

2 de Julio 1984



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

Facultad de Química

TESIS EXPERIMENTAL

POLIMERIZACION EN SUSPENSION DE ESTIRENO:
EFECTO DEL ALCOHOL POLIVINILICO Y DE LA
AGITACION SOBRE EL TAMAÑO DE PERLA.

Luis Walter Arredondo Castro

INGENIERO QUIMICO

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

POLIMERIZACION EN SUSPENSION DE ESTIRENO

I.- INTRODUCCION Y OBJETIVOS

- a) Introducción
- b) Objetivos

II.- ANTECEDENTES TEORICOS

- a) Polimerización
- b) Métodos de Polimerización
- c) Polimerización en Suspensión
 - c.1) Antecedentes
 - c.2) Fase monómero
 - c.3) Fase acuosa y Agente de Suspensión
 - c.4) Medida de esfera
 - c.5) Procedimiento para polimerización en Suspensión
- d) Viscosimetría
- e) Grado de hidrólisis del Agente de Suspensión

III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

- a) Equipo de Polimerización
- b) Técnica Experimental

IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

V.- CONCLUSIONES

VI.- BIBLIOGRAFIA

I. - INTRODUCCION Y OBJETIVOS:

a) Introducción:

Las necesidades en los procesos de polimerización, nos han llevado a la búsqueda de nuevas técnicas, menos costosas y de mayor eficiencia, en la búsqueda de algunas propiedades específicas en el polímero, tales como forma de partícula, tamaño, dureza, pureza, transparencia y facilidad de purificación entre otras.

Existen 4 métodos de polimerización, ellos son; En emulsión, en masa, solución y en suspensión, de estas técnicas las mas usadas son en emulsión y suspensión. La polimerización en suspensión es un proceso en el cual se tienen relativamente pocos problemas relacionados a la transferencia de calor, esto es debido a la presencia de un medio continuo que ayuda a la transferencia de calor, así como pocos problemas de contaminación.

La polimerización en suspensión consta principalmente de un:

Medio continuo, generalmente se utiliza agua.

Fase monomérica, la cual debe ser insoluble en el medio continuo

Iniciador.

Agente de suspensión.

Algunos otros aditivos para obtener ciertas propiedades específicas en el polímero.

Como agentes de suspensión existen una gran variedad de ellos, como son alcohol polivinílico, polímeros de alto peso molecu-

lar, gelatinas, sustancias no orgánicas, entre otras.

El presente estudio tiene como finalidad, observar que influencia tiene, el tipo y cantidad de alcohol polivinílico sobre el tamaño y su distribución respecto a la perla, así como de la geometría del reactor, de que tanto influye está en lo dicho.

La polimerización en suspensión es un proceso muy utilizado para el estireno, copolímeros del estireno, cloruro de vinilo, entre otros polímeros.

Las reacciones efectuadas consisten en una mezcla de monómero de estireno, agua, agente de suspensión, así como de un Azo-compuesto como iniciador, el 2-2' Azo-bis (Isobutylonitrilo), comunmente llamado AIBN. Las reacciones se efectuaron a 70 °C, bajo atmosfera inerte.

b).-Objetivos.

El desarrollo de la presente tesis tiene como objetivo el estudio de como influyen algunos parametros sobre el tamaño de perla en la polimerización en suspensión,tales como cantidad y tipo de agente de suspensión,agitación y geometría de reactor.

Se persigue como objetivo la búsqueda de alguna relación entre el tamaño de partícula,y la cantidad y tipo de agente de suspensión.

También se persigue la reproducibilidad de una polimerización en suspensión bajo las mismas condiciones de reacción.

Los experimentos sobre el tipo de agente de suspensión se van a centrar en el uso de diversos tipos de alcoholes polivinílicos,estos tipos difieren en el por ciento de hidrólisis,así como del grado de polimerización de estos.

II.-ANTECEDENTES TEORICOS.

a).-Polimerización.

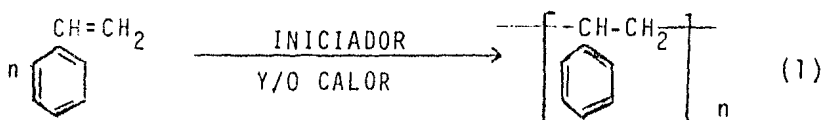
W.H. Carothers propuso una clasificación de los polímeros en dos grupos, polímeros de condensación y por adición. Los primeros son aquellos en que la fórmula de las unidades repetidas del polímero les faltan ciertos átomos presentes en el monómero del que es formado. Los de adición son los que la pérdida de la pequeña molécula no tiene lugar.

La clasificación anterior fué corregida por FLORY, quien toma en cuenta el mecanismo por que los dos tipos son formados. Los polímeros de condensación son usualmente formados por condensación intermolecular por pasos de grupos reactivos. Los polímeros de adición ordinariamente resultan de la reacción en cadena involucrando alguna clase de centro activo.

Según la especie propagante se puede clasificar la polimerización en; iónica, por radicales libres o por grupos funcionales.

La polimerización por adición se puede inducir de 3 modos a saber: Por radicales libres, por radiación y iónica.

La polimerización por adición del estireno puede representarse de la siguiente forma.



El proceso de polimerización se inicia con la formación de la molécula de monómero con un radical libre, estos se obtienen por medio del empleo de un iniciador o combinación de ellos. Una vez formado el monómero con radical libre, se adicionan las otras moléculas de monómero, una tras otra. Esta etapa se le conoce como propagación, la cual continúa hasta que reacciona con otro radical libre para terminarse o bien tiene lugar alguna reacción de transferencia de cadena, que termina el crecimiento de esta, iniciándose otra.

b).-Métodos de polimerización.

hay cuatro principales metodos de polimerización de monómeros vinílicos:

En masa

En solución.

En suspensión.

En emulsión o látex.

En la polimerización en m a s a , se disuelve una pequeña cantidad de iniciador en el monómero y se aplica calor. El polímero formado puede ser soluble en el monómero o puede ser insoluble en él y precipitarse. Se hace uso industrial de este método de polimerización. En la reacción de polimerización se libera mucho calor, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, en muy poco tiempo, el cual es difícil de remover a causa de la creciente viscosidad de la masa polimerizada. Este método de polimerización, aunque limitado, es usado para producir algunos polímeros de estireno, copolímeros y plásticos especiales.

En la polimerización en solución, el monómero es disuelto en un solvente, provocando la polimerización por la adición del iniciador y por la aplicación de calor. Son de 2 tipos la polimerización en solución, 1) homogénea, en la cual el monómero y el polímero formado son solubles en el solvente, y 2) heterogénea, en el cual el monómero es soluble pero su polímero es insoluble en el solvente.

La velocidad de polimerización y el peso molecular del polímero variará dependiendo del tipo del solvente, la temperatura

a la cual se efectúe la reacción, la cantidad y el tipo de iniciador agregado. En general los pesos moleculares de los polímeros de solución, son mucho mas bajos que los de polímeros producidos por el método de emulsión, masa o suspensión.

La polimerización en emulsión, ha venido a tener mayor importancia industrial. En esta el monómero es estabilizado en el agua por medio de los surfactantes y la agitación formando una emulsión. La polimerización se efectúa por la adición de un iniciador soluble en agua y por la aplicación de calor, regulador de pH y otros aditivos también pueden estar presentes en los sistemas látex. El producto formado es un látex o dispersión de partículas de polímero sólidas extremadamente pequeñas, en un medio acuoso y no una emulsión propiamente dicha.

En la polimerización en suspensión, el monómero es dispersado como pequeñas gotas en un medio, generalmente el agua, en el cual es virtualmente insoluble. Se usa agitación y pequeñas cantidades de agente de suspensión, para retener las gotas y para posteriormente evitar la aglomeración de las partículas de polímero.

La polimerización de las gotas de monómero suspendidas se provoca por la adición de iniciadores solubles en solventes orgánicos y por la aplicación de calor. En este método es fácil aislar el polímero del medio de suspensión, otra gran ventaja de este método, es el excelente control del peso molecular del polímero, el buen control de la reacción y facilidad de disipar el calor de polimerización.

C).-POLIMERIZACION EN SUSPENSION.

C:1 .- ANTECEDENTES.

En un sistema típico de suspensión, uno ó mas monómeros líquidos inmiscibles en agua, conteniendo un iniciador de la - la polimerización, son dispersados en gotitas, por condiciones apropiadas de agitación, la cual se mantiene mientras que la - polimerización es completada a esferoides sólidos o perlas, en el caso de polímeros solubles en su monómero ó bien granulos mas ó menos esferoidales en el caso de polímeros insolubles - en su monómero.

Con pocas excepciones la polimerización en suspensión en agua requiere pequeñas cantidades de sustancias que limitan la coalescencia de las gotitas de monómero y que se peguen las esferas durante el curso de la polimerización. Ellos generalmente son llamados estabilizadores de suspensión o agentes de suspensión. La medida de partícula puede ser controlada por la agitación , al hacer esferas en medidas que pueden ser facilmente separadas del agua.

La polimerización en suspensión del tipo perla fué desarrollada para cumplir necesidades de manufactura, polimeri-- zaciones en masa a gran escala son muy dificiles de controlar, por el calor de polimerización involucrado. El primer polímero disponible comercialmente en esferas fué el CLORO ACETATO DE POLIVINILO, progresos sustanciales en la técnica y aplicacion de la polí-

merización en suspensión, tuvo como consecuencia la introducción de agentes de suspensión o estabilizadores de suspensión. ROEHM y TROMMSDORFF encontraron que ciertos insolubles en agua, polvos - finamente divididos son útiles como agentes de suspensión. (6)

La polimerización en suspensión a encontrado poca aplicación con polimerización iónica o de condensación. (6)

C:2.-FASE MONOMERO.

La fase monomérica dispersa en gotas en la polimerización en suspensión contiene iniciador(es), reguladores y algún otro agente necesario específico. El monómero o mezcla de monómeros -- deben ser lo suficientemente insolubles en agua para formar una segunda fase. En el caso donde hay una alta proporción de reactivos solubles en agua, electrolitos son adicionados para un efecto (Salting-Out).

Los monómeros son polimerizados en suspensión como líquidos. Los monómero y agentes usados en sistemas - en suspensión deben tener alta pureza. El oxígeno molecular normalmente actúa como un inhibidor de polimerización de adición por lo cual debe ser evitado.

Es frecuentemente práctico el uso de algunos iniciadores de polimerización y reguladores en suspensión. Estos son generalmente disueltos directamente en la fase monómero justamente antes de la dispersión en agua en orden de evitar polimeriza-

ciones prematuras. El tipo y concentración de iniciadores y reguladores afectan grandemente la rapidez de polimerización y las propiedades de los productos.

CINETICA DE POLIMERIZACION.

La polimerización en perlas, normalmente consiste de una polimerización en masa, de gotitas de monómero enfriadas por agua, donde hay una buena concordancia con la polimerización en masa, en las curvas tiempo-conversión y dependencia de la rapidez inicial de polimerización de la concentración del iniciador. En general la rapidez de polimerización en suspensión no es influida mucho por la medida de esfera y del tipo de agente de suspensión. (6).

La influencia de iniciadores y reguladores corresponde en polimerización en suspensión, a la de masa, tanto como estos sean solubles exclusivamente en la fase monómero.

En presencia de oxígeno molecular hay primero un período de inhibición, proporcional a la concentración de oxígeno y relacionado también a la concentración de iniciador e inhibidor. Después del período de inhibición puede resultar un período de velocidad de reacción constante moderada, que se transforma en una rapidez acelerada de polimeri

zación.

En la cinética de reacción la terminación de cadena de dos radicales poliméricos se representa de ocurrir en la secuencia; (1) Difusión traslacional de los centros de masa a una distancia lo suficientemente pequeña; (2) Difusión segmental de los centros activos a la distancia requerida para la reacción RADICAL-RADICAL; y (3) Reacción química de los centros activos.

La viscosidad en los sistemas de polimerización es muy alta (especialmente en polimerización en masa). Ha sido propuesto que en general la rapidez en los procesos de terminación es controlada por la difusión segmental. El continuo incremento en la viscosidad del medio de reacción, puede causar un decremento en la constante de rapidez de terminación, k_{tc} y k_{td} , la cual se observa en la ecuación (20).

El peso molecular del polímero formado en ese instante también se incrementa (ecuación 20 A). A este efecto se le conoce como EFECTO GEL, TROMMSDORFF ó AUTOACELERACION.

En polimerización en suspensión hay formación de una fracción de peso molecular diferente, indeseable, la cual se puede minimizar adicionando electrolitos a la fase acuosa para reducir la solubilidad o por la adición de pequeñas cantidades de inhibidor soluble en agua.

Hay compuestos que tienen serio efecto sobre la rapidez de polimerización, el peso molecular o ambos, los cuales se clasifican en:

a).-Generador de radicales libres o iniciador.

El efecto que tiene el iniciador en la polimerización es incrementando la rapidez de reacción y al mismo tiempo decrece el peso molecular del polímero.

Un método comunmente usado para la polimerización de estireno, depende de la adición de un generador de radicales libres conocido. La literatura contiene información de un amplio rango de tales compuestos, muchos de los cuales siguen la reacción de descomposición,



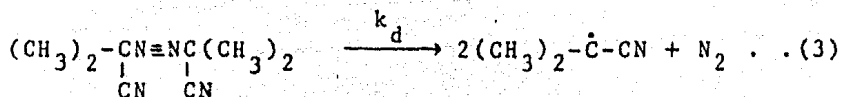
donde la descomposición unimolecular del iniciador, I, produce 2 radicales libres, $R_c \cdot$, los cuales inician la polimerización. La rapidez de iniciación viene dada por,

$$R_i = f k_d [I] \quad \dots \quad (1)$$

donde el valor de f es frecuentemente de 0.5 a 0.9 .

Un iniciador altamente usado para la polimerización de estireno es el 2,2'-azo-bis(isobutilonitrilo), conocido como AIBN. Para este caso la rapidez de descomposición depende de el solvente, donde una homólisis inicial de cada ligadura -C-N- ocurre, liberando 2

radicales libres los cuales iniciarán la cadena creciente de polímero.

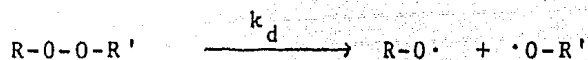


Los peróxidos orgánicos de estructura general,



son muy utilizados como formadores de radicales libres industrialmente.

Los peróxidos se descomponen térmicamente por la ruptura del enlace Oxígeno-Oxígeno, formando dos radicales libres.

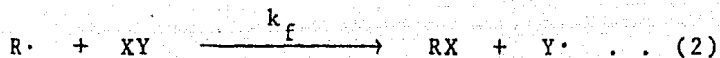


b).-Agente de transferencia de cadena.

El único efecto del agente de transferencia de cadena es el de reducir el peso molecular del polímero, sin afectar la rapidez de polimerización, sin embargo muchos compuestos también disminuyen esta. Algunos ejemplos de agente de transferencia son, alquil mercaptanos, etilbencenos y varias olefinas no capaces de polimerizar.

Hay iniciadores que pueden funcionar como agentes de transferencia de cadena.

Una reacción de transferencia de cadena, es una en que un radical polimérico creciente, reacciona con un agente de transferencia de cadena, abstrayendo un átomo o grupo de ellos del agente y produciendo una molécula de polímero inerte y un radical nuevo el cual reinicia la polimerización, según el siguiente modelo de reacción.



donde;

- XY es el agente de transferencia de cadena, y
- Y· es el nuevo radical formado por la reacción de transferencia
- R· es el radical polimérico
- RX es el polímero inerte.

En muchos casos el nuevo radical Y' es suficientemente reactivo para reiniciar la cadena de polímero aproximadamente a la misma rapidez como el radical polimérico original adicionaba el monómero. Si este es el caso, entonces la reacción de transferencia de cadena no tiene efecto sobre la rapidez de polimerización y actúa simplemente para reducir el peso molecular del polímero. La efectividad del agente de transferencia de cadena es medida por la relación k_f/k_p , que es conocida como la constante de transferencia de cadena, C .

Si el radical producido está muy altamente estabilizado, éste está imposibilitado de reiniciar una nueva cadena de polímero a la misma rapidez como el radical primario, el resultado es una reducción en la rapidez global de polimerización.

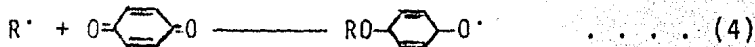
c).-Retardadores e inhibidores.

El principal efecto de este tipo de compuestos es el de reducir la rapidez de polimerización, (retardadores), o la de suprimirla completamente, (inhibidores).

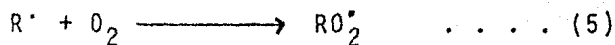
Algunos inhibidores típicos comúnmente usados son el *ter*butil para catecol (TBS), benzoquinona, sulfuros y sales ferrosas, que son retardadores extremadamente eficientes.

