

TESIS

QUE COMO REQUISITO PARCIAL

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

(ING. QUIMICA)

PRESENTA

ADRIAN FUENTES VETAN

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

1998

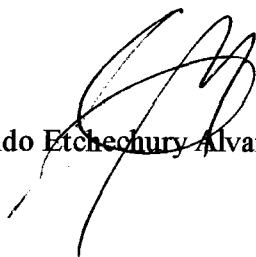
SÍNTESIS, OPTIMIZACIÓN Y CINÉTICA DEL
COPOLÍMERO ESTIRENO-ANHÍDRIDO MALÉICO
POR EMULSIÓN INVERSA

ADRIÁN FUENTES VETÁN

ASESOR: DR. EDMUNDO ETCHECHURY ALVAREZ



M. en C. Adrián Fuentes Vetán.



Dr. Edmundo Etchechury Alvarez.

SINTESIS, OPTIMIZACION Y CINETICA DEL
COPOLIMERO ESTIRENO-ANHIDRIDO MALEICO
POR EMULSION INVERSA

ADRIAN FUENTES VETAN

DEDICO EL SIGUIENTE TRABAJO :

A mis hermanos:

Leopoldo

Vicente

Rafaela

Roberto

Mauro

Alejandro

Rolando

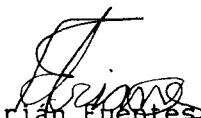
Por su apoyo moral y economico durante la realización de dicho trabajo

A Amelia Garcia Z.

Rufina J. Fuentes.

Emilio Fuentes M.

Celedonio Velez.


Adrián Fuentes Vetán

AGRADECIMIENTOS:

A la Universidad Autonoma Metropolitana unidad Iztapalapa y en especial a el laboratorio de Polimeros por todas las facilidades para llevar a cabo la presente tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada

A mi asesor el Dr. Edmundo Etchechury Alvarez por su amplia contribución tanto en la parte teorica como en la parte experimental.

Al DR. Roberto Olayo por sus recomendaciones para mejorar la parte experimental.

A los Fisicos: Luciana Rubio y Raul Montiel por sus recomendaciones en la técnica de GPC.

A el Técnico Manuel Delgado por su ayuda en los tramites para obtener reactivos.

A el Dr. Roberto Alexander por la amplia motivación para hacer la maestría.

I INTRODUCCION

I.1 COPOLIMERIZACION

I.1.2 MODELO DEL EFECTO PENULTIMO

I.1.3 MODELO DE PARTICIPACION DE UN COMPLEJO

I.2 DEPENDENCIA DE LOS PARAMETROS CINETICOS Y COMPOSICIONES DEL COPOLIMERO CON LA TEMPERATURA

I.3 COMPORTAMIENTO DE LAS SOLUCIONES CON EMULSIFICANTES IONICOS

I.3.1 COMPORTAMIENTO DE LAS SOLUCIONES CON EMULSIFICANTES NO IONICOS

I.4 EMULSIONES

I.4.1 ASPECTOS GENERALES

I.4.2 TEORIA DE SMITH-EWART

I.4.3 COMPORTAMIENTO DE LAS COPOLIMERIZACIONES POR EMULSION INVERSA

II EXPERIMENTACION

III RESULTADOS Y DISCUSIONES

IV CONCLUSIONES

V BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

Debido a las diversas aplicaciones que los polimeros tienen en la actualidad, se hace necesario tener un mejor control tanto de sus propiedades físicas como químicas; sin embargo, sabemos que el mercado exige que los materiales tengan ciertas características que generalmente los homopolímeros no tienen. Como se sabe los polímeros estan sujetos a uniones de un sólo tipo de monómeros, como es el caso de los homopolímeros. Es posible polimerizar simultáneamente dos o tres monómeros distintos, dando la opción de poder copolimerizar y terpolimerizar. Los copolímeros y terpolimeros presentan características que son intermedias a las que presentan los homopolímeros correspondientes a sus respectivos monómeros.

Se han realizado grandes esfuerzos con el objeto de gobernar los diferentes métodos de síntesis tales como: masa, solución, suspensión y emulsión. Cada uno de estos métodos representa ciertas ventajas, por ejemplo en una polimerización en masa se obtienen polímeros bastantes puros, ya que no se adicionan a los monómeros otras sustancias extrañas como el disolvente. Pero se tiene el inconveniente de que no se pueden obtener pesos moleculares muy altos, ni índices de polidispersidad estrechos debido a que la viscosidad aumenta en función de la conversión. En la polimerización en solución se pueden mejorar las conversiones, sin embargo el medio de reacción generalmente es caro, la concentración del polímero generalmente no es mayor que el 10 %, y su separación implica mayores gastos.

En una polimerización en suspensión se tiene la ventaja de altas conversiones sin elevada viscosidad del medio de reacción, este método es más económico que el de solución, pues el medio de reacción generalmente es agua, obteniéndose polímeros bastante homogéneos respecto su peso molecular. Por otra parte, en una polimerización en emulsión se tiene la ventaja de altas velocidades de reacción, así como polímeros relativamente monodispersos cuyo índice de polidispersidad comúnmente está entre 1.5- 5.8

Las ventajas que presentan las polimerizaciones en emulsión son:

- a) Altas velocidades de reacción
- b) Bajas viscosidades
- c) Transferencia de calor alta
- d) Polímeros relativamente homogéneos con respecto a su peso molecular
- e) Cadenas de bajo índice de polidispersidad
- f) Partículas bastante monodispersas.

Por lo anterior se hace atractivo utilizar este método de síntesis de copolímeros, en especial para ciertos copolímeros que son comercialmente importantes. Así el poliestireno, que es un termoplástico moldeable y extruible, se substituye por su copolímero con anhídrido maléico en algunas de sus aplicaciones en donde se requiere mayor resistencia a la degradación térmica. En efecto, el incremento de la resistencia térmica del copolímero de estireno con anhídrido maléico es proporcional al contenido de anhídrido maléico. Esta resistencia a la degradación se incrementa aún más cuando el copolímero SAM se hace reaccionar con amoníaco, de lo cual resulta el copolímero estireno-maleimida.^[25] Debido a lo anterior, la síntesis del copolímero estireno-anhídrido maléico se probó tanto en solución como en masa; pero tomando en cuenta las mencionadas ventajas de la copolimerización en emulsión, es importante explorar este método para obtener el SAM. Sin embargo, si los monómeros se disuelven o se modifican químicamente con el medio de dispersión usado en la emulsión, como es el caso del estireno y el anhídrido maléico, se tienen que buscar nuevas alternativas metodológicas para sintetizar el copolímero estireno-anhídrido maléico (SAM), pues el anhídrido maléico reacciona con el agua, en una emulsión normal, formando ácido maléico. El producto sería el copolímero estireno-ácido maléico, cuyas propiedades son diferentes de las del copolímero SAM.

Una alternativa promisoriosa para sintetizar el SAM es la copolimerización en emulsión inversa. Sin embargo, en estudios preliminares en esta dirección^[2] se informa que el copolímero SAM se precipitaba cuando se obtenían conversiones mayores al 30%. En trabajos posteriores^[3] se reportan mejoras bastante importantes con respecto a la estabilidad del sistema en la polimerización en emulsión inversa del copolímero, ya que se pudo lograr una conversión mayor al 50% sin que ocurriera precipitación.

En el presente trabajo se reportan los primeros resultados de copolimerización inversa, mejorando las conversiones de copolimerización del estireno con el anhídrido maléico modificando, para ésto, las condiciones experimentales de la síntesis. Al mismo tiempo, al lograr muy altas conversiones, se espera que el copolímero resultante tenga una distribución alternante (o casi) de sus unidades monoméricas de estireno y anhídrido maléico.

O B J E T I V O S

Los objetivos de este trabajo fueron:

- 1).- Obtener las condiciones óptimas de la síntesis del copolímero Estireno-Anhídrido Maléico.
- 2).- Obtener una emulsión inversa lo mas estable posible con el copolímero.
- 3).- Obtener el copolímero SAM con el peso molecular máximo y lo más monodisperso posible.

I.1 COPOLIMERIZACION

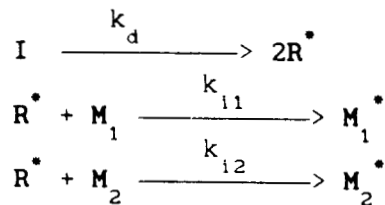
En la cinética de una copolimerización en cadena por radicales libres se pueden distinguir tres tipos de reacciones principales, estas son: Iniciación, Propagación y Terminación. También pueden existir reacciones con agentes de transferencia e inhibidores.

INICIACION

Al igual que en los homopolímeros, el iniciador puede ser: aniónico, catiónico, generador de radicales libres i organometálico.

En una copolimerización se tiene la formación de dos cadenas crecientes después de la reacción de iniciación. Las cadenas crecientes dependen de qué monómero ha reaccionado con el fragmento de iniciador.

En la copolimerización por radicales libres se presentan las siguientes reacciones:



Donde k_d es la constante de descomposición del iniciador, M_1 y M_2 representan los dos tipos de monómeros; M_1^\bullet , M_2^\bullet representan radicales del tipo 1 y 2 respectivamente; k_{i1} , k_{i2} son las constantes de formación de los radicales M_1^\bullet y M_2^\bullet respectivamente.

PROPAGACION

La copolimerización ha sido objeto de diferentes investigaciones. Ya que cuando una cadena crece mediante la adición de dos o mas monómeros diferentes el producto resultante presenta propiedades físicas y químicas muy diferentes a la de los homopolímeros respectivos.

Las reacciones de iniciación, transferencia y terminación, únicamente afectan al peso molecular y su distribución, pero no afectan la composición

del copolímero. Esto se ha verificado experimentalmente cambiando el iniciador, agregando agentes de transferencia o inhibidores. Lo cual indica que la composición del copolímero es el resultado de la suma de las diferentes reacciones de propagación.

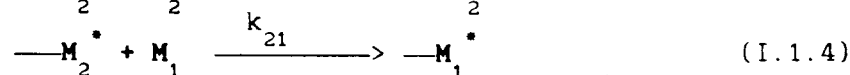
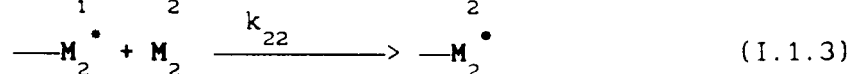
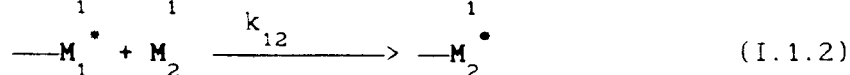
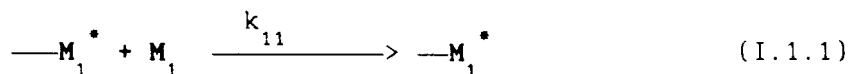
Se ha tratado de plantear modelos matemáticos para poder explicar las diferencias anteriormente citadas.

Los copolímeros en general se forman con una composición diferente a la de la composición de los monómeros en la mezcla reaccionante inicial. Esto quiere decir que los monómeros se incorporan con diferentes velocidades, durante la etapa de propagación. La relación entre la composición inicial de la mezcla reaccionante y la composición del copolímero ha sido objeto de predicción usando diversos modelos. Dentro de los modelos que se han propuesto están:

I.1.1 Modelo terminal

Este modelo supone que los grados de polimerización son altos, por lo que la influencia de la iniciación y terminación se desprecian. Considera solamente el crecimiento de la cadena, cuando la cadena presenta en su extremidad un grupo activo M_1^* , la cual puede seguir creciendo mediante la adición de un monómero M_1 o M_2 . Esto mismo sucederá si la cadena presenta en su extremidad un grupo activo M_2^* .

Los pasos de crecimiento de la cadena serán:



Donde k_{11} , k_{12} , k_{22} , k_{21} son las constantes de velocidad de reacción $\text{---}M_1^*$, $\text{---}M_2^*$ son los macroradicales crecientes terminados en los monómeros M_1 y M_2

Suponiendo que las cadenas son grandes, el consumo de monómeros estará dado por las siguientes ecuaciones:

$$-\frac{dM_1}{dt} = k_{11} [M_1^*] M_1 + k_{21} [M_2^*] M_1 \quad (I.1.5)$$

$$-\frac{dM_2}{dt} = k_{12} [M_1^*] M_2 + k_{22} [M_2^*] M_2 \quad (I.1.6)$$

La composición instantánea del copolímero estará dada por:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{k_{11} [M_1^*] M_1 + k_{21} [M_2^*] M_1}{k_{12} [M_1^*] M_2 + k_{22} [M_2^*] M_2} \quad (I.1.7)$$

En régimen estacionario, la velocidad de formación de los grupos activos M_1^* es igual a la velocidad de desaparición. Por lo tanto la ecuación (I.1.1) no modifica el número de grupos M_1^* ; en estado estacionario las macromoléculas terminadas por grupos activos M_1^* adicionan el monómero M_2 con la misma velocidad que las macromoléculas terminadas por grupos activos M_2^* fijan el monómero M_1 . Esto lo podemos escribir como:

$$k_{12} [M_1^*] [M_2] = k_{21} [M_2^*] [M_1] \quad (I.1.8)$$

si definimos a $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ y $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$

La tasa de desaparición de los dos monómeros M_1 y M_2 será:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{(r_1 M_1 + M_2) M_1}{(r_2 M_2 + M_1) M_2} \quad (I.1.9)$$

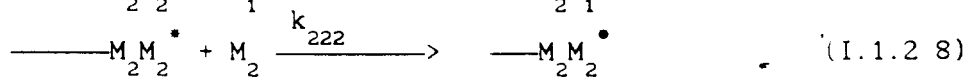
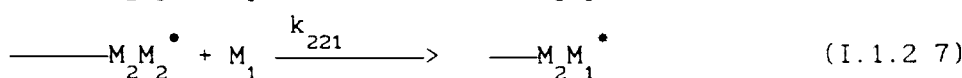
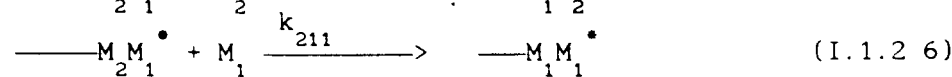
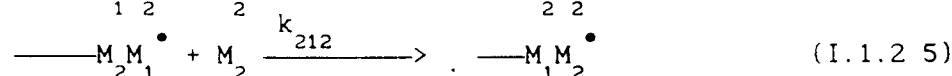
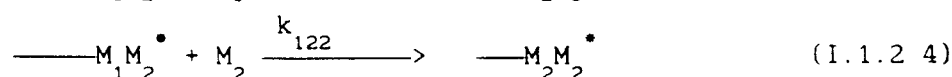
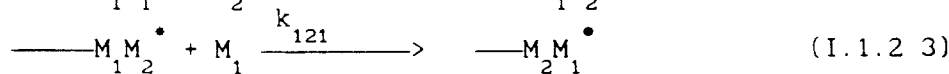
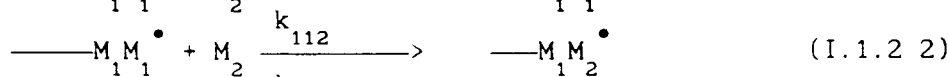
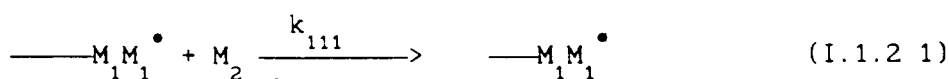
Esta ecuación describe la velocidad relativa de incorporación del monómero M_1 comparado con el monómero M_2 , también da la composición instantánea del copolímero, formado de la mezcla de monómeros. Para lo cual se escribe generalmente como:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (I.1.10)$$

Donde F_1 es la fracción mol de M_1 en el copolímero y f_1 es la fracción mol de M_1 en la mezcla de los monómeros en la alimentación ($f_1 + f_2 = 1$)

I.1.2 MODELO DEL EFECTO PENULTIMO

Puesto que en muchos sistemas las curvas de composición de los copolímeros obtenidos por radicales libres se desvian de los resultados predichos por el modelo terminal, se ha propuesto otro modelo que toma en consideración los efectos de las unidades (monoméricas) penúltimas, ya incorporadas en el macrorradical en los pasos de propagación. Las ecuaciones de propagación serán:



Donde $k_{111}, k_{112}, k_{121}, k_{122}, k_{211}, k_{212}, k_{221}, k_{222}$ son las respectivas constantes de velocidad de reacción.

Suponiendo que las cadenas son grandes, el consumo de monómeros estará dado por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dM_1}{dt} = k_{111} [\text{---}M_1M_1^{\bullet}] M_1 + k_{121} [\text{---}M_1M_2^{\bullet}] M_1 + k_{211} [\text{---}M_2M_1^{\bullet}] M_1 + k_{221} [\text{---}M_2M_2^{\bullet}] M_1 \quad (1.1.2.9)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = k_{222} [\text{---}M_2M_2^{\bullet}] M_2 + k_{112} [\text{---}M_1M_1^{\bullet}] M_2 + k_{122} [\text{---}M_1M_2^{\bullet}] M_2 + k_{221} [\text{---}M_2M_1^{\bullet}] M_2 \quad (1.1.2.10)$$

La tasa de desaparición de los dos monómeros M_1 y M_2 será:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{k_{111} [M_1 M_1^\bullet] M_1 + k_{121} [M_1 M_2^\bullet] M_1 + k_{211} [M_2 M_1^\bullet] M_1 + k_{221} [M_2 M_2^\bullet] M_1}{k_{222} [M_2 M_2^\bullet] M_2 + k_{211} [M_2 M_1^\bullet] M_2 + k_{122} [M_1 M_2^\bullet] M_2 + k_{112} [M_1 M_1^\bullet] M_2} \quad (1.1.2.11)$$

Siguiendo el procedimiento que se usó en el modelo terminal de estado estacionario, para los cuatro tipos de radicales crecientes, se tiene la ecuación que describe la velocidad relativa de incorporación del monómero M_1 comparado con el monómero M_2 . También da la composición instantánea del copolímero:

$$\frac{F_1}{1 - F_1} = \frac{\{1 + (2 + r_{11})r_{21}x\}(r_{12} + x)x}{\{x^2 + r_{12}(r_{22} + 2x)\}(1 + r_{21}x)} \quad (1.1.2.12)$$

donde:

$$r_{11} = \frac{k_{111}}{k_{112}}, \quad r_{12} = \frac{k_{122}}{k_{121}}, \quad r_{21} = \frac{k_{211}}{k_{212}}$$

$$r_{22} = \frac{k_{222}}{k_{221}}, \quad x = \frac{f_1}{f_2}$$

I.1.3 MODELO DE PARTICIPACION DE UN COMPLEJO

En este modelo el complejo monomérico compite con los monómeros libres en los pasos de propagación. Cuando la adición de un complejo tiene lugar, ambos miembros del complejo serán incorporados en la cadena polimérica. Sin embargo, en 1971 Tsuchida y Tomono^[12] sugirieron que bajo ciertas circunstancias el complejo se pueda romper durante el paso de adición y sólo uno de los dos monómeros se incorporaría a la cadena creciente. Ellos sugirieron que este es el caso de la copolimerización del copolímero estireno-anhídrido maléico, donde el complejo formado entre estos dos monómeros se adhiere a un macroradical una unidad anhídrido maléico en su extremo vivo. Así las fuerzas repulsivas existentes entre este macroradical y el anhídrido maléico del complejo sería una causa posible de la destrucción del complejo durante la propagación. Estas mismas ideas fueron extendidas por Karad^[21] donde describe lo que se conoce como el modelo de la disociación del complejo.

En este modelo, el complejo compite con los monómeros libres en la copolimerización, pero el complejo siempre se destruye durante el proceso de adición y solo un monómero componente del complejo entra en la cadena.

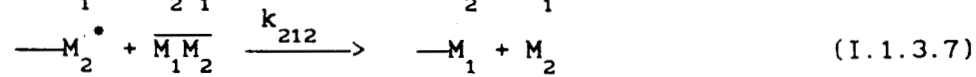
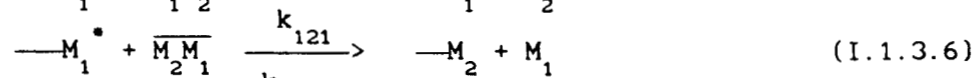
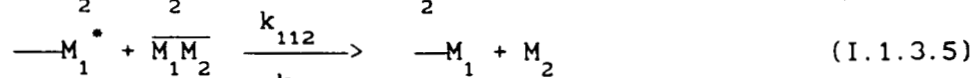
Para la forma restringida del modelo de disociación del complejo, la expresión matemática para la composición del copolímero es idéntica formalmente a la expresión derivada por Seiner para el modelo del complejo de participación, para el caso particular en que uno de los monómeros no homopolimeriza y la constante de equilibrio de la formación del complejo es pequeña (menor que 0.03)

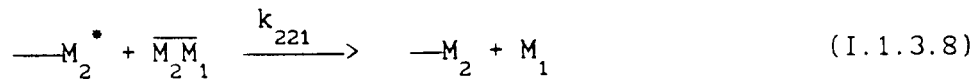
El modelo de disociación de un complejo puede proporcionar una importante ruta para incluir el complejo donador-aceptor de algunas copolimerizaciones especialmente en el caso donde los enlaces del complejo son débiles o cuando ocurren fuertes interacciones entre los miembros del complejo y los radicales extremos de la cadena propagante.

Una interpretación general del modelo de disociación del complejo puede tomar en cuenta aquellas copolimerizaciones en las que el complejo no se disocia, pero donde el segundo miembro permanece acomplejado con la cadena extrema radical.

El modelo del complejo de disociación se puede considerar como un modelo general para las copolimerizaciones en las cuales por una razón u otra, el segundo miembro del complejo no se incorpora en la cadena. En estas polimerizaciones la regla del complejo puede aumentar o disminuir la reactividad hacia la cadena extremaradical del monómero acomplejado relativa con el monómero libre.

El modelo de disociación del complejo se describe mediante las siguientes reacciones cinéticas de propagación.





Suponiendo una formación reversible del complejo como:



Para un reactor batch despreciando los efectos de las reacciones iniciación y terminación, se tiene:

$$\frac{dM_1}{dt} = - (k_{11} \text{---}M_1^\bullet + k_{21} \text{---}M_2^\bullet + k_{12} M_1) M_1 + (k_{-1} + k_{121} \text{---}M_1^\bullet + k_{221} \text{---}M_2^\bullet) C \quad (\text{I.1.3.10})$$

$$\frac{dM_2}{dt} = - (k_{12} \text{---}M_1^\bullet + k_{22} \text{---}M_2^\bullet + k_{11} M_2) M_2 + (k_{-1} + k_{112} \text{---}M_1^\bullet + k_{212} \text{---}M_2^\bullet) C \quad (\text{I.1.3.11})$$

$$\frac{dM_1^\bullet}{dt} = (k_{21} M_1 + k_{212} C) \text{---}M_2^\bullet - (k_{12} M_2 + k_{121} C) \text{---}M_1^\bullet \quad (\text{I.1.3.12})$$

$$\frac{dM_2^\bullet}{dt} = (k_{12} M_2 + k_{121} C) \text{---}M_1^\bullet - (k_{21} M_1 + k_{212} C) \text{---}M_2^\bullet \quad (\text{I.1.3.13})$$

$$\frac{dC}{dt} = k_{11} M_1 M_2 - (k_{-1} + [k_{112} + k_{121}] \text{---}M_1^\bullet + [k_{221} + k_{212}] \text{---}M_2^\bullet) C \quad (\text{I.1.3.14})$$

donde C representa la concentración de los monómeros complejos

Apoyándose en la condición cuasi estacionaria para M_1 , M_2 y C se obtiene:

$$(k_{12} M_2 + k_{121} C) \text{---}M_1^\bullet = (k_{21} M_1 + k_{212} C) \text{---}M_2^\bullet \quad (\text{I.1.3.15})$$

$$k_{-1} C - k_{11} M_1 M_2 = \{(k_{112} + k_{121}) \text{---}M_1^\bullet + (k_{212} + k_{221}) \text{---}M_2^\bullet\} C \quad (\text{I.1.3.16})$$

Usando estas dos últimas ecuaciones en el balance para los monómeros, obtenemos la ecuación de composición del copolímero.

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{(M_1 + s_2 C)(r_1 M_1 + M_2 + [q_1 + s_1] C)}{(M_2 + s_1 C)(M_1 + r_2 M_2 + [q_2 + s_2] C)} \quad (\text{I.1.3.17})$$

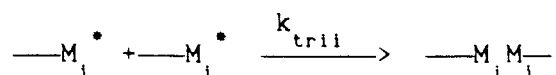
donde r_1 y r_2 son relaciones de reactividad definidas; como antes:

$$q_1 = \frac{k_{112}}{k_{12}} \qquad q_2 = \frac{k_{221}}{k_{12}}$$

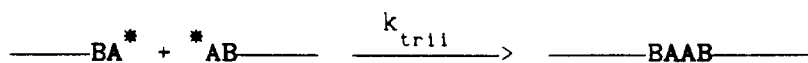
$$s_1 = \frac{k_{222}}{k_{21}} \qquad s_2 = \frac{k_{212}}{k_{21}}$$

TERMINACION

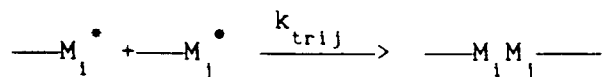
Existen dos tipos de terminación por recombinación y por desproporción. En la terminación por recombinación, dos macrorradicales reaccionan para formar una sola cadena. Esto ocurre cuando los electrones impares de los dos macrorradicales se combinan para formar un enlace covalente. Esto se describe en términos generales como:



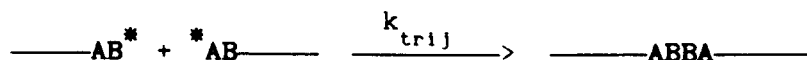
Para el caso donde $i = j$, por ejemplo se tiene:



Cuando $i = j$



por ejemplo:

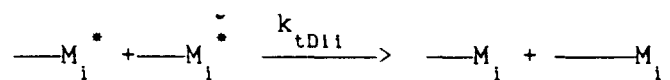


donde k_{trij} es la constante de velocidad de terminación

Terminación por desproporción.

Alternativamente, los dos radicales pueden formar dos nuevas moléculas por una reacción de desproporción, en la cual el hidrógeno final, de uno de los radicales en crecimiento, y su electron libre se fijan sobre un segmento radical; entonces se obtienen dos cadenas macromoleculares, una terminada por una extremidad saturada y la otra por un doble enlace.

En terminos generales se tiene:



donde k_{tD11} es la contante de terminación por desproporción

por ejemplo:



o bien



I.2 DEPENDENCIA DE LOS PARAMETROS CINETICOS Y COMPOSICIONES DEL COPOLIMERO CON LA TEMPERATURA

La temperatura juega un papel importante en el mecanismo de copolimerización, ya que altera las relaciones de reactividad y por lo consiguiente la composición del copolímero. Si bién es cierto que existen diversos modelos que tratan de explicar el mecanismo por medio del cual los copolímeros obtienen una cierta alteranacia o no; también es cierto que, dependiendo del método utilizado en su preparación, el copolímero presentará resultados diferentes en su composición, propiedades físicas y mecánicas. Esto se ha observado en la copolimerización del estireno-anhídrido maléico en Metil Etil Cetona. En efecto, Dodgson^[26] ha graficado la composición del copolímero en función de la composición de los monómeros alimentados, (ver figura I.2.1). En esta gráfica se puede observar que aún a concentraciones de alimentación muy bajas del monómero anhídrido maléico se obtienen copolímeros ricos en anhídrido maléico.

