. Carlos Guzmán de las Casas por la asesoría en este trabajo, su cátedra y enseñanza en los cursos de polímeros e ingeniería de proyectos, su gran disponibilidad siempre que lo he requerido, confianza y sobre todo su amistad.

Eres y seguirás siendo un ejemplo para muchos jóvenes inquietos como yo.

Mil gracias Carlos.

Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima por su apoyo incondicional y asesoría para la realización de esta tesis, así como su gran amistad y lucha por la vanguardia en investigación del área de polímeros.

Al Dr. Alfonso González Montiel. Por ser uno de los motores que impulsaron mi desempeño profesional y que siempre me apoyo en todo momento.

A mis amigos Roberto Zamítiz, Julián Zúñiga, Vladimir Velasco porque hemos compartido momentos inolvidables.

A mis profesores de Preparatoria Q. Ángel Andrade Lobato y Q. Guillermina Salazar Vela por sus valiosas enseñanzas y dedicación en mi persona.

A mis familiares y amigos que siempre me han apoyado.

A mi querida y valiosa Universidad Nacional Autónoma de México por su inalcanzable lucha por el conocimiento.

Con admiración....

A los hombres comprometidos consigo mismos, conscientes de su naturaleza, situación y potencial, en búsqueda continua de nuevos retos y excelencia que les permita sentirse satisfechos en las diferentes etapas y actividades de su vida.

Con Respeto...

A los hombres que intuyen su naturaleza y potencial, pero que carecen de capacidad de decisión para salir de su cautiverio.

Y con Esperanza...

A los hombres con espíritu y actitud de dependencia, que desconocen su naturaleza y su potencial y viven en el mar de la insatisfacción y de la mediocridad.

---

## Índice

Introducción	10
Objetivos	12
Capítulo 1.- Bases Teóricas	
1.1. ¿Qué es un polímero?	13
1.2. Mecanismos de Polimerización	13
1.2.1 Polimerización por pasos	14
1.2.2 Polimerización por adición o radicales libres	17
1.3. Homopolimerización	21
1.4. Copolimerización	22
1.4.1 Clasificación de los copolímeros según su estructura	23
1.4.2 Reacciones de copolimerización	27
1.4.3 Agente entrecruzante	28
1.4.4 Efecto gel (Trommsdorff o Norrish-Smith)	29
1.5. Técnicas de Polimerización en emulsión	29
1.5.1 Reactores por lotes ( Batch)	30
1.5.2 Reactores Semicontinuos	30
1.6. Procesos de Polimerización	31
1.7. Polimerización en Emulsión	31
1.7.1 ¿Cómo nació la polimerización en emulsión?	31
1.7.2 Descripción del proceso	32
1.7.3 La teoría de Harkins	34
1.7.4 La teoría de Smith-Ewart	40
1.7.5 Curva de conversión típica para una reacción de polimerización en emulsión por lotes	42

---

## Capítulo 2.- Modelamiento Experimental

2.0	Diseño Experimental	46
2.1	Equipo de polimerización en emulsión	46
2.2	Diseño General de las variables de experimentación	48
2.3	Condiciones generales de experimentación	49
2.4	Formulaciones	49
2.5	Determinaciones experimentales	51
2.6	Procedimiento	52
2.6.1	Gravimetría para determinar el porcentaje de sólidos y el grado de conversión	52
2.6.2	Método de prueba para la distribución y tamaños de partículas en emulsiones por dispersión de luz	53
2.6.3	Métodos de prueba para determinar el porcentaje de gel látex (material entrecruzado) en el copolímero	53
2.6.3.1	Técnica de extracción soxhlet	54
2.6.3.2	Técnica de ultra centrifugación	55
2.6.3.3	Técnica de hinchamiento	55

## Capítulo 3.- Resultados y Análisis

3.1	Resultados experimento no.1 70%AB-30%VAM + 0% EGDMA	56
3.1.1	<i>Formulación</i>	
3.1.2	<i>Condiciones de reacción</i>	
3.1.3	<i>Determinaciones Experimentales</i>	
3.1.3.1	<i>Gravimetría: porcentaje de sólidos y avance de reacción</i>	
3.1.3.2	<i>Tamaño de partícula</i>	
3.1.3.3	<i>% de Geles (grado de entrecruzamiento)</i>	
3.2	Resultados experimento no.2 70%AB-30%VAM + 0.3% EGDMA	59



---

3.2.1	<i>Formulación</i>	
3.2.2	<i>Condiciones de reacción</i>	
3.2.3	<i>Determinaciones Experimentales</i>	
3.2.3.1	<i>Gravimetría: porcentaje de sólidos y avance de reacción</i>	
3.2.3.2	<i>Tamaño de partícula</i>	
3.2.3.3	<i>% de Geles (grado de entrecruzamiento)</i>	
3.3	Resultados experimento no.3 70%AB-30%VAM + 0.6% EGDMA	61
3.3.1	<i>Formulación</i>	
3.3.2	<i>Condiciones de reacción</i>	
3.3.3	<i>Determinaciones Experimentales</i>	
3.3.3.1	<i>Gravimetría: porcentaje de sólidos y avance de reacción</i>	
3.3.3.2	<i>Tamaño de partícula</i>	
3.3.3.3	<i>% de Geles (grado de entrecruzamiento)</i>	
3.4	Resultados experimento no.4 60%AB-40%VAM + 0% EGDMA	63
3.4.1	<i>Formulación</i>	
3.4.2	<i>Condiciones de reacción</i>	
3.4.3	<i>Determinaciones Experimentales</i>	
3.4.3.1	<i>Gravimetría: porcentaje de sólidos y avance de reacción</i>	
3.4.3.2	<i>Tamaño de partícula</i>	
3.4.3.3	<i>% de Geles (grado de entrecruzamiento)</i>	
3.5	Resultados experimento no.5 60%AB-40%VAM + 0.3% EGDMA	64
3.5.1	<i>Formulación</i>	
3.5.2	<i>Condiciones de reacción</i>	
3.5.3	<i>Determinaciones Experimentales</i>	
3.5.3.1	<i>Gravimetría: porcentaje de sólidos y avance de reacción</i>	
3.5.3.2	<i>Tamaño de partícula</i>	
3.5.3.3	<i>% de Geles (grado de entrecruzamiento)</i>	
3.6	Resultados experimento no.6 60%AB-40%VAM + 0.6% EGDMA	67

---

3.6.1	<i>Formulación</i>	
3.6.2	<i>Condiciones de reacción</i>	
3.6.3	<i>Determinaciones Experimentales</i>	
3.6.3.1	<i>Gravimetría: porcentaje de sólidos y avance de reacción</i>	
3.6.3.2	<i>Tamaño de partícula</i>	
3.6.3.3	<i>% de Geles (grado de entrecruzamiento)</i>	
3.7	Análisis de Resultados.	69
	Capítulo 4.- Conclusiones y Recomendaciones	78
	Anexo 1	81
	Anexo 2	95
	Bibliografía	109

## Introducción

El estudio de los procesos de producción de polímeros ramificados y entrecruzados es de gran importancia e interés, dadas sus propiedades especiales y múltiples aplicaciones. Los polímeros entrecruzados tienen una estructura no lineal debida a la presencia de monómeros con más de una doble ligadura y reacciones de transferencia que permiten la formación de ramificaciones y formación de redes tridimensionales, o a la presencia de monómeros con más de dos grupos funcionales susceptibles de reaccionar por un mecanismo de crecimiento por etapas. Estos materiales tienen una gran resistencia mecánica y química, así como una gran capacidad de resistencia a solventes, lo que permite entre muchas otras, regular sus propiedades químicas y físicas, su comportamiento mecánico, térmico, sus características ópticas, y su desempeño final.

Entre las muchas aplicaciones de este tipo de materiales se pueden mencionar: mecanismos de curado de resina para recubrimientos, cosméticos, modificadores de impacto, adhesivos, hidrogeles para uso biomédico o farmacéutico, hidrogeles polielectrolíticos (super absorbentes), aplicaciones cromatográficas, piezas dentales “postizas”, lentes de contacto, en la industria automotriz, en la aeronáutica, materiales para separación y ultra filtración, así mismo como materiales resistentes a ruido y vibraciones extremas, plásticos de ingeniería, nanotecnología, etc.

Debido a la importancia de este tipo de materiales, cuyo estudio sistemático inicia en la década de los treinta, se han escrito varios artículos de revisión (reviews) en los últimos 20 años. Entre los mas recientes, se pueden mencionar los de Hild, Kavanagh y Ross-Murphy, Capek, Zhu, Tobita y los del grupo Dusek <sup>(refs 1-6)</sup>. Un método importante para la obtención de polímeros entrecruzados es la copolimerización en emulsión, ya que desde el punto de vista comercial tiene aplicaciones importantes en la producción de recubrimientos y adhesivos.

Los procesos de polimerización en emulsión tienen ventajas importantes sobre los procesos en masa y solución, tales como la posibilidad de producir polímeros de alto peso molecular con alta rapidez de polimerización y mayor facilidad de control de temperatura, debido a la baja viscosidad del medio reaccionante, logrando de esta manera que los problemas térmicos y viscosos sean mucho menos significativos que en una polimerización en masa.

Por otra parte la copolimerización permite la síntesis de un número ilimitado de diferentes productos poliméricos industriales. La industria química mexicana produce diversas sustancias que pueden ser usadas en la síntesis de polímeros útiles en un sin número 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 aguerrida competencia que se vive en estos tiempos de economía globalizada.

Debido a esto en este trabajo se estudia el efecto de un agente de entrecruzamiento (etilen glicol dimetacrilato EGDMA), en la copolimerización de acrilato de butilo y acetato de vinilo en emulsión, además de la caracterización del copolímero.

Se expone además de manera condensada las teorías desarrolladas sobre la copolimerización en emulsión y de agentes de entrecruzamiento. Así mismo se expone la discusión de los resultados obtenidos de la síntesis y caracterizaciones de los experimentos realizados durante 1 año de trabajo, además se señalan algunas rutas posibles de otras investigaciones en este ámbito.

## Objetivos

Este trabajo tiene como objetivos principales los siguientes:

- 1) Sintetizar copolímeros de Acrilato de Butilo (AB) con Acetato de Vinilo (VAM) en emulsión, mediante una adición en semicontinuo utilizando etilen glicol dimetacrilato como agente entrecruzante (EGDMA).
- 2) Seguir la cinética de polimerización mediante gravimetría para obtener las curvas de conversión total, conversión instantánea y cantidad de sólidos.
- 3) Analizar el efecto del agente entrecruzante sobre: la cinética de polimerización, el tamaño de partícula y el grado de entrecruzamiento.
- 4) Comparar los efectos producidos en el grado de entrecruzamiento en la síntesis de copolímeros de Acrilato de Butilo (AB) con Acetato de Vinilo (VAM).
- 5) Utilizar técnicas de caracterización que permitan conocer: la mejor manera para operar un reactor de polimerización en emulsión, los cuidados que se deben de tener, los pasos y/o procedimientos a seguir, y contar con elementos suficientes para decidir qué método o técnica utilizar de acuerdo a las propiedades del copolímero en estudio.

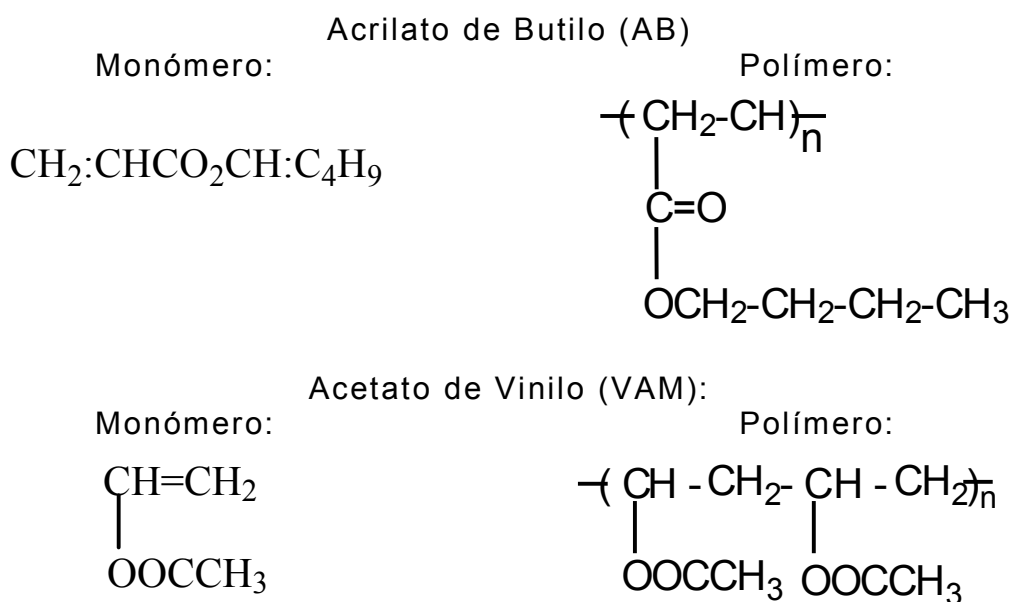
## BASES TEORICAS

### 1. GENERALIDADES SOBRE POLÍMEROS

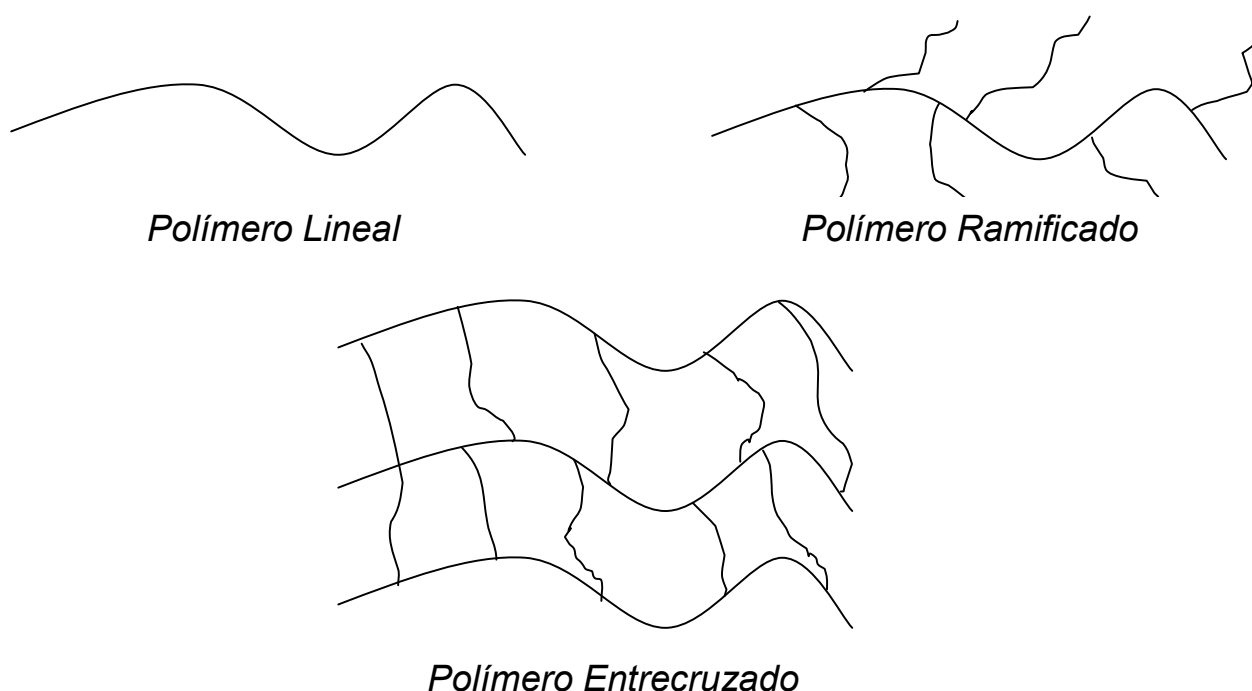
#### 1.1 ¿Qué es un polímero?

Un polímero es un compuesto molecular natural ó sintético, múltiplo de unidades químicas más simples y unidas químicamente<sup>(1)</sup>. Estas unidades simples provienen de entidades químicas llamadas monómeros. La acción de las reacciones químicas por la cual los monómeros se transforman en polímeros se denomina polimerización. En una molécula polimérica pueden existir miles de elementos estructurales, por ejemplo, las proteínas son polímeros naturales, en donde sus monómeros son los aminoácidos y frecuentemente tienen pesos moleculares por arriba de  $10^6$ . En la mayoría de los polímeros comerciales de mayor demanda, los pesos moleculares promedio están en el intervalo de  $2 \times 10^3$  a la  $3 \times 10^5$ .

Ejemplo:



La repetición de las unidades puede ser lineal, ramificada o entrecruzada y dependerá de la naturaleza química de dichas unidades y de las condiciones de reacción. Ver figura (1.1).

**Figura 1.1**

## **1.2 Mecanismos de polimerización**

Los mecanismos de polimerización se pueden considerar dentro de dos categorías fundamentales <sup>(2)</sup>:

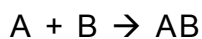
- a) Polimerización por pasos o policondensación.
- b) Polimerización por adición o crecimiento de cadena.

Aunque esta clasificación puede no ser universal, se ha encontrado una gran aceptación. De estos dos mecanismos, pueden resultar diferentes estructuras de cadenas; algunas de las razones de las diferencias entre los mecanismos de polimerizaciones por pasos y por adición se muestran en la tabla (1.1) <sup>(3)</sup>.

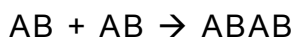
### **1.2.1 Polimerización por pasos**

La característica primaria de una polimerización por pasos, es que cualquiera de las dos especies en una mezcla de reacción puede reaccionar una con otra. Para ilustrar esto, considérese la síntesis de un poliéster proveniente de un diol y un diácido.

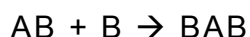
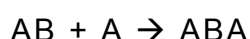
El primer paso en la reacción, es la reacción de los monómeros diol y diácido para formar un dímero:



Un segundo paso es la reacción del dímero con otro dímero para formar un tetrámero,



Del dímero con los monómeros para formar, trímeros, etc.



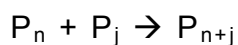
**Tabla 1.1**

*Diferencias entre los mecanismos de polimerización.*

<b>MECANISMO POR ADICION Radicalica (no viviente)</b>	<b>MECANISMO POR PASOS Lineal</b>
Solo las reacciones de crecimiento del grupo activado adicionan unidades y una unidad a la vez.	Cualquiera de las dos especies moleculares puede reaccionar.
La concentración de monómero decrece continuamente a lo largo de la reacción.	El monómero desaparece pronto en la reacción; con un grado de polimerización de 10, menos del 1% del monómero presente.
El polímero de alto peso molecular se forma muy rápido: el peso molecular del polímero cambia poco a lo largo de la reacción	El peso molecular del polímero se incrementa continuamente a lo largo de la reacción.
Tiempo largos de reacción producen altas conversiones pero afectan poco el peso molecular.	Se requieren tiempos largos de reacción para obtener altos pesos moleculares.
La mezcla de reacción solo contiene monómero, polímero y solo $10^{-8}$ partes de cadenas que crecen.	En cualquier momento de la reacción, todas las especies están presentes en una distribución calculable.



Estas reacciones pueden ser generalizadas fácilmente a:



Donde  $P_n$  puede representar una cadena en crecimiento con  $n$  unidades monoméricas. De esta manera, la longitud de la cadena es construida en pasos por reacciones entre cualquiera de las dos cadenas en crecimiento.

Con este mecanismo, el peso molecular de la masa reaccionante no se incrementa significativamente hasta que casi todo el monómero ha reaccionado. Esto requiere de altos niveles de conversión de monómero, para producir un polímero con alto peso molecular. Además, una característica importante de este tipo de reacción por pasos es que existe un producto secundario de condensación de bajo peso molecular como podría ser agua o el ácido clorhídrico.

El tipo de producto formado en una polimerización por condensación se determina por la funcionalidad de los monómeros, es decir, por el número promedio de grupos funcionales por molécula de monómero. Los monómeros monofuncionales solo darán productos de bajo peso molecular. Los monómeros bifuncionales darán polímeros lineales y los monómeros polifuncionales pueden producir lineales, ramificados y entrecruzados. La tabla (1.2) enumera algunos grupos representativos de la polimerización por pasos.

**Tabla 1.2**

*Ejemplos de grupos funcionales*

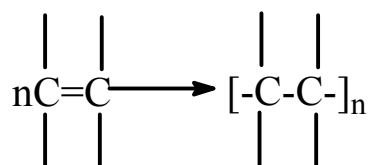
REACTIVOS	UNION CARACTERISTICA	NOMBRE
-OH + -COOH	-COO-	POLIÉSTER
-COOH + -NH <sub>2</sub>	-CO-NH-	POLIAMIDA
-COOH + -COOH	-OC-O-CO-	POLIANHIDRIDO
-NCO + -OH	-O-CO-NH-	POLIURETANO
-NCO + -NH <sub>2</sub>	-NH-CO-NH	POLIUREA
-OH + -OH	-O-	POLIÉTER

### 1.2.2 Polimerización por adición o radicales libres

En contraste con la polimerización por pasos, la polimerización por adición es la reacción química entre monómeros que tienen doble enlace carbono-carbono (enlace  $\pi$ ), aunque los éteres cíclicos como los óxidos de etileno o de propileno y los aldehídos se polimerizan también de esta manera, la mayor parte de las reacciones de adición son del tipo vinílico.

Esta polimerización se caracteriza porque los intermediarios del proceso (radicales libres, iones o complejos metálicos) son transitorios y no pueden aislarse.

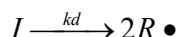
La reacción se efectúa con rapidez mediante intermediarios de transición para llegar al polímero final, en donde el efecto global del proceso de polimerización es abrir uno de los múltiples enlaces y efectuar un reordenamiento para crear esencialmente secuencias lineales de unidades de monómero combinadas. En esta forma simple, la polimerización por adición de un compuesto con carbón insaturado puede representarse de la siguiente manera:



Los radicales libres o iones sufren entonces reacciones de propagación, donde una vez iniciada la cadena, las unidades monoméricas se van añadiendo a ella con gran rapidez y el peso molecular de esa unidad aumenta en fracciones de segundo. En consecuencia, la concentración de monómero disminuye constantemente a lo largo de la reacción. Además, un tiempo de reacción prolongado tiene poco efecto sobre el peso molecular, pero sí permite obtener mayores rendimientos aunque en cualquier momento de la reacción se tienen monómero sin reaccionar, cadenas completas de polímero y una baja de concentración de cadenas en formación. Durante esta etapa, puede darse también el caso de que haya un radical polimérico en crecimiento que sustraiga un átomo de hidrógeno de una cadena de polímero ya terminada. Esta cadena de polímero terminada se convierte entonces en un radical y comienza de nuevo su crecimiento para dar lugar a una ramificación.

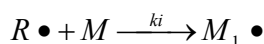
La polimerización por adición es entonces una reacción en cadena que consiste en una secuencia de tres pasos: *iniciación*, *propagación*, y *terminación*.

Este tipo de polimerización se inicia por especies reactivas **R** producidas de un compuesto **I** denominado iniciador. Las especies reactivas pueden ser radicales libres, cationes o aniones que se adicionan a la molécula de monómero para abrir el enlace  $\pi$  y formar un nuevo radical, catión o anión. El paso de iniciación contempla dos reacciones. La primera es la producción de radicales libres que en el caso habitual es la disociación homolítica de un iniciador o especie catalítica **I** para producir un par de radicales **R•**:

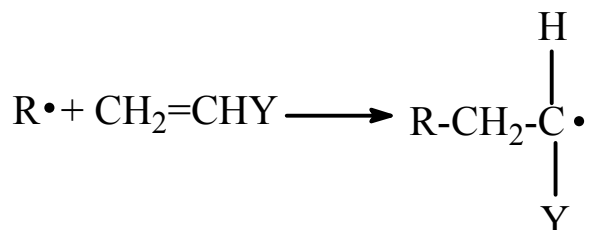


donde **kd** es la constante de rapidez para la disociación del catalizador.

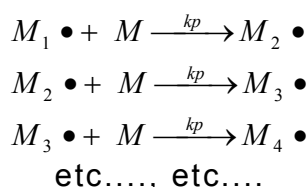
La segunda parte de la iniciación involucra la adición de este radical a la primera molécula de monómero para producir la cadena iniciante de especies **M<sub>1</sub>•**:



donde **M** representa una molécula de monómero y **ki** es la constante de velocidad para el paso de iniciación. Para la polimerización del  $\text{CH}_2=\text{CHY}$ , la ecuación toma la forma:



La propagación consiste en el crecimiento de **M<sub>1</sub>•** por adiciones sucesivas de gran número -cientos o tal vez miles- de moléculas de monómero. Cada adición crea un nuevo radical que tiene la misma identidad que el anterior, excepto en que éste es mayor por una unidad estructural. Las adiciones sucesivas pueden representarse así:



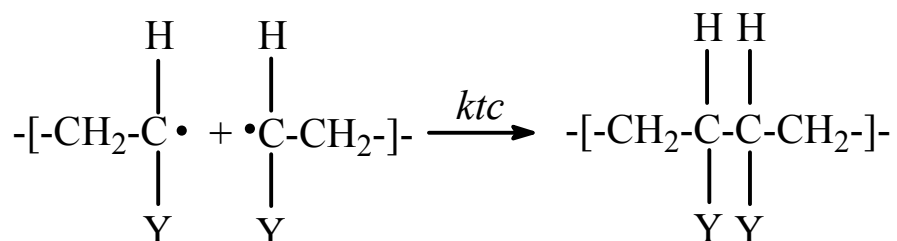
o en términos generales



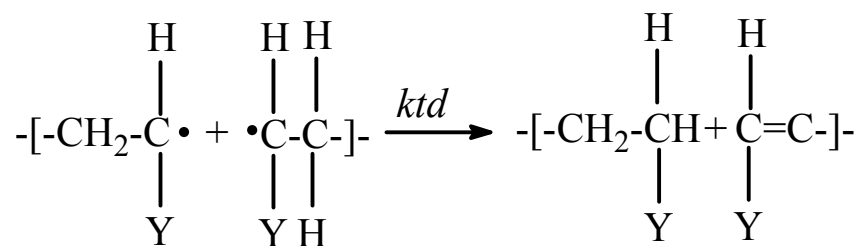
en donde ***kp*** es la constante de rapidez de propagación. La propagación con crecimiento de la cadena a altas proporciones de polímero toma lugar muy rápidamente. Los valores de ***kp*** para la mayoría de los monómeros está en el intervalo de  $10^2 - 10^4$  litros/mol-seg. Esta es una constante de rapidez grande, mayor que aquellas encontradas en las polimerizaciones por pasos.

En algún punto, la cadena de polímero propagada cesa de crecer y termina. La terminación con aniquilación de los radicales ocurre por reacción bimolecular entre los radicales, esto es.

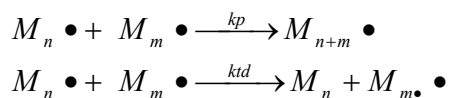
Dos radicales reaccionan uno a otro por *combinación o adición*:



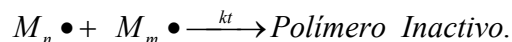
Mas raramente, por *dismutación*, en donde el radical hidrógeno que está en posición beta a un centro radical es transferido a otro centro radical. Esto termina con la formación de moléculas de polímero, una saturada y otra insaturada:



La terminación puede también ocurrir por una combinación de adición y dismutación. Los dos modos diferentes de terminación puede representarse en términos generales como:



donde ***k<sub>tc</sub>*** y ***k<sub>td</sub>*** son las constantes de rapidez para la terminación por adición y dismutación respectivamente. Se puede expresar también el paso de terminación por:

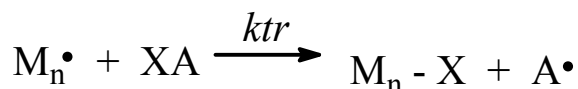


donde el modo particular de terminación no se especifica y

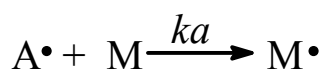
$$kt = k_{tc} + k_{td}$$

El término polímero inactivo, significa la cesación del crecimiento de los radicales propagantes. La reacción de propagación puede proceder indefinidamente hasta que todo el monómero en un sistema de reacción se agote sino hubiera una fuerte tendencia a la terminación. Cabe destacar que las constantes de rapidez de terminación típicas están en el rango de  $10^6 - 10^8$  litros/mol-seg u órdenes de magnitud mayores que las constantes de rapidez de propagación, El valor grande de ***kt*** (***k<sub>tc</sub>*** o ***k<sub>td</sub>***) comparada con ***kp*** no evita la propagación, porque las especies radicales están presentes en concentraciones muy bajas y además la rapidez de polimerización es dependiente solo a la  $\frac{1}{2}$  potencia de ***kt***.

