



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“Optimización en la generación de
un nuevo terpolímero a partir de
tres monómeros comerciales”**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería Química

Presenta:

Orlando Humberto Aguirre Casillas

Director de Tesis:

M.I.Q. Juan Carlos Pichardo Macías

Asesor de Tesis:

Dr. Jorge Raúl Cerna Cortez

Puebla, Pue., abril de 2020



BUAP.

Oficio No. FIQ/AC/085/2020
Asunto: Registro de Tema de Tesis

**C. ORLANDO HUMBERTO AGUIRRE CASILLAS
PASANTE DE LA LICENCIATURA
EN INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E:**

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Química cuyo título es el siguiente:

“OPTIMIZACIÓN EN LA GENERACIÓN DE UN NUEVO TERPOLÍMERO A PARTIR DE TRES MONÓMEROS COMERCIALES”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

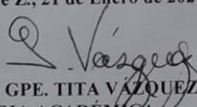
CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN
CAPÍTULO 4	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

BIBLIOGRAFÍA

Director de Tesis: M.I.Q. Juan Carlos Pichardo Macías

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR UN AÑO.**

ATENTAMENTE
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”
H. Puebla de Z., 21 de Enero de 2020


M.I.C. MA. GPE. TITA VÁZQUEZ E. DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADÉMICA



C.c.p. Director de Tesis: M.I.Q. Juan Carlos Pichardo Macías.
C.c.p. Archivo.

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72590
01 (222) 229 55 00
Exts. 7250 y 7251

ÍNDICE

Índice de figuras.....	V
Índice de tablas	VII
Resumen.....	X
Introducción.....	XI
Objetivos	XII
Objetivo general	XII
Objetivos específicos.....	XII
Capítulo I Antecedentes	1
1.1. ¿Qué son los polímeros?	2
1.2. Clasificación de polímeros	2
1.2.1. Clasificación por fuente de origen	3
1.2.2. Clasificación basada en el comportamiento molecular	4
1.2.3. Clasificación por mecanismos de reacción.....	6
1.2.3.1. Polimerización por adición	6
1.2.3.2. Polimerización por condensación.....	8
1.2.4. Clasificación basada en la estructura	9
1.3. Polimerización por radicales libres.....	10
1.3.1. Iniciación.....	10
1.3.1.1. Tipos de formación de radicales	11
1.3.1.2. Eficiencia de un iniciador	12
1.3.1.3. Iniciador AIBN	13
1.3.1.4. Tiempo de vida media de un iniciador.....	13

1.3.2. Propagación	14
1.3.3. Transferencia en cadena	15
1.3.4. Terminación	16
1.4. Copolímeros	17
1.4.1. Homopolímeros	17
1.4.2. Copolímeros	17
1.5. Caracterización	19
1.5.1. Calorimetría diferencial de barrido.....	20
1.5.1.1. Temperatura de transición vítrea	21
1.5.2. Cromatografía de permeación en gel	21
1.5.2.1. Peso molecular	21
1.6. Métodos numéricos	22
1.6.1. Ajustes de datos	23
1.7. Resinas SMA	25
1.7.1. Aplicaciones	26
Capítulo II Metodología	28
2.1. Sistema de reacción: terpolímero.....	30
2.1.1. Monómeros.....	30
2.1.2. Iniciador	31
2.1.3. Agente de transferencia de cadena	31
2.1.4. Solvente.....	31
2.1.5. Origen y características de reactivos.....	31
2.2. Diseño de experimento: terpolímero en reactor PARR	32
2.2.1. Mezcla de reacción de monómeros en el reactor PARR	33

2.2.2. Agente de transferencia de cadena, iniciador y solvente en reactor PARR	33
2.2.3. Control de reacción.....	35
2.3. Diseño de experimento: terpolímero en viales	37
2.3.1. Composiciones de monómeros en pruebas de viales	38
2.3.2. Solvente en pruebas de viales.....	41
2.3.3. Sistema de reacción en pruebas de viales	41
2.4. Técnicas de caracterización.....	42
2.4.1. Análisis con cromatografía de permeación en gel (GPC)	42
2.4.2. Análisis con calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	44
Capítulo III Resultados y discusión.....	45
3.1. Peso molecular: terpolímero en reactor PARR	47
3.1.1. Experimentos del 2 al 10	47
3.1.2. Experimentos 11 y 12.....	51
3.2. Temperatura de transición vítrea: terpolímero en viales	54
3.2.1. Experimentos en viales.....	54
3.2.2. Experimentos del 1 al 18	55
3.2.3. Experimentos del 19 al 66	58
Capítulo IV Conclusiones y recomendaciones.....	66
4.1. Conclusiones.....	67
4.2. Recomendaciones	68
Referencias.....	69
Anexos	A
Anexo A: Ajuste de datos por análisis multipolinomial	B

Índice de figuras

Capítulo I

Figura 1.1. Clasificación de polímeros por comportamiento molecular.	4
Figura 1.2. Clasificación de polímeros por estructura	10
Figura 1.3. Tipos de iniciadores vía iniciación térmica	12
Figura 1.4. Datos aleatorios de un experimento.....	24
Figura 1.5. Regresión por mínimos cuadrados de datos aleatorios de un experimento	24
Figura 1.6. Ajuste polinomial de datos aleatorios de un experimento	25

Capítulo II

Figura 2.1. Mezcla de reacción de monómeros.	33
Figura 2.2. Reactor PARR 4848 B con controlador PID.....	36
Figura 2.3. Sistema de control de enfriamiento JULABO.....	37
Figura 2.4. Viales de laboratorio, prueba de terpolímero.	38
Figura 2.5. Parrilla de baño seco para viales y termómetro digital.....	42
Figura 2.6. Knauer series 1100.....	43
Figura 2.7. Equipo de termo análisis DSC Q1000 de TA instruments.....	44

Capítulo III

Figura 3.1. Peso molecular (M_n) vs agente de transferencia de cadena (n-DDM) a porcentaje de iniciador constante.....	48
Figura 3.2. Peso molecular (M_n) vs iniciador (AIBN) para porcentaje de agente de transferencia de cadena constante.	48
Figura 3.3. Peso molecular (M_n) vs agente de transferencia de cadena (n-DDM) a iniciador constante.	52
Figura 3.4. Temperatura de transición vítrea (T_g en °C) vs composición inicial de W1 (W_1 en %), $W_3 = 0$ %.....	56
Figura 3.5. Temperatura de transición vítrea (T_g en °C) vs composición inicial de W1 (W_1 en %), $W_3 = 5$ %.....	57

Figura 3.6. Temperatura de transición vítrea (T_g en $^{\circ}\text{C}$) vs composición inicial de W_1 (W_1 en %), $W_3 = 10\%$	58
Figura 3.7.1. Temperatura de transición vítrea (T_g en $^{\circ}\text{C}$) vs composición inicial de W_1 (W_1 en %), $W_2 = 0\%$	60
Figura 3.7.2. Temperatura de transición vítrea (T_g en $^{\circ}\text{C}$) vs composición inicial de W_1 (W_1 en %), $W_2 = 5\%$	61
Figura 3.7.3. Temperatura de transición vítrea (T_g en $^{\circ}\text{C}$) vs composición inicial de W_1 (W_1 en %), $W_2 = 10\%$	62
Figura 3.7.4. Temperatura de transición vítrea (T_g en $^{\circ}\text{C}$) vs composición inicial de W_1 (W_1 en %), $W_2 = 15\%$	63
Figura 3.7.5. Temperatura de transición vítrea (T_g en $^{\circ}\text{C}$) vs composición inicial de W_1 (W_1 en %), $W_2 = 20\%$	64
Figura 3.7.6. Temperatura de transición vítrea (T_g en $^{\circ}\text{C}$) vs composición inicial de W_1 (W_1 en %), $W_2 = 25\%$	65

Índice de tablas

Capítulo I

Tabla 1.1. Reacciones de adición vs condensación.....9

Tabla 1.2. Propiedades de una resina SMA.....27

Capítulo II

Tabla 2.1. Estequiometría másica de monómeros para la terpolimerización30

Tabla 2.2. Lista de reactivos utilizados en la terpolimerización.....32

Tabla 2.3. Tabla de experimentos realizados en el reactor PARR.....34

Tabla 2.4.1. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 1-6.39

Tabla 2.4.2. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 7-12.39

Tabla 2.4.3. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 13-17.39

Tabla 2.4.4. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 19-24.39

Tabla 2.4.5. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 25-30.40

Tabla 2.4.6. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 31-36.40

Tabla 2.4.7. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 37-42.40

Tabla 2.4.8. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 43-48.40

Tabla 2.4.9. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 49-54.41

Tabla 2.4.10. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 55-60.41

Tabla 2.4.11. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 61-66.41

Capítulo III

Tabla 3.1. Pesos moleculares de experimentos realizados en reactor PARR.47

Tabla 3.2.1. Datos para regresión polinomial truncando la cantidad de iniciador de A2.....49

Tabla 3.2.2. Datos para regresión polinomial truncando la cantidad de iniciador de A3.....49

Tabla 3.2.3. Datos para regresión polinomial truncando la cantidad de iniciador de A4.....49

Tabla 3.3.1. Datos para regresión polinomial utilizando los coeficientes de la variable de grado 0 de las ecuaciones 3.2.1-3.2.3.	50
Tabla 3.3.2. Datos para regresión polinomial utilizando los coeficientes de la variable de grado 1 de las ecuaciones 3.2.1-3.2.3.	50
Tabla 3.3.3. Datos para regresión polinomial utilizando los coeficientes de la variable de grado 2 de las ecuaciones 3.2.1-3.2.3.	50
Tabla 3.4. Nuevos datos para regresión polinomial truncando la cantidad de iniciador de A2.....	52
Tabla 3.5. Datos de temperatura de transición vítrea (°C) para terpolímeros en viales.....	54
Tabla 3.6. Datos de temperatura de transición vítrea (°C) para terpolímeros en viales, experimentos 1-18.	55
Tabla 3.7.1. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W3 al 0 %.	56
Tabla 3.7.2. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W3 al 5 %.	56
Tabla 3.7.3. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W3 al 10 %.	57
Tabla 3.8. Datos de temperatura de transición vítrea (°C) para terpolímeros en viales, experimentos 19-66.	58
Tabla 3.9.1. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W2 al 0 %.	59
Tabla 3.9.2. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W2 al 5 %.	60
Tabla 3.9.3. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W2 al 10 %.	61
Tabla 3.9.4. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W2 al 15 %.	62
Tabla 3.9.5. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W2 al 20 %.	63

Tabla 3.9.6. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W2 al 25 %.....	64
---	----

Resumen

En la presente tesis se desarrolla experimentalmente el producto de una reacción de tres monómeros (W1, W2 y W3), llamado en este caso **terpolímero**. Para ello se realizó una serie de reacciones donde se analizó la variación del peso molecular del producto en función de la cantidad de iniciador y de agente de transferencia de cadena; también se llevó a cabo otra serie de reacciones, que permitió obtener una red de datos de temperatura de transición vítrea en función de las composiciones iniciales de los monómeros. Parte de la metodología fue la utilización de cromatografía de permeación en gel para obtener los pesos moleculares de cada molécula obtenida y calorimetría diferencial de barrido para obtener su temperatura de transición vítrea. Finalmente se aplicaron técnicas numéricas del tipo ingenieril para poder correlacionar diferentes datos y predecir comportamientos en la reacción.

En la parte teórica se explica en detalle lo relacionado a los monómeros y los polímeros, que permitirá al lector comprender la parte experimental, así como, las técnicas de caracterización que permitieron dar seguimiento a las reacciones y llegar al producto deseado. La última parte detalla el análisis de datos de diferentes índices con la finalidad de sustentar el producto final; ya que va a permitir desarrollar la ingeniería básica con el objetivo de sentar las bases experimentales para sintetizar terpolímeros de bajo peso molecular con características moleculares predefinidas, a una escala semicomercial.

Introducción

Los sistemas de copolímeros son muy importantes en el ámbito industrial, las ventajas que ofrecen estos sistemas no se pueden obtener por homopolímeros, estos sistemas proveen a un compuesto de características únicas derivadas de sus componentes individuales; sin embargo, estas moléculas resultan limitadas para las necesidades actuales. Por esta razón, la vanguardia en el tema de los polímeros radica en el estudio de los sistemas de terpolimerización, es decir, compuestos desarrollados a partir de tres monómeros individuales que dan como resultado un polímero de tres componentes denominado terpolímero.

La alta demanda de innovación en la industria de nuevos productos con nuevas características y la creciente necesidad de sustentabilidad llevan a disminuir fenómenos industriales como la tala de árboles, uso de metales pesados y fabricación de vidrios. Una alternativa es trabajar en la creación de nuevos compuestos como los copolímeros o terpolímeros. Gracias a ello se pueden desarrollar materiales más económicos, sustentables, duraderos y estéticos.

La temperatura de transición vítrea es una propiedad importante cuando se considera un polímero para un fin en particular. Las propiedades físicas de los plásticos cambian ya sea a su estado vítreo o cristalino a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea y a temperaturas superiores a ésta los polímeros se comportan como viscoelásticos. Las propiedades de un plástico pueden ser totalmente diferentes por encima o por debajo de esta temperatura.

El peso molecular de un polímero es de vital importancia en su aplicación, muchas propiedades del material polimérico dependen de él, como por ejemplo la solubilidad, derretimiento, viscosidad de la solución, resistencia a la tracción, tenacidad, comportamiento térmico, resistencia química, resistencia a la intemperie, maleabilidad, entre otros. Es por esta razón que los científicos e ingenieros deben ser capaces de entender y controlar las condiciones de síntesis que influyen en las propiedades del polímero resultante.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar experimentalmente una molécula de terpolímero de bajo peso molecular con tres monómeros (W1, W2 y W3), mediante una polimerización por radicales libres, para establecer condiciones de operación que permitan producir la molécula a escala semicomercial.

Objetivos específicos

- Analizar la variación del peso molecular del terpolímero modificando la cantidad de iniciador en la reacción
- Analizar la variación del peso molecular del terpolímero cambiando la cantidad del agente de transferencia de cadena en la reacción
- Aplicar un modelo matemático que permita correlacionar el peso molecular del terpolímero en función de las cantidades de iniciador y de agente de transferencia de cadena
- Sintetizar reacciones del terpolímero para comprender la variación de temperatura de transición vítrea modificando la composición inicial de monómeros
- Aplicar un análisis matemático del cambio de la temperatura de transición vítrea en función de la composición inicial de monómeros

Capítulo I

Antecedentes

1.1. ¿Qué son los polímeros?