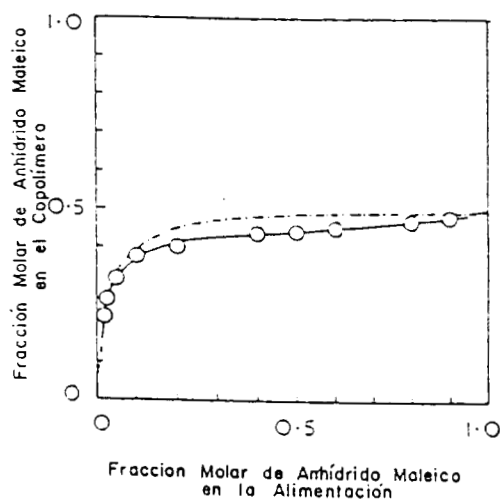


FIG. I.2.1. Dependencia de la Composición del Copolímero sobre la alimentación del monómero (conc. de Monómero global 5 mol/litro; conc. PB 1 g/litro; solvente MEC, 60° C).
--- Calculada de acuerdo a la teoría clásica usando $r_{SAM} = 0.05$.

La alta concentración de anhídrido maléico en el copolímero a concentraciones de alimentación bajas de anhídrido maléico, que aparecen en la figura anterior hace pensar que el anhídrido maléico puede homopolimerizar, no obstante bajo las condiciones realizadas por Dodgson es casi imposible que el anhídrido maléico homopolimerice por lo que se cree que el método de análisis

que se utilizó en la determinación del contenido de anhídrido maléico en el copolímero no es el más adecuado.

Dentro de los factores que alteran los mecanismos de polimerización están: la temperatura, la composición de los monómeros alimentados, el tipo de iniciador, y el disolvente. El efecto de la temperatura, reportada por Eugene^[8] la cual se observa en la figura I.2.2. En esta figura se puede apreciar cómo el incremento de la temperatura de reacción provoca que el contenido de anhídrido maléico en el copolímero sea menor. Esto se puede atribuir a un cambio en las relaciones de reactividad y la constante de

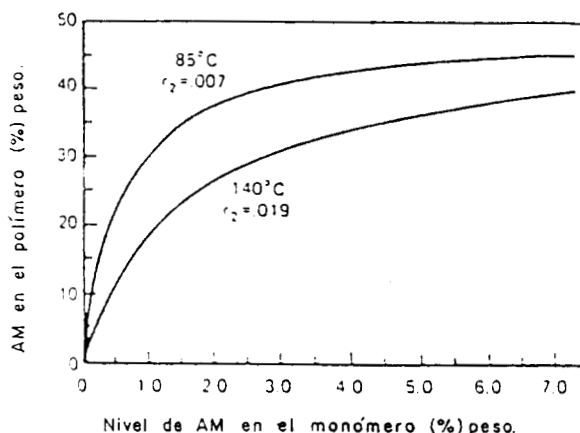


FIG. I.2.2. La relación en composición monómero-polímero en el copolímero Estireno/Anhídrido maléico, cambia con la temperatura (Moore, 1975).

velocidad de propagación. Por otro lado Martínez^[10] ha observado que la temperatura influye en el peso molecular: para una temperatura alta se obtienen copolímeros de bajo peso molecular, mientras que para bajas temperaturas el peso molecular es mayor, éste fenómeno se debe a que a temperaturas bajas la movilidad de cadenas propagantes es menor. También se ha reportado que la temperatura cambia el tipo de estructura del copolímero; por ejemplo, un copolímero alternante se vuelve aleatorio con un aumento de la temperatura^[12]. Claude^[7] ha reportado como afecta la temperatura a la velocidad inicial de la copolimerización para el sistema anhídrido maléico acetato de vinilo (figura I.2.3.) En esta figura se puede apreciar que las velocidades iniciales para el mismo sistema son diferentes para cada una de las temperaturas, aún cuando las composiciones sean iguales. Lo cual nos muestra que existe un cambio en las relaciones de reactividad de los monómeros.

Existen diversos trabajos en los que se han estudiado las composiciones de los monómeros alimentados, basándose tanto en las velocidades de

polimerización como en la composición de los copolímeros resultantes. Así, se ha verificado experimentalmente que la máxima velocidad de reacción no necesariamente se obtiene cuando se tienen composiciones de alimentación de monómeros 1:1, por lo regular las máximas velocidades se encuentran con

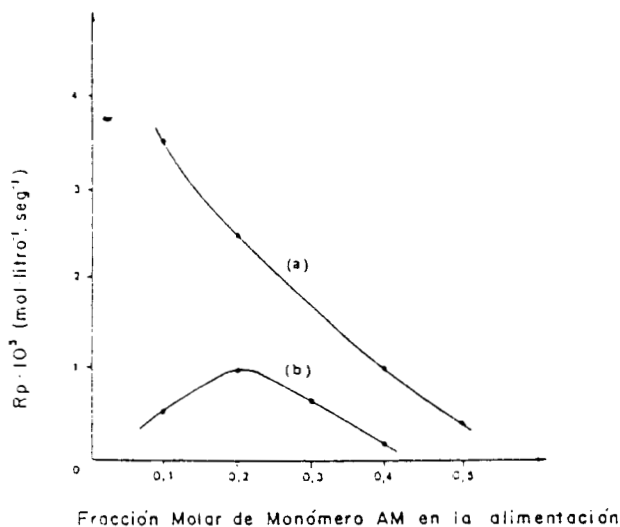


FIG. I.2.3. Velocidad inicial de Copolimerización contra la relación molar de monómero alimentado $[\text{AIBN}] = 5 \times 10^{-3}$ mol/litro $[\text{AM}] + [\text{AV}] = 2$ mol/litro. Solventes, acetona. Temperatura, (a) 70°C y (b) 60°C

composiciones diferentes a 1:1. Claude^[7] reporta como afecta la concentración de los monómeros a la velocidad de polimerización, utilizando benceno y acetona como solventes. Kiyohisa^[14] reporta la velocidad inicial de copolimerización para el sistema acetato de vinilo-anhídrido maléico en Metil Etil Cetona (figura I.2.4), mostrando que la velocidad máxima de polimerización no ocurre en las composiciones de alimentación 1:1.

El efecto del disolventes en la síntesis de copolímeros es de gran importancia en la determinación del mecanismo de la copolimerización, pues la interacción entre los dos monómeros puede conducir a la formación de un dímero, o un complejo donador-aceptor, cuya estabilidad depende fuertemente del disolvente. La formación de complejos generalmente se clasifica en:

- a) Complejo donador-aceptor, el cual incluye la transferencia de carga ácido Lewis-base Lewis y un par de iones complejos.
- b) Complejos de enlaces de hidrógeno.

c) Complejos de asociación, los cuales incluyen las fuerzas de atracción del tipo Van der Waals.

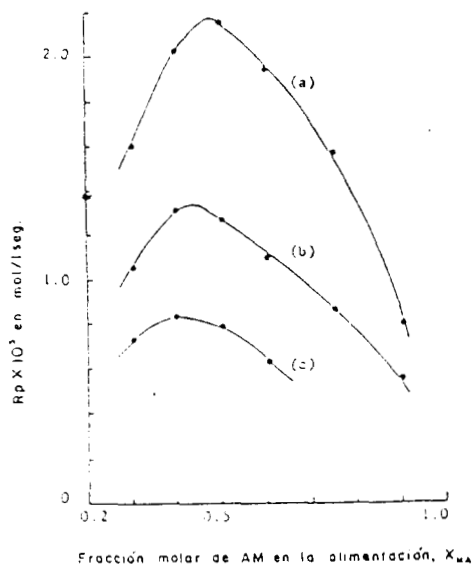
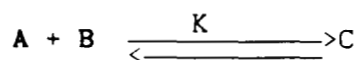


FIG. 1.2.4. Velocidad inicial de Copolimerización del acetato de vinilo con el Anhídrido Maleico en Metil Etil Cetona a 50°C + 0.1°C $[\text{AIBN}] = 2.439 \times 10^{-2} \text{M}$.

- (a) $[\text{AV} + \text{AM}] = 2.250 \text{ M}$
 (b) $[\text{AV} + \text{AM}] = 1.500 \text{ M}$
 (c) $[\text{AV} + \text{AM}] = 0.750 \text{ M}$

La formación de complejos se caracteriza por su constante de equilibrio K , la cual se define como:



$$K = [\text{C}] / [\text{A}] [\text{B}]$$

donde A y B son los monómeros A y B , C es el complejo.

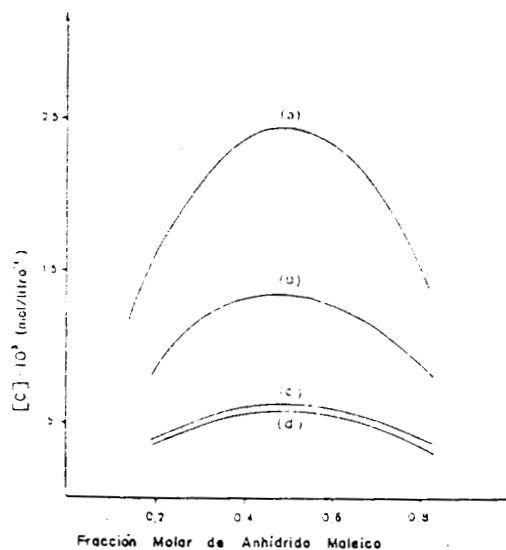
La formación de complejos cuando se copolimeriza en masa es importante, ya que la concentración de dichos complejos determinará el mecanismo de la copolimerización. Para el caso de sintetizar en solución, suspensión, o emulsión, es muy importante la presencia del disolvente, porque se puede alterar la concentración de los monómeros acomplejados y su constante de equilibrio. Esto se debe a que el disolvente puede formar complejos con cualquiera de los monómeros, o con ambos, y se deben considerar las diversas

constantes de equilibrio involucradas, que alteran el mecanismo de reacción, de acuerdo con los diversos reportes [7, 14, 26, 28]. De los resultados obtenidos del análisis de los espectros de ultra violeta, Dodgson^[26] reporta los siguientes resultados para las constantes de equilibrio de los complejos del sistema estireno-anhídrido maléico-metil etil cetona.

Constantes de equilibrio de los complejos
en Ciclohexano a 60 °C

Complejo	K l/mol
Estireno-Anhídrido Maléico	0.25
Anhídrido Maléico-Metil Etil Cetona	0.62
Estireno-Metil Etil Cetona	0.07
Estireno-Tricloruro de Carbono	0.15
Anhídrido Maleico-Tricloruro de Carbono	0.14

Claude^[7] muestra cómo la concentración del complejo anhídrido maléico/acetato de vinilo se ve afectada por los disolventes (figura I.2.5.).



F.I.G. I.2.5. Concentración del Complejo AM/AV a 25°C, solventes: benceno (a) 1 mol/litro, (b) 1.5 mol/litro, (d) 1 mol/litro y acetona (c) 2 mol/litro.

Martínez^[10] enfocó su trabajo a determinar el efecto del disolvente y del radio del monómero sobre la velocidad de reacción y composición del copolímero estireno-anhídrido maléico. En sus resultados, reporta que la velocidad de reacción es más influida por cambios en la temperatura cuando el

copolímero se sintetiza en tolueno que cuando es sintetizado en Ciclohexanona.

Es importante ver cómo cambia la concentración del complejo de un disolvente a otro con el fin de poder seguir el comportamiento de las velocidades de reacción para poder predecir con qué disolvente se pueden obtener copolímeros que tengan cierta composición. De la figura I.2.5 se vé que para el sistema AM/AV en acetona la concentración del complejo AM/AV es mucho mas pequeña que en el sistema AM/AV en benceno para las mismas condiciones. El mismo autor, pero en un trabajo posterior, muestra como el disolvente influye en la microestructura del copolímero obtenido^[28].

Efectos del iniciador.

Los iniciadores influyen en el tamaño de las partículas, el peso molecular y la superficie química.

La copolimerización por radicales libres del copolímero estireno-anhídrido maléico ha sido investigada por diferentes autores debido a las diferentes anomalías que se han presentado arriba. Enseguida se presentan los resultados obtenidos con los diferentes métodos de síntesis.

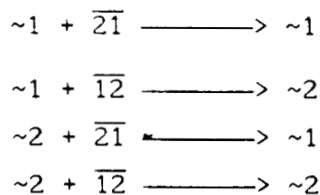
Cuando la copolimerización se lleva a cabo en solución usando como disolvente el tolueno, se presenta un precipitado desde el inicio de la copolimerización, aunque se obtienen copolímeros de alto peso molecular a temperaturas bajas. Sin embargo, cuando la misma copolimerización se lleva a cabo en ciclohexanona no se presenta ningún precipitado pero se obtienen copolímeros de bajo peso molecular. Por otro lado, cuando se copolimeriza en Metil Etil Cetona, la temperatura influye sobre la velocidad de polimerización. Un cambio en la temperatura, provoca un cambio en los niveles de los sólidos, lo cuál hace que cambie el nivel de anhídrido maléico.

Los copolímeros de composiciones equimoleculares se forman a partir de algún par de monómeros que forman un complejo el cual sufre una homopolimerización efectiva de un complejo 1:1.

La copolimerización alternante se puede explicar por la adición separada alternativa de los monómeros, los cuales se favorecen por las polaridades o efectos estéricos.

En el caso general de la formación del copolímero se debe considerar la

contribución de los monómeros complejos y de los monómeros libres. La adición de un complejo 1:1 al par de comonómeros puede ocurrir en cualquier dirección y, por lo tanto, se deberán considerar cuatro reacciones adicionales de propagación, estas son:



donde ~ 1 y ~ 2 representan los macrorradicales terminados en las unidades 1 y 2 respectivamente. $\overline{12}$ y $\overline{21}$ son los monómeros acomplejados.

Caze^[7] ha verificado la velocidad inicial de la copolimerización del acetato de vinilo con anhídrido maléico en Metil Etil Cetona a 60 °C. Su gráfica, se representa en la figura I.2.7.

Según el modelo terminal, el mecanismo para una copolimerización alternante considera los siguientes casos: por un lado propone una preferencia extremadamente fuerte de una propagación libre transversal debido a efectos

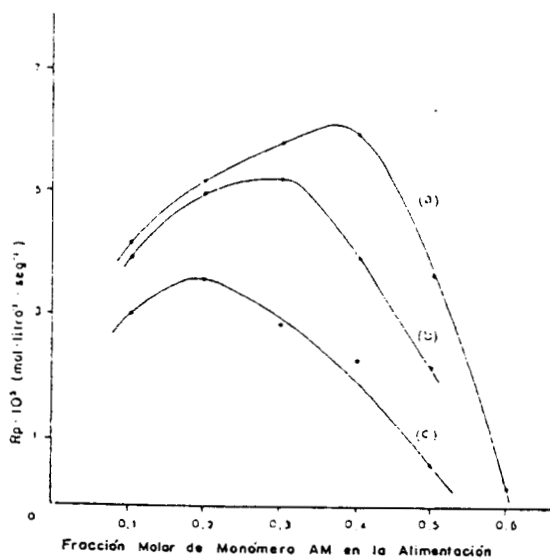


FIG. I.2.7. Velocidad Inicial de Copolimerización contra la relación molar de monómero alimentado. $[AIBN] = 5 \times 10^{-3}$ mol/litro. Temperatura 60°C; Solvente, benceno. (a) $[AM] = [AV] = 2$ mol/litro. (b) $[AM] = [AV] = 1.5$ mol/litro. (c) $[AM] = [AV] = 1$ mol/litro.

polares y a la resonancia, por el otro lado, propone la propagación de un complejo de transferencia de carga formado entre un radical propagante y un monómero en su estado de transición, o una homopolimerización del complejo donador-aceptor, formados por los comonómeros. En la mayoría de los casos la máxima velocidad será independiente de las concentraciones totales de los monómeros, la máxima ocurre siempre cuando la relación de alimentación en la composición es 1:1.

El efecto penúltimo en el sistema estireno-anhídrido maléico se explica adecuadamente en términos de repulsiones de dipolos e influencias estéricas. Sin embargo, para el sistema anhídrido maléico-acetato de vinilo muestra un efecto muy ligero terminal, el cual se debe a la influencia dominante de las unidades terminales de este sistema, efectos polares mediante los cuales los radicales ricos en electrones (radicales acetato de vinilo) fácilmente reaccionan con los dobles enlaces $C=C$ de los monómeros del anhídrido maléico (polarizados positivamente) y los radicales deficientes de electrones (anhídrido maléico) con el grupo vinilo que es rico en electrones. Estas dos reacciones ocurren mucho más fácil que aquellas entre los dos que están estabilizados.

Las tendencias generales observadas para el modelo de complejo como las aplicadas al sistema AM/AV son también observadas para el sistema AM/Est. El lado del complejo estiril reacciona más rápidamente con un radical AM que con un estiril no acomplejado. Para el sistema AM/Est, los pasos de propagación conducen a que ocurra una secuencia no alternante con un grado mayor que para el sistema AM/AV. El resultado presente indica que el lado del complejo AM no es reactivo, mientras que el lado AV es muy reactivo. Existen muchos debates sobre si tales complejos son más reactivos por un lado que por el otro o igualmente reactivos sin considerar sus direcciones. Es, sin embargo, difícil de aceptar que los pasos de propagación conduzcan a que ocurran secuencias no alternantes fáciles, especialmente para el caso AM/AV donde las tendencias son muy pronunciadas.

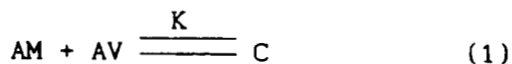
Si el complejo no es reactivo o si la constante de equilibrio K es muy pequeña, el modelo de complejo se reduce al modelo terminal. Similarmente si el efecto de la unidad próxima al extremo sobre la cadena polimérica no es muy pronunciada el modelo penúltimo también se reduce al modelo terminal. Cada modelo se puede usar para garantizar el alcance de la influencia de las unidades del complejo o de las unidades penúltimas, respectivamente,

comparadas con aquellas de unidad terminal. Los resultados muestran que el efecto penúltimo da un mejoramiento mas significativo que el modelo terminal, mientras que no se puede decir que el modelo complejo no participe en los sistemas AM/S y AM/AV.

La composición y el número de fracciones de secuencias en el copolímero la podemos relacionar con la composición a través de las relaciones de reactividad y la constante de equilibrio para la formación del complejo. Existen sistemas que se desvían del modelo terminal; y ésto se debe a que el mecanismo de copolimerización es diferente al propuesto por el modelo terminal. Según el modelo de participación de un complejo, los monómeros acomplejados compiten con los monómeros libres durante los pasos de propagación y cuando la adición del complejo tiene lugar ambos miembros del complejo son incorporados en la cadena polimérica.

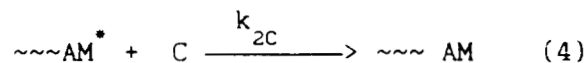
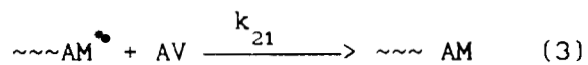
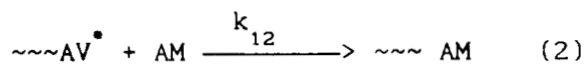
De la copolimerización del estireno-anhídrido maléico se infiere que el anhídrido maléico libre compite con la adición de un estiril de la cadena radical extrema pero que solo el complejo adhiere al anhídrido maléico a la cadena radical extrema y, por consiguiente, es destruido por las fuerzas repulsivas entre la cadena radical y el anhídrido maléico del complejo, de modo que únicamente las unidades de estireno entrarían a la cadena. El anhídrido maléico y el estireno forman complejos con disolventes tales como cloroformo, metil etil cetona. Las relaciones de reactividad y la constante de equilibrio en la formación del complejo donador-aceptor se calcularon ajustando las composiciones del polímero para el modelo complejo. Roth, Arnold y Raetzsch reportaron un estudio de MNR ^{13}C para el copolímero SAM en solución en benceno y en acetona. Estos autores midieron la composición del copolímero mediante RMN ^{13}C usando las resonancias de los grupos carbonilo del anhídrido maléico y del carbono aromático cuaternario del estireno.

El mecanismo de la comoplimerización del anhídrido maléico con el acetato de vinilo incluye monómeros libres y un complejo entre ellos (complejo de transferencia de carga)

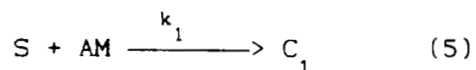


$$K = [\text{C}]/[\text{AM}][\text{AV}]$$

Se necesitan tres pasos de propagación para definir el mecanismo de la copolimerización alternante.



Cuando la copolimerización se lleva a cabo en un solvente S el cual forma un complejo C_1 con el Anhidrido maléico, tiene lugar una competencia entre la constante de equilibrio 1 y 5 tiene lugar



Cuando la concentración de C se vuelve insignificante, el mecanismo de la copolimerización incluye solo las reacciones (2) y (3). La conformación y la reactividad del complejo han sido estudiados. El interés de estos autores es determinar la influencia de la participación del complejo C sobre la microestructura de los copolímeros alternantes.

I.3 COMPORTAMIENTO DE LAS SOLUCIONES CON EMULSIFICANTES IONICOS

Las sustancias tales como los ácidos grasos o alcoholes de cadena corta son solubles tanto en agua como en hidrocarburos. La parte hidrocarbonada les confiere solubilidad en el aceite, mientras que los grupos polares $-COOH$ o $-OH$ tiene suficiente afinidad con el agua para solubilizar una cadena corta no polar y formar soluciones acuosas. Cuando estas moléculas se sitúan en una interfase aire-agua o aceite-agua, los grupos hidrofílicos se colocaran en la fase acuosa y dejan que las colas hidrocarbonadas escapen a la fase vapor o aceite, como se puede ver en la figura I.3.1

Esta situación es energéticamente más favorable que la disolución completa en cualquiera de las dos fases.

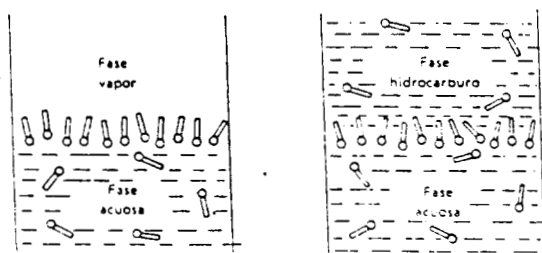


Figura 1.3.1 Adsorción de las moléculas con actividad superficial en forma de una monocapa orientada en interfases aire/agua y aceite/agua. La parte circular de las moléculas representa la cabeza, constituida por un grupo polar hidrofílico, y la parte rectangular la cola hidrocarbonada no polar

La fuerte adsorción de estas sustancias a las superficies o interfases en forma de una capa monomolecular orientada (o monocapa) se le llama actividad superficial. Las sustancias con actividad superficial (o surfactantes, emulsificantes) son moléculas que tienen una parte polar y otra parte no polar. La actividad superficial es un fenómeno dinámico, puesto que el estado final de una superficie o interfase representa un equilibrio entre la tendencia a la adsorción y la tendencia hacia la disolución completa debido a la agitación térmica de las moléculas.

Tensión Superficial

Las moléculas situadas en la superficie libre de un líquido son atraídas hacia el interior de la masa líquida. Nace de este modo una tensión que tiende a reducir la extensión de la superficie libre.

El fenómeno de agregación anfífila en un solvente orgánico no polar es actualmente objeto de grandes discusiones; aunque en muchos casos se admite la existencia de agregados, los factores físico-químicos responsables de tal agregación en sistemas no acuosos aun no están bien identificados

ADSORCION Y ORIENTACION EN INTERFASES

Cuando usamos compuestos cuyas moléculas están constituidas por una parte polar o iónica y otra no polar o hidrofóbica (compuestos anfífilos). La parte polar puede ser $-OH$, $-COOH$, $-CN$, $-CONH_2$ o $-COOR'$ o grupos iónicos tales como $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$, o $-NR_3^+$, como se sabe los compuestos iónicos tienen fuerte afinidad al agua debido a las atracciones electrostáticas por los dipolos del agua, esto trae como consecuencia que los compuestos iónicos puedan solubilizar cadenas largas de hidrocarburos.

Cuando se consideran algunas de sus propiedades físicas de las monocapas extendidas debemos tomar en cuenta que la tensión superficial de cualquier superficie cubierta por una monocapa adsorbida será siempre menor que la de la superficie pura.

Propiedades de las soluciones con agentes de superficie activa.

Con materiales puros de cadenas de C_8 y C_{16} cuando se grafica una curva de tensión superficial contra el log de la concentración molar se obtiene una gráfica como la que se representa en la figura^[6] I.3.2.

Una de las características de esta curva es que a una cierta concentración se presenta una discontinuidad de la curva; y a partir de este punto, aún con concentraciones más altas, la tensión superficial permanece prácticamente constante.

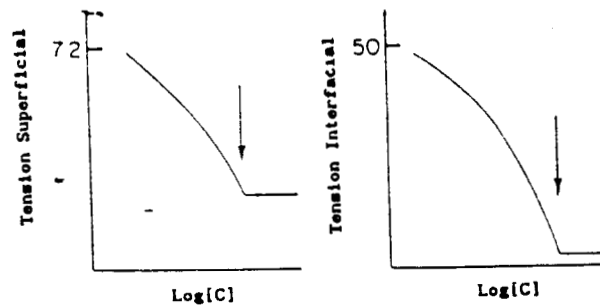


Figura 1.3.3 Propiedades interfaciales de agentes de superficie activa
 (a) Tensión superficial aire-agua contra el Log de la concentración
 (b) Tensión interfacial aceite-agua contra el Log de la concentración

La ecuación de adsorción de Gibbs se representa de la siguiente manera:

$$\Gamma_2 = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_2} \right)_{T,P}$$

donde Γ_2 es la superficie en exceso, γ es la tensión superficial a_2 es la actividad de la solución.

Se puede apreciar que a una concentración antes del punto de discontinuidad se tiene como condición que:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_2} \right)_{T,P} = \text{constante}$$

lo cual nos indica que la adsorción de saturación de la superficie se ha alcanzado. Después del punto de discontinuidad tenemos como condición que:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_2} \right)_{T,P} = 0$$

realizando la integración obtenemos que

$$\gamma = \text{cte.} \ln a_2$$

Consecuentemente, ya que γ es constante en esta región, la actividad de los agentes de superficie activa en la fase acuosa permanece constante, por consiguiente, aunque se agregue más agentes de superficie activa a la solución, la actividad de la solución permanecerá constante.

El mínimo que aparece en la curva es típico de micelas hechas en disoluciones de electrólitos coloidales.

A concentraciones mayores a la CCM donde $d\gamma/dc \sim 0$, la aplicación de la ecuación de Gibbs puede sugerir una adsorción casi nula.