Probablemente los inhibidores más estudia

dos son las quinonas, como la -benzoquinona-. Los radicales aparentemente se adicionan al átomo de oxígeno, formando un radical,



que reacciona debilmente con otro estireno para formar un copolímero de estireno-benzoquinona. Tan pronto como el inhibidor es consumido una rapidez de polimerización normal es observada. El oxígeno es un retardador muy conocido de la polimerización de estireno. La reacción involucra la formación de un radical peróxido de baja -- reactividad,

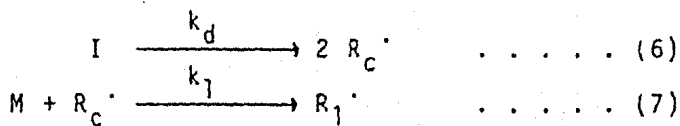


que entonces copolimeriza con estireno. El resultado es un copolímero de estireno con un oxígeno en la cadena.

MECANISMO DE POLIMERIZACION.

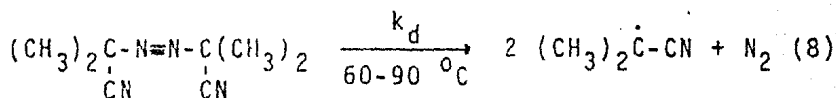
Desde el punto de vista de un simple radical, la secuencia de eventos en que el estireno monomérico es convertido en un polímero de alto peso molecular, puede ser dividido en cuatro pasos distintos. Estos son, generador de radicales libres, iniciación de cadena, propagación o crecimiento de cadena y terminación de la cadena.

Sin considerar el mecanismo de iniciación, la rapidez global de iniciación de cadena, R_i , depende de,

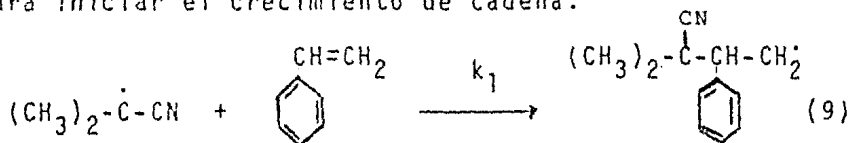


donde I es el iniciador, que como se muestra produce 2 radicales libres. Este radical primario, R_C^\cdot , que inicia el proceso de crecimiento de cadena, por adición de una molécula de monómero. La rapidez de este proceso es R_1 .

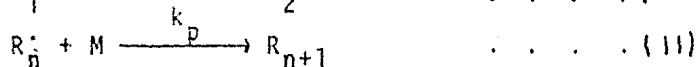
Para el caso especial de usarse como iniciador AIBN y como monómero el estireno, el mecanismo es el siguiente,



el radical libre reacciona con una molécula de estireno para iniciar el crecimiento de cadena.



cada R_i entonces continúa reaccionando con mas estireno (ecuaciones 10 y 11).

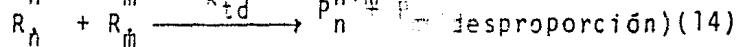
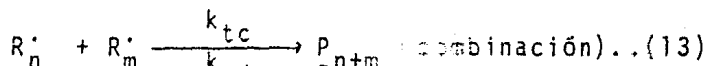


esta es la reacción de propagación de cadena. Se asume que la actividad de todos los radicales crecientes es constante y puede ser caracterizada por una constante de rapidez, k_p , donde

$$\text{Rapidez de propagación} = k_p [R^*][M] \dots (12)$$

$$[R^*] = \sum [R_n^*]$$

$[R^*]$ es la concentración total de radicales. Hay diversas reacciones importantes por que el radical de polímero creciente es convertido en molécula inerte. Dos radicales pueden sufrir terminación mutua, por reacción de combinación o una desproporción.

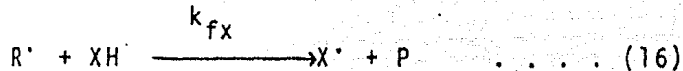


donde P es la molécula de polímero inerte, k_{tc} y k_{td} , son las constantes de rapidez específica para las dos reacciones. Abajo de 80°C , la combinación de radicales es el mecanismo principal de terminación. Haciendo la suposición de estado estacionario en la formación de radicales libres, la concentración de estos es.

$$[R^*] = (R_i / 2[k_{tc} + k_{td}])^{1/2} \dots (15)$$

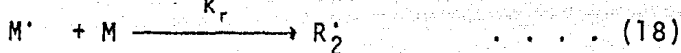
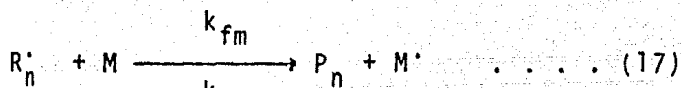
La terminación también puede ocurrir por transferencia de cadena, que mantiene la concentración de radi-

tales segun el esquema siguiente,



el sitio del radical es transferido a una nueva especie, X', como resultado no hay cambio en la concentracion de radicales.

Puede haber reaccion de transferencia de monómero,



donde k_{fm} es la constante de rapidez especifica para la reaccion de transferencia de monómero y k_r es la constante de rapidez para la reaccion de reiniciación; esta es usualmente asumida ser identica a k_p . La rapidez total de consumo de estireno esta dada por,

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][R'] + k_{fm}[R'][M] \quad \dots \quad (19)$$

para cadenas largas, por lo tanto, la cantidad de monómero consumido por transferencia de cadena es despreciable comparada con la cantidad consumida por propagación debido a que $k_p \gg k_{fm}$. Entonces la rapidez global de polimerización, R_p es,

$$R_p = k_p [M] \left[\frac{R_i}{2(k_{tc} + k_{td})} \right]^{1/2} \dots (20)$$

$$P.M. = \frac{[P.M.]_m \cdot k_p [M]}{k_{fx}[X] + k_{fm}[M] + (k_{tc} + k_{td}) \left(\frac{R_i}{2(k_{tc} + k_{td})} \right)^{1/2}} \dots (20A)$$

donde;

$[P.M.]_m$ es el peso molecular del monómero.

c:3.-FASE ACUOSA Y AGENTE DE SUSPENSION.

A traves de la acción cortante de la agitación y turbulencia local, junto con las fuerzas de tensión superficial, el monómero toma más o menos una forma esferica estable. La relación -- peso entre la fase monómero y agua tiene una relación generalmente de 1:1 a 1:3. Bajas relaciones no son limitadas pero es pocas veces práctico para una producción económica. Altas relaciones son excluidas por la proporción de agua, siendo insuficiente para llenar el volumen entre las gotitas de monómero.

Generalmente, decrece la medida de partícula con el incremento en la rapidez de agitación en un sistema dado. La - distribución de equilibrio en la medida de gotitas fué reportada de obedecer una distribución Gaussiana, bajo ciertas condiciones. (13)

Una condición de equilibrio es solo posible si todas las partículas se mueven a través de la zona de máximo corte. El tiempo necesario para el equilibrio se incrementa con la viscosidad de la fase dispersa, con disminución en la medida de gotita y con decremento de la rapidez de agitación.

La intensidad de agitación normalmente es limitada por la medida deseada de las gotitas de monómero dispersas.

Si una polimerización en suspensión se lleva a cabo bajo condiciones constantes de agitación, sin adicionar agentes de dispersión, la viscosidad de las gotitas se incrementa con la conversión, la tendencia para la coalescencia decrece, pero la redispersión también decrece, así la medida de gota se incrementa y finalmente un aglomeramiento puede ocurrir. Por esta razón, polimerización en suspensión sin un agente estabilizante especial es raramente estable para producción comercial. Agentes de suspensión que limitan la coalescencia en polimerización en suspensión pueden ser de 2 tipos;

a) polímeros orgánicos solubles en agua frecuentemente llamados coloides protectores y,

b) materiales inorgánicos insolubles, finamente divididos.

El agente de suspensión soluble puede formar una capa protectora que conserva las gotitas de monómero separadas y limitan su coalescencia.

Estudios teóricos de una dispersión líquido-líquido, soportan la idea que la medida de gotita puede ser controlada por la rapidez de agitación, solo en un rango limitado, (1).

La consideración de la débil solubilidad del monómero y del catalizador en agua, en una polimerización en suspensión produce un proceso moderadamente complejo que es difícil de elucidar y que puede producir dos distintas distribuciones de pesos moleculares.

El mecanismo de absorción que estabilizan los sistemas de suspensión son los siguientes.

1.-Pequeñas cantidades de polímero altamente específicos, ofrecen adecuada protección de suspensión para monómeros específicos y polímeros.

2.-La eficiencia de dispersión de un estabilizador de suspensión es dependiente del tiempo. La rapidez cinética de polimerización esta relacionada a la cantidad de agente de suspensión necesario para prevenir coalescencia y aglomeraciones.

3.-La tensión interfacial entre la fase agua y monómero puede incrementarse por disolución de electrolitos en la fase acuosa. Esto también sirve para decrecer la so

lubilidad del monómero en agua .incrementando el peso mo-
lecular de un agente de suspensión, produce pequeñas par-
tículas en una polimerización en suspensión. También in-
crementando la concentración del estabilizador en sus-
pensión.

Las variables que afectan la medida de par-
tícula en una polimerización en suspensión son:

- Tipo, peso molecular y concentración del estabilizador en suspensión.
- Rapidez de agitación y diseño del agitador, diseño del reactor, de baffles y su posición.
- Relación monómero-agua.
- temperatura de reacción.
- Tiempo de reacción.
- Concentración del iniciador de radicales libres.
- Tipo y concentración de monómero.
- Efecto de surfactantes adicionales, electrólitos y/o modificadores de viscosidad

Dos de los mas usuales agentes de suspensión en producción comercial, han sido acetatos de polivinilo parcialmente saponificados mas frecuentemente llamados -alcoholes polivinílicos , y sales alcalinas de copolímeros del ácido metacrílico.

Existen investigaciones precisas de absorción orientada que son disponibles. Es presumible que tal absorción ocurre, por ejemplo el grupo ester del alcohol polivinílico, parcialmente hidrolizado es atraído hacia la fase monómero y los grupos hidróxilo dirigidos a la fase agua. En concordancia con experimentos, el peso molecular del agente de suspensión tiene menos influencia que el número y longitud de segmentos hidrofóbicos y el grado de hidrólisis. Por lo tanto, polímeros protectores con una relación definida entre grupos hidrofílicos e hidrofóbicos frecuentemente ofrecen la mejor acción de dispersión. (14)

C:4 .- MEDIDA DE ESFERA.

El principal problema en polimerización en suspensión es la formación de una suspensión tan uniforme como sea posible de pequeñas gotas en la fase acuosa y de prevenir la coalescencia de estas pequeñas gotas, durante el proceso de polimerización.

Cuando un monómero es agitado en agua, una dispersión inestable es formada, rompimientos continuos y coalescencia de las pequeñas gotas de monómero ocurren. Si la agitación se detiene el sistema monómero agua, se separa en sus dos fases.

Condiciones para una dispersión estable de globulos líquidos, en un medio líquido continuo son listadas en seguida. (14)

- 1.-Una película protectora debe estar presente entre el glóbulo y agua para prevenir la coalescencia inmediata.
- 2.-La agitación debe ser lo suficientemente intensa para separar todas las pequeñas gotas adheridas.
- 3.-En estado estable no debe haber diferencia entre el numero de rompimientos y de coalescencia de las pequeñas gotas. Para una geometría fija del reactor y del agitador, la máxima medida estable de una pequeña gota depende de la velocidad de agitación y de las propiedades de los fluidos.
- 4.-La agitación debe ser lo suficientemente intensa para prevenir la separación de la dispersión, debido a la diferencia en la gravedad específica en las dos fases.

Basandose sobre estos factores las ecuaciones 21 y 22 son derivadas. (1)

$$d_{\min} = K_1 \frac{A(h)}{T} \dots \dots \dots (21)$$

$$E_{\max} = \frac{K_2 T^4}{A(h)^{5/2} d^{3/2}} \dots \dots \dots (22)$$

Donde, K_1 y K_2 son constantes que dependen del diseño del sistema de agitación; d_{\min} es el diámetro mínimo de partícula que puede ser estabilizado; E_{\max} es la energía promedio disipada máxima; $A(h)$ es la energía requerida para separar dos gotas pequeñas de radio la unidad, desde una distancia inicial (h_0) al infinito y es fuertemente influida por algunas sustancias, - "coloide protector" ; τ es la tensión interfacial; y ρ es la densidad. Algunos trabajos mas recientes postulan que el diámetro medio de una partícula producida por técnicas de suspensión es una función de la relación nivel de líquido a un centro localizado en el agitador de ancho "p" (la relación fase), (2), La relación inicial de la viscosidad del monómero a la del agua, la relación de densidades de monómero a agua, el número de Reynolds en un reactor agitado y el numero de Weber. (2)

Para un reactor agitado el número de Reynolds se define como.

$$Re = \frac{D^2 N \rho}{\eta_w}$$

y el numero de Weber como

$$We = \frac{D^3 N^2 \rho}{\sigma_0}$$

Donde.

- D = diámetro del agitador
- ρ = densidad
- N = La velocidad del agitador
- η_w = viscosidad del agua
- σ_0 = Tensión interfacial

La medida de esfera, usualmente es determinada sacudiendo cribas convencionales de 0.1 mm. a mayores. Para esferas muy finas, al vacío o por cribado en humedo, frecuentemente es necesario, por las fuertes cargas - electrostáticas resultantes de la alta relación superficie-volumen. Los procesos de cribado pueden ser también por adición de agua, surfactantes, pigmentos o conductores eléctricos en orden de reducir cargas estáticas. Para la - evaluación, la grafica de ancho de criba contra por ciento retenido es utilizado

La evaluación de la medida de partícula es facilitada cuando se grafica el por ciento retenido contra medida de criba en una gráfica logaritmica. Como un criterio de distribución de medida, la desviación estandar puede ser usada. Un juicio para la reproducibilidad de la polimerización en suspensión es la medida de esfera promedio. La distribución de tamaño sigue una curva gaussiana. La desviación estandar depende de cada producto en particular. (6)

HOPFF y colaboradores publicaron un estudio sistemático de medida de esfera. (2,3,4). Para polimerización en suspensión la medida de esfera en reactores geoméricamente similares, fueron relacionados los siguientes parámetros.

D, d Diámetro del reactor y agitador, cm.

N Rotación del agitador por seg.

η_w, η_m Viscosidad del agua y monómero, g/cm-seg.

δ_w, δ_m densidad de la fase acuosa y monómero, g/cm³

σ Tensión interfacial, g/seg²

HOPFF y colaboradores encontraron que la relación entre las dos fases y la aceleración gravitacional no afecta la medida de esfera, basandose sobre análisis dimensionales y determinaciones experimentales, ellos propusieron para la medida de esfera L_0 , la siguiente ecuación;

$$L_0 = \frac{A \cdot \sigma^{0.1} \cdot \eta_m^{0.1} \cdot \sigma_w^{0.5}}{D \cdot N^{1.5} \cdot \eta_w^{0.5} \cdot \delta_m^{0.5}} \dots (23)$$

donde; A es una constante, función de la geometría utilizada.

Iniciadores y auxiliares de la polimerización -- aparentemente no influyen la medida de esfera, tanto como ellos no - afecten densidad y viscosidad del monómero y la tensión interfacial.

La medida de esfera es también influida por la geometría del reactor de reacción, tipo de agitador y rapidez de rotación.

Polímeros disueltos con altas viscosidades en la fase monómero pueden drásticamente incrementar el tamaño de esfera. Esto es aplicado ampliamente en algunos procesos comerciales en que a cierta conversión, altas proporciones de agentes de suspensión son adicionados.

Grandes esferas de poliestireno con una distribución estrecha de medida han sido hechos por adición continua de estireno a esferas preformadas en dispersión acuosa a la misma rapidez con que el monómero es consumido.

Según HOPFF el alcohol polivinílico con menor grado de hidrólisis tiende a formar partículas con un diámetro promedio menor que al usar uno de mayor grado.

La velocidad de agitación (N), al ser incrementada tiende a disminuir el diámetro promedio de perla, (\bar{d}). El incremento en la concentración de alcohol polivinílico trae como consecuencia la disminución de \bar{d} . Al incrementar la relación agua-monómero, (ϕ), trae como consecuencia disminución de \bar{d} . El diámetro promedio es función de;

$$\bar{d} = f(\phi, N, D/d_p, \eta_{mo}/\eta_w, \rho_m/\rho_w, Re, Fr, We) \quad \dots \dots (24)$$

Donde:

D = diámetro del reactor.

d_p = diámetro de la propela

η = viscosidad

ρ = densidad

Re = Reynolds ($D^2 N \rho / \eta_w$)

Fr = Froude (DN^2/g)

We = Weber ($D^3 N^2 / g_0$)

g = aceleración gravitacional.

Los datos experimentales mostrarón que;

$$\log L_0 = a + b \log N + c \log D + f \log \eta_w \quad \dots (25)$$

donde a, b, c y D son constantes.

Dado que \emptyset de 0.1 a 0.8 no afecta, Hopff y colaboradores encontraron la siguiente relación

$$L_0/D = A Re^{0.5} [\eta_m/\eta_w]^{0.1} / We \quad \dots (26)$$

Para determinar el diámetro promedio de las perlas, estas se criban a diferentes medidas y por la ecuación siguiente se obtienen 3 tipos de diámetro promedio.

$$d_{n;n-1} = \frac{\sum \bar{d}_n^n \cdot W_n}{\sum \bar{d}_n^{n-1} \cdot W_n}$$

donde:

\bar{d}_n = es el diámetro promedio en una criba.