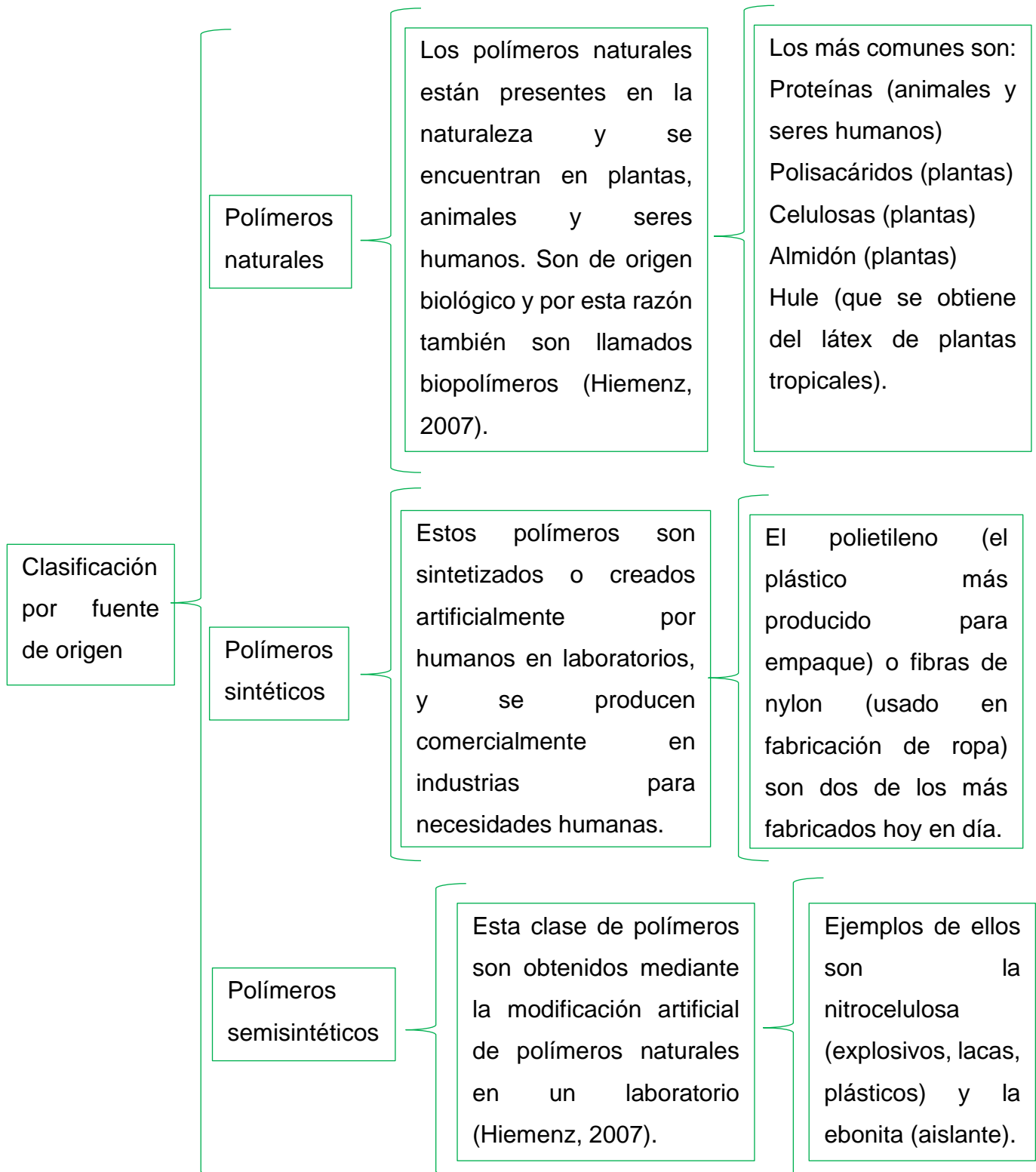
Los polímeros están en todas partes, en las botellas de agua, las fundas de celulares, la ropa deportiva, las llantas de un auto, las proteínas del cuerpo, el cabello, entre miles de ejemplos más. Los polímeros han existido de forma natural desde que la vida comenzó, en formas diversas como ADN, ARN, proteínas, polisacáridos, entre otros, y juegan un papel crucial en las plantas y la vida animal y por ende en la humana. Desde tiempo atrás el hombre ha explorado diversos polímeros naturales para proveer a su semejante de ropa, decoración, refugio, herramientas, armas, papeles de escritura y muchos otros requerimientos. De cualquier manera, es importante mencionar que no fue sino hasta el siglo XIX cuando la industria hizo descubrimientos importantes sobre la modificación de polímeros naturales (Young, 2011).

Los polímeros son macromoléculas construidas por la unión de muchas moléculas más pequeñas llamadas monómeros, existen cientos, miles o más de miles de moléculas unidas que forman a un polímero. Los tipos de reacciones que se utilizan para sintetizar polímeros se denominan polimerizaciones (Odian, 2004).

1.2. Clasificación de polímeros

Los polímeros se clasifican en diferentes tipos, dependiendo su origen, el modo de formación, tipo de estructura, su composición, comportamiento térmico, naturaleza química, aplicación, entre otros, como se describe a continuación (Bahadur, 2002).

1.2.1. Clasificación por fuente de origen



1.2.2. Clasificación basada en el comportamiento molecular

Las fuerzas intermoleculares son fuerzas que mantienen a los átomos unidos dentro de una molécula. La figura 1.1. resume la clasificación de los polímeros basado en su comportamiento molecular.

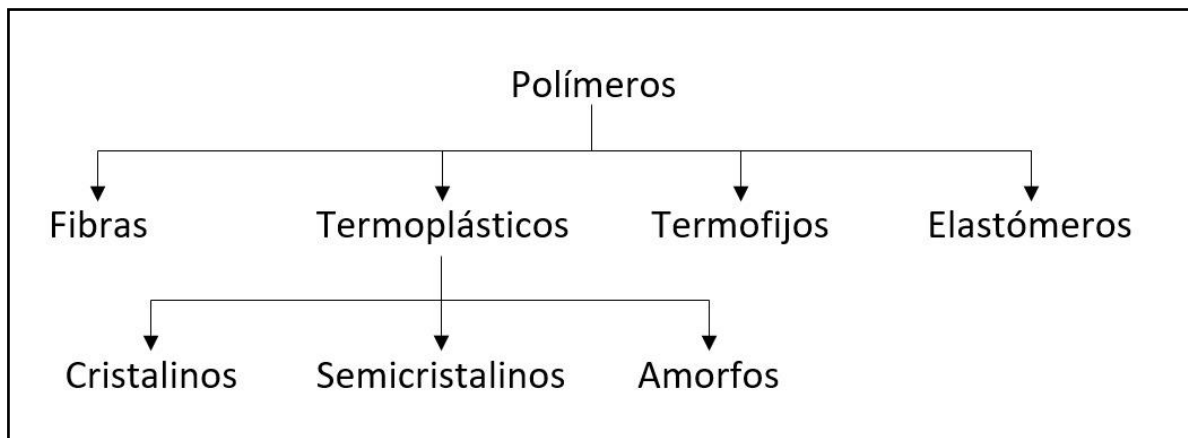


Figura 1.1. Clasificación de polímeros por comportamiento molecular.

Fuente: Propia, realizado en software Paint.

Teniendo en cuenta que las propiedades exhibidas por los materiales sólidos como los polímeros dependen en gran medida de estas fuerzas entre las moléculas se pueden clasificar en 4 tipos:

- Elastómeros

Los elastómeros son polímeros sólidos de naturaleza elástica. Cuando se dice elástico, se quiere decir que el polímero puede estirarse fácilmente aplicando fuerza, pero al quitar esta fuerza da como resultado que el material tome su forma original. Las cadenas de polímero son retenidas por las fuerzas intermoleculares más débiles, lo que permite que el polímero se estire.

Para estirarse, un elastómero debe estar por encima de su temperatura de transición vítrea y tener un bajo grado de cristalinidad. Las gomas y otros elásticos están hechos de elastómeros (Whisnant, 2019).

- Termoplásticos

En los termoplásticos las moléculas se mantienen unidas por fuerzas intermoleculares relativamente débiles para que el material se deforme cuando sea expuesto a una fuente de calor y vuelva a su estado original por enfriamiento, este proceso puede ser repetido (Whisnant, 2019).

Los polímeros termoplásticos se dividen en cristalinos, semicristalinos y amorfos. El estado físico depende de la temperatura, el peso molecular y la estructura química. Los termoplásticos amorfos son estructuras rígidas que carecen de forma definida, mientras que en los termoplásticos cristalinos las moléculas se encuentran ordenadas, por lo tanto, poseen una forma rígida, definida e incompresible (O'dian, 2004).

Ejemplos de termoplásticos amorfos son el poliestireno y el PVC (que se usa en la fabricación de tuberías). El PET o el propileno son ejemplo de termoplásticos semi-cristalinos.

- Termofijos

Un plástico termofijo se solidifica irreversiblemente cuando se calienta, generalmente son polímeros en redes tridimensionales en los que existe un alto grado de entrecruzamiento entre las cadenas del polímero, este entrecruzamiento restringe el movimiento de las cadenas y conduce a un material rígido. Los plásticos termofijos son fuertes y duraderos. Se utilizan principalmente en automóviles y construcción. También se utilizan para hacer juguetes, barnices, cascos de barcos y pegamentos (Whisnant, 2019).

Los polímeros termoplásticos y termofijos pueden también clasificarse en función de su comportamiento térmico. Los termoplásticos se pueden ablandar con calor una y otra vez para procesarlos en la forma deseada. Los residuos de termoplásticos pueden recuperarse y refabricarse mediante la aplicación de calor y presión. Por otro lado, los termofijos una vez formados resisten el ablandamiento por calor, la deformación mecánica y descomposición con solventes.

- Fibras

Esta clase de polímeros tienen apariencia de hilos, presentan fuertes fuerzas intermoleculares que les dan menos elasticidad y alta resistencia a la tracción. Las fuerzas intermoleculares pueden ser enlaces de hidrógeno o interacción dipolo-dipolo. Las fibras tienen puntos de fusión agudos y altos. Un ejemplo común es el de Nylon-66, que se usa en alfombras y prendas de vestir (O'dian, 2004).

1.2.3. Clasificación por mecanismos de reacción

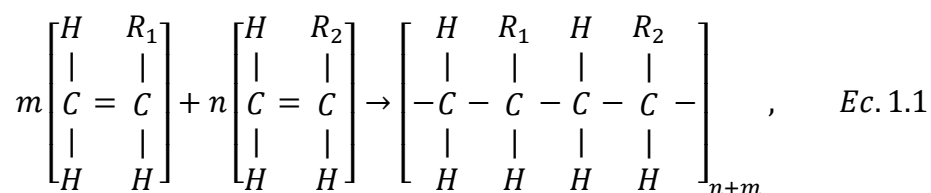
Los polímeros también se pueden clasificar según su mecanismo de polimerización. La polimerización es el proceso químico de unir monómeros para formar bloques de largas moléculas llamada polímeros, las moléculas de polímeros comerciales suelen contener miles de unidades repetidas de monómeros. La polimerización puede llevarse a cabo por diferentes métodos, los dos más comunes son la polimerización por *adición* y la polimerización por *condensación* (Ebnesajjad, 2016).

1.2.3.1. Polimerización por adición

En el método de adición la molécula de polímero crece por la suma de un nuevo monómero a la vez, mediante una reacción en cadena, esta reacción ocurre

por la apertura de un doble (más frecuentemente) o triple enlace en el monómero. Cada nueva unidad de monómero crea un sitio activo para el siguiente agregado, como se muestra en la ecuación 1.1. Muchos plásticos son formados por este método, por ejemplo, polietileno (PE), policloruro de vinilo (PVC), acrílicos, poliestireno (PS), politetrafluoroetileno (PTFE) y polioximetileno (POM) (Ebnesajjad, 2016).

Las unidades repetidas del polímero tienen la misma composición que el monómero que los forma (O dian, 2004).

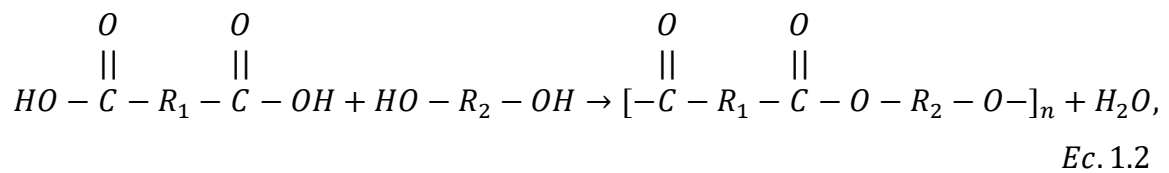


En esta polimerización primero una molécula denominada iniciador produce una especie iniciadora con un sitio activo, este sitio activo puede ser un radical, un catión o un anión. La polimerización ocurre por la propagación de los monómeros en los sitios activos activados por el iniciador, siendo aquí donde únicamente la reacción puede tomar lugar y por esta razón los monómeros no pueden reaccionar con otros monómeros. La unión del polímero se logra cuando un monómero se añade a la cadena y este monómero (radicalizado, anodizado o catonizado) regenera el sitio activo en la cadena. La cadena del polímero procede así sucesivamente por adición de cientos o miles de monómeros. El crecimiento de la cadena cesa cuando el sitio activo es destruido por uno o más terminadores, los cuales son moléculas especializadas que sirven para terminar la reacción (O dian, 2004).

1.2.3.2. Polimerización por condensación

Los polímeros de condensación son aquellos polímeros que fueron formados por monómeros polifuncionales entre varias reacciones de condensación de compuestos orgánicos con la eliminación de alguna molécula pequeña como agua o metanol como se muestra en la ecuación 1.2. Esta reacción reversible alcanza el equilibrio y se detiene a menos que la molécula pequeña se retire como subproducto. Entre los plásticos realizados de esta manera están el poliéster (subproducto metanol) y la poliamida (subproducto agua) (Ebnesajjad, 2016).

Estos son definidos de acuerdo con las unidades de monómeros que poseen de uno o diferentes tipos en sus enlaces (O dian, 2004).



Estas polimerizaciones proceden en reacciones paso a paso entre grupos funcionales de reactivos, es decir, un monómero con otro monómero forma un dímero, el dímero y otro monómero forman un trímero, el trímero y otro monómero forman un tetrámero y así sucesivamente hasta que termina la reacción. Lo que caracteriza a este tipo de reacciones es que la reacción ocurre entre cualquier especie presente en el sistema de reacción (O dian, 2004).

En la tabla 1.1 se resumen algunas características de la polimerización por adición y la polimerización por condensación.

Tabla 1.1. Reacciones de adición vs condensación.

Polimerización por adición	Polimerización por condensación
<ul style="list-style-type: none"> *Formación de cadenas de alto peso molecular desde el inicio de la polimerización *La concentración del monómero decrece a lo largo de la polimerización *No requiere purificación *A un tiempo determinado de reacción existen el polímero en crecimiento y el monómero *La síntesis se puede realizar en ausencia de un catalizador 	<ul style="list-style-type: none"> *El peso molecular incrementa conforme transcurre la reacción *Se requiere solvente para la reacción *Desaparición rápida del monómero *En un tiempo determinado existen, monómero, dímero, trímero, en general un polímero con n elementos *Requiere altos tiempos de reacción para conversiones altas y pesos moleculares altos *Formación de productos laterales (agua, metanol)

1.2.4. Clasificación basada en la estructura

Algunos polímeros consisten en una cadena larga de monómeros conectados, de estructura lineal (figura 1.2, etiqueta “linear”) (Ebnesajjad, 2016).

Cuando existe la presencia adicional de una cadena de polímero unida lateralmente a la cadena principal se habla de una estructura ramificada (figura 1.2, etiqueta “branched”). Las ramas pueden a su vez ser ramificadas, pero no se conectan a otra cadena de polímero, es decir, los extremos de las ramas no están conectados a otra cadena (Hiemenz, 2007).

En un polímero entrecruzado (también llamado polímero de red) (figura 1.2, etiqueta “crosslinked”), se conectan diferentes cadenas como si las ramas de un polímero ramificado estuvieran conectadas a diferentes cadenas de polímeros (Ebnesajjad, 2016).

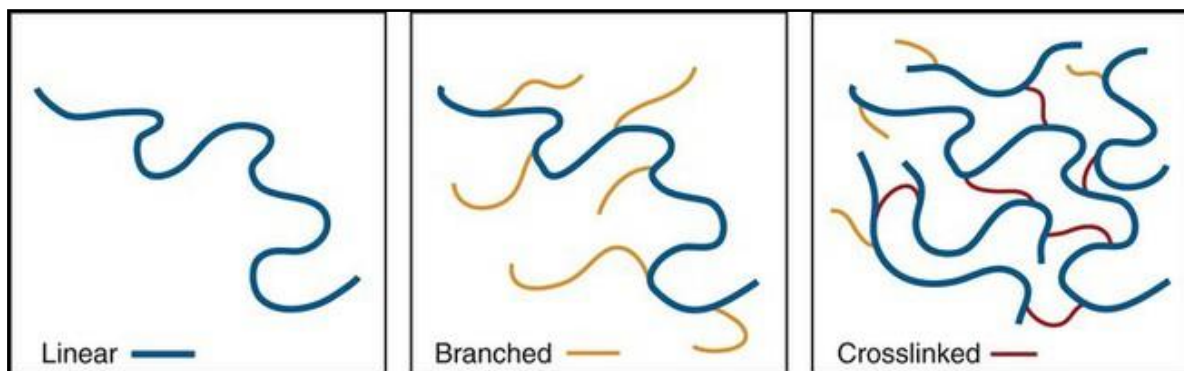


Figura 1.2. Clasificación de polímeros por estructura.
Fuente: <https://pocketdentistry.com/dental-polymers-2/>, recuperado 07/DIC/2019.

1.3. Polimerización por radicales libres

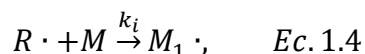
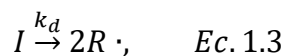
Las polimerizaciones por radicales libres son reacciones en cadena (sección 1.2.1) en las cuales la molécula de polímero crece con la adición de un monómero en la terminal de radical libre en el sitio activo del polímero. Como consecuencia, cada que se añade un monómero, el sitio activo se transfiere al nuevo final añadido a la cadena y así hasta que la reacción termina. Generalmente estas reacciones constan de tres pasos subsecuentes: iniciación, propagación y terminación (Odian, 2004).

Los radicales libres derivados de un iniciador que se utilizan para iniciar una polimerización son generados por la ruptura de enlaces covalentes vía homólisis térmica, homólisis fotoquímica o por un proceso de reducción de electrones (Matyjaszewski, 2002).