En muchos sistemas de polimerización, se observa que el peso molecular del polímero es mas bajo que el predicho en base a las cantidades observadas experimentalmente en la terminación por adición y dismutación. Este efecto se debe a la terminación prematura de un polímero en crecimiento, por la transferencia de hidrógeno u otro átomo o especie a éste, de algún compuesto presente en el sistema como puede ser el monómero, el iniciador, o el solvente, según sea el caso. Estos desplazamientos de radicales se les denomina reacciones de *transferencia de cadena* y pueden representarse como:



donde XA puede ser el monómero, iniciador, solvente u otra sustancia, agente de entrecruzamiento y la mas importante para esta tesis la transferencia de cadena del polímero muerto (dead polimer), X es el átomo o la especie transferida y ***k<sub>tr</sub>*** es la constante de rapidez de transferencia de cadena. La transferencia de cadena termina con la producción de un nuevo radical A, que después reinicia la polimerización:



donde  $k_a$  es la constante de rapidez de la producción del nuevo radical. Por lo tanto, la transferencia de cadena es una reacción de rompimiento de cadena resulta en un decremento en el tamaño de propagación de la cadena polimérica. Donde la excepción es cuando el polímero muerto reacciona con un radical (disolvente, emulsificante, iniciador, monómero).

### 1.3 Homopolimerización

Cuando solamente un monómero toma parte en la reacción de polimerización, las reacciones se denominan homopolimerizaciones.

De acuerdo a Lenz (1968)<sup>(4)</sup>. “El crecimiento de la polimerización en cadena está basada en la aplicación de un radical libre o reacción iónica a la cadena de polimerización o macromolécula, y resulta de una propagación de una reacción en cadena.

Considerese una polimerización por radicales libres que involucre la iniciación, propagación, transferencia de cadena y terminación como se muestra a continuación con sus reacciones y ecuaciones cinéticas<sup>(2)</sup>.

**Tabla 1.3**

#### Cinética de Polimerización

Reacción	Ecuación de rapidez
Iniciación: $I \xrightarrow{kd} 2R\bullet$ $R\bullet + M \xrightarrow{ki} M_1\bullet$	$Ri = 2 fkd[I]$
Propagación: $M_1\bullet + M \xrightarrow{kp} M_2\bullet$ $M_2\bullet + M \xrightarrow{kp} M_3\bullet$ $M_3\bullet + M \xrightarrow{kp} M_4\bullet$ $M_n\bullet + M \xrightarrow{kp} M_{n+1}\bullet$	$Rp = kp [M\bullet][M]$
Transferencia de cadena: $M_n\bullet + XA \xrightarrow{ktr} M_n - X + A\bullet$	$Rtr = ktr[M\bullet][XA]$
Reiniciación: $A\bullet + M \xrightarrow{ka} M\bullet$	$Ra = ka [A\bullet] [M]$
Terminación: $M_n + M_m\bullet \xrightarrow{kt} Polímero\ Final$	$Rt = 2kt[M\bullet]^2$
Transferencia al Polímero: $R_n\bullet + R_m\bullet \xrightarrow{k_i^{n,m}} \bar{D}_{n+m} + R^\cdot (polímero\ muerto)$	

En donde I = iniciador, R• = radicales del iniciador, M<sub>n</sub>• = polímero en crecimiento de longitud n, XA = sustancia a donde se transfiere el radical, X = átomo o especie transferida, A = nuevo radical que reinicia la polimerización, M = monómero y D = polímero muerto.

#### 1.4 Copolimerización.

Aunque la polimerización de los compuestos orgánicos es conocida desde hace más de un siglo, la polimerización simultánea (copolimerización) de dos o más monómeros no se investigó hasta aproximadamente 1911, cuando se encontró que los *copolímeros* de las olefinas y diolefinas tenían propiedades del tipo de los cauchos. Es importante decir que el copolímero no es una aleación de dos homopolímeros si no que contiene unidades de ambos monómeros en cada molécula de copolímero. El proceso se puede representar como:



De acuerdo a la naturaleza del monómero y a la técnica que se utilice, la estructura resultante del copolímero se puede diferir.

Y de acuerdo a las diferentes estructuras que se obtienen de un copolímero, se clasifican en: alternados, injertados, al azar, en bloque y entrecruzado.

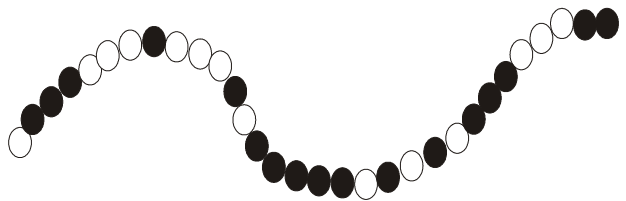
En las figuras siguientes se muestran algunos esquemas que pueden ilustrar cada uno de estos ejemplos mencionados:

**1.4.1 Clasificación de los copolímeros según su estructura <sup>(7)</sup>.**

Copolímero al Azar:

Son producidos en masa, solución, suspensión y emulsión; se utilizan iniciadores del tipo peróxido o rédox para generar radicales libres. También se pueden iniciar mediante radiación.

AABABAAABABAABBBAA



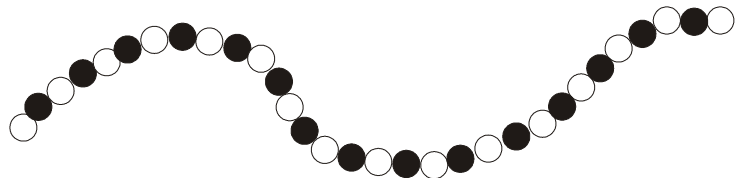
**Figura 1.2**

Copolímero Alternado:

Son producidos mediante procesos especiales de polimerización.

La reactividad de los monómeros polares se puede incrementar por complejos con haluros metálicos o haluros de aluminio orgánicos.

ABABABABABABABABABABA



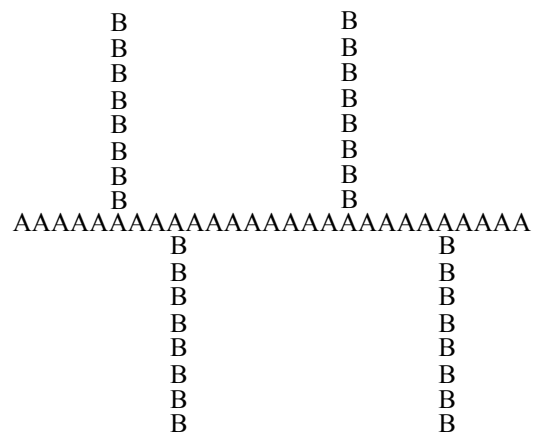
**Figura 1.3**

Estos monómeros acomplejados participan en la reacción transfiriendo un electrón con cada monómero no acomplejado y otro electrón lo adquiere del monómero.

Copolímero Injertado:

Son construidos por la formación de: una cadena principal de estructura lineal (A) e injertos de cadenas aleatorias sobre la cadena principal (B).

Los copolímeros injertados son generalmente producidos por polimerización aniónica, adición catiónica, ó por radicales libres en presencia de otro monómero reactivo.



**Figura 1.4**



Es los copolímeros injertados es difícil caracterizar sus estructuras, sobre todo la exactitud de la cantidad de polímero injertado y la longitud de los segmentos injertados.

Además no se puede medir la polidispersidad de los injertos, ni establecer la distancia entre los injertos en la cadena lineal.

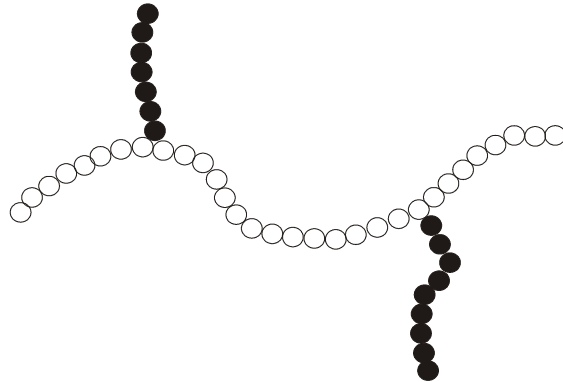


Figura 1.5

Copolímero en Bloque:

son formados por la unión de monómeros químicamente diferentes conectados entre sí por segmentos de terminales. Estos son producidos por una secuencia de polimerización mediante adición aniónica.

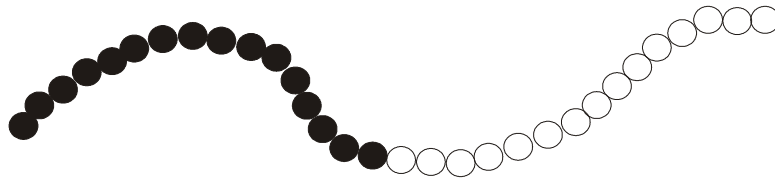


Figura 1.6

Estos copolímeros son más difíciles de caracterizar que los homopolímeros y copolímeros estadísticamente uniformes. La longitud de los bloques y su estructura es difícil de caracterizar.

(Ej: **A-B** versus **A-B-A**). El número de segmentos en un bloque de copolímero pueden algunas veces ser deducidos empleando una técnica de síntesis mas fina.

En los copolímeros en bloque **A-B** y en **A-B-A** son por definición de uno y dos puntos de unión respectivamente; mientras que  $(-A-B-)_n$  la distancia entre cada eslabón de la cadena pueden ser medidos mediante el conocimiento del peso molecular del bloque.

**AAABBBAAABBBBAAAABBBB**

### Copolímero entrecruzado:

Estos se producen mediante la generación de radicales libres en los sitios donde se formó el prepolímero en presencia del o los monómeros. El entrecruzamiento ocurre en las cadenas de polímero que se formó uniéndose de forma acelerada a otras cadenas lineales unas con otras dando como resultado entrecruzamientos entre los monómeros.

Los copolímeros entrecruzados tienen estructuras de redes tridimensionales y por esta razón son insolubles. El entrecruzamiento puede ser de la misma o diferente estructura la cuál ocurre en la misma cadena de polímero.

El producto entrecruzado que está hinchado por un solvente se le denomina gel. Los geles de tamaño mediano (300-1000  $\mu\text{m}$ ) son llamados microgeles. Por su alta densidad de entrecruzamiento, funcionan como un estrecho empaquetamiento de esferas, lo que ocasiona que no se disuelva en solventes comunes.

La formación de geles ocurre a una conversión particular llamada punto gel.

Los polímeros entrecruzados se caracterizan por:

- i) la longitud de la cadena entrecruzada: la cual es el número de eslabones de cadena entre dos puntos de la red.
- ii) el punto de ramificación: es el punto para que más cadenas se unan.
- iii) el peso molecular promedio en número de la cadena entrecruzada.
- iv) mediante diferentes técnicas analíticas para medición de geles. (extracción tipo soxhlet, hinchamiento, ultra centrifugación).

Cada uno de estos copolímeros tiene diferentes propiedades, por tal motivo es de suma importancia conocer la naturaleza de cada uno de los monómeros y sobre todo, la técnica óptima para obtener el copolímero con las propiedades deseadas.

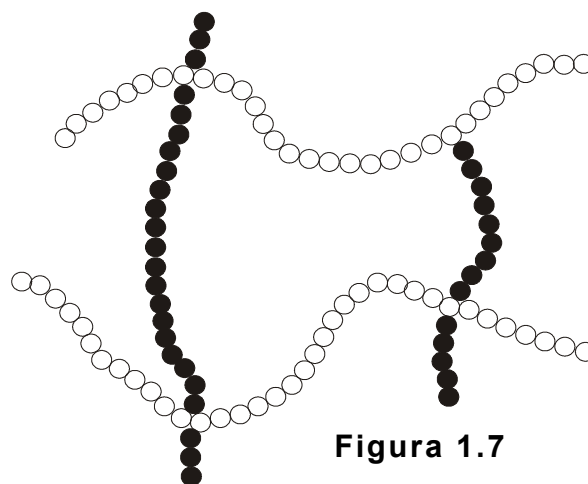


Figura 1.7

Las cantidades de los dos monómeros que forman al copolímero están determinadas por sus concentraciones y sus reactividades. Se pueden realizar polimerizaciones de dos o tres monómeros simultáneamente. Tal polimerización es llamada *copolimerización multicomponente*; el término terpolimerización se utiliza para sistemas de tres monómeros.

La copolimerización es importante por varias razones. Mucho del conocimiento de las reactividades de los monómeros, radicales, iones carbono, y carbaniones se deben a estudios realizados en la copolimerización. El comportamiento de monómeros en copolimerización es útil para estudiar efectos de la estructura química sobre la reactividad. La copolimerización es también muy importante desde el punto de vista tecnológico. Se pueden obtener productos poliméricos con propiedades específicas deseadas. La homopolimerización es muy limitada desde el punto de vista de propiedades mecánicas.

La copolimerización permite la síntesis de un número ilimitado de diferentes productos por la variación en la naturaleza y cantidades relativas de los dos monómeros en el copolímero. Un ejemplo de la versatilidad de la copolimerización es el estireno. El poliestireno es un plástico quebradizo con poca resistencia al impacto y a los disolventes; en consecuencia tiene utilidad práctica muy limitada. La copolimerización y terpolimerización de estireno incrementa la utilidad del estireno; estos son útiles como plásticos y elastómeros. Por lo tanto la copolimerización del estireno con el acrilonitrilo nos da un incremento en la fuerza de impacto y resistencia a solventes, mientras que la copolimerización con butadieno nos da propiedades elastoméricas. Terpolimerización del estireno con acrilonitrilo y butadieno mejora las tres propiedades simultáneamente lo que se conoce como ABS Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno.

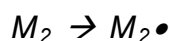
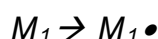
En 1936 Dostal<sup>(5)</sup> estudió por primera vez el mecanismo de la copolimerización, suponiendo que la rapidez de adición de un monómero a un radical libre creciente depende solamente de la naturaleza del grupo terminal en la cadena radical. De este modo los monómeros  $M_1$  y  $M_2$  conducen a radicales de los tipos  $M_1\bullet$  y  $M_2\bullet$ . Existen cuatro formas posibles en las que pueden adicionarse los monómeros

### 1.4.2 Reacciones de Copolimerización

En la siguiente tabla se presentan las constantes de rapidez<sup>(16)</sup> para los monómeros empleados en este estudio:

Monómero 1 / Monómero 2	r1	95%	r2	95%	Conversión
AB/VAM	3.48	3.39	0.018	0.072	Si
VAM/AB	0.018	0.072	3.48	3.39	Si

#### Iniciación:



#### Propagación:

Reacción	Rapidez
$M_1 \bullet + M_1 \rightarrow M_1 \bullet$	$k_{11}[M_1 \bullet][M_1]$
$M_1 \bullet + M_2 \rightarrow M_2 \bullet$	$k_{12}[M_1 \bullet][M_2]$
$M_2 \bullet + M_1 \rightarrow M_1 \bullet$	$k_{21}[M_2 \bullet][M_1]$
$M_2 \bullet + M_2 \rightarrow M_2 \bullet$	$k_{22}[M_2 \bullet][M_2]$

#### Terminación:



Dado que intervienen cuatro constantes de rapidez independientes, Dostal no hizo ningún intento de probar sus hipótesis experimentalmente.

Después de varios intentos infructuosos, la cinética de la copolimerización fue elucidada en 1944 por Alfred, Mayo, Simba, y Wall. Al esquema de reacción de Dostal añadieron la hipótesis del estado estacionario aplicado para cada tipo de radical separadamente, es decir, las concentraciones de  $M_1 \bullet$  y  $M_2 \bullet$  deben

ambas permanecer constantes. Se sigue de ello que la rapidez de conversión de  $M_1\bullet$  a  $M_2\bullet$  debe ser igual a la de la conversión de  $M_2\bullet$  a  $M_1\bullet$ :

$$k_{21}[M_2\bullet][M_1] = k_{12}[M_1\bullet][M_2] \quad (\text{ec. 1.1})$$

Las rapidezces de desaparición de los dos de monómeros están dadas por

$$\begin{aligned} -\frac{d[M_1]}{dt} &= k_{11}[M_1\bullet][M_1] + k_{21}[M_2\bullet][M_1] \\ -\frac{d[M_2]}{dt} &= k_{12}[M_1\bullet][M_2] + k_{22}[M_2\bullet][M_2] \end{aligned} \quad (\text{ec.1.2})$$

Si se definen  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  y  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ , y combinando las ecuaciones (1.1 y 1.2) se puede demostrar que la composición de copolímero formado en cualquier instante viene dada por

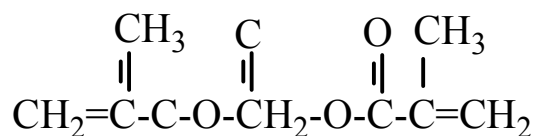
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad (\text{ec. 1.3})$$

Esta se conoce como la *ecuación de composición instantánea del copolímero*; y ha sido verificada muchas veces por muchas investigaciones experimentales sobre la composición de los copolímeros.

### **1.4.3 Agente entrecruzante.**

Durante varias investigaciones se han obtenido varios compuestos capaces de modificar el grado de entrecruzamiento en homopolímeros y copolímeros con el fin de modificar en menor o mayor medida el grado de entrecruzamiento para aplicaciones tecnológicas y comerciales.

En este trabajo se propone usar un agente de entrecruza con el fin de obtener el mayor grado de entrecruzamiento entre los dos monómeros. Dicho agente entrecruzante es el Etilenglicoldimetacrilato (EGDMA).



Nucleación micelar: radicales primarios u oligómeros formados en solución van de la fase acuosa a las micelas, para continuar la polimerización.

Nucleación homogénea<sup>(8)</sup> en este caso, radicales oligoméricos formados en solución se tornan inestables y precipitan. Sin embargo, conforme absorben emulsificante de la solución se estabilizan para así ser alimentados de monómero y llevar a cabo la polimerización, formando partículas semejantes a la nucleación micelar.

#### **1.4.4 Efecto gel (Trommsdorff o Norrish-Smith)**<sup>(2)</sup>

Algunas polimerizaciones por radicales libres se caracterizan por la presencia de una auto aceleración en la rapidez de polimerización en función del grado de reacción. Se debería esperar normalmente que la rapidez de reacción disminuyera con el tiempo, ya que la concentración del monómero decrece con la conversión; el efecto contrario es el que se observa en muchas polimerizaciones donde la rapidez se incrementa en cierto intervalo de conversión.

A este comportamiento se le conoce como efecto GEL, los términos efecto Trommsdorff o Norrish-Smith son también empleados.

El efecto gel es causado por el decremento en la constante de rapidez de terminación con el incremento de la conversión. Cuando la polimerización prosigue, la viscosidad del sistema se incrementa y se afectan  $k_p$  y  $k_t$ , como consecuencia de este efecto se tiene el incremento en el peso molecular con la conversión.

#### **1.5 Técnicas de Polimerización en emulsión**

Un nivel adicional para la clasificación de las reacciones de polimerización está dado de acuerdo al tipo de reactor, en este caso, se tiene el reactor por lotes (Batch), el reactor semilotes (semibatch) o semicontinuo, el reactor continuo (CSTR) y el reactor Tubular<sup>(6)</sup>. A continuación se explican los reactores enfocados al proceso de polimerización en emulsión específicamente a lo que concierne a este trabajo.

### **1.5.1 Rectores por lotes (Batch)**

Un reactor por lotes es aquel que se carga inicialmente con una formulación establecida de materias primas que reaccionarán posteriormente hasta un grado de conversión deseado. Los reactores por lotes se usan frecuentemente para homopolimerizaciones, pero en general, no son ideales para polimerizaciones que involucran más de un monómero porque la composición de la cadena puede variar en bloques cuando las reactividades de los monómeros difiere, pero operando el reactor en forma de semilotes con respecto a la alimentación del monómero, la composición en bloque puede ser eliminada teóricamente, por consiguiente, las propiedades y características del polímero producido pueden ser muy diferentes para cada sistema de alimentación de monómero.

### **1.5.2 Reactores Semicontinuos**

Generalmente, la polimerización en semicontinuo (o semibatch) involucra la adición del monómero (u otra materia prima) al medio reaccionante con una rapidez de alimentación constante o variante con el tiempo durante la reacción. La adición del monómero preenfriado durante la polimerización tiene un efecto benéfico para proporcionar un extra enfriamiento de la mezcla de reacción, para permitir un mejor control de temperatura y una mayor productividad. La concentración del monómero en las partículas del polímero puede ser controlada a niveles donde opera el efecto gel, esto produce altas rapideces de polimerización y también un fácil control de la temperatura de reacción (la alimentación del monómero puede utilizarse para controlar la temperatura). Adicionalmente, la polimerización en semilotes ofrece el potencial de un mejor control de la distribución del tamaño de partícula. De esta forma la composición de cada monómero puede ser alimentada en un reactor por lotes de forma continua o intermitente. Cabe hacer notar, que el peso molecular, la frecuencia de ramificación y el entrecruzamiento del polímero final producido a bajas concentraciones de monómero, puede ser sustancialmente grande. Por ejemplo, en la copolimerización en emulsión del copolímero a estudiar acrilato de butilo con acetato de vinilo, la frecuencia de ramificación de cadena larga y la cantidad de formación de geles depende fuertemente de la política de adición usada. El tiempo, el calor liberado y el potencial de reacción, también dependen sustancialmente de los diferentes criterios de adición.

La composición controlada del copolímero puede ofrecer también ventajas en la producción de látex con morfologías núcleo-coraza (core-shell).

Existen muchas políticas de adición en semibatch que pueden utilizarse para mantener constante la composición del copolímero durante la polimerización. Es decir todos los monómeros lentos y algunos de los monómeros rápidos se adicionan al reactor en el tiempo cero para satisfacer las relaciones de monómero deseado y por consiguiente la composición del polímero esperado. Los monómeros rápidos, se alimentan posteriormente, a rapideces de alimentación tales que tengan la relación molar de los monómeros constante. En general, para composiciones de polímero constante, estas rapideces de alimentación diferirán y variarán con el tiempo con el fin de controlar la distribución del tamaño de partícula.

Gordon y Wedner, retomaron las ideas de Min y Gostin para controlar la distribución del tamaño de partícula en la copolimerización en emulsión de cloruro de vinilo con estireno, y el acrilato de butilo con estireno, manipulando la rapidez de adición de emulsificante en la conversión. Los criterios de las rapideces de adición de emulsificante, que producen generación de partículas múltiples o que prolongan el periodo de nucleación de la partícula han sido estudiados por Penlidis<sup>(9)</sup>, para la polimerización del acetato de vinilo principalmente.

## **1.6 Procesos de polimerización.**

Existen diferentes procesos para llevar a cabo una reacción de polimerización, entre los cuales se tienen la polimerización: en masa, solución, en suspensión y en emulsión<sup>(5)</sup>. Cada uno de estos procesos dependerá generalmente del uso final que se le dará al polímero y las características deseadas para su aplicación específica. A continuación, se explicará únicamente el proceso de emulsión mencionando los puntos relevantes respecto a: las materias primas utilizadas; la cinética característica y la diferencia entre los procesos.

## **1.7 Polimerización en Emulsión**

### **1.7.1 ¿cómo nació la polimerización en emulsión?**

Durante la 1<sup>era</sup> y 2<sup>da</sup> guerra mundial existió gran escasez de hule natural, de ahí surgió la necesidad de producir hule sintético. Así se planteó la idea original de imitar el hule natural (látex) obteniendo como resultado accidental una cinética diferente a la polimerización en masa debido a la separación de iniciador y monómero, que se encuentran en diferentes fases.



En 1910 se establecieron las primeras patentes: utilizando albúmina de huevo, almidón, gelatina, leche, etc., tratando de reproducir condiciones en plantas de hule (realmente polimerización en suspensión).

Fue hasta 1930 que se desarrollaron patentes para polimerización en emulsión, incluyendo emulsificante e iniciador soluble en agua.

No fue sino hasta la década de los 40's que Harkins desarrolló el entendimiento cualitativo y Smith & Ewart el cuantitativo para reactores por lotes.<sup>(10)</sup>

### **1.7.2 Descripción del Proceso**

Una polimerización en emulsión convencional, es esencialmente un proceso en el cual una dispersión de monómero o mezcla de monómeros en agua, es convertida mediante una polimerización por radicales libres en una dispersión estable de partículas de polímero de diámetros menores a  $1\mu^{(5)}$ . Al producto de la polimerización se denomina un látex sintético.

Una polimerización en emulsión se compone de cuatro ingredientes esenciales: el medio de dispersión, el monómero, el iniciador y el emulsificante. En general, el medio de dispersión es el agua, aunque en algunas polimerizaciones a temperaturas bajas se utilizan mezclas de agua con metanol. El monómero debe ser ligeramente soluble en el medio de dispersión y el iniciador, en cambio, debe disolverse en el medio de dispersión y no en el monómero.

El sistema de iniciador utilizado en una polimerización en emulsión depende de la temperatura a la cual se va a llevar a cabo la polimerización. Los iniciadores disociativos tales como el persulfato de sodio y de potasio son usados frecuentemente cuando la polimerización ocurre a temperaturas moderadamente altas, es decir encima de los  $50^{\circ}\text{C}$ .

Las polimerizaciones que se llevan a cabo a temperaturas menores de  $40\text{-}50^{\circ}\text{C}$ , y específicamente en el intervalo de  $-5$  a  $+20^{\circ}\text{C}$ , se utilizan generalmente iniciadores redox. Los iniciadores típicos redox incluyen metabisulfito de sodio y mezclas de peróxido de hidrógeno. Los iniciadores redox tienen una aplicación extensa en la producción comercial del hule estireno-butadieno (SBR).

El emulsificante consta de moléculas que contienen una parte hidrofóbica y otra hidrofílica para la formación de micélas. Los emulsificantes utilizados típicamente en las formulaciones industriales incluyen sales de sodio de potasio, de los ácidos de la

cadena larga tales como el ácido láurico, el ácido palmítico el ácido esteárico. La cadena hidrocarbonada es desde luego la parte hidrofóbica y el grupo carboxilo final es la parte hidrofílica.

Son también utilizados frecuentemente como emulsificantes los siguientes: los n-alkil sulfatos de sodio como el lauril sulfato de sodio y los n-alkilbencen sulfonatos de sodio como el dodecibencensulfonato de sodio

El emulsificante juega muchas funciones cruciales durante la polimerización: primero, sirve para estabilizar las gotas de monómero en el medio de dispersión. Las moléculas de emulsificante son adsorbidas sobre la superficie de las gotas de monómero con sus partes hidrofílicas directamente orientadas en la fase dispersante, por lo tanto, la tensión interfacial entre las dos fases se reduce sustancialmente, es decir, la energía requerida para mantener las gotas de monómero individuales disminuye ayudando a la estabilización de las gotas. Segundo, de acuerdo a la teoría clásica del mecanismo de la polimerización en emulsión, la presencia del emulsificante es esencial para la formación de partículas de polímero. Y tercero; el emulsificante sirve para estabilizar las partículas de polímero que se han formado durante la polimerización. Sin la presencia del emulsificante adecuado, las partículas de polímero pueden coalescer y no se podrá obtener una dispersión estable.