W_n = es el peso de las partículas con diámetro \bar{d}_n

El d_{10} conocido como numeral, el d_{21} conocido como en peso y el d_{32} el diámetro Saver

La diferencia entre estos diámetros nos da una idea de la dispersidad de las partículas.

C:5 PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZACION EN SUSPENSION.

C:5.1 Equipo de polimerización.

Para una operación a presión normal en el laboratorio, un reactor de vidrio con tres o cuatro bocas es frecuentemente utilizado. Acondicionado con agitador, un condensador y tubos de entrada. El calentamiento y el enfriamiento puede ser proporcionado por un baño de agua (figura DE-1)

HOPFF y colaboradores encontraron que la intensidad de mezclado es relacionado al diámetro del agitador y la rapidez de rotación, grandemente determina la medida de la gota ante cualquier polimerización. Otros parámetros en la mayor parte de los procesos industriales, también afectan la medida de esfera, tal como tensión superficial, viscosidad y cantidad de agente de suspensión. Es esencial que además de movimiento horizontal las partículas de líquido tengan bastante mezclado vertical. Esto puede evitar zonas muertas de las gotas de monómero. Debido a que la intensidad de agitación al comienzo del proceso es crítico para la medida de esfera, un agitador de rapidez variable de rotación es necesario. Para llevar a cabo el secado de las partículas de poliestireno es necesario llevarse a cabo este a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del polímero.

C:5.2 Procedimiento técnico.

El estireno puede ser polimerizado a presión atmosférica. Los monómeros pueden ser adicionados en forma pura, libre de inhibidor, a agua desmineralizada. El oxígeno es excluido

del aparato de polimerización por evacuación y saturación con gas inerte; Generalmente se arranca con agua precalentada.

El rango usual comercialmente de relación monómero-agua es de 1:1 a 1:3 en peso. Esta relación puede ser bajada en caso de muy rápida polimerización de monómero.

El calor de polimerización es controlado por enfriamiento externo.

Reflujo con mezclado intensivo, con agitador de turbina fue recomendado. Picos exotérmicos tales como el resultante del efecto gel pueden ser disipados. La ocurrencia de los picos de temperatura pueden ser reducidos en estos procesos por adición de iniciador gradualmente, similar a la rapidez en que este es usado.

El ciclo de temperatura en polimerización en suspensión afecta la distribución de peso molecular y puede afectar también la tacticidad.

En una reacción de polimerización el arranque con agua precalentada a la temperatura de polimerización tiene la ventaja adicional de prevenir la formación de fracción de polímero de muy alto peso molecular durante el período de calentamiento.

La diferencia de temperatura entre la pared del reactor y la mezcla de reacción debe ser pequeña en orden de prevenir depósitos de polímero sobre las paredes.

La limpieza del reactor por solventes orgánicos puede ser necesario. El tiempo de polimerización puede ser frecuentemente reducido por empleo combinado de diversos iniciadores de diferente vida media.

El ajuste de los datos experimentales se lleva a cabo por medio de un programa de correlación lineal, el cual ajusta una, línea recta, curva logarítmica, exponencial y potencial.

$$Y = a + b X$$

$$Y = a + b \ln X$$

$$Y = a e^{bX} \quad (a > 0)$$

$$Y = a X^b \quad (a > 0)$$

Donde los coeficientes de regresión a y b se encuentran mediante la resolución del siguiente sistema de ecuaciones lineales.

$$An + B \sum X_j = \sum Y_j$$

$$A \sum X_j + B \sum X_j^2 = \sum Y_j X_j$$

Como un criterio para ver que tanto se ajustan los puntos a la curva propuesta se utiliza el coeficiente de determinación, R^2 .

$$R^2 = \frac{A \sum Y_j + b \sum X_j Y_j - \frac{1}{n} (\sum Y_j)^2}{\sum (Y_j^2) - \frac{1}{n} (\sum Y_j)^2}$$

C:5.3 Tratamiento posterior de las esferas.

El primer paso de purificación puede consistir en remover el monómero sin reaccionar y agua a elevadas temperaturas. Pero sin producir reacciones indeseables tales como degradación del polímero, etc. La remoción de monómero residual por extracción con alcohol ha sido propuesto.

C:5.4 Dificultades en polimerización en esfera.

Fracciones de extremadamente pequeñas partículas resultantes del lado de la polimerización en emulsión pueden ser minimizados por adición de pequeñas cantidades de inhibidores solubles en agua tales como tiourea o sales de cobre.

Debido a la baja rapidez de polimerización del estireno y la necesidad de alcanzar altos pesos moleculares, la polimerización no es generalmente llevada a cabo isotérmicamente pero si con incrementos de temperatura por pasos. Por esto es necesario el uso de una mezcla de diversos iniciadores teniendo diferentes temperaturas de descomposición en radicales libres. La vida media de un iniciador debe ser similar al tiempo de polimerización en el rango de temperatura de la meseta en la que se trabaja. (6)

d).- VISCOSIMETRIA.

Para un viscosímetro capilar, la viscosidad relativa es igual a la relación entre los tiempos de flujo;

$$\eta_r = \frac{\eta_p}{\eta_o} = \frac{t_p}{t_o} \quad \dots \dots \dots (27)$$

donde;

η_r = viscosidad relativa

t_p = tiempo en que fluye la solución de polímero

t_o = tiempo en que fluye el solvente del polímero

la viscosidad específica es;

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad \dots \dots \dots (28)$$

o

$$\eta_{sp} = (t_p - t_o) / t_o \quad \dots \dots \dots (29)$$

donde;

η_{sp} = viscosidad específica en dl/gr.

C = concentración de la solución en gr/dl.

Una gráfica de η_{sp} / C , contra concentración, nos indica extrapolando a concentración cero, la viscosidad intrínseca, la cual se relaciona con el peso molecular por la ecuación de MARK-HOUWINK.

$$[\eta] = K \bar{M}^{0.64}$$

donde K y α son constantes que se determinan experimentalmente, las cuales dependen del solvente y del sistema.

Para el caso del alcohol polivinílico NAKAJINA y FURADA-

CHI, encontraron:

$$[\eta]_{30^\circ C} = 6.67 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.64} \quad (\text{dl/gr}) \quad \dots \dots (30)$$

$$[\eta]_{30^\circ C} = 4.25 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.64} \quad (\text{dl/gr}) \quad \dots \dots (31)$$

$$[\eta]_{30^\circ C} = 4.53 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.64} \quad (\text{dl/gr}) \quad \dots \dots (32)$$

estas ecuaciones son específicas para el alcohol polivinílico solubilizado en agua a 30 °C.

Muestras de alcohol polivinílico son caracterizadas por la viscosidad de sus soluciones. La viscosidad específica (η_{sp}) es obtenida por métodos usuales de mediciones flujo-tiempo, para agua pura y soluciones diluidas de alcohol polivinílico a varias concentraciones en un viscosímetro capilar. La viscosidad de una solución diluida de alcohol polivinílico no depende de la rapidez de corte de la solución a 30°C, previniendo que el peso molecular no exceda de 70,000 g/gmol, la concentración de las soluciones debe ser menor a 0.5 gr/dl. para que tenga una relación lineal entre η_{sp}/C contra C.

e. - GRADO DE HIDROLISIS DEL AGENTE DE SUSPENSION.

El grado de hidrólisis del alcohol polivinílico fue determinado por métodos analíticos, propuestos por FINCH, que es el siguiente;

Se pesan cerca de 3 gramos de muestra en un matraz Erlenmeyer, adicionar 100 ml. de agua y disolver la muestra por calentamiento. Después de enfriar, adicionar 25 ml. de una solución de hidróxido de sodio 0.1 N y conservar la solución a temperatura ambiente por lo menos dos horas. Entonces adicionar 25 ml. de 0.1 N de Acido sulfúrico y titular el exceso de ácido con 0.1 N de solución de hidróxido de sodio, usando fenoftaleina como indicador. El volumen consumido en esta titulación es a ml. Llevar a cabo un blanco; el volumen de 0.1 N de hidróxido de sodio consumido en este blanco es b ml. El porcentaje de hidrólisis es calculado con dos decimales a partir de la siguiente formula;

$$A = \frac{0.60 \times (a-b)F}{s \times P} \dots (30)$$

$$B = \frac{44.05 A}{60.06 - 0.1601A} \dots (31)$$

$$C = 100 - B \dots (32)$$

donde;

C = grado de hidrólisis

s = peso de la muestra original

P = Componente puro

F = Factor de 0.1N de la solución de hidróxido de sodio

e: 1 Componente puro.

Este es calculado con dos decimales de la formula,

$$P = 100 - R + N_0 + \frac{a(100 - R - N_0)}{b} \dots (33)$$

donde:

R = contenido de volátiles (%)

N_0 = Contenido de acetato de sodio, basado sobre la muestra original.

a = Incremento del crisol en peso despues de la incineración(gr)

b = peso de la muestra seca despues de la extracción con metanol (gr)

e;2 Contenido de volátiles.

Se pesan aproximadamente 5 gr. de muestra en un frasco puesto a peso constante. La muestra se coloca en la estufa hasta peso constante a 105 ± 2 °C y se enfria en un desecador. El contenido de volátiles se calcula con dos decimales de la formula.

$$R = \frac{s-w}{s} \times 100 \dots (34)$$

donde;

s = peso de muestra original (gr)

w = peso de muestra seca (gr)

e:3 Contenido de acetato de sodio.

Cerca de 5 gr. de muestra es pesada cuidadosamente en un matraz Erlen Meyer. 150 ml. de agua son adicionados y la mezcla es

disuelta por calentamiento. Después de enfriarse, la solución es titulada con 0.1 N de HCl usando una mezcla 1:1 de indicadores de azul de metileno y amarillo de metilo. El volumen de solución consumido en la titulación es a ml. Llevar a cabo un blanco con 150 ml. de agua. El volumen de HCl consumido es b ml. El contenido de acetato de sodio es calculado a 2 decimales de las siguientes formulas.

$$N_0 = \frac{0.0032 \times (a-b)F}{s} \times 100 \quad \dots \dots (35)$$

$$N_1 = \frac{0.0032 \times (a-b)F \times 100}{s (100-R)} \times 100 \quad \dots \dots (36)$$

donde;

N_0 = contenido de acetato de sodio, basado sobre muestra original

N_1 = contenido de acetato de sodio, basado sobre muestra seca

R = Contenido de volatiles (%)

s = peso de muestra original (gr)

F = factor de 0.1 N de HCl

e:4 Contenido de cenizas

Cerca de 12 gr. de muestra es pesada y extraída con cerca de 150 ml. de metanol, Después de extraída, la muestra sólida es secada y se pesan cerca de 5 gramos de esta, en un crisol de porcelana previamente tarado. Después se incinera en una estufa eléctrica a -- 400-500 °C, posteriormente la temperatura se incrementa a 750-800 °C

por 5 horas. Después de enfriado en el desecador por 30 min. la muestra es pesada.

El contenido de cenizas es calculada por;

$$K_0 = \frac{a(100 - R - N_0)}{b} + 0.38 N_0 \quad \dots (37)$$

$$K_1 = \frac{K_0 \times 100}{100 - R} \quad \dots (38)$$

donde:

K_0 = contenido de cenizas, basado sobre muestra original

K_1 = Contenido de cenizas, basado sobre muestra seca.

a = incremento en peso del crisol después de la incineración (gr)

b = Peso de muestra seca después de la extracción con metanol. (gr).

III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL:

a) EQUIPO DE POLIMERIZACION:

El trabajo se llevó a cabo en un reactor de vidrio de un litro de capacidad, el cual estaba constituido de una chaqueta para el control de la temperatura y una tapa esmerilada con cuatro bocas hembra esmeriladas 24/40. En la boca central se colocó un sello de mercurio, para la flecha del agitador de 5/16 de pulgada, de acero inoxidable. En una de las bocas laterales se colocó un termómetro graduado, con escala de 0 a 100 °C, este sirvió para registrar la temperatura en el lecho de la reacción. En otra boca lateral se colocó, un sistema de burbujeo de nitrógeno para mantener una atmósfera inerte y un manómetro para registrar la presión en el interior. La tercera boca se utilizó para la alimentación - al inicio del proceso y posteriormente se mantuvo cerrada. En el interior del reactor se colocaron 4 baffles de 8 mm. de ancho, separados de la pared del reactor de 8-9mm y perpendiculares a esta. En la figura DE-1 se muestra un diagrama esquemático del reactor con las posiciones relativas de los baffles y agitador. En la tabla DE-1 se muestran las dimensiones de los baffles, paleta y espaciamientos entre dichos. El reactor se equipó con un agitador tipo paletá, un sistema de control de temperatura marca "COLORA" con una precisión de ± 0.05 °C y un agitador de velocidad variable de 0 a 540 R.P.M.

FIGURA DE-1

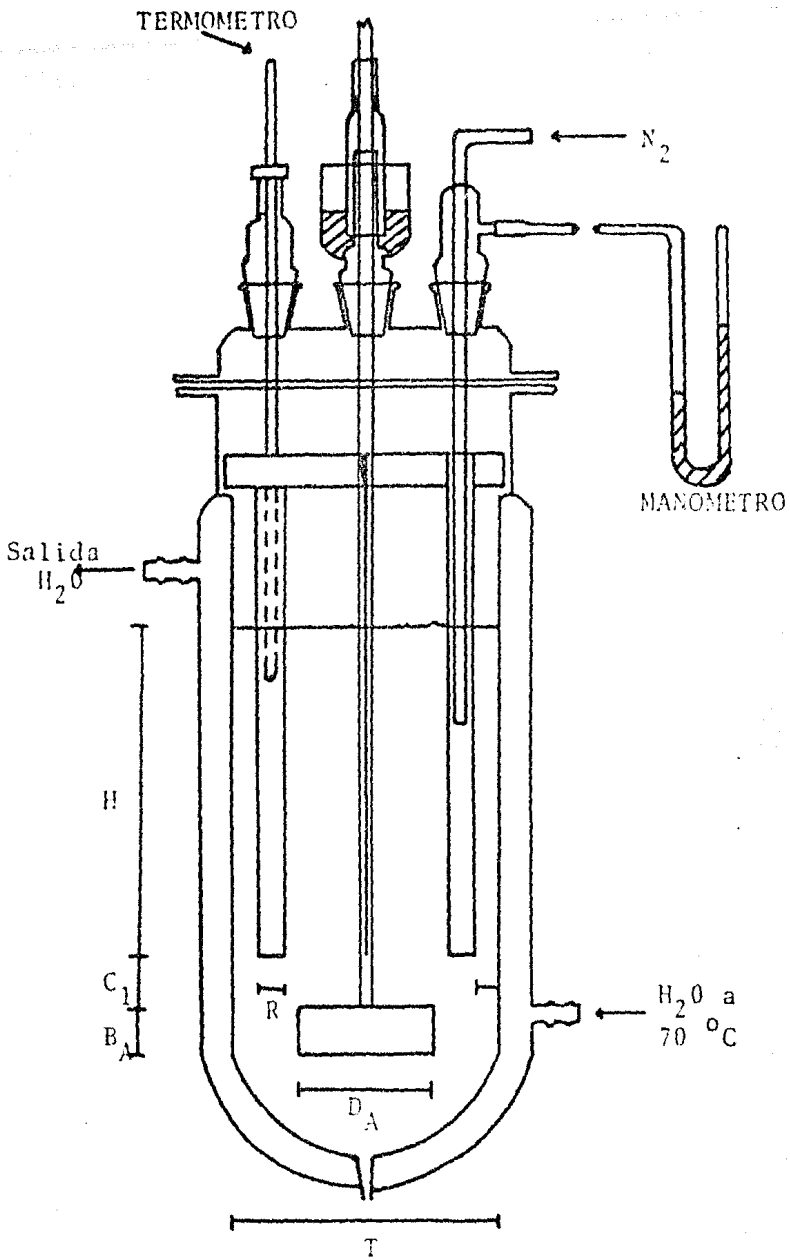


DIAGRAMA DEL REACTOR DE POLIMERIZACION

b) Técnica experimental.

Para la carga del reactor se siguió el siguiente orden:

- 1.- Agua desmineralizada
- 2.- Agente de suspensión
- 3.- Monómero con el iniciador disuelto

El agua utilizada fue previamente evaporada un 10%, para la eliminación en esta de oxígeno y gases disueltos. Esta fue cargada caliente en el reactor el cual se tenía a 70 °C, se le agregó la cantidad de alcohol polivinílico requerido y se conectó la agitación, la cual se mantuvo constante. El monómero utilizado fue lavado cuando se iba a usar, para eliminar los inhibidores de polimerización que contenía, -- con el fin de tener un período de inducción menor, este se llevó a cabo de la siguiente forma.