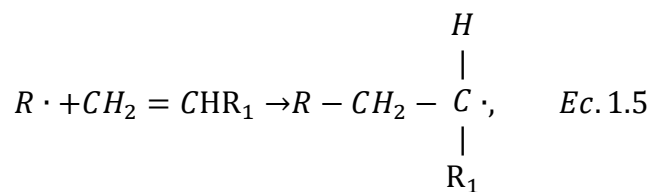
1.3.1. Iniciación

Los radicales libres son especies que poseen un electrón independiente (no apareado) en el enlace de una molécula, normalmente son altamente reactivos con un periodo corto de vida (Young, 2011).

Se considera que la etapa de iniciación involucra dos reacciones, la primera es la formación de radicales libres por un iniciador (ecuación 1.3) y la segunda la adición de estos radicales libres a la molécula del monómero para producir la cadena radical inicial (ecuación 1.4) (Odián, 2004).



Donde I es la especie iniciadora, $R \cdot$ representa un radical primario, k_d es la constante de disociación para el catalizador, k_i es la constante en el paso de iniciación, M es la molécula de monómero y $M_1 \cdot$ la cadena radical inicial. Para la polimerización de $CH_2 = CHR_1$, la ecuación 1.4 toma la forma de la ecuación 1.5:



1.3.1.1. Tipos de formación de radicales

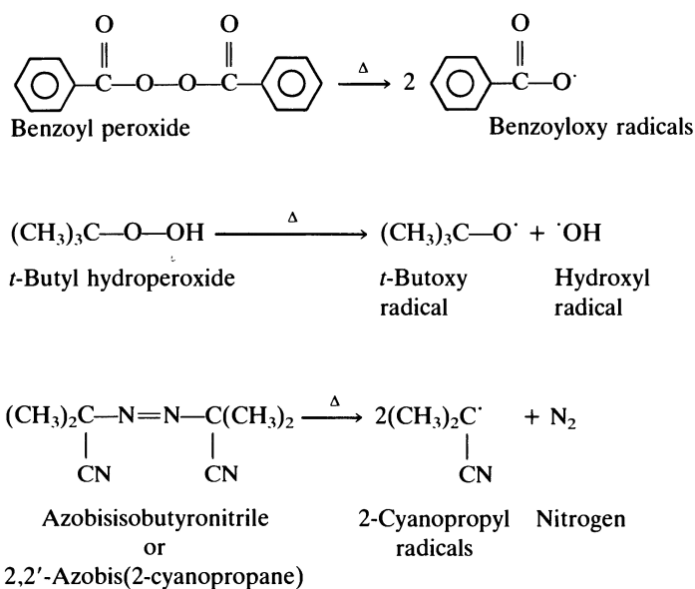
La homólisis se puede lograr por la aplicación de calor (Δ) para muchos compuestos, en particular con aquellos como los peróxidos ($-O-O-$) o los compuestos azo ($-N=N-$), como se ejemplifica en la figura 1.3, estos compuestos sufren termólisis en un rango de temperaturas de 50 °C a 100 °C (Young, 2011).

Muchas reacciones de óxido-reducción producen radicales que pueden ser usados para iniciar una polimerización. Los peróxidos en combinación con un agente reductor son una fuente común de radicales. Estas reacciones son utilizadas cuando se requiere reacciones a baja temperatura (Young, 2011).

Las polimerizaciones fotoquímicas ocurren cuando los radicales son producidos por radiación ultravioleta y radiación de luz visible en un sistema de reacción. En general, la absorción de luz resulta en una producción de radicales de una de dos maneras:

- Algún compuesto en el sistema entra en excitación por la absorción de energía y posteriormente se descompone para formar radicales
- O algún compuesto entra en excitación e interactúa con una segunda especie (transfiriendo energía o por reacción de reducción) para formar radicales derivados, último compuesto formado (Odián, 2004).

Algunos compuestos parecen entrar en polimerización espontánea cuando se calientan en ausencia de catalizadores. Esto se denomina iniciación térmica pura (Odián, 2004).



*Figura 1.3. Tipos de iniciadores vía iniciación térmica.
Fuente: Young and Lovell. (2000). Introduction to polymers.*

1.3.1.2. Eficiencia de un iniciador

La eficiencia (f) de un iniciador se define como la fracción de radicales producidos en una reacción homolítica que inician una cadena de polímeros. El valor de f es medido de 0 a 1, y usualmente es menor que la unidad (entre 0.3 y 0.8) debido a reacciones laterales (Odian, 2004).

Conforme las moléculas de iniciador se descomponen, los radicales resultantes pueden reaccionar con otro radical que se encuentre muy próximo o puede salir de allí y participar en otras reacciones, principalmente añadirse a un monómero. Esto se denomina “efecto jaula” y es la razón principal por la cual la eficiencia del iniciador es menor a la unidad (Matyjaszewski, 2002).

1.3.1.3. Iniciador AIBN

El 2,2'-Azobisisobutironitrilo (AIBN) es el compuesto azo más importante de esta clase de iniciadores. Este puede descomponerse por calor o luz y para formar radicales de carbono y moléculas de nitrógeno, los radicales formados son muy reactivos, y permiten la polimerización de diferentes tipos de monómeros vinílicos ($CH_2 = CHR_1$). La eficiencia común de un iniciador azo es aproximadamente entre 0.5 y 0.7 (Wako Chemicals Industries, 2018).

La reacción de “jaula” de los radicales primarios generados de la descomposición del AIBN llevan a la formación de pequeñas cantidades de metacrilonitrilo, sustancia que puede reaccionar con el monómero del sistema (Matyjaszewski, 2002).

1.3.1.4. Tiempo de vida media de un iniciador

La característica más importante de un iniciador de polimerización es su tasa de descomposición, expresada por su tiempo de vida media ($t_{1/2}$). El tiempo de vida media es el tiempo requerido para reducir la concentración original del iniciador al 50% a una temperatura dada. Con excepción de los hidroperóxidos, este tiempo se

determina mediante calorimetría diferencial de barrido – monitoreo de actividad térmica (DSC-TAM) de una solución del iniciador diluida en monoclorobenceno (Akzo Nobel, 2006).

El tiempo de vida media puede calcularse con la ecuación de Arrhenius:

$$k_d = A * e^{-\frac{Ea}{RT}}, \quad Ec. 1.6$$

$$t_{1/2} = \ln(2) / k_d, \quad Ec. 1.7$$

Donde k_d es la constante específica de disociación para el iniciador en 1/s, A es el factor de frecuencia de Arrhenius en 1/s, Ea es la energía de activación del iniciador en J/mol, R es la constante de los gases en J/mol/K, T es la temperatura en K y el tiempo de vida media $t_{1/2}$ está dado en segundos.

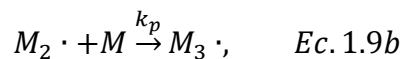
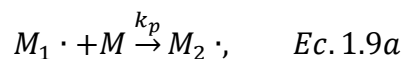
La concentración residual del iniciador puede calcularse mediante la ecuación:

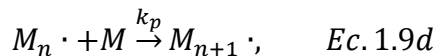
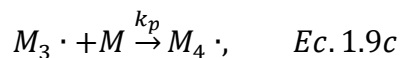
$$[I] = [I_0]e^{-k_d*t}, \quad Ec. 1.8$$

Donde t es el tiempo en segundos, $[I]$ concentración inicial del iniciador en el tiempo t , $[I_0]$ es la concentración original del iniciador (Young, 2011).

1.3.2. Propagación

La propagación consiste en el crecimiento de $M_1 \cdot$ por adiciones sucesivas de moléculas de monómero, cada adición crea un nuevo radical que tiene la misma identidad que el último monómero al que se agregó, solo que ahora la cadena es más larga. Las adiciones pueden ser representadas por las siguientes ecuaciones:





Donde k_p es la constante de propagación. El tiempo requerido para que cada monómero se adicione a la cadena es típico del orden de los milisegundos, ya que cientos de miles de adiciones pueden tomar lugar en poco segundos (Young, 2011).

1.3.3. Transferencia en cadena

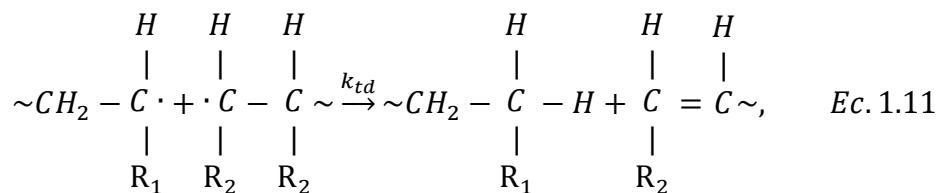
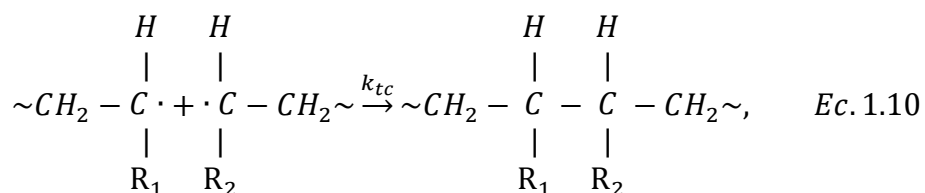
En muchos sistemas de polimerización se observa que el peso molecular del polímero es más bajo que el esperado, este efecto se debe a una terminación prematura del creciente polímero por la transferencia de un hidrógeno u otro átomo o especie a algún compuesto presente en el sistema, dígase iniciador, monómero, solvente o intencionalmente en agentes de transferencia de cadena.

La transferencia en cadena es una reacción de rompimiento, resulta en el decremento en el tamaño de la cadena de propagación, estas reacciones ocurren en la mayoría de las polimerizaciones de cadena y son reacciones en las cuales el sitio activo es transferido del final de una cadena activa a otra especie en el sistema de polimerización (O'dian, 2004).

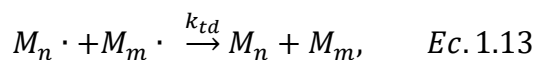
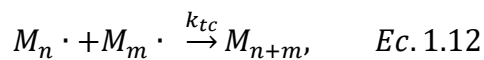
Un agente de transferencia de cadena es una sustancia capaz de reaccionar con el radical terminal de una cadena mediante una reacción en la que el radical original se desactiva y se genera un nuevo radical por una reacción de transferencia. El utilizar algunos agentes de transferencia de cadena llevan a la reducción del peso molecular. Algunos agentes comunes incluyen a los tioles, especialmente dodecil mercaptano (DDM), fenoles y carbonos halogenados como el tetracloruro de carbono como los más utilizados en una polimerización por radicales libres (Jahanzad, 1993).

1.3.4. Terminación

En el mismo instante que la propagación de la cadena cesa de crecer la reacción termina. La terminación ocurre con la eliminación de los radicales terminales por una reacción bimolecular entre radicales, dos radicales reaccionan el uno con el otro por combinación (acoplándose, ver ecuación 1.10), o más raramente por desproporción (ver ecuación 1.11), donde un radical de hidrógeno tipo beta es transferido a otro centro radical y esto resulta en la formación de dos moléculas de polímero, una saturada y la otra insaturada (Odian, 2004).



La terminación puede ocurrir por una combinación de acoplamiento y desproporción. Los dos modos de terminación en términos generales se representan de la siguiente manera:



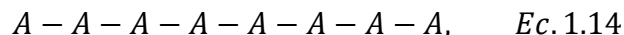
Donde k_{tc} y k_{td} son las constantes de reacción para terminación por combinación y terminación por desproporción, respectivamente.

1.4. Copolímeros

La realización de reacciones de copolimerización es muy importante desde el punto de vista tecnológico y educativo, estas reacciones ayudan a incrementar notablemente la habilidad del científico de polímeros de crear un polímero con propiedades deseadas.

1.4.1. Homopolímeros

El término homopolimerización se usa con frecuencia para distinguir la polimerización de un monómero individual de un proceso de copolimerización. La definición formal de un homopolímero es un polímero derivado de una sola especie de monómero (ecuación 1.14), los mecanismos de reacción explicados hasta este punto han sido basados en este concepto.



1.4.2. Copolímeros

Un copolímero es un polímero formado cuando dos (o más) monómeros se incorporan en la misma cadena, opuesto al homopolímero, aunque el término copolímero hace referencia a dos monómeros o más, si se utilizan tres monómeros también se le denomina terpolímero (Ebnesajjad, 2016).

El caso más simple de polimerización multicomponente es una copolimerización binaria, los terpolímeros son sistemas con tres componentes que son utilizados para generar materiales con ciertas propiedades. Para tal producto se debe describir la composición del terpolímero, la cual está directamente ligada a sus propiedades físicas y también a la cinética de polimerización (Kazemi, 2014).

Las ventajas de estas estructuras es que una molécula puede poseer propiedades de los monómeros que la conforman, esta posibilidad no existe en moléculas simples como los homopolímeros los cuales únicamente poseen las propiedades de un único monómero (Bahadur, 2002).

La copolimerización es usada para alternar propiedades en los polímeros tales como cristalinidad, flexibilidad, temperatura de fusión, temperatura de transición, dureza, entre otras (O dian, 2004).

Dado que un copolímero consiste en al menos dos tipos de unidades repetidas, los copolímeros pueden ser clasificados basados en cómo estas unidades están acomodadas a lo largo de la cadena. Estas clasificaciones incluyen:

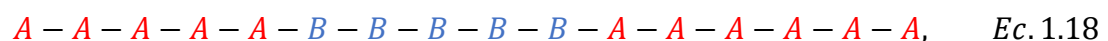
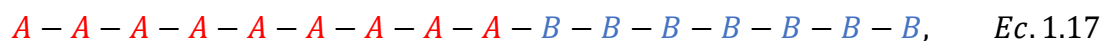
- Alternados: Estos tienen únicamente dos tipos de unidades repetidas y presentan un arreglo de uno a uno, según se muestra en la ecuación 1.15.



- Aleatorios: El acomodo de las unidades es totalmente aleatorio, no existe un patrón predecible, ejemplo ecuación 1.16.



- Bloque: Son cadenas lineales en el cual una unidad se presenta en una secuencia larga del mismo tipo y alterna después con la otra unidad. Estas cadenas pueden segmentarse en diferente número de bloques, la ecuación 1.17 muestra un ejemplo de un copolímero tipo dibloque y la ecuación 1.18 un copolímero tipo tribloque.



Dependiendo el sistema que se estudia es el método de caracterización que se utiliza, esto es porque las diversas moléculas existentes reaccionan mejor con ciertas técnicas que con otras, incluso en los sistemas se llegan a utilizar varios métodos para complementar y poder determinar la composición del polímero. Algunas de las técnicas de caracterización más comunes son:

- Espectroscopia de infrarrojo
- Análisis de grupos
- Cromatografía
- Viscosimetría
- Difracción de rayos X
- Ultra centrifugación
- Resonancia magnética nuclear

La importancia de estas caracterizaciones radica en la determinación de los pesos moleculares promedio, determinar la distribución molar de masa, dimensionar la molécula, calcular las composiciones globales, mostrar estructuras químicas básicas y detallar microestructuras moleculares (Young, 2011).

1.5.1. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite determinar la cantidad de calor ya sea absorbida o liberada por una sustancia que sufre un cambio físico o químico. Tal cambio altera la energía interna de la sustancia. A presión constante la energía interna se conoce como entalpía (H). El flujo de calor es medido como una función del tiempo y/o temperatura (Ehrenstein, 2004).

Los procesos en donde se incrementa la entalpía como la fusión, la evaporación o la transición vítrea son endotérmicos, mientras que en aquellos donde disminuye como la cristalización o descomposición son exotérmicos.

1.5.1.1. Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea (T_g), es aquella temperatura en la cual ocurre la mitad del cambio en el calor específico (Ehrenstein, 2004).

Esta es una propiedad importante cuando se considera un polímero para un fin en particular. Por debajo de esta temperatura las propiedades físicas de los plásticos cambian ya sea a su estado vítreo o cristalino. Por encima de la T_g los polímeros se comportan como viscoelásticos. Por debajo de la T_g las moléculas de un plástico tienen muy poca movilidad. Esta propiedad usualmente se aplica a plásticos total o parcialmente amorfos. Las propiedades de un plástico pueden ser totalmente diferentes por encima o por debajo de esta temperatura. El valor de la T_g depende de la velocidad de deformación y la velocidad de enfriamiento o calentamiento, por lo que no hay un valor exacto para ella (Ebnesajjad, 2016).

1.5.2. Cromatografía de permeación en gel

La cromatografía de permeación en gel (GPC), es una técnica usada para determinar la distribución de pesos moleculares promedio de una muestra de polímero. Usando los detectores y procedimiento adecuados es posible obtener cualitativamente información de la longitud de las ramificaciones o determinar la distribución de composición de los copolímeros (Cheremisinoff, 1996).