Las moléculas de emulsificante forman agregados llamados micelas, esto sucede cuando su concentración excede un cierto valor crítico que se denomina concentración micelar crítica (C.M.C.). Una micela puede visualizarse como un agrupamiento de 50 a 100 moléculas de emulsificante con sus partes hidrofílicas directamente orientadas hacia la fase acuosa y sus partes hidrofóbicas orientadas hacia el centro de la micela. Así, el interior de las micelas es fuertemente hidrofóbico haciendo factible la solubilización de cierta cantidad de monómero; tal fenómeno se conoce frecuentemente como solubilización.

De este modo, antes de que comience la polimerización, el monómero se encuentra en tres sitios diferentes. La mayor parte, más del 95% está presente como gotas grandes de monómero, otra está disuelta en las micelas que tienen 0.005 a 0.01 $\mu$  de diámetro y finalmente otra cantidad que se encuentra solubilizada en cierto grado en el medio acuoso. Como se puede deducir, las micelas son mucho más pequeñas que las gotas de monómero, pero su número es generalmente mucho mayor y su área superficial total es de una magnitud mayor (de 1 a 3 órdenes de magnitud) que las gotas de monómero.

La distribución del monómero en estos tres lugares depende claramente de la naturaleza del monómero, de la temperatura, de la concentración y del tipo de emulsificante. El surfactante se encuentra similarmente en estos tres lugares al comienzo de la reacción. Parte de éste se halla disuelto molecularmente en el medio de dispersión, otra parte, generalmente la mayor, está presente en las micelas y finalmente, una parte del emulsificante se adsorbe en la superficie de las gotas de monómero.

Dentro del sistema de la emulsión, algunos otros componentes pueden estar presentes, como pueden ser los agentes de transferencia de cadena (por ejemplo los mercaptanos), usados para controlar el peso molecular del polímero y los electrolitos, utilizados para regular el pH de la emulsión.

### **1.7.3 La teoría de Harkins**

A pesar de que han transcurrido 50 años del descubrimiento de las reacciones de polimerización vía emulsión, no todos los aspectos del mecanismo involucrado a este proceso se entienden totalmente.

La teoría cualitativa más importante de la polimerización e emulsión que ha aparecido en la literatura es indudablemente la de Harkins<sup>(11)</sup>. Una explicación precisa de esta teoría está contenida en dos notas cortas, que aparecieron en 1945 y 1946 respectivamente. Los puntos esenciales de ésta teoría se anuncian a continuación:

- (1) La función principal de las gotas de monómero es actuar como una reserva de monómero, de donde las moléculas de monómero pueden difundirse a través de la fase acuosa y de ésta, a las micelas de emulsificante o a las partículas de látex, que contienen monómero y polímero.
- (2) Los sitios principales para la polimerización son dos. Primero el sitio principal para la iniciación de la nucleación o formación de la partícula se considera en las pequeñas cantidades de monómero solubilizado que está contenido en las micelas formadas por las sustancias superficialmente activas en el sistema. Por otra parte, el sitio principal para la formación del polímero son las mismas partículas de polímero. Un núcleo de partícula de polímero se forma por la polimerización del monómero contenido dentro de la micela que posteriormente

tiende a adsorber más monómero de los alrededores de la fase acuosa, debido a que el monómero ha sido consumido dentro del medio de reacción por el proceso de polimerización que continúa conforme el monómero es adsorbido. Durante este tiempo, la partícula monómero-polímero crece en tamaño y excede rápidamente las dimensiones del núcleo micelar del cual se derivó.

- (3) Una pequeña cantidad de la iniciación de la partícula puede ocurrir dentro de la fase acuosa. Este medio se considera ser el responsable de la formación de casi todos los núcleos de partículas de polímero cuando no hay presencia de emulsificante micelar dentro del sistema. La cantidad de la polimerización que ocurre en las gotas de monómero se considera en menor proporción.
- (4) El crecimiento de una partícula de monómero-polímero involucra un incremento en su área superficial, debido a esto, la partícula tiende a adsorber emulsificante monomolecular de la fase acuosa, permitiendo la disociación de micelas que contienen monómero en donde la polimerización aún no se ha llevado a cabo. Por lo tanto, el emulsificante dentro de la micela tiende a ser cambiado continuamente por monómero adsorbido en la interfase entre una partícula monómero-polímero y la fase acuosa, conforme la polimerización procede.
- (5) La adsorción continua de emulsificante a nivel micelar sobre las partículas de monómero-polímero en crecimiento provoca eventualmente la desaparición del emulsificante micelar como tal. Esta etapa se alcanza relativamente en periodos tempranos de reacción (es decir entre el 10% y el 20% de conversión).
- (6) El embebido continuo del monómero, dentro de las partículas en crecimiento de monómero-polímero, conduce a la desaparición de las gotas de monómero como una fase separada. Esto sucede después de que el emulsificante a nivel micelar ha desaparecido y en consecuencia el sistema en esta etapa contiene solamente partículas de polímero hinchadas con monómero.
- (7) Aunque no lo plantea explícitamente, Harkins asume que la iniciación primaria de los centros activos ocurre en la fase acuosa. El punto de vista más razonable es que los centros son generados en la fase acuosa y pasan a través de las micelas y partículas de monómero-polímero por un proceso tal como la difusión al azar.

Los principales puntos de la teoría de Harkins pueden ilustrarse esquemáticamente en las figuras (1.8 a 1.11). Las partes de esta figura describen las diferentes etapas del sistema de reacción desde la iniciación hasta la conversión completa.

En el punto (a) se muestra el sistema antes de que ocurra la iniciación. La sustancia generadora de micelas está presente principalmente en forma de micelas, una pequeña cantidad es adsorbida en las gotas de monómero y una cantidad mucho más pequeña está disuelta molecularmente.

Algunas micelas contienen monómero solubilizado, en cambio otra cuantas pueden estar libres de monómero. Las gotas de monómero son mucho más grandes comparadas con las micelas. La energía libre superficial de la interfase aire-fase acuosa es baja debido a la adsorción de las moléculas superficialmente activas. Las gotas de monómero tienden a coalescer si el sistema no se mantiene bajo agitación. El punto (b) muestra al sistema en las etapas iniciales de reacción.

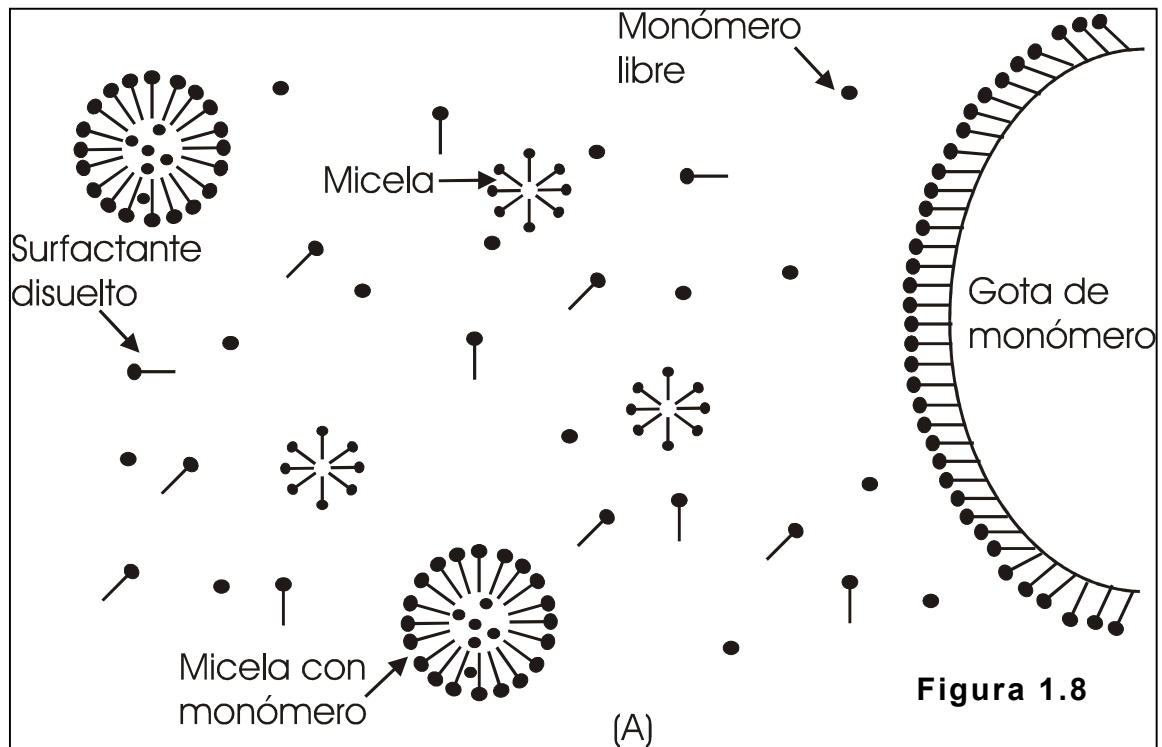


Figura 1.8

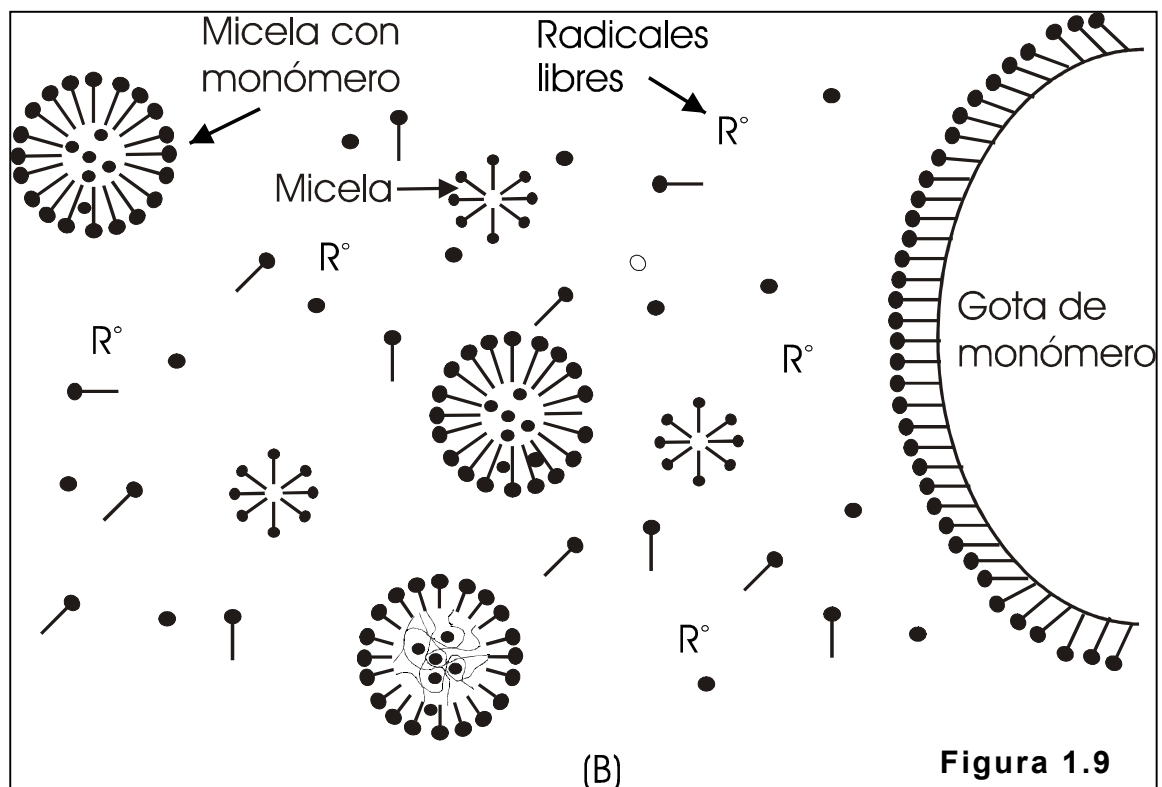
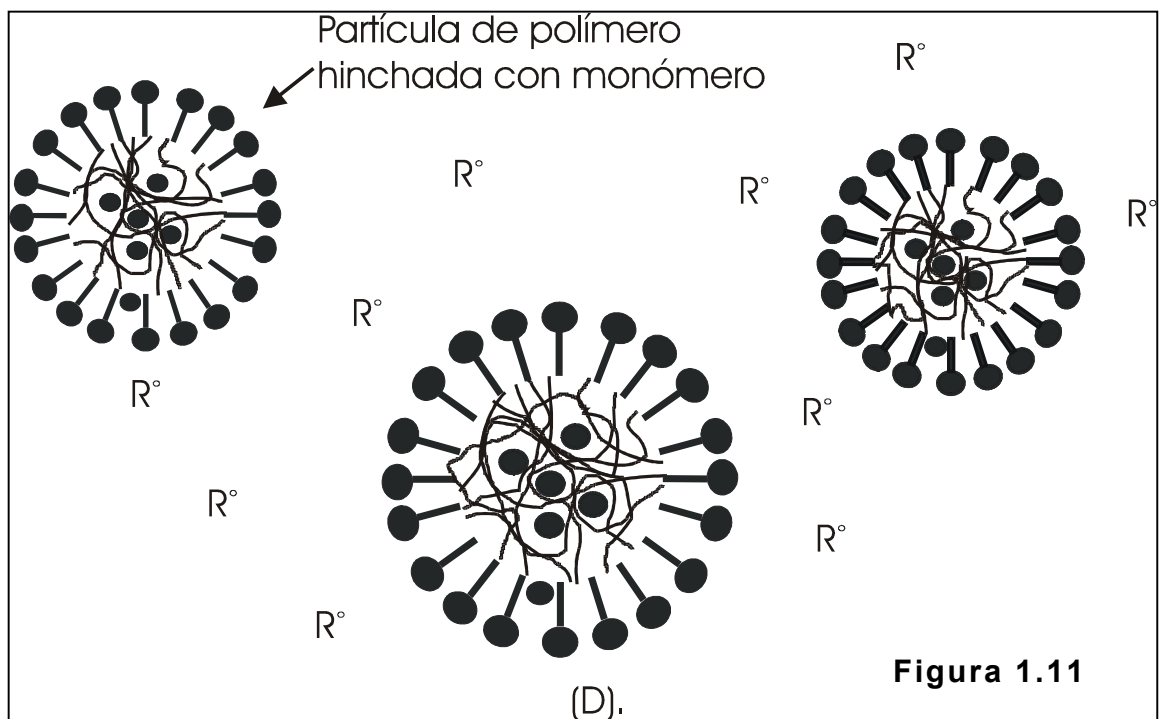
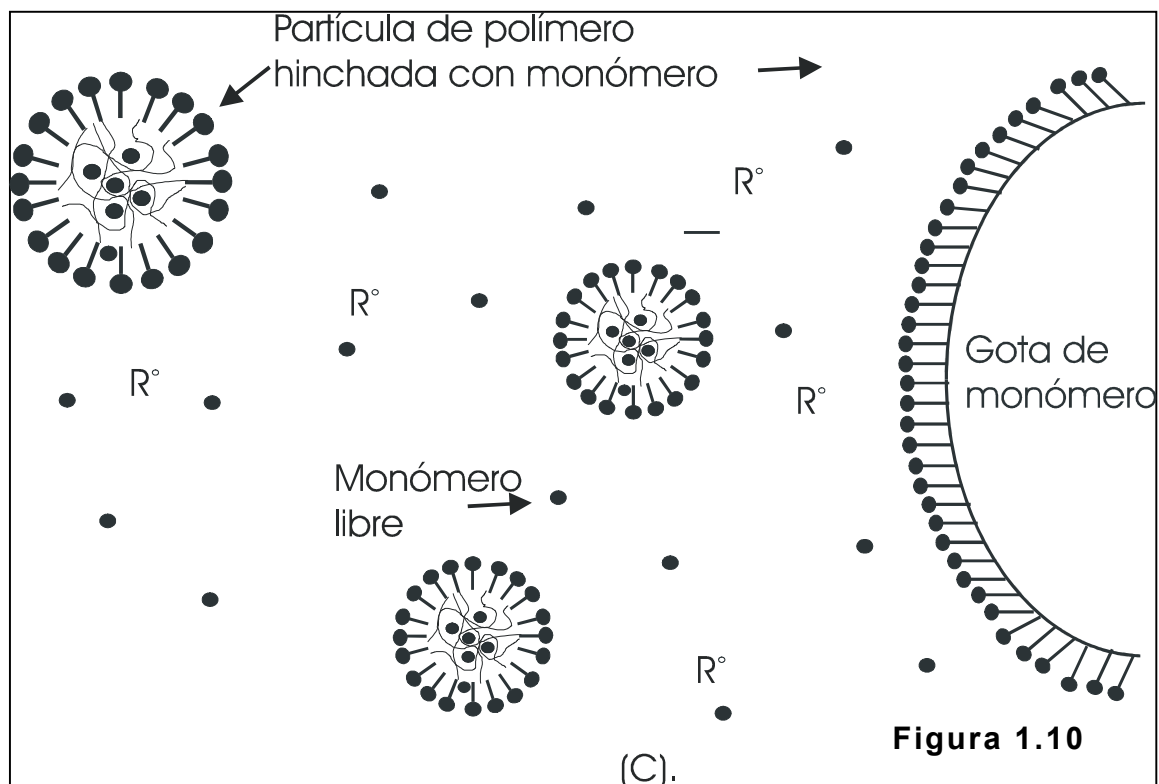
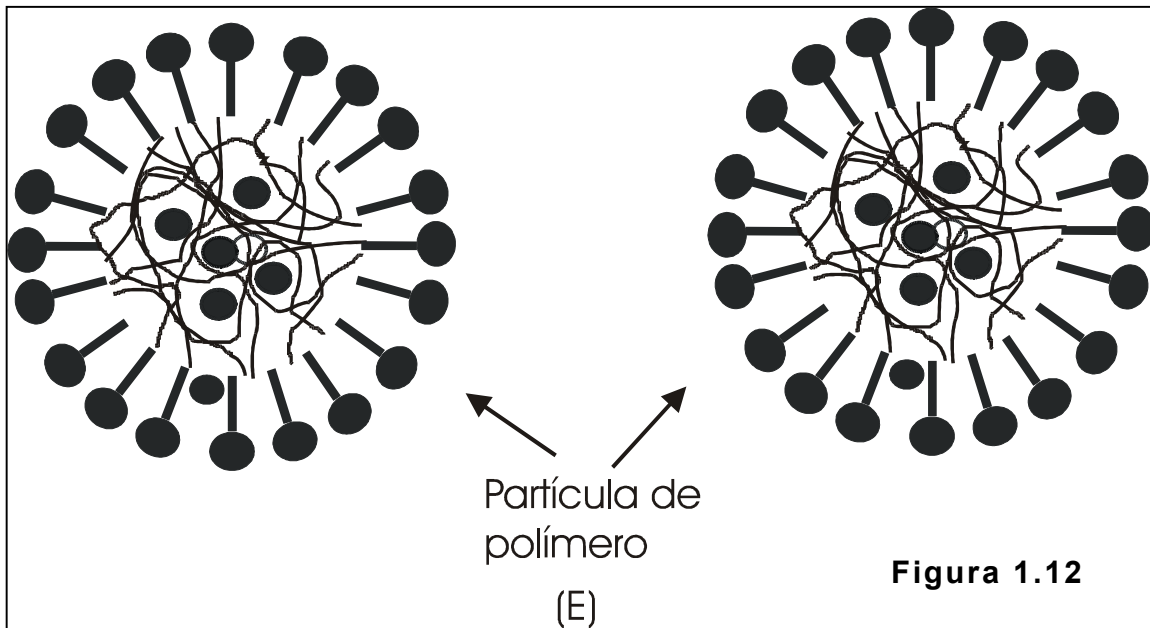


Figura 1.9





Los radicales libres se generan en la fase acuosa y se difunden hacia las micelas, además, algo de polímero está presente en algunas de las micelas durante esta etapa. En este punto, el sistema se conserva aparentemente como en (a). En la etapa (c), todas las micelas hinchadas con monómero han disminuido así como también la concentración del emulsificante disuelto molecularmente. Las partículas de látex latente se encuentran creciendo a expensas de las gotas de monómero que han disminuido en número y en tamaño. El número de sitios de reacción es constante como lo es también la rapidez de polimerización. Además, el monómero se está difundiendo continuamente a través de la fase acuosa de las gotas hacia el sitio de reacción. En la etapa (d), las gotas de monómero han desaparecido y el sistema se compone de una dispersión de partículas de polímero que contienen algo de monómero sin reaccionar. La rapidez de polimerización cae gradualmente debido al agotamiento del monómero en los sitios de reacción. (e) La etapa representa la situación de la conclusión de la reacción, en donde la polimerización ha finalizado; en este punto se compone de una dispersión de pequeñas partículas estabilizadas por las moléculas originales de la sustancia generadora de micelas.



### **1.7.4 La teoría de Smith-Ewart**

A fines de los años 40's, Smith y Ewart<sup>(12)</sup> trataron la descripción física de Harkins en una forma cuantitativa y desarrollaron una teoría que hasta la fecha es considerada como la teoría canónica de la polimerización en emulsión, aunque ha sido sujeta a discusión continua y refinamiento. Las bases de la teoría se basan en el mecanismo propuesto por Harkins de la polimerización en emulsión para intentar predecir la rapidez de reacción y su dependencia en las concentraciones de ciertos componentes del sistema de reacción.

Así, Smith y Ewart en E.U.A. y Haward en Inglaterra propusieron un esquema cinético para cuantificar la información de datos conocidos de la polimerización en emulsión del estireno. Ellos propusieron tres casos diferentes para la polimerización que ocurre en la partícula que contiene monómero y polímero:

Caso 1: EL número de radicales libres por partícula es pequeño comparada con la unidad. Es decir, la rapidez de entrada de los radicales dentro de las partículas es lenta, pero la rapidez de salida es alta. Este caso es altamente improbable porque un radical polimérico no se difundirá hacia afuera de la partícula más rápido que en lo que una pequeña entra.

Caso 2: El número de radicales libres por partícula de polímero es aproximadamente de 0.5. Es decir, la rapidez de terminación es mucho más rápida que la rapidez de entrada o de salida. Esto significa que en cualquier tiempo la partícula podría tener un radical en crecimiento o ninguno.

Caso 3: El número de radicales libres por partícula de polímero es grande comparada con la unidad, es decir, la rapidez de salida o de terminación de los radicales es mucho más lenta que la rapidez de entrada. En este caso la rapidez de polimerización puede describirse por la expresión usada en la polimerización en masa:

$$R_p = k_p [M] \left( \frac{k_d I_f}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

El cuál considerese el caso simple de Smith-Ewart, ha recibido mayor atención en la literatura debido a que el modelo del cual se basa es el que se acerca más a la situación actual de muchos sistemas y porque sus predicciones son razonables para una verificación experimental. En este caso, la rapidez de polimerización se puede describir por el paso de propagación en cualquier polimerización:

$$\frac{d[M]}{dt} = R_p = k_p[M][R] \quad (1.5)$$

Si tiene un radical por partícula a la mitad de tiempo, la ecuación (2.2) se convierte en:

$$R_p = k_p[M] \left( \frac{N}{2} \right) \quad (1.6)$$

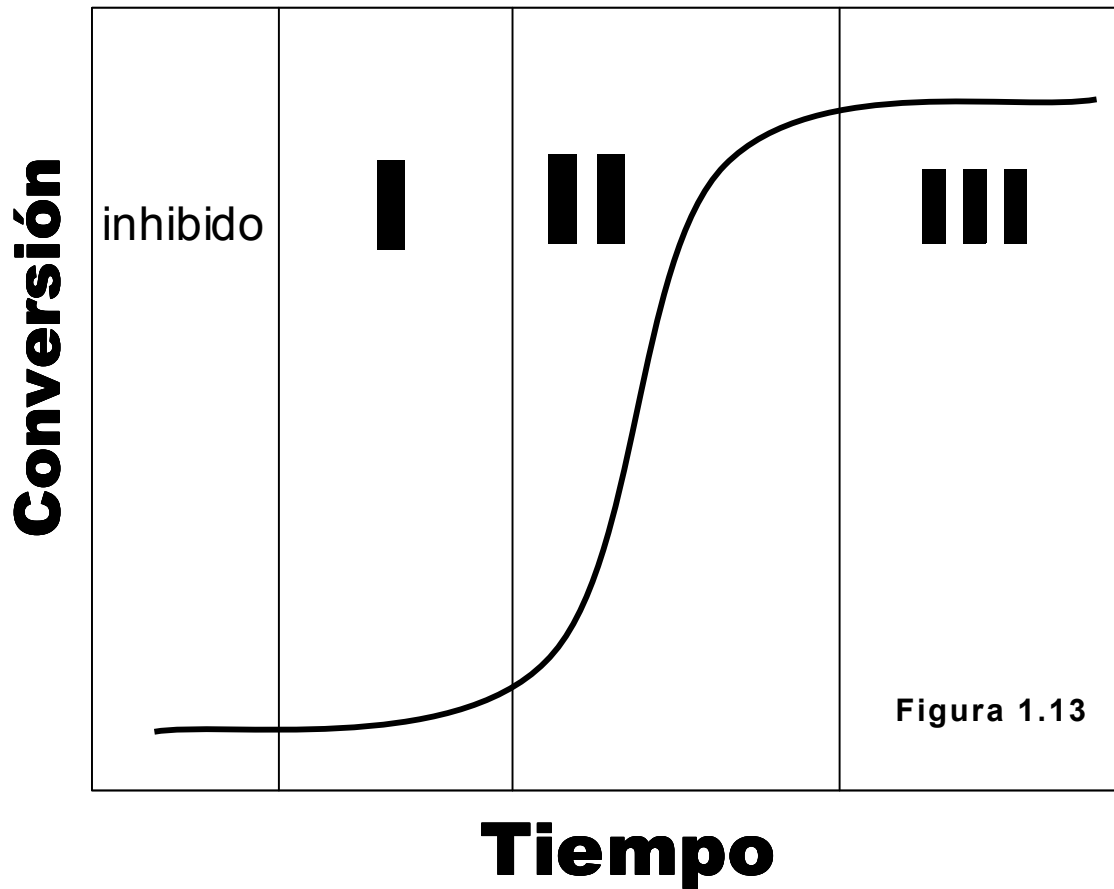
donde N es el número de partículas o sitios de reacción por unidad de volumen de emulsión, [M] es claramente la concentración molar del monómero en el sitio de reacción y  $k_p$  es el coeficiente de rapidez para el paso de propagación en l/mol seg. Tomando en cuenta la rapidez de descomposición del iniciador tenemos:

$$\rho = k_d[I] \quad (1.7)$$

donde [I] es la concentración del iniciador y  $k_d$  es la constante de rapidez de descomposición. El proceso general de estabilización de N toma lugar en la primera parte de la polimerización cuando el surfactante está presente en forma de micelas. Cada radical efectivo generado del iniciador convierte una micela en una partícula hinchada por el polímero, que posteriormente crece a una rapidez constante  $\left( \mu = \frac{dv}{dt} \right)$ .

La captura de radicales por las partículas en competencia con las micelas es ignorada por el momento. Todas las partículas formadas crecen en área y volumen. Cada incremento de área requiere de un recubrimiento de surfactante, que se obtiene de las micelas sin reaccionar. Estas micelas desaparecen por dos razones: algunas son convertidas a partículas de polímero y otras suplen surfactante a las partículas en crecimiento.

### 1.7.5 Curva de conversión típica para una reacción de polimerización en emulsión por lotes.



En esta figura se pueden observar diferentes regiones, por ejemplo en la etapa I, se puede visualizar que la formación del polímero es muy lenta, debido a que no es posible eliminar completamente el periodo inicial de inhibición y retardación, aunque puede reducirse considerablemente purificando cuidadosamente el monómero, eliminando el oxígeno y realizando la reacción bajo nitrógeno puro o al vacío.