Para 200 ml. de estireno, se lavó en 3 ocasiones, con 200 ml. de una solución al 5% de NaOH en cada ocasión y 3 lavados con agua destilada, de 200 ml. cada uno. Los lavados se efectuaron en un embudo de separación de 1000 ml. efectuando una agitación intensa y posteriormente esperando la separación de fases, aproximadamente 3 minutos, así la fase acuosa fue eliminada. Posteriormente al último lavado con agua se le agregaron 10 gramos de Na_2SO_4 anhídrido para eliminar la humedad presente en el monómero

Se colocó el monómero requerido limpio en un vaso de precipitados y se le agregó el iniciador con agitación. El monómero con el iniciador disuelto, se agregó inmediatamente en el reactor y se burbujeó nitrógeno por 5 minutos, para tener en el reactor una atmósfera inerte. El cie

El reactor hermético se pudo observar perfectamente al no haber disminución en la presión del reactor.

Ya iniciado el proceso, se cuidó que la presión en el reactor no disminuyera, se observó la temperatura en el seno de la reacción así como algunos otros parámetros importantes como fueron, nivel del líquido, formación de espuma, forma del vórtice, etc. La reacción se llevo a cabo durante 405 minutos, al cabo del cual se le agregó hidrokuinona para detener la reacción de polimerización. A la suspensión resultante se le tamizó en humedo, a través de la malla 150 U.S., se le tomó una muestra de las aguas que pasan esta malla y se les pasó a través de papel filtro y se pusieron a secar los sólidos. Todos los sólidos que no pasan la malla 150, se lavaron con agua en filtro al vacío y se procedió a secarlos por 24 horas, en una estufa de secado a 70° C. Ya secas las perlas se cribaron a través de las mallas 10, 14, 18, 20, 30. Se procedió a determinar el porcentaje en cada malla y se calculó el diámetro promedio.

Para disolver el alcohol polivinílico, debió efectuarse la disolución con buena agitación, en caliente y agregar lentamente el alcohol polivinílico al agua para evitar aglutamientos. Se disolvieron 40 gramos de alcohol en un litro de solución.

Al alcohol polivinílico Eivanol, se le determinó el peso molecular promedio, así como el porcentaje de hidrólisis. El peso molecular se determinó por viscosimetría, haciendo mediciones de tiempo en un viscosímetro de Ubbelohde para determinar la viscosidad intrínseca del alcohol polivinílico, la cual se puede relacionar con el peso molecu

lar viscosimétrico del alcohol polivinílico.

Para las determinaciones viscosimétricas se tuvo especial atención en el uso correcto de la técnica.

El material se limpió con mezcla crómica, se mantuvo la temperatura constante, el viscosímetro debió mantenerse alineado verticalmente, - las soluciones utilizadas debieron filtrarse a través de un embudo con - papel filtro.

Se determinó el tiempo necesario para que el nivel de la solución fluyera entre las dos marcas en el capilar, se repitieron varias veces estas determinaciones, para cada solución no debió haber una diferencia - mayor al 0.2% entre las determinaciones. Se determinó el tiempo también al solvente del polímero.

En el Diagrama DE-2 se muestra el equipo utilizado para determinar viscosidades, el cual consta de:

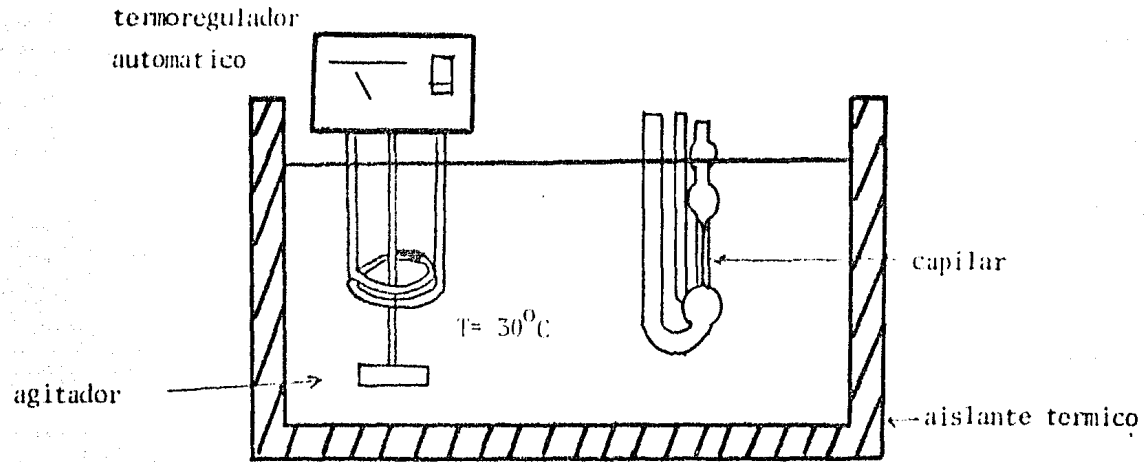
- Recipiente Aislante
- Termoregulador
- Viscosímetro de Ubbelohde

Para la determinación del producto de hidrólisis del alcohol polivinílico Elvanol, se siguió la Técnica propuesta - por Finch. La cual se describió en la parte (d) del capítulo Antecedentes teóricos.

TABLA DE-1

PARAMETRO	GEOMETRIA 1 (mm)	GEOMETRIA 3 (mm)
B	7	7
R	8.5	8.5
H	130	130
B _A	29	20
D _A	57	48
T	85	85
C ₁	15	5
AGITADOR	PLANO	
FLECHA	5/16	3/8

DIMENSIONES EN EL REACTOR DE POLIMERIZACION



VISCOSIMETRO DE UBBELOHDE EN BAÑO A TEMPERATURA CONSTANTE.

IV.-RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.

Como primer punto a tratar en este capítulo será lo referente a la discusión de las gráficas y tablas elaboradas a partir de los datos experimentales.

En la tabla RE-1 se enlistan las condiciones a las que se trabajó para cada uno de los experimentos llevados a cabo. Se observa que el tipo de iniciador utilizado para todos los experimentos es el AIBN, el cual tiene un tiempo de vida media de 10 Horas a 64°C . Se observa que hubo variación en la concentración del alcohol polivinílico, desde 0.0119% hasta 0.0358 % en relación al medio continuo que en este caso es el agua. Los alcoholes polivinílicos utilizados fueron de tres tipos, dos MOWIOLES* (uno de bajo peso molecular y el otro con alto peso molecular), así como el ELVANOL[†] de peso molecular alto y 100% de hidrólisis. A los Mowioles no se les determinaron sus propiedades, ya que nos fueron proporcionadas por el fabricante, no en cambio el Elvanol que fue necesario determinar su peso molecular, así como el por ciento de hidrólisis

En la tabla RE-2 se encuentran tabulados los porcentajes retenidos del poliestireno en cada una de las mallas utilizadas (La malla es un artefacto por medio del cual se separan partículas de diferente tamaño, colocándose estas des

de una abertura grande hasta una mínima en forma descendente), cada una de las mallas se puede representar por una abertura promedio, la cual es equivalente a un diámetro promedio de esfera. Se tabulan los diámetros promedio totales obtenidos, así como el por ciento de partículas menores de 0.1 mm. En esta tabla del experimento 1 al 9 no se encuentran los valores de diámetro, ni de las partículas a 0.1 mm. ya que estas ultimas no se determinaron.

En el experimento tres se observa la nota de que se coaguló, aquí se utilizo el Mowiol 4-88, el cual presenta un 88 por ciento de hidrolísis y un numero de polimerización bajo.

Los experimentos 4 y 5 se utilizo el Mowiol 26-88 con un 88 por ciento de hidrolísis y un numero de polimerización alto.

* MOWIOL.

Marca registrada por Química
Hoechst.

+ ELVANOL

Marca registrada por C. Dupont.

TABLA RE - 1

CORRIDA	N RPM	P VA / AGUA		INIC/MON		AGUA/MON (VOL.)	V _T (ML)	OBSERVACION
		TIPO	CANT. %	TIPO	CANT. %			
P 1	500	a	0.0239	D	1.0	4.48	835	Geometría 1
P 2	500	a	0.0239	D	1.0	5.56	803	Geometría 1
P 3	540	b	0.0246	D	1.104	4.93	820	Geometría 3
P 4	540	b	0.0700	D	1.104	5.02	832	Geometría 3
P 5	540	c	0.0246	D	1.104	4.92	819	Geometría 3
P 6	540	c	0.0247	D	1.104	4.92	600	Geometría 3
P 7	500	a	0.033	D	1.104	4.87	595	Geometría 3
P 8	500	a	0.0248	D	1.168	4.97	578	Geometría 3
P 9	340	a	0.0239	D	1.0	5.56	803	Geometría 3
P 10	500	a	0.0239	D	1.0	5.56	803	Geometría 3
P 11	500	a	0.0239	D	1.0	5.56	803	Geometría 3
P 12	500	a	0.0239	D	1.0	5.56	803	Geometría 3
P 13	500	a	0.0239	D	1.0	5.56	803	Geometría 3
P 14	500	a	0.0358	D	1.0	5.56	803	Geometría 3
P 15	500	a	0.0119	D	1.0	5.56	803	Geometría 3
P 16	500	a	0.0179	D	1.0	5.56	803	Geometría 3
P 17	500	a	0.0299	D	1.0	5.56	803	Geometría 3
P 18	500	a	0.0239	D	1.0	5.56	803	0.2% Na Cl Geometría 3
P 19	500	a	0.0239	D	1.0	5.56	803	Geometría 1

NOTAS:

- a Etanol
- b Mowiol 4-88
- c Mowiol 26-88
- D A I B N

TABLA RE-2

CORRIDA	PORCIENTO RETENIDO EN \bar{d} (mm.) de;								\bar{d}_{10} mm.	\bar{d}_{21} mm.	\bar{d}_{32} mm.	% part. 0.1 mm.
	1.910	1.659	1.289	1.109	0.950	0.700	0.320	0.100				
P 1	0.13	4.55	12.10	38.38	29.76	12.67						
P 2	1.19	62.53	17.90	9.31	5.73	2.15						
P 3	*	*	*	*	*	*	*	*	-	-	-	-
P 4	**	**	**	**	**	**	**	**	-	-	-	-
P 5	**	**	**	**	**	**	**	**	-	-	-	-
P 6	10.40	25.54	7.46	5.88	4.41	11.30	-	-	-	-	-	-
P 7	0.55	4.51	10.88	21.10	14.40	13.19	-	-	-	-	-	-
P 8	7.56	34.45	9.84	6.72	4.08	9.72	-	-	-	-	-	-
P 9	13.40	9.86	1.86	1.58	1.21	11.91	-	-	-	-	-	-
P10	3.62	18.94	10.96	14.47	10.32	14.47	22.47	4.76	0.960	1.249	1.411	4.76
P11	5.37	23.22	9.81	10.73	7.68	14.15	24.00	5.08	0.986	1.310	1.479	5.08
P12	3.31	11.39	9.54	11.59	8.76	11.20	36.42	7.79	0.789	1.148	1.365	7.79
P13	2.90	13.51	12.06	15.14	9.52	13.60	27.48	5.78	0.882	1.184	1.359	5.78
P14	0.65	7.86	7.40	7.21	5.09	8.60	59.36	3.85	0.620	0.968	1.253	3.85
P15	3.34	37.55	24.80	18.99	6.95	4.05	0.88	3.45	1.317	1.430	1.491	3.45
P16	6.14	33.97	13.15	11.23	6.91	9.60	15.26	3.76	1.160	1.414	1.530	3.76
P17	3.35	22.48	11.33	10.70	6.89	10.42	29.28	5.55	0.939	1.282	1.455	5.55
P18	2.25	6.85	8.64	14.27	11.74	14.93	39.91	1.41	0.771	1.049	1.252	1.41
P19	6.92	33.71	22.38	19.69	8.36	4.22	0.99	3.73	1.313	1.439	1.509	3.73

NOTAS: * Se coagulo

** Se aglomeraron las particulas en racimos

- No se determino

Tamizado hasta el diametro de particula de 0.1 mm.

En estos últimos las partículas muy pequeñas se aglomeraron en racimos.

En la tabla RE-3 se encuentran tabulados los porcentos retenidos de poliestireno en cada una de las mallas utilizadas, la cual se puede representar por su abertura promedio. Esta tabla difiere de la tabla RE-2 en que los resultados fueron determinados hasta un 0.54 mm. de diámetro.

En la tabla RE-5 se resumen los resultados más importantes para su uso posterior en las gráficas, tales son concentración, diámetros promedio totales, porcentaje de finos (partículas entre 0.1 y 0.54mm de diámetro) En la tabla RE-6 se tabularon las diferentes dispersidades para cada corrida. La dispersidad D_{10-21} , es el cociente entre diámetro total numeral (d_{10}) y el diámetro total ponderal (d_{21}). El D_{21-32} es el cociente entre d_{21} y el d_{32} . El D_{10-32} es el cociente entre d_{10} y el d_{32} .

En esta tabla se calcularon 2 tipos de dispersidades una tomando en cuenta las partículas hasta 0.54 mm de diámetro y la otra hasta 0.1 mm de diámetro.

En la tabla RE-7 se encuentran tabulados los diámetros promedio contra el porcentaje retenido entre el intervalo de diámetro - - ($W/\Delta d$).

La tabla RE-8 presenta datos obtenidos de tensión interfacial (σ_i) entre varias soluciones acuosas de alcohol polivinílico (PVA) y estireno. Estos valores de tensión están dados en dinas sobre centímetro, y las concentraciones, en gramos sobre litro.

TABLA RE-3

CORRIDA	PORCIENTO RETENIDO EN \bar{d} (mm.) de:								\bar{d}_{10} mm.	\bar{d}_{21} mm.	\bar{d}_{32} mm.	% part. 0.54 mm	aZPart < a 0.10 mm.
	1.910	1.659	1.289	1.109	0.950	0.700	0.320	0.100					
P 1	0.13	4.55	12.10	38.38	29.76	12.67	-	-	1.056	1.100	1.145	2.43	-
P 2	1.19	62.53	17.90	9.31	5.73	2.15	-	-	1.481	1.529	1.566	1.19	-
P 3	*	*	*	*	*	*	*	*	-	-	-	-	-
P 4	**	**	**	**	**	**	**	**	-	-	-	-	-
P 5	**	**	**	**	**	**	**	**	-	-	-	-	-
P 6	10.40	25.54	7.46	5.88	4.41	11.30	-	-	1.392	1.518	1.607	30.03	-
P 7	0.55	4.51	10.88	21.10	14.40	13.19	-	-	1.064	1.130	1.198	35.38	-
P 8	7.56	34.45	9.84	6.72	4.08	9.72	-	-	1.415	1.518	1.589	27.61	-
P 9	13.40	9.86	1.86	1.58	1.21	11.91	-	-	1.396	1.583	1.701	60.19	-
P10	3.62	18.94	10.96	14.47	10.32	14.47	22.47	4.76	1.215	1.331	1.433	27.23	4.76
P11	5.37	23.22	9.81	10.73	7.68	14.15	24.00	5.08	1.276	1.401	1.502	29.08	5.08
P12	3.31	11.39	9.54	11.59	8.76	11.20	36.42	7.79	1.193	1.307	1.410	44.21	7.79
P13	2.90	13.51	12.06	15.14	9.52	13.60	27.48	5.78	1.182	1.290	1.389	33.26	5.78
P14	0.65	7.86	7.40	7.21	5.09	8.60	59.36	3.85	1.159	1.265	1.360	63.21	3.85
P15	3.34	37.55	24.80	18.99	6.95	4.05	0.88	3.45	1.371	1.436	1.492	4.33	3.45
P16	6.14	33.97	13.15	11.23	6.91	9.60	15.26	3.76	1.368	1.467	1.542	19.02	3.76
P17	3.35	22.48	11.33	10.70	6.89	10.42	29.28	5.55	1.289	1.398	1.485	34.83	5.55
P18	2.25	6.85	8.64	14.27	11.74	14.93	39.91	1.41	1.095	1.197	1.302	41.32	1.41
P19	6.92	33.71	22.38	19.69	8.36	4.22	0.99	3.73	1.372	1.446	1.511	4.72	3.73

NOTAS: * Se coagulo

** Se aglomeraron las particulas
en racimos

- No se determino

Tamizado hasta el diametro de particula
de 0.54 mm.

TABLA RE-5

CORRIDA	(PVA)*10 ⁻² %	(1)	(2)	TAMIZADO HASTA 0.54 mm			TAMIZADO HASTA 0.1 mm		
				\bar{d}_{10}	\bar{d}_{21}	\bar{d}_{32}	\bar{d}_{10}	\bar{d}_{21}	\bar{d}_{32}
P 1	2.39	2.43	-	1.056	1.100	1.145	-	-	-
P 2	2.39	1.19	-	1.481	1.529	1.566	-	-	-
P 3	2.46	*	*	*	*	*	*	*	*
P 4	7.00	**	**	**	**	**	**	**	**
P 5	2.46	**	**	**	**	**	**	**	**
P 6	2.47	30.03	-	1.392	1.518	1.607	-	-	-
P 7	3.30	35.38	-	1.064	1.130	1.198	-	-	-
P 8	2.48	27.61	-	1.415	1.518	1.589	-	-	-
P 9	2.39	60.19	-	1.396	1.583	1.701	-	-	-
P10	2.39	27.23	4.76	1.215	1.331	1.433	0.960	1.249	1.411
P11	2.39	29.08	5.08	1.276	1.401	1.502	0.986	1.310	1.479
P12	2.39	44.21	7.79	1.193	1.307	1.410	0.789	1.148	1.365
P13	2.39	33.26	5.78	1.182	1.290	1.389	0.882	1.184	1.359
P14	3.58	63.21	3.85	1.159	1.265	1.360	0.620	0.968	1.254
P15	1.19	4.33	3.45	1.371	1.436	1.492	1.317	1.430	1.491
P16	1.79	19.02	3.76	1.368	1.467	1.542	1.160	1.414	1.530
P17	2.99	34.83	5.55	1.289	1.398	1.485	0.939	1.282	1.455
P18	2.39	41.32	1.41	1.095	1.197	1.302	0.771	1.049	1.252
P19	2.39	4.72	3.73	1.372	1.446	1.510	1.313	1.439	1.509

NOTAS: \bar{d} = mm.