1.5.2.1. Peso molecular

El peso molecular de un polímero es de vital importancia en la síntesis del polímero y en su aplicación, los químicos con frecuencia utilizan el término peso molecular para describir el tamaño de la molécula, sin embargo, es más preciso utilizar masa molar (g/mol) para este fin, el promedio de peso molecular en número

(M_n) se determina por métodos experimentales contando el número de moléculas en una muestra de polímero, este número no presenta unidades (O'dian, 2004).

El peso molecular en número (a partir de aquí simplemente peso molecular) es la suma de las masas atómicas de todos los átomos de una molécula de un compuesto específico. No todas las moléculas de un polímero de un particular grado tienen exactamente el mismo peso molecular, existe un rango de distribución. Muchas propiedades del material polimérico como por ejemplo la solubilidad, punto de ablandamiento, viscosidad de la solución, resistencia a la tracción, tenacidad, comportamiento térmico, resistencia química, resistencia a la intemperie, maleabilidad, entre otros, dependen del peso molecular (Bahadur, 2002).

Normalmente, los pesos moleculares más altos están asociados con propiedades físicas más altas, mientras que los pesos moleculares más bajos están asociados con propiedades más bajas. Se han descrito muchos métodos para determinar el peso molecular de los polímeros, como lo son: grado de polimerización y distribución del peso molecular.

1.6. Métodos numéricos

Los métodos numéricos constituyen técnicas mediante las cuales es posible formular problemas matemáticos, de tal forma que puedan resolverse utilizando operaciones aritméticas. Aunque existen muchos tipos de métodos numéricos, estos comparten una característica común: invariablemente requieren de un buen número de tediosos cálculos aritméticos. Debido al desarrollo de computadoras digitales eficientes y rápidas, el papel de los métodos numéricos en la solución de problemas en ingeniería ha aumentado de forma considerable en los años recientes (Chapra, 2007).

Los métodos numéricos son herramientas muy poderosas para la solución de problemas. Son capaces de manipular sistemas de ecuaciones grandes, manejar

no linealidades y resolver geometrías complicadas, comunes en la práctica de la ingeniería, y a menudo, imposibles de resolver en forma analítica (Chapra, 2007).

1.6.1. Ajustes de datos

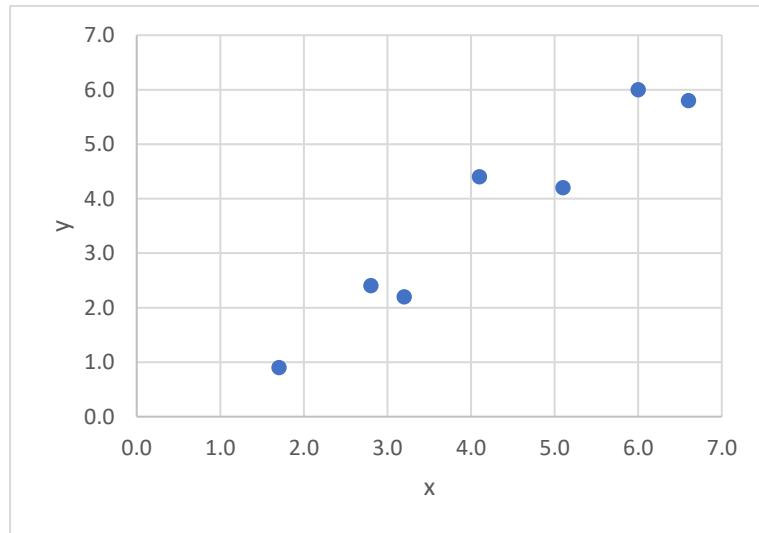
En ingeniería con frecuencia se tienen datos experimentales obtenidos en pruebas de laboratorio. Sin embargo, muchas veces estos datos tienen una dispersión alrededor del valor esperado (figura 1.4), los ajustes de datos, como interpolación, regresión lineal, regresión polinomial (cuadrática, cúbica, de cuarto orden, etc.) o regresión multilineal de datos calculan los valores intermedios entre estos datos definidos.

Una estrategia muy común en el área de ingeniería consiste en obtener una función de aproximación que se ajuste a la forma o a la tendencia general de los datos (figura 1.5), sin coincidir necesariamente en todos los puntos. La figura 1.5 ilustra cómo se utiliza una línea recta para caracterizar de manera general la tendencia de los datos sin pasar a través de algún punto en específico (Chapra, 2007).

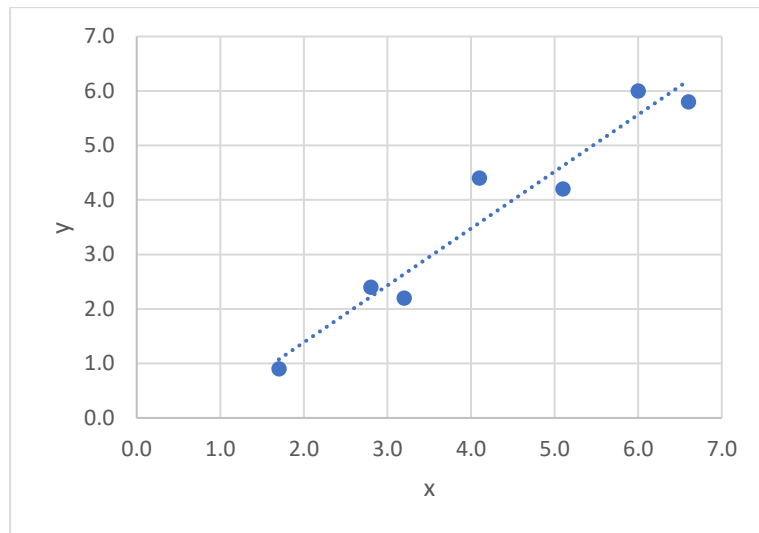
Un método relativamente sencillo es la técnica denominada regresión por mínimos cuadrados, el cual consiste en ajustar una línea recta a un conjunto de observaciones definidas por puntos de la forma: $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$. Y se basa en la expresión matemática:

$$y = b + mx + e, \quad \text{Ec. 1.21}$$

Donde b y m son coeficientes que representan la intersección al origen y la pendiente respectivamente, e es el error total, x es la variable independiente y y es la variable dependiente.



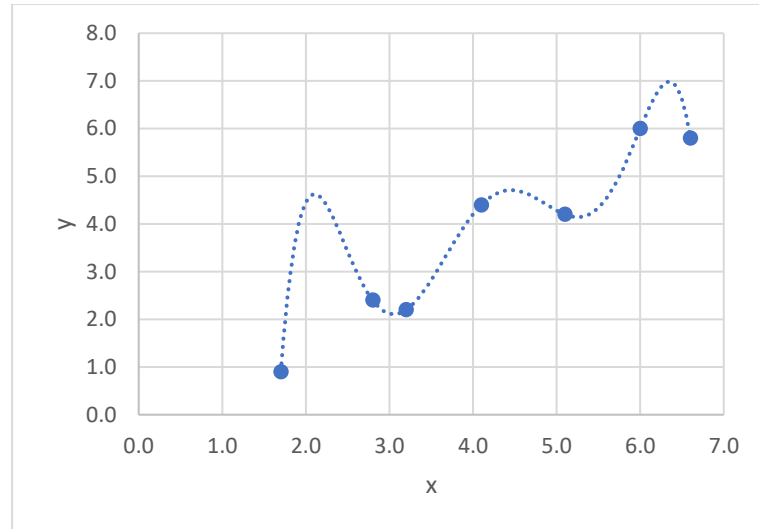
*Figura 1.4. Datos aleatorios de un experimento.
Fuente: Propia de datos aleatorios, graficado en Microsoft Excel.*



*Figura 1.5. Regresión por mínimos cuadrados de datos aleatorios de un experimento.
Fuente: Propia de datos aleatorios, graficado en Microsoft Excel.*

Para dejar de lado toda esta subjetividad se debe encontrar un criterio para establecer una base para el ajuste. Una mejor aproximación para lograr la línea de la figura 1.6 es encontrar la ecuación para un polinomio de n -ésimo orden esta dado por la ecuación 1.22, dados $n + 1$ puntos de datos, hay uno y sólo un polinomio de grado n que pasa a través de todos los puntos (Chapra, 2007).

$$f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots + a_nx^n, \quad \text{Ec. 1.22}$$



*Figura 1.6. Ajuste polinomial de datos aleatorios de un experimento.
Fuente: Propia de datos aleatorios, graficado en Microsoft Excel.*

1.7. Resinas SMA

Una resina SMA es una familia de copolímeros multifuncionales de bajo peso molecular que incluye los monómeros W1 y W3 (Cray Valley, 2010).

Es bien sabido que la copolimerización de W1 y W3 tiene mucha tendencia a formar copolímeros alternados; sin embargo, se ha encontrado que se puede obtener un copolímero aleatorio cuando la polimerización se lleva a cabo a una temperatura relativamente alta o en presencia de un solvente polar. Este copolímero aleatorio es apreciado por ser la opción más económica para estructurar componentes de interiores en automóviles, así como también de muchas aplicaciones industriales dado que exhibe buena resistencia térmica, miscibilidad con otros polímeros, y compatibilidad con fibras de vidrio (Yao, 1998).

También pueden funcionar como tenso activos poliméricos en aplicaciones de dispersantes y emulsificantes, como agentes de entrecruzamiento de alta

funcionalidad o como moléculas intermedias en la producción de polímeros de especialidad.

Estas resinas en su forma de sólidos pesados son conocidos por su alta funcionalidad, altas propiedades térmicas y bajas viscosidades, en su modo de sales y soluciones acuosas por su bajo color y bajo contenido de sustancias orgánicas volátiles (Cray Valley, 2010).

1.7.1. Aplicaciones

Estas resinas se utilizan comúnmente en adhesivos para etiquetas de botellas y recubrimientos resistentes a la luz en tableros de circuitos, promueven resistencia al agua, adhesión, fuerza, durabilidad, flexibilidad, claridad y alta resistencia a la temperatura.

Este compuesto tiene amplias aplicaciones en el dimensionamiento de papel, los recubrimientos en polvo, los pigmentos, tintas, barnices, recurtido de cuero, procesamiento y en la fabricación de microelectrónicos, limpiadores de alfombras y productos de cuidado para el piso (Cray Valley, 2010).

Dentro de la aplicación de dimensionamiento de papel, una resina SMA en combinación con almidón da como un resultado un producto con propiedades mejoradas como: alta resistencia al agua (bajo valor de COBB (valor de absorción de agua), si el valor de COBB es bajo indica que la sustancia puede resistir la penetración y retención de humedad. Por el contrario, si es alto tiene la habilidad de absorber y retener humedad); mayor resistencia a la tinta (alto valor de HST (prueba del tamaño de hércules)), mejor capacidad de impresión, incluyendo por chorro o vía laser y baja porosidad de aire (Cray Valley, 2010).

Del documento “Product Bulletin – SMA Multi-functional resins” de la marca Cray Valley, se extrae la tabla 1.2. En esta tabla se detallan los pesos moleculares de cada resina en base a su relación molar de W1 y W3.

Tabla 1.2. Propiedades de una resina SMA.

Producto	Relación molar SMA	Mn
SMA® 1000	1:1	2100
SMA® 2000	2:1	2700
SMA® 3000	3:1	2700
SMA® EF-30	3:1	3050
SMA® EF-40	4:1	3600
SMA® EF-60	6:1	5500
SMA® EF-80	8:1	7500

Capítulo II

Metodología

La metodología presentada en este capítulo muestra el diseño de experimentos realizados en esta tesis.

Primero la selección de una reacción base con tres monómeros (terpolimerización) y sustancias que se incluyen dentro de la reacción (solvente, iniciador y agente de transferencia de cadena).

La reacción base comprende el desarrollo de una serie de reacciones para determinar cómo varía el peso molecular del producto final en función del cambio en el agente de transferencia de cadena e iniciador utilizados en la reacción. Estas reacciones se realizan bajo un estricto control de la reacción en un reactor especializado.

Con los resultados obtenidos en las pruebas del primer diseño, se propone un nuevo experimento del mismo terpolímero, en otro sistema de reacción, pero realizando reacciones a diversas composiciones de cada monómero para conformar una red de temperaturas de transición vítrea en función de la composición de estos.

Finalmente se describen las metodologías y equipos empleados en las técnicas de caracterización que ayudaron en el análisis de los productos de cada reacción.

2.1. Sistema de reacción: terpolímero

2.1.1. Monómeros

La necesidad de crear un producto comercial brinda la oportunidad de trabajar una resina ya conocida por su amplia gama de aplicaciones y mejorarla. En este caso se toma como base la resina de W1 y W3.

Del documento “Product Bulletin – SMA Multi-functional resins” de la marca (Cray Valley, 2010), los pesos moleculares de las resinas oscilan entre las 2100 y las 7500 unidades (véase tabla 1.2) dependiendo la relación molar de W1-W3.

Por razones de confidencialidad de la empresa Resirene los monómeros utilizados son nombrados W1, W2 y W3.

Para la experimentación se fijó como objetivo un peso molecular de 3600 unidades, dato extraído de la tabla 1.2 de la resina SMA® EF-40. La tabla 2.1 muestra las composiciones de cada monómero que se utilizaron en cada reacción definida en el diseño de experimentos de las pruebas en el reactor PARR; estos datos son obtenidos a partir de la conversión molar a másica de la resina ya mencionada.

Tabla 2.1. Estequiometría másica de monómeros para la terpolimerización.

Sustancia	% (p/p)
W1	60
W2	20
W3	20
Mezcla de monómeros	100

Se observa que el monómero W2 tiene propiedades similares al monómero W1 con la diferencia de tener un valor de temperatura de transición vítrea mayor, de 171.85 °C, mientras que la de W1 es 100 °C.

2.1.2. Iniciador

Dado que se realizará una reacción de polimerización por radicales libres es importante seleccionar un iniciador que ayudará a comenzar la reacción.

El iniciador AIBN se estudió previamente en la polimerización de W1, estos datos fueron reportados en una bitácora de laboratorio de la empresa Resirene en el año 2018, por el departamento de “caracterización y síntesis” de la empresa; donde se realizó la parte experimental de la tesis.

2.1.3. Agente de transferencia de cadena

El agente de transferencia n-dodecil mercaptano (n-DDM), se encuentra entre los más utilizados en una polimerización por radicales libres.

2.1.4. Solvente

Se realizó un estudio preliminar de solubilidad de la mezcla de reacción, en este estudio se encontró que el solvente metil etil cetona (MEC) fue el más conveniente para llevar a cabo la reacción. Además, el disolvente es del tipo polar funcional para los monómeros utilizados. Estos datos están registrados en una bitácora de laboratorio de la empresa Resirene con fecha del año 2019.

2.1.5. Origen y características de reactivos

La tabla 2.2 muestra algunas características de los reactivos utilizados en la terpolimerización, estos datos son extraídos de la información documentada de cada reactivo que se encuentra en el laboratorio de “caracterización y síntesis” de la empresa Resirene.

Los datos de peso molecular y densidad de la tabla 2.2 se utilizan para realizar los cálculos estequiométricos de las diversas reacciones realizadas. Los grados de pureza de los reactivos permiten estandarizar la calidad de los productos obtenidos.

Tabla 2.2. Lista de reactivos utilizados en la terpolimerización.

Sustancia	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/ml)	Origen	Grado	Tratamiento previo a la reacción
W1	104.15	0.909	LyondellBasell	Industrial	Remoción de inhibidor con alúmina
W2	118.18	0.910	Sigma-Aldrich	Reactivo	-
W3	98.06	1.480	Mexichem	Industrial	Disolución con solvente (MEC)
AIBN	164.21	1.100	N/A-	Laboratorio	-
n-DDM	202.40	0.850	Sigma-Aldrich	Reactivo	-
MEC	72.11	0.805	N/A-	Industrial	-

2.2. Diseño de experimento: terpolímero en reactor PARR

La reacción principal del terpolímero será utilizando los monómeros de W1, W2 y W3, en una polimerización por radicales libres. Se espera que el producto sea un terpolímero aleatorio.

En esta sección se describe el diseño de experimento que se llevó a cabo en el reactor a presión (reactor PARR, ver sección 2.2.3). Este experimento permite que la reacción del terpolímero se lleve a cabo bajo un control de temperatura y con agitación constante, el producto obtenido fue analizado y caracterizado bajo las técnicas descritas en la sección 2.4, se observó a través de datos el comportamiento del peso molecular del nuevo polímero en función de la cantidad de agente de transferencia de cadena e iniciador.

2.2.1. Mezcla de reacción de monómeros en el reactor PARR

En la síntesis del terpolímero se utilizaron los monómeros de W1, W2 y W3, en una solución de metil etil cetona (ver sección 2.2.2). La tabla 2.1 muestra los porcentajes en masa (% p/p) utilizados de cada monómero en cada una de las reacciones realizadas en el reactor PARR.