La rapidez de conversión se incrementa gradualmente en la etapa II, en donde se atribuye la desaparición de las sustancias inhibitoras del sistema, además el polímero formado durante esta etapa tiene un grado de polimerización más bajo que el producido en la etapas posteriores, debido a la terminación prematura de la cadena o por la terminación por transferencia de cadena, provocada por el inhibidor residual o posiblemente por los productos de reacción del inhibidor. A estas dos etapas I y II se les conoce generalmente como el *periodo de nucleación*.

Durante este periodo, el número y el tamaño de las partículas en el medio aumenta y se encuentra frecuentemente un valor bajo de tensión superficial correspondiente al de la C.M.C. del surfactante; esta etapa es muy corta en duración y ocurre en un rango del 2% al 10% de conversión. En cambio en la etapa III se establece el estado estacionario, caracterizándose por una conversión lineal en donde los centros activos son formados, propagados y posteriormente terminados por interacción mutua.

Esta etapa comienza cuando todo el emulsificante ha sido adsorbido por las partículas de polímero y el monómero migra de las gotas hacia las partículas de látex para mantener la concentración del monómero constante. La rapidez de conversión se mantiene constante o se incrementa levemente. Cuando las gotas de monómero comienzan a desaparecer, todo el monómero remanente es ahora confinado a las partículas de látex decreciendo gradualmente hasta que es consumido.

En el intervalo IV, se puede observar como decrece la rapidez de conversión cuando desaparecen las gotas de monómero debido a la disminución de la cantidad de iniciador remanente en el sistema. Estas interpretaciones se pueden resumir en la tabla (1.4).

Sin embargo, es claro que la teoría de Smith-Ewart no se aplica convenientemente a otros numerosos casos, en particular a aquellos que interesan más a la industria como: cloruro de vinilo, acetato de vinilo, acrilato de butilo, acrilonitrilo. En los dos primeros casos (así como en el caso del etileno), la aplicación de la teoría conduce a encontrar dentro de cada partícula, un número de radicales muy pequeño (de 0.002 a 0.05 en lugar de 0.5). La explicación consiste en admitir que después de una etapa de transferencia al monómero los pequeños radicales formados pueden regresar a la fase acuosa y sufrir en ella una reacción de terminación, éste podría ser el caso del acetato de vinilo, pero ciertamente no lo es para el acrilonitrilo, donde la constante de transferencia es mucho más débil. En el caso del acetato de vinilo, el emulsificante provoca una solubilización parcial del polímero en el agua que puede conducir a la desorción de los radicales.

**Tabla No. 1.4**

<b>Etapa Característica</b>	<b>Rapidez durante esta etapa</b>	<b>Razón de rapidez observada</b>	<b>Grado de polimerización</b>	<b>Razón del grado de polimerización</b>	<b>Partículas en emulsión</b>	<b>Razón del comportamiento de las partículas</b>
Inhibición	Cero	Todos los centros activos son destruidos por el inhibidor antes de que comiencen a crecer dentro de la cadena	cero	No hay oportunidad de que se lleve a cabo la reacción de propagación para producir cadenas	Mantienen su tamaño inicial, generalmente de 4 a 8 $\mu\text{m}$ .	No toma lugar la polimerización
Etapa I Aceleración	Se incrementa rápidamente	El inhibidor desaparece y da la oportunidad al centro activo de crecer en las cadenas	abajo del medio	Los productos de reacción del inhibidor y el monómero activado actúan como rompedores de cadena.	Comienzan a decrecer lentamente en tamaño	La polimerización de las pequeñas partículas y dentro de las micelas de emulsificante cambia la curva de distribución a las partículas pequeñas
Etapa II Reacción en estado estacionario	Apreciable y casi constante	Se alcanza el estado estacionario; todo el inhibidor es consumido	Alrededor y arriba del medio	No existen rompedores de cadena y existe suficiente monómero para una propagación rápida.	Decrecen a un tamaño estacionario	La rapidez de polimerización es constante
Etapa III Desaceleración	Decrece rápidamente	La concentración del monómero decrece y los productos de descomposición del catalizador actúan como inhibidores.	abajo del medio  44	La carencia de monómero y la presencia de rompedores de cadena (productos de descomposición del catalizador) evitan la formación de cadenas largas	Alcanzan un valor límite generalmente de 0.4 $\mu\text{m}$ de diámetro.	La reacción se desacelera y no hay grandes cantidades de partículas de monómero que se pueden dividir para hacerse más pequeñas.

Parece que se puede admitir que la desorción de radicales puede producirse bastante bien por transferencia sobre el emulsificante, puesto que éste se encuentra en la superficie y en equilibrio dinámico con el emulsificante disuelto en fase acuosa. Debido a que hay una transferencia sobre el monómero, es difícil aceptar que el radical libre formado reincide la polimerización preferencialmente en fase acuosa, donde la concentración de monómero es mucho más débil que dentro de las partículas. Sin embargo, es claro que numerosos autores están de acuerdo en pensar que la desorción de radicales es un fenómeno importante en la polimerización del acetato de vinilo, monómero que verdaderamente es muy soluble en el agua.

La teoría clásica no da tampoco cuenta del efecto de la fuerza iónica, cuya variación permite cambiar el número de partículas, cuando los emulsificantes tienen un valor débil de C.M.C.. En la ausencia de emulsificantes, la fuerza iónica del medio así como también la naturaleza de los cationes, permiten controlar el tamaño de las partículas, y es en estas condiciones que se obtienen las partículas más monodispersas.

Numerosas desviaciones de la teoría cuantitativa de Smith-Ewart se presentan en lo que concierne a la ley que relaciona el número de partículas a la concentración del emulsificante: Gersberg<sup>(13)</sup> observa que el exponente de la concentración del emulsificante decrece de 0.6 (valor teórico) a 0.2 cuando la solubilidad del monómero en agua aumenta. Prima y Wang<sup>(14)</sup>, utilizando una mezcla de emulsificante iónico y no iónico, hacen variar el tamaño de las micelas y muestran que el exponente pasa por un máximo. Tomando diversos valores de la literatura, Fitch<sup>(14)</sup> ha mostrado que el abanico de valores encontrados va de 0.2 a 3.8. Fitch muestra que el exponente depende del sistema iniciador, 1.8 si es en un sistema a base de persulfato y 3.87 si se trata de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En los dos casos el número de partículas permanece constante si la concentración de emulsificante (dodecil sulfato de sodio) rebasa cierto valor. En el caso del acetato de vinilo<sup>(15)</sup> y acrilato de butilo se observa un exponente igual a 2 para concentraciones de lauril sulfato de sodio y 0.92 para concentraciones elevadas.

## MODELAMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.0 *DISEÑO EXPERIMENTAL*

En los objetivos se pidió señalo estudiar los efectos que el etilen glicol dimetacrilato (EGDMA) pudiera provocar en el grado de entrecruzamiento en la copolimerización en emulsión de acrilato de butilo (AB) con acetato de vinilo (VAM). El experimento consiste en llevar a cabo varias reacciones de copolimerización en emulsión con diferentes concentraciones de monómeros con un agente entrecruzante a temperatura constante y atmósfera inerte en un reactor de laboratorio (tipo tanque agitado), operado a la manera intermitente (semilotes), seguir la cinética y observar los efectos en ella. Después, obtener las propiedades de los productos, hacer comparaciones en función de las variables y por su puesto explicar dichas comparaciones.

#### **2.1 Equipo de polimerización en emulsión.**

El equipo de polimerización que se utilizó se compone de los siguientes instrumentos y accesorios:

- a) Equipo recirculador de agua de calentamiento de flujo continuo, el cuál se empleó para transferir energía calorífica al reactor de polimerización a través del enchaquetado del reactor.
  
- b) Reactor de vidrio de 1000 ml con sistema de enchaquetado para transferirle calor al reactor a través de un líquido, que en el caso de esta experimentación fue agua. Cuenta con cuatro boquillas en la parte superior y una llave de muestreo en la parte inferior. La boquilla central se utilizó para fijar el eje de la propela del agitador, una boquilla lateral se utilizó para colocar el termómetro de vidrio con intervalo de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$  para poder monitorear la temperatura existente en el seno de la reacción. Otra boquilla se utilizó para equipar al sistema de reacción con un condensador de vidrio de doble efecto que minimice la pérdida de monómeros, y la última boquilla se ocupó para colocar una bureta graduada de 100 ml. que alimente el iniciador y la mezcla de monómeros.

c) Equipo de recirculación de agua de enfriamiento con un intervalo de temperatura de  $-5^{\circ}\text{C}$  hasta  $50^{\circ}\text{C}$ , de flujo continuo máximo de 22Lt/min. para recircular el agua de enfriamiento proveniente del tubo de condensación de vidrio.

d) Termómetro digital con termopar.

e) Mezclador rotatorio de rapidez variable.

f) Accesorios para el reactor:

- tapón de vidrio
- soporte del tubo para agitación
- nopal de tres vías.
- Tapón de hule horadado.
- Bureta graduada de 50 ml.
- Tubo de condensación.
- Mangueras de hule y polietileno
- línea de nitrógeno para burbujeo.
- Agitador de vidrio con paletas de HDPE.
- Cinturón, pinzas y soportes del reactor.
- otros materiales ordinarios de laboratorio y equipo.



**Figura No. 2.1**



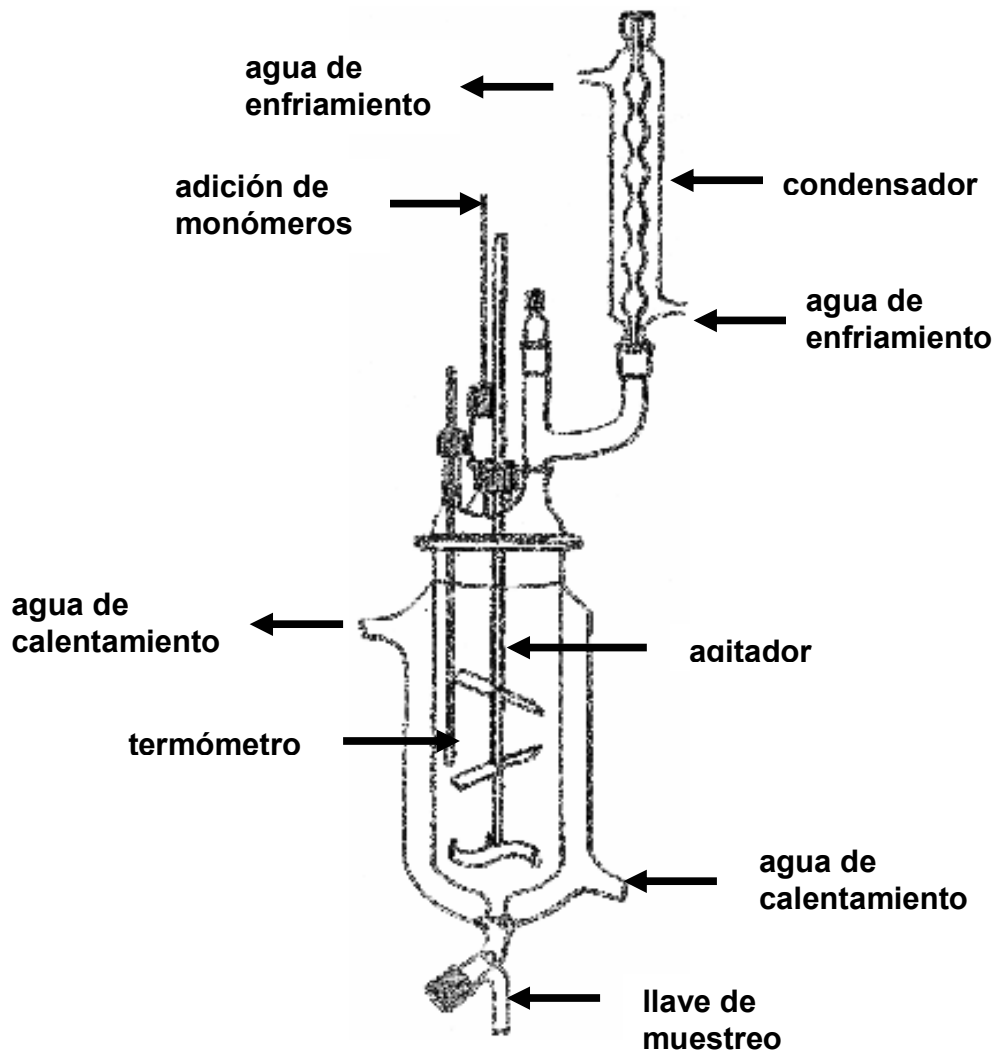


Figura No. 2.2

## 2.2 Diseño general de las variables de experimentación.

- ✓ temperatura 65 °C.
- ✓ Monómeros "AB" Acrilato de Butilo, "VAM" Acetato de Vinilo.
- ✓ Comonomero entrecruzante (agente de entrecruzamiento). EGDMA Etilen glicol dimetacrilato.
- ✓ Emulsificante: 1 Nivel (una sola concentración). "LSS" Lauril Sulfato de Sodio. CMC 2.5 gr/L (0.0082 Molar).

### **2.3 Condiciones generales de experimentación.**

- ⇒ Se utilizó la misma relación volumétrica de monómeros/agua  $\phi = \frac{VAM + AB}{VAM + AB + H_2O} = 0.2$
- ⇒ Se trabajó un solo surfactante aniónico (lauril sulfato de sodio); para obtener distribuciones estrechas de tamaño de partícula, en una concentración superior a la concentración micelar crítica. CMC 2.5 gr/L (0.0082 Molar).
- ⇒ Se trabajó a una sola velocidad de agitación. (200 rpm.)
- ⇒ Atmósfera inerte de nitrógeno.
- ⇒ Un solo nivel de iniciador (una sola concentración): Persulfato de sodio.
- ⇒ No se realizó un lavado previo a los monómeros de AB y VAM para eliminar el inhibidor presente.

Se trabajó con estas condiciones para tener datos experimentales que sustenten y validen el modelo matemático de polimerización del Dr. Eduardo Vivaldo Lima investigador y profesor de la facultad de química de la UNAM.

### **2.4 Formulaciones.**

Para la realización de los experimentos, se utilizaron las sustancias señaladas en la tabla 2.1 junto con la función que desempeña cada una en la reacción de polimerización.

**Tabla No. 2.1**

*Función de las sustancias utilizadas en las reacciones de polimerización.*

SUSTANCIA	FUNCION
Agua (H <sub>2</sub> O)	Medio de dispersión
Acetato de Vinilo (VAM)	Monómero
Acrilato de Butilo (AB)	Monómero
Persulfato de Potasio (K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Iniciador por descomposición térmica
Lauril Sulfato de Sodio (LSS)	Emulsificante
Hidroquinona (HQ)	Inhibidor

Las fichas técnicas de cada sustancia se citan en el anexo 1.

Las variables a evaluar son tres:

- 1ª la concentración de acrilato de butilo (AB).....  $C_{AB}$ .
- 2ª la concentración de acetato de vinilo (VAM).....  $C_{VAM}$ .
- 3ª la concentración del etilen glicol dimeta-acrilato (EGDMA).....  $C_{EGDMA}$ .

Las polimerizaciones en emulsión se llevaron a cabo en un sistema de reacción en semicontinuo, alimentando el 20% de la mezcla de monómeros (Acrilato de butilo-Acetato de vinilo) al inicio de la reacción y el 80% restante al transcurrir una hora de reacción en intervalos de 5 min. hasta completarlo en 120 min.

Inicialmente se realizaron tres o cuatro reacciones de prueba, con el fin de conocer el sistema de polimerización, las posibles fallas del sistema y sobretodo, familiarizarse con el proceso de polimerización en emulsión por la técnica de semilotes, así como las técnicas analíticas y de caracterización.

Posteriormente se realizaron seis experimentos como se muestra en la tablas 2.2 y 2.3.

**Tabla 2.2**

*Secuencia de experimentos*

Materias Primas	Composición (% w/w):					
	reacción 1 BA-01	reacción 2 BA-02	reacción 3 BA-03	reacción 4 BA-04	reacción 5 BA-05	reacción 6 BA-06
Acrilato de Butilo (AB)	14	14	14	12	12	12
Acetato de Vinilo (VAM)	6	6	6	8	8	8
Agente de entrecruzamiento(EGDMA)	0	0.3	0.60	0	0.3	0.6
Agua Desionizada	80	80	80	80	80	80
Emulsificante (LSS)	5	5	5	5	5	5
Iniciador (PSS)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Total del Lote	105.3	105.6	105.9	105.3	105.6	105.9

**Tabla 2.3***Tabla composición monómeros*

Materias Primas	Composición (% w/w):					
	reacción 1 BA-01	reacción 2 BA-02	reacción 3 BA-03	reacción 4 BA-04	reacción 5 BA-05	reacción 6 BA-06
Acrilato de Butilo (AB)	70	70	70	60	60	60
Acetato de Vinilo (VAM)	30	30	30	40	40	40
Total del Lote	100	100	100	100	100	100

**2.5 Determinaciones Experimentales.**

A partir de las muestras obtenidas del reactor se siguió la cinética de reacción, por evaporación en la estufa de vacío de la parte volátil de las mismas relacionadas con el avance de la reacción; inhibiendo éstas para detener la reacción de copolimerización.

Se empleó el método de Gravimetría, con el cuál se obtuvo la cantidad de sólidos respecto al tiempo y el grado de conversión de la reacción versus tiempo.

De estas muestras se determinó el tamaño de partícula por dispersión de luz en un equipo marca Coulter modelo 4SD y posteriormente en un equipo NICOMP modelo 370 Particle.

Se determinó el porcentaje de polímero entrecruzado por extracción tipo soxhlet. Posteriormente se utilizó el método de hinchamiento y de ultra centrifugación como métodos alternos.

## **2.6 Procedimiento.**

### **2.6.1 Gravimetría para determinar el porcentaje de sólidos y el grado de conversión.**

Este método de prueba es aplicable para el caso de reacciones de polimerización y copolimerización que utilizan monómeros volátiles, para determinar el porcentaje de sólidos de la muestra de reacción así como el avance de la reacción, mediante diferencia de pesadas así como la cantidad de monómero que ha reaccionado.

Esta técnica se basa principalmente en conocer la cantidad de una cierta sustancia contenida en una mezcla, a través de una separación física o química seguida de una diferencia de pesadas. En el experimento, esta diferencia de pesadas englobaría la de la muestra de látex, la del peso de la charola de aluminio, y la del contenido final del látex después de una separación de los componentes volátiles, que se evaluarán en cierta proporción de la muestra para obtener el porcentaje de sólidos.

Los sólidos de nuestro sistema de reacción englobarían las siguientes sustancias presentes en la reacción: persulfato de potasio (PPS), lauril sulfato de sodio (LSS), hidroquinona (HQ) y cuando hayan reaccionado, acrilato de butilo (AB), acetato de vinilo (VAM) y el etilen glicol dimeta-acrilato (EGDMA).

La técnica de gravimetría permite determinar el **grado de conversión** debido a que se puede conocer la cantidad de monómero que no ha reaccionado.

El grado de conversión o el porcentaje de conversión para una reacción de polimerización proporciona información para obtener la historia de la reacción o la curva cinética graficando el porcentaje de conversión versus tiempo, además de obtener algunos datos cinéticos como podría ser la rapidez de polimerización.

### 2.6.2 Método de prueba para la distribución y tamaños de partículas en emulsiones por Dispersión de Luz.

Para la determinación de los diámetros de partícula se utilizó un equipo analizador de tamaños de partículas marca Coulter, modelo 4SD. Con la ayuda de este aparato se determinan diámetros de partículas dentro de un intervalo de 2 nm a 5 micras pero el intervalo óptimo de operación es de 2 nm a 1000 nm. Donde según la configuración que se le asigne al software este podrá medir las partículas de látex como partículas huecas, sólidas ó ambas. Se utilizará principalmente en este trabajo para partículas sólidas.

La muestra a analizar se dispersa en agua, se coloca en la celda de vidrio y ésta a su vez se coloca en la cámara portacelda en donde se hace incidir un rayo. Las fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada se miden y se correlacionan con el tamaño de partícula mediante el sistema operativo del equipo.



**Figura No. 2.3**

### 2.6.3.1 Método de prueba para determinar el porcentaje de gel de látex (material entrecruzado) en el copolímero, mediante la técnica de extracción soxhlet .

Esta técnica se usa para medir el grado de entrecruzamiento de un polímero o copolímeros, mediante la diferencia entre pesos del polímero que no se extrajo y la fracción de polímero extraída disuelta en el solvente.

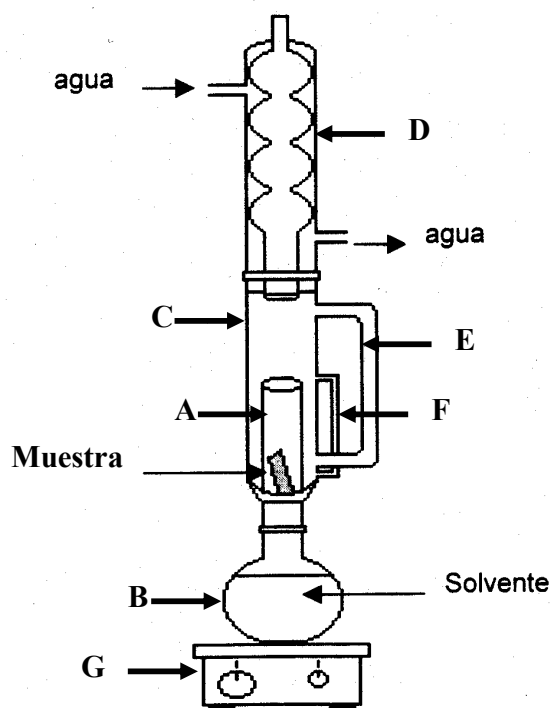


Figura No. 2.4

Donde:

A = Cartucho de extracción

C = Soxhlet

E = Tubo de ascenso de vapor de solvente

G = Parrilla eléctrica.

B = Matraz de bola

D = Condensador

F = Sistema Sifón.

La sustancia sólida se introduce en el cartucho de extracción (A) el cuál esta hecho de papel filtro de composición muy dura, dicho cartucho está contenido dentro del tubo del soxhlet (C). La entrada y salida del soxhlet están hechas a la medida del condensador (D) y del matraz de bola (B), respectivamente. El matraz de bola contiene el solvente junto con pequeñas piedras de ebullición., con el fin de hacer que la ebullición sea constante y uniforme. Mientras que el condensador condensará y reflujará el solvente (D).

### 2.6.3.2 Método de prueba para determinar el porcentaje de gel de látex (material entrecruzado) en el copolímero, mediante la técnica ultra centrifugación.

La técnica de ultra centrifugación (UC) permite separar las partículas insolubles presentes en un material polimérico, mediante el proceso de precipitación sedimentación por centrifugación, baja temperatura y efecto del solvente.



### 2.6.3.3 Método de prueba para determinar el porcentaje de gel de látex (material entrecruzado) en el copolímero, mediante la técnica hinchamiento.

El objetivo de este método es apropiado para la determinación de la solubilidad de copolímeros, conociendo que tanto se hincha el material, podemos saber el grado de entrecruzamiento.

La solubilidad del copolímero de Acrilato de Butilo con Acetato de Vinilo esta directamente relacionado al contenido de gel; poco contenido de gel es muy soluble, mientras alto contenido de gel es poco soluble, lo que indica que tan entrecruzado está el copolímero.



## RESULTADOS Y ANALISIS

La parte experimental se desarrolló en la Facultad de Química en el laboratorio D-324, Edificio D.

### 3.1 Resultados Experimento No.1:

En este experimento se realizó una copolimerización en emulsión, de Acrilato de Butilo (70% w/w) con Acetato de Vinilo (30% w/w), en un reactor de semilotes por adición; es decir, se agregó todo lo que se menciona abajo, y luego el resto se fue dosificando en intervalos de 5 minutos durante una hora.

#### 3.1.1 Formulación

**Tabla 3.1.1**

#### 70% w/w Acrilato de Butilo - 30% w/w Acetato de Vinilo (reacción No.1)

Composición:	Abreviatura	densidad (gr/ml)	% w/w	volumen (ml.)	peso (gr.)
Acrilato de Butilo*	AB	0.9338	14	123.2	116.39
Acetato de Vinilo*	VAM	0.8986	6	52.8	49.29
Agente de entrecruzamiento	EGDMA		0	0	0.00
Agua Desionizada	H <sub>2</sub> O <sup>D</sup>		80	704	704.00
Emulsificante	LSS				10.00
Iniciador	PSS				0.60
Total del Lote			100	880	880.28

\* Los pesos de los monómeros se sacaban con el volumen de cada monómero multiplicado por su correspondiente densidad (densidades de 0.8986 y 0.9338 para el acetato de vinilo y acrilato de butilo respectivamente).

#### 3.1.2 Condiciones de Reacción:

**Tabla 3.1.2**

Condiciones	
Volumen total de la reacción (ml.):	880
Relación monómeros/monómeros+agua	0.2
Temperatura (°C):	65
Tiempo de reacción (hr):	4
Rapidez de agitación (rpm):	120
Flujo de nitrógeno (burbujas/min):	180
Inhibidor: Hidroquinona al 1% w/w	

**3.1.3 Determinaciones Experimentales:**

Se siguió el curso de la reacción por muestras obtenidas en el reactor a diferentes intervalos de tiempo, para determinar el porcentaje de sólidos totales y el porcentaje de conversión por el método de gravimetría.

De estas muestras se determinó el tamaño de partícula por dispersión de luz, porcentaje de geles (porcentaje de entrecruzamiento).

**3.1.3.1 Gravimetría:****Tabla 3.1.3****Porcentaje de sólidos**

<b>Muestra</b>	<b>t (min)</b>	<b>% sólidos</b>
	0	1.21
BA-01-1	60	4.37
BA-01-2	120	5.19
BA-01-3	140	18.14
BA-01-4	160	18.82
BA-01-5	180	19.01
BA-01-6	200	18.85
BA-01-7	220	18.90
BA-01-8	240	19.01

**Tabla 3.1.4****Avance de Reacción**

<b>Muestra</b>	<b>t (min)</b>	<b>% conversión</b>
BA-01-1	60	16.77
BA-01-2	120	21.15
BA-01-3	140	89.98
BA-01-4	160	93.58
BA-01-5	180	94.61
BA-01-6	200	93.72
BA-01-7	220	94.00
BA-01-8	240	94.57

**3.1.3.2 Tamaño de Partícula.**

El tamaño de partícula medida se determinó por dispersión de luz en un equipo marca Coulter 4SD modelo 1984.

**Tabla 3.1.5*****Tamaño de Partícula***

<b>Muestra</b>	<b>t (min)</b>	<b>tamaño partícula (nm)</b>
BA-01-1	60	40.6
BA-01-2	120	41.1
BA-01-3	140	43.5
BA-01-4	160	46.3
BA-01-5	180	47.7
BA-01-6	200	49.2
BA-01-7	220	48.8
BA-01-8	240	51.4

**3.1.3.3 Porcentaje de Geles (grado de entrecruzamiento).**

El porcentaje de geles se determinó por el método de hinchamiento. Para lo cual se colocó 0.1 gr. del polímero coagulado seco, en un frasco limpio; donde se adicionó 50 ml. de cloroformo. Registrando así el peso del polímero, frasco seco limpio y frasco con muestra y solvente. Posteriormente se tapó el frasco y se guardó por 48 horas en un lugar oscuro y fresco. (Periodo de reposo para que el material se hinche). Después de esto se drenó el cloroformo depositando una alícuota de 20 ml del residuo en una charola de aluminio previamente seca y pesada. Registrando así el peso del polímero hinchado y la fracción del polímero soluble en el cloroformo. Por último usando una estufa de vacío se puso a secar la parte hinchada, registrando el peso una vez que la muestra estuvo completamente seca.