(1) Partículas menores de 0.54 mm.

(2) Partículas menores de 0.1 mm.

TABLA RE-6

CORRIDA	TAMIZADO HASTA 0.1 mm.			TAMIZADO HASTA 0.54 mm		
	D ₁₀₋₂₁	D ₂₁₋₃₂	D ₁₀₋₃₂	D ₁₀₋₂₁	D ₂₁₋₃₂	D ₁₀₋₃₂
P 1	-	-	-	0.960	0.961	0.922
P 2	-	-	-	0.969	0.976	0.946
P 3	-	-	-	-	-	-
P 4	-	-	-	-	-	-
P 5	-	-	-	-	-	-
P 6	-	-	-	0.917	0.945	0.866
P 7	-	-	-	0.942	0.943	0.888
P 8	-	-	-	0.932	0.955	0.890
P 9	-	-	-	0.882	0.931	0.821
P10	0.769	0.885	0.680	0.913	0.929	0.848
P11	0.753	0.886	0.667	0.911	0.933	0.850
P12	0.687	0.841	0.578	0.913	0.927	0.846
P13	0.745	0.871	0.649	0.916	0.929	0.851
P14	0.640	0.772	0.494	0.916	0.930	0.852
P15	0.921	0.959	0.883	0.955	0.962	0.919
P16	0.820	0.924	0.758	0.933	0.951	0.887
P17	0.732	0.881	0.645	0.922	0.941	0.868
P18	0.735	0.838	0.616	0.915	0.919	0.841
P19	0.912	0.954	0.870	0.949	0.957	0.908

Nota; - No se determino

intervalo d	1.91	1.91 a	1.408 a	1.170 a	1.04 a	0.860 a	0.540	0.54	0.1	
d	1.9100	1.6590	1.2890	1.1090	0.9500	0.7000	0.3200	0.2750	0.1000	
Δd CORRIDA	0.3 (1)	0.5020	0.2380	0.1300	0.1800	0.320	0.4400	0.5400	0.1000	
w/ Δd	P 1	0.43	9.06	50.84	295.23	165.33	39.59	-	4.5	-
	P 2	3.97	124.56	75.21	71.62	31.88	6.72	-	2.20	-
	P 3	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	P 4	**	**	**	**	**	**	**	**	**
	P 5	**	**	**	**	**	**	**	**	**
	P 6	34.67	50.88	31.34	45.23	24.50	35.31	-	55.61	-
	P 7	1.83	8.98	45.71	162.31	80.00	41.22	-	65.52	-
	P 8	25.2	68.63	41.34	51.69	22.67	30.38	-	51.13	-
	P 9	44.67	19.64	7.82	12.15	6.72	37.22	-	111.46	-
	P10	12.07	37.73	46.05	111.31	57.33	45.22	51.07	-	47.60
	P11	17.90	46.25	41.22	82.54	42.67	44.22	54.55	-	50.80
	P12	11.03	22.69	40.08	89.15	48.67	35.00	82.77	-	77.90
	P13	9.67	26.91	50.67	116.46	52.89	42.50	62.45	-	57.80
	P14	2.17	15.66	31.09	55.46	28.28	26.88	134.91	-	38.50
	P15	11.13	74.80	104.20	146.08	38.61	12.66	2.00	-	34.50
	P16	20.47	67.67	55.25	86.38	38.39	30.00	34.68	-	37.60
	P17	11.17	44.78	47.61	82.31	38.28	32.56	66.55	-	55.50
	P18	7.50	13.65	36.30	109.77	65.22	46.66	90.70	-	14.10
	P19	23.07	67.15	94.03	151.46	46.44	13.19	2.25	-	37.30

NOTAS:

$$\Delta d = d_2 - d_1$$

** Se aglomeraron las partículas en racimos

(1) Se considera un Δd de 0.3 mm.

* se coagulo

- No se determino

TABLA RE - 8

[PVA] G/L	TENSION INTERFACIAL σ Dinas/cm				
	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	$\bar{\sigma}$
0.119	12.5	14.0	14.8		13.50
0.179	12.9	12.9	12.9		12.90
0.239	12.1	12.1	12.2		12.13
0.258	10.1	10.3	10.3		10.30
0.479	10.4	10.2	10.5	10.4	10.38

T = 20° C

P = 585 mm Hg

Tensiometro Fisher Modelo 20

Ya que se tiene explicado el contenido de las diferentes tablas elaboradas se continuará explicando cada gráfica.

En la gráfica GRE-1 se grafica la concentración de PVA, contra la viscosidad específica entre la concentración real y técnica para determinar la viscosidad intrínseca. Los puntos para esta gráfica se encuentran en la tabla RE-9. Se utilizaron los 2 diferentes valores de concentración para observar la variación en el peso molecular. Los valores que a continuación se presentan fueron con la concentración real u obtenida por métodos gravimétricos, esto es pesando una muestra húmeda y llevarla a sequedad a 105° C y haciendo la relación del peso inicial menos el final, por 100, dividirlo esto sobre el peso inicial de muestra. Esto nos dá el porcentaje de muestra en la solución.

De esta gráfica obtenemos los 3 diferentes pesos moleculares del PVA (Dvamol), \bar{M}_n , \bar{M}_w , y \bar{M}_v (numeral, ponderal y viscosimétrico) éstos están relacionados por la fórmula de NAKAJINA y FURADACHI

$$[\eta]_{30^\circ\text{C}} = 6.67 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.64}$$

$$[\eta]_{30^\circ\text{C}} = 4.25 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.64}$$

$$[\eta]_{30^\circ\text{C}} = 4.53 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.64}$$

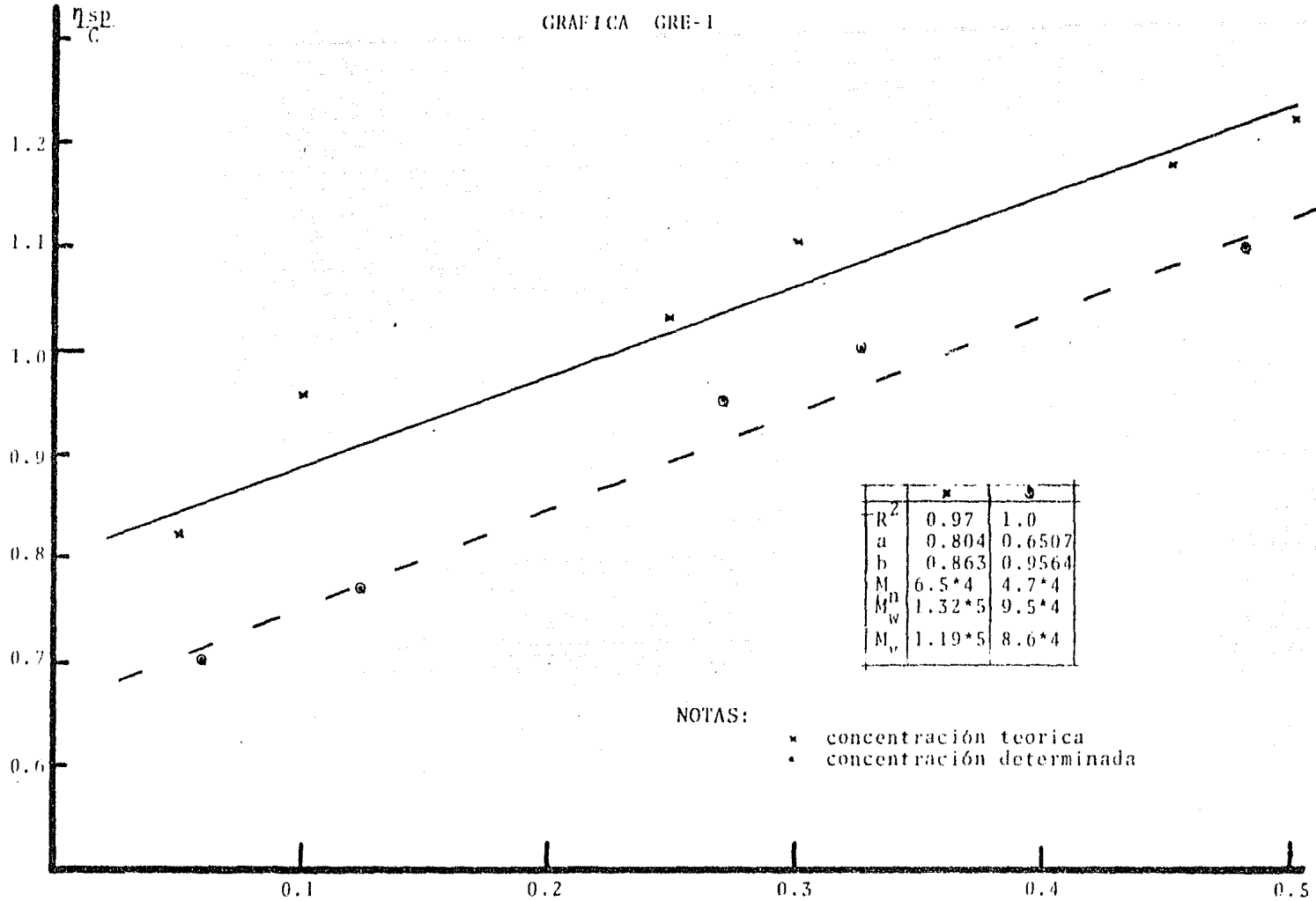
Los valores obtenidos son;

$$\bar{M}_n = 4.7 \times 10^4 \text{ g/gmol}$$

$$\bar{M}_w = 9.5 \times 10^4 \text{ g/gmol}$$

$$\bar{M}_v = 8.6 \times 10^4 \text{ g/gmol}$$

GRAFICA GRE-1



Para el alcohol polivinílico se le determinó un 100% de hidrólisis.

En las gráficas GRE-2, GRE-4 y GRE-5 se obtienen de la tabla RE-3 al graficar los diámetros \bar{d}_{10} , \bar{d}_{21} y \bar{d}_{32} respectivamente contra la concentración de PVA. en estas gráficas el diámetro promedio total es determinado tamizando las partículas -- hasta 0.54 mm.

En la gráfica GRE-2 se observa la relación lineal de la concentración de PVA sobre el diámetro promedio de partícula d_{10} la relación está dada por:

$$\bar{d}_{10} = 1.493 - 10.01 [PVA]$$

$$R^2 = 0.78$$

Donde: \bar{d}_{10} = diámetro promedio total normal en mm.

[PVA] = Concentración de PVA en g/100 ml

Las gráficas GRE-4 y GRE-5 presentan tendencia las líneas, a ser ligeramente curvas.

En las gráficas GRE-3, GRE-6 y GRE-7 son obtenidas de la tabla RE-2 al graficar los diámetros \bar{d}_{10} , \bar{d}_{21} y \bar{d}_{32} respectivamente contra la concentración de PVA.

En estas gráficas el diámetro promedio total es determinado tamizando las partículas hasta 0.1 mm. En la gráfica GRE-3 se observa la relación lineal que presenta la concentración de PVA sobre el \bar{d}_{10} . La relación está dada por:

$$\bar{d}_{10} = 1.63 - 27 [PVA]$$

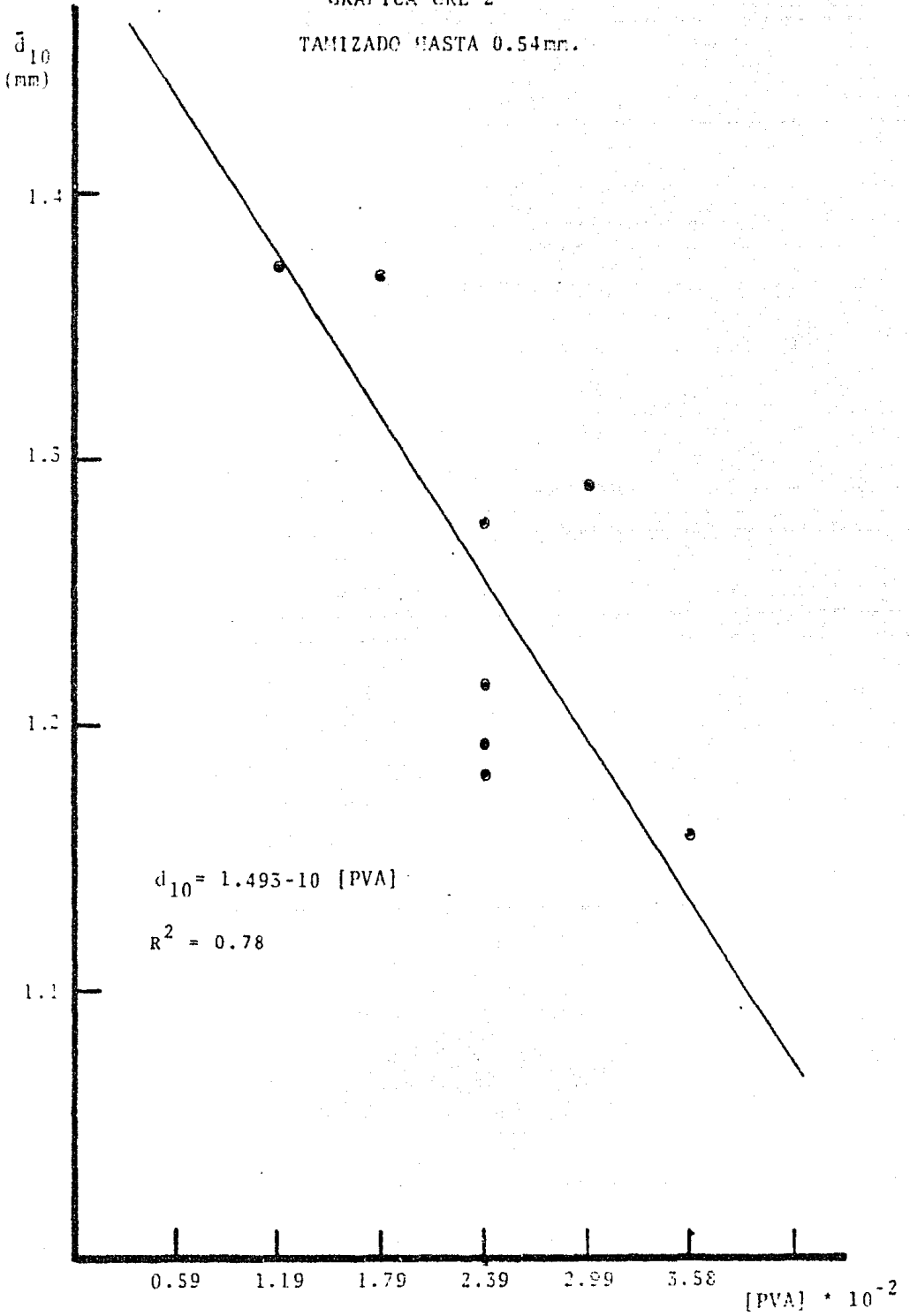
$$R^2 = 0.91$$

Donde:

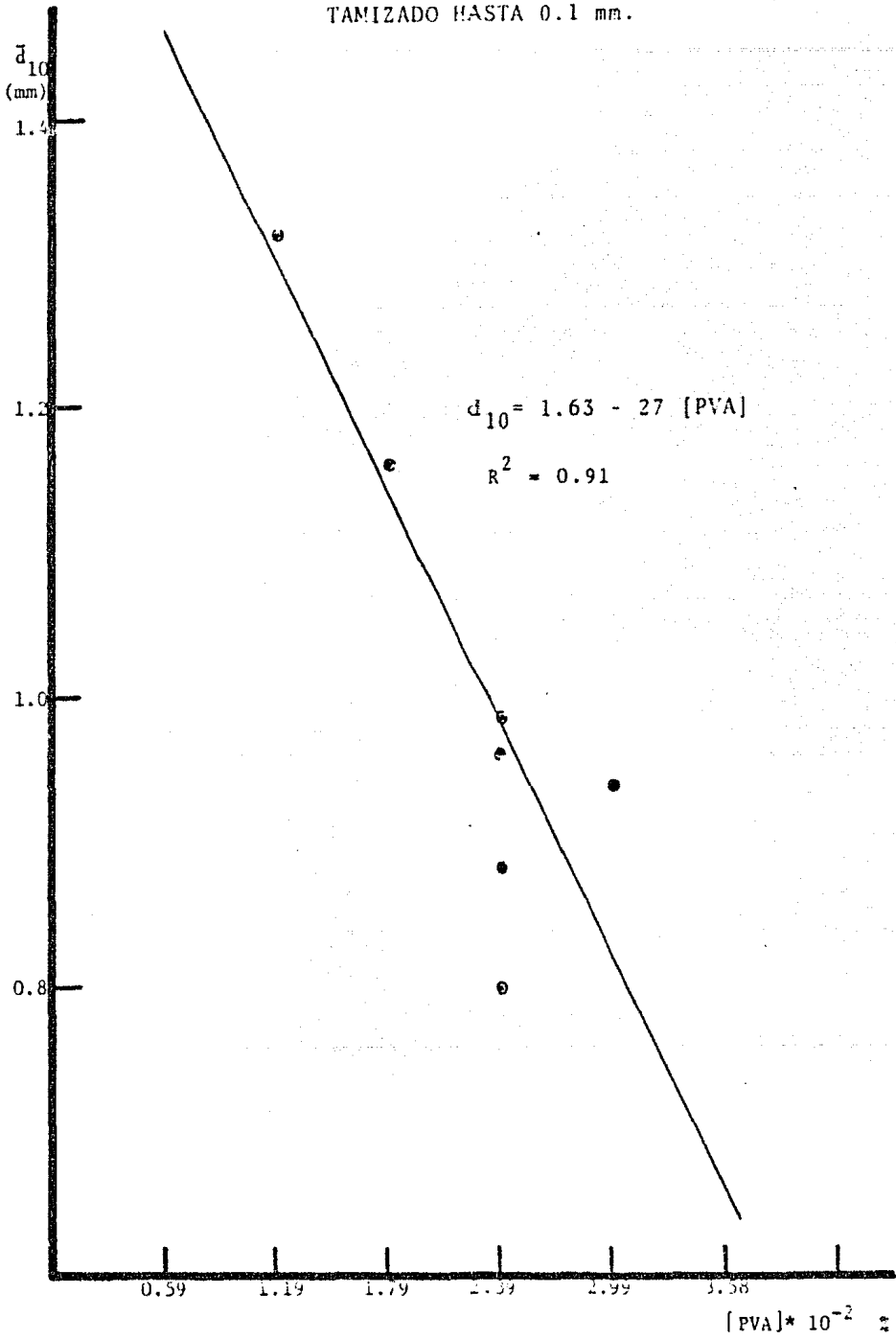
\bar{d}_{10} = diámetro promedio total numeral en mm.