La mezcla de reacción es un líquido transparente y poco turbio (figura 2.1), de manipulación peligrosa, ya que es muy explosivo e inflamable, por esa razón para su manejo se utilizó equipo de protección personal completo (guantes, camisola de manga larga, gafas de seguridad, respirador y botas de seguridad).



Figura 2.1. Mezcla de reacción de monómeros.

Fuente: Laboratorio de caracterización y síntesis de polímeros. (RESIRENE S.A. de C.V.).

2.2.2. Agente de transferencia de cadena, iniciador y solvente en reactor PARR

Las cantidades de iniciador (AIBN) y agente de transferencia de cadena (n-DDM) fueron variadas en las diferentes reacciones para determinar el comportamiento del peso molecular del producto. **La proporción exacta de estas sustancias no se muestra por razones de confidencialidad de la empresa Resirene.** En la tabla 2.3 y en las siguientes referencias estas cantidades son denominadas como A1, A2, A3 y A4 para las cantidades de iniciador y N1, N2, N3, N4, N5 y N6 para las cantidades de agente de transferencia de cadena.

La tabla 2.3 muestra todos los experimentos realizados en el reactor PARR; donde las abreviaturas E 1, E 2 y así sucesivamente indican el número de experimento.

Tabla 2.3. Tabla de experimentos realizados en el reactor PARR.

		n-DDM (%)					
		N1	N2	N3	N4	N5	N6
AIBN (%)	A1	E 1					
	A2		E 2	E 6	E 10	E 11	E 12
	A3		E 4	E 3	E 9		
	A4		E 8	E 7	E 5		

- Los eventos de la tabla 2.3 fueron realizados siguiendo la siguiente dinámica:
 - El experimento 1 es el experimento base (véase sección 2.1.1).
 - Los experimentos 2, 3, 4, 5 son una continuación aleatoria del experimento base, a partir de estos datos se observó que el peso molecular efectivamente está en función de la cantidad de agente de transferencia de cadena y de iniciador utilizados en la reacción.
 - Los experimentos 6, 7, 8, 9 y 10 se llevaron a cabo para completar la matriz de datos necesaria (ver anexo A) para realizar un análisis multilineal con el cual poder llegar al peso molecular objetivo.
 - Una vez realizado el análisis de los datos (ver sección 3.1), se obtuvo un valor para cada variable independiente (ATC e iniciador) con el cual

se logrará el valor objetivo de la variable dependiente (peso molecular). Estos datos llevaron a realizar el experimento 11.

- El valor obtenido en el experimento 11 no fue suficiente para lograr el resultado deseado, probablemente por la aleatoriedad de los datos, sin embargo, una nueva lectura de los datos (ver sección 3.1.1) indicó que los valores de peso molecular a un porcentaje de iniciador tenían tendencia lineal, lo que llevó a plantear un nuevo experimento.
- Finalmente, se realizó un análisis polinomial de segundo orden (ver sección 3.3) tomando los datos a la cantidad de iniciador de los experimentos 2, 6, 10, 11 y haciendo una simulación de la ecuación se determinó la cantidad de ATC. Este fue el experimento 12. El experimento 12 llevó a la obtención del resultado deseado.

2.2.3. Control de reacción

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor a presión con capacidad de 1 galón, de material acero inoxidable, marca PARR modelo 4848 B (figura 2.2) en una atmósfera de nitrógeno. El control de la reacción fue mediante el método PID y se mantuvo mediante un software especializado del equipo. Cada prueba tuvo condiciones idénticas, con una agitación de 50 revoluciones por minuto, temperatura de mezcla de 90 °C y presión de 6.5 psi, además de una duración aproximada de 5 horas (este tiempo derivado del análisis del tiempo de vida medio del iniciador AIBN, ver sección 1.3.1.3).



Figura 2.2. Reactor PARR 4848 B con controlador PID.

Fuente: Laboratorio de caracterización y síntesis de polímeros. (RESIRENE S.A. de C.V.).

El calentamiento de la mezcla se realizó con una parrilla de calentamiento integrada en el reactor PARR, el enfriamiento se logró gracias al serpentín integrado en el reactor (figura 2.2) y el equipo térmico marca “JULABO” modelo CF 31 (figura 2.3), el cual hacía circular aceite térmico H-10, la temperatura se mantuvo ± 1 °C toda la reacción.



*Figura 2.3. Sistema de control de enfriamiento JULABO.
Fuente: Laboratorio de caracterización y síntesis de polímeros. (RESIRENE S.A. de C.V.).*

2.3. Diseño de experimento: terpolímero en viales

Estas reacciones se llevaron a cabo en viales (recipientes de vidrio con capacidad de 10 mL, ver figura 2.4), los experimentos se realizaron en una parrilla de baño seco para viales (figura 2.5).



*Figura 2.4. Viales de laboratorio, prueba de terpolímero.
Fuente: Laboratorio de caracterización y síntesis de polímeros. (RESIRENE S.A. de C.V.).*

El diseño de este experimento tiene como finalidad obtener el comportamiento de la temperatura de transición vítrea del terpolímero en función de la composición de monómeros utilizados en la reacción.

2.3.1. Composiciones de monómeros en pruebas de viales

Las tablas 2.4.1 a 2.4.11 muestran todos los experimentos realizados en viales, 66 en total (figura 2.4), en cada tabla se observa la variación de cada monómero.

Tabla 2.4.1. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 1-6.

Experimento	W ₁	W ₂	W ₃
1	100	0	0
2	95	5	0
3	90	10	0
4	85	15	0
5	80	20	0
6	75	25	0

Tabla 2.4.2. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 7-12.

Experimento	W ₁	W ₂	W ₃
7	95	0	5
8	90	5	5
9	85	10	5
10	80	15	5
11	75	20	5
12	70	25	5

Tabla 2.4.3. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 13-17.

Experimento	W ₁	W ₂	W ₃
13	90	0	10
14	85	5	10
15	80	10	10
16	75	15	10
17	70	20	10
18	65	25	10

Tabla 2.4.4. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 19-24.

Experimento	W ₁	W ₂	W ₃
19	85	0	15
20	80	5	15
21	75	10	15
22	70	15	15
23	65	20	15
24	60	25	15

Tabla 2.4.5. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 25-30.

Experimento	W ₁	W ₂	W ₃
25	80	0	20
26	75	5	20
27	70	10	20
28	65	15	20
29	60	20	20
30	55	25	20

Tabla 2.4.6. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 31-36.

Experimento	W ₁	W ₂	W ₃
31	75	0	25
32	70	5	25
33	65	10	25
34	60	15	25
35	55	20	25
36	50	25	25

Tabla 2.4.7. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 37-42.

Experimento	W ₁	W ₂	W ₃
37	70	0	30
38	65	5	30
39	60	10	30
40	55	15	30
41	50	20	30
42	45	25	30

Tabla 2.4.8. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 43-48.

Experimento	W ₁	W ₂	W ₃
43	65	0	35
44	60	5	35
45	55	10	35
46	50	15	35
47	45	20	35
48	40	25	35

Tabla 2.4.9. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 49-54.

Experimento	W ₁	W ₂	W ₃
49	60	0	40
50	55	5	40
51	50	10	40
52	45	15	40
53	40	20	40
54	35	25	40

Tabla 2.4.10. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 55-60.

Experimento	W ₁	W ₂	W ₃
55	55	0	45
56	50	5	45
57	45	10	45
58	40	15	45
59	35	20	45
60	30	25	45

Tabla 2.4.11. Diseño de terpolímero en viales, experimentos 61-66.

Experimento	W ₁	W ₂	W ₃
61	50	0	50
62	45	5	50
63	40	10	50
64	35	15	50
65	30	20	50
66	25	25	50

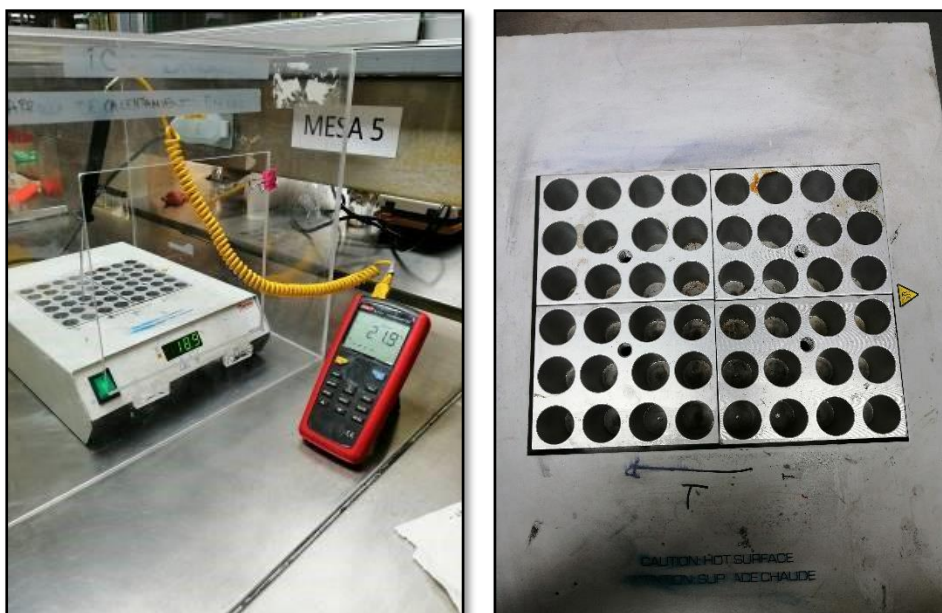
2.3.2. Solvente en pruebas de viales

El solvente que se utilizó fue metil etil cetona en un porcentaje del 50 % (w/w) (sobre la mezcla de monómeros).

2.3.3. Sistema de reacción en pruebas de viales

Las pruebas se realizaron en una parrilla de baño seco para viales marca Thermo Scientific tipo Multi-Block (figura 2.5), con capacidad para 48 viales. Se efectuaron dos corridas, la primera con los experimentos del 1 al 36, y la segunda

con los experimentos del 37 al 66. En las reacciones en viales no se contó con un sistema de control preciso, la temperatura varió ± 10 °C, el monitoreo de la temperatura se realizó con un termómetro digital marca UNI-T modelo UT322 (figura 2.5).



*Figura 2.5. Parrilla de baño seco para viales y termómetro digital.
Fuente: Laboratorio de caracterización y síntesis de polímeros. (RESIRENE S.A. de C.V.).*

2.4. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización aplicadas a las muestras de los polímeros permitieron correlacionar propiedades, comprobar productos y monómeros restantes y tener referencia para contrastar con los objetivos propuestos. Cabe mencionar que ninguna técnica es infalible y única, todas son complementarias y en conjunto permiten comprender mejor los datos.

2.4.1. Análisis con cromatografía de permeación en gel (GPC)

El análisis de pesos moleculares se realizó mediante cromatografía de permeación en gel con detección de índice de refracción y detección UV.

Para el análisis de las muestras se requirió de una preparación previa la cual consiste en disolver una muestra con concentración de 1mg/ml en tetrahidrofurano (THF) durante un periodo de 24 horas.

El equipo utilizado fue un “Knauer series 1100” (figura 2.6), equipado con dos columnas “PSS DVS Linear de 5 μm ” y dos detectores “Knauer Smartline UV 2500”. Para la fase móvil se utilizó tetrahidrofurano con flujo de 1ml/min. El análisis de las muestras se realizó a temperatura de 40°C y se inyectó un volumen de 40 μL .



Figura 2.6. Knauer series 1100.

Fuente: Laboratorio de caracterización y síntesis de polímeros. (RESIRENE S.A. de C.V.).

2.4.2. Análisis con calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis de calorimetría diferencial de barrido se utilizó para obtener la temperatura de transición vítrea de los polímeros.

Se utilizó un equipo de la compañía TA Instruments, modelo Q1000 para realizar este análisis (figura 2.7).

Para cada análisis se requirieron entre 3.5 y 5 mg de muestra en una celda del equipo. Se utilizó el método integrado del equipo "HEAT/COOL/HEAT" con una temperatura inicial de 0°C hasta 250°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.



*Figura 2.7. Equipo de termo análisis DSC Q1000 de TA instruments.
Fuente: Laboratorio de caracterización y síntesis de polímeros. (RESIRENE S.A. de C.V.).*

Capítulo III

Resultados y discusión

En este capítulo se presenta la caracterización de los terpolímeros finales, el análisis de la red de temperatura de transición vítrea y el contraste de la experimentación contra los modelos matemáticos realizados.

Se realizan las primeras reacciones, con los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización se analizan los datos, y las lecturas de los datos permiten ir aplicando análisis de regresiones lineales, polinomiales y del tipo multipolinomial, de esta forma se permite ir avanzando en las pruebas y realizando nuevas reacciones del terpolímero, hasta lograr el objetivo.

Una vez obtenidas las cantidades necesarias de iniciador y agente de transferencia de cadena estas cantidades sirven para proponer el diseño de experimento siguiente que es el de composición del terpolímero contra temperatura de transición vítrea. Se estudio la red de datos obtenidos en estas pruebas y se aplicaron diversos análisis numéricos para encontrar correlaciones entre las composiciones iniciales y la temperatura de transición vítrea.

3.1. Peso molecular: terpolímero en reactor PARR

3.1.1. Experimentos del 2 al 10

La tabla 3.1 muestra los resultados de los experimentos planteados en la tabla 2.3 (ver sección 2.2.2). Estos pesos moleculares se obtuvieron con la metodología de cromatografía de permeación en gel descrita en la sección 2.4.1.

Tabla 3.1. Pesos moleculares de experimentos realizados en reactor PARR.

		n-DDM (%)					
		N1	N2	N3	N4	N5	N6
AIBN (%)	A1	8836					
	A2		7919	7626	7305	4697	3419
	A3		8780	7811	8720		
	A4		8468	7518	7565		

Los datos de los experimentos 2 a 10 se toman de la tabla 3.1 y se grafican en las figuras 3.1 y 3.2. En la figura 3.1 se tienen líneas de tendencia del comportamiento del peso molecular en función de la cantidad de agente de transferencia de cadena (n-DDM) para cada cantidad de iniciador (AIBN) constante y en la figura 3.2 se invierten los datos, es decir, se observa el comportamiento del peso molecular en función de la cantidad de iniciador para cada porcentaje de agente de transferencia de cadena constante.

Las tendencias de los datos en las figuras 3.1 y 3.2 no son claras, a partir de estas gráficas no es posible afirmar que se sigue un patrón en las reacciones, pero si son el punto de partida para diseñar más experimentos.

Estos datos también fueron los necesarios para realizar el análisis multipolinomial de segundo orden. Este análisis se explica a detalle en el anexo A. Todos los análisis polinomiales de segundo orden descritos en esta sección se realizaron en una hoja de cálculo del software EXCEL de la paquetería Microsoft Office 365 ProPlus.

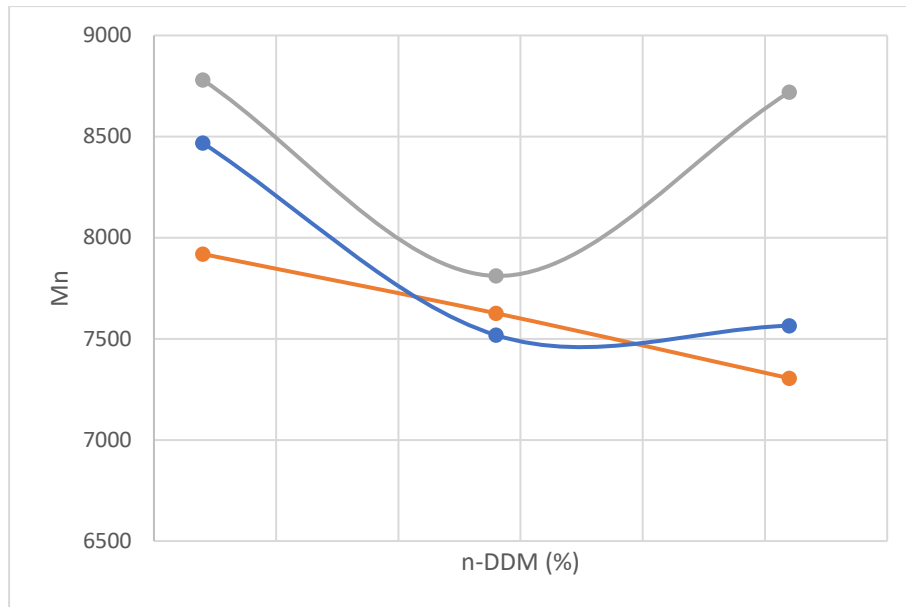


Figura 3.1. Peso molecular (M_n) vs agente de transferencia de cadena (n -DDM) a porcentaje de iniciador constante.

En la figura 3.1, la línea naranja es la cantidad A2 de la tabla 3.1, la línea gris es la cantidad A3 de la tabla 3.1 y la línea azul es la cantidad A4 de la tabla 3.1.