**Tabla 3.1.6*****Grado de entrecruzamiento***

<b>Muestra</b>	<b>t (min)</b>	<b>% gel</b>
1	60	1.29
2	120	31.64
3	150	38.87
4	180	51.02
5	210	60.98
6	240	65.35

### 3.2 Resultados Experimento No.2:

En este experimento se realizó una copolimerización en emulsión, de Acrilato de Butilo (70% w/w) con Acetato de Vinilo (30% w/w) + 0.3% de EGDMA, en un reactor de semilotes por adición; es decir, se agregó todo lo que se menciona abajo, y luego el resto se fue dosificando en intervalos de 5 minutos durante una hora.

#### 3.2.1 Formulación

**Tabla 3.2.1**

**70% w/w Acrilato de Butilo - 30% w/w Acetato de Vinilo + 0.3% EGDMA (reacción No.2)**

<b>Composición:</b>	<b>% w/w</b>	<b>volumen (ml.)</b>	<b>peso (gr.)</b>
Acrilato de Butilo*	14	140	132.3
Acetato de Vinilo*	6	60	56.0
Agente de entrecruzamiento	0.3	3	3.0
Agua Desionizada	80	800	800.0
Emulsificante			10.0
Iniciador			0.60
Total del Lote	100	1003	1001.9

#### 3.2.2 Condiciones de Reacción:

**Tabla 3.2.2**

<b>Condiciones</b>	
Volumen total de la reacción (ml.):	1000
Relación monómeros/monómeros+agua	0.2
Temperatura (°C):	65
Tiempo de reacción (hr):	4
Rapidez de agitación (rpm):	120
Flujo de nitrógeno (burbujas/min):	180
Inhibidor: Hidroquinona al 1% w/w	

3.2.3 Determinaciones Experimentales:3.2.3.1 Gravimetría:**Tabla 3.2.3****Porcentaje de sólidos**

Muestra	t (min)	% sólidos
	0	1.1
BA-02-1	60	4.94
BA-02-2	120	9.39
BA-02-3	150	16.25
BA-02-4	180	16.24
BA-02-5	210	16.66
BA-02-6	240	16.68

**Tabla 3.2.4****Avance de Reacción**

Muestra	t (min)	% conversión
BA-02-1	60	19.17
BA-02-2	120	41.43
BA-02-3	150	75.72
BA-02-4	180	75.69
BA-02-5	210	77.78
BA-02-6	240	77.91

3.2.3.2 Tamaño de Partícula.**Tabla 3.2.5****Análisis como partícula sólida (equipo Nicom\*)**

	BA-02-2 (120 min)		BA-02-3 (150 min)		BA-02-4 (180 min)		BA-02-5 (210 min)		BA-02-6 (240 min)	
tamaño de partícula (nm)	diam prom	Std Dev	diam prom	Std Dev	diam prom	Std Dev	diam prom	Std Dev	diam prom	Std Dev
intensidad peso	31.5	10.9	35.4	4.9	43	4.7	58.4	6.6	59.8	8
volumen peso	22.1	7.7	34.9	4.3	42.4	4.7	57.7	6.6	59.1	6.5
número peso	15.3	5.3	31.7	0.7	39.9	5.4	53.8	8.1	55.3	7.1

\*Nicom modelo 370

3.2.3.3 Porcentaje de Geles (grado de entrecruzamiento).**Tabla 3.2.6**

<b>Grado de entrecruzamiento</b>		
<b>Muestra</b>	<b>t (min)</b>	<b>% gel</b>
BA-02-1	60	12.6
BA-02-2	120	39.79
BA-02-3	150	52.49
BA-02-4	180	63.21
BA-02-5	210	68.57
BA-02-6	240	68.54

**3.3 Resultados Experimento No.3:**

En este experimento se realizó una copolimerización en emulsión, de Acrilato de Butilo (70% w/w) con Acetato de Vinilo (30% w/w) + 0.6% de EGDMA, en un reactor de semilotes por adición; es decir, se agregó todo lo que se menciona abajo, y luego el resto se fue dosificando en intervalos de 5 minutos durante una hora.

3.3.1 Formulación**Tabla 3.3.1****70% w/w Acrilato de Butilo - 30% w/w Acetato de Vinilo + 0.6% EGDMA (reacción No.3)**

<b>Composición:</b>	<b>% w/w</b>	<b>volumen (ml.)</b>	<b>peso (gr.)</b>
Acrilato de Butilo*	14	140	132.3
Acetato de Vinilo*	6	60	56.0
Agente de entrecruzamiento	0.6	6	6.0
Agua Desionizada	80	800	800.0
Emulsificante			10.0
Iniciador			0.60
Total del Lote	100	1006	1004.9

3.3.2 Condiciones de Reacción:**Tabla 3.3.2**

<b>Condiciones</b>	
Volumen total de la reacción (ml.):	1000
Relación monómeros/monómeros+agua	0.2
Temperatura (°C):	65
Tiempo de reacción (hr):	4
Rapidez de agitación (rpm):	120
Flujo de nitrógeno (burbujas/min):	180
Inhibidor: Hidroquinona al 1% w/w	

**3.3.3 Determinaciones Experimentales:****3.3.3.1 Gravimetría:****Tabla 3.3.3****Porcentaje de sólidos**

Muestra	t (min)	% sólidos
	0	1.1
BA-03-1	30	4.67
BA-03-2	60	4.94
BA-03-3	90	13.00
BA-03-4	120	15.13
BA-03-5	150	15.29
BA-03-6	180	14.86
BA-03-7	210	15.21
BA-03-8	240	16.49

**Tabla 3.3.4****Avance de Reacción**

Muestra	t (min)	% conversión
BA-03-1	30	18.25
BA-03-2	60	19.62
BA-03-3	90	60.35
BA-03-4	120	71.11
BA-03-5	150	71.90
BA-03-6	180	69.75
BA-03-7	210	71.52
BA-03-8	240	77.99

**3.3.3.2 Tamaño de Partícula.****Tabla 3.3.5****Análisis como partícula sólida (equipo Nicom)**

	BA-03-4 (120 min)		BA-03-5 (150 min)		BA-03-6 (180 min)		BA-03-7 (210 min)		BA-03-8 (240 min)	
tamaño de partícula (nm)	diam prom	Std Dev	diam prom	Std Dev	diam prom	Std Dev	diam prom	Std Dev	diam prom	Std Dev
intensidad peso	61.7	21	58.4	21.2	57.7	22	58	21.7	57.8	21.6
volumen peso	44.2	15	53.5	19.4	52.3	19.9	52.9	19.8	52.6	19.7
número peso	31	10.6	35	12.7	32.8	12.5	33.7	12.6	33.6	12.6

3.3.3.3 Porcentaje de Geles (grado de entrecruzamiento).**Tabla 3.3.6****Grado de entrecruzamiento**

<b>Muestra</b>	<b>t (min)</b>	<b>% gel</b>
BA-03-4	120	6.94
BA-03-5	150	35.26
BA-03-6	180	46.14
BA-03-7	210	68.38
BA-03-8	240	69.85

**3.4 Resultados Experimento No.4:**

En este experimento se realizó una copolimerización en emulsión, de Acrilato de Butilo (60% w/w) con Acetato de Vinilo (40% w/w), en un reactor de semilotes por adición; es decir, se agregó todo lo que se menciona abajo, y luego el resto se fue dosificando en intervalos de 5 minutos durante una hora.

3.4.1 Formulación**Tabla 3.4.1****60% w/w Acrilato de Butilo - 40% w/w Acetato de Vinilo (reacción No.4)**

<b>Composición:</b>	<b>% w/w</b>	<b>Volumen (ml.)</b>	<b>peso (gr.)</b>
Acrilato de Butilo*	12	105.6	99.76
Acetato de Vinilo*	8	70.4	65.72
Agente de entrecruzamiento	0	0	0.00
Agua Desionizada	80	704	704.00
Emulsificante			10.00
Iniciador			0.60
Total del Lote	100	880	880.08

3.4.2 Condiciones de Reacción:**Tabla 3.4.2**

<b>Condiciones</b>	
Volumen total de la reacción (ml.):	880
Relación monómeros/monómeros+agua	0.2
Temperatura (°C):	65
Tiempo de reacción (hr):	4
Rapidez de agitación (rpm):	120
Flujo de nitrógeno (burbujas/min):	180
Inhibidor: Hidroquinona al 1% w/w	



**3.4.3 Determinaciones Experimentales:****3.4.3.1 Gravimetría:****Tabla 3.4.3****Porcentaje de sólidos**

Muestra	t (min)	% sólidos
	0	1.20
BA-04-1	60	6.83
BA-04-2	120	9.59
BA-04-3	140	13.54
BA-04-4	160	18.94
BA-04-5	180	19.13
BA-04-6	200	19.38
BA-04-7	220	19.76
BA-04-8	240	19.95

**Tabla 3.4.4****Avance de Reacción**

Muestra	t (min)	% conversión
BA-04-1	60	28.36
BA-04-2	120	42.27
BA-04-3	140	62.17
BA-04-4	160	89.36
BA-04-5	180	90.30
BA-04-6	200	91.59
BA-04-7	220	93.48
BA-04-8	240	94.46

**3.4.3.2 Tamaño de Partícula.**

El tamaño de partícula medida se determinó por dispersión de la luz en un equipo marca Coulter 4SD modelo 1984.

**Tabla 3.4.5****Tamaño de Partícula**

Muestra	t (min)	tamaño partícula (nm)
BA-04-1	60	52.7
BA-04-2	120	53.4
BA-04-3	140	56.5
BA-04-4	160	60.2
BA-04-5	180	62.0
BA-04-6	200	64.0
BA-04-7	220	63.4
BA-04-8	240	66.8

3.4.3.3 Porcentaje de Geles (grado de entrecruzamiento).**Tabla 3.4.6****Grado de entrecruzamiento**

<b>Muestra</b>	<b>t (min)</b>	<b>% gel</b>
BA-04-1	60	16.34
BA-04-2	120	34.60
BA-04-4	150	45.78
BA-04-5	180	55.80
BA-04-7	210	72.89
BA-04-8	240	73.86

**3.5 Resultados Experimento No.5:**

En este experimento se realizó una copolimerización en emulsión, de Acrilato de Butilo (60% w/w) con Acetato de Vinilo (40% w/w) + 0.3% de EGDMA, en un reactor de semilotes por adición; es decir, se agregó todo lo que se menciona abajo, y luego el resto se fue dosificando en intervalos de 5 minutos durante una hora.

3.5.1 Formulación**Tabla 3.5.1****60% w/w Acrilato de Butilo - 40% w/w Acetato de Vinilo + 0.3% EGDMA (reacción No.5)**

<b>Composición:</b>	<b>% w/w</b>	<b>volumen (ml.)</b>	<b>peso (gr.)</b>
Acrilato de Butilo*	12	120	113.36
Acetato de Vinilo*	8	80	74.68
Agente de entrecruzamiento	0.3	3	3.00
Agua Desionizada	80	800	800.00
Emulsificante			10.00
Iniciador			0.60
Total del Lote	100	1003	1001.64

3.5.2 Condiciones de Reacción:**Tabla 3.5.2**

<b>Condiciones</b>	
Volumen total de la reacción (ml.):	1000
Relación monómeros/monómeros+agua	0.2
Temperatura (°C):	65
Tiempo de reacción (hr):	4
Rapidez de agitación (rpm):	120
Flujo de nitrógeno (burbujas/min):	180
Inhibidor: Hidroquinona al 1% w/w	

**3.5.3 Determinaciones Experimentales:****3.5.3.1 Gravimetría:****Tabla 3.5.3****Porcentaje de sólidos**

Muestra	t (min)	% sólidos
	0	1.05
BA-05-1	60	1.86
BA-05-2	120	17.37
BA-05-3	140	17.98
BA-05-4	160	18.94
BA-05-5	180	19.13
BA-05-6	200	19.38
BA-05-7	220	19.76
BA-05-8	240	19.95

**Tabla 3.5.4****Avance de Reacción**

Muestra	t (min)	% conversión
BA-05-1	60	3.31
BA-05-2	120	80.03
BA-05-3	140	83.06
BA-05-4	160	87.80
BA-05-5	180	88.72
BA-05-6	200	89.99
BA-05-7	220	91.84
BA-05-8	240	92.80

**3.5.3.2 Tamaño de Partícula.****Tabla 3.5.5****Análisis como partícula sólida (equipo Nicom)**

	BA-05-2 (120 min)		BA-05-4 (150 min)		BA-05-5 (180 min)		BA-05-7 (210 min)		BA-05-8 (240 min)	
	diam prom	Std Dev	diam prom	Std Dev	diam prom	Std Dev	diam prom	Std Dev	diam prom	Std Dev
tamaño de partícula (nm)										
intensidad peso	11.4	0.9	19.3	2.3	36.4	13	36.3	12.7	43	4.7
volumen peso	11.3	1	18	2.2	32.5	11.6	32.6	11.4	42.4	4.7
número peso	11	0.7	23.8	7.8	22.1	7.9	22.4	7.8	39.9	5.4

3.5.3.3 Porcentaje de Geles (grado de entrecruzamiento).**Tabla 3.5.6****Grado de entrecruzamiento**

<b>Muestra</b>	<b>t (min)</b>	<b>% gel</b>
BA-05-1	60	58.13
BA-05-2	120	61.39
BA-05-4	150	61.90
BA-05-5	180	71.93
BA-05-7	210	83.33
BA-05-8	240	88.87

**3.6 Resultados Experimento No.6:**

En este experimento se realizó una copolimerización en emulsión, de Acrilato de Butilo (60% w/w) con Acetato de Vinilo (40% w/w) + 0.6% de EGDMA, en un reactor de semilotes por adición; es decir, se agregó todo lo que se menciona abajo, y luego el resto se fue dosificando en intervalos de 5 minutos durante una hora.

3.6.1 Formulación**Tabla 3.6.1****60% w/w Acrilato de Butilo - 40% w/w Acetato de Vinilo + 0.6% EGDMA (reacción No.3)**

<b>Composición:</b>	<b>% w/w</b>	<b>volumen (ml.)</b>	<b>peso (gr.)</b>
Acrilato de Butilo*	12	140	113.36
Acetato de Vinilo*	8	60	74.68
Agente de entrecruzamiento	0.6	6	6.00
Agua Desionizada	80	800	800.00
Emulsificante			10.00
Iniciador			0.60
Total del Lote	100	1006	1004.64

3.6.2 Condiciones de Reacción:**Tabla 3.6.2**

<b>Condiciones</b>	
Volumen total de la reacción (ml.):	1000
Relación monómeros/monómeros+agua	0.2
Temperatura (°C):	65
Tiempo de reacción (hr):	4
Rapidez de agitación (rpm):	120
Flujo de nitrógeno (burbujas/min):	180
Inhibidor: Hidroquinona al 1% w/w	

**3.6.3 Determinaciones Experimentales:****3.6.3.1 Gravimetría:****Tabla 3.6.3****Porcentaje de sólidos**

Muestra	t (min)	% sólidos
	0	1.05
BA-06-1	60	4.53
BA-06-2	120	5.16
BA-06-3	140	7.58
BA-06-4	160	15.39
BA-06-5	180	16.54
BA-06-6	200	17.44
BA-06-7	220	16.68
BA-06-8	240	16.63

**Tabla 3.6.4****Avance de Reacción**

Muestra	t (min)	% conversión
BA-06-1	60	17.54
BA-06-2	120	20.74
BA-06-3	140	32.94
BA-06-4	160	72.41
BA-06-5	180	78.24
BA-06-6	200	82.80
BA-06-7	220	78.95
BA-06-8	240	78.67

**3.6.3.2 Tamaño de Partícula.****Tabla 3.6.5****Análisis como partícula sólida (equipo Nicom)**

	BA-06-4 (120 min)		BA-06-5 (150 min)		BA-06-6 (180 min)		BA-06-7 (210 min)		BA-06-8 (240 min)	
	diam prom	Std Dev	diam prom	Std Dev	diam prom	Std Dev	diam prom	Std Dev	diam prom	Std Dev
tamaño de partícula (nm)										
intensidad peso	44.3	7.4	49.3	6.1	48.3	6.7	52.9	5.6	54.5	7.8
volumen peso	43.7	7.7	48.7	6.5	47.7	5.5	52.2	5.6	53.9	8.2
número peso	41.6	11	46.6	5	44.3	6.3	49.4	6.3	50.6	6.6

3.6.3.3 Porcentaje de Geles (grado de entrecruzamiento).

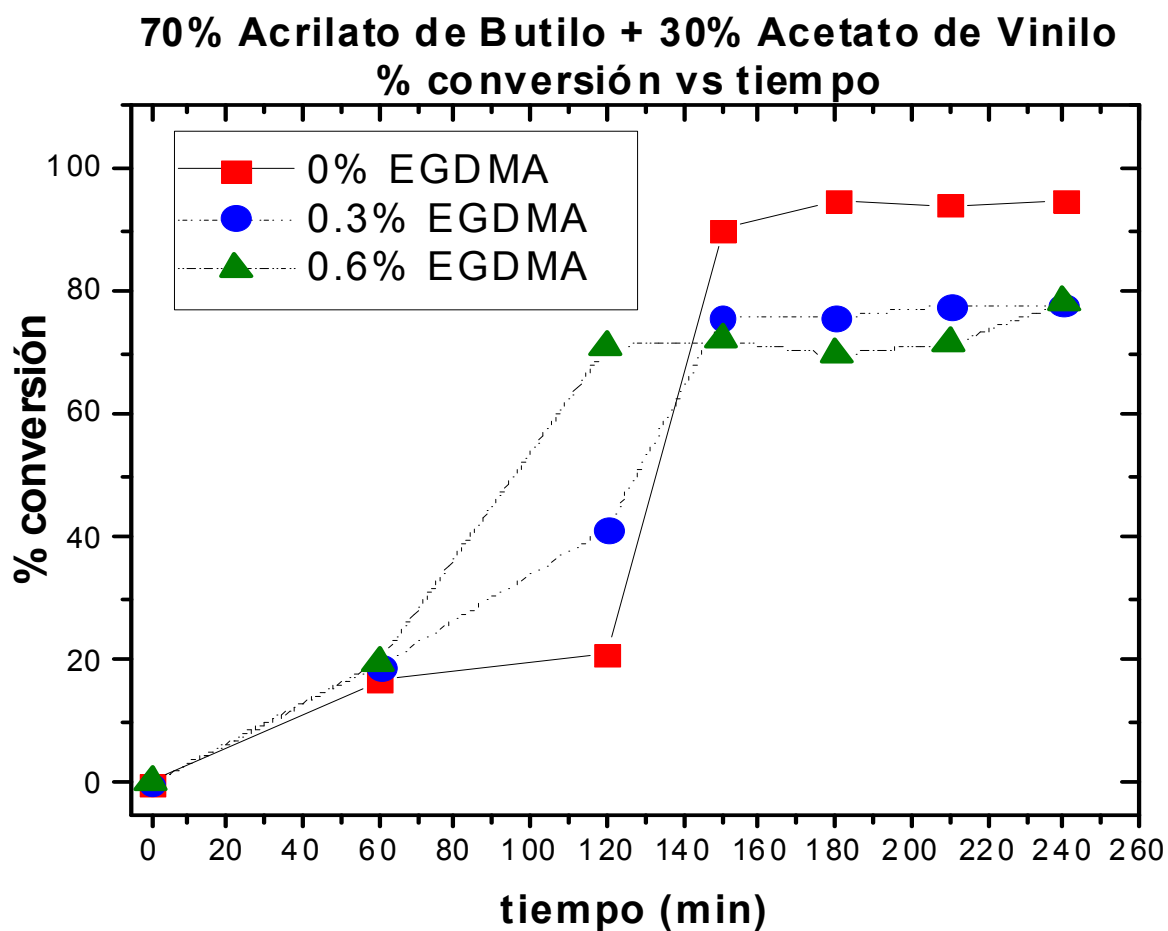
**Tabla 3.6.6**

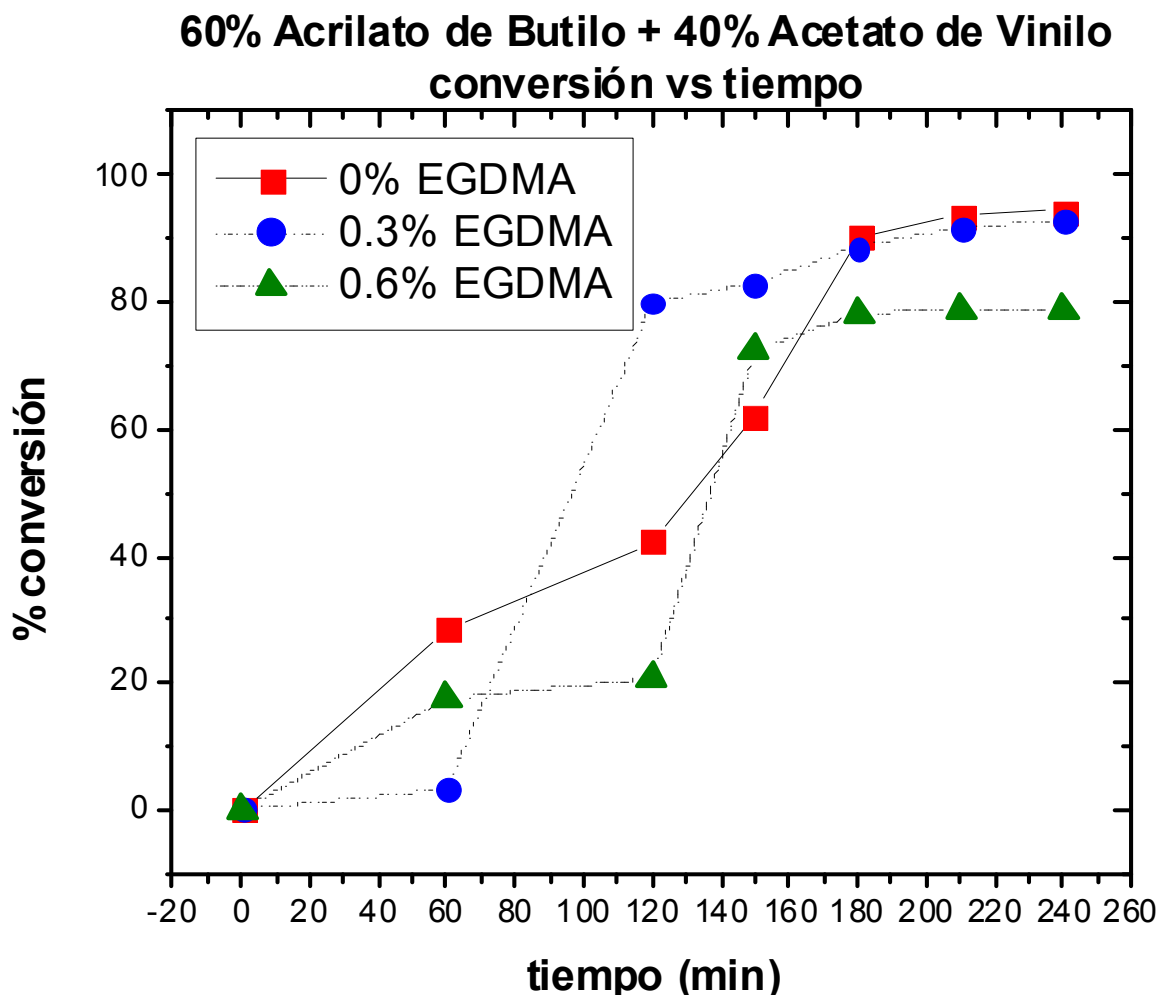
**Grado de entrecruzamiento**

Muestra	t (min)	% gel
BA-06-3	90	60.56
BA-06-4	120	75.35
BA-06-5	150	82.16
BA-06-6	180	82.34
BA-06-7	210	83.90
BA-06-8	240	93.472

**3.7 Análisis de Resultados**

**Gráfica No. 3.7.1**



**Gráfica No. 3.7.2**

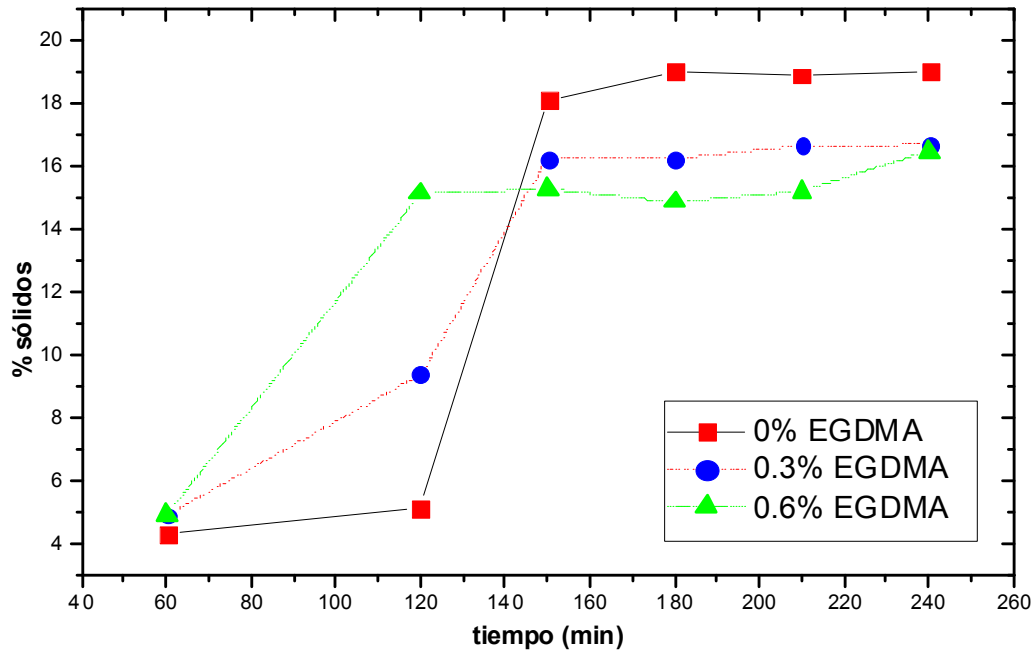
Al analizar la conversión versus tiempo se observa que entre más se adicione el agente de entrecruzamiento la reacción será al inicio ligeramente más lenta y esto se observa más claramente cuando se tiene más cantidad de acetato de vinilo teniendo un efecto menor en la conversión final (gráfica 3.7.2).

La cinética de copolimerización se observa que cambia rápidamente al transcurrir una hora de reacción, teniendo un comportamiento del tipo Trommsdorff (Efecto Gel) causado por el incremento en la concentración de agente entrecruzante donde la velocidad de terminación es más alta para la cinética donde no tiene agente entrecruzante en cierto intervalo de concentración (25-75%).

Además al realizar varios experimentos del mismo tipo se observó que las curvas de conversión versus tiempo serían diferentes.