La formación de micelas es por lo tanto otro mecanismo distinto de la adsorción, por el cual puede disminuir la energía interfacial de una solución de surfactantes. La agitación térmica y la repulsión electrostática entre las cabezas cargadas en la superficie de la micela se opone a esta tendencia a agregarse. Por consiguiente cabe esperarse una disminución en la CCM debido a:

a) Un aumento de la parte hidrofóbica de las moléculas de surfactante.

Para una serie homóloga cada grupo CH_2 añadido hace que la CCM se haga la mitad.

b) Temperaturas bajas.

c) La adición de sales (por ejemplo, KCl) reducen las fuerzas repulsivas antes mencionadas por su acción de apantallamiento.

Muchos surfactantes no iónicos también forman micelas; frecuentemente a concentraciones muy bajas (aproximadamente $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$).

Cada agente de superficie activa, a cierta temperatura y a cierta concentración, tiene un valor característico de su concentración crítica micelar.

Algunos ejemplos de concentraciones críticas micelares para algunos agentes de superficie activa en agua a 25°C son:

Material	CCM / mol dm^{-3}
Octil-1-sulfato de sodio	1.30×10^{-1}
Decil-1-sulfato de sodio	3.32×10^{-2}
Dodecil-1-sulfato de sodio	8.89×10^{-3}
Tetradecil-1-sulfato de sodio	2.05×10^{-3}

El tipo de emulsión que se forma cuando se homogeneiza un par dado de líquidos inmiscibles, depende de:

- a) la relación de volúmenes de las dos fases
- b) de la naturaleza del emulsificante.

Volumen de la fase. Cuanto mayor sea el volumen de la fase, mayor es la probabilidad de que sea el medio de dispersión. Sin embargo, el líquido con mayor volumen de fase no es necesariamente el medio de dispersión.

Consideremos ahora un sistema que está compuesto por dos fases, por ejemplo agua e hidrocarburo. Si a dicho sistema se le agrega un emulsificante no iónico, dicho emulsificante se va a adsorber preferencialmente en la interfase agua-hidrocarburo, formando una monocapa adsorbida. El surfactante que no se adsorbió en forma de monocapa se encontrará disuelto ya sea en la fase acuosa o bien en la parte hidrocarbonada. La disolución del emulsificante en cualquiera de las dos fases será función de la temperatura de la solución y del balance hidrófilico-hidrófobico.

Shirota^[5] ha demostrado que las disoluciones con emulsificantes no iónicos que tienen una cadena de oxido de etileno son solubles en agua a bajas temperaturas, mientras que altas temperaturas se disuelven en aceites.

Las fuerzas de hidratación entre la parte hidrófilica del surfactante no iónico y las del agua son fuertes a bajas temperaturas. Ya que fuertes interacciones significan gran afinidad y cero o pequeña energía interfacial, el aumento en la interfase no resulta de un gran incremento de la energía libre del sistema. Este concepto correlaciona satisfactoriamente los tipos de emulsión aceite en agua a bajas temperaturas. Por otro lado la disminución de la interfase aceite-surfactante contribuye más eficientemente con una disminución de la energía libre del sistema a bajas temperaturas.

Consideremos el estado de disolución de un sistema que se compone de agua, emulsificante no iónico y aceite. La figura^[5] 1.3.1.1, muestra los cambios de los tipos de dispersión que se forman para el sistema de tres componentes con la temperatura. Si la temperatura de una solución acuosa de un surfactante no iónico se sube, la hidratación entre el agua y la parte hidrófilica del surfactante disminuye gradualmente y el balance hidrófilo-lipófilo cambia hacia un carácter más lipófilo.

La curvatura convexa de la monocapa adsorbida hacia el agua cambia gradualmente a una curvatura concava. En alguna temperatura donde la curvatura de la monocapa adsorbida es en un promedio cero, el surfactante no iónico se agregara infinitamente con una gran cantidad de agua y ocurre una separación de fases, estas fases serán: la fase surfactante y la fase acuosa.

La fase surfactante contiene gran cantidad de agua, hidrocarburo y

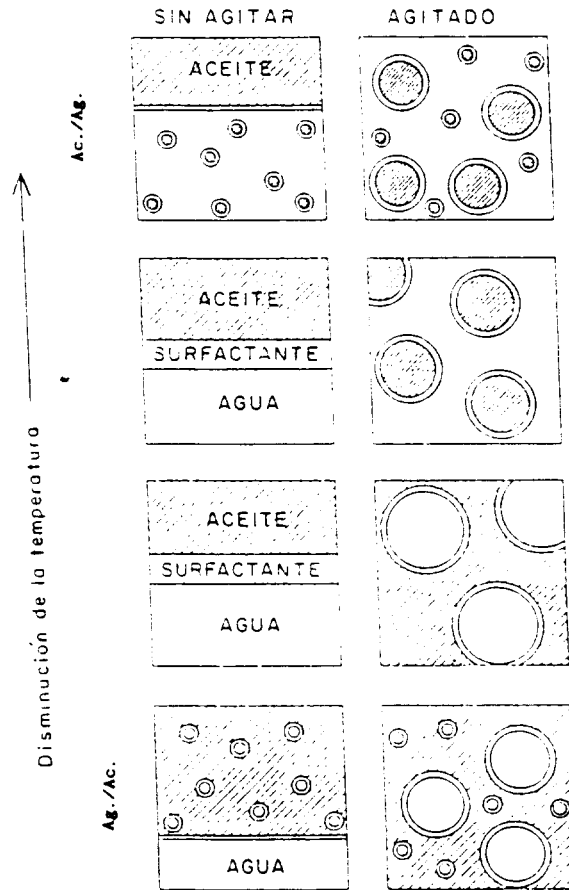


Fig. I.3.1.1 Cambios de los estados de dispersión con la temperatura para la solución compuesta por agua, hidrocarburo y un emulsificante no iónico. Los círculos pequeños indican que son micelas hinchadas. Los círculos grandes indican gotas.

surfactante, el sistema total cambia a un sistema de tres fases como muestra en la figura B. Este fenómeno en una solución acuosa de un surfactante no iónico se le llama turbidez, y la temperatura es naturalmente el punto de turbidez.

El agua en exceso se separa de una solución micelar no acuosa a altas temperaturas. El tipo de dispersión de esta solución de dos fases es una emulsión del tipo agua/aceite sobre una amplia fracción en volumen.

Las emulsiones que son estabilizadas con emulsificantes no iónicos son del tipo agua/aceite a temperaturas altas pero cambian a al tipo aceite/agua a bajas temperaturas. Este fenómeno es evidencia de que el balance hidrófilo-lipófilo del emulsificante no iónico cambia apreciablemente a uno más hidrófilo con la disminución de la temperatura. Las fuerzas de hidratación entre la parte hidrofílica del surfactante y el agua son fuertes a

temperaturas bajas de modo que el surfactante es mas hidrófilo, y la monocapa adsorbida en la interfase aceite/agua puede tener una curvatura concava hacia el agua. Cuando la hidratación entre la parte hidrofílica del surfactante y agua disminuye con altas temperaturas, el surfactante se vuelve mas lipófilo. Así, la monocapa adsorbida en la interfase aceite/agua puede tener una curvatura hacia el agua y ocurre la inversión del tipo de emulsión.

La temperatura de inversión de fase es la temperatura en la cual la propiedad hidrófila y lipófila del surfactante no iónico y el balance hidrófilo-lipófilo del surfactante cambia con la temperatura.

El balance Hidrófilo - Lipófilo es el concepto mas importante para seleccionar el surfactante que satisfactoriamente emulsificará o solubilizará algun ingrediente dado a una temperatura.

La naturaleza anfifílica de muchos agentes emulsificantes, especialmente surfactantes no iónicos, puede expresarse en términos de una escala empirica de números llamados BHL (balance hidrofílico lipófilo) El número BHL es un número que se asigna a una molécula como tal sin considerar las propiedades de los solventes presentes. Esto es desafortunado, ya que el verdadero BHL del surfactante adsorbido en la interfase agua/aceite cambia con el tipo de aceite y la temperatura.

El BHL para un surfactante no iónico es una función de la temperatura, debido a que las interacciones entre el agua y el grupo hidrofílico o aceite y un grupo liofilo del surfactante cambia con la temperatura.

Las emulsiones estabilizadas con agentes no iónicos son del tipo Agua/Aceite altas temperaturas, pero cambian a un tipo Aceite/Agua a bajas temperatura.

El número del balance hidrofílico lipofílico (BHL) es un número que se asigna a 25 °C, pero este número es función de la temperatura. Ya que el efecto de la temperatura sobre los números del BHL para surfactantes iónicos y no iónicos son diferentes, por ejemplo el del BHL 25 °C para un surfactante iónico es bajo, mientras que para un surfactante no iónico, es alto a altas temperaturas

El número del BHL para un surfactante no iónico en la temperatura de inversión de fase (25 °C) es 9.25 para parafinas líquidas y 11.1 para el ciclohexano.

El número BHL es representado por la fracción en peso del óxido de etileno más los grupos de alcohol polihídricos de una molécula de surfactante. Supongamos que el número del BHL de un emulsificante en una emulsión para un cierto sistema aceite/agua es de 10.0 con una temperatura de inversión de fase a 25 °C, se tiene:

$$\text{Número del BHL} = \frac{WE}{WL + WEO} \times 20 = 10$$

donde WL y WEO son los pesos de los grupos lipofilos y oxietilénicos en la molécula respectivamente.

Las series homologas de emulsificantes de diferentes longitudes de hidrocarburo y oxidos de etileno cuyas temperaturas de inversión de fase son de 25 °C, pueden tener el mismo número de BHL, de modo que se obtiene:

$$\text{Número del BHL} = \frac{WEO + WEO}{WL + WL + WEO + WEO} \times 20 = 10$$

donde WL y WEO son los pesos aumentados de las cadenas de hidrocarburo y óxido de etileno en la molécula del surfactante respectivamente. De las ecuaciones 1 y 2 se tiene que:

$$\frac{WEO}{WL + WEO} = \frac{1}{2}$$

El número que se asigna a cada surfactante se relaciona mediante una escala de aplicaciones. En la siguiente tabla se dan los rangos de aplicabilidad del número BHL para los diversos sistemas.

Rango del Número BHL	según Moore y Bell	Aplicación
3-6	7.7	Emulsión W/O
7-9	13.4	Agentes humectantes
8-18	11.1-15.9	Emulsión O/W
13-15		Detergente
15-18	16.5	Solubilizadores

De los resultados de la tabla se puede ver que solamente aquellos materiales que tienen números de BHL en el rango de 3-6 son citados como emulsificantes para los tipos de emulsiones del tipo Agua/Aceite, mientras que para los números entre 8-18 se citan como emulsificantes del tipo Aceite/Agua.

Las formulas para determinar los números del BHL para el caso de alcoholes polihidricos, ácidos grasos y esterres se pueden calcular mediante la ayuda de la siguiente relación:

$$\text{BHL} = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right)$$

donde S es el número de saponificación del ester y A es el número de ácidos.

Moore y Bell han introducido otro método para calcular el balance hidrofílico- lipofílico para una serie de agentes emulsificantes para el tipo polioxietileno. El grupo hidrofílico incluye en este método son derivados de alcoholes grasos, ácidos grasos saturados y no saturados, alquil fenoles . El número usado para clasificar estos agentes se calculan de la siguiente forma:

$$\text{H/L} = \frac{\text{número de unidades de OE} \times 100}{\text{número de átomos de C en el lipofilo}}$$

Los cambios de temperatura generalmente no afectan el BHL de los surfactantes iónicos. El BHL cambiará con la composición de la mezcla con otros surfactantes, pero como el número de cadenas de hidrocarburos del surfactante, la concentración de la sal agregada, el tipo de contra-iones, la longitud de la cadena del hidrocarburo.

I.4 POLIMERIZACION EN EMULSION

Las polimerizaciones en emulsión tiene diferentes ventajas sobre las polimerizaciones en masa y en suspensión. Algunas de sus ventajas son: baja viscosidad, magnifico control en la temperatura, altas velocidades de reacción y productos de alto peso molecular.

Consideremos el aspecto físico de una polimerización en emulsión, como la propuesta por Harkisn.

Una emulsión está compuesta por un monómero que es insoluble en el medio de reacción, agentes de superficie activa (emulsificantes) e iniciador.

Inicialmente se tienen tres tipos de partículas: gotas de monómero emulsificadas en el rango de $1-10\mu$, micelas conteniendo monómero solubilizado, con un tamaño de aproximadamente 10 \AA^0 y partículas de polímero crecientes hinchadas con monómero las cuales estan estabilizadas con emulsificante, como se puede apreciar en la figura I.4.1a. Conforme la polimerización progresa se requiere una cantidad mayor de emulsificante para estabilizar las partículas crecientes, hasta que finalmente el emulsificante desaparece como fase. Esto se puede ver en la figura I.4.1b. Finalmente conforme las partículas siguen creciendo, las gotas de monómero desaparecen y unicamente quedan las partículas de polímero que estan hinchadas con monómero, como se puede apreciar en la figura I.4.1c. El proceso de polimerización en emulsión se puede dividir en tres etapas o intervalos. Una curva típica de conversión contra tiempo para una polimerización en emulsión se presenta en la figura número I.4.2.

Intervalo 1

Este intervalo se conoce como período de nucleación, donde el iniciador por acción del calor se descompone en radicales libres; estos radicales entran a las micelas que contienen monómero solubilizado y es precisamente en este momento cuando las partículas de latex se forman y crecen en presencia de gotas de monómero y emulsificante. En este intervalo, el número de partículas cambia continuamente.

Las funciones que desempeñan las gotas en este intervalo son:

- a) alimentar a todos los nuevos sitios de polimerización que se formen.
- b) alimentar a las partículas que contienen cadenas en crecimiento, es decir alimentan a las partículas monómero-polímero.

La etapa I termina casi cuando se tiene un 20 % de conversión. Para este momento quedan solamente:

Los centros que iniciaron la polimerización y las partículas monómero-polímero que han alcanzado su máximo tamaño.

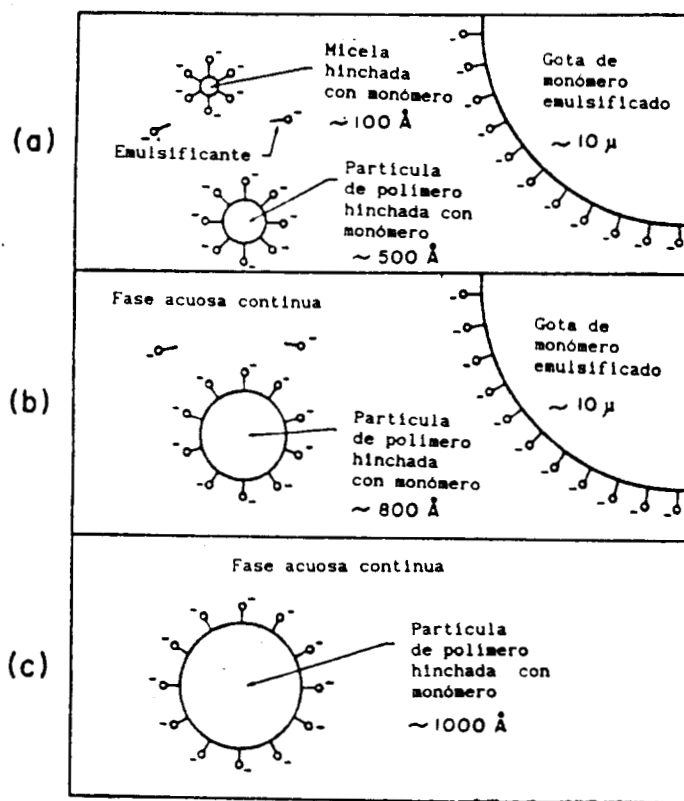


Figura 1.4.1 Aspecto físico durante una polimerización en emulsión (a) Principio de la reacción Intervalo I. (b) Parte intermedia de la reacción, Intervalo II. (c) Final de la reacción, Intervalo III

Intervalo 2.

Este intervalo se presenta cuando la nucleación ha terminado, en este intervalo las partículas crecen en presencia de las gotas de monómero, donde estas gotas actúan como alimentadoras y mantienen una concentración aproximadamente constante de monómero dentro de las partículas. En este intervalo las partículas de polímero crecen en tamaño conforme las gotas de monómero disminuyen en tamaño y adsorben casi todo el emulsificante que se

encuentra en exceso. En este intervalo la conversión es lineal y mucho mas rápida que en el primer intervalo, hasta cerca del 60 %.

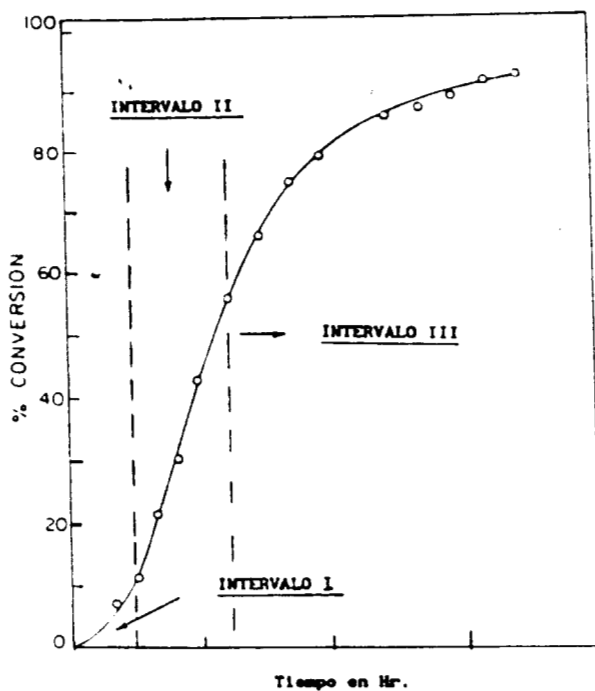


Fig. 1.4.2 Curva de conversión de una polimerización en Emulsión

Intervalo 3.

En este intervalo la polimerización continúa por reacción del monómero residente dentro de la partícula, observándose una disminución en la velocidad de la reacción y la curva de conversión cambia de pendiente. Las partículas de polímero final tienen diámetros del orden de 500 a 2000 Å, las cuales serán de tamaño intermedio entre las micelas iniciales y las gotas de monómero. Se acepta que en una polimerización en emulsión, casi todo el polímero se forma en las partículas de latex.

1.4.1 TEORIA DE SMITH-EWART

Esta teoría se basa en la descripción cualitativa de Harkins. La teoría de Smith-Ewart que más ampliamente se usa es para el caso dos ya que se considera que esta situación es la mas realista, puesto que las predicciones se pueden comprobar experimentalmente.

Teoría de Smith-Ewart para el caso 2.

En este caso se considerarán las siguientes suposiciones:

- 1.- Las sustancias son distribuidas exclusivamente en la fase acuosa.
- 2.- Los radicales que inician la reacción se generan en la fase acuosa.
- 3.- Los monómeros son insolubles en la fase acuosa, pero son solubilizados por las micelas.
- 4.- La iniciación ocurre cuando una micela que contiene monómero solubilizado adquiere un radical libre de la fase acuosa, después de que la adquisición se llevó a cabo se dice que se ha perdido una micela y que se ha ganado una partícula.
- 5.- Una vez que la polimerización empieza, se crea una fase adicional, la cual consiste de partículas de polímero muy pequeñas las cuales están hinchadas con monómero y sobre las cuales se adsorben las sustancias micelares.

Estas partículas sirven como sitios de polimerización; conforme la polimerización avanza, las partículas crecen y adsorben cada vez más moléculas de superficie activa, hasta que las micelas desaparecen; y en este momento el número de sitios de reacción permanece constante. A partir de este momento la teoría de Smith-ewart considera que la velocidad de polimerización es constante puesto que el número de sitios alcanza su máximo. Esta velocidad se expresa en términos de la masa de monómero que se convierte en polímero por unidad de tiempo. La velocidad de polimerización se debe considerar como el producto de dos términos, éstos son:

- a) considerando la velocidad de polimerización de un solo sitio y
- b) considerando el número total de sitios de polimerización

- 6.- No existe un mecanismo por medio del cual se pueda transferir la actividad de la reacción fuera de un sitio de reacción.
- 7.- El tiempo que transcurre entre la entrada de un segundo radical y la terminación por interacción mutua con el primer radical es relativamente corto comparada con el tiempo promedio que transcurre entre la entrada sucesiva de radicales.

1.4.1 POLIMERIZACION EN EMULSION INVERSA

Esta polimerización se lleva a cabo cuando los monómeros son muy solubles en agua pero tienen limitada solubilidad con líquidos no polares.

Para poder obtener polimerizaciones en emulsión en las cuales el medio de reacción no sea agua se deben tener en cuenta los siguientes aspectos:

La insolubilidad entre el medio líquido (orgánico) y los monómeros

La no existencia de interferencias en el progreso de la reacción de polimerización, debido a inhibición o reacciones de transferencia por causa del emulsificante.

En una polimerización en emulsión inversa el medio continuo lo forma esencialmente el compuesto orgánico y se dispersa agua, usando sustancias tensoactivas las cuales promueven la formación de emulsiones de agua en aceite. La polimerización se inicia con iniciadores solubles en agua o en aceite. Si se usa un iniciador soluble en aceite, el sistema es casi un modelo de imagen inverso de una polimerización en emulsión convencional.

Los radicales que inician la polimerización se forman en la fase externa y lentamente se va introduciendo en los sitios de la polimerización.

El producto final de la reacción en la polimerización inversa es ligeramente menos estable que aquel de una polimerización normal.

Vanderhoff^[6] sintetizó el p-vinilbencensulfonato, en emulsión inversa mediante la siguiente descripción:

La emulsión fue formada al disolver el emulsificante en xileno y posteriormente agregó la solución acuosa de monómeros con agitación frecuentemente; las emulsiones crudas fueron homogeneizadas para disminuir el tamaño promedio de las gotas e incrementar la estabilidad de la emulsión. El medio de reacción fue calentada con agitación a una temperatura de 40 a 70 °C para poder apreciar el efecto de la temperatura en la curva de conversión contra tiempo ver la figura 1.4.2.

Esta polimerización presenta efectos diferentes a los de una polimerización en emulsión normal, por ejemplo:

La cinética de polimerización es diferente:

Las viscosidades de los latex finales son mayores a los de una

polimerización normal.

En una emulsión inversa se tienen viscosidades del medio de 400 cp, comparada con una polimerización en emulsión normal que dió una viscosidad de 10 cp. en las mismas concentraciones. Por el término concentración se entiende la cantidad de polímero en una unidad de volumen de dispersión como un todo.

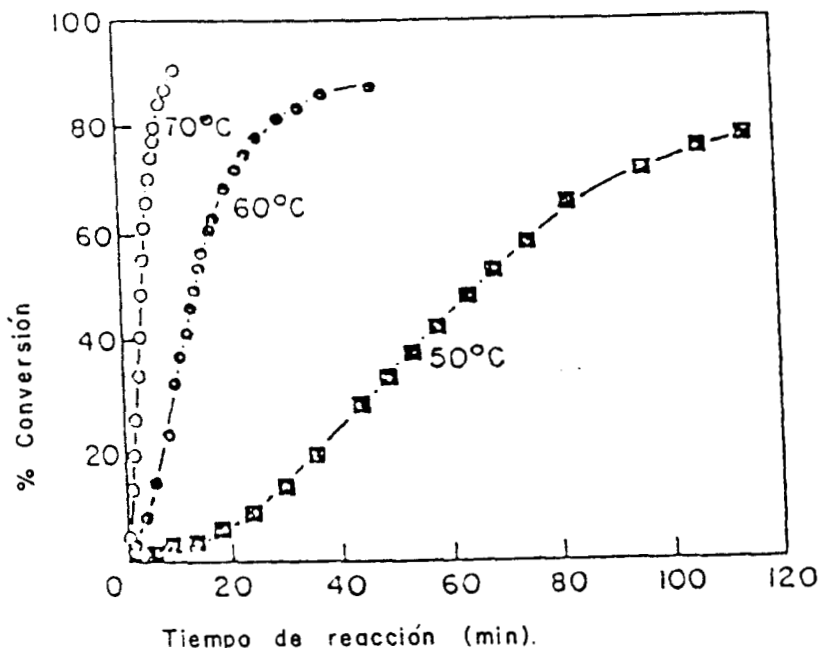


FIG.1.4.2. Curvas típicas de conversión-tiempo de la polimerización en emulsión inversa del p-vinilbencensulfonato iniciada por peróxido de dibenzilo en orto-xileno a 50°C, 60°C y 70°C. Según Vanderhoff y colaboradores (sistema de reacción: 6 p-vinilbencensulfonato, 24 agua, 70 o-xileno, 0.875 monoésterato de sorbitan, 1.4 peróxido de benzilo). Nota: todas estas curvas han sido ajustadas a un origen común. Los períodos de inducción arriba de 40 minutos se observaron a 50°C; los períodos de inducción a 70°C son muy cortos.

Otra de las diferencias entre una emulsión normal y una emulsión inversa se observa en el efecto de la concentración del emulsificante sobre la velocidad global de polimerización. A temperaturas bajas la velocidad global parece ser independiente de la concentración del emulsificante. A bajos niveles de emulsificante el número de partículas aumenta marcadamente con el incremento del nivel de emulsificante, la pendiente inicial de una gráfica doble logarítmica, sugiere que el número de partículas es proporcional a la potencia de la concentración del emulsificante entre 2.5 y 4.5.

A altos niveles de emulsificante, el número de partículas parece volverse independiente de la concentración del emulsificante. Estos resultados difieren marcadamente de la predicha por la teoría de Emith-Ewarts.

II. EXPERIMENTACION

Los monómeros estireno y anhídrido maléico que se utilizaron son reactivos de grado técnico; el iniciador AIBN fue reactivo grado analítico, Benceno y Ciclohexano fueron reactivo grado analítico.

Con el fin de evitar reacciones con agentes extraños los monómeros y el iniciador se purificarón, los medios de reacción, los cuales fueron el Benceno, el orto-xileno y el Ciclohexano se utilizaron sin ninguna purificación.

El método empleado para la purificación de los reactivos se presenta a continuación:

ANHIDRIDO MALEICO

1.- Se recristaliza dos veces el anhídrido maléico en Benceno

2.- Se secan los cristales a vacío a una temperatura de 50°C

Para comprobar que se tenía el anhídrido maléico se obtuvo su espectro de infrarrojo.

ESTIRENO

Se destila a una temperatura de 35°C, y 0.8 bar de vacío.

El Iniciador AIBN se recristalizo dos veces en Etanol y se seca a vacío a la temperatura ambiente.

Las propiedades físicas de los monómeros puros son las siguientes:

ANHIDRIDO MALEICO

Peso molecular	98.02
Punto de Fusión °C	52.8
Punto de Ebullición	119.9
Solubilidad a 25 °C g/100g de disolvente	
Agua	Muy soluble (hidroliza)
Benceno	43.7- 50
Tolueno	23.4
O-Xileno	19.4
Acetona	227

ESTIRENO

Peso Molecular	104.14
Punto de Fusión °C	-30.6
Punto de Ebullición a 760 mmHg.	145
Densidad	g/cm ³
Temperatura °C	
20	0.9058
30	0.8970

II.2 PROPIEDADES QUIMICAS DE LOS MONOMEROS

Es importante conocer como homopolimeriza cada uno de los monómeros, con el fin de poder esperar cierta composición en los copolímeros resultantes.