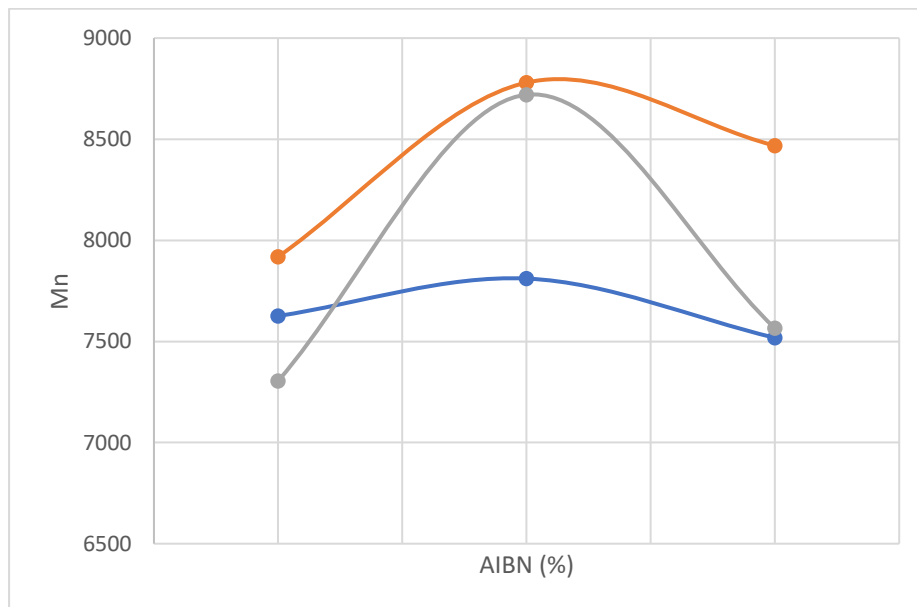


Figura 3.2. Peso molecular (M_n) vs iniciador (AIBN) para porcentaje de agente de transferencia de cadena constante.

La figura 3.2 muestra los datos de la tabla 3.1, donde la línea naranja es la cantidad N2, la línea azul la cantidad N3 y la línea gris la cantidad N4.

Tabla 3.2.1. Datos para regresión polinomial truncando la cantidad de iniciador de A2.

n-DDM %	PM _{EXP}
N2	7919
N3	7626
N4	7305

Con los datos de la tabla 3.2.1 se realiza una regresión polinomial por mínimos cuadrados de segundo orden y resulta en la ecuación 3.1, que es el peso molecular teórico en función de la cantidad de agente de transferencia de cadena con una cantidad de iniciador truncada. Similarmente como se obtuvo la ecuación 3.1, se truncan las cantidades de iniciador en A3 (datos de la tabla 3.2.2) y A4 (datos de la tabla 3.2.3) para obtener las ecuaciones 3.2 y 3.3 respectivamente.

$$PM_{TEO} = 9294.00 + 241.67 * (n - DDM) - 972.22 * (n - DDM)^2, \quad Ec. 3.1$$

Tabla 3.2.2. Datos para regresión polinomial truncando la cantidad de iniciador de A3.

n-DDM %	PM _{EXP}
N2	8780
N3	7811
N4	8720

$$PM_{TEO} = 143387.00 - 188050.00 * (n - DDM) + 65208.33 * (n - DDM)^2, \quad Ec. 3.2$$

Tabla 3.2.3. Datos para regresión polinomial truncando la cantidad de iniciador de A4.

n-DDM %	PM _{EXP}
N2	8468
N3	7518
N4	7565

$$PM_{TEO} = 84720.00 - 103462.50 * (n - DDM) + 34618.06 * (n - DDM)^2, \quad Ec. 3.3$$

Una vez obtenidos los coeficientes de las ecuaciones en función del agente de transferencia de cadena, se prosigue a utilizar estos coeficientes para obtener tres nuevas ecuaciones, pero ahora en función de la variable truncada inicialmente, el iniciador.

Los datos de la tabla 3.3.1 permiten obtener la ecuación 3.4, con los datos de la tabla 3.3.2 se obtiene la ecuación 3.5 y con los datos de la tabla 3.3.3 se obtiene la ecuación 3.6.

Tabla 3.3.1. Datos para regresión polinomial utilizando los coeficientes de la variable de grado 0 de las ecuaciones 3.1 a 3.3.

AIBN (%)	a's
A2	9294.00
A3	143387.00
A3	84720.00

$$V_1 = -14187889.00 + 58770825.00 * (AIBN) - 60237500.00 * (AIBN)^2, \quad Ec. 3.4$$

Tabla 3.3.2. Datos para regresión polinomial utilizando los coeficientes de la variable de grado 1 de las ecuaciones 3.1 a 3.3.

AIBN (%)	a's
A2	241.67
A3	-188050.00
A4	-103462.50

$$V_2 = 20081475.26 - 83160053.12 * (AIBN) + 85274740.62 * (AIBN)^2, \quad Ec. 3.5$$

Tabla 3.3.3. Datos para regresión polinomial utilizando los coeficientes de la variable de grado 2 de las ecuaciones 3.1 a 3.3.

AIBN (%)	a's
A2	-972.22
A3	65208.33
A4	34618.06

$$V_3 = -7115832.39 + 29476124.50 * (AIBN) - 30240881.25 * (AIBN)^2, \quad Ec. 3.6$$

En las ecuaciones 3.4, 3.5 y 3.6, V_1 , V_2 y V_3 representan valores constantes.

Los coeficientes obtenidos en las ecuaciones 3.4 a 3.6 permiten entonces ser combinados con las ecuaciones 3.1 a 3.3 y expresados en términos de una ecuación general:

$$PM_{TEO} = (-14187889.00 + 58770825.00 * (AIBN) - 60237500.00 * (AIBN)^2) + (20081475.26 - 83160053.12 * (AIBN) + 85274740.62 * (AIBN)^2) * (n - DDM), \quad Ec. 3.7$$

$$+ (-7115832.39 + 29476124.50 * (AIBN) - 30240881.25 * (AIBN)^2) * (n - DDM)^2$$

La ecuación 3.7 representa la modelación matemática teórica de cómo varía el peso molecular en función de la cantidad de agente de transferencia de cadena e iniciador, sin embargo, su precisión es poco fiable fuera del rango establecido en la tabla 3.1. Para la ecuación 3.7 se tomaron 9 datos, para obtener un análisis más robusto sería necesario un mayor número de reacciones experimentales que se traducen en datos: 16, 25, 36, es decir n^n experimentos.

3.1.2. Experimentos 11 y 12

La solución de la ecuación 3.7 se obtuvo usando una hoja de cálculo de Excel; el resultado arrojó que para lograr el peso molecular deseado habría de utilizarse una cantidad de iniciador de A2 y una cantidad de agente de transferencia de N5. Estas cantidades se convirtieron en el experimento 11. Sin embargo, estos datos no fueron suficientes para lograr el resultado deseado, una nueva revisión de los datos y en particular de la figura 3.1 indicó que el comportamiento de la línea de tendencia con iniciador constante de A2 resultaba prácticamente lineal, de esta deducción se agrupan los datos a iniciador constante de A2 y se obtiene la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Nuevos datos para regresión polinomial truncando la cantidad de iniciador de A2.

AIBN (%)	n-DDM	PM _{EXP}
A2	N2	7919
A2	N3	7626
A2	N4	7305
A2	N5	4697

De la línea naranja a iniciador constante graficada en la figura 3.1 se le añadió el nuevo dato de peso molecular obtenido en el experimento 11 (datos de la tabla 3.4), con estos nuevos datos se volvió a graficar una nueva línea que se observa en la figura 3.3:

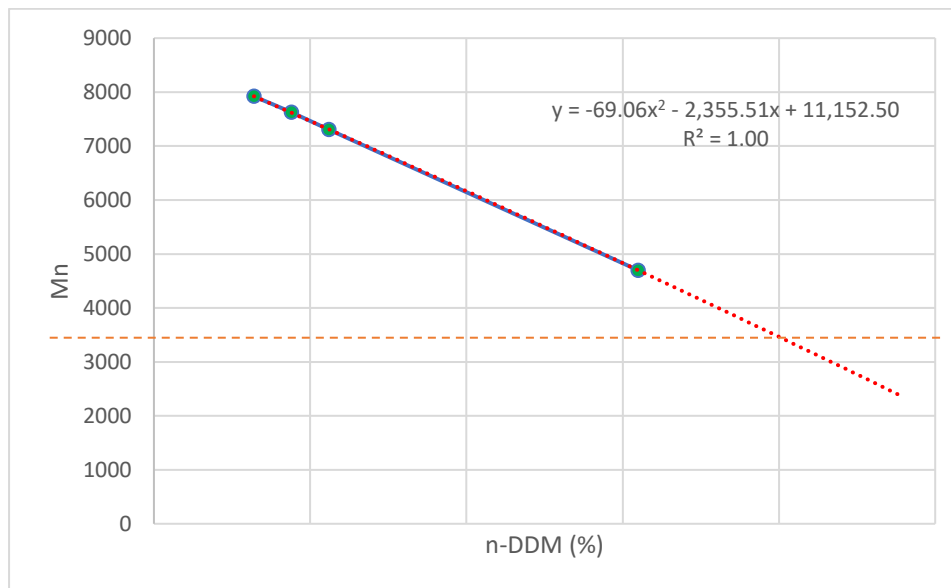


Figura 3.3. Peso molecular (M_n) vs agente de transferencia de cadena (n -DDM) a iniciador constante.

Una ecuación para el peso molecular teórico de los datos de la tabla 3.4 se obtiene en la ecuación 3.8:

$$PM_{TEO} = 11152.50 - 2355.51 * (n - DDM) - 69.06 * (n - DDM)^2, \quad Ec. 3.8$$

Resolviendo la ecuación 3.8 se obtiene que con una cantidad mayor a N6 de agente de transferencia de cadena y de A2 de iniciador el peso molecular objetivo será posible. El experimento 12 corrobora que la ecuación 3.8 permite llegar al objetivo. Se vuelve a realizar un análisis de segundo orden de la tabla 3.4 pero ahora incluyendo el dato N6 obtenido en el experimento 12 y se obtiene la ecuación 3.9:

$$PM_{TEO} = 12538.64 - 3891.06 * (n - DDM) + 324.28 * (n - DDM)^2, \quad Ec. 3.9$$

La ecuación 3.9 es la modelación matemática teórica de cómo varía el peso molecular en función de la cantidad de agente de transferencia de cadena para una cantidad de iniciador constante A2 y de acuerdo con la figura 3.3 tiene un coeficiente de correlación igual a 1 lo que indica que su precisión es totalmente confiable bajo estas condiciones.

Los datos analizados corroboran las ecuaciones 3.7 y 3.9, aun así, dada la complejidad de la reacción es necesario realizar nuevos experimentos y poner a prueba su fiabilidad para poder pasar al siguiente nivel en la fabricación comercial del terpolímero.

3.2. Temperatura de transición vítrea: terpolímero en viales

3.2.1. Experimentos en viales

Los datos de temperatura de transición vítrea (T_g) que se muestran en la tabla 3.5 representan los resultados de los experimentos en viales presentados en la sección 2.3.1, estos datos se obtuvieron con el análisis de calorimetría diferencia de barrido con la metodología descrita en la sección 2.4.2. Todos los datos de temperatura están en unidades de °C. Las nomenclaturas W_1 , W_2 y W_3 mostradas en las tablas siguientes son equivalentes a W1, W2 y W3 respectivamente. En la tabla 3.5 W_3 se lee en diagonal (como ejemplo, para un valor de W_1 de 80 %, y un valor de W_2 de 10 %, W_3 tiene un valor de 10%). Los porcentajes de monómeros mostrados son másicos.

Tabla 3.5. Datos de temperatura de transición vítrea (°C) para terpolímeros en viales.

	W ₂ (%)							
W ₁ (%)	0	5	10	15	20	25		
100	65.7							
95	75.7	61.8						
90	84.7	75.5	57.6					
85	134.7	82.4	75.2	52.4				
80	136.3	137.0	80.9	71.9	50.0			
75	150.9	141.1	140.0	77.4	69.2	46.7	W ₃ (%)	
70	151.6	144.1	145.6	138.7	73.0	57.7	0	
65	156.3	149.7	151.5	140.3	146.2	70.0	5	
60	159.2	151.7	150.5	151.4	142.4	133.0	10	
55	168.3	160.5	150.3	148.0	145.0	134.8	15	
50	169.6	167.2	162.1	150.5	143.7	149.0	20	
45		170.1	170.3	159.0	153.6	150.1	25	
40			168.4	167.4	151.9	149.1	30	
35				176.5	166.1	156.4	35	
30					175.3	164.3	40	
25						176.4	45	
							50	

3.2.2. Experimentos del 1 al 18

Observando las gráficas 3.7.1 a 3.7.3 parece claro que el comportamiento de la temperatura de transición vítrea se ve mayormente afectado por la composición de W1 cuando la cantidad de W3 en la mezcla de reacción es entre 0 % y 10 %, esto puede deberse a que podría estar formándose polímero de W1 casi en su totalidad. Estos datos se muestran en la tabla 3.6, y se realizó un análisis polinomial de cada conjunto, es decir, para cada cantidad de W3 constante se midió la variación de T_g en función de la cantidad de W1 (ver datos sombreados en amarillo en la tabla 3.6).

Tabla 3.6. Datos de temperatura de transición vítrea (°C) para terpolímeros en viales, experimentos 1-18.

W ₁ (%)	W ₂ (%)						W ₃ (%)
	0	5	10	15	20	25	
100	65.7						
95	75.7	61.8					
90	84.7	75.5	57.6				
85		82.4	75.2	52.4			
80			80.9	71.9	50.0		
75				77.4	69.2	46.7	W ₃ (%)
70					73.0	57.7	0
65						70.0	5
							10

Las tablas 3.7.1 a 3.7.3 son el acomodo de estos datos. A partir de la consideración ya hecha que en estas cantidades mínimas de W3 la temperatura de transición vítrea solo es función de la cantidad de W1 inicial se obtienen diferentes ecuaciones para cada cantidad constante de W3 sin considerar la cantidad presente de W2. Las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 muestran visualmente estas tendencias y claramente los datos cumplen con un patrón casi lineal; a cada conjunto de datos se le aplicó una regresión polinomial de segundo orden y el resultado de estos análisis se presentan en las ecuaciones 3.10, 3.11 y 3.12.

Tabla 3.7.1. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W3 al 0 %.

Experimento	W ₁	W ₂	W ₃	Tg _{EXP}
1	100	0	0	65.7
2	95	5	0	61.8
3	90	10	0	57.6
4	85	15	0	52.4
5	80	20	0	50.0
6	75	25	0	46.7

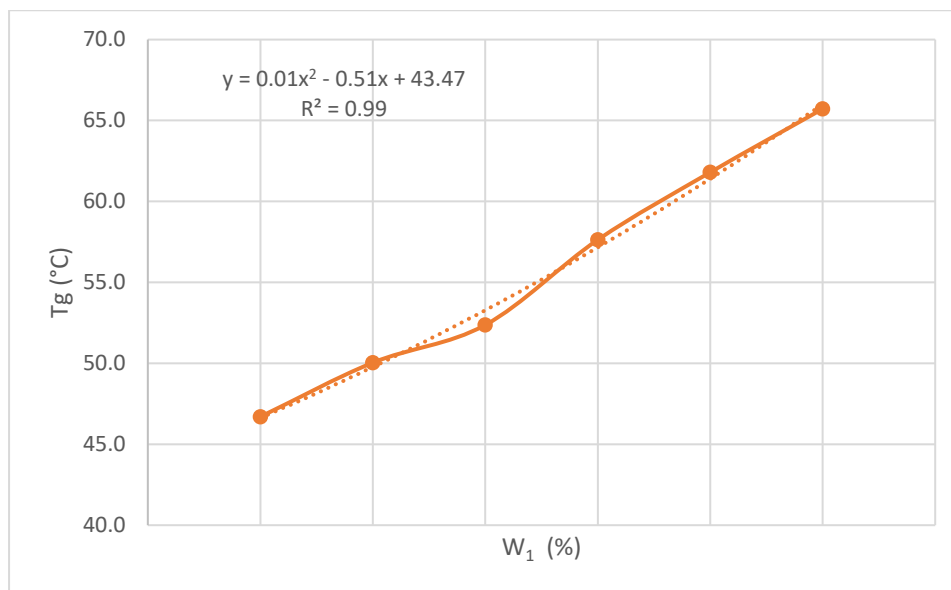


Figura 3.4. Temperatura de transición vítrea (Tg en °C) vs composición inicial de W1 (W₁ en %), W₃ = 0 %.

$$Tg_{TEO} = 43.47 - 0.51 * (W_1) + 0.01 * (W_1)^2, \quad Ec. 3.10$$

Tabla 3.7.2. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W3 al 5 %.