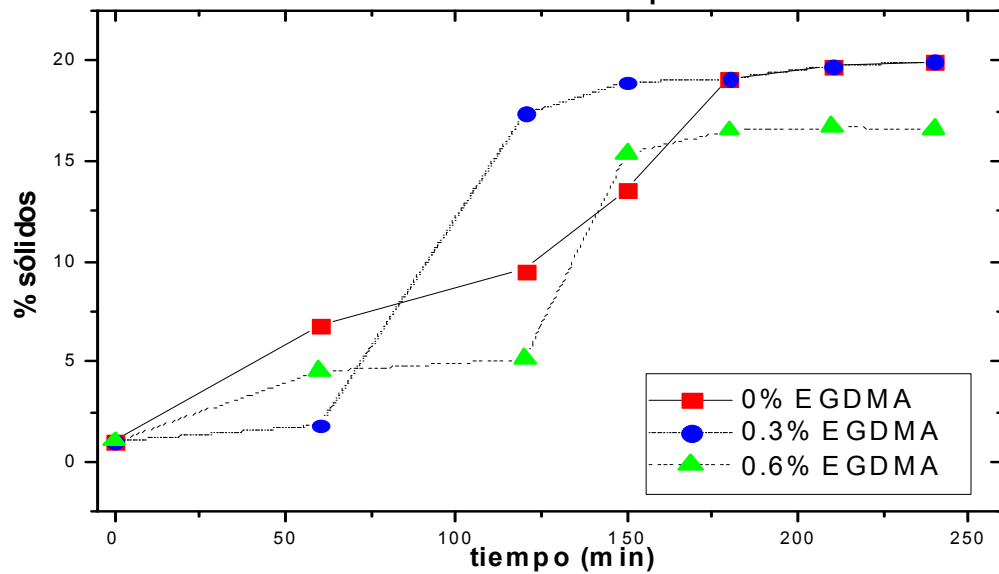
**Gráfica No. 3.7.3**

**70% Acrilato de Butilo + 30% Acetato de Vinilo  
% sólidos vs tiempo**



**Gráfica No. 3.7.4**

**60% Acrilato de Butilo + 40% Acetato de Vinilo  
% sólidos vs tiempo**



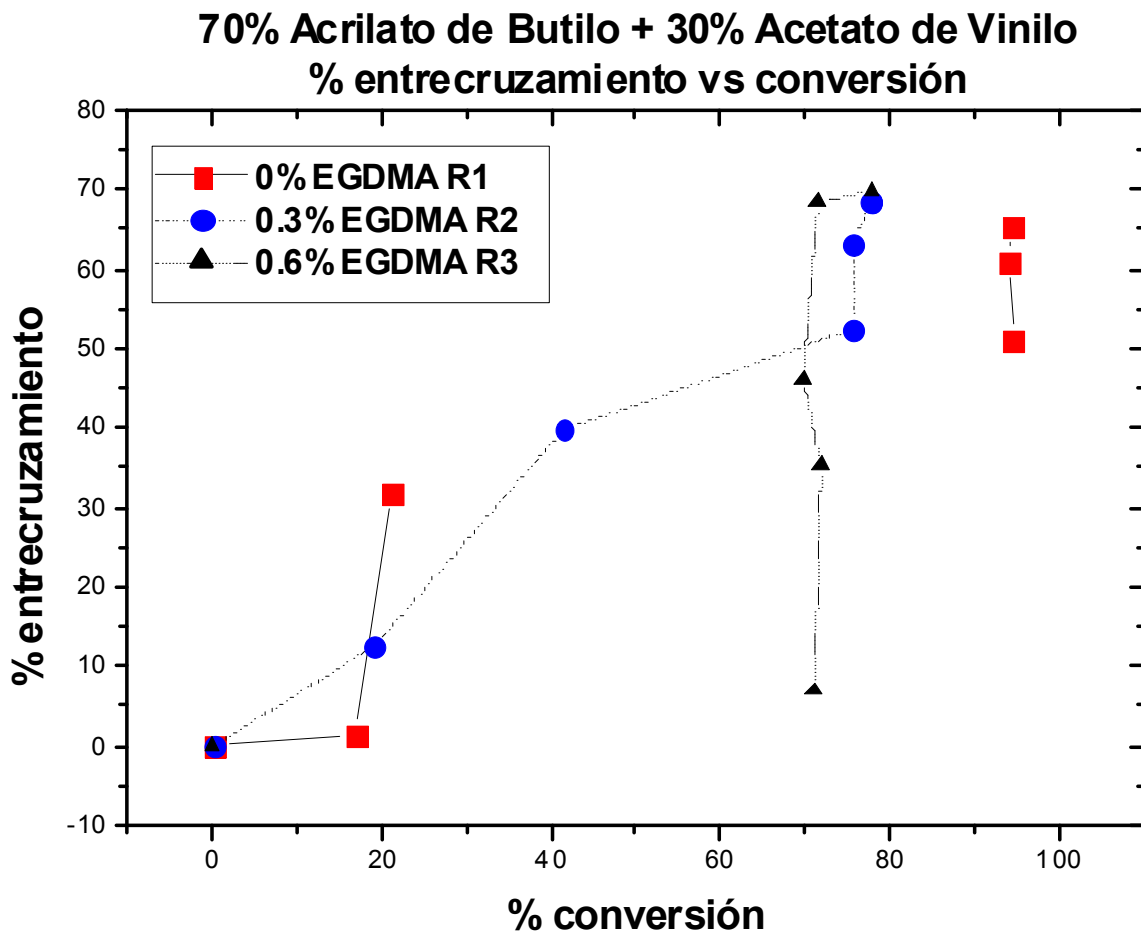


Se observa en ambas mezclas monoméricas 70% Acrilato de Butilo (AB) / 30% Acetato de Vinilo (VAM) y 60%AB / 40%VAM que al agregar más agente de entrecruzamiento (EGDMA) se tendrá menor cantidad de sólidos a conversiones del 70%, además la cantidad de sólidos aumenta de manera rápida cuando se alcanza conversiones por arriba del 80%.

Una característica importante es que al adicionar más acetato de vinilo la cantidad de sólidos será ligeramente mayor a grados de conversión cercanos al 80%.

La tendencia que se observa es que a al adicionar más agente de entrecruzamiento la cantidad de sólidos disminuye, esto se explica debido a que la partícula de polímero en crecimiento tiende a adsorber menos monómero proveniente del agua.

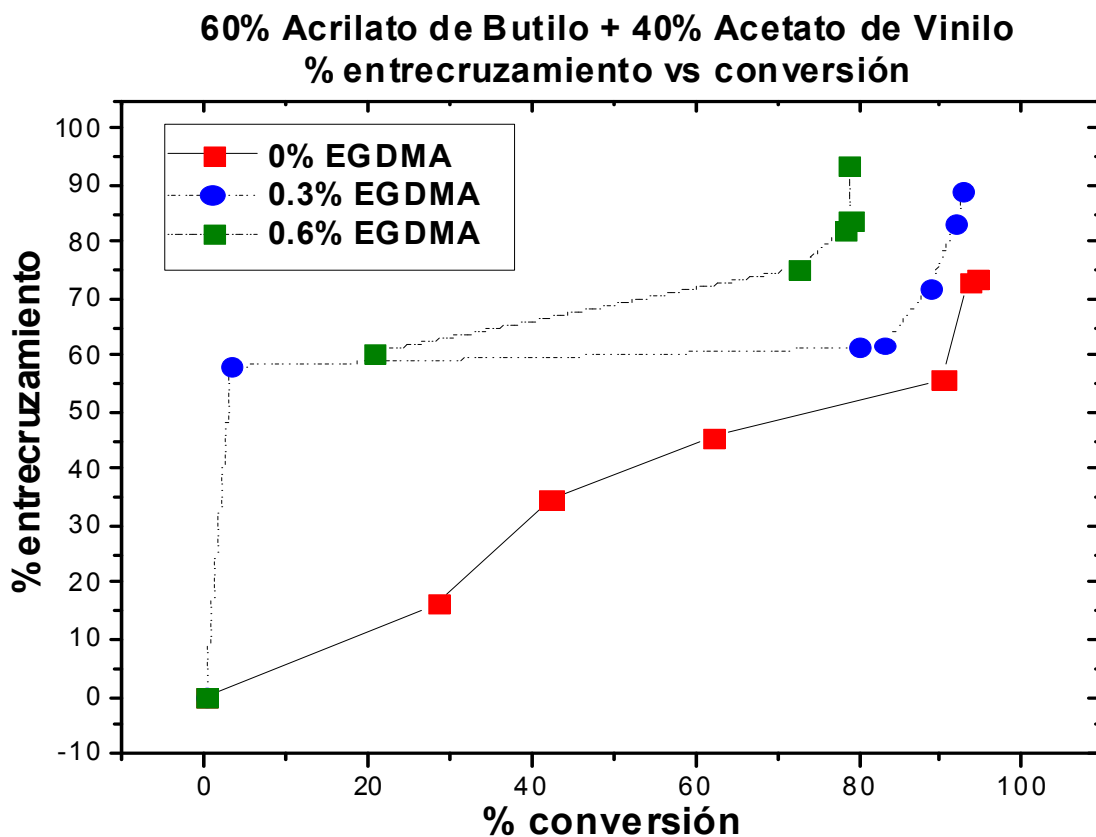
**Gráfica No. 3.7.5**



En la mezcla de monómeros 70AB/30VAM se observa que al ir aumentando la conversión el entrecruzamiento crece de manera gradual tanto para la mezcla que no tiene EGDMA como para la mezcla al 0.3% de EGDMA, aumentando considerablemente cuando alcanzan conversiones cercanas al 90%. No así al 0.6% de EGDMA donde el entrecruzamiento crece lentamente pero una vez alcanzadas conversiones arriba del 70% crece muy rápido.

Es decir al adicionar más agente entrecruzante se alcanza a entrecruzar más rápido a conversiones bajas llegando a grados de entrecruzamiento más altos a conversiones del 70%, menores que sin el agente entrecruzante.

**Gráfica No. 3.7.6**



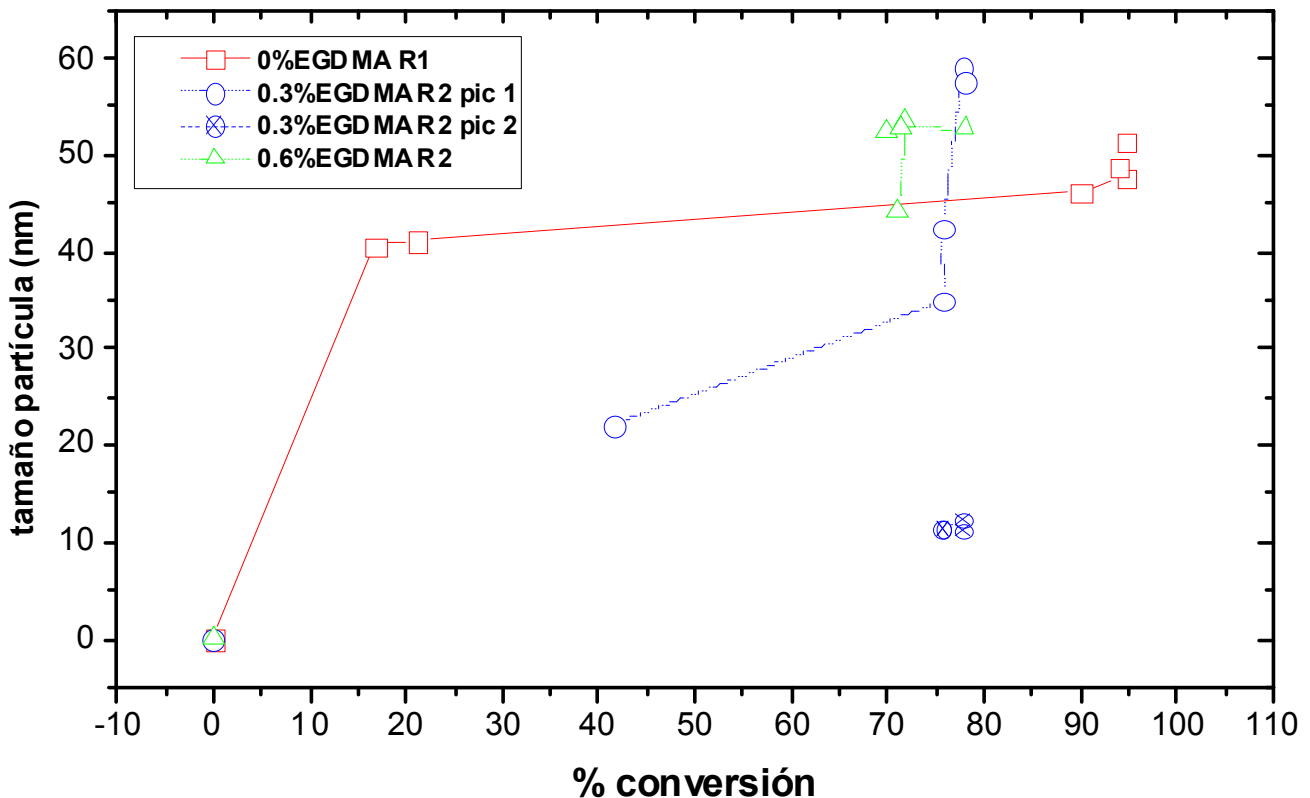
Para la mezcla monomérica 60AB/40VAM se observa que al adicionar el agente entrecruzante, a conversiones bajas se entrecruza muy rápido. Además al 0.6% de agente entrecruzante se obtiene el máximo grado de entrecruzamiento con la menor conversión mientras que sin agente entrecruzante el grado de entrecruzamiento se da de manera gradual (70%) alcanzando el máximo grado de entrecruzamiento a conversiones muy altas (90%).

Es decir que con la mayor cantidad de EGDMA presente en la mezcla se obtendrá un grado de entrecruzamiento mucho mayor que el obtenido sin EGDMA.

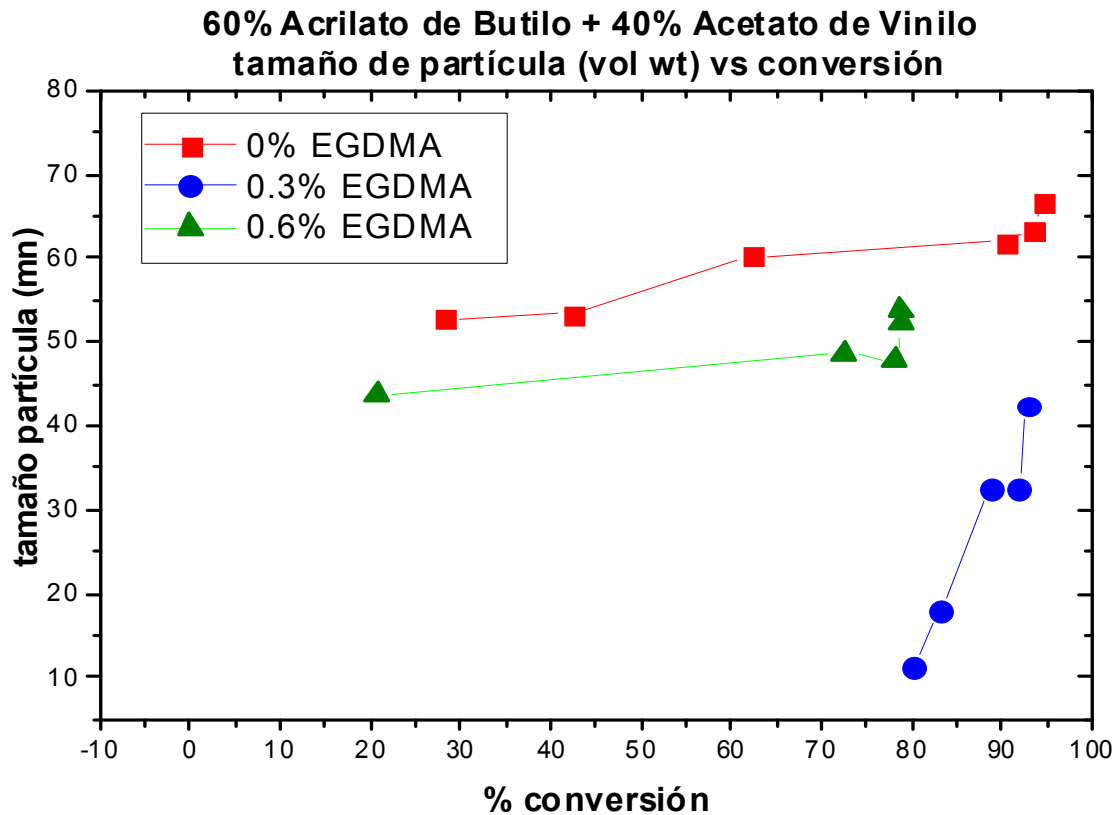
Al comparar los comportamientos entre las dos mezclas se concluye que se ramifica más al aumentar la cantidad de Acetato de Vinilo desde conversiones bajas se obtiene mayor grado de entrecruzamiento y usando el agente entrecruzante se obtendrá un alto grado de entrecruzamiento debido a la transferencia de monómero a polímero producto de la formación de oligoradicales que se unen rápidamente a la cadena de polímero de AB-VAM formando entrecruzamientos entre las cadenas de AB/VAM reactivándose la cadena lateralmente. Además se debe tener en cuenta que la nucleación es la parte más difícil de controlar, de hecho si se repiten una serie de experimentos del mismo tipo, las curvas de conversión versus tiempo serán diferentes, debido a que la nucleación puede iniciar antes o después y con una velocidad de reacción diferente. Debido a que los monómeros AB-VAM no son monómeros solubles en agua, pero al reaccionar precipitan. Es decir se genera una competencia entre nucleación micelar y nucleación homogénea debido a que los dos monómeros son solubles (Acetato de Vinilo más soluble que el Acrilato de Butilo).

**Gráfica No. 3.7.7**

**70% Acrilato de Butilo + 30% Acetato de Vinilo  
tamaño partícula (vol wt) vs conversión**



**Gráfica No. 3.7.8**



El tamaño de partícula se dispara de manera exponencial en relación al grado de conversión observando que al usar la mayor cantidad de EGDMA se tienen tamaños de partícula más grandes a conversiones menores que sin EGDMA.

El efecto del EGDMA sobre la nucleación no es claro debido a que el tamaño de partícula no disminuyó al aumentar el Acetato de Vinilo

Todo indica que hay un efecto de nucleación coagulativa a niveles intermedios 0% y 0.3% de EGDMA debido a que se presenta una bimodalidad. La posible explicación a esta bimodalidad se debe a la manipulación de la muestra en la medición del tamaño de partícula, que se realizó 30 días posteriores a la reacción. Por lo que esta bimodalidad no fue producto de la reacción de polimerización.

En la mezcla 60AB/40VAM el mayor tamaño de partícula obtenido es sin EGDMA a conversiones altas. Debido a que:

Al 0% EGDMA el tamaño de partícula aumenta en relación al grado de conversión obteniendo el máximo tamaño de partícula.

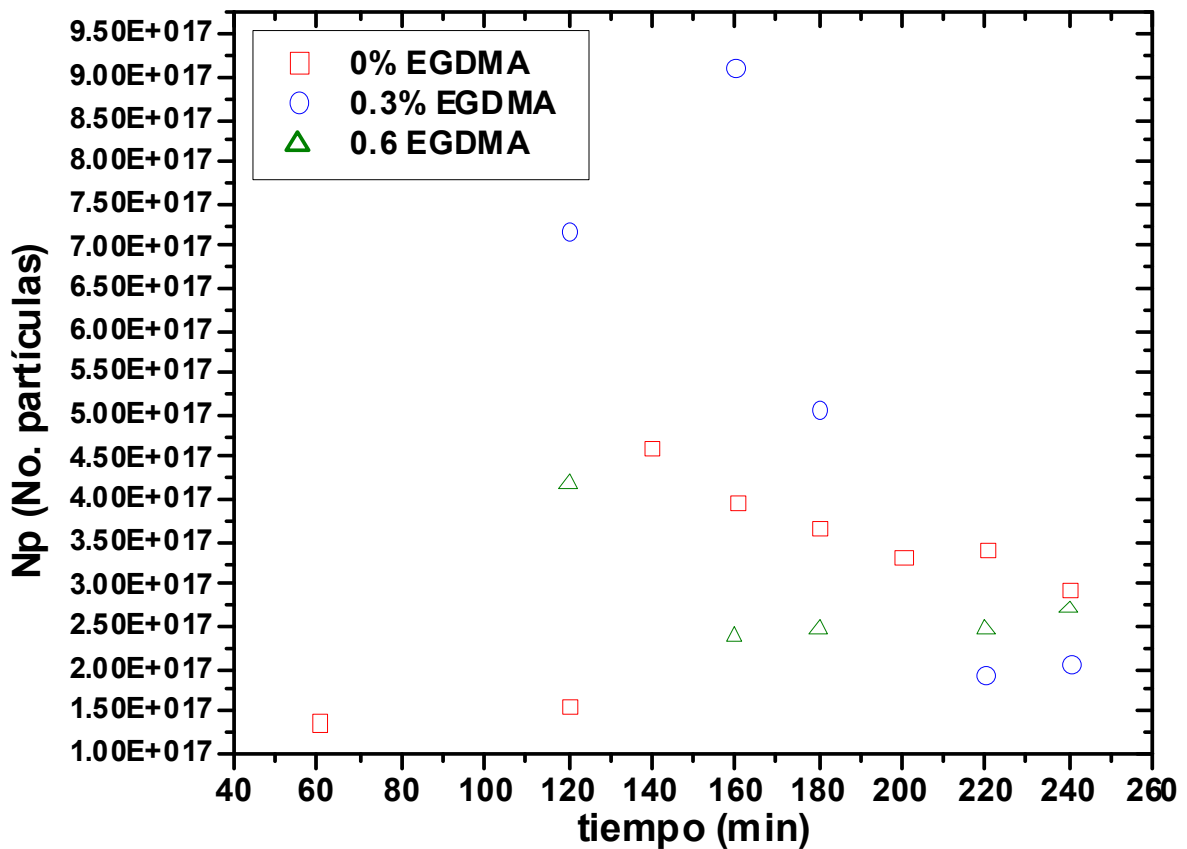
Al 0.3% EGDMA el tamaño de partícula empieza a crecer de manera exponencial cuando se tienen conversiones altas.

Al 0.6% EGDMA el tamaño de partícula aumenta en relación al grado de conversión obteniendo un tamaño de partícula mayor que al 3% pero menor que sin EGDMA.

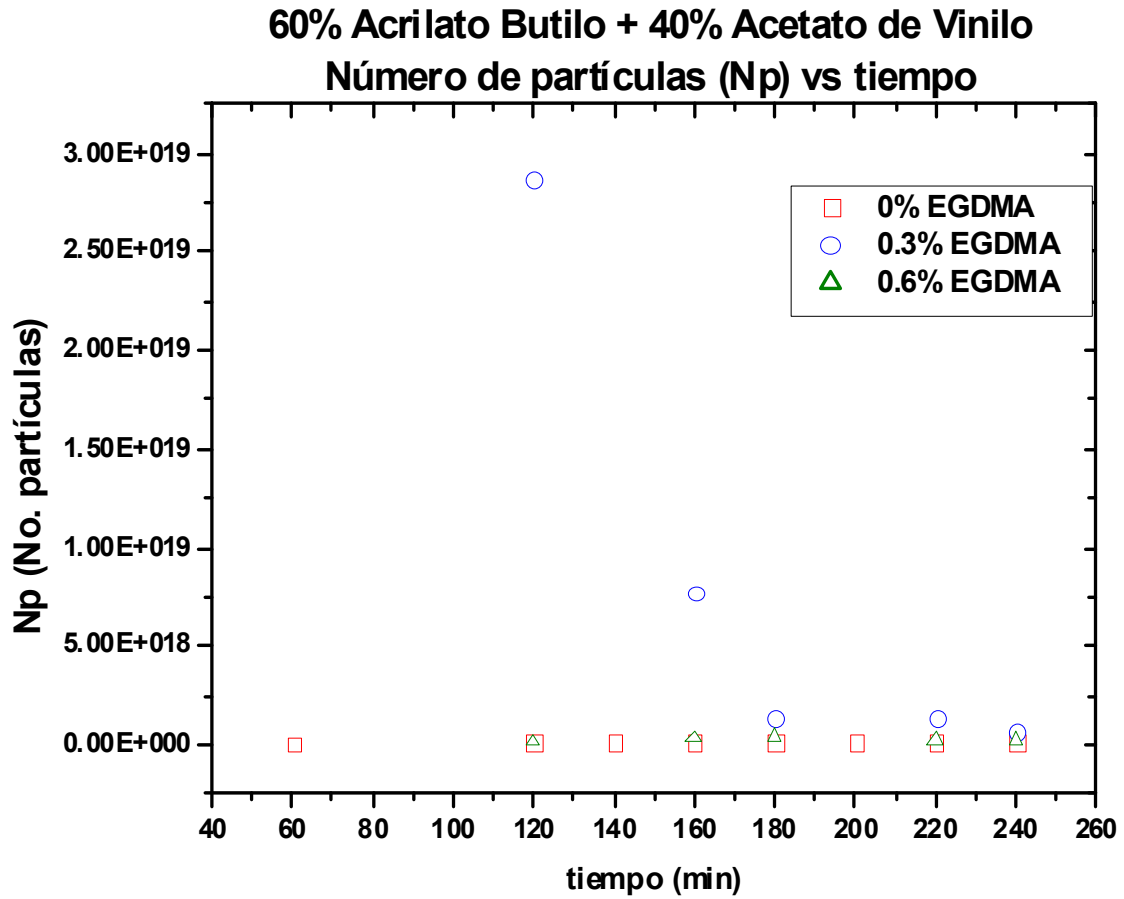
La micela de jabón solubiliza parte de los monómeros. Las cadenas de oligómeros migran hacia las micelas debido a que tienen mayor superficie que las gotitas de monómero (equilibrio termodinámico).

**Gráfica No. 3.7.9**

**70% Acrilato Butilo + 30% Acetato de Vinilo  
Número de partículas (Np) vs tiempo**



**Gráfica No. 3.7.10**



Al observar el número de partículas por litro se observa que aumentan de tamaño durante la etapa de nucleación, y al llegar a la etapa de desaceleración empiezan a decrecer hasta llegar a conversiones casi del 98%. Esto se puede deber a que las gotas de monómero comienzan a desaparecer, y todo el monómero remanente se transfiere a las partículas de látex decreciendo gradualmente hasta que es consumido. Es claro observar que al agregar la mayor cantidad de agente entrecruzante (0.6%) la tendencia observada no es tan marcada. Cabe mencionar que el número de partículas es función de la velocidad de polimerización así como de la concentración de monómeros presentes en la emulsión.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### Objetivos

Este trabajo tiene como objetivos principales los siguientes:

- 1) Sintetizar el copolímero de Acrilato de Butilo (AB) Acetato de Vinilo (VAM) en emulsión mediante una adición en semicontinuo a partir de sus respectivos monómeros, utilizando el etilen glicol dimetacrilato como agente entrecruzante (EGDMA).
- 2) Seguir la cinética de polimerización mediante la técnica de gravimetría para obtener las curvas de conversión total, conversión instantánea y cantidad de sólidos.
- 3) Analizar el efecto del agente entrecruzante sobre: La cinética de polimerización, tamaño de partícula y grado de entrecruzamiento.
- 4) Comparar los efectos producidos en el grado de entrecruzamiento en la síntesis del copolímero Acrilato de Butilo (AB) Acetato de Vinilo (VAM).
- 5) Aprender diferentes técnicas de caracterización; La forma de operar un reactor de polimerización en emulsión, cuidados que se deben tener, pasos y/o procedimientos a seguir, así como el decidir que método o técnica usar según sean las propiedades de nuestro copolímero.

## CONCLUSIONES

En relación con los objetivos expuestos al inicio del presente trabajo se concluye lo siguiente:

- 1) Se logró sintetizar el copolímero de acrilato de butilo (AB) Acetato de Vinilo (VAM) en emulsión a partir de sus respectivos monómeros, utilizando el etilen glicol dimetacrilato como agente entrecruzante (EGDMA), logrando un buen control de las reacciones.
- 2) Al realizar las reacciones de copolimerización se siguió la cinética de polimerización por gravimetría logrando obtener curvas de polimerización para poder analizar el efecto de variar la composición de monómeros así como del agente de entrecruzamiento.
- 3) Al tener mayor proporción de acetato de vinilo versus acrilato se tiene una tendencia a una nucleación más homogénea.
- 4) Al adicionar mas agente de entrecruzamiento, la cantidad de sólidos finales disminuye debido a que a la partícula se le dificulta hincharse.
- 5) En lo que respecta al tamaño de partícula casi permanece constante al aumentar la relación en peso de acetato de vinilo, pero al adicionar mas cantidad de agente de entrecruzamiento decrece de manera notable el tamaño de las partículas.
- 6) El grado de entrecruzamiento aumenta cuando se tiene la mayor cantidad en peso de Acetato de Vinilo y la mayor cantidad de agente entrecruzante pero teniendo una cinética de copolimerización más lenta.
- 7) A mayor transferencia de cadena el VAM se entrecruza solito muy fácilmente y el peso molecular sube, y al agregar el agente entrecruzante el efecto es mucho mayor.