Los siguientes datos fueron recopilados, de los cuales nos muestran, las diferentes relaciones de reactividad de los monómeros, bajo diferentes condiciones.

Relaciones de reactividad de los monómeros Estireno y anhídrido maléico

Relaciones de reactividad de los monómeros Etireno y anhídrido maléico

$$r_1 = 0$$

$$r_2 = 0.019 \text{ a } 145 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$r_2 = 0.007 \text{ a } 85 \text{ }^\circ\text{C} \quad \text{en metiletilcetona} \quad (\text{ref } 8)$$

$$r_1 = 0$$

$$r_2 = 0.025 \quad \text{polimerización en masa a } 60 \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{ref. } 22)$$

$$r_1 = 0$$

$$r_2 = 0.04 \quad \text{polimerización en masa a } 50 \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{ref. } 37)$$

donde r_1 es la reactividad del anhídrido maléico y r_2 es la reactividad del estireno.

II.4 DISEÑO EXPERIMENTAL

Debido a las características que presenta el anhídrido maléico de reaccionar fácilmente con el agua, no se debe utilizar el agua como medio de reacción para llevar a cabo la copolimerización por emulsión; por tal motivo se deben buscar otros reactivos que actúen como medios de dispersión, pero que estos reactivos no alteren la estructura de la molécula del anhídrido maléico.

Los reactivos que se utilizaran como medios de dispersión en lugar del agua son:

BENCENO
ORTO-XILENO
CICLOHEXANO.

Estos reactivos se utilizaron ya que facilitan el proceso de separación del copolímero del medio debido a sus temperaturas de ebullición menores de 100 °C, de esta manera se puede separar el medio de reacción sin que se corra el riesgo de una degradación del copolímero.

El método empleado para sintetizar el copolímero es el siguiente:

- 1.- Se carga el reactor con el medio de dispersión y la mezcla de monómeros y emulsificante.
- 2.- Una vez alcanzada la temperatura de polimerización se agrega el iniciador

Los experimentos que se realizaron para llevar a cabo la síntesis del copolímero se presentan en las siguientes formulaciones

BLOQUE DE EXPERIMENTOS NUMERO UNO

En este bloque de experimentos se tienen las siguientes corridas con las diferentes composiciones:

CORR.	M ₁	M ₂	I ₁	EMUL.	DISP.	TEMP.
1	50 (g)	50 (g)	1.0 (g)	1.0 (g)	100 (g)	50 °C
2	50 (g)	50 (g)	1.0 (g)	1.0 (g)	200 (g)	55 °C
3	50 (g)	50 (g)	1.0 (g)	1.0 (g)	300 (g)	60 °C
4	50 (g)	50 (g)	1.0 (g)	1.0 (g)	300 (g)	65 °C
6	50 (g)	50 (g)	1.0 (g)	1.0 (g)	400 (g)	70 °C
CORR.	M ₁	M ₂	I ₁	EMUL. + BENZ	DISP.	TEMP.
7	55 (g)	45 (g)	1.5 (g)	0.75 + 0.75 (g)	100 (g)	60 °C
8	60 (g)	40 (g)	1.5 (g)	0.75 + 0.75 (g)	100 (g)	60 °C
9	65 (g)	35 (g)	1.5 (g)	0.75 + 0.75 (g)	100 (g)	60 °C
10	50 (g)	50 (g)	1.9 (g)	0.5 + 0.5 (g)	100 (g)	60 °C
CORR.	M ₁	M ₂	I ₁	EMUL. + BENZ	DISP.	TEMP.
11	50 (g)	50 (g)	1.6 (g)	0.9 + 0.6 (g)	100 (g)	60 °C
12	50 (g)	50 (g)	1.7 (g)	0.9 + 0.6 (g)	100 (g)	60 °C
13	50 (g)	50 (g)	1.8 (g)	0.9 + 0.6 (g)	100 (g)	60 °C
14	70 (g)	30 (g)	1.8 (g)	0.72 + 0.48 (g)	100 (g)	60 °C
CORR.	M ₁	M ₂	I ₁	EMUL. + BENZ	DISP.	TEMP.
15	50 (g)	50 (g)	1.6 (g)	0.84 + 0.36 (g)	100 (g)	60 °C
16	50 (g)	50 (g)	1.6 (g)	1.05 + 0.45 (g)	100 (g)	60 °C
17	50 (g)	50 (g)	1.6 (g)	0.98 + 0.42 (g)	100 (g)	60 °C
18	50 (g)	50 (g)	1.6 (g)	0.91 + 0.39 (g)	100 (g)	60 °C
19	50 (g)	50 (g)	1.6 (g)	0.77 + 0.33 (g)	100 (g)	60 °C
20	50 (g)	50 (g)	1.6 (g)	0.7 + 0.3 (g)	100 (g)	60 °C
CORR.	M ₁	M ₂	I ₁	EMUL. + BENZ	DISP.	TEMP.
21	60 (g)	40 (g)	1.6 (g)	1.2 + 0.3 (g)	200 (g)	60 °C
22	55 (g)	45 (g)	1.7 (g)	1.2 + 0.3 (g)	200 (g)	60 °C
23	90 (g)	10 (g)	1.5 (g)	0.8 + 0.2 (g)	200 (g)	60 °C

donde

M₁ = Estireno M₂ = Anhidrido Maléico

I₁ = INICIADOR (AIBN), Emul. = EMULSIFICANTE (CARBOXIMETIL CELULOSA)

DISP. = DISPERSANTE (BENCENO), BENZ. = BENZOATO DE FENILO

132.248.10.1
132.248.10.4

BLOQUE NUMERO DOS

En este bloque de experimentos se tienen las siguientes corridas con las diferentes composiciones:

CORR.	M ₁	M ₂	I ₁	EMUL.	DISP. + o-XIL.	TEMP.
1	50 (g)	50 (g)	1.9 (g)	1.5 (g)	175 + 75 (g)	50 °C
2	50 (g)	50 (g)	1.5 (g)	1.5 (g)	175 + 75 (g)	55 °C
3	50 (g)	50 (g)	1.5 (g)	1.5 (g)	175 + 75 (g)	60 °C
4	50 (g)	50 (g)	1.5 (g)	1.5 (g)	175 + 75 (g)	65 °C
5	50 (g)	50 (g)	1.5 (g)	1.5 (g)	175 + 75 (g)	70 °C
6	60 (g)	40 (g)	1.5 (g)	1.5 (g)	175 + 75 (g)	60 °C
7	65 (g)	35 (g)	1.5 (g)	1.5 (g)	175 + 75 (g)	60 °C
8	70 (g)	30 (g)	1.5 (g)	1.5 (g)	175 + 75 (g)	60 °C
9	80 (g)	20 (g)	1.6 (g)	1.5 (g)	175 + 75 (g)	60 °C
10	50 (g)	50 (g)	1.7 (g)	1.5 (g)	175 + 75 (g)	60 °C
CORR.	M ₁	M ₂	I ₁	EMUL.	DISP. + o-XIL.	TEMP.
11	50 (g)	50 (g)	1.8 (g)	1.5 (g)	200 + 50 (g)	60 °C
12	50 (g)	50 (g)	1.6 (g)	1.5 (g)	200 + 50 (g)	60 °C
14	50 (g)	50 (g)	1.6 (g)	0.8 (g)	160 + 40 (g)	60 °C
15	50 (g)	50 (g)	1.6 (g)	0.5 (g)	160 + 40 (g)	60 °C
16	50 (g)	50 (g)	1.6 (g)	1.0 (g)	160 + 40 (g)	60 °C
CORR.	M ₁	M ₂	I ₁	EMUL.	DISP. + o-XIL.	TEMP.
17	50 (g)	50 (g)	1.6 (g)	1.5 (g)	180 + 20 (g)	60 °C
18	50 (g)	50 (g)	1.6 (g)	1.7 (g)	180 + 20 (g)	60 °C
19	50 (g)	50 (g)	1.6 (g)	1.8 (g)	180 + 20 (g)	60 °C
20	60 (g)	40 (g)	1.6 (g)	1.0 (g)	180 + 20 (g)	50 °C
21	55 (g)	45 (g)	1.7 (g)	1.5 (g)	180 + 20 (g)	70 °C
22	70 (g)	30 (g)	1.8 (g)	1.8 (g)	135 + 15 (g)	60 °C

donde

M₁ = Estireno, M₂ = Anhidrido Maléico

I₁ = INICIADOR (AIBN), Emul. = EMULSIFICANTE (CARBOXIMETIL CELULOSA)

DISP. = DISPERSANTE (CICLOHEXANO), o-XIL. = orto-XILENO)

BLOQUE NUMERO TRES

En este bloque de experimentos se tienen las siguientes corridas con las diferentes composiciones:

CORR.	M ₁	M ₂	I ₁	EMUL.	DISP.	TEMP.
1	50 (g)	50 (g)	1.0 (g)	1.8 (g)	200 (g)	50 °C
2	50 (g)	50 (g)	1.0 (g)	1.8 (g)	200 (g)	55 °C
3	50 (g)	50 (g)	1.0 (g)	1.8 (g)	200 (g)	60 °C
4	50 (g)	50 (g)	1.0 (g)	1.8 (g)	200 (g)	65 °C
5	50 (g)	50 (g)	1.0 (g)	1.8 (g)	200 (g)	70 °C
6	60 (g)	40 (g)	1.5 (g)	1.5 (g)	200 (g)	60 °C
7	65 (g)	35 (g)	1.5 (g)	1.5 (g)	200 (g)	60 °C
8	70 (g)	30 (g)	1.5 (g)	1.5 (g)	200 (g)	60 °C
9	75 (g)	25 (g)	1.5 (g)	1.5 (g)	200 (g)	60 °C
10	50 (g)	50 (g)	1.4 (g)	1.5 (g)	200 (g)	60 °C
11	50 (g)	50 (g)	1.3 (g)	1.5 (g)	200 (g)	60 °C
12	50 (g)	50 (g)	1.2 (g)	1.5 (g)	200 (g)	60 °C
13	50 (g)	50 (g)	1.1 (g)	1.5 (g)	200 (g)	60 °C
14	50 (g)	50 (g)	1.0 (g)	1.6 (g)	200 (g)	60 °C
15	50 (g)	50 (g)	1.2 (g)	1.6 (g)	200 (g)	60 °C
16	50 (g)	50 (g)	1.2 (g)	1.6 (g)	200 (g)	60 °C
17	50 (g)	50 (g)	1.2 (g)	1.6 (g)	200 (g)	60 °C
18	50 (g)	50 (g)	1.2 (g)	1.6 (g)	200 (g)	60 °C
19	60 (g)	40 (g)	1.0 (g)	1.5 (g)	200 (g)	50 °C
20	50 (g)	50 (g)	1.0 (g)	1.5 (g)	200 (g)	50 °C
21	50 (g)	50 (g)	1.0 (g)	1.5 (g)	200 (g)	60 °C

donde

M₁ = Estireno, M₂ = Anhidrido Maléico

I₁ = INICIADOR (AIBN), Emul. = EMULSIFICANTE (CARBOXIMETIL CELULOSA)

DISP. = DISPERSANTE (CICLOHEXANO)

CONVERSION

Para seguir la cinética de la copolimerización se utilizó el método gravimétrico, la medición de la masa se programó de tal manera que se puede construir la curva de conversión contra tiempo, cada una de las curvas se repitió 3 veces, con el fin de asegurar la reproducibilidad

En la siguiente tabla se muestra los datos de la cinética, número uno corrida 1, cuyos datos experimentales son:

Bloque número uno corrida 1

Tiempo en Seg.	% de Conversión
60	0.1
180	0.15
220	0.2
450	0.8
930	1.1
1350	1.53
1620	3.71
1800	3.82
2000	3.83
2150	4.84
2300	5.87
2400	20.5
3050	24.1
3100	28.9

CARACTERIZACION

Purificación del Copolímero

Los copolímeros obtenidos se purificaron mediante el siguiente procedimiento:

El producto de la reacción se lava cinco veces en una mezcla de éter de petróleo y metanol, posteriormente se seca a una temperatura de 30 °C en un horno de vacío.

Para corroborar la obtención del copolímero se prepararon películas del producto obtenido purificado y se analizaron mediante un espectro de infrarrojo:

La preparación de las películas consistió en disolver el copolímero purificado en Acetona, posteriormente se deja evaporar el disolvente, teniendo cuidado evitar el contacto con la humedad del medio ambiente, mediante un desecador a temperatura constante.

Se determinaron las viscosidades intrínsecas de los copolímeros en dos disolventes, estos fueron:

ACETONA

TETRAHIDROFURANO

La viscosidad de los disolventes así como el de los copolímeros se realizaron en un viscosímetro de Ubbelohde, en un baño de agua a una temperatura de 25 °C \pm 0.1 °C, para la Acetona y a una temperatura de 26 °C \pm 0.1 °C en caso del Tetrahidrofurano.

Los tiempos promedio de escurrimiento determinados para la Acetona y el Tetrahidrofurano fueron de 116 seg. y 107.1 seg. respectivamente.

Se determinaron los tiempos de escurrimiento, para las diferentes concentraciones de los copolímeros, manteniendo constantes las mismas condiciones de los disolventes puros.

La determinación de la distribución del peso molecular del copolímero se realizó mediante un cromatografo de permeación en gel, el cual se compone de:

Una bomba cromatográfica Waters Associates modelo 6000A.

Un refractómetro diferencial Waters Associates modelo 400.

2 Columnas de μ -Styragel E-1000 A°

2 columnas de μ -Styragel E-125 A°

Estas cuatro columnas se colocaron en serie, de la siguiente forma:

Primero se colocaron las dos columnas E-1000 y al final las dos columnas E-125

Para poder determinar la distribución de los pesos moleculares de los copolímeros se hizo una calibración previa con muestras estándar de poliestireno con una concentración de 0.05 % en peso.

El procedimiento usado para la determinación de la curva de calibración con las muestras de poliestireno es el siguiente:

- 1.- Se disolvieron estándares de poliestireno en Tetrahidrofurano.
- 2.- Se filtró la solución en un filtro tipo F.G. de 0.2 μ .
- 3.- Se inyectaron 100 microlitros.

El mismo procedimiento se siguió para el caso del copolímero, pero se usaron concentraciones de 0.1 % en peso.

Para construir la curva de calibración se determinaron los volúmenes de elusión, como la altura maxima del pico, que dá el cromatograma. Para este caso se tiene la tabla siguiente:

Peso molecular del Estándar de Poliestireno	Volumen de Elusión
2700000	11.625
650000	11.701
470000	12.095
200000	12.174
110000	12.646
35000	13.827
17500	14.827

Se determinó el porciento de reticulado para la muestra del copolímero del bloque número tres, corrida 20. El procedimiento fué el siguiente:

Se pesó 1 gramo del copolímero y se disolvió en acetona. Una vez que se disolvió completamente el copolímero se filtró en una membrana cuyo peso fué determinado en una balanza analítica. La membrana tiene una porosidad de 0.2 μm . Posteriormente se seca el filtro a una temperatura de 50 °C y por diferencia de peso se determina el % de reticulado.

Se determinó la composición química aproximada de anhídrido maléico mediante un espectro de Resonancia Magnética Nuclear, protónica.

La muestra para la determinación de RMN se preparó con una concentración de 35 mg de copolímero en 0.3 ml de Dimetil Sulfóxido.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

De los diferentes bloques de experimentos se tienen conversiones y pesos moleculares bastantes diferentes entre sí.

Consideremos el bloque de experimentos número uno en el cual se usó como medio de dispersión el benceno. Para las corridas del 1 al 6 se logra mantener estable la polimerización hasta un 30 % de conversión, ya que a conversiones más altas el copolímero precipita formándose una masa sólida, la cual impide que se agite adecuadamente. Esto trae consecuencias drásticas, ya que si no se detiene a tiempo la reacción, se corre el riesgo de una explosión. Con el fin de poder mantener disperso el medio de reacción se aumentó la cantidad de benceno. Sin embargo no es posible mantener estable la copolimerización. Para mejorar la estabilidad del sistema, es decir para que no se precipite el copolímero, se le agregó un estabilizador que en este caso fué el benzoato de fenilo, ya que este funciona como un agente de compatibilización entre el copolímero y el medio de reacción. Pa las corridas en las que se le agregó benzoato de fenilo (corridas 7 a 10 bloque Uno) a una concentración de 50 % de carboximetil celulosa y 50 % de benzoato de fenilo (1.5 g de emulsificante total) rindieron bajas conversiones, aunque se tuvo una dispersión muy estable sin precipitación del copolímero. Dado a la presencia del benzoato de fenilo, el cual actua como por una parte como un agente compatibilizante por tener una parte de su estructura parecida al benceno, por el otro lado como un agente inhibidor.

En las corridas 11 a 14, 15 a 20 y 21 a 23, se modificó la razón emulsificante/agente compatibilizante. En todas estas corridas se tuvieron sistemas de polimerización muy estables. Los pesos moleculares y las velocidades de reacción aumentaron conforme se disminiye la concentración de benzoato de fenilo.

Para el bloque de experimentos número dos se utilizó, como medio de dispersión, una mezcla de ciclohexano y orto-xileno en proporciones de 70/30, 80/20 y 90/10, reportandose como medio de reacción en las cantidades dadas en el bloque número dos para las corridas 1 a 10, 11 a 16 y 17 a 22 respectivamente. La conversión de los copolímeros aumenta a medida que la

cantidad de o-xileno disminuye. Este comportamiento se debe a que al bajar la cantidad de o-xileno disminuye la cantidad anhídrido maléico solubilizado (solubilidad de anhídrido maléico en o-xileno 19.4 g/ 100 g de disolvente), aumentando la concentración del anhídrido maléico en las micelas.

En el bloque de experimentos número tres se utilizó únicamente el ciclohexano como medio de reacción. No se presentan periodos de inducción, se tienen altas conversiones, y altos pesos moleculares. Su comportamiento es parecido al de una copolimerización por emulsión.

CINETICA

La construcción de la curva de conversión contra tiempo se efectuó como sigue:

- 1.- Se tomó una muestra (1 mL) del reactor, según el tiempo programado.
- 2.- Se le agregó una solución de hidroquinona en 20 ppm para detener la reacción.
- 3.- Se agregó metanol y éter de petróleo para purificar la muestra y se agitó.
- 4.- Se centrifugó la muestra durante 20 minutos.
- 5.- Se extrajo la mitad de la mezcla.
- 6.- Se repitieron los pasos 3 , 4 y 5 cuatro veces.
- 7.- Se secó la muestra en vacío a temperatura ambiente, durante cuatro horas.
- 8.- Se pesó la muestra pura y se calculó la conversión.

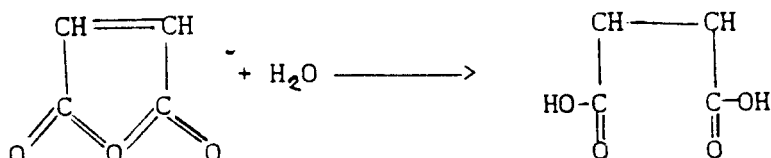
Las gráficas de conversión contra tiempo de las distintas corridas se seleccionaron de tal forma que fuesen las mas representativas; es decir, aquéllas que nos dieron las máximas conversiones contra el tiempo.

Los resultados de las distintas cinéticas se reportan en las figuras III.1.1, III.1.2, III.1.3, III.1.4, III.1.5, III.1.6, III.1.7, III.1.8, III.1.9 y III.1.10, respectivamente:

HOMOPOLIMERIZACION DEL ANHIDRIDO MALEICO

El anhídrido maléico presenta dos sitios en los que puede reaccionar fácilmente: el grupo anhídrido (con funcionalidad dos bajo la hidrolización), y el doble enlace carbono-carbono.

Si consideramos la reacción del grupo anhídrido con el agua se tendrá:



El enlace etilénico del anhídrido maléico y sus derivados participa en una variedad de reacciones de adición; por ejemplo, bajo ciertas condiciones, dichos enlaces reaccionan con amoníaco o con aminas. Por otro lado, el anhídrido maléico generalmente no homopolimeriza debido principalmente a los efectos estéricos impuestos sobre los dobles enlaces por cada uno de los grupos substituyentes. Además, la resonancia y las características polares del anhídrido maléico también influyen para evitar que dicho monómero polimerize consigo mismo. No obstante, Lang L.^[31] ha homopolimerizado el anhídrido maléico bajo ciertas condiciones, las cuales son:

Concentraciones de iniciador altas (mayores del 10 % en peso) y radiación γ

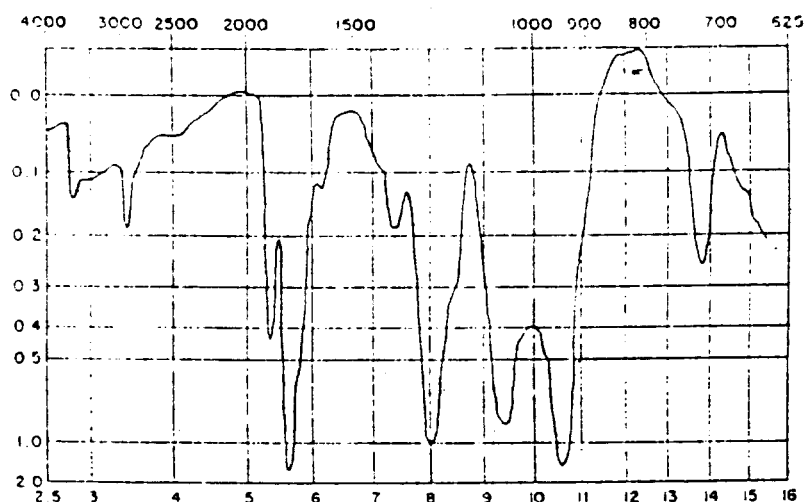


Figura II.1 Espectro de infrarrojo del poli(anhídrido maléico)

El espectro de infrarrojo del poli(anhídrido maléico) obtenido por Lang L.^[31] se muestra en la figura II.1.

En la figura anterior se pueden apreciar las bandas de adsorción características en 1782 cm^{-1} y 1865 cm^{-1} de alargamiento >C=O simétrica y asimétrica respectivamente, estiramiento C-CO-O-CO-C en 1040 cm^{-1} .

Es importante mencionar que en las condiciones bajo las cuales se efectuó la copolimerización, no existe la posibilidad de que el anhídrido maléico homopolimerice.

De la figura III.I.1 se observa un disparo en la conversión a partir del 12%, lo cual es característico de las polimerizaciones en emulsión. No obstante, como ya se dijo anteriormente, el sistema se vuelve muy inestable. El período de inducción que se presenta en la figura III.I.1 se debe a que el anhídrido maléico disuelto en benceno forma complejos con el benceno, estos complejos se han reportado para diferentes sistemas^[7,14,26,28]. Por otro lado, es difícil separar el copolímero del medio de reacción cuando se inicia la copolimerización, la cantidad de sólidos es pequeña, y por lo tanto el copolímero es soluble en el medio de reacción, dando como resultado que no se pueda separar el copolímero del medio de reacción; conforme las cadenas crecen se vuelven insolubles en el medio de reacción y, por consiguiente, se obtiene una magnífica separación.

Para el caso de la figura III.I.2, se observa que aumenta la velocidad de conversión a partir del 6 % de conversión. El período de inducción que se presenta aquí también es consecuencia de que no se puede separar el copolímero en el inicio de la reacción. Se tiene un sistema bastante estable; es decir que el copolímero no forma una fase diferente. No obstante se tienen conversiones extremadamente bajas (21%)

En la figura III.I.3 se observa el mismo comportamiento de la figura III.I.2, pero se obtuvo mayor conversión (30%), dado a que reduce la concentración del benzoato de fenilo.

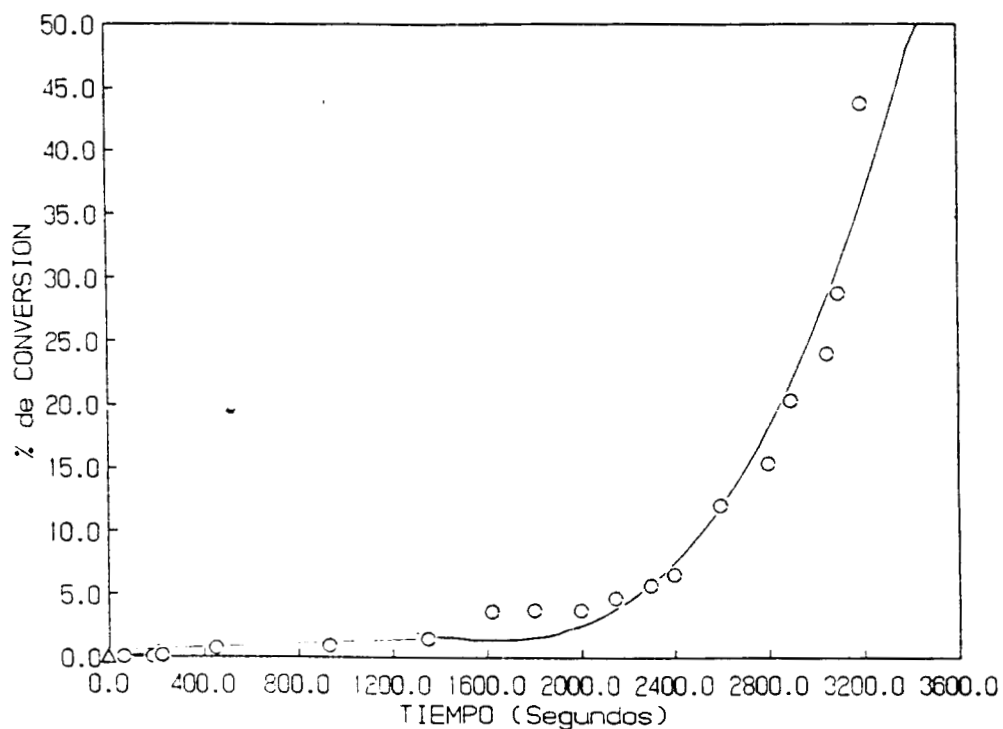


Figura III.1.1 Conversión global del copolímero Estireno-Anhíco. Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 , 1 g de AIBN, 1 de carb. cel., 100 de benceno, temp. 50 °C. Bloque número uno, corrida 1.