GRAFICA CRE-2

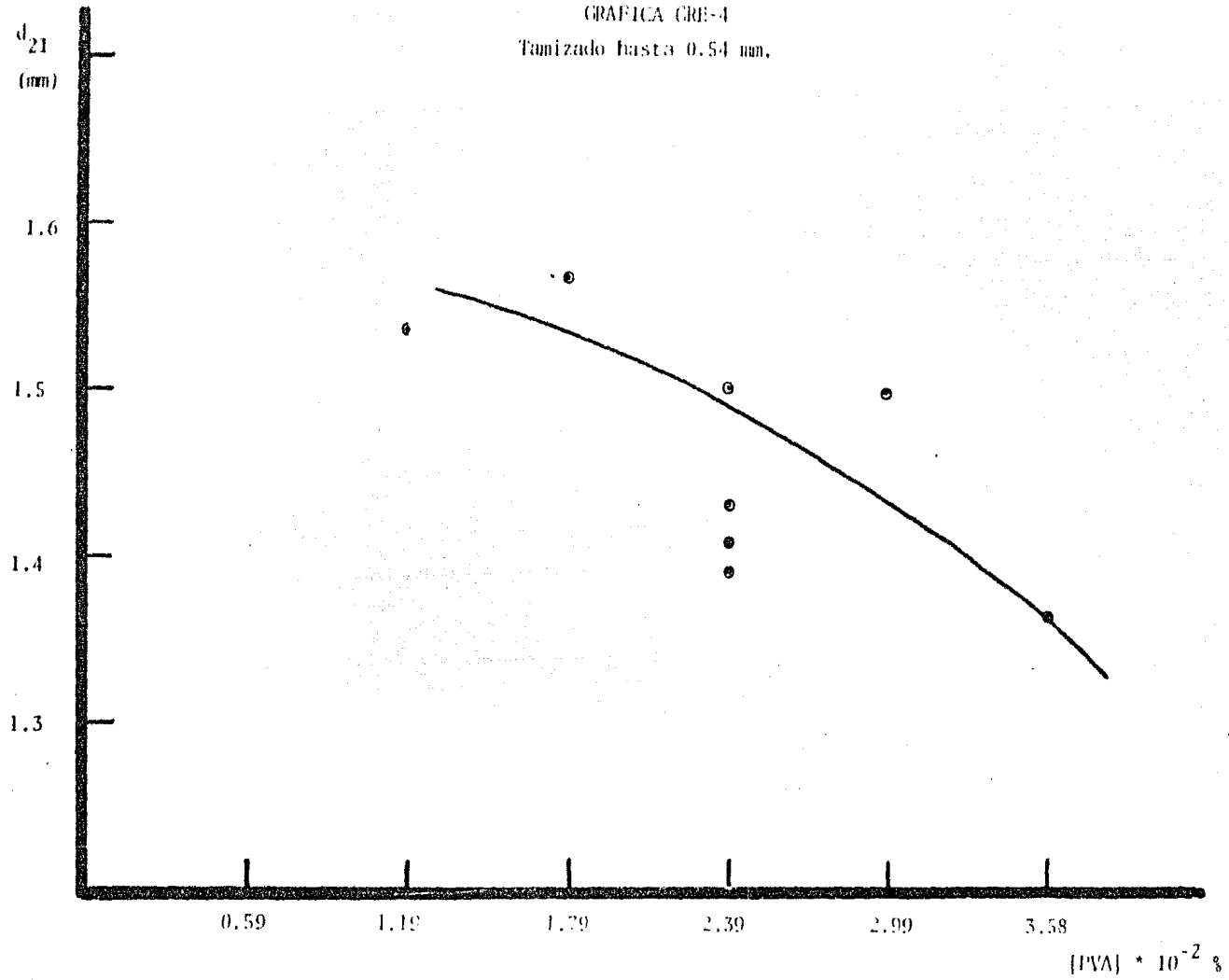
TAMIZADO HASTA 0.54mm.



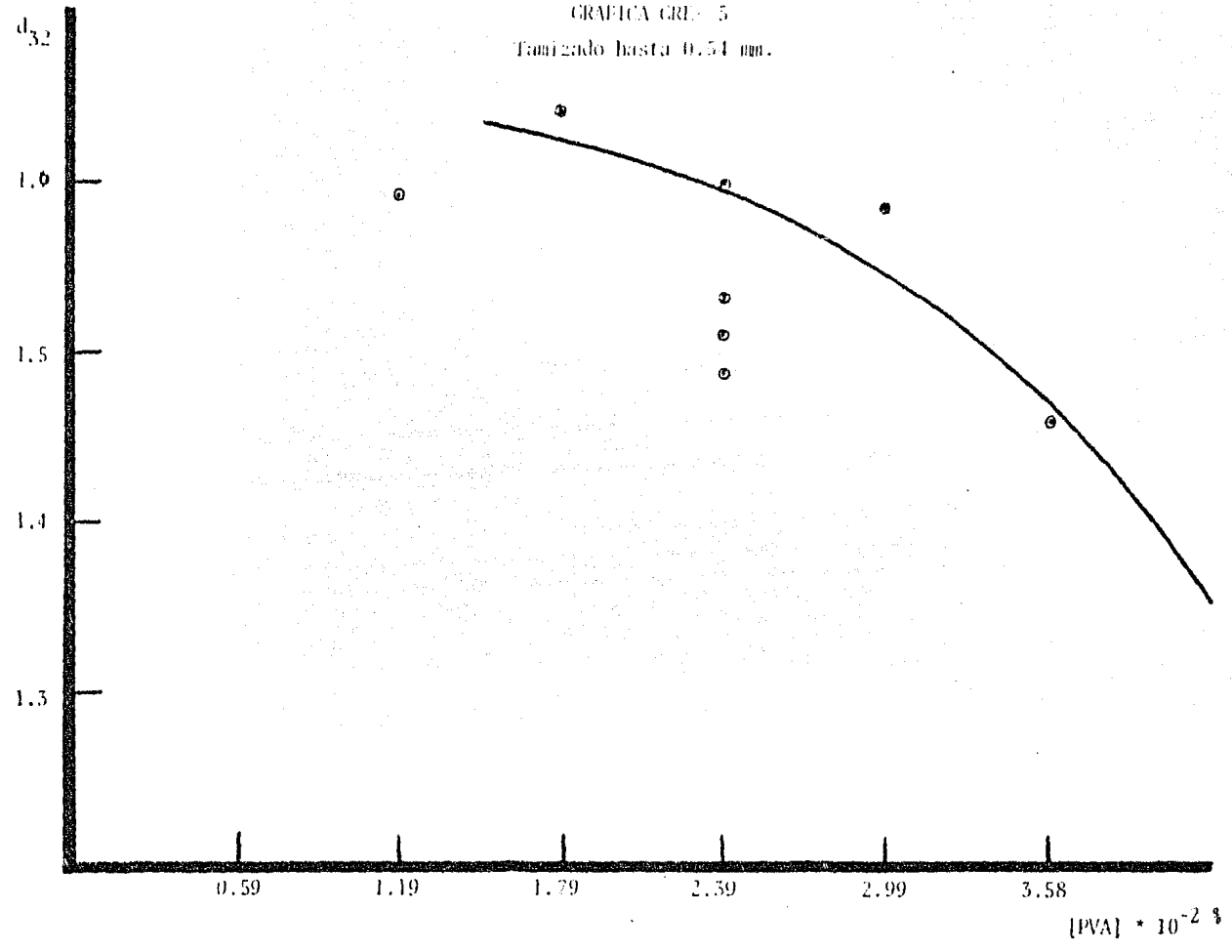
GRAFICA CRE-3
TAMIZADO HASTA 0.1 mm.



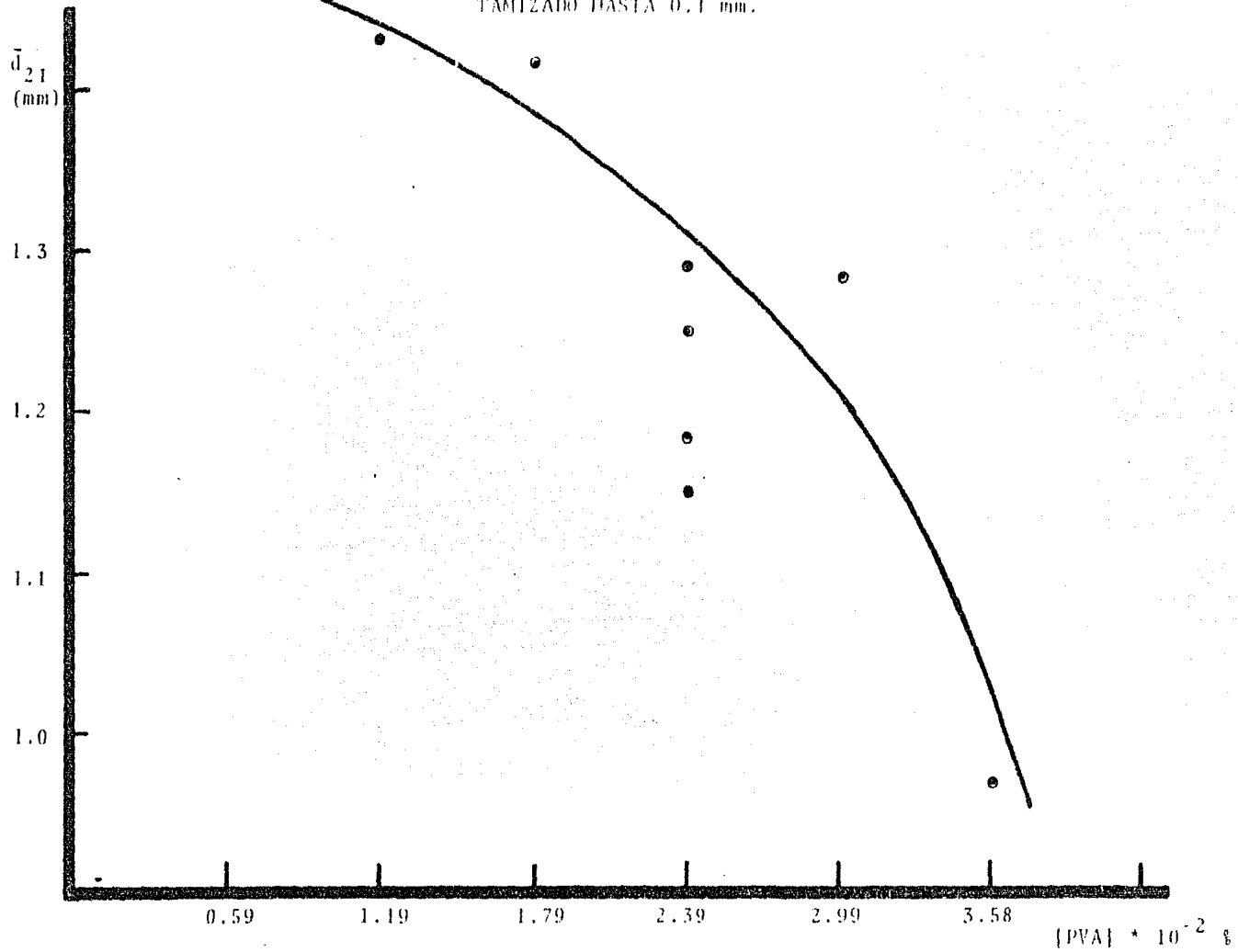
GRAFICA CRE-4
Tamizado hasta 0.54 mm.

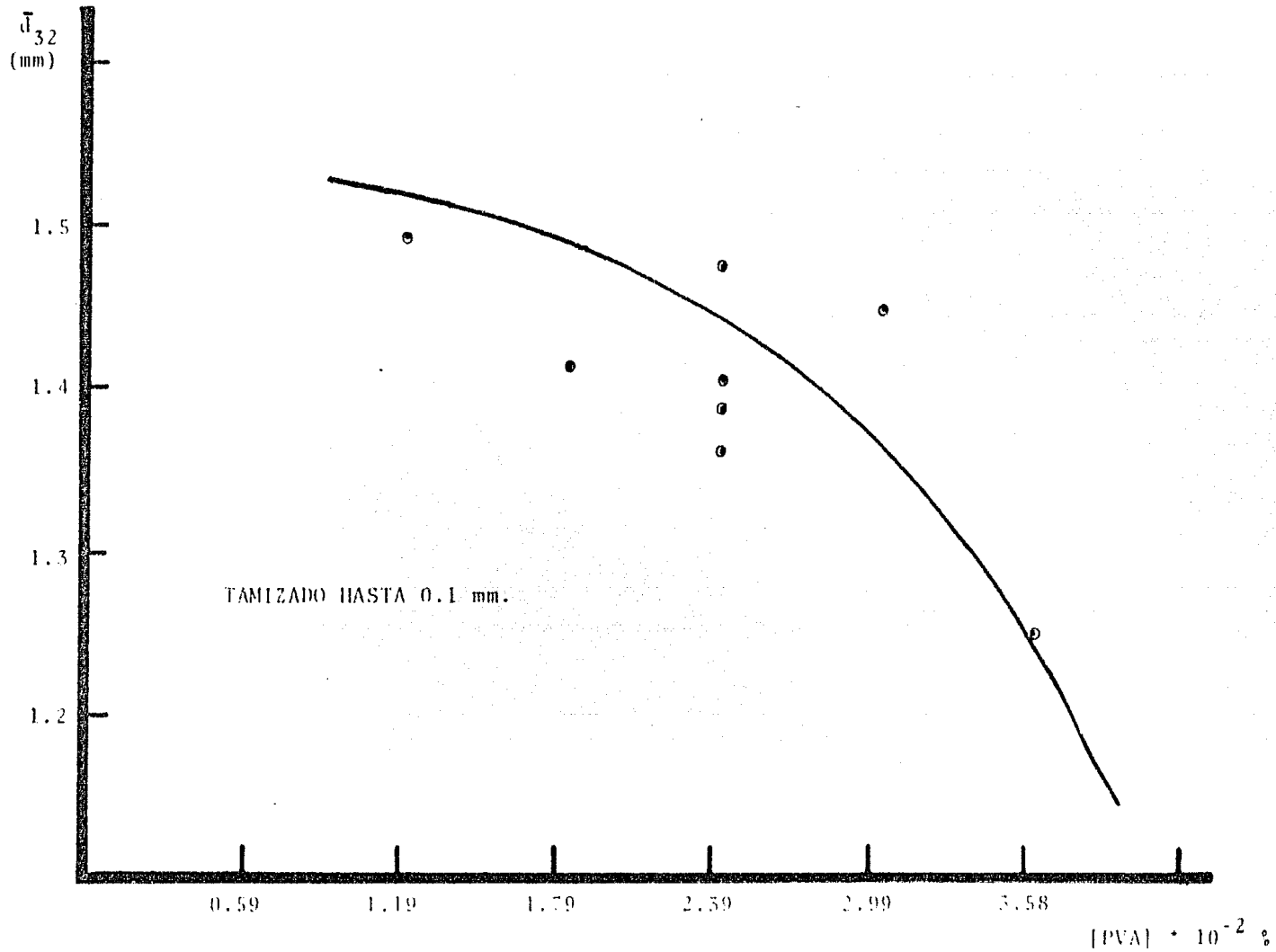


GRAFICA GR- 5
Tamizado hasta 0.54 mm.