## COMENTARIOS

En cuanto a la experiencia experimental, la técnica de copolimerización en emulsión requiere determinada experiencia u horas de laboratorio para poder diseñar, controlar y llevar a cabo experimentos que sean capaces de proporcionarnos información confiable, se observó que a medida que se realizaban mas reacciones de copolimerización, estas se podían controlar de mejor manera; teniendo siempre presente las variables de mayor importancia, así como los procedimientos y cuidados con los equipos y reactivos utilizados.



La concentración del iniciador y emulsificante, la concentración de monómero presente, el número de partículas formado y su tamaño, el efecto de la temperatura sobre la descomposición del iniciador y la reacción de propagación de la cadena de polímero así como el efecto del agente entrecruzante son también parámetros importantes a considerarse durante el proceso.

En cuanto a la interpretación de los resultados experimentales, se consideró que uno de los criterios fundamentales para obtener datos confiables y poderlos interpretar de manera sistemática y coherente es preciso controlar lo mejor posible todas las variables experimentales involucradas.

Las técnicas de caracterización analítica resultaron ser herramientas muy útiles para la caracterización del copolímero, las cuales no sólo fueron aprendidas sino que se adecuaron de la mejor manera con el fin de obtener resultados experimentales más confiables.

### **RECOMENDACIONES**

- 1) Seguir in situ las reacciones de copolimerización, teniendo un control en el seguimiento de las mediciones de tamaño de partícula de las muestras a los pocos días, a fin de evitar que las muestras se degraden o cambien sus propiedades.
- 2) Correlacionar la síntesis con otras propiedades como pueden ser las mecánicas del sólido o de la película.

## TÉCNICAS DE CARACTERIZACION.

### 1) Gravimetría

#### *1.1 Principio de Operación*

El procedimiento para conocer el porcentaje de sólidos de una muestra de látex por medio de la técnica de gravimetría es la siguiente:

Se colocan las charolas de aluminio en una estufa a 80°C durante un intervalo de tiempo mayor a 40 minutos para eliminar la humedad existente en ellas. Se toma una de estas charolas y se pesa en una balanza analítica para anotar este peso como  $W_0$ . Posteriormente, se agrega (aproximadamente) 10 ml.  $\pm$  1ml. de la muestra de látex de la reacción y en seguida se vuelve a pesar esta charola para anotar el peso como  $W_1$ . Este procedimiento se debe realizar rápidamente para evitar que las sustancias volátiles se evaporen y existan errores considerables en los resultados. Finalizando el paso anterior, se coloca cuidadosamente la charola en una estufa a vacío a 65°C para evaporar todos los líquidos contenidos en la muestra de látex y queden finalmente los sólidos. Para esto, el peso resultante de la charola conteniendo los sólidos ( $W_2$ ) deberá ser constante para asegurarnos de que todos los volátiles ya han sido evaporados. El tiempo ideal que debe permanecer la charola conteniendo la muestra de látex dentro de la estufa es de 8 horas como mínimo ó hasta que la charola no muestre residuo de agua.

#### *1.2 Cálculos*

Ya obtenido un peso constante de la charola ( $W_2$ ), se calcula el porcentaje de sólidos utilizando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de sólidos} = \frac{[W_0 - W_2]}{[W_0 - W_1]} * 100$$

en donde:

$W_0$  = Peso de la charola de aluminio vacía.

$W_1$  = Peso de la charola conteniendo la muestra de látex (g).

$W_2$  = Peso de la charola constante conteniendo la muestra de látex después de permanecer en la estufa (g).

Para evitar la existencia de errores experimentales de alta magnitud en la determinación del porcentaje de sólidos, es necesario hacer tres corridas por cada muestra a examinar.

Como se puede constatar, la técnica de gravimetría es muy importante para determinar el grado de conversión debido a que se puede conocer la cantidad de monómero que no ha reaccionado.

El grado de conversión o el porcentaje de conversión es muy importante para una reacción de polimerización debido a que si se realiza una gráfica del % de conversión VS tiempo, se logrará obtener la historia de la reacción o la curva cinética de donde es factible recabar mucha información, además de obtener algunos datos cinéticos como podría ser la velocidad de polimerización. Dentro de este trabajo se obtendrá la curva cinética de cada reacción de polimerización mediante el cálculo del grado de conversión.

Como se mencionó anteriormente, el dato del porcentaje de sólidos en este caso es imprescindible para calcular la conversión, ya que por medio de este datos podemos conocer la cantidad de monómero que ha reaccionado en una cierta cantidad de látex, y a través de un balance de materia, se logrará conocer prácticamente la cantidad de monómero que ha reaccionado y por consiguiente, el grado de conversión.

Es importante puntualizar que existen dos tipos de conversión; la conversión total o global y la conversión instantánea. La conversión total nos indica la cantidad de monómero que ha reaccionado en comparación con el monómero total a adicionar, en cambio la conversión instantánea, nos indica la cantidad de monómero que ha reaccionado en comparación al monómero adicionado en ese instante.

Para el % de conversión global e instantánea en un sistema de reacción en semicontinuo se tienen las siguientes ecuaciones.

## **2) Método de Dispersión de Luz.**

Para la determinación de los diámetros de partícula se utilizó un equipo analizador de tamaños de partículas marca Coulter, modelo 4SD. Con la ayuda de este aparato se determinan diámetros de partículas dentro de un intervalo de 3 a 2000 nanómetros y se pueden analizar partículas en emulsión y suspensión. Posteriormente se utilizó otro equipo marca Nicomm modelo 370 debido a que el equipo coulter se descompuso.

Este método de prueba es aplicable para medir tamaños de partícula a emulsiones poliméricas, con distribuciones unimodal, bimodal o trimodal. El equipo cubre un rango de 0.03 a 1 micra ( de 30 a 1000 nm).

La muestra a analizar se dispersa en agua, se coloca en la celda de vidrio y ésta a su vez se coloca en la cámara portacelda en donde se hace incidir un rayo. Las fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada se miden y se correlaciona con el tamaño de partícula mediante el sistema operativo del equipo.

### 2.1 Principio de Operación

Una fuente de rayo láser (5mW HeNe) es enfocada (a un ángulo de 90°) a un tubo de vidrio el cual contiene una solución de partículas suspendidas. La temperatura de esta celda se mantiene constante. Una vez que incide el rayo, cada partícula, es iluminada y la luz es desviada en todas direcciones.

La intensidad de la luz dispersada por una simple partícula, depende de su peso molecular, de su tamaño, forma y de la diferencia de los índices de refracción de las partículas y del disolvente que las rodea.

La cantidad de interés es la medición de la intensidad de dispersión de la luz láser, por otro lado el concepto físico clave en la dispersión de luz dinámica (DLS), es la medición de las fluctuaciones (variaciones) que tiene la intensidad de dispersión a lo largo del tiempo. La temperatura se mantiene constante, pues ésta juega un papel muy importante como el tamaño de las partículas en la determinación de la difusividad de las mismas. El objetivo de la técnica (DLS) es determinar el coeficiente de difusión de las partículas aplicando la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta D_p}$$

Donde:

D = Coeficiente de Difusión de la partícula en solución.

k = Constante de Boltzman ( $1.38 \times 10^{16}$  erg/°K).

T = Temperatura constante.

$\eta$  = viscosidad del látex.

$D_p$  = Diámetro de partícula.

### 2.2 Significado y Uso

La disminución del tamaño de partícula, es una de las propiedades más importantes de una emulsión, pues está altamente relacionado con sus propiedades reológicas, estabilidad, formación de coágulo y formación de película. Este dato permite determinar si el proceso de producción ha sido el adecuado, más aún el monitoreo de esta propiedad a lo largo de la reacción permite el seguimiento de su cinética y de ésta manera hacer los ajustes necesarios en el proceso. El tamaño de partícula es una propiedad determinante para emulsiones empleadas en la formulación de pinturas, saturación de papel, productos de alfombras, etc.

Una mala dispersión de la muestra causa interferencias, por lo que se debe procurar lograr la mejor dispersión posible. Para lo cuál se debe hacer uso del equipo de ultrasonido (con el fin de limpiar la celda). Ya que puede presentarse interferencia en el análisis de la muestra, si la celda que la contiene está sucia.

### *2.3 Equipo Y Reactivos*

Equipo NICOMP modelo 370 Particle Sizer

Celdas de vidrio

2 Vaso de precipitado de 50 ml.

Agua desionizada o equivalente.

Espátula de Aluminio o AC/INOX.

Pipetas Pasteur.

Pera de succión.

Papel higiénico.

### *2.4 Condiciones de Operación del Sistema*

Las condiciones de operación están dadas por el mismo sistema del equipo, a menos que se requieran cambiar las constantes de temperatura, viscosidad del medio de dispersión e índice de refracción, los cambios se realizan en el software que le acompaña al equipo NICOMP 370 Particle Sizer.

Se utilizó el siguiente equipo de seguridad personal: bata, guantes y lentes de seguridad.

Así mismo se recomienda no dejar la celda de vidrio con muestra dentro del equipo NICOMP.

### *2.5 Calibración*

En base al principio de operación el equipo no requiere de calibración, pues el análisis depende de variables como son longitud de onda láser, ángulo de incidencia, índice de refracción, temperatura y viscosidad del medio las cuales son constantes. Por otro lado el análisis es independiente de la concentración y sólo es necesario tener una buena dispersión de la muestra. Para este equipo sólo se realiza la verificación con un estándar de poliestireno, el cual se trabaja en base al procedimiento simplificado de operación descrito por el fabricante del equipo.

### *2.6 Procedimiento de Análisis*

Se homogeneiza la muestra, se toma una gota de la muestra y se dispersa en 10 ml de agua desionizada en un vaso de precipitados.

De esta solución se vierte a una celda de vidrio, la cuál se limpia con papel higiénico.

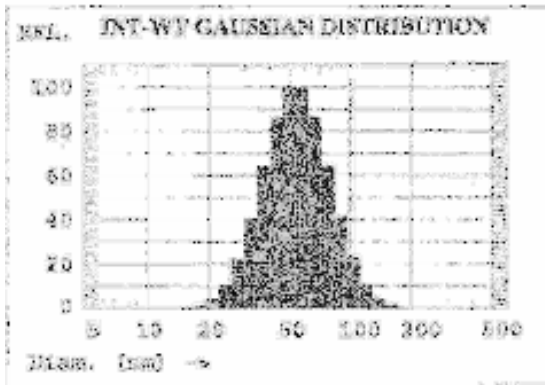
La celda de vidrio se coloca en la porta celda del equipo NICOMP y se cierra.

Una vez colocada la muestra en el lugar donde incide el rayo láser y programadas las condiciones de operación, se da inicio al análisis siguiendo las instrucciones simplificadas de operación, verificando que el valor de la intensidad esté en un valor de 280-350 Hz, esto asegura que se tiene una adecuada dilución de la muestra.

En la pantalla del equipo aparecen los resultados de DTP en Relación Volumen, Relación Número, Relación Intensidad los cuales se imprimen para registrar los resultados una vez que termina el tiempo de análisis.

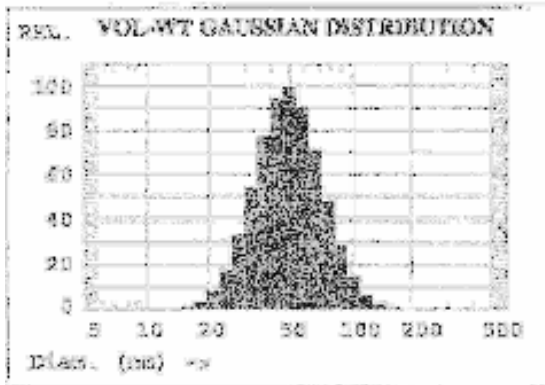
**2.7 Cálculos**

No se realiza ningún cálculo, el procesamiento de los datos los realiza el mismo sistema del equipo a lo largo de la corrida.



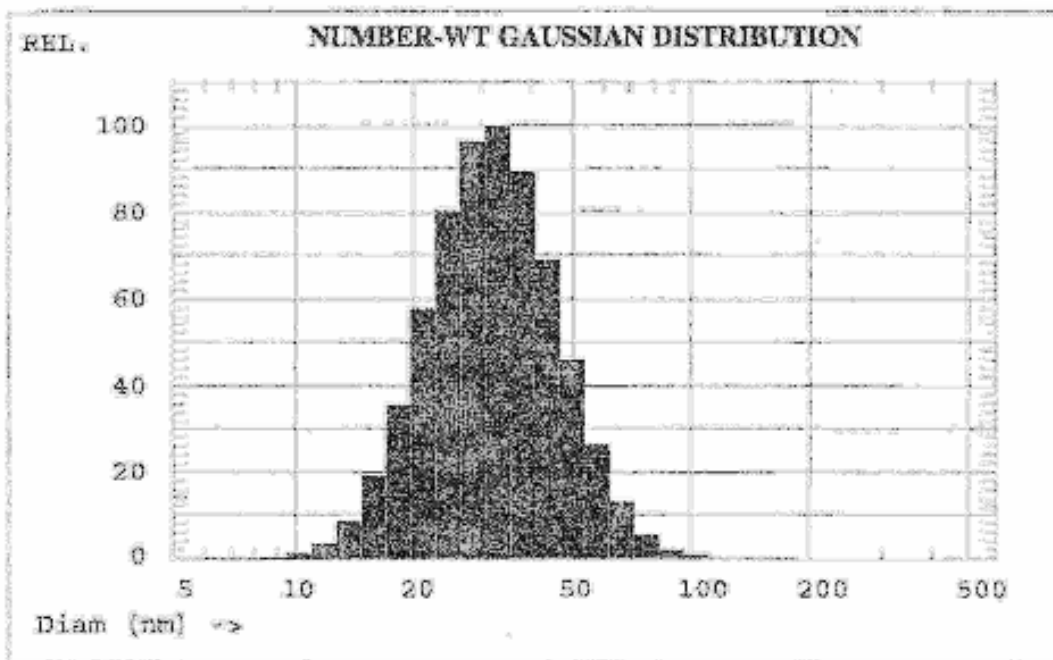
*Intensity Weighting:*  
 Mean Diameter = 51.8 nm  
 Std Deviation = 21.6 nm (37.4 %)

*Cumulative Result:*  
 25 % of distribution < 30.5 nm  
 50 % of distribution < 40.2 nm  
 75 % of distribution < 44.7 nm  
 90 % of distribution < 51.8 nm  
 95 % of distribution < 116.7 nm



*Volume Weighting:*  
 Mean Diameter = 59.6 nm  
 Std Deviation = 18.7 nm (37.4 %)

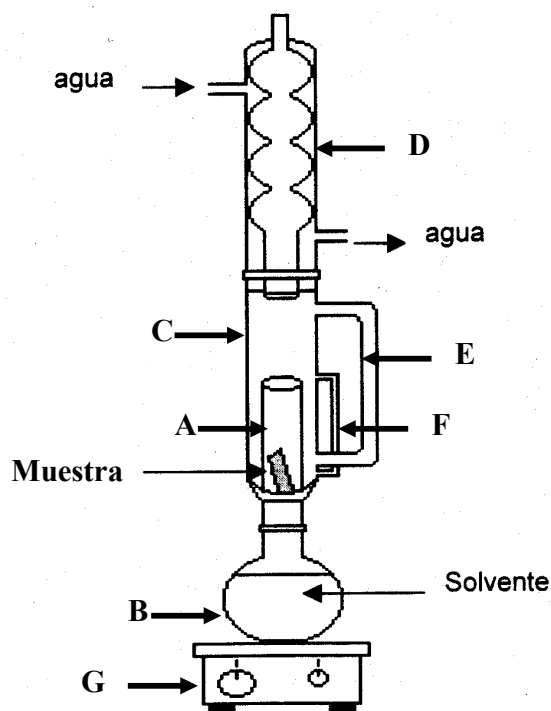
*Cumulative Result:*  
 25 % of distribution < 30.4 nm  
 50 % of distribution < 43.7 nm  
 75 % of distribution < 58.8 nm  
 90 % of distribution < 74.1 nm  
 95 % of distribution < 124.8 nm



### **3) Extracción vía Soxhlet**

#### *3.1 Descripción del Aparato.*

Para la extracción continua de un sólido con un solvente caliente, es mejor usar un aparato de extracción tipo soxhlet mostrado en la figura A-1



**Figura A-1**

Donde:

A = Cartucho de extracción

C = Soxhlet

E = Tubo de ascenso de vapor de solvente

G = Parrilla eléctrica.

B = Matraz de bola

D = Condensador

F = Sistema Sifón.

La sustancia sólida se introduce en el cartucho de extracción (A) el cuál esta hecho de papel filtro de composición muy dura, dicho cartucho está contenido dentro del tubo del soxhlet (B). La entrada y salida del soxhlet están hechas a la medida del condensador y del matraz de bola, respectivamente. El matraz de bola contiene el solvente junto con pequeñas piedras de ebullición, con el fin de hacer que la ebullición sea constante y uniforme. Mientras que el condensador condensa y refluja el solvente.

#### *3.2 Funcionamiento del equipo de extracción.*

El solvente se pone a hervir suavemente, el solvente evaporado pasa a través del tubo (E), el cuál es condensado por el condensador (D), y el solvente condensado cae a través del soxhlet depositándose en el cartucho de extracción (A). Dicho solvente va llenando lentamente el cuerpo del soxhlet.

Cuando el solvente alcanza la altura del tubo (F), este es sifoneado hasta llegar al matraz nuevamente, y de esta manera se remueve una porción de sustancia, la cuál es extraída de (A).

El proceso es repetido durante algunas horas hasta que queda efectuada la completa extracción.

El compuesto extraído puede ser aislado de la solución contenida en (C) por métodos usuales.

Se apreció una desventaja de este equipo, ya que la temperatura del disolvente contenido en (A) difiere considerablemente de la temperatura de ebullición del solvente. De esta manera la extracción es efectuada por el solvente tibio haciendo que la extracción sea más lenta. Lo que afecta únicamente en el tiempo de extracción.

### *3.3 Material y Equipo*

- ✓ Espátula de Acero inoxidable.
- ✓ Matraz Erlenmeyer de boca esmerilada 24/40 de 250 ml.
- ✓ Cartuchos de extracción Whatman.
- ✓ Papel filtro poro mediano.
- ✓ Matraz kitasato.
- ✓ Embudo de filtración.
- ✓ Balanza Analítica con exactitud de  $\pm 0.001$  gr.
- ✓ Equipo de extracción soxhlet entrada 45/50 y salida 24/40.
- ✓ Condensador para extractor soxhlet con salida de 45/50.
- ✓ Parrilla de Calentamiento con cojinete.
- ✓ Matraz Kitasato de 3000 ml.
- ✓ Embudo Buckner de cerámica, de 10 cm de diámetro.
- ✓ Desecador.
- ✓ Estufa de calentamiento con vacío.
- ✓ Gotero.
- ✓ Máquina de vacío.
- ✓ Papel filtro.
- ✓ 2 Vidrios de reloj.
- ✓ Vaso de pp. de 100 ml.

### *3.4 Reactivos:*

Cloroformo y Acetona.

### *3.5 Procedimiento de Operación.*



- 1.- Se pone a secar un cartucho de extracción por 24 hrs. en la estufa a una temperatura de 45°C.
- 2.- Se pesa el cartucho previamente seco en la balanza analítica, y se procede a anotar su peso lo más rápido posible, para evitar que dicho cartucho se hidrate.
- 3.- Se pesan 6 gr. del polímero seco en la balanza analítica con exactitud de  $\pm 0.001$  gr., obtenido por las diferentes técnicas de coagulación o por evaporación. Dicha muestra se colocará en el cartucho de extracción previamente pesado.
- 4.- Colocar el cartucho con la muestra en el equipo de extracción soxhlet.
- 5.- Poner 250 ml de cloroformo en el matraz Erlenmeyer de 250 ml con boca esmerilada 24/40.
- 6.- Montar el equipo de extracción como se muestra en la figura A-2 y colocarlo dentro de la campana extractora.



**Figura A-2**

- 7.- Regular el calentamiento de la parrilla hasta observar un goteo de máximo 60 gotas por minuto. (perilla entre 2 y 3; a 2.5 da una temperatura de 80°C aproximadamente).
- 8.- Colocar en la salida del refrigerante una pequeña trampa con algodón, para evitar fuga de solvente a la atmósfera. El flujo de agua de enfriamiento a la salida del tubo refrigerante debe ser casi a goteo constante.
- 9.- Mantener esta operación continua por espacio mínimo de 18 hrs. a 72 hrs. Al término de las 36 a 72 hrs.
- 10.- Desmontar el tubo refrigerante y el soxhlet únicamente.

- 11.- Sacar del soxhlet el cartucho de extracción con pinzas para crisol (Limpias). Colocarlo en un vaso de precipitados de 100 ml. Este vaso de pp. se lleva a la estufa de calentamiento a 55 °C durante 2 horas (para facilitar la evaporación del solvente remanente).
- 12.- Pesarse nuevamente el cartucho en la balanza analítica y anotar el peso con el polímero seco entrecruzado.
- 13.- Retirar el matraz Erlenmeyer del equipo soxhlet tratando de recuperar en el matraz Erlenmeyer todo el solvente remanente.
- 14.- El solvente remanente (aguas madres) se traslada a un vaso de precipitados de 500 ml. Posteriormente introducir el vaso de pp. a la estufa hasta que se evapore totalmente el solvente.
- 15.- Este precipitado se filtra rápidamente a vacío utilizando un equipo de filtración a vacío.
- 16.- Posteriormente quitar el polímero soluble del vaso de pp. y pesarla.

### 3.6 Cálculos.

A) Porcentaje de Fracción Insoluble → Porcentaje de entrecruzamiento.

$$\%F.I. = [(Peso\ Cartucho + Muestra\ Inicial) - (Peso\ Cartucho + Muestra\ Final)] * 100$$

B) Peso de la fracción soluble

(Peso del polímero precipitado x Peso final solvente) \* 100 = Peso de la fracción soluble

Nota:

Para realizar la técnica de extracción soxhlet es necesario tener el látex en forma sólida para lo cual usamos la técnica de coagulación y de formación de película.

### **3A) Técnica de Coagulación-Prensado**

Consiste en flocular la solución de látex del copolímero acetato de vinilo (VAM) y el acrilato de butilo (AB) por medio de una solución de cloruro de calcio al 1% para obtener el látex de copolímero en forma sólida. Posteriormente se prensa el látex sólido para su uso en la extracción soxhlet.

#### 3A.1 Procedimiento

- 1.- Preparar 100 ml en un matraz aforado, una solución de carbonato de calcio CaCl<sub>2</sub> al 1% w/w en peso en agua destilada.
- 2.- En un vaso de pp. de 50 ml poner una alícuota de 30 ml del látex.

- 3.- En un vaso de pp. de 100 ml poner 30 ml de la solución de  $\text{CaCl}_2$ . Adicionar gota a gota con un gotero de vidrio el látex hasta formar coágulos de tamaño uniforme, además de agitar periódicamente.
- 4.- Posteriormente filtrar con vacío el polímero coagulado en una matraz kitasato.
- 5.- Enjuagar de 3 a 4 veces con agua destilada para quitar las trazas de la solución de cloruro de calcio.
- 6.- Una vez lavado el copolímero, se exprime lo más que se pueda, con el fin quitarle toda la solución de  $\text{CaCl}_2$ .
- 7.- Después se forma una esfera de tamaño uniforme para hacer una “tortilla polimérica”.
- 8.- Poner la esfera entre dos placas de acetato tamaño carta. Posteriormente poner sobre éstas placas otras de metal del mismo tamaño.
- 9.- Colocar las placas con el copolímero intercalado entre dichas placas, en la prensa termo hidráulica, aplicando una presión inicial de 1000 kg. por un tiempo de 3 min. Después quitar dicha presión para poder extraer las placas.
- 10.- Limpiar el residuo de agua de entre las placas con el propósito de secar más rápido la “tortilla polimérica”.
- 11.- Posteriormente repetir el paso 9 y 10, aplicando una presión de 1000 kg por un tiempo de 3 min.
12. Repetir el paso 11, aplicando una presión de 1500 kg máxima por un tiempo de 2 min.
- 13.- Una vez hecha la tortilla se le retiran las dos placas de metal y una de acetato.
- 15.- La placa de acetato que tiene adherida la “tortilla polimérica” se introduce en la estufa por un tiempo de 12 a 16 hrs., con el fin de que esté completamente seca dicha tortilla polimérica.
- 16.- Una vez seca dicha tortilla, se desprende ésta de la placa de acetato. Enrollar dicha tortilla en forma de taco.

Nota: 10 ml de látex dan aproximadamente 1g de polímero coagulado húmedo.  
70 ml de látex dan aproximadamente 6-8g de polímero seco en forma de película.

### **3B) Técnica de Coagulación por Congelamiento.**

Consiste en congelar la solución de látex para que éste se coagule, posteriormente se descongela y se obtiene el látex de copolímero de acetato de vinilo (VAM) con acrilato de butilo (AB) en forma sólida.

#### ***3B.1 Procedimiento***

- 1.- Se toma una alícuota de solución de látex del copolímero, la cuál se deposita en un frasco de vidrio.
- 2.- Se pone el frasco dentro de un congelador por un lapso de 12 hrs.

- 3.- Se retira el frasco del congelador, esperar 1hr a que se descongele.
- 4.- Una vez que se coaguló la solución de látex por congelamiento se procede a enjuagar de 3 a 4 veces con agua destilada para quitar las trazas de la solución de tenso activo (lauril sulfato de sodio).
5. Una vez enjuagado el látex de copolímero, se exprime lo más que se pueda, con el fin quitarle todo el remanente de agua.
- 6.- Proceder con los pasos 7 al 16 de la técnica de coagulación-prensado.

### **3C) Técnica de Formación de Película por Evaporación.**

Consiste en formar una película del copolímero de acrilato de butilo (AB) con acetato de vinilo (VAM) partiendo de la solución de látex de copolímero.

#### ***3C.1 Procedimiento***

- 1.- Poner la estufa a una temperatura de 45°C, controlando perfectamente esta temperatura durante todo el proceso.
- 2.- Dentro de la estufa colocar un vidrio plano perfectamente limpio. Vaciar la cantidad necesaria de látex, a fin de formar una película con una superficie de aproximadamente 20 cm<sup>2</sup>. Dejar secar dicha película hasta que ésta quede adherida perfectamente al vidrio, por un tiempo máximo de 24 hrs.
- 3.- Retirar de la estufa el vidrio con la película. Dejar enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente introducir la película al congelador por espacio de 1 a 2 horas. Esto con el fin de poder remover la película del vidrio con, mayor facilidad.

### **4)Ultra centrifugación.**

Este método se usó para determinar el porcentaje de geles (material reticulado) y swelling index en el copolímero de Acrilato de Butilo – Acetato de Vinilo..

Una muestra pesada es disuelta en cloroformo (grado reactivo), lo insoluble es separado por centrifugación, la solución remanente se redispersa con solvente fresco haciendo una segunda separación de fases, hasta un total de cuatro separaciones.

#### ***4.1 Principio de Operación***

La técnica de ultra centrifugación (UC) permite separar las partículas insolubles presentes en un material, mediante el proceso de precipitación sedimentación por centrifugación, a baja temperatura y con efecto del solvente.

#### ***4.2 Significado y Uso***

El porcentaje de gel es una medida de la cantidad de polímero insoluble y el swelling index del entrecruzamiento del material presente en el solvente seleccionado.

### 4.3 Equipo y Reactivos

- ✓ Ultra centrífuga, Beckman modelo L8-60M con refrigeración.
- ✓ Tubos de centrífuga de acero inoxidable y tapas con sello de teflón.
- ✓ Parrilla con sistema de agitación.
- ✓ Jeringa hipodérmica con aguja de 4cm de largo.
- ✓ Estufa de vacío.
- ✓ Otros materiales ordinarios de laboratorio y equipo.
- ✓ Cloroformo.
- ✓ Acetona.

Pureza de reactivos: el grado reactivo debe ser utilizado en todas las pruebas.