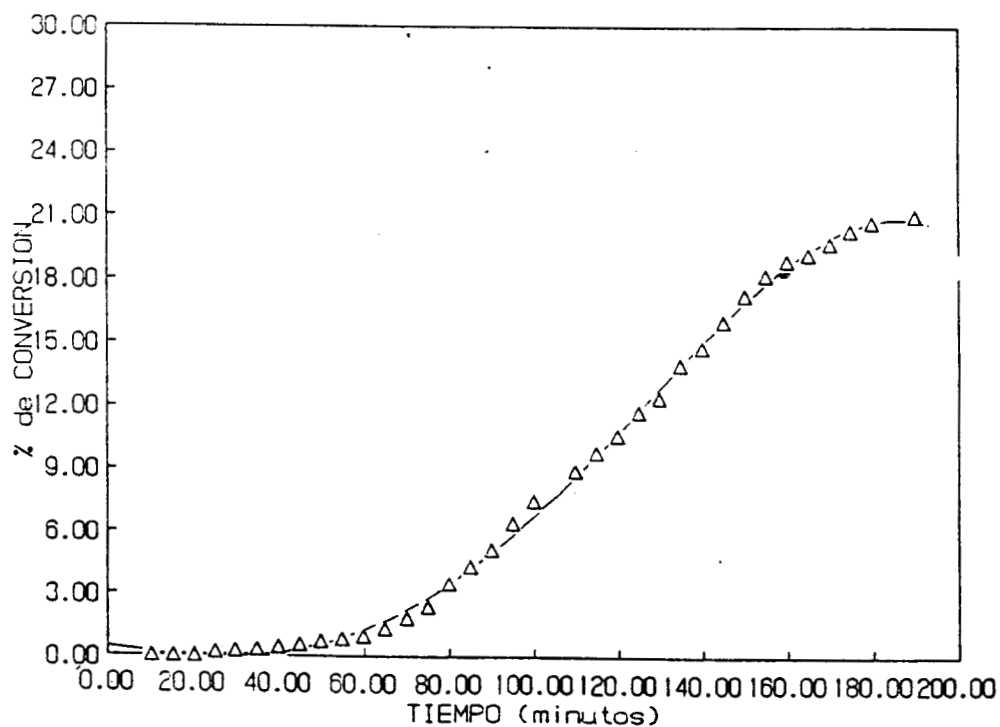


Figura III.1.2 Conversión global del copolímero Estireno-Anhíco. Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 , 1.9 g de AIBN, 0.5 de carb. cel., 0.5 de benzoato, 100 de benceno, temp. 60 °C. Bloque número uno, corrida 10.

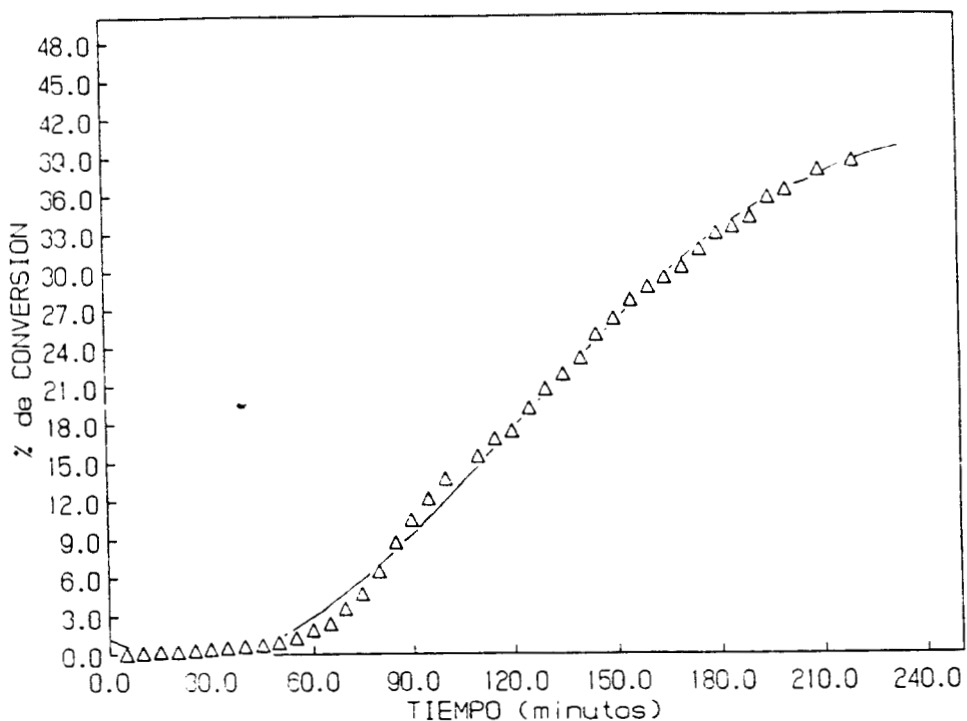


Figura III.1.3 Conversión global del copolímero Estireno-Anhíco. Composición de alimentación, 70/30 de M_1/M_2 , 1.8 g de AIBN, 0.84 de carb. cel., 0.36 de benzoato, 100 de benceno, temp. 60 °C. Bloque número uno, corrida 14.

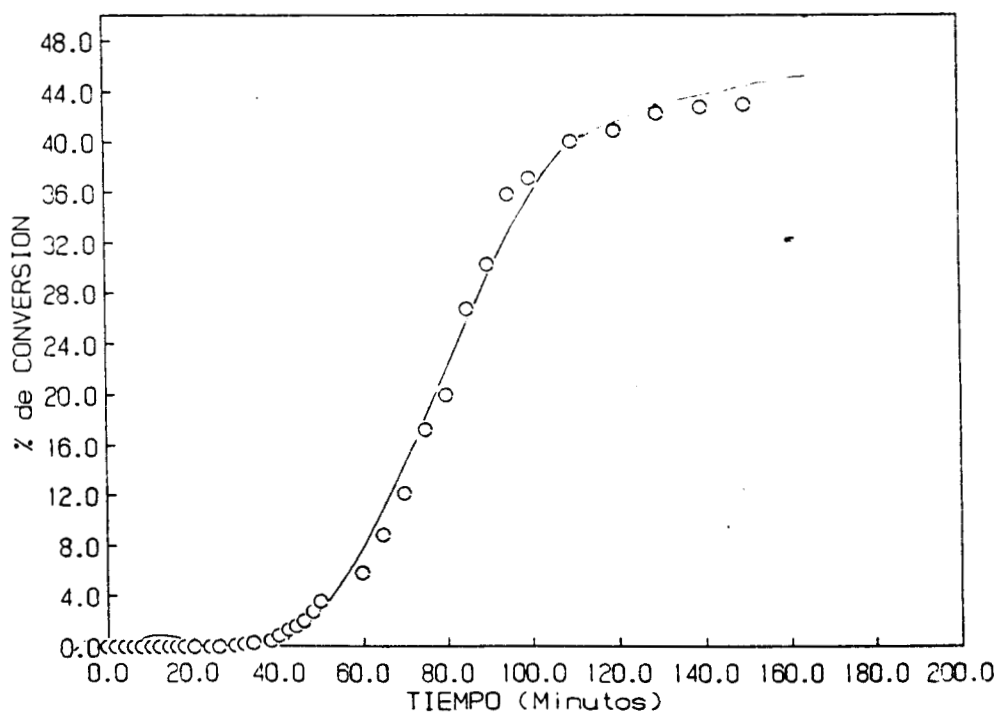


Figura III.1.4 Conversión global del copolímero Estireno-Anhíco. Composición de alimentación, 90/10 de M_1/M_2 , 1.8 g de AIBN, 0.72 de carb. cel., 0.48 de benzoato, 100 de benceno, temp. 60 °C. Bloque número uno, corrida 23.

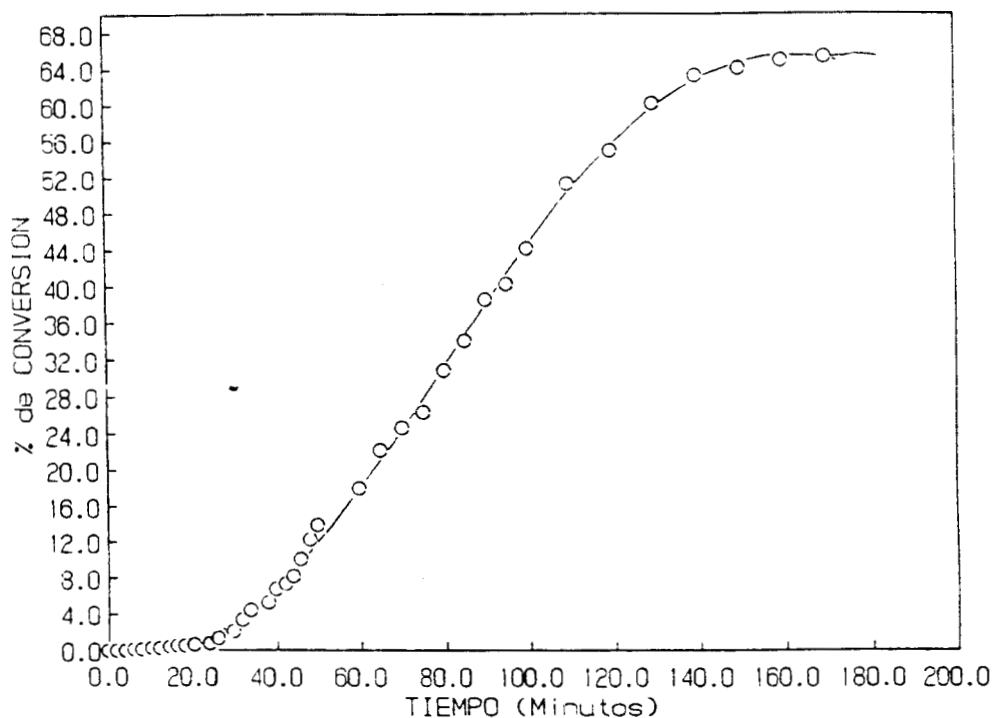


Figura III.1.5 Conversión global del copolímero Estireno-Anhico. Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 , 1.9 g de AIBN, 1.5 de carb. cel., 175 de ciclohexano, 75 g o-xileno, temp. 50 °C. Bloque número dos, corrida 1.

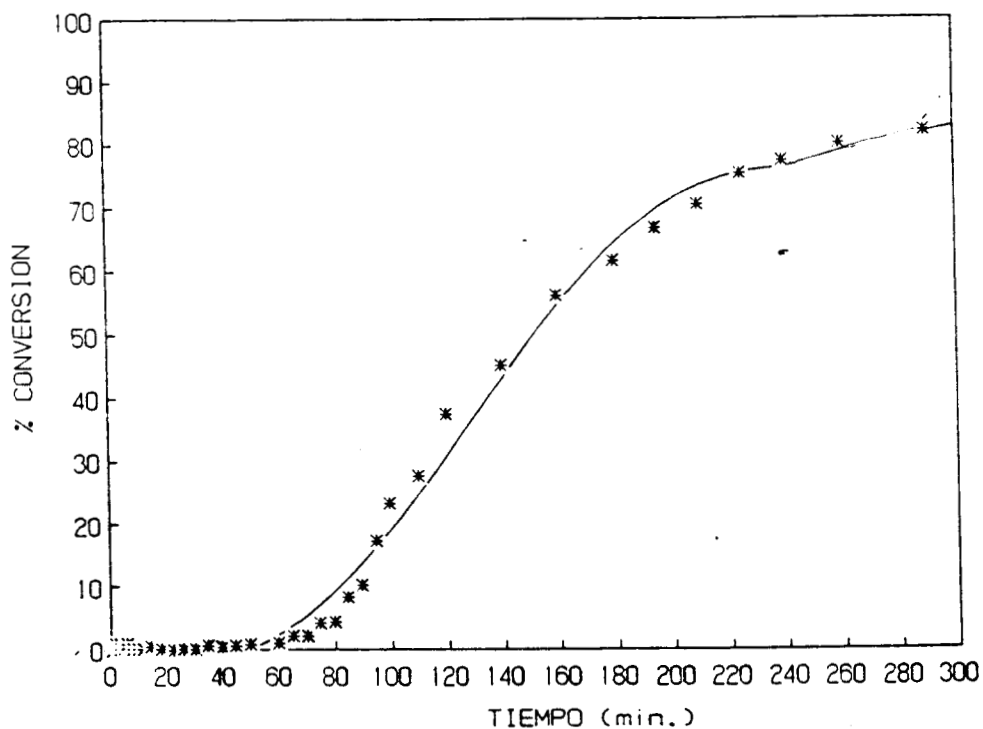


Figura III.1.6 Conversión global del copolímero Estireno-Anhico. Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 , 1.6 g de AIBN, 1.5 de carb. cel., 200 de ciclohexano, 50 g o-xileno, temp. 60 °C. Bloque número dos, corrida 12.

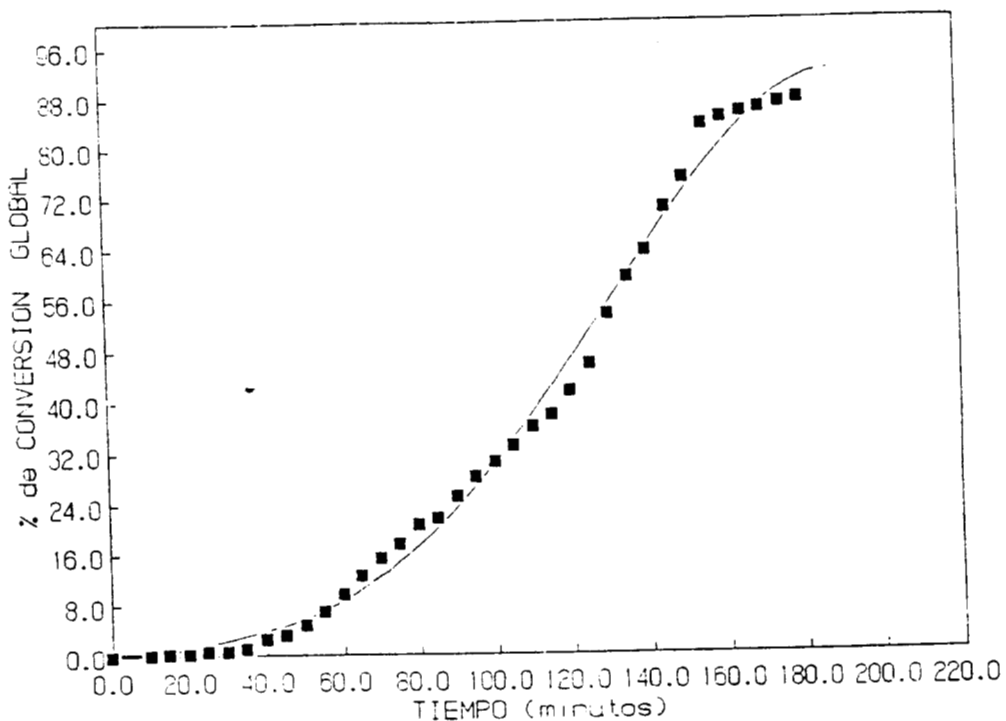


Figura III.1.7 Conversión global del copolímero Estireno-Anhíco. Composición de alimentación, 70/30 de M_1/M_2 , 1.8 g de AIBN, 1.8 de carb. cel., 135 de ciclohexano, 15 g o-xileno, temp. 60 °C. Bloque número dos, corrida 22.

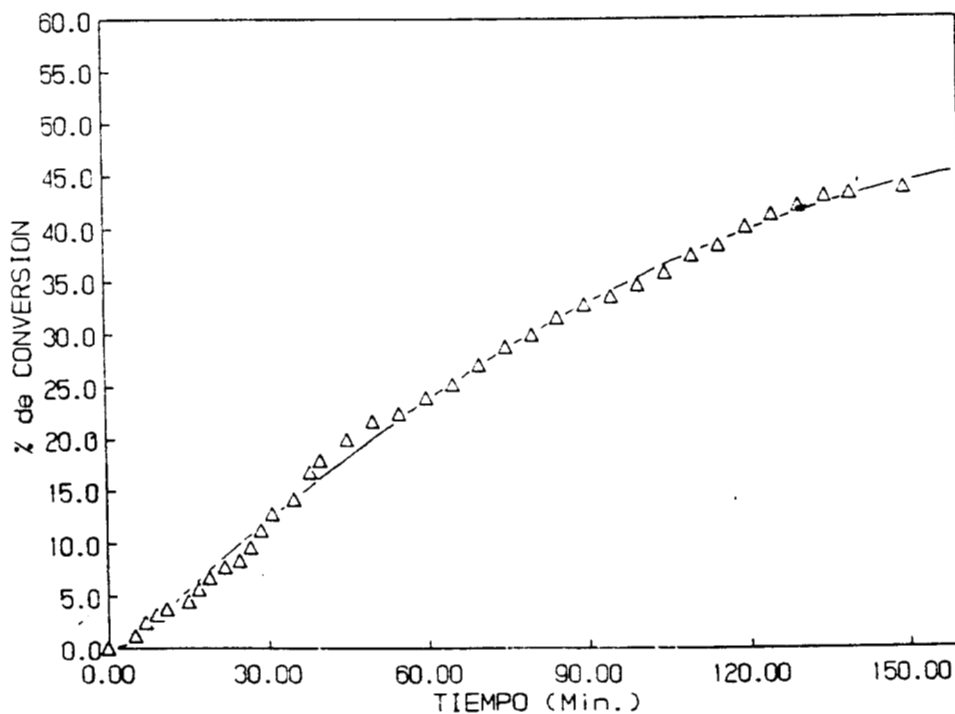


Figura III.1.8 Conversión global del copolímero Estireno-Anhíco. Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 , 1.1 g de AIBN, 1.5 de carb. cel., 200 g de ciclohexano, temp. 60 °C. Bloque número tres, corrida 13.

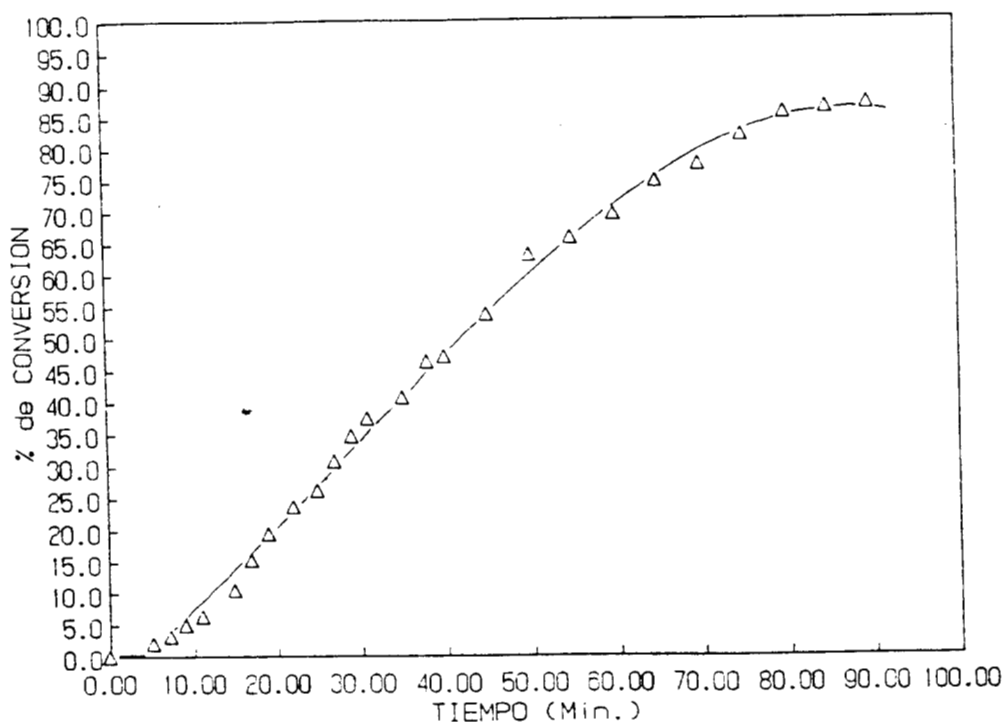


Figura III.1.9 Conversión global del copolímero Estireno-Anhíco. Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 , 1.0 g de AIBN, 1.5 de carb. cel., 200 g de ciclohexano, temp. 50 °C. Bloque número tres, corrida 20.

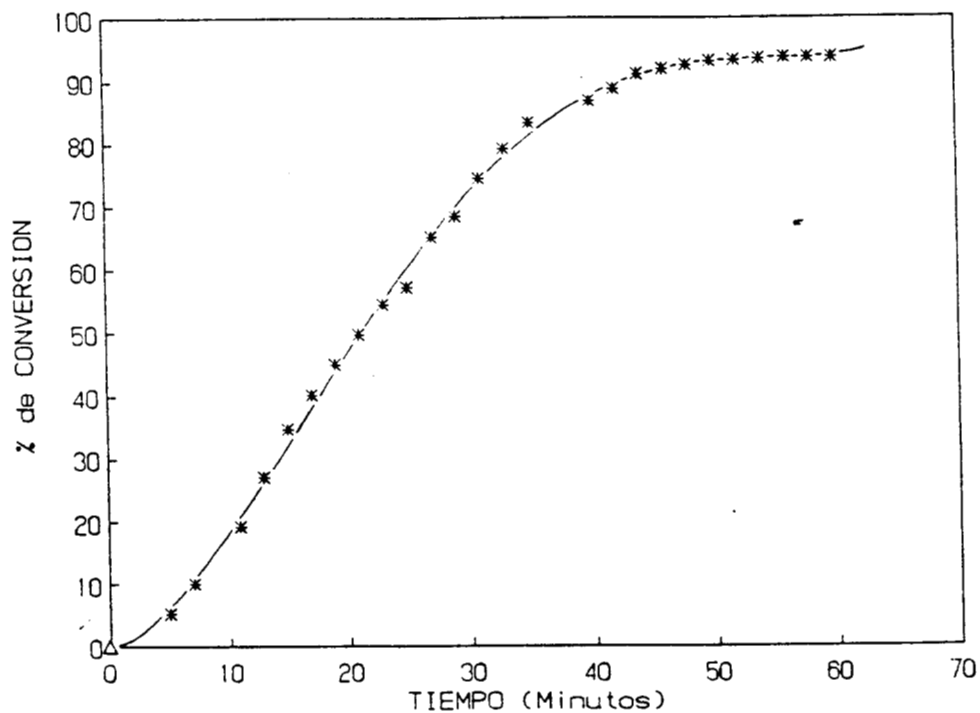


Figura III.1.10 Conversión global del copolímero Estireno-Anhíco. Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 , 1.0 g de AIBN, 1.5 de carb. cel., 200 g de ciclohexano, temp. 60 °C. Bloque número tres, corrida 21.

En la figura III.1.4 se redujo el período de inducción en 10 minutos aproximadamente y la conversión máxima que se obtiene es del 44%.

El aparente mejoramiento de la estabilidad del sistema al agregarse el benzoato de fenilo trae como consecuencia una disminución de la conversión, así como del peso molecular. Debido a que el benzoato inhibe la reacción.

Las comparaciones de las curvas de conversión contra tiempo de las figuras III.1.2, III.1.3 y III.1.4 se reflejan en las conversiones: conforme se disminuye la concentración del benzoato de fenilo la conversión aumenta, pero parece que no es posible alcanzar conversiones mayores del 50%.

Para el bloque número dos se tienen períodos de inducción, supuestamente debido a que el anhídrido maléico que es soluble en o-xileno forma complejos con el o-xileno de este modo hay una competencia entre los complejos formados estireno-anhídrido maléico y el complejo anhídrido maléico-o-xileno. Esto trae como consecuencia que la copolimerización se pueda considerar como si se tratase de copolimerización en solución; pero conforme las cadenas de los copolímeros crecen podemos pensar que se trata de una copolimerización en emulsión inversa, debido a que las moléculas de superficie activa se agrupan colocando sus partes hidrofóbicas hacia el exterior y su parte hidrofílica hacia el interior de la micela. Además, la suposición de que se trata de una emulsión inversa se refuerza con el hecho de que al menos para una de las copolimerizaciones se tienen un índices de polidispersidad bastante estrechos de 1.5, lo cual es típico de una polimerización en emulsión.

En el bloque de experimentos número dos, el producto final es estable, pues se presenta la formación de otra fase 48 h después de parar la reacción a la temperatura ambiente.

Para el bloque número tres se obtuvieron comportamientos bastante parecidos a los de las polimerizaciones en emulsión inversa, puesto que ya no se presentan los períodos de inducción, se obtienen conversiones altas y además altos pesos moleculares. Debido a que el ciclohexano es el mejor medio de reacción. Los copolímeros obtenidos ahora precipitan a los tres meses después de haberse dejado a la temperatura ambiente.

CARACTERIZACION

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

Con el fin de poder caracterizar el copolímero estireno-anhídrido maléico, se presenta en la figura, III.1, el espectro del poliestireno, los espectros de los copolímeros estireno-anhídrido maléico, de los bloques:

Bloque número uno, corrida 1.

Bloque número dos, corrida 20.

Bloque número tres, corrida 20.

Fueron seleccionados en base a que dieron mejores conversiones que los restantes, y se reportan en las figuras:

III.2.1, III.2.2, y III.2.3, respectivamente.

De los resultados de infrarrojo se tiene:

Como se sabe, el anillo del anhídrido presenta bandas de absorción características en 1865 y 1765 cm^{-1} . Por lo tanto nos interesan estas dos bandas de absorción.

La presencia de anhídrido maléico en el copolímero se demuestra por las bandas de adsorción características en 1725 cm^{-1} y 1865 cm^{-1} de alargamiento C O simétrica y asimétrica respectivamente, estiramiento C-CO-O-CO-C en 1040 cm^{-1} .

Para el caso del estireno las bandas características que se presentan son: en 705 , 761 cm^{-1} debido a flexiones C-H, 1040 cm^{-1} estiramiento del anillo bencénico monosustituido, a 1479 cm^{-1} se deben a flexión del CH_2 .

Como el copolímero presenta las bandas características tanto del estireno como del anhídrido maléico se confirma que se tiene el copolímero estireno- Anhídrido maléico en los tres espectros.

Para el espectro de la figura III.2.1 se tiene una banda de absorción en 2425 la cual es causada por la hidrólisis parcial del anhídrido maléico. En el caso de los espectros restantes desaparece esta banda, lo cual nos confirma que efectivamente se tiene el copolímero.

La falta de absorción en 1710 cm^{-1} correspondiente al ácido carboxílico nos hace concluir que no está presente el ácido, y que realmente se tiene el anhídrido maléico.