Experimento	W ₁	W ₂	W ₃	Tg _{EXP}
7	95	0	5	75.7
8	90	5	5	75.5
9	85	10	5	75.2
10	80	15	5	71.9
11	75	20	5	69.2
12	70	25	5	57.7

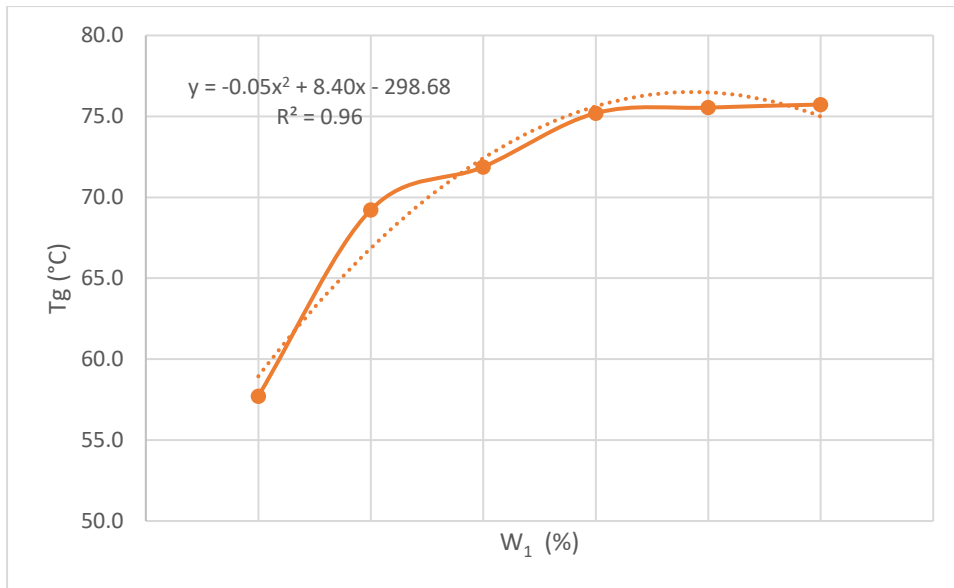


Figura 3.5. Temperatura de transición vítrea (T_g en °C) vs composición inicial de W_1 (W_1 en %), $W_3 = 5$ %.

$$Tg_{TEO} = -298.68 + 8.40 * (W_1) - 0.05 * (W_1)^2, \quad Ec. 3.11$$

Tabla 3.7.3. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W_3 al 10 %.

Experimento	W_1	W_2	W_3	Tg_{EXP}
13	90	0	10	84.7
14	85	5	10	82.4
15	80	10	10	80.9
16	75	15	10	77.4
17	70	20	10	73.0
18	65	25	10	70.0

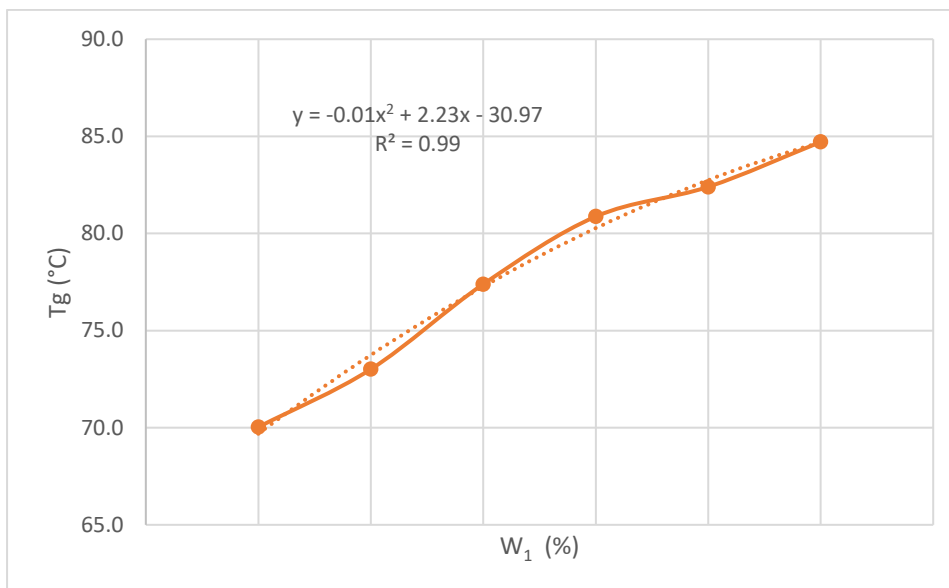


Figura 3.6. Temperatura de transición vítrea (T_g en °C) vs composición inicial de W_1 (W_1 en %), $W_3 = 10\%$.

$$T_{g_{TEO}} = -30.97 + 2.23 * (W_1) - 0.01 * (W_1)^2, \quad \text{Ec. 3.12}$$

3.2.3. Experimentos del 19 al 66

De los resultados en los experimentos 19 al 66 (tabla 3.8), se deduce una situación diferente a los experimentos 1 a 18. Debido al aumento en la temperatura de transición vítrea se hace notar que W_3 tiene un mayor efecto sobre los productos de las reacciones; aun en este caso la temperatura de transición vítrea presenta un patrón de incremento en función del decremento de la cantidad de W_1 inicial utilizada en la reacción, pero ahora manteniendo la cantidad de W_2 constante (ver ejemplo en tabla 3.8 de datos sombreados en amarillo). Las tablas 3.9.1 a 3.9.6 muestran el acomodo de estos datos; a cada conjunto de datos se le realizó un análisis polinomial de orden 3 en hojas de cálculo de Excel, sus tendencias son visualizadas en las figuras 3.7.1 a 3.7.6 y sus correlaciones expresadas en las ecuaciones 3.13 a 3.18.

Tabla 3.8. Datos de temperatura de transición vítrea (°C) para terpolímeros en viales, experimentos 19-66.

W ₁ (%) \ W ₂ (%)	0	5	10	15	20	25	
85	134.7						
80	136.3	137.0					
75	150.9	141.1	140.0				
70	151.6	144.1	145.6	138.7			
65	156.3	149.7	151.5	140.3	146.2		
60	159.2	151.7	150.5	151.4	142.4	133.0	W ₃ (%)
55	168.3	160.5	150.3	148.0	145.0	134.8	15
50	169.6	167.2	162.1	150.5	143.7	149.0	20
45		170.1	170.3	159.0	153.6	150.1	25
40			168.4	167.4	151.9	149.1	30
35				176.5	166.1	156.4	35
30					175.3	164.3	40
25						176.4	45
							50

Las ecuaciones 3.13 a 3.18 son válidas únicamente considerando la cantidad de W₂ constante en cada una de ellas (por ejemplo, la ecuación 3.13 a una cantidad de 0 %, la ecuación 3.14 una cantidad de 5%, y así sucesivamente), y también para una cantidad del 15 % o mayor de W₃.

Tabla 3.9.1. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W₂ al 0 %.

Experimento	W ₁	W ₂	W ₃	Tg _{EXP}
19	85	0	15	134.7
25	80	0	20	136.3
31	75	0	25	150.9
37	70	0	30	151.6
43	65	0	35	156.3
49	60	0	40	159.2
55	55	0	45	168.3
61	50	0	50	169.6

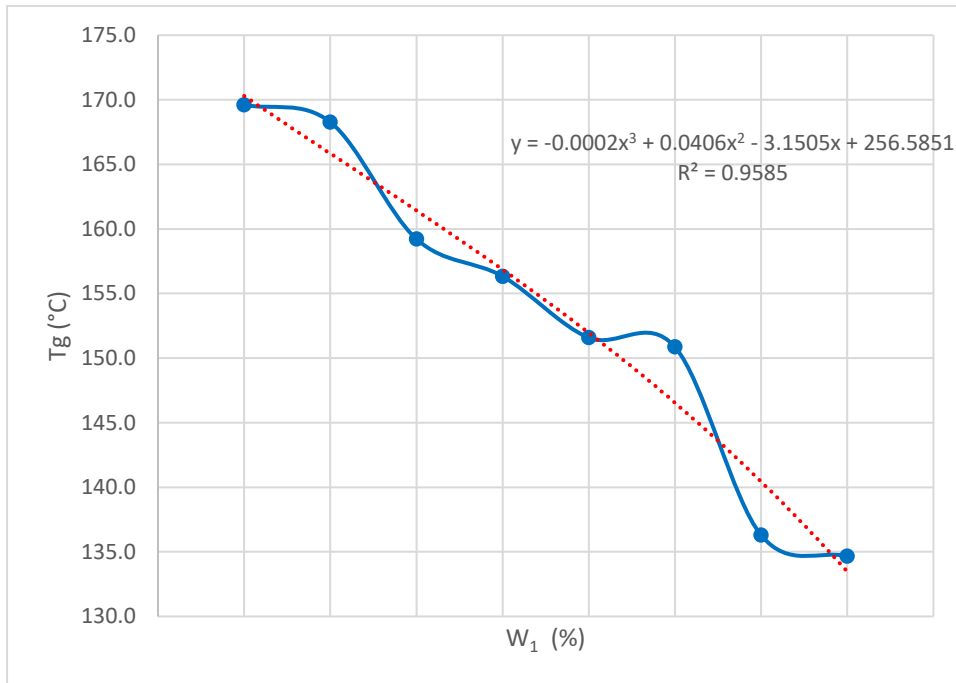


Figura 3.7.1. Temperatura de transición vítrea (T_g en °C) vs composición inicial de W_1 (W_1 en %), $W_2 = 0$ %.

$$Tg_{TEO} = 256.5851 - 3.1505 * (W_1) + 0.0406 * (W_1)^2 - 0.0002 * (W_1)^3, \quad Ec. 3.13$$

Tabla 3.9.2. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W_2 al 5 %.

Experimento	W1	W2	W3	Tg _{EXP}
20	80	5	15	137.0
26	75	5	20	141.1
32	70	5	25	144.1
38	65	5	30	149.7
44	60	5	35	151.7
50	55	5	40	160.5
56	50	5	45	167.2
62	45	5	50	170.1

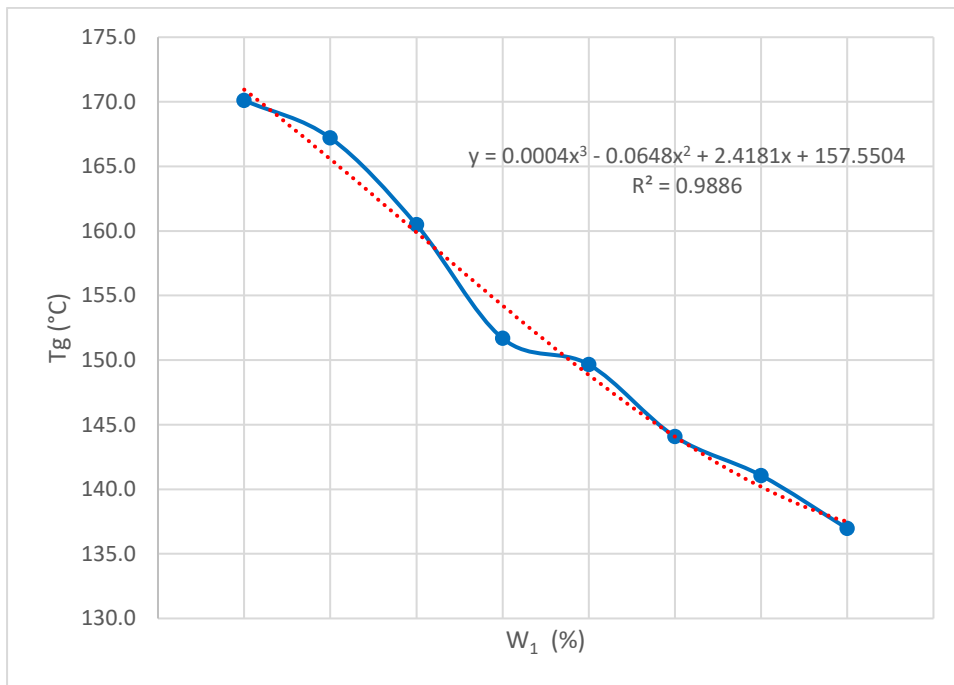


Figura 3.7.2. Temperatura de transición vítrea (T_g en °C) vs composición inicial de W_1 (W_1 en %), $W_2 = 5$ %.

$$Tg_{TEO} = 157.5504 + 2.4181 * (W_1) - 0.0648 * (W_1)^2 + 0.0004 * (W_1)^3, \quad Ec. 3.14$$

Tabla 3.9.3. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W_2 al 10 %.

Experimento	W1	W2	W3	T _g EXP
21	75	10	15	140.0
27	70	10	20	145.6
33	65	10	25	151.5
39	60	10	30	150.5
45	55	10	35	150.3
51	50	10	40	162.1
57	45	10	45	170.3
63	40	10	50	168.4

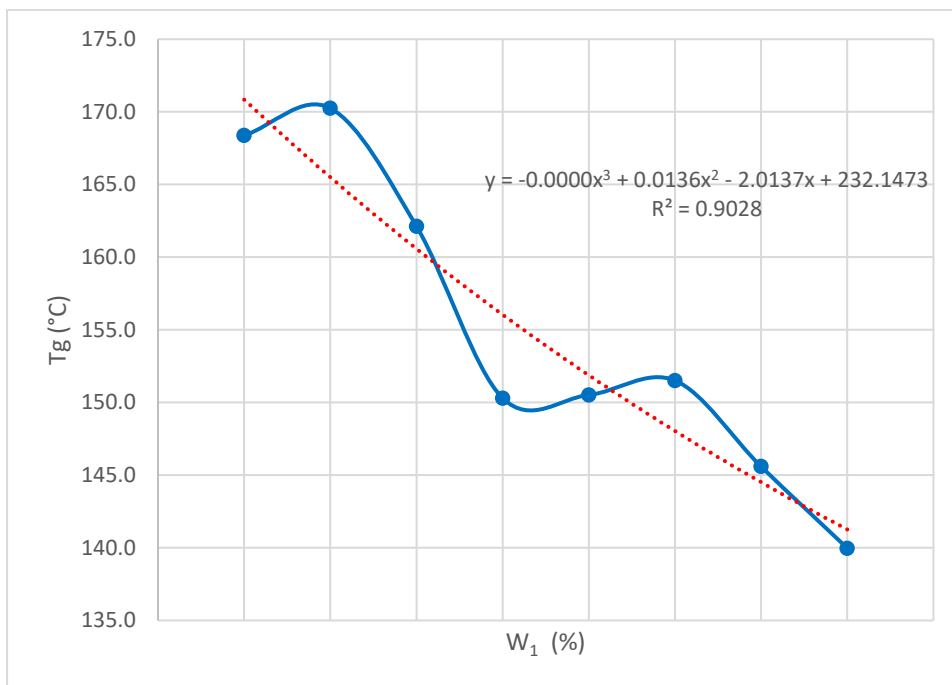


Figura 3.7.3. Temperatura de transición vítrea (T_g en °C) vs composición inicial de W_1 (W_1 en %), $W_2 = 10\%$.

$$T_{g_{TEO}} = 232.1473 - 2.0137 * (W_1) + 0.0136 * (W_1)^2 - 0.0001 * (W_1)^3, \quad Ec. 3.15$$

Tabla 3.9.4. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W_2 al 15 %.