GRAFICA GRF-6
TAMIZADO HASTA 0.1 mm.





Las gráficas GRE-6 y GRE-7, también presentan la tendencia, las líneas a ser ligeramente curvas.

En la gráfica GRE-8 obtenida de la tabla RE-5 con la concentración de PVA y % de finos, se observa la tendencia de la curva a ser exponencial. La relación que se propone es:

$$\begin{aligned} \% \text{ Finos} &= 131236.39 [\text{PVA}]^{2.272} \\ R^2 &= 0.94 \end{aligned}$$

Donde: [PVA] = concentración de PVA en g/100 ml.

Las gráficas RE-9, 10, 11, 12 13 y 14 se obtienen de la tabla RE-6

Las gráficas GRE-9, GRE-10 y GRE-11 son de la dispersidad D_{10-21} , D_{21-32} y D_{10-32} respectivamente, contra la concentración de alcohol polivinílico.

En estas gráficas se observan relaciones lineales entre los parámetros. Las partículas con las que se calcularon las dispersidades fueron tamizadas hasta 0.1 mm de diámetro.

Las gráficas GRE-12, GRE-14 de dispersidad D_{10-21} , D_{21-32} y D_{10-32} respectivamente contra concentración de PVA presentan tendencia lineal entre los parámetros. Para estas gráficas las partículas fueron tamizadas hasta 0.54 mm. de diámetro.

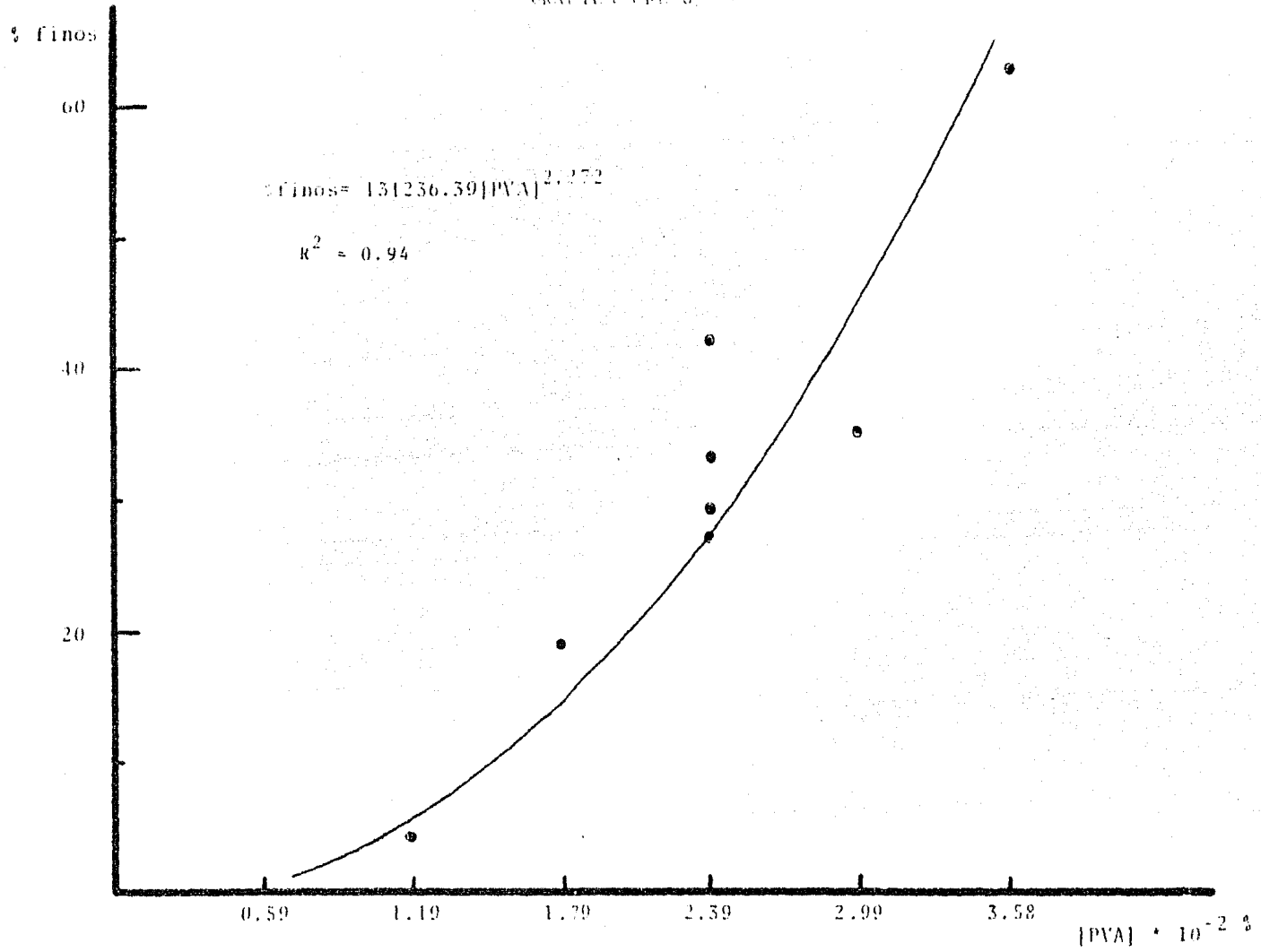
En la gráfica GRE-15 se obtiene de la tabla RE-5 al graficar el % emulsificado contra concentración de PVA se observa una tendencia lineal entre estos parámetros por la que apegándose a los resultados se propone la siguiente relación:

$$\begin{aligned} \% \text{ Emulsión} &= 1.753 + 135.94 [\text{PVA}] \\ R^2 &= 0.8 \end{aligned}$$

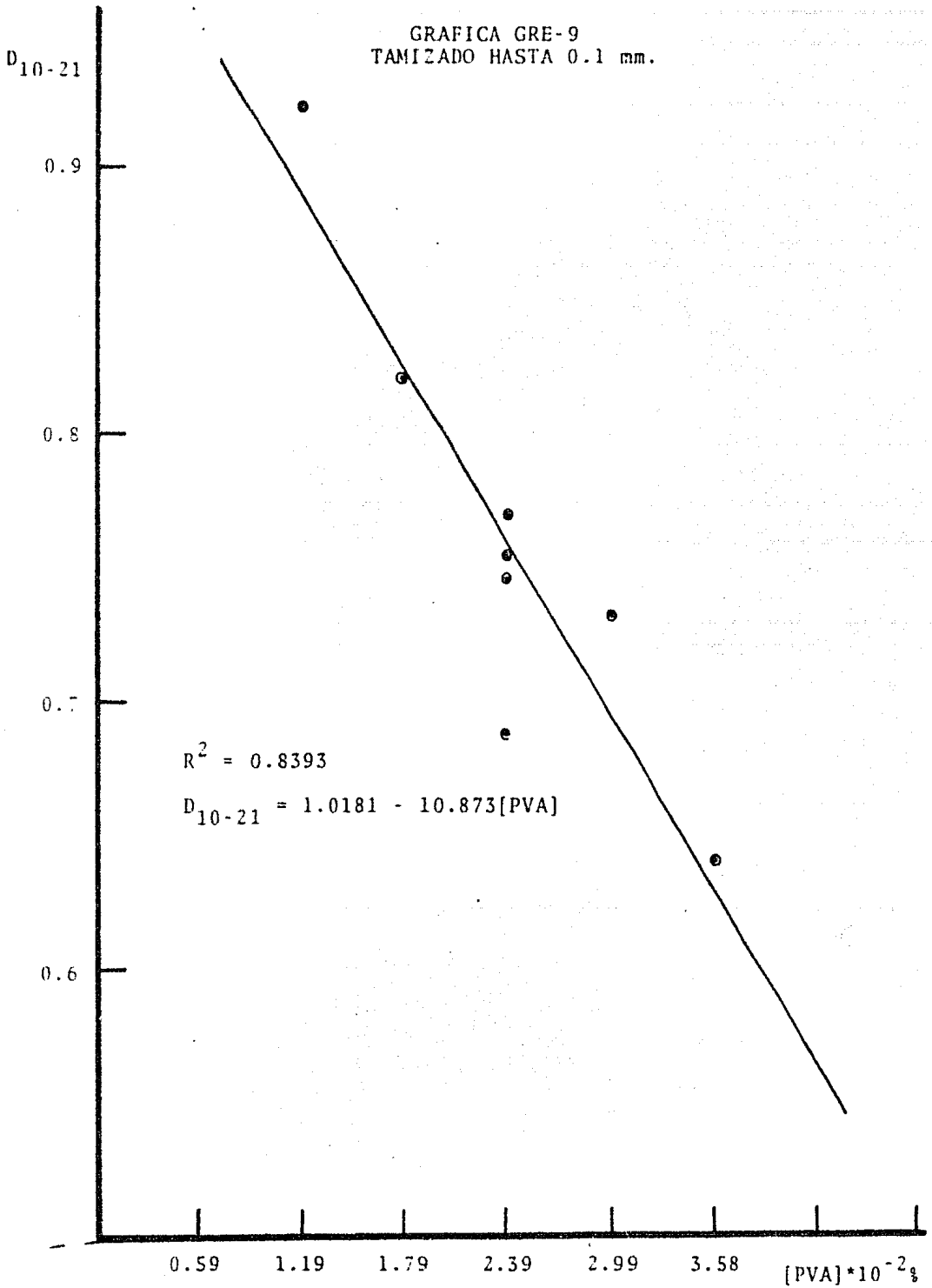
Donde:

[PVA] = Concentración de PVA en g/100 ml.

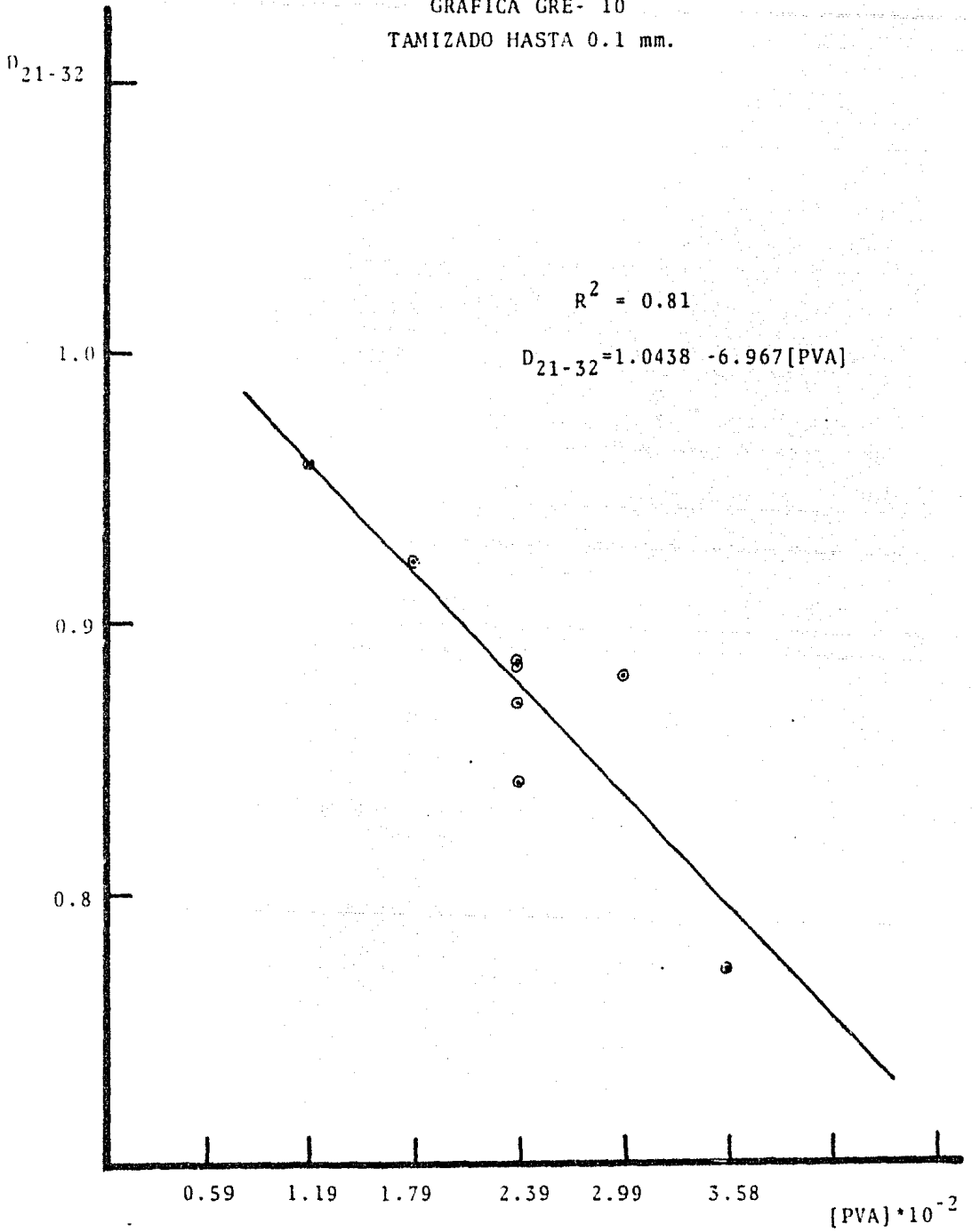
GRAFIA CFE-8



GRAFICA GRE-9
TAMIZADO HASTA 0.1 mm.



GRAFICA GRE- 10
TAMIZADO HASTA 0.1 mm.



GRAFICA GRE-11

TAMIZADO HASTA 0.1 mm.