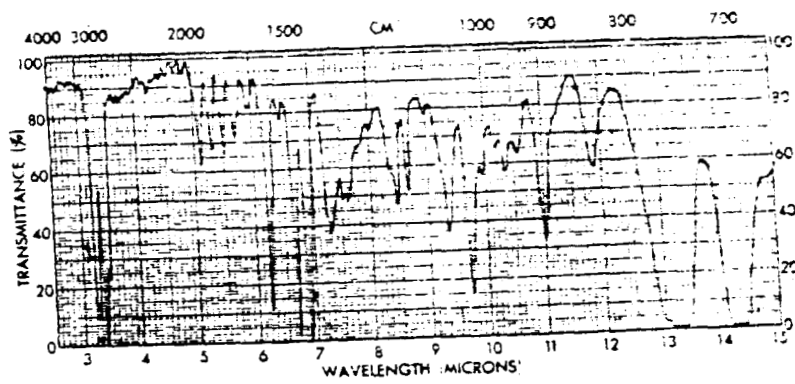


Figura III.1 Espectro de infrarrojo del Poliestireno

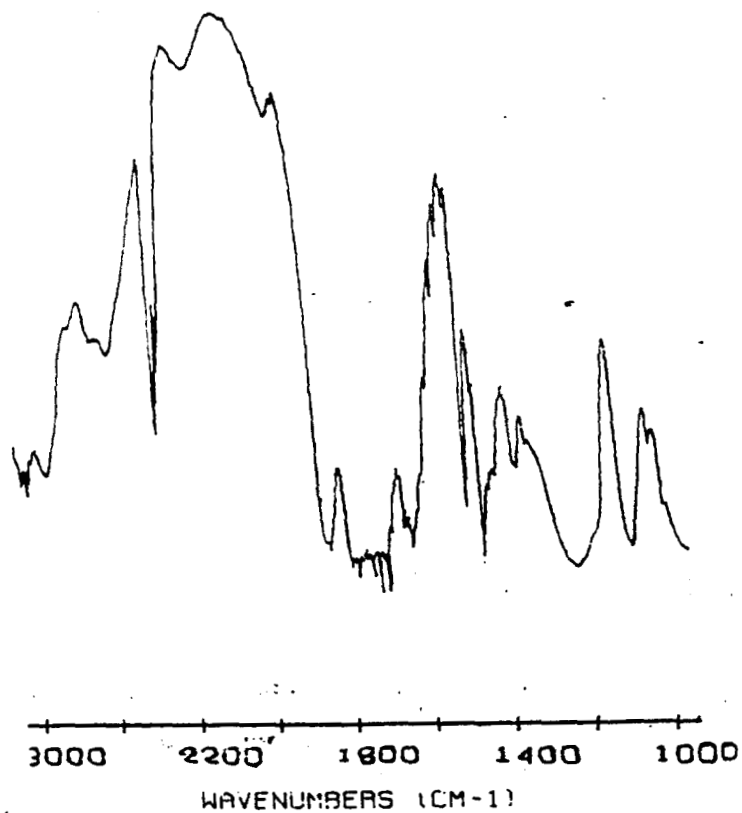


Figura III.2.1 Infrarrojo del copolímero Estireno - Anhídrido Maléico, composición de alimentación, 50 g de estireno, 50 g de anhídrido maléico, 1 g de AIBN, 1 g carboximetil celulosa, 100 g de benceno, temperatura, 50 °C. Bloque número uno, corrida 1.

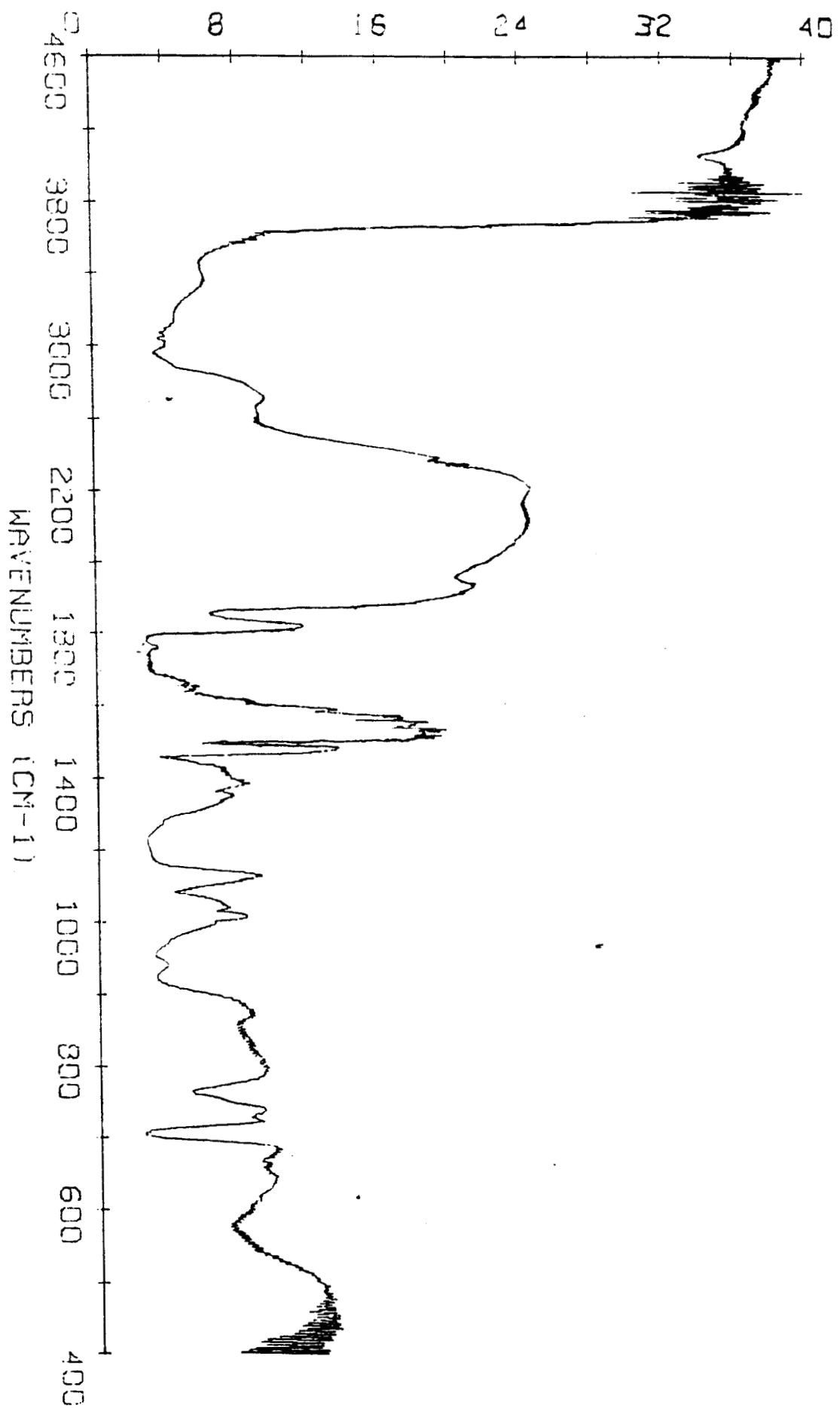


Figura III.2.2 Infrarrojo del copolímero Estireno - Anhídrido Maléico, composición de alimentación, 60 g de estireno, 40 g de anhídrido maléico, 1.6 g de AIBN, 1 g carboximetil celulosa, 180 g de ciclohexano, 20 g de o-xileno, temperatura, 50 °C. Bloque número dos, corrida 20.

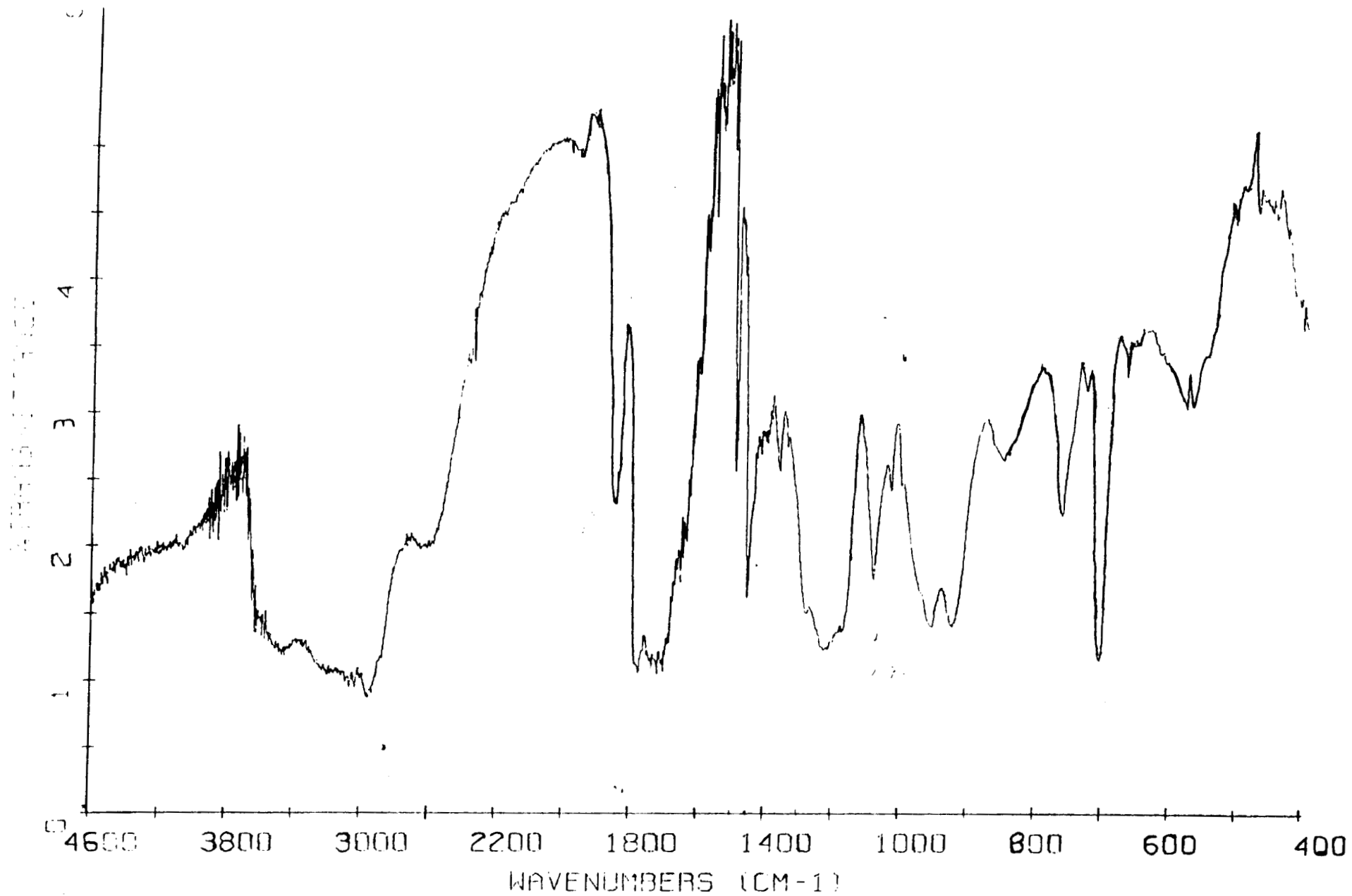


Figura III.2.3 Infrarrojo del copolímero Estireno - Anhídrido Maléico, composición de alimentación, 50 g de estireno, 50 g de anhídrido maléico, 1 g de AIBN, 1.5 g carboximetil celulosa, 200 g de ciclohexano, temperatura, 50 °C. Bloque número tres, corrida 20.

VISCOSIDAD INTRINSECA.

Para obtener la viscosidad intrínseca de los copolímeros se prepararon soluciones con concentraciones de 0.5g/dl.

Las viscosidades se obtuvieron en un viscosímetro de Ubbelohde en TETRATRAHIDROFURANO a una temperatura de 26 °C.

La viscosidad reducida se obtiene de la siguiente fórmula:

$$\eta_{\text{red.}} = \left(1 - \frac{\eta_p}{\eta_0} \right)$$

Donde $\eta_{\text{red.}}$ es la viscosidad reducida, η_p es la viscosidad del copolímero η_0 es la viscosidad del disolvente puro.

Las viscosidades del copolímero para diferentes concentraciones se encuentran reportadas en las figuras: figuras: III.3.1, III.3.2, III.3.3, III.3.4, III.3.5, III.3.6, III.3.7, III.3.8, III.3.9, III.3.10

Las viscosidades de uno de los copolímeros se reporta en la siguiente tabla 1.

Conc. (g/dl)	Visc. Reducida
0.5	4.466
0.4545	4.609
0.3846	4.355
0.3571	4.237
0.3125	4.090
0.2777	3.885
0.25	3.861
0.2325	3.844

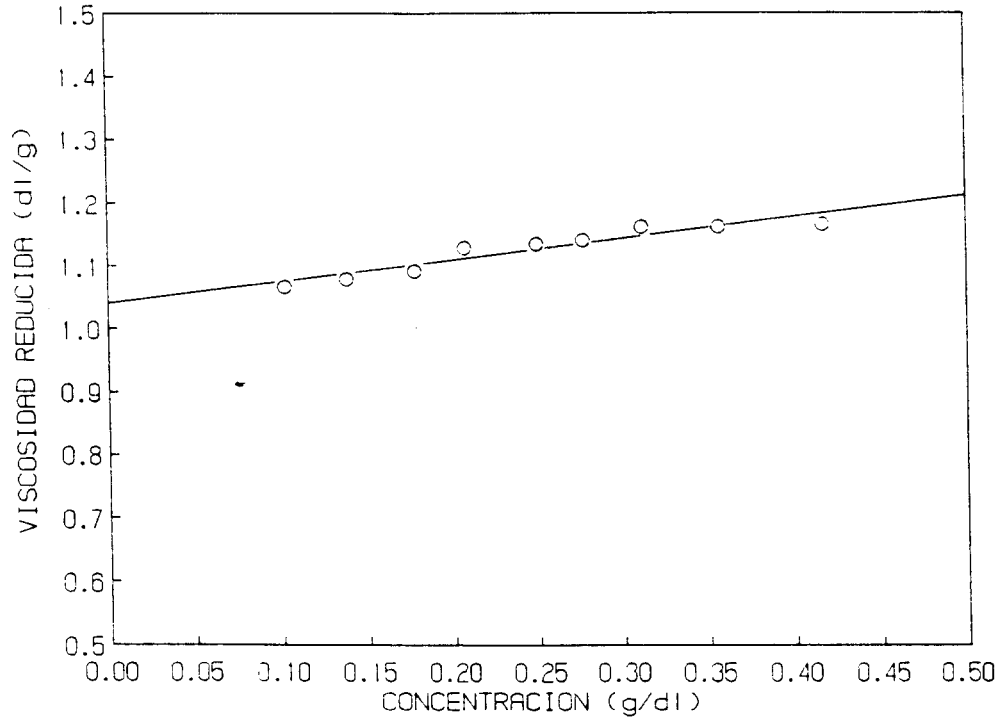


Figura III.3.1 Viscosidad reducida del copolímero Estireno-Anhídido Maléico. Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 , 1 g de AIBN; 1 de carb. cel., 100 de benceno, temp. 50 °C. Viscosidad intrínseca de: 1.04025 (dl/g). Bloque número uno, corrida 1.

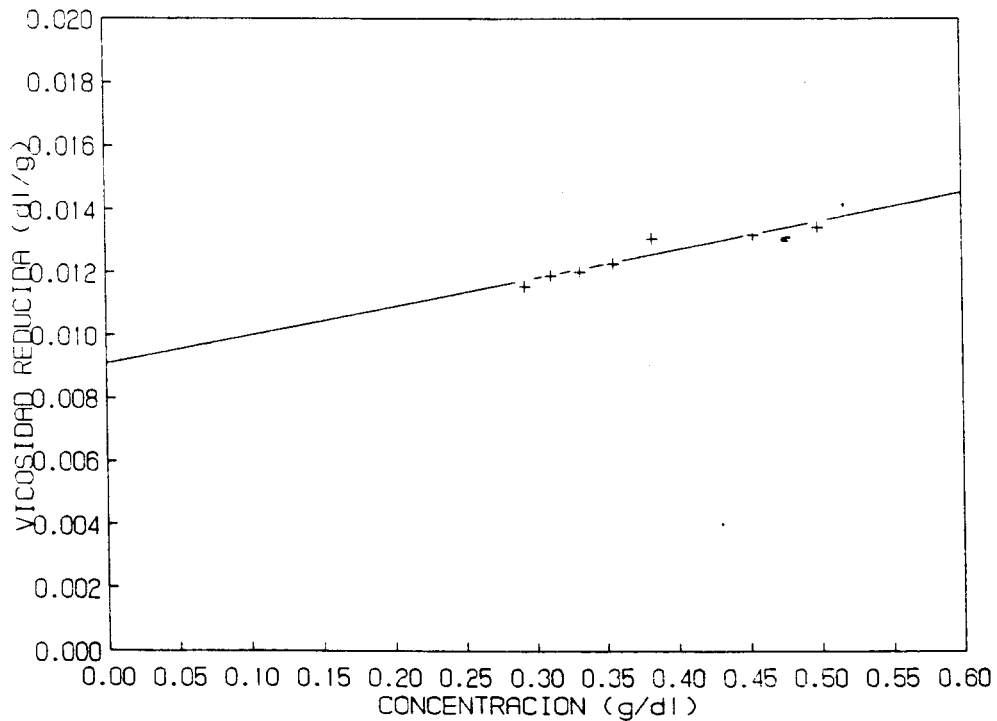


Figura III.3.2 Viscosidad reducida del copolímero Estireno-Anhídido Maléico. Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 , 1.9 g de AIBN, 0.5 de carb. cel., 0.5 de benzoato, 100 de benceno, temp. 60 °C. Viscosidad intrínseca de: 0.0091 (dl/g), bloque número uno, corrida 10.

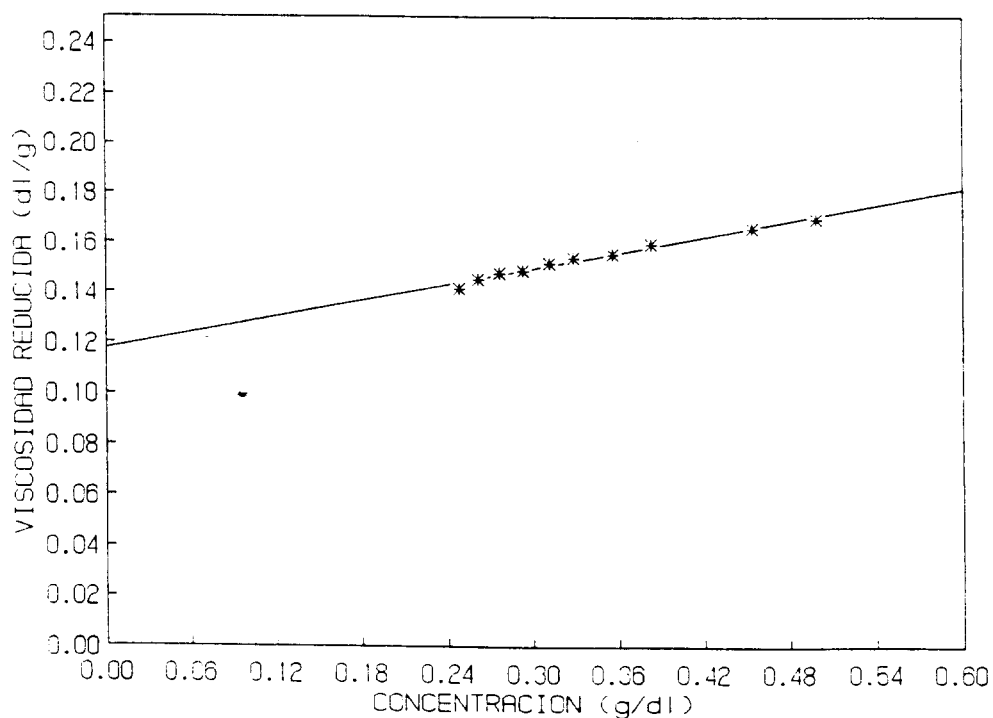


Figura III.3.3 Viscosidad reducida del copolímero Estireno-Anhídido Maléico. Composición de alimentación, 70/30 de M_1/M_2 , 1.8 g de AIBN, 0.84 de carb. cel., 0.36 de benzoato, 100 de benceno, temp. 60 °C. Viscosidad intrínseca de: 0.117 (dl/g). Bloque número uno, corrida 14.

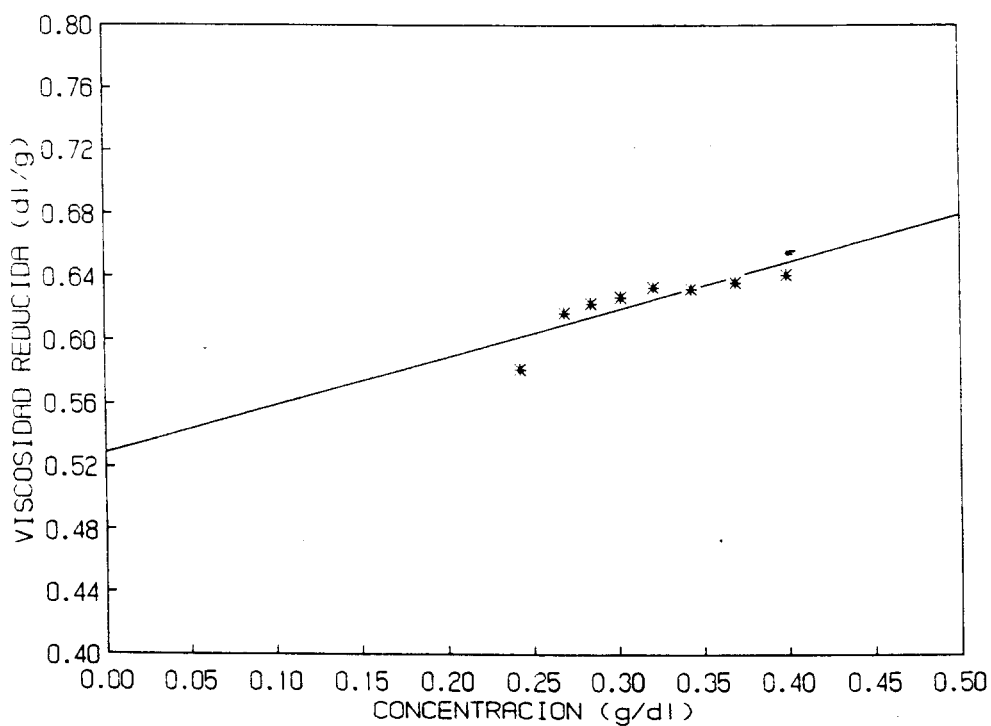


Figura III.3.4 Viscosidad reducida del copolímero Estireno-Anhídido Maléico. Composición de alimentación, 90/10 de M_1/M_2 , 1.8 g de AIBN, 0.72 de carb. cel., 0.48 de benzoato, 100 de benceno, temp. 60 °C. Viscosidad intrínseca de: 0.529 (dl/g). Bloque número uno, corrida 23.

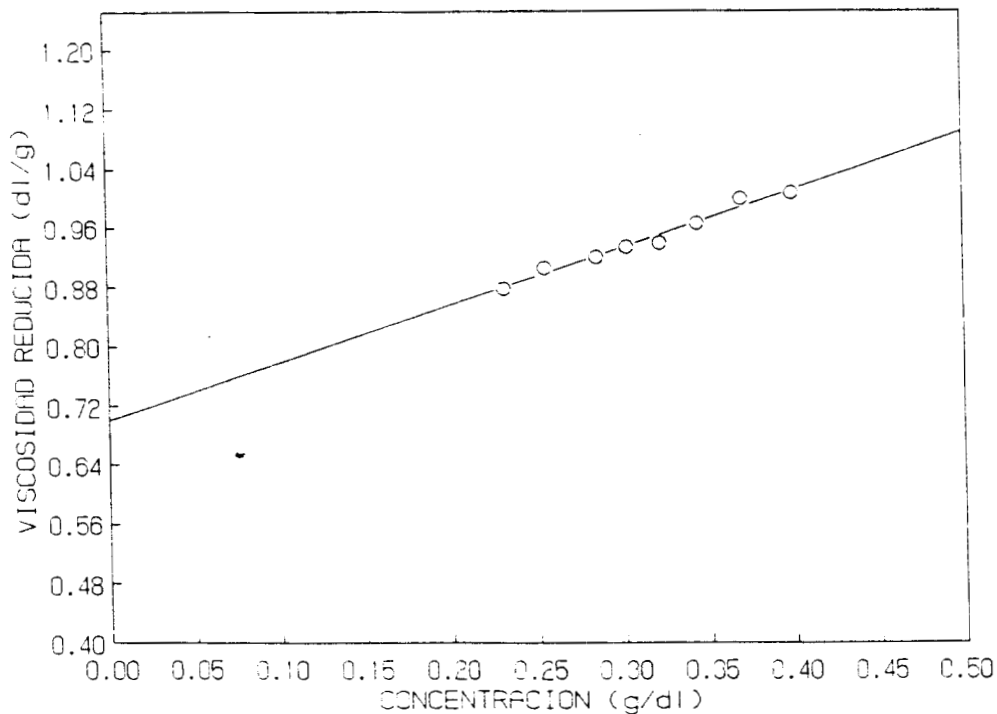


Figura III.3.5 Viscosidad reducida del copolímero Estireno-Anhídido Maléico. Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 , 1.9 g de AIBN, 1.5 de carb. cel., 175 de ciclohexano, 75 g o-xileno, temp. 50 °C. Viscosidad intrínseca de: 0.700 (dl/g). Bloque número dos, corrida 1.

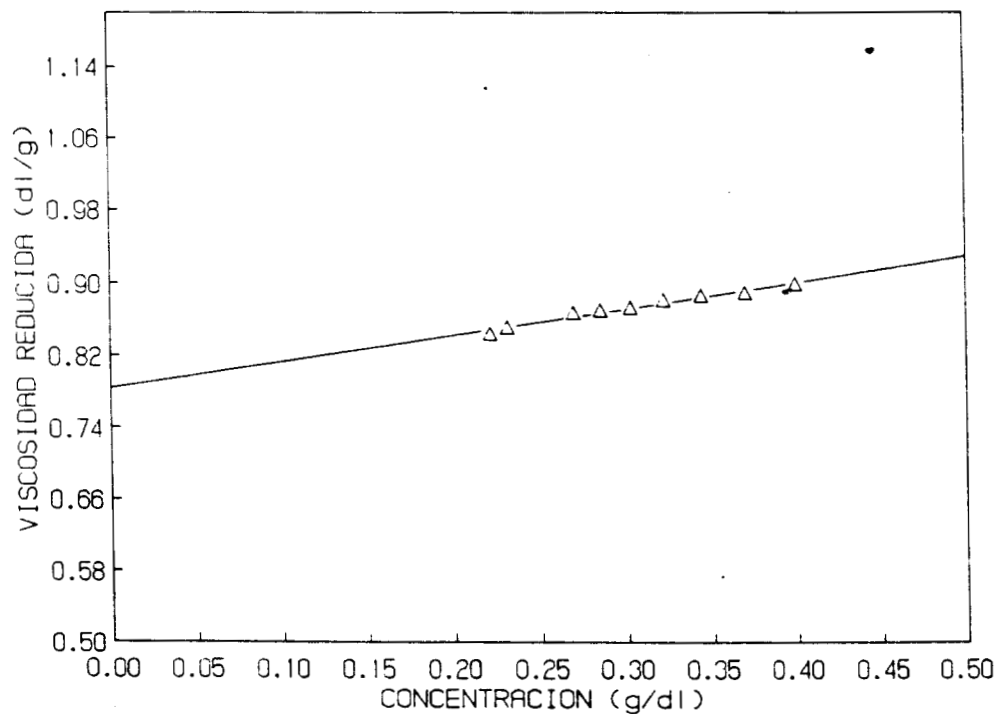


Figura III.3.6 Viscosidad reducida del copolímero Estireno-Anhídido Maléico. Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 , 1.6 g de AIBN, 1.5 de carb. cel., 200 de ciclohexano, 50 g o-xileno, temp. 60 °C. Viscosidad intrínseca de: 0.784 (dl/g). Bloque número dos, corrida 12.