Experimento	W1	W2	W3	T _g EXP
22	70	15	15	138.7
28	65	15	20	140.3
34	60	15	25	151.4
40	55	15	30	148.0
46	50	15	35	150.5
52	45	15	40	159.0
58	40	15	45	167.4
64	35	15	50	176.5

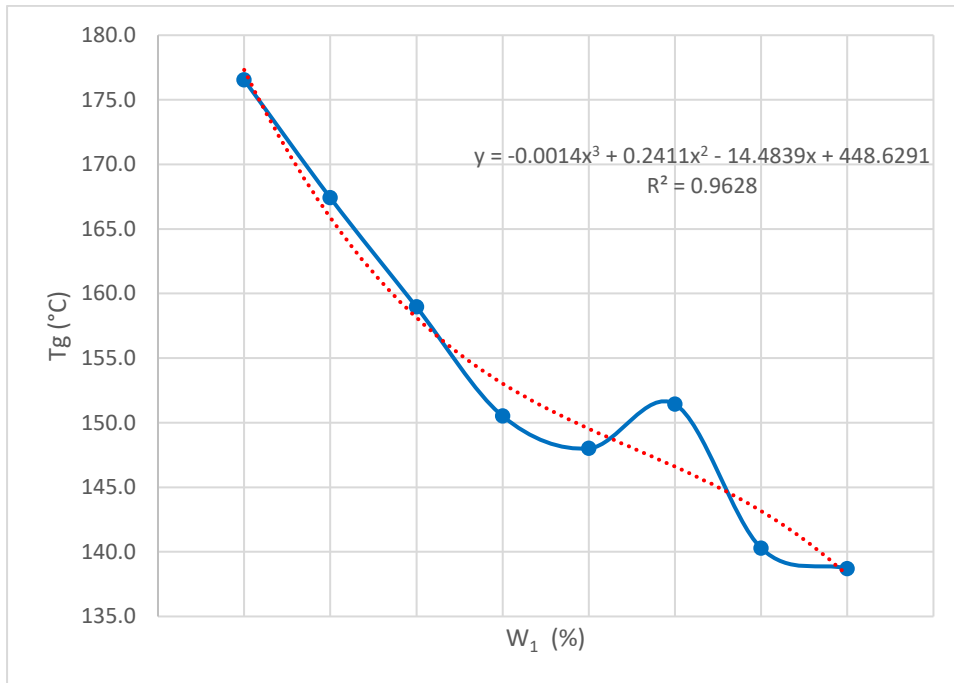


Figura 3.7.4. Temperatura de transición vítrea (T_g en °C) vs composición inicial de W_1 (W_1 en %), $W_2 = 15$ %.

$$T_{g_{TEO}} = 448.6291 - 14.4839 * (W_1) + 0.2411 * (W_1)^2 - 0.0014 * (W_1)^3, \quad Ec. 3.16$$

Tabla 3.9.5. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W_2 al 20 %.

Experimento	W1	W2	W3	T _g _{EXP}
23	65	20	15	146.2
29	60	20	20	142.4
35	55	20	25	145.0
41	50	20	30	143.7
47	45	20	35	153.6
53	40	20	40	151.9
59	35	20	45	166.1
65	30	20	50	175.3

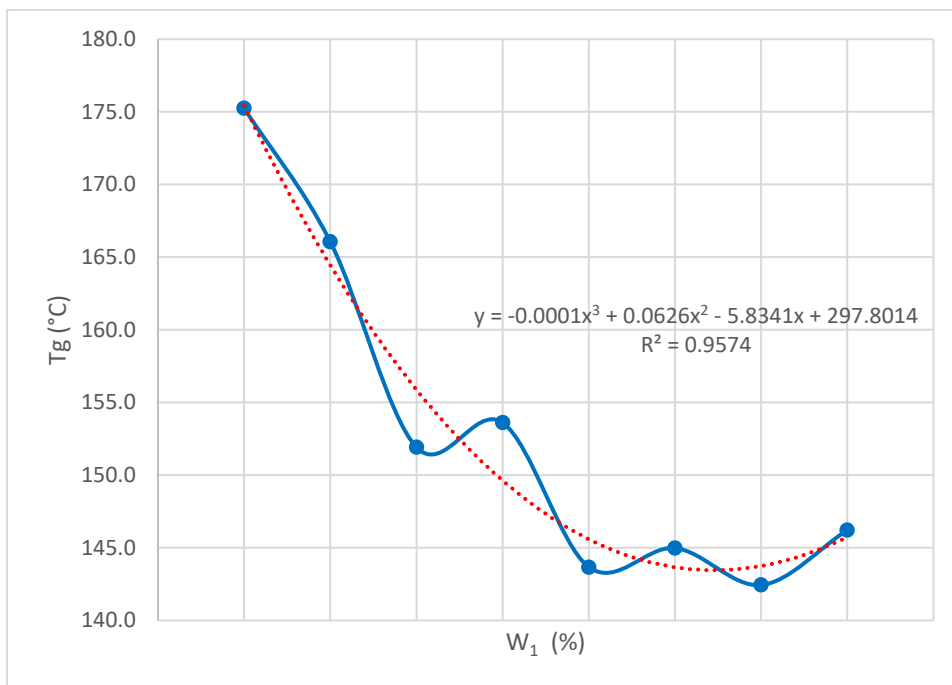


Figura 3.7.5. Temperatura de transición vítrea (T_g en °C) vs composición inicial de W_1 (W_1 en %), $W_2 = 20$ %.

$$T_{g_{TEO}} = 297.8014 - 5.8341 * (W_1) + 0.0626 * (W_1)^2 - 0.0001 * (W_1)^3, \quad Ec. 3.17$$

Tabla 3.9.6. Temperatura de transición vítrea obtenida de terpolímero en viales, W_2 al 25 %.

Experimento	W1	W2	W3	T _g _{EXP}
24	60	25	15	133.0
30	55	25	20	134.8
36	50	25	25	149.0
42	45	25	30	150.1
48	40	25	35	149.1
54	35	25	40	156.4
60	30	25	45	164.3
66	25	25	50	176.4

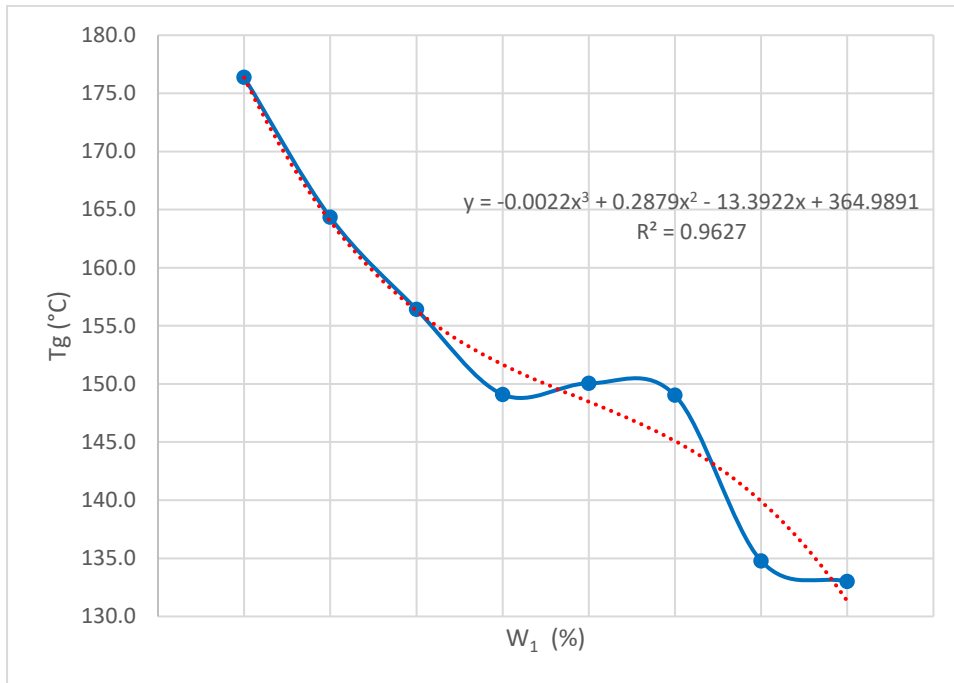


Figura 3.7.6. Temperatura de transición vítrea (T_g en °C) vs composición inicial de W_1 (W_1 en %), $W_2 = 25\%$.

$$T_{g_{TEO}} = 364.9891 - 13.3922 * (W_1) + 0.2879 * (W_1)^2 - 0.0022 * (W_1)^3, \quad Ec. 3.18$$

La realización de más experimentos para comprobar los resultados de las ecuaciones propuestas será ajena a este documento.

Capítulo IV

Conclusiones y recomendaciones

4.1. Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos en los diferentes sistemas de reacción propuestos en esta tesis se llega a las siguientes conclusiones:

- Se logró llevar a cabo la terpolimerización del sistema de monómeros W1, W2 y W3. El reactor a presión utilizado mostró un eficiente control de temperatura, incluso en la liberación de calor por parte de la reacción.
- Tanto la cantidad de iniciador como la cantidad de agente de transferencia de cadena tienen efecto significativo en la variación del peso molecular del producto final. Se demostró que a una mayor cantidad de agente de transferencia de cadena y menor cantidad de iniciador en la reacción el peso molecular del terpolímero disminuye.
- La aplicación de técnicas numéricas a los datos obtenidos en las reacciones permitió diseñar nuevos experimentos, esto evitó realizar un mayor número de reacciones que se traducen en tiempos y costos no necesarios.
- La temperatura de transición vítrea no se ve afectada por el control de la temperatura en la reacción, pero sí por las composiciones, en etapas donde la cantidad de W3 fue del 10 % o menor no se nota influencia de esta molécula en la temperatura de transición vítrea. Sin embargo, cuando fue mayor al 10 % sí presenta influencia, incluso excluyendo excepciones existe una linealidad de los datos, cuando a mayor cantidad de W3 utilizado mayor es la temperatura de transición vítrea del producto.
- Se obtuvieron ecuaciones para relacionar diferentes datos, dada la complejidad del sistema estas ecuaciones son válidas únicamente limitando estas ecuaciones en ciertos parámetros.

4.2. Recomendaciones

- Se propone desarrollar un mayor número de reacciones utilizando distintas cantidades de iniciador y de agente de transferencia de cadena en el terpolímero, si bien se llegó al objetivo trazado en la molécula apenas representa un comienzo para poder comprenderla totalmente.
- Se realizó únicamente un experimento para cada prueba de relacionar la temperatura de transición vítrea en función de su composición. Sería recomendable repetirlo, una, dos o tres veces más para corroborar la información obtenida.
- Las técnicas de caracterización muchas veces resultan poco precisas en lo que a polímeros se refiere, utilizar un mayor número de análisis e incluso técnicas más especializadas sería recomendable para obtener más exactitud en la comprensión del terpolímero obtenido.

Referencias

- Akzo Nobel. (2006). *Initiators for High Polymers*.
- Bahadur, P and Sastry, N. (2002). *Principles of Polymer Science*. Alpha Science. 1st Edition. India.
- Cheremisinoff, Nicholas. (1996). *Polymer Characterization*. Noyes Publications. First edition. USA.
- Cray Valley (2010). *Application bulletin*.
- Cray Valley (2010). *Product bulletin*.
- Cray Valley (2010). *Products for paper sizing*.
- Ebnesajjad, Sina. (2016). *Introduction to Plastics*. Series Editor, Plastics Design Library. 1st Edition. USA.
- Ehrenstein, Gottfried, Riedel, Gabriela and Trawiel, Pia. (2004). *Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice*. Hanser Publishers. 1st Edition. Germany.
- Jahanzad, F., Kazemi, M., Sajjadi, S. and Afshar Taromi, F. (1993). *n-Dodecyl mercaptan transfer constant in polymerization of methyl methacrylate*. *Polymer*, Vol. 34 (16), pp. 3542-3544.
- Hiemenz, Paul and Lodge, Timothy. (2007). *Polymer Chemistry*. CRC Press. 2nd Edition. USA.
- Kazemi, N., Duever, T. A., and Penlidis, A. (2014). *Demystifying the Estimation of Reactivity Ratios for Terpolymerization Systems*. *AIChE Journal*, Vol. 60 (5), pp. 1752-1766.
- Matyjaszewski, K. and Davies, T. (2002). *Handbook of Radical Polymerization*. Wiley-Interscience. 1st Edition. USA.
- Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. Wiley. 4th Edition. USA.
- Steven Chapra y Raymond Canale. (2007). *Métodos numéricos para ingenieros*. 5^{ta} edición. Mc Graw Hill. México.

- Stoecker, W. F. (1989). *Design of Thermal Systems*. 3rd Edition. Mc Graw Hill. Malaysia.
- Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (2018). *Azo Polymerization Initiators Comprehensive Catalog*.
- Whisnant, David. (2019). *Polymer Chemistry: classification of polymers*. Wafford College: Engineering Libretexts.
- Yao, Zhen, Li, Bo-Gneg, Cao, Kun and Pan, Zu-Ren. (1998). *Semicontinuous Thermal Bulk Copolymerization of Styrene and Maleic Anhydride: Experiments and Reactor Model*. *Polymer*, Vol. 67 (1), pp. 1905-1912.
- Young, R., and Lovell, P. (2011). *Introduction to Polymers*. CRC Press. 3rd Edition. USA.

Anexos

Anexo A: Ajuste de datos por análisis multipolinomial

El funcionamiento de una variable con frecuencia es dependiente de otras dos variables, no solamente una. Existen técnicas numéricas para tratar el análisis uno a uno de variable dependiente- variable independiente, estos conceptos pueden ser extrapolados para tener una aproximación de una función que depende de dos variables a la vez.

Considérese la ecuación A1:

$$f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = y, \quad \text{Ec. A1}$$

La metodología de aproximación multilineal con mínimos cuadrados propuesta por Nieves y Domínguez (2011) podría ser suficiente para resolver la ecuación A1, sin embargo, si los datos no representan funcionalidades lineales el análisis no tendrá valor significativo. Si este es el caso es posible desarrollar un análisis multipolinomial para tener una aproximación más cercada en los datos. Se requiere una red de respuestas en función de las dos variables para tener un modelo de grado superior (Stoecker, 1989).

Tabla A1. Datos de y en función de x_1 y x_2 .

	x_1		
x_2	$x_{1,1}$	$x_{1,2}$	$x_{1,3}$
$x_{2,1}$	$y_{1,1}$	$y_{2,1}$	$y_{3,1}$
$x_{2,2}$	$y_{1,2}$	$y_{2,2}$	$y_{3,2}$
$x_{2,3}$	$y_{1,3}$	$y_{2,3}$	$y_{3,3}$

Véase la tabla A1, existen dos variables independientes x_1 y x_2 , y una variable de salida y_1 . Si se truncan momentáneamente los datos de $x_{1,1}$ es posible obtener un polinomio de grado 2 para los datos de $(x_{2,1}, y_{1,1})$, $(x_{2,2}, y_{1,2})$ y $(x_{2,3}, y_{1,3})$:

$$y_1 = a_{1,1} + a_{2,1} * x_2 + a_{3,1} * x_2^2, \quad Ec. A2$$

Similarmente, truncando $x_{1,2}$ y $x_{1,3}$ y usando las parejas para A3 $(x_{2,1}, y_{2,1})$, $(x_{2,2}, y_{2,2})$ y $(x_{2,3}, y_{2,3})$, para A4 $(x_{2,1}, y_{3,1})$, $(x_{2,2}, y_{3,2})$ y $(x_{2,3}, y_{3,3})$, se obtienen otros dos polinomios:

$$y_2 = a_{1,2} + a_{2,2} * x_2 + a_{3,2} * x_2^2, \quad Ec. A3$$

$$y_3 = a_{1,3} + a_{2,3} * x_2 + a_{3,3} * x_2^2, \quad Ec. A4$$

Acto seguido, los coeficientes constantes $a_{1,x}$, $a_{2,x}$ y $a_{3,x}$ se expresan como una ecuación de segundo orden en términos de la variable truncada x_1 . Se tiene ahora para A5 $(x_{1,1}, a_{1,1})$, $(x_{1,2}, a_{1,2})$ y $(x_{1,3}, a_{1,3})$, para A6 $(x_{1,1}, a_{2,1})$, $(x_{1,2}, a_{2,2})$ y $(x_{1,3}, a_{2,3})$, para A7 $(x_{1,1}, a_{3,1})$, $(x_{1,2}, a_{3,2})$ y $(x_{1,3}, a_{3,3})$, los tres polinomios de orden 2:

$$a_1 = c_{1,1} + c_{2,1} * x_1 + c_{3,1} * x_1^2, \quad Ec. A5$$

$$a_2 = c_{1,2} + c_{2,2} * x_1 + c_{3,2} * x_1^2, \quad Ec. A6$$

$$a_3 = c_{1,3} + c_{2,3} * x_1 + c_{3,3} * x_1^2, \quad Ec. A7$$

Finalmente, las constantes de las ecuaciones A5-A7 se pueden agregar a una ecuación general en función de las dos variables:

$$y = (c_{1,1} + c_{2,1} * x_1 + c_{3,1} * x_1^2) + (c_{1,2} + c_{2,2} * x_1 + c_{3,2} * x_1^2) * x_2 + (c_{1,3} + c_{2,3} * x_1 + c_{3,3} * x_1^2) * x_2^2$$

Ec. A8

La ecuación A8 es una ecuación que representa la respuesta de una variable dependiente en función de dos variables independientes, la ecuación A8 es de orden 2 por lo tanto es correcto llamarla regresión multipolinomial. El concepto se puede ampliar a un orden mayor, 3, 4, 5, etc., para ello serían necesarios un mayor

número de datos. La tabla A1 brinda una cantidad de 9 datos, con los cuales es posible realizar un análisis multipolinomial de orden 2, como ya se habrá notado todos fueron utilizados, para un orden 3 son necesarios 16, para un orden 4 son necesarios 25, y así sucesivamente.

Las ecuaciones A2-A7 que son regresiones polinomiales de orden 2, pueden ser resueltas eficazmente en un software matemático o en una hoja de cálculo como Excel.