Asegurarse de la limpieza de los tubos de centrifugación para evitar interferencias por contaminación. Así también sellar muy bien los tubos para evitar pérdida de material y error en la prueba.

Usar la campana de extracción en la preparación de las muestras, así como el equipo de seguridad personal (lentes, guantes de neopreno y bata).

### 4.4 Procedimiento de Análisis.

#### A) Determinación del contenido de gél.

- 1.- Pesar lo más cercano posible a 0.25g (W1) del látex seco, dentro de un vaso de precipitados de 150ml.
- 2.- Adicionar 10 ml de cloroformo, tapar y colocar en agitación para disolución durante 24 horas.
- 3.- Tarar un tubo limpio y tapa del tubo (T gramos).
- 4.- Transferir la muestra cuantitativamente dentro del tubo de centrífuga. Enjuagar el vaso y tapa tres o mas veces con pequeñas cantidades de cloroformo, combinándolo con la dispersión original en el tubo. Adicionar el suficiente cloroformo para balancear los tubos +/- 0.1g (usualmente el peso de los tubos con 2/3 partes de la dispersión original, se ajustan con tapa entre los 55-60 g).
- 5.- Colocar los tubos con tapa dentro del rotor de la centrífuga. Los tubos deben estar simétricamente distribuidos en el rotor para un balanceo adecuado.
- 6.- Centrifugar a 20,000 rpm durante 30 min a una temperatura de 10 °C. Verificar a cuantas rpm se corrió, por cuanto tiempo y proceder a registrar los datos.
- 7.- Cuidadosamente remover el rotor y colocarlo en posición horizontal. Remover el líquido asegurándose de no destruir el precipitado.
- 8.- Transferir tanto como sea posible del líquido sobrenadante, dentro de un recipiente limpio usando la jeringa. Ser extremadamente cuidadoso de no destruir el precipitado.
- 9.- Lavar y redispersar el precipitado con 10 ml de cloroformo, y rebalancear todos los tubos a el mismo peso.
- 10.- Repetir los pasos 5 y 6 por 20 minutos.
- 11.- Repetir los pasos 7, 8 y 9 hasta completar cuatro enjuagues.

12.- Secar el gél y tubo por cuatro horas a 70°C en la estufa de vacío. Aplicar el vacío lentamente de tal manera que no exista pérdida del polímero por el cambio de presión.

13.- Enfriar el gél y el tubo en un desecador, enseguida pesar exactamente (W2, gramos).

#### *B) Determinación del swelling index.*

1.- Adicionar 15ml de cloroformo dentro del tubo en que tiene el gél seco, permitir que se hinche el material por 48 hrs., utilizar parafilm para sellar.

2.- Asegurar que el material ha hinchado, obteniendo una apariencia de gelatina transparente.

3.- Colocar los tubos en posición alternada dentro del rotor y centrifugue a 18000 rpm por 30 min a 10°C.

4.- Retirar el cloroformo sobre nadante con jeringa para no distorsionar el gél húmedo, coloque el tubo sobre una hoja de papel permitiendo se decante todo el solvente.

5.- Pese el tubo y su contenido rápidamente (W3).

#### *4.5 Cálculos*

$$\% \text{Gel} = \frac{W_2 - T}{W_1} \times 100$$

$$S.I. = \frac{W_3 - T}{W_2 - T}$$

### **5) Hinchamiento.**

#### *5.1 Principio de Operación*

La muestra de látex seca se corta en pequeñas migajas y se coloca en un frasco de color ámbar conteniendo cloroformo, el frasco se agita mecánicamente durante 24 horas, y la porción líquida se vacía a través de un tamiz tarado de malla 100; la cantidad de copolímero no disuelto contenido en el tamiz se seca, la porción soluble se determina por diferencia.

#### *5.2 Material, Equipo y Reactivos.*

- ✓ Frasco de vidrio color ámbar con capacidad de 250 ml con tapón esmerilado.
- ✓ Tamiz de malla 100 aproximadamente de 8 cm de diámetro y con fondo ligeramente cónico.
- ✓ Agitador mecánico.
- ✓ Espátula.
- ✓ Embudo de vidrio.
- ✓ Acetona.
- ✓ Cloroformo.

### 5.3 Procedimiento

- 1) Pesar 0.2000 +0.0003 g. de muestra del copolímero colocándolo dentro del frasco.
- 2) Agregar 200 ml. de cloroformo en el frasco, taponarlo perfectamente para evitar evaporación del solvente.
- 3) Colocar la botella en un agitador mecánico y ponerlo a funcionar por 24 hrs.
- 4) Vaciar el contenido del frasco sobre un tamiz de malla 100 previamente tarada.
- 5) Enjuagar el frasco con 300ml de cloroformo y vacíelo nuevamente sobre el tamiz.
- 6) Colocar el tamiz y su contenido en la estufa de vacío durante 30min. A 120°C
- 7) Sacar el tamiz de la estufa de vacío, enfriarlo por 30min en un desecador y posteriormente pesarlo.

### 5.4 Cálculos

$$\text{Solubilidad en cloroformo } \% \text{ en peso} = \frac{W - (B - C)}{W} \times 100$$

Donde:

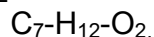
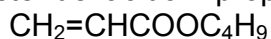
W = Peso de la muestra original en gramos.

B = Peso del polímero no disuelto seco más el tamiz en gramos.

C = Peso del tamiz en gramos.

**Anexo 2****REACTIVOS Y MONOMEROS UTILIZADOS****A) ACRILATO DE *n*-BUTILO**

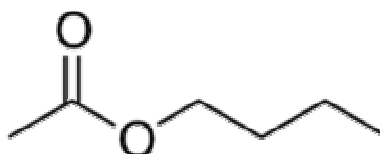
Butil éster del ácido 2-propenoico



Masa molecular: 128.2

No. CAS 141-32-2

ICSC: 0400

**PROPIEDADES FÍSICAS**

Punto de ebullición:	145-149°C
Punto de fusión:	-64°C
Densidad relativa (agua = 1) a 25°C:	0.899
Solubilidad en agua, g/100 ml	0.14
Presión de vapor, kPa a 20°C:	0.43
Densidad relativa de vapor (aire = 1):	4.42
Punto de inflamación:	37°C
Temperatura de autoignición:	267°C
Límites de explosividad, % en volumen en el aire:	1.3-9.9%
Coefficiente de reparto octanol/agua como log Pow:	2.38.
Índice de refracción a 20°C	1.4187

**SEGURIDAD E HIGIENE*****Estado Físico: Aspecto***

Líquido incoloro.

**Peligros Físicos**

Los vapores de la sustancia no están estabilizados y pueden polimerizar.

**Peligros Químicos**

La sustancia polimeriza violentamente debido al calentamiento suave, bajo la influencia de luz y en contacto con peróxidos y agentes reductores, con peligro de incendio o explosión. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión .

**Límites De Exposición**TLV (como TWA): 10 ppm; 52 mg/m<sup>3</sup> A4 (ACGIH 1997-1998).



**Vías De Exposición**

La sustancia se puede absorber por inhalación y a través de la piel.

**Riesgo De Inhalación**

Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.

**Efectos De Exposición De Corta Duración**

La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación de la sustancia puede originar edema pulmonar (véanse Notas).

**Efectos De Exposición Prolongada O Repetida**

El contacto prolongado o repetido puede producir sensibilización de la piel. La experimentación animal muestra que esta sustancia posiblemente cause efectos tóxicos en la reproducción humana.

**Datos Ambientales**

La sustancia es tóxica para los organismos acuáticos.

<b>TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION</b>	<b>PELIGROS/SINTOMAS AGUDOS</b>	<b>PREVENCION</b>	<b>PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA VS INCENDIOS</b>
<b>INCENDIO</b>	Inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar	Polvo, AFFF, espuma, dióxido de carbono.
<b>EXPLOSION</b>	Por encima de 37°C: pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire.	Por encima de 37°C: sistema cerrado, ventilación y equipo eléctrico a prueba de explosión.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
<b>EXPOSICION</b>		¡HIGIENE ESTRICTA!	¡EVITAR LA FORMACION DE NIEBLA DEL PRODUCTO!
<b>INHALACION</b>	Sensación de quemazón, tos, jadeo, dolor de garganta. Síntomas no inmediatos (véanse Notas).	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semi-incorporado y proporcionar asistencia médica (véanse Notas).
<b>PIEL</b>	Enrojecimiento, dolor.	Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar y lavar la piel con agua y jabón.
<b>OJOS</b>	Enrojecimiento, dolor.	Pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
<b>INGESTION</b>	(Para mayor información, véase Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, NO provocar el vómito, reposo.

ALMACENAJE, MANEJO, DERRAMES

<b>DERRAMES Y FUGAS</b>	<b>ALMACENAMIENTO</b>	<b>ENVASADO Y ETIQUETADO</b>
Eliminar todas las fuentes de ignición. Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes tapados, absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. NO verterlo al alcantarillado. (Protección personal adicional: respiradores de filtro A para vapores orgánicos).	A prueba de incendio. Separado de sustancias incompatibles (véanse Peligros Químicos). Mantener en lugar fresco, oscuro y bien cerrado. Almacenar solamente si está estabilizado.	símbolo Xi R: 10-36/37/38-43 S: (2-)9 Clasificación de Peligros NU: 3 Grupo de Envasado NU: III CE:

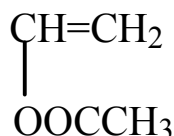
**NOTAS**

Otros puntos de ebullición: 138°C, 127°C. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son por ello imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. Estabilizadores o inhibidores añadidos pueden influir sobre las propiedades toxicológicas de esta sustancia; consultar a un experto. La hidroquinona y la hidroquinona etil éter se utilizan normalmente como estabilizadores. Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-696  
Código NFPA: H 2; F 2; R 2.

**B) ACETATO DE VINILO ACETATO DE VINILO**

Ester de vinilo del ácido acético  
 $C_4H_6O_2/CH_3COOCH=CH_2$

Masa molecular: 86.1  
 N° CAS 108-05-4  
 ICSC: 0347

PROPIEDADES FÍSICAS

Punto de ebullición	72.5°C
Punto de fusión	-93.2°C
Densidad relativa (agua = 1) a 25°C:	0.9338
Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C	2.5
Presión de vapor, kPa a 20°C	11.7
Densidad relativa de vapor (aire = 1)	3
Punto de inflamación	-8°C(c.c)
Temperatura de autoignición	402°C
Límites de explosividad, % en volumen en el aire	2.6-13.4

Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow	0.73
Índice de refracción a 20°C:	1.3959

### SEGURIDAD E HIGIENE

#### Estado Físico: Aspecto

Líquido incoloro, de olor característico.

#### Peligros Físicos

El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante.

#### Peligros Químicos

La sustancia puede polimerizar fácilmente debido al calentamiento suave o bajo la influencia de luz o de peróxidos, con peligro de incendio o explosión. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes.

#### Límites De Exposición

TLV(como TWA): 10 ppm; 35 mg/m<sup>3</sup> A3 (ACGIH 1995-1996).

TLV(como STEL): 15 ppm; 53 mg/m<sup>3</sup> A3 (ACGIH 1995-1996).

MAK: 10 ppm; 35 mg/m<sup>3</sup> B (1996).

#### Vías De Exposición

La sustancia se puede absorber por inhalación y por ingestión.

#### Riesgo De Inhalación

Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar muy rápidamente una concentración nociva en el aire.

#### Efectos De Exposición De Corta Duración

La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La sustancia puede causar efectos en pulmón, dando lugar a lesiones del tejido.

#### Efectos De Exposición Prolongada O Repetida

No se reportan efectos.

#### Datos Ambientales

La sustancia es nociva para los organismos acuáticos.

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO</b>	Altamente inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	AFFF, espuma resistente al alcohol, polvo, dióxido de carbono.

<b>EXPLOSION</b>	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
<b>EXPOSICION</b>		¡EVITAR LA FORMACION DE NIEBLA DEL PRODUCTO!	
<b>INHALACION</b>	Tos, jadeo, dolor de garganta.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semi-incorporado y proporcionar asistencia médica.
<b>PIEL</b>	Enrojecimiento, ampollas.	Guantes protectores.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse.
<b>OJOS</b>	Enrojecimiento, dolor, quemaduras leves.	Gafas ajustadas de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
<b>INGESTION</b>	Somnolencia, dolor de cabeza.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, dar a beber agua abundante y proporcionar asistencia médica.

**ALMACENAJE, MANEJO Y DERRAMES**

<b>DERRAMES Y FUGAS</b>	<b>ALMACENAMIENTO</b>	<b>ENVASADO Y ETIQUETADO</b>
Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes precintables, absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. NO verterlo al alcantarillado. (Protección personal adicional: equipo autónomo de respiración).	A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes. Mantener en lugar fresco, seco, oscuro y bien cerrado. Almacenar solamente si está estabilizado.	símbolo F R: 11 S: (2-)16-23-29-33 Clasificación de Peligros NU: 3 Grupo de Envasado NU: II CE:

**N O T A S**

Otros puntos de fusión:  $-100^{\circ}\text{C}$  El consumo de bebidas alcohólicas aumenta el efecto nocivo. La adición de estabilizadores o inhibidores podría influir sobre las propiedades toxicológicas de esta sustancia; consultar a un experto. Las propiedades estabilizadoras de la hidroquinona se limitan a 60 días. Para almacenamientos prolongados se recomiendan otros inhibidores, tales como la difenilamina.

Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-3  
Código NFPA: H 2; F 3; R 2;

**C) HIDROQUINONA**

1,4-Dihidroxi-benceno  
1,4-Bencenodiol  
Hidroquinol  
 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$

Masa molecular: 110.1

N° CAS 123-31-9

N° ICSC 0166

**PROPIEDADES FÍSICAS.**

Punto de ebullición	287°C
Punto de fusión	172°C
Densidad relativa (agua = 1)	1.3
Solubilidad en agua, g/100 ml a 15°C	5.9
Presión de vapor, Pa a 20°C	0.12
Densidad relativa de vapor (aire = 1)	3.8
Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1)	1
Punto de inflamación	165 °C
Temperatura de autoignición	515°C
Coefficiente de reparto octanol/agua como log Pow	0.59

**SEGURIDAD E HIGIENE**

Estado Físico; Aspecto  
Cristales incoloros.

**Peligros Físicos**

Es posible la explosión del polvo si se encuentra mezclado con el aire en forma pulverulenta o granular.

**Peligros Químicos**

Reacciona violentamente con hidróxido sódico.

**Vías De Exposición**

La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión.

**Riesgo De Inhalación**

Por evaporación de esta sustancia a 20°C no se alcanza, o se alcanza sólo muy lentamente, una concentración nociva en el aire.

**Efectos De Exposición De Corta Duración**

La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La exposición por ingestión puede producir falla respiratoria.

**Efectos De Exposición Prolongada O Repetida**

El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. El contacto prolongado o repetido puede producir sensibilización de la piel. La sustancia puede afectar a los ojos y la piel, dando lugar a una decoloración de la conjuntiva y la córnea y a una despigmentación de la piel. Puede originar lesión genética en los seres humanos.

**Datos Ambientales**

Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a los organismos acuáticos.

**NOTAS**

Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. A concentraciones tóxicas no hay alerta por el olor. Nombres comerciales: Black & White Bleaching Cream, Diak 5, Eldopaque, Eldoquin, Tecquinol, Tenox HQ.

Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-61G12c  
Código NFPA: H 2; F 1; R 0;

**D) ACETONA**

Propanona  
Propan-2-ona  
Dimetil cetona  
 $C_3H_6O/CH_3-CO-CH_3$

Masa molecular: 58.1

N° CAS 67-64-1

N° ICSC 0087

**PROPIEDADES FÍSICAS**

Punto de ebullición	56°C
Punto de fusión	-95°C

Densidad relativa (agua = 1)	0.8
Solubilidad en agua	Miscible
Presión de vapor, kPa a 20°C	24
Densidad relativa de vapor (aire = 1)	2.0
Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1)	1.2
Punto de inflamación	-18°C c.c.
Temperatura de autoignición	465°C
Límites de explosividad, % en volumen en el aire	2.2-13
Coefficiente de reparto octanol/agua como log Pow	-0.24

## SEGURIDAD E HIGIENE

Estado Físico: Aspecto

Líquido incoloro, de olor característico.

Peligros Físicos

El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante.

Peligros Químicos

La sustancia puede formar peróxidos explosivos en contacto con oxidantes fuertes tales como ácido acético, ácido nítrico y peróxido de hidrógeno. Reacciona con cloroformo y bromoformo en condiciones básicas, originando peligro de incendio y explosión. Ataca a los plásticos.

Límites De Exposición

TLV (como TWA): 750 ppm; 1780 mg/m<sup>3</sup> (ACGIH 1993-1994).

Vías De Exposición

La sustancia se puede absorber por inhalación y a través de la piel.

Riesgo De Inhalación

Por evaporación de esta sustancia a 20°C, se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire alcanzándose mucho antes, si se dispersa.

Efectos De Exposición De Corta Duración

El vapor de la sustancia irrita los ojos y el tracto respiratorio. La sustancia puede causar efectos en el sistema nervioso central, el hígado, el riñón y el tracto gastrointestinal.

Efectos De Exposición Prolongada O Repetida  
El contacto prolongado o repetido

Datos Ambientales  
No reportados.

#### NOTAS

El consumo de bebidas alcohólicas aumenta el efecto nocivo. Antes de la destilación comprobar si existen peróxidos; en caso positivo, eliminarlos.

Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-30  
Código NFPA: H 1; F 3; R 0; .

#### E) CLOROFORMO

Triclorometano  
Tricloruro de metano  
CHCl<sub>3</sub>

Masa molecular: 119.4  
N° CAS 67-66-3  
N° ICSC 0027

#### PROPIEDADES FÍSICAS

Punto de ebullición	62°C
Punto de fusión	- 64°C
Densidad relativa (agua = 1)	1.48
Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C	0.8
Presión de vapor, kPa a 20°C	21.2
Densidad relativa de vapor (aire = 1)	4.12
Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1)	1.7
Coefficiente de reparto octanol/agua como log Pow	1.97

#### SEGURIDAD E HIGIENE

Estado Físico; Aspecto  
Líquido incoloro, de olor característico.

Peligros Físicos  
El vapor es más denso que el aire.

Peligros Químicos



En contacto con superficies calientes o con llamas esta sustancia se descompone formando humos tóxicos e irritantes (cloruro de hidrógeno, fosgeno, cloro). La sustancia se descompone lentamente bajo la influencia del aire y la luz. Reacciona violentamente con bases fuertes, oxidantes fuertes, algunos metales, tales como aluminio, litio, magnesio, potasio, sodio y acetona, originando peligro de incendio y explosión. Ataca al plástico, al caucho y a los recubrimientos.

#### Límites De Exposición

TLV (como TWA): 10 ppm A2; 49 mg/m<sup>3</sup> A2 (ACGIH 1993-1994).

#### Vías De Exposición

La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión.

#### Riesgo De Inhalación

Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar muy rápido una concentración nociva en el aire.

#### Efectos De Exposición De Corta Duración

La sustancia irrita los ojos. La sustancia puede causar efectos en el corazón, el hígado, el riñón y en el sistema nervioso central, dando lugar a una pérdida del conocimiento. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.

#### Efectos De Exposición Prolongada O Repetida

El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. Esta sustancia es posiblemente carcinógena para los seres humanos.

#### Datos Ambientales

Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial al agua.

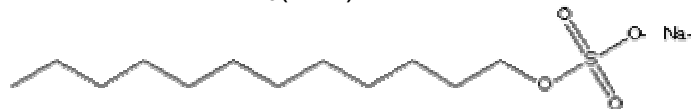
#### NOTAS

Se puede volver combustible por la adición de pequeñas cantidades de una sustancia inflamable o por el aumento del contenido de oxígeno en el aire. El consumo de bebidas alcohólicas aumenta el efecto nocivo. Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. La alerta por el olor es insuficiente. NO utilizar cerca de un fuego, una superficie caliente o mientras se trabaja en soldadura.

Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-146  
Código NFPA: H 2; F 0; R 0;

**F) LAURIL SULFATO DE SODIO**

Dodecil sulfato de sodio  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NaSO}_4$ .



Masa molecular: 288.38

Nº CAS 151-21-3

**PROPIEDADES FÍSICAS**

Punto de ebullición	184-185 C
Punto de fusión	204-207 °C
Densidad relativa (agua = 1) a 25°C:	1.1
Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C	10
DMSO	10-50
Acetona	< 1
95% Etanol	< 1
Cloroformo	prácticamente insoluble
Presión de vapor, kPa a 20°C	
Tensión Superficial a 25°C	39.5 dyn/cm
Concentración Micelar Crítica a 20°C: (M)	2.6 g/ L (0.0082)

**SEGURIDAD E HIGIENE**

Estado Físico: Aspecto

Polvo o en hojuelas, de color blanco o crema, de olor ligero.

Peligros Físicos

Polvo irritante

Peligros Químicos

Este compuesto es irritante para la piel, ojos así como al sistema respiratorio.

Cuando es calentado se descompone emitiendo humos tóxicos de monóxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y óxidos de azufre.

Limites De Exposición

LD50 oral ratas 1288 mg/kg

Vías De Exposición

La sustancia se puede absorber por inhalación, piel y por ingestión.

**Efectos De Exposición De Corta Duración**

La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La sustancia puede causar efectos en pulmón, dando lugar a lesiones del tejido.

**Efectos De Exposición Prolongada O Repetida**

No se reportan efectos.

**Datos Ambientales**

La sustancia es nociva para los organismos acuáticos.

**Usos**

Este compuesto es usado con agente de mojado para textiles, como detergente, y en algunas ocasiones en pasta de dientes, aditivo de comida, como surfactante, emulsificante aniónico y como regulador del espesor. Puede ser usado en agua dura.

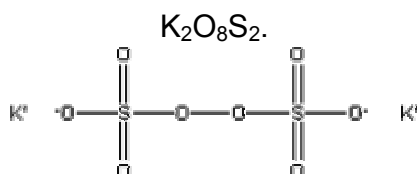
**NOTAS**

El consumo de bebidas alcohólicas aumenta el efecto nocivo.

NFPA Salud 2 Flamabilidad 0 Reactividad 0.

**G) PERSULFATO DE POTASIO**

Peróxido disulfato de Potasio  
Dipotasio peroxidodisulfato



Masa molecular: 270.32

Nº CAS 7727-21-1

**PROPIEDADES FÍSICAS**

Punto de ebullición	184-185 C
Punto de fusión	a 100°C se descompone
Densidad relativa (agua = 1) a 25°C:	2.477
Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C	2
Presión de vapor, mmHg	9.3
Tensión Superficial a 25°C	39.5 dyn/cm
Índice de refracción a 20°C:	

**SEGURIDAD E HIGIENE**

Estado Físico: Aspecto  
Coloreado, cristales triclinicos, inodoro.

Peligros Físicos  
Polvo irritante

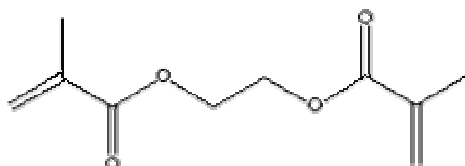
Peligros Químicos  
Este compuesto es irritante para la piel, ojos, así como al sistema respiratorio.  
Poderoso agente oxidante

Límites De Exposición  
OEL-UNITED KINGDOM:TWA 1 mg/m<sup>3</sup>.

NFPA Salud 2, Flamabilidad 0; Reactividad 1

**H) Etilen glicol dimetacrilato EGDMA**

Etilen glicol dimetaacrilato  
Metacrilico ácido, etileno ester  
2-ácido Propeónico, 2 metil, 1,2-Etanodiol ester  
C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>.



Masa molecular: 198.22  
No. CAS 97-90-5  
ICSC: 0400

**PROPIEDADES FÍSICAS**

Punto de ebullición: a 5mmHg	98-100°C
Punto de fusión:	-40°C
Densidad relativa (agua = 1) a 25°C:	1.05
Solubilidad en agua, g/100 ml	Insoluble
Presión de vapor, kPa a 20°C:	
Punto de inflamación:	

Temperatura de autoignición:	
Límites de explosividad, % en volumen en el aire:	
Coefficiente de reparto octanol/agua como log Pow:	
Índice de refracción a 20°C	

**SEGURIDAD E HIGIENE**

Estado Físico: Aspecto  
Líquido coloreado, olor característico.

Peligros Químicos  
Este compuesto es irritante para la piel, ojos, así como al sistema respiratorio.

Límites de Exposición  
OEL-UNITED KINGDOM:TWA 1 mg/m<sup>3</sup>.

Notas:  
los vapores son desinhibidos y pueden polimerizar.  
NFPA: Salud: 2; Flamabilidad: 1 Reactividad: 0.  
Usar bata, lentes.

**I ) Agua**

Peso molecular 18.02  
Líquido  
P.F. 0 °C  
P.E. 100 °C  
densidad @ 20 °C 0.997

Bibliografía

1. Daniels, W., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Marc, H., Bikales, W. M., Overbeg, C. G. (editors), John Wiley and Sons, 1985.
2. Odian, G., *Principles of Polymerization*, 2da., Ed. John Wiley Interscience, New York, 1981, p.198-320.
3. Billmeyer, Fred W., *Textbook of Polymer Science*, 2a. ed., Ed Wiley Interscience, New York, 1971. p. 335-381,
4. Lenz, r. W., *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Ed. Wiley-Interscience, New York, 1968.
5. Blackley, D. C., *Emulsion Polimerization*, Ed. Applied Science, London, 1975.
6. Ray, W. H. y Laurence, R. L., *Polymerization Reaction Engineering*, Wiley Interscience New York, 1975.
7. Jan F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, Ed. John Wiley & Sons New York, 1984. p.10-56, 618-622
8. Mohamed S. El-Aasser & John W. Vanderhoff, *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, Ed. Applied Science Publishers London and New Jersey. 1980
9. Penlidis, A., Mc Gregor, J.F. y Hamielec, A E., A.I.Ch.E. Journal, 1985, 881.
10. Vivaldo, L. Eduardo, *Apuntes y notas: curso de polímeros*, Facultad De Química, Unam. 1999
11. Harkins, W. D., *J. Polym. Sci.*, 1962, 61, 113.
12. Smith, W. V. y Ewart, R.H., *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 592.
13. Gershberg, D., *A. I. Ch. E. – I. Chem. E. Symposium Series No. 3*, 1965 (London: Instn. Chem. Engrs.).
14. Guyot, Alain, *Polimerización Heterogénea: Reacciones Avances*, Cruz E. Amelia., Ruíz F. Luz M. y Ríos Guerrero Leonardo, México 1986, 112 p.
15. Fitch, R. M. y Tsai, C. H., *Polymer Colloids*, Plenum Press, 1971, New York, 73.
16. Robert Z. Greenley, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2ª ed., John Willey & Sons. Free Radical Copolymerization Reactivity Ratios.

Artículos de Referencia (reviews).

1. Hild, G., "Model Networks Bases on "Endlinking Processes: Synthesis, Structure and Properties", Prog. Polym. Sci. 23, 1019-1149, 1998.
2. Kavanagh, G. M. y S. B. Ross-Murphy, "Rheological Characterisation of Polymer Gels", Prog. Polym. Sci., 23, 533-562, 1998.
3. Capek, I., "Review on the Kinetics of Heterogeneous Free Radical Crosslinking.Polymerization", J. Dispersion Science & Technology, 17(2), 139-244, 1996.
4. Zhu, S., "Advances in Free Radical Polymerization", Ph. D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Mc Master University, Hamilton, Ontario, Canada, 1991.
5. Tobita, H., "Crosslinking Kinetics in Free-Radical Copolymerization", Ph. D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Mc Master University, Hamilton, Ontario, Canada, 1990.
6. Dusek, K. y W. J. MacKnight, "Cross-Linking & Structure of Polymer Networks", in Crosslinked Polymers. Chemistry, Properties and Aplications, Dickie. R. A., S. S. Labana y R. Bauer (Eds), ACS Symposium Series 367, ACS: Washington, D.C., 1998.