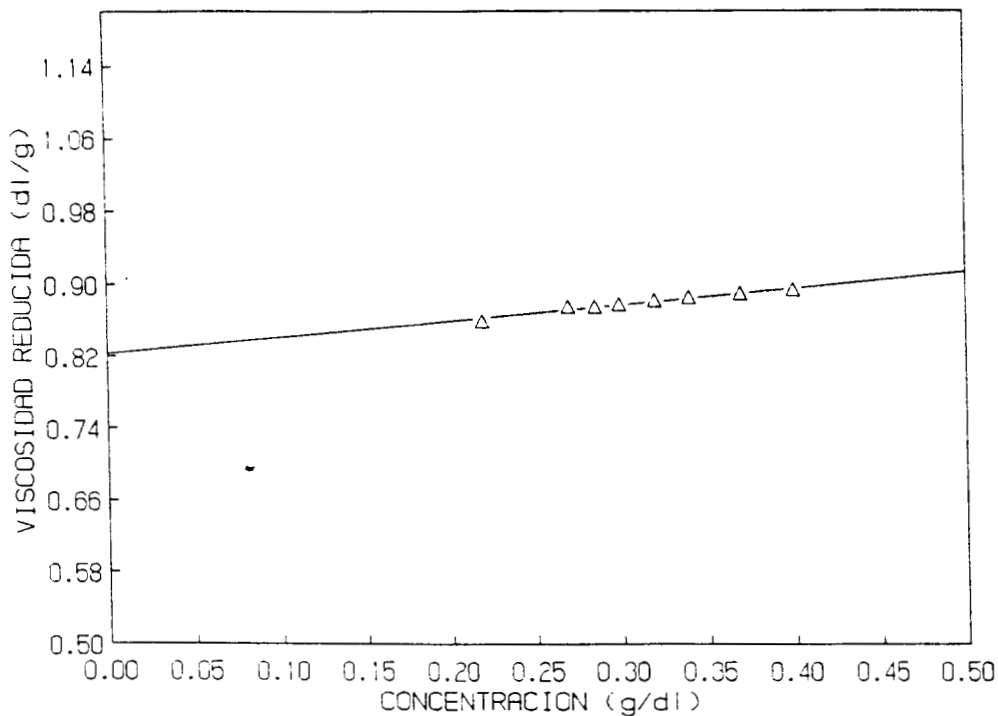


Figura III.3.7 Viscosidad reducida del copolímero Estireno-Anhídrido Maléico. Composición de alimentación, 70/30 de M_1/M_2 , 1.8 g de AIBN, 1.8 de carb. cel., 135 de ciclohexano, 15 g o-xileno, temp. 60 °C. Viscosidad intrínseca de: 0.882 (dl/g). Bloque número dos, corrida 22.

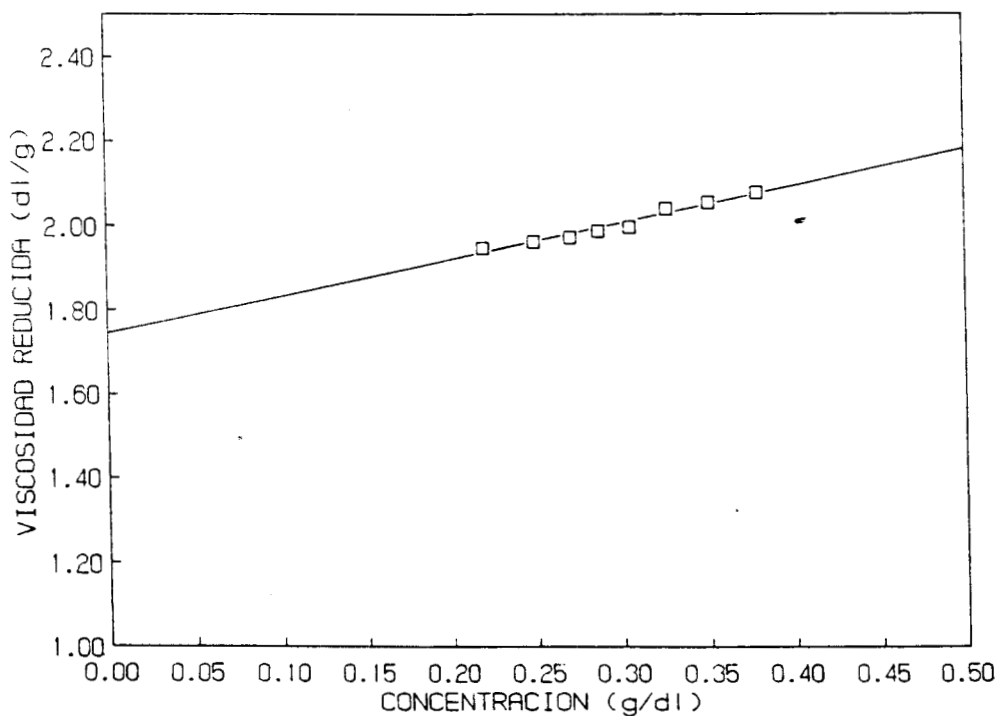


Figura III.3.8 Viscosidad reducida del copolímero Estireno-Anhídrido Maléico. Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 , 1.1 g de AIBN, 1.5 de carb. cel., 200 g de ciclohexano, temp. 60 °C. Viscosidad intrínseca de 1.745. Bloque número tres, corrida 13.

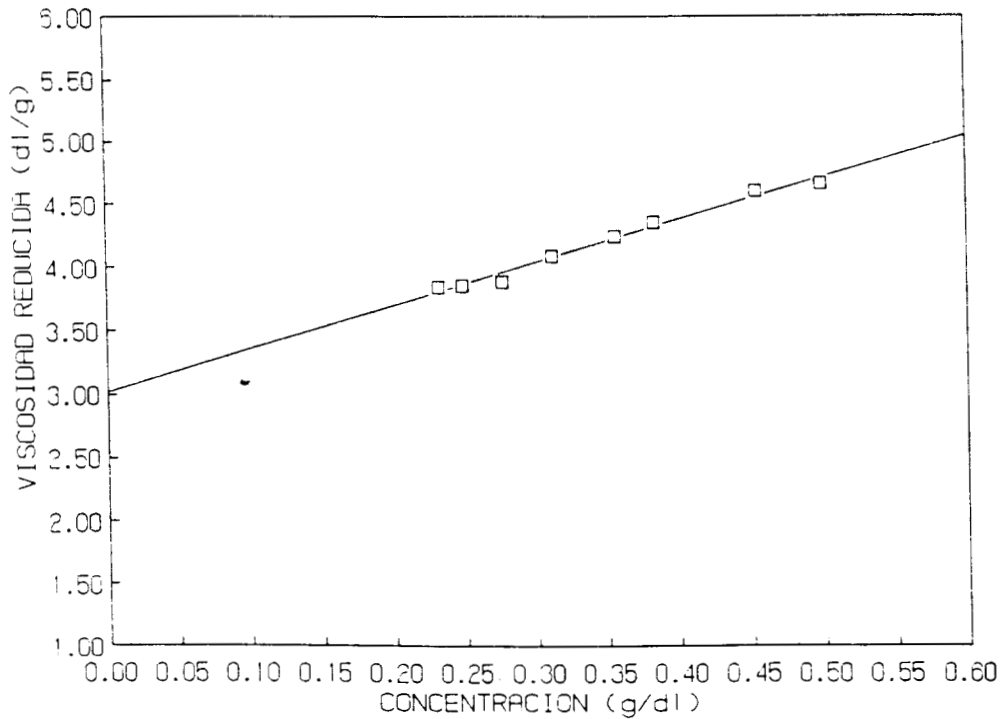


Figura III.3.9 Viscosidad reducida del copolímero Estireno-Anhídido Maléico. Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 ., 1.0 g de AIBN, 1.5 de carb. cel., 200 g de ciclohexano, temp. 50 °C. Viscosidad intrínseca de 3.02004. Bloque número tres, corrida 20.

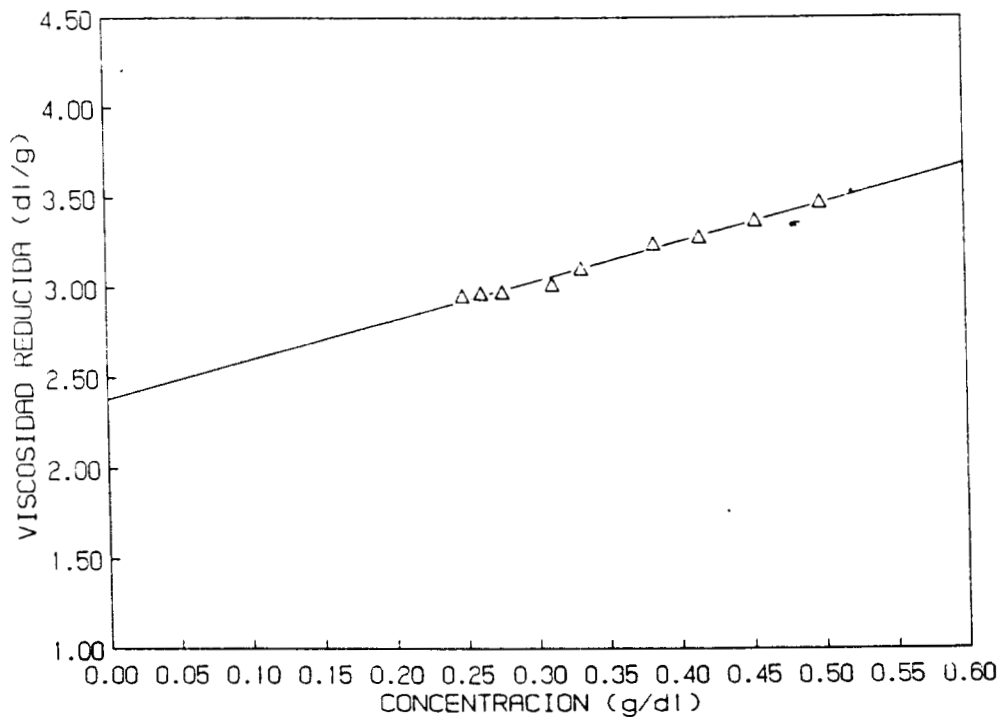


Figura III.3.10 Viscosidad reducida del copolímero Estireno-Anhídido Maléico. Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 ., 1.0 g de AIBN, 1.5 de carb. cel., 200 g de ciclohexano, temp. 60 °C. Viscosidad intrínseca de: 2.38586. Bloque número tres, corrida 21.

De los trabajos realizados por Chow^[33] y Tohru^[34] se utilizaron los valores de las constantes de Mark-Houwink, k y a, de la siguiente relación:

$$[\eta] = 3.98 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.596}$$

donde $k = 3.98 \times 10^{-4}$ ml/g, y $a = 0.596$. Con estas constantes se calculó el peso molecular viscosimétrico usando la relación:

$$\bar{M}_w = \left(\frac{[\eta]}{3.98 \times 10^{-4}} \right)^{1/0.596}$$

Estas constantes se utilizan para el intervalo de 170,000 a 3,000,000.

Las constantes se determinaron utilizando como disolvente al THF a 26 °C. Mediante la ecuación anterior se obtuvieron pesos moleculares semejantes a los preparados por estos autores Chow^[33] y Tohru^[34]; además en el presente trabajo se obtuvieron velocidades de reacción mucho mayores.

Tabla 2.

Viscosidad Intrínseca	Peso molecular
1.040 (g/dl), bloque uno, corrida 1.	541,562
0.117 bloque uno, corrida 14.	13,849
0.529 bloque uno, corrida 23.	174,138
0.701 bloque dos, corrida 1.	278,606
0.820 bloque dos, corrida 22.	363,540
1.745 bloque tres, corrida 13.	1,290,128
3.022 bloque tres, corrida 20.	3,238,057
2.385 bloque tres, corrida 21.	2,180,260

G.P.C

Las condiciones experimentales fueron:

Flujo volumétrico = 1.0 $\mu\text{l}/\text{min.}$, atenuador 4X, Velocidad del papel = 0.5 pulgada/min. La velocidad del papel se cambió para el caso de los copolímeros de bajo peso molecular a una velocidad de 1 pulgada/min.

A partir de los cromatogramas de las muestras de los estándares se construyó la curva de calibración mediante la relación del $\text{Ln}[M]\eta$ contra el volumen de elución.

Las constantes de Mark-Houwink del poliestireno en tetrahidrofurano son:

$$K = 1.6 \times 10^{-4} \text{ ml/g, y } \alpha = 0.706$$

Con la curva de calibración y los espectros GPC de los copolímeros se pueden determinar los pesos moleculares de las fracciones de los copolímeros comparando los volúmenes de elución de las fracciones de los copolímeros con los volúmenes de elución de los estándares; dividiéndolos con la viscosidad intrínseca del copolímero para obtener la distribución del peso molecular numeral.

Si se tiene la aproximación de la relación de Mark-Houwink con el peso molecular promedio, se procede de la misma manera para obtener la distribución del peso molecular ponderal^[34]

La curva de calibración se puede ver en la figura número III.4

Los espectros de elución para los copolímeros se presentan en las figuras, III.5.1, III.5.2 y III.3

La figura III.5.1 corresponde al espectro del copolímero del bloque número uno corrida 1.

De la figura III.5.2, la letra A corresponde al copolímero del bloque número uno corrida 23, y la letra B es para copolímero del bloque número dos corrida 1.

La figura III.5.3 corresponden al bloque número tres. donde A, B, C, son para las corridas 13, 20 y 21 respectivamente.

CURVA DE CALIBRACION PARA EL POLIESTIRENO

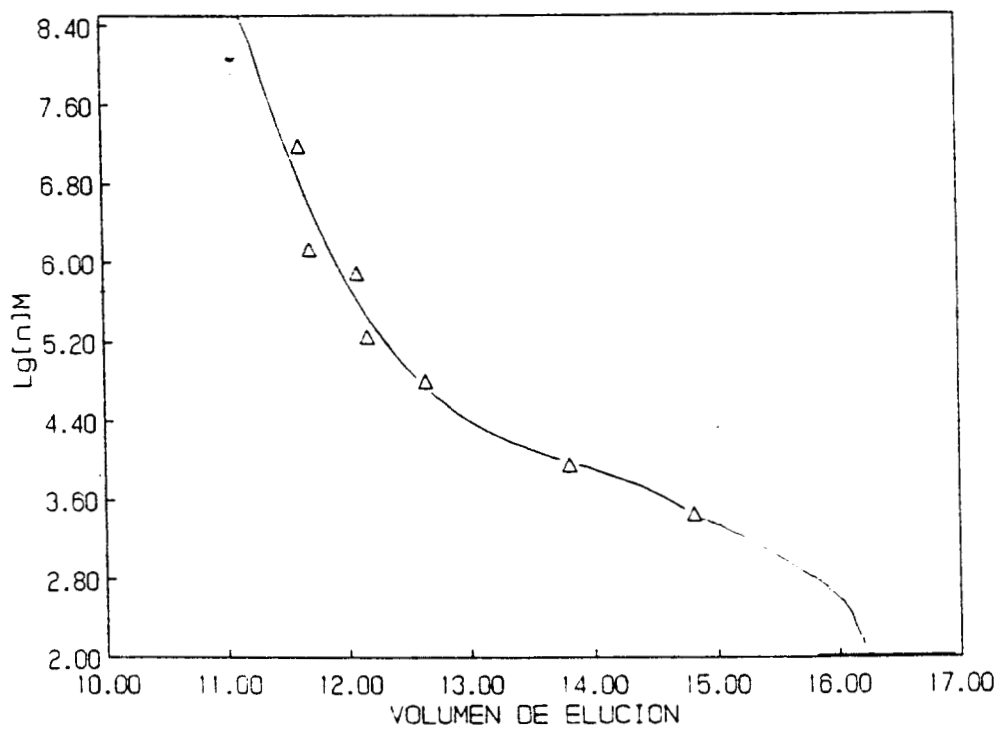


figura número III.4

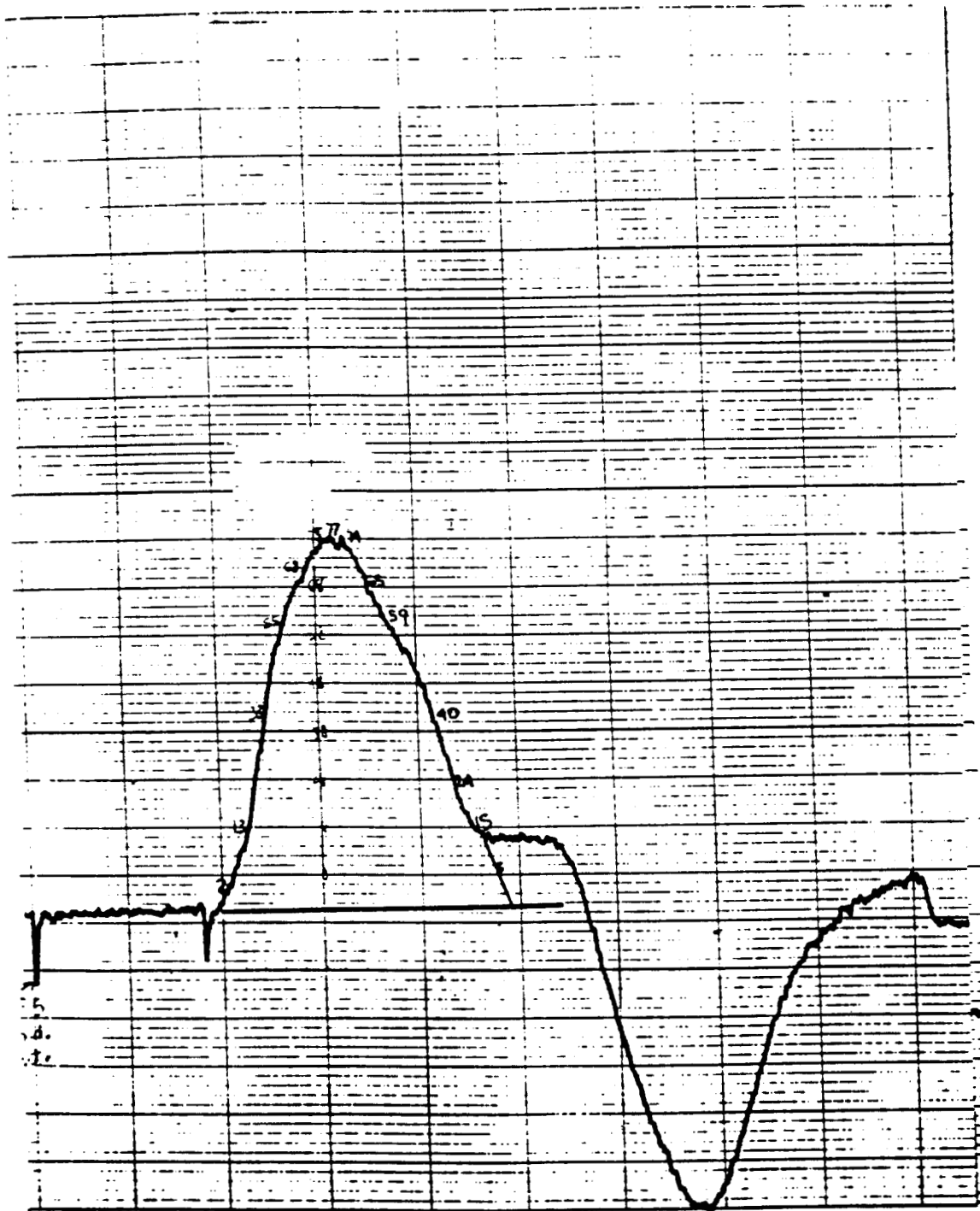
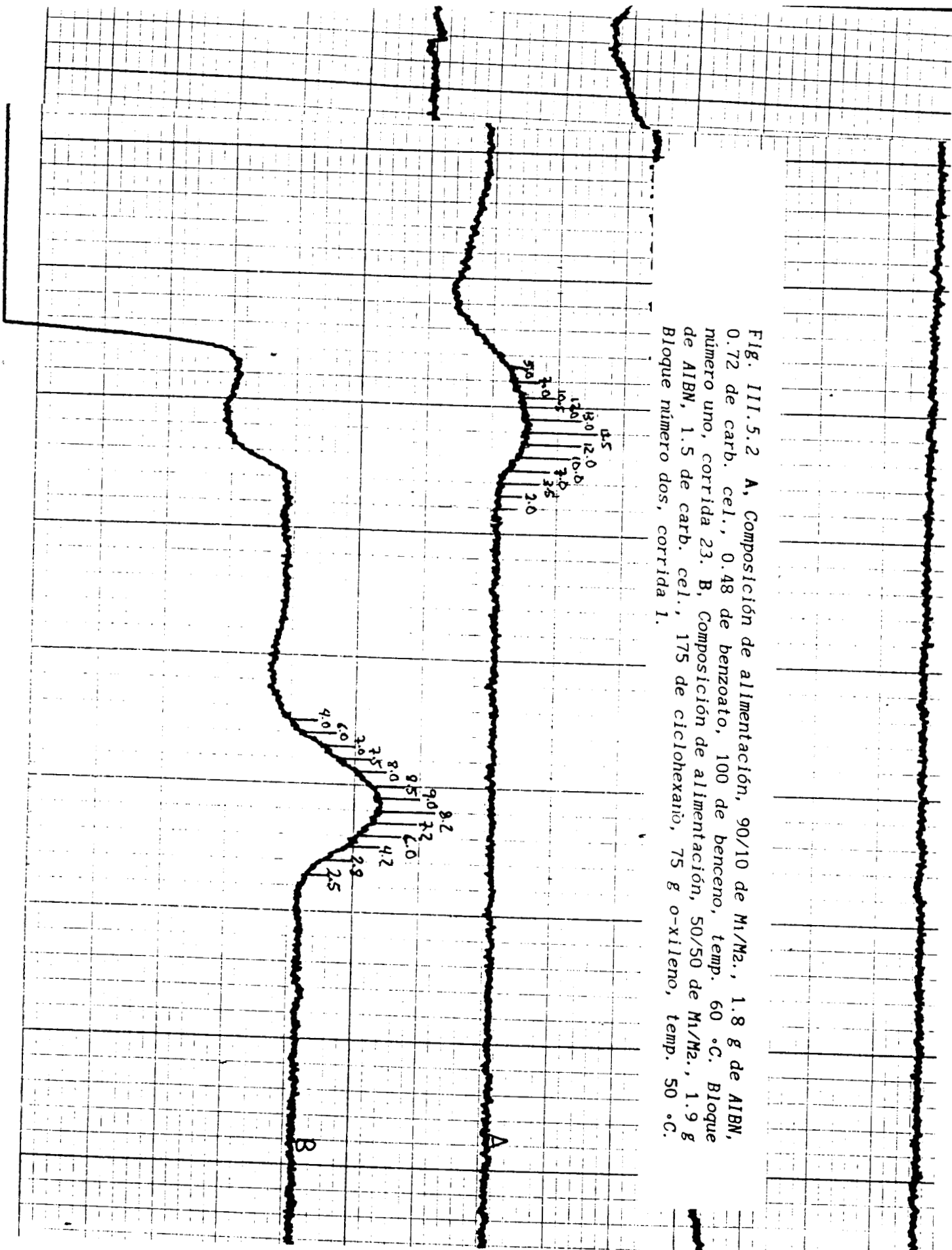


Fig. III.5.1 Composición de alimentación, 50 g de estireno, 50 g de anhídrido maléico, 1 g de AIBN, 1 g carboximetil celulosa, 100 g de benceno, temperatura, 50 °C. Bloque número uno, corrida 1.

Fig. III.5.2 A, Composición de alimentación, 90/10 de M₁/M₂, 1.8 g de AIBN, 0.72 de carb. cel., 0.48 de benzoato, 100 de benceno, temp. 60 °C. Bloque número uno, corrida 23. B, Composición de alimentación, 50/50 de M₁/M₂, 1.9 g de AIBN, 1.5 de carb. cel., 175 de ciclohexano, 75 g o-xileno, temp. 50 °C. Bloque número dos, corrida 1.



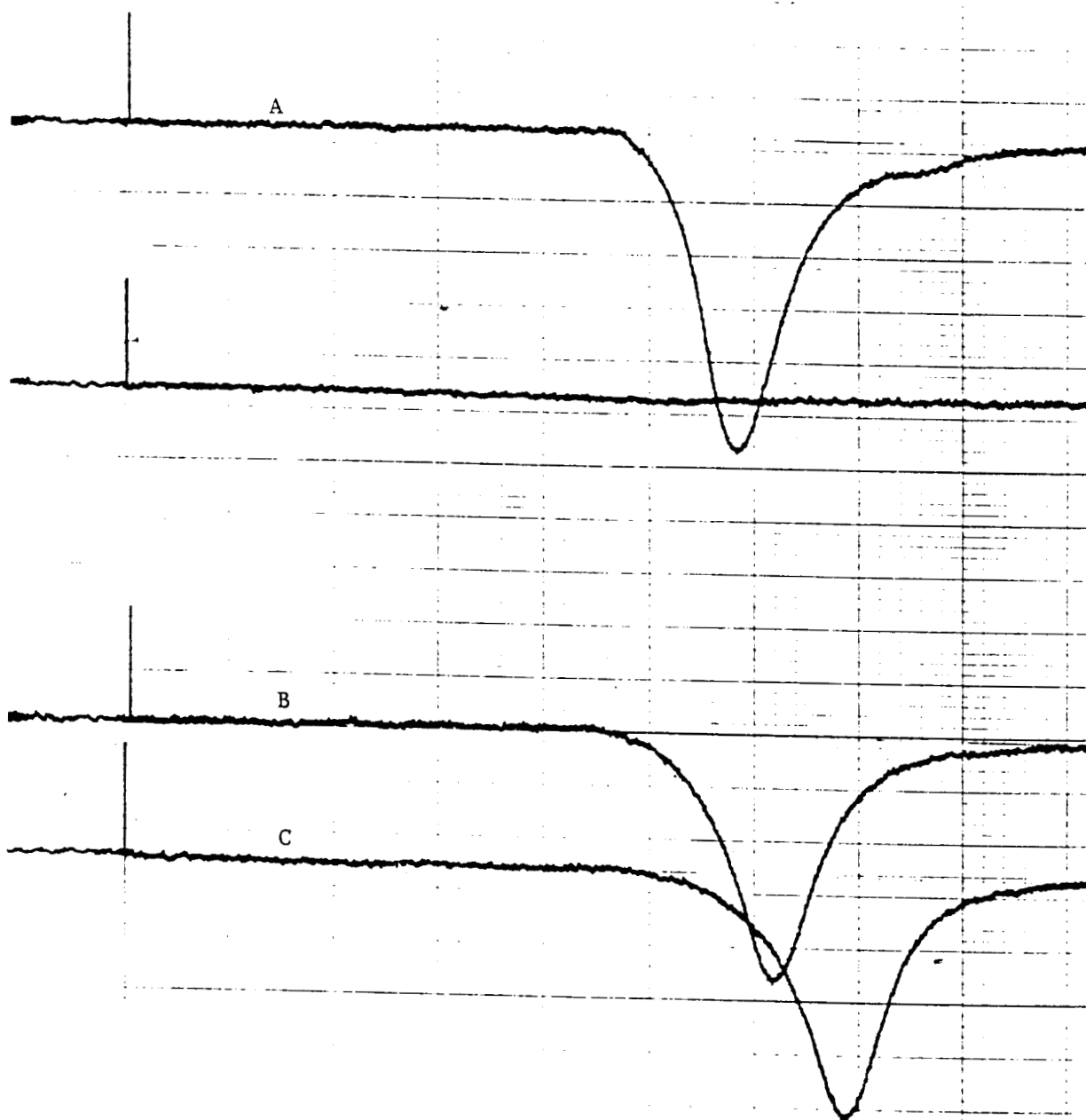


Figura III.5.3 A, Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 ., 1.0 g de AIBN, 1.5 de carb. cel., 200 g de ciclohexano, temp. 50 °C. Bloque número tres, corrida 20. B, Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 ., 1.0 g de AIBN, 1.5 de carb. cel., 200 g de ciclohexano, temp. 60 °C. Bloque número tres, corrida 21. C, Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 ., 1.1 g de AIBN, 1.5 de carb. cel., 200 g de ciclohexano, temp. 60 °C. 2.38586. Bloque número tres, corrida 13.

Para determinar la distribución del peso molecular de los copolímeros, se inyectaron 100 μ de solución para todos los casos.

Los resultados del copolímero del bloque número uno corrida 1. se reportan en la siguiente tabla:

h	v (ml)	PM	h/PM	(h)(PM)
2	1.49	13004152	2.0 E-7	26008304
13	1.65	6788762	3.0 E-7	88253906
33	1.81	3699762	8.9 E-6	122092150
55	1.97	2079793	1.0 E-6	114388620
68	2.12	1250156	5.44 E-5	85010608
75	2.8	750713	9.99 E-5	56303475
77	2.44	465459	1.65 E-4	38840343
74	2.59	305828	2.42 E-4	22631272
65	2.75	205002	3.17 E-4	13325130
59	2.91	170783	4.21 E-4	8271387
40	3.07	140193	3.97 E-4	4031520
24	3.22	75416	3.18 E-4	1809984
15	3.38	57571	2.61 E-4	863565
5	3.54	22851	2.18 E-4	114255

PESO MOLECULAR PROMEDIO NUMERAL

$$M_n = \frac{\sum h_i}{\sum \left(\frac{h_i}{M_i} \right)} = \frac{605}{25044 \text{ E-4}} = 241574$$

Estos resultados se obtuvieron a Acetona.

Una aproximación burda del PESO MOLECULAR PROMEDIO PONDERAL se puede obtener por medio del cromatograma de GPC utilizando la siguiente relación.

$$M_w = \frac{\sum (h_i M_i)}{\sum h_i} = \frac{5.78944 \text{ E+8}}{605} = 956933$$

De estos valores podemos aproximar el valor del índice de polidispersidad, el cual se obtiene a partir de la siguiente relación:

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{956933}{241574} = 3.8$$

De los resultado del copolímero del bloque número uno corrida 23, se tiene el espectro, y los resultados se reportan en la siguiente tabla:

h	v (ml)	PM	h/PM	(h)(PM)
2	11.23	94691649	2.11 E-8	189383299
3.5	11.31	45430102	7.70 E-8	159005358
7.0	11.39	22697086	3.01 E-7	158879606
10	11.47	11793422	8.47 E-7	117934229
12	11.55	6364953	1.88 E-6	76379438
13.5	11.62	3824121	3.53 E-6	51625639
13	11.70	2208610	5.88 E-6	28711941
12	11.78	1320098	9.09 E-6	15841176
10.5	11.86	815528	1.28 E-5	8563053
7.0	11.94	520074	1.34 E-5	3640520
5.0	12.02	341825	1.46 E-5	1709626

PESO MOLECULAR PROMEDIO EN NUMERAL

$$M_n = \frac{\sum h_i}{\sum \left(\frac{h_i}{M_i} \right)} = \frac{95.5}{6.258 \text{ E-5}} = 1525999$$

PESO MOLECULAR PROMEDIO EN PESO

$$M_w = \frac{\sum (h_i M_i)}{\sum h_i} = \frac{811673890}{95.5} = 8499203$$

De estos valores podemos aproximar el valor del índice de polidispersidad el se obtiene a partir de la siguiente relación:

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{8499203}{1525999} = 5.5$$

De los resultado del copolimero del bloque número dos corrida 1, se tiene el espectro, y sus resultados se reportan en la siguiente tabla:

h	v (ml)	PM	h/PM	(h)(PM)
2.5	13.59	4.073718	3.78 E-6	165020
2.8	13.67	4.031614	4.87 E-6	1609187
4.2	13.75	4.010094	7.84 E-6	2248821
6.0	13.83	3.979642	1.23 E-5	2906391
7.2	13.91	3.949358	1.64 E-5	3156984
8.2	13.99	3.918690	2.06 E-5	3250442
9.0	14.07	3.887084	2.51 E-5	3215286
8.5	14.15	3.855398	2.64 E-5	2736089
8.0	14.22	3.823369	2.76 E-5	2317638
7.5	14.30	3.785985	2.92 E-5	1921371
7.0	14.38	3.745519	3.12 E-5	1569782
6.0	14.46	3.701419	3.09 E-5	1163838
4.0	14.54	3.65313	2.41 E-5	661937
2.5	14.62	3.60001	1.79 E-5	347385

PESO MOLECULAR PROMEDIO EN NUMERAL

$$M_n = \frac{\sum h_i}{\sum \left(\frac{h_i}{M_i} \right)} = \frac{83.5}{2.7879E-4} = 299508$$

PESO MOLECULAR PROMEDIO EN PESO

$$M_w = \frac{\sum (h_i M_i)}{\sum h_i} = \frac{28755359.1}{83.5} = 344375$$

De estos valores podemos aproximar el valor del índice de polidispersidad el se obtiene a partir de la siguiente relación:

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{344375}{299508} = 1.2$$

Los cromatogramas del bloque de experimentos número tres no se pudieron analizar debido a que no se contó con muestras estándares de pesos moleculares mayores de 2,700,000; dado que los volúmenes de elusión de tales copolímeros eluyen antes que el volumen de elusión de los estándares y por lo tanto no se puede utilizar la curva de calibración.

Los resultados que se obtuvieron con la técnica de GPC muestran que los copolímeros preparados en benceno tienen un índice de dispersidad de 3.9, el cual se encuentra en el intervalo de las polimerizaciones en emulsión.

Para el caso de índice de polidispersidad de 5.5 el cual se debe principalmente a la existencia de especies de bajo peso molecular, esto nos hace pensar que la concentración de o-xileno afecta realmente la concentración de los complejos formados entre el anhídrido maléico y el o-xileno, y por lo consiguiente cambia el mecanismo de copolimerización, esto nos hace pensar que no son las condiciones de copolimerización no son las óptimas para la síntesis.

El índice de polidispersidad de 1.2, y conversión del 75 % nos hace pensar que realmente se tiene una emulsión inversa, puesto que para este tipo de polimerizaciones todas las cadenas crecen en una forma micelar.

Para el caso de los copolímeros de altos pesos moleculares, es decir para el bloque número tres se cree que se tienen las condiciones óptimas de síntesis.

Para confirmar que realmente se tenía copolímeros de alto peso molecular y no reticulados, se hizo la determinación del porcentaje de reticulado, tres veces, al copolímero del bloque número tres corrida 20. Obteniéndose un valor de:

0.5% de reticulado

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

A partir del espectro de RMN, los desplazamientos químicos de los protones del copolímero en relación del sulfóxido de dimetilo se encuentran en 3.3δ y 7.0δ , los cuales son característicos de los protones del Anhídrido maléico y anillo bencénico respectivamente. Esto se ha podido verificar a partir de los espectros de RNM para el Estireno^[38], el cual se muestra en la figura III.5.4, y para el Anhídrido maléico^[21] (figura III.5.5).

El espectro del copolímero, del bloque número tres corrida 20, se muestra en la figura III.5.6, la falta de absorción en 11δ nos muestra claramente que no existe la formación de ácido.

Dado que la intensidad de absorción es proporcional al número de protones que están absorbiendo energía, el número de cada tipo de protón se representa por el área en el pico de absorción de que se trate.

Para poder determinar la cantidad de protones de cada compuesto se realizaron los siguientes cálculos:

Se mide la altura de cada integración, la cual da para el anillo del benceno = 44

Dado que los protones CHCH_2 del estireno se encuentran acoplados con la señal del dimetil sulfoxido, los protones CH del Anhídrido Maléico, tienen una altura de integración de 92.

A partir de la relación:

$$5X = 44$$

$$2Y = 92$$

donde X son los protones del Estireno, e Y son los protones de Anhídrido Maléico. Se tiene que:

$$X = 9$$

$$Y = 46$$

Por lo tanto el % de estireno será:



Fig. III.5.4 NMR spectra of solutions of methyl methacrylate-styrene copolymers and homopolymers, 0.10 g. in 0.5 ml. of CHCl_3 or CCl_4 , (see text) with 2% tetramethylsilane as internal reference ($r = 10.00$): (a) polystyrene; (b) 10:90 (methyl methacrylate-styrene mole ratio in monomer feed); (c) 25:75; (d) 50:50; (e) 75:25; (f) 90:10; (g) polymethyl methacrylate.

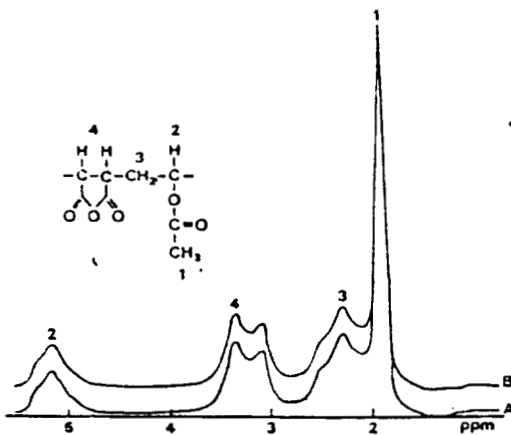
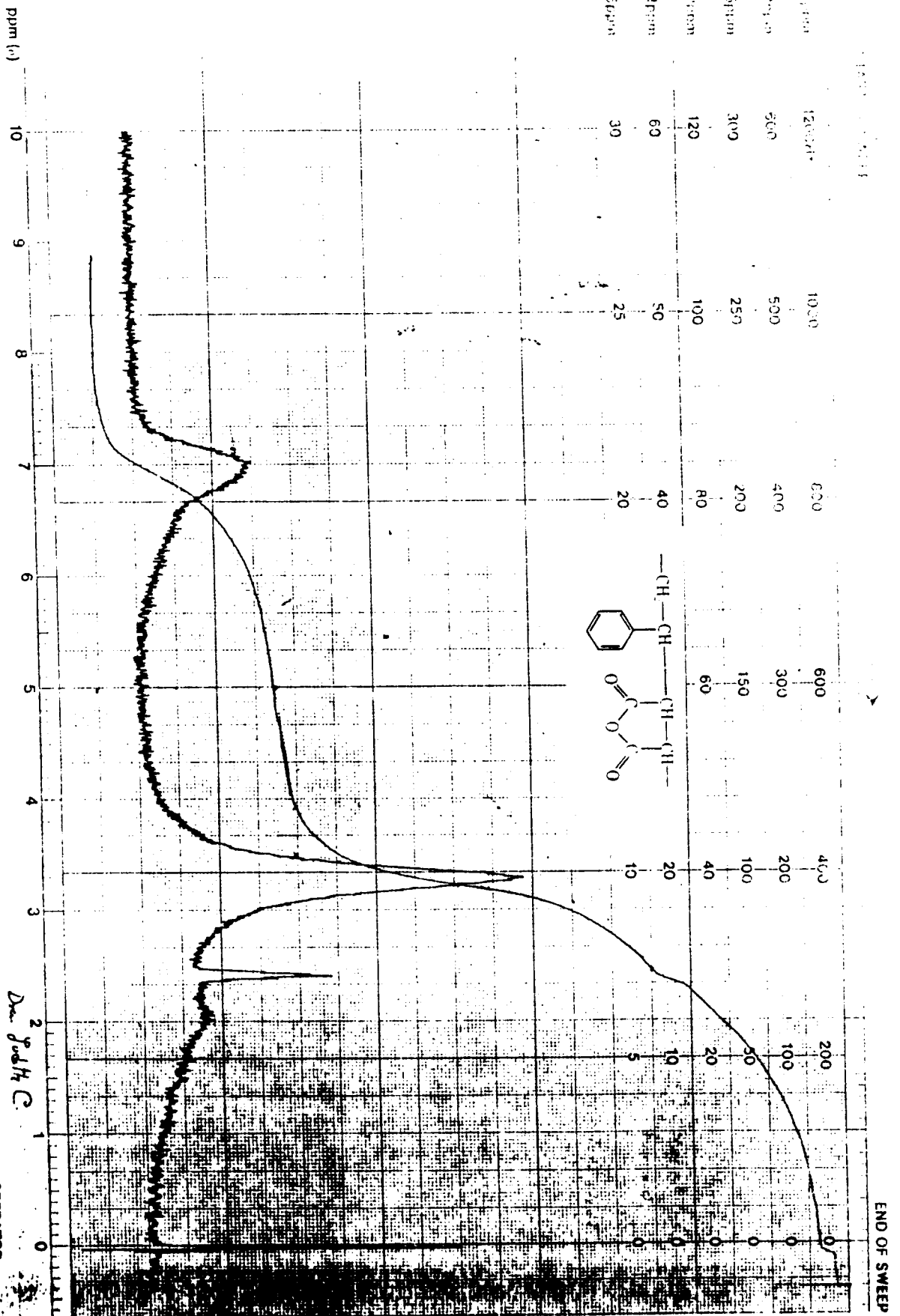
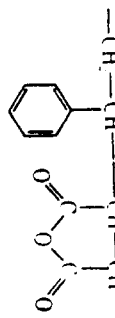


Fig. III.5.5 ^1H NMR spectra of Copolymers A and B (solution in hexadeuteroacetone, TMS as internal standard).



200 ppm 12000
 100 ppm 500
 50 ppm 250
 20 ppm 100
 10 ppm 50
 0 30



LOCK FOS: ppm SPECTRUM ANPL 7000 SWEEP TIME 5 min NUCLEUS H
 LOCK POWER mg FILTER 0.03 sec SWEEP WIDTH 10 ppm ZERO REF. TMS
 DECOUPLE FOS ppm
 DECOUPLING POWER mg RF POWER 0.4 mg END OF SWEEP nom SAMPLE TEMP. C SOLVENT: MSO
 OPERATOR: Dr. J. H. C. SAMPLE: 11.5.6 DATE: 12/2/91 SPECTRUM NO. 6

Figura III.5.6 Espectro de RMN, para el copolímero Estireno-Anhidrido Maléico.
 Composición de alimentación, 50/50 de M_1/M_2 , 1.0 g de AIBN, 1.5 de carb.
 cel., 200 g de ciclohexano, temp. 50 °C.

$$\frac{(9)(7)}{136} = 46\% \text{ de estireno.}$$

% De Anhídrido Maléico = 54

Si bien éste resultado no es óptimo como para poder confirmar que bajo las condiciones de alimetación se obtengan copolímeros alternantes, es cierto que bajo las condiciones aparentemente se tengan copolímeros ricos en anhídrido maléico. Para tener una mejor precisión respecto a que si los copolímeros que se obtuvieron son o no alternantes se deben de realizar mas pruebas de RMN, para poder determinar las secuencias y, entonces sí poder precisar la composición de los copolímeros. Al menos para este caso particular no se obtienen copolímeros alternantes pese a que en las condiciones que se sintetizo, la literatura reporta que la reactividad del Anhídrido Maléico es cero.

Se hicieron observaciones a cerca del comportamiento del iniciador una vez que se tenía la temperatura de la copolimerización. Cuando se tenía una temperatura de 80 °C, el iniciador no se solubilizaba en la mezcla reaccionante, mientras que cuando se tenía una temperatura de 60 °C el iniciador se volvía soluble en la mezcla. Por esto se puede suponer que a 60 °C el agente emulsificante forma micelas con las cadenas de hidrocarburo hacia afuera, quedando la parte hidrofóbica hacia el interior. Una vez que se forman las micelas, el iniciador se solubiliza en ésta y es ahí donde inicia la reacción.

Si consideramos que las micelas se agrupan en la forma propuesta anteriormente se puede pensar en una nucleación micelar resultando un sistema bastante estable.

Se hicieron también pruebas de solubilidad del anhídrido maléico con el medio de reacción. Se observó que conforme se aumenta la temperatura se aumenta la solubilidad del anhídrido maléico; con base en ésto se cree que un aumento de la temperatura de la mezcla reaccionante provocaría un aumento en - velocidad de copolimerización. Sin embargo cuando se aumenta la temperatura a

unos 82 °C se observa que el iniciador es insoluble; sin embargo cuando se tenia una temperatura de 60 °C el iniciador es soluble en la mezcla reaccionante.

Proponemos el mecanismo de copolimerizacion siguiente:

El emulsificante se agrega en la siguiente formá. La parte hidrofóbica del emulsificante queda hacia el exterior, mientras que su parte hidrofílica queda en el interior de la micela. Ver la figura III.5.7.

Una vez que se forman las micelas, el anhídrido maléico se solubiliza en el interior de la micela, de tal forma que por este mecanismo podemos obtener copolímeros lo mas alternante posible, ya que el iniciador también se disuelve en el interior de la micela, el radical iniciador activa a un monómero de anhídrido maléico y el estireno se solubiliza y reacciona con el anhídrido maléico.

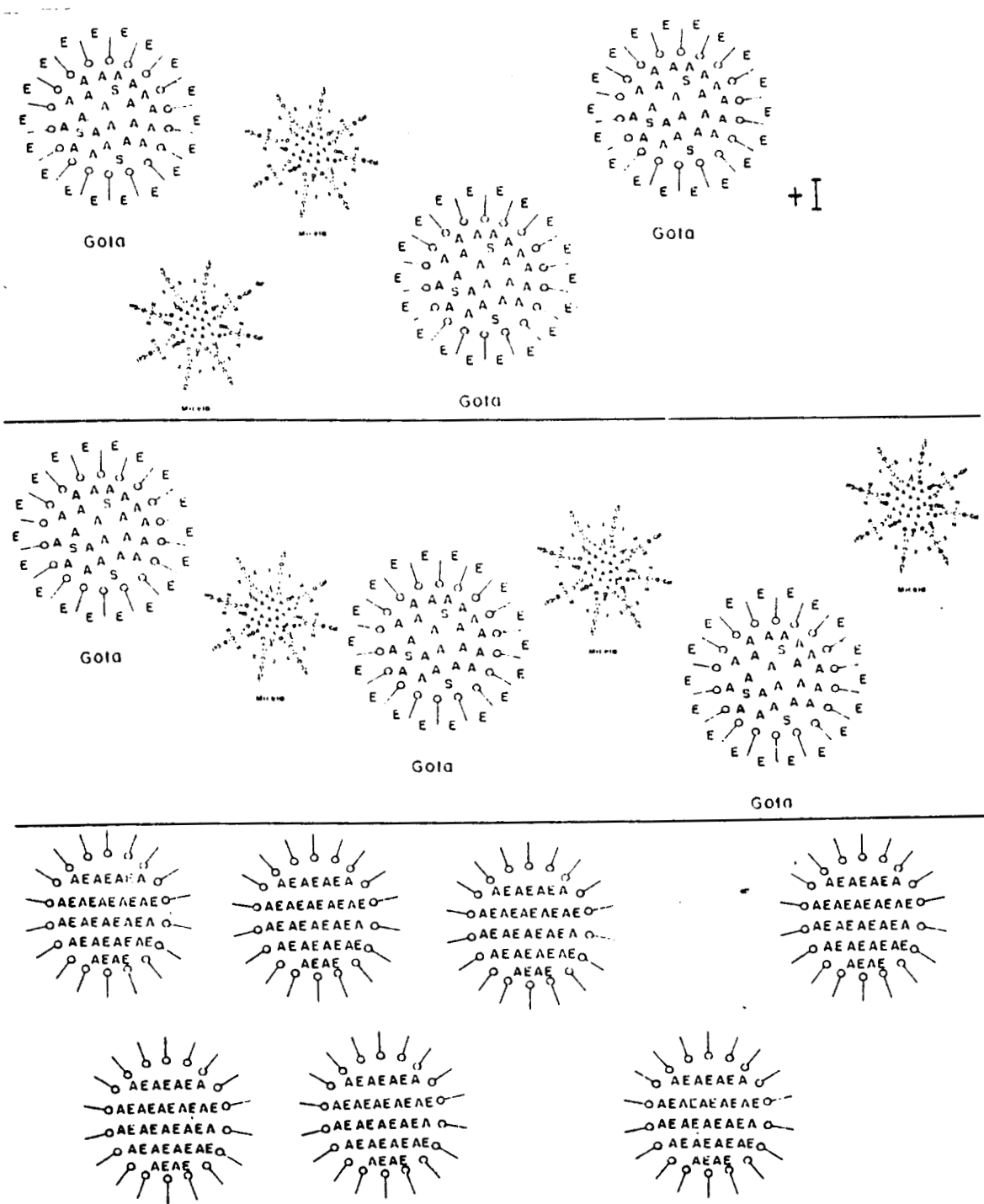


Figura III.5.7 Aspecto físico de la copolimerización por emulsión inversa

CONCLUSIONES

De la estabilidad de los productos para el bloque de experimentos número uno, se deduce que el Benceno no es el mejor dispersante, ya que como se mencionó antes, el benceno forma complejos con el anhidrido Maléico, y este complejo también reacciona y forma copolímeros de tal forma que cuando se tiene una conversión del 30% de conversión, las cadenas que crecen fueran de las micelas empiezan a flocular, aumentando la viscosidad del medio de reacción.

El Benzoato de Fenilo realmente funcionó como un agente de inhibición, puesto que al bajar la concentración del benzoato se tenían mayores conversiones, por consiguiente no se debe de usar el benzoato de fenilo.

La mezcla de ciclohexano y o-xileno no es lo mas recomendable dado que el Anhidrido Maléico forma complejos con el o-xileno y esto hace que se altere el mecanismo de polimerización en emulsión inversa. Esto se puede confirmar al observar que a medida que se disminuye la concentración de o-xileno se tienen copolímeros con un índice de polidispersidad de 1.2

El medio de dispersión más adecuado es el ciclohexano, ya que éste no interactúa con el anhidrido maléico y, por lo tanto, se obtienen sistemas muy estables. La separación de fases se observa tres meses después de haberse almacenado el sistema de reacción.

En Ciclohexano se obtienen copolímeros de alto peso molecular y además altas conversiones. El reticulado del copolímero en este sistema, es despreciable (5%)

- 1.- Fuentes V., y Etchechury A. Procedimiento de Síntesis de los Copolímeros Estireno Anhídrido Maleico. Patente en trámite, registro No. 914 , México D.F., 28 de febrero de 1990
- 2.- Fuentes V., Huertero C y Etchechury A. Cinética de la Obtención del Copolímero Estireno-Anhídrido Maléico por Emulsión. Tesis de licenciatura Universidad Autónoma de Puebla (1987)
- 3.- Fuentes V., y Etchechury A. II Simposio Latino Americano de Polímeros 628-692, (1990)
- 4.- Blackley. D. C. "Emulsion Polymerization". Applied Science 1975 (479-490)
- 5.- Kozo Shinoda "Emulsions and Solubilization" A Wiley intresscience (1986)
- 6.- Tadros Y F "Emulsificantes" Wiley intresscience (1982)
- 7.- Caze C, and Loucheux C., J. Macromol. Sci-Chem. A9(1) 29-43 (1975)
- 8.- Moor Eugene and Pickelman D., Ind. Eng. Chem. Res. Dev. 25, 315-321 1986
- 9.- Stuar Bronw, Kiyohisa Fujimori Makromol Chem. 188, 2177-2183 (1987)
- 10.- Martínez y Castro 3^{er} Congreso Nacional de Polímeros 421-437, (1986)
- 11.- Pedley A. M., Peiffer D., Rennie A. Macromolecules, 23, 2494-2500, (1990)
- 12.- Toshiaki K., Kawaguchi S., Macromolecules 2876-2880, (1987)
- 13.- Stuar B., Kiyohisa F., Makromol Chem. 189, 1893-1902, (1988)
- 14.- Kiyohisa F., and Stuar Bronw, Polymer Bulletin 16, 441-444 (1986)
- 15.- S. H. Chen Ann. Rev. Phys. Chem. (1986)
- 16.- Richard N. Mead and Gary W. Poehlein Ind. Eng. Chem. Res. Dev. 28, 51-57 (1989)
- 17.- Stuar Bronw, Kiyohisa F., J. Polymer Science 27, 3315-3325, (1989)
- 18.- Moor E., Ind. Eng. Chem. Res. Dev. 25, 603-609 (1986)
- 19.- Farmer R., Hill D., J. Macromol.Sci.Chem. 14, 51-68, (1980)
- 20.- Seely G., Nieman X., J. Phys. Chem. 94, 1516-1519, (1990)
- 21.- Zimmerman R., Moor E., Official Digest. April 393-409, (1965)
- 22.- Hill D., O'donnel J., Macromolucules 16, 1295-1300 (1985)
- 23.- Takeshi F., Yung-Dae Ma., Macromolucules 18, 17-26 (1985)
- 24.- Cais R., Farmer R., Hill D. Ind. Eng. Chem. Res. Dev. 19, 412-415 (1980)
- 25.- Mead R., and Poehlein G., Ind. Eng. Chem. Res. 25, 51-57, (1988)
- 26.- Dodgson K., and Ebdon J., European Polymer Journal 13, 791-797 (1977)
- 27.- Sipos A., McCarthy J., and Kenneth E., J. Polymer Science 27, 3353-3362, (1989)
- 28.- Caze C., and Loucheux C., J. Macromol.Sci., A15(1), 95-105 (1981)
- 29.- Kawaguchi S., Toshiaki K., and Koichi Macromolecules 23, 731-738, (1990)

- 30.- Dubin P., and Principi J., *Macromolecules* 22, 1891-1896 (1989)
- 31.- Lang J., Pavelich W., and Clarey H., *J. Polymer Science* 1130-1142, (1963)
- 32.- Guillaume J., Pichot C., and Guillot J. *Polymer Science* 38, 119-136, (1990)
- 33.- Stuart A., and Kiyohisa F., *Polymer Bulletin* 38, 2177-2183 (1986)
- 34.- Chow C., *J. Applied Polymer Science* Vol. 20, 218-225 (1976)
- 35.- Tohru Doiuchi, Kenji Kubouchi. *Macromolecules*, 10. 1208-1213 (1978)
- 36.- Alfres Rudin. "The Elements of Polymers Science" Academic Press 1982 (107)
- 37.- George Odian "Principles of polymerization" John Wiley (1981)
- 38.- Bovey F. A. *Journal of Polymer Science*, 62. 197-209 (1962)