D_{10-32}

0.8

$R^2 = 0.85$

$$D_{10-32} = 1.025 - 14.0 [\text{PVA}]$$

0.7

0.6

0.5

0.59

1.19

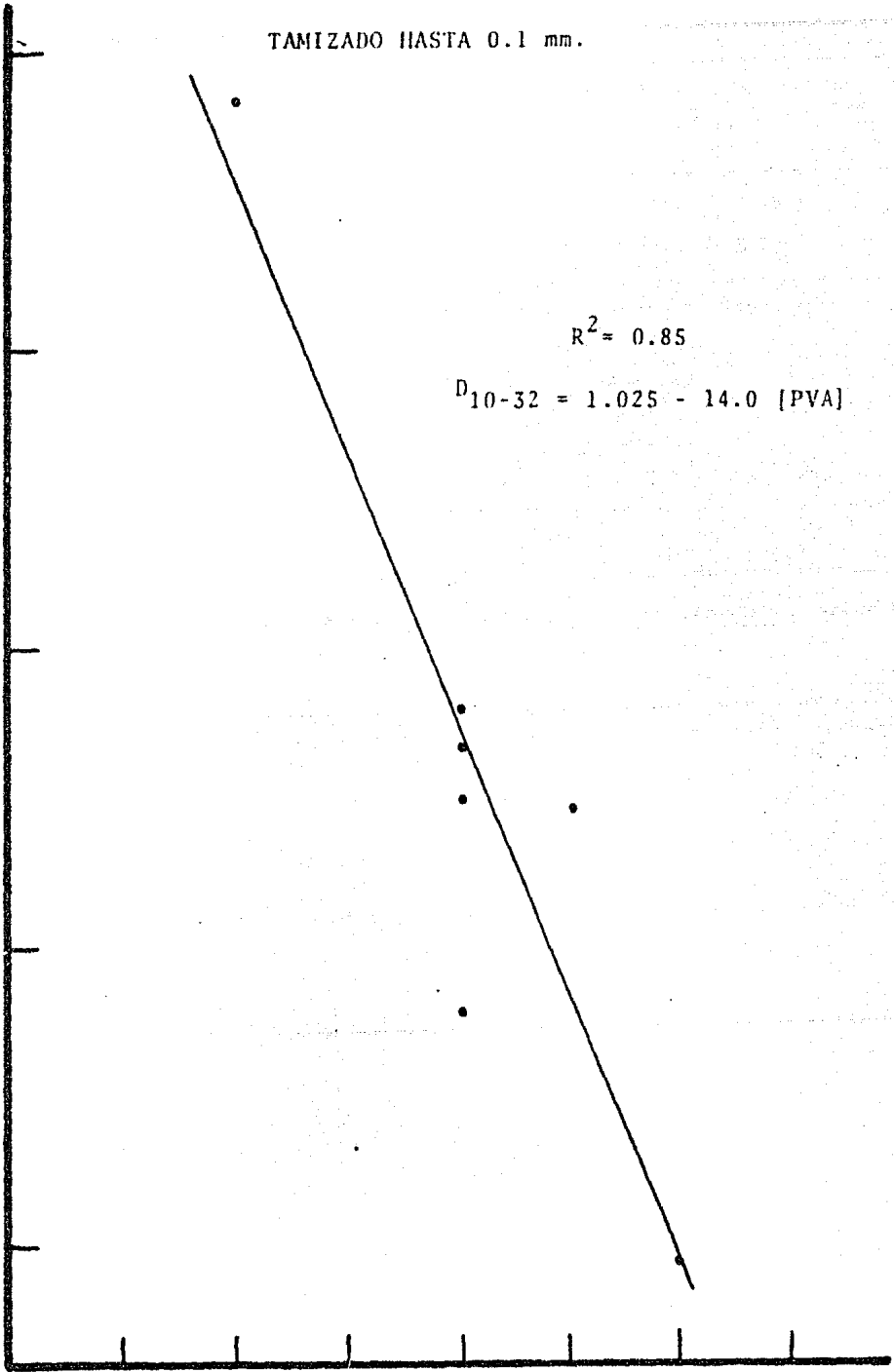
1.79

2.39

2.99

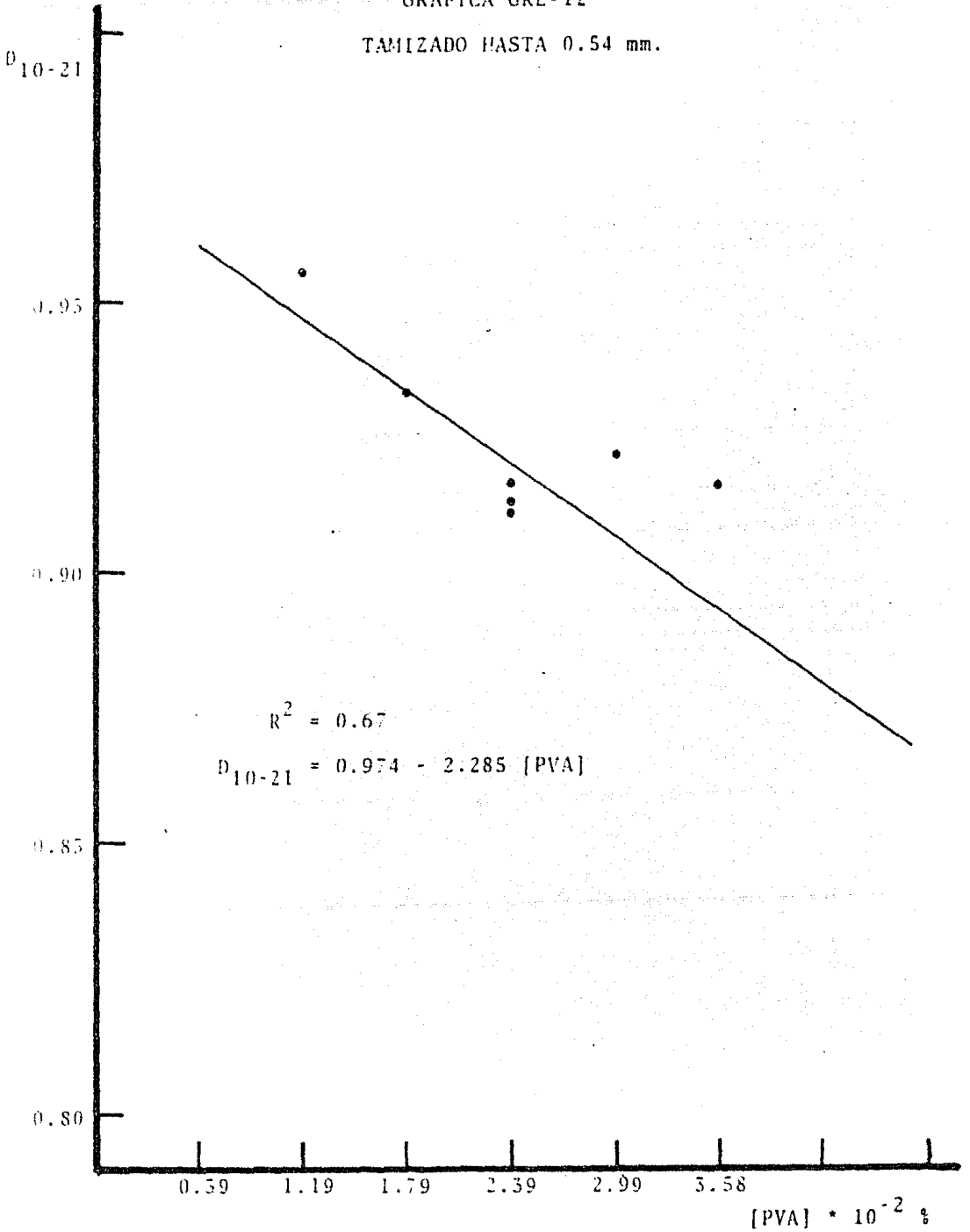
3.58

$[\text{PVA}] \cdot 10^{-2}$



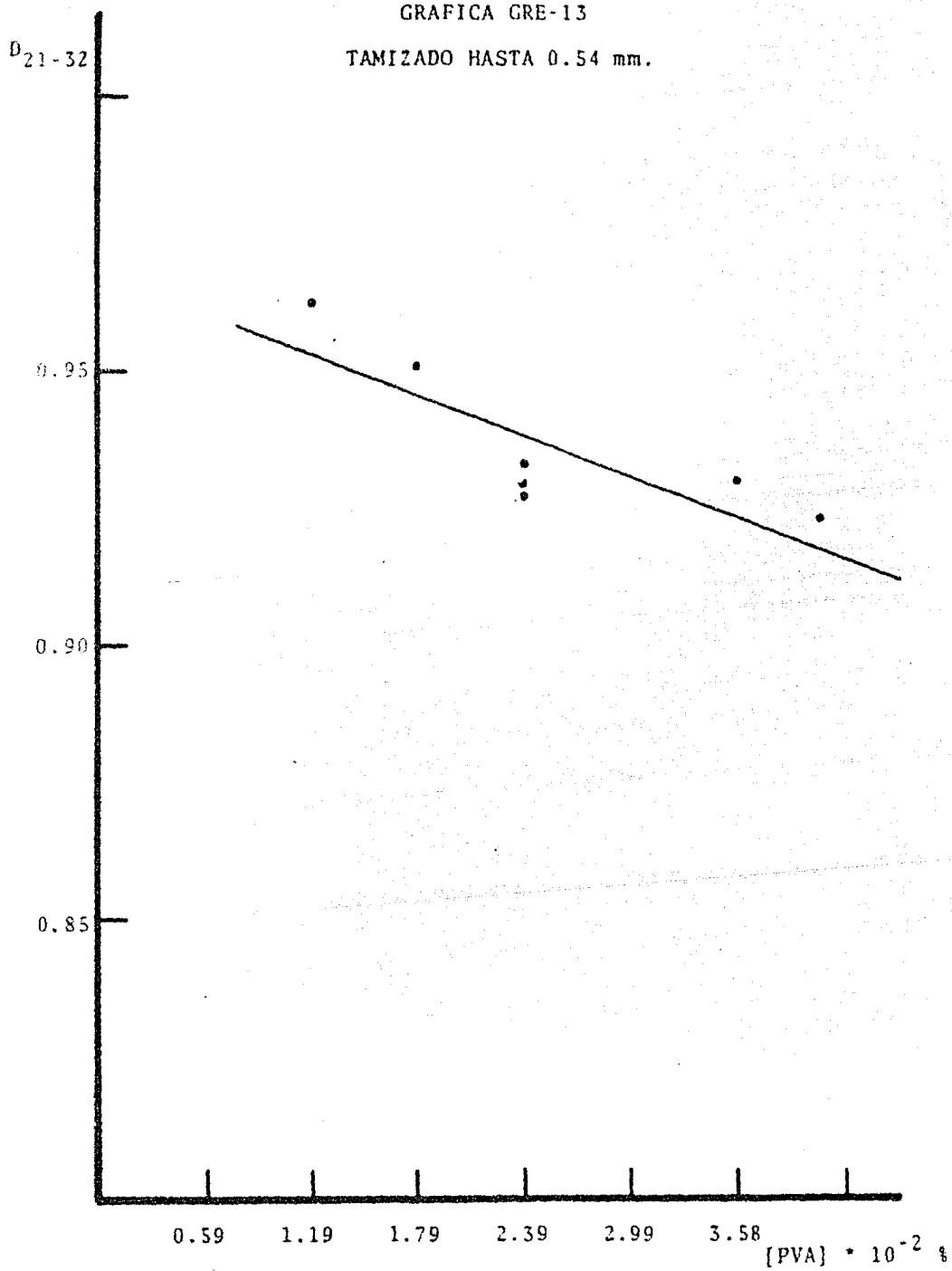
GRAFICA GRE-12

TAMIZADO HASTA 0.54 mm.



GRAFICA GRE-13

TAMIZADO HASTA 0.54 mm.



GRAFICA GRE-14

TAMIZADO HASTA 0.54 mm

D_{10-32}

0.95

0.90

0.85

0.59

1.19

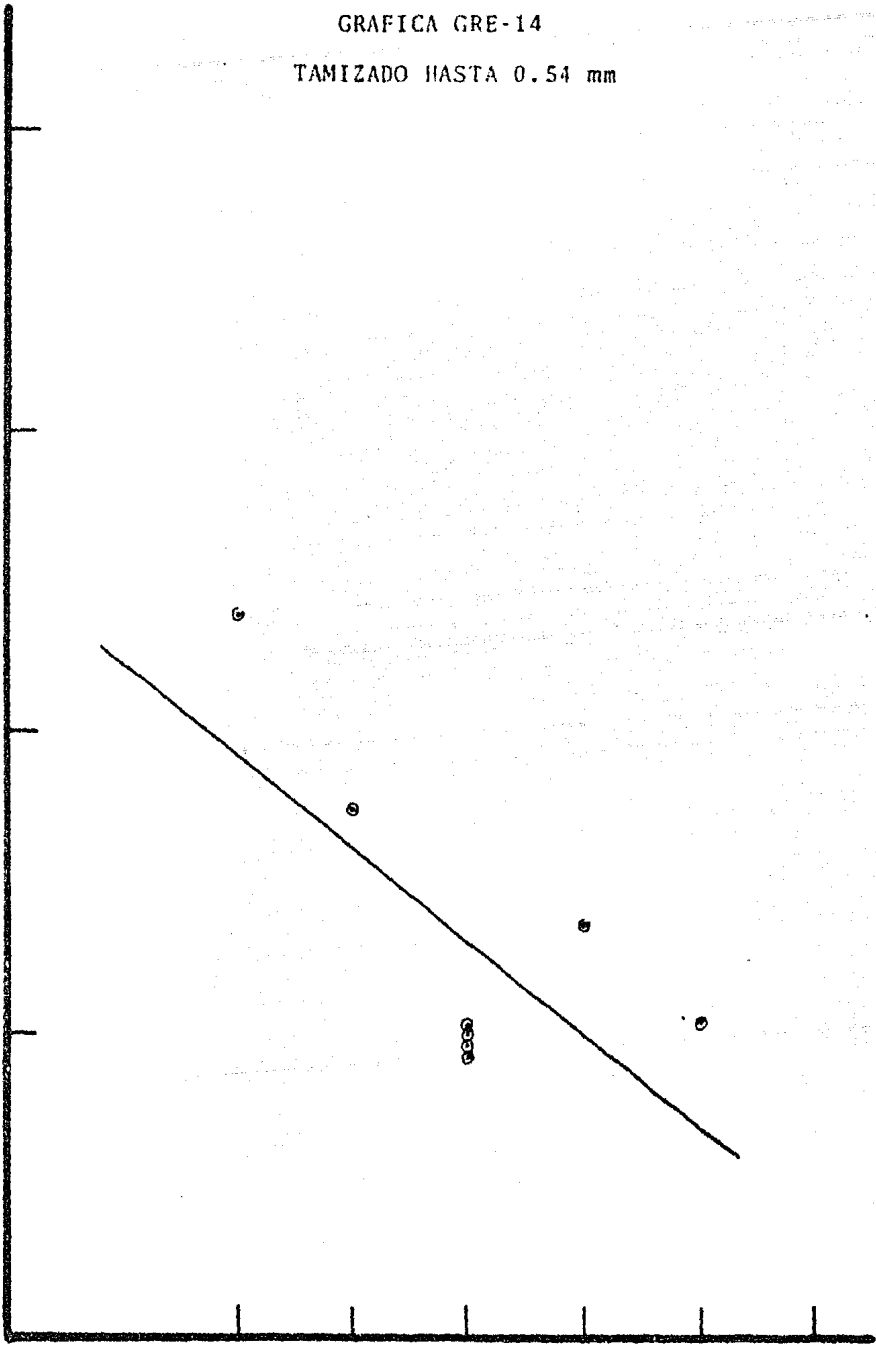
1.79

2.59

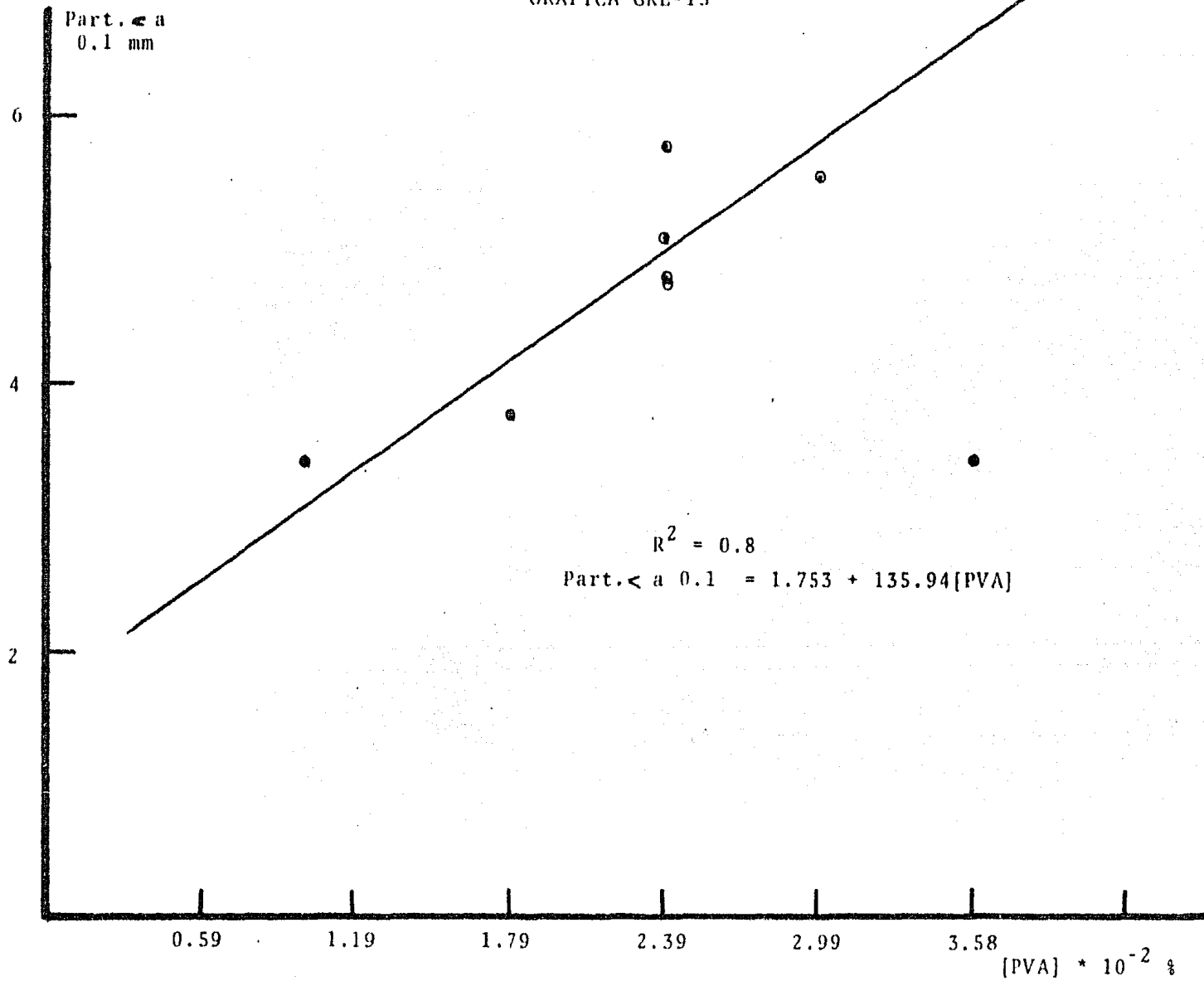
2.99

3.58

[PVA] * 10⁻² %



GRAFICA GRE-15



La gráfica GRE-16, concentración de PVA contra tensión interfacial se observa un comportamiento lineal en el rango en que se utilizó el alcohol, por lo que se propone la relación siguiente;

$$\sigma_{in} = 14.47 - 9.56 [PVA]$$

Donde:

$$R^2 = 0.9$$

σ_{in} = tensión interfacial en Din/cm.

[PVA] = Concentración de PVA en g/100 ml.

En las gráficas GRE-18, cada corrida se obtiene de la tabla RE-2,3. Al graficar el diámetro promedio contra el porcentaje retenido entre intervalo de diámetro, obteniéndose una gráfica de paralelogramos donde la altura del paralelogramo nos indica los modos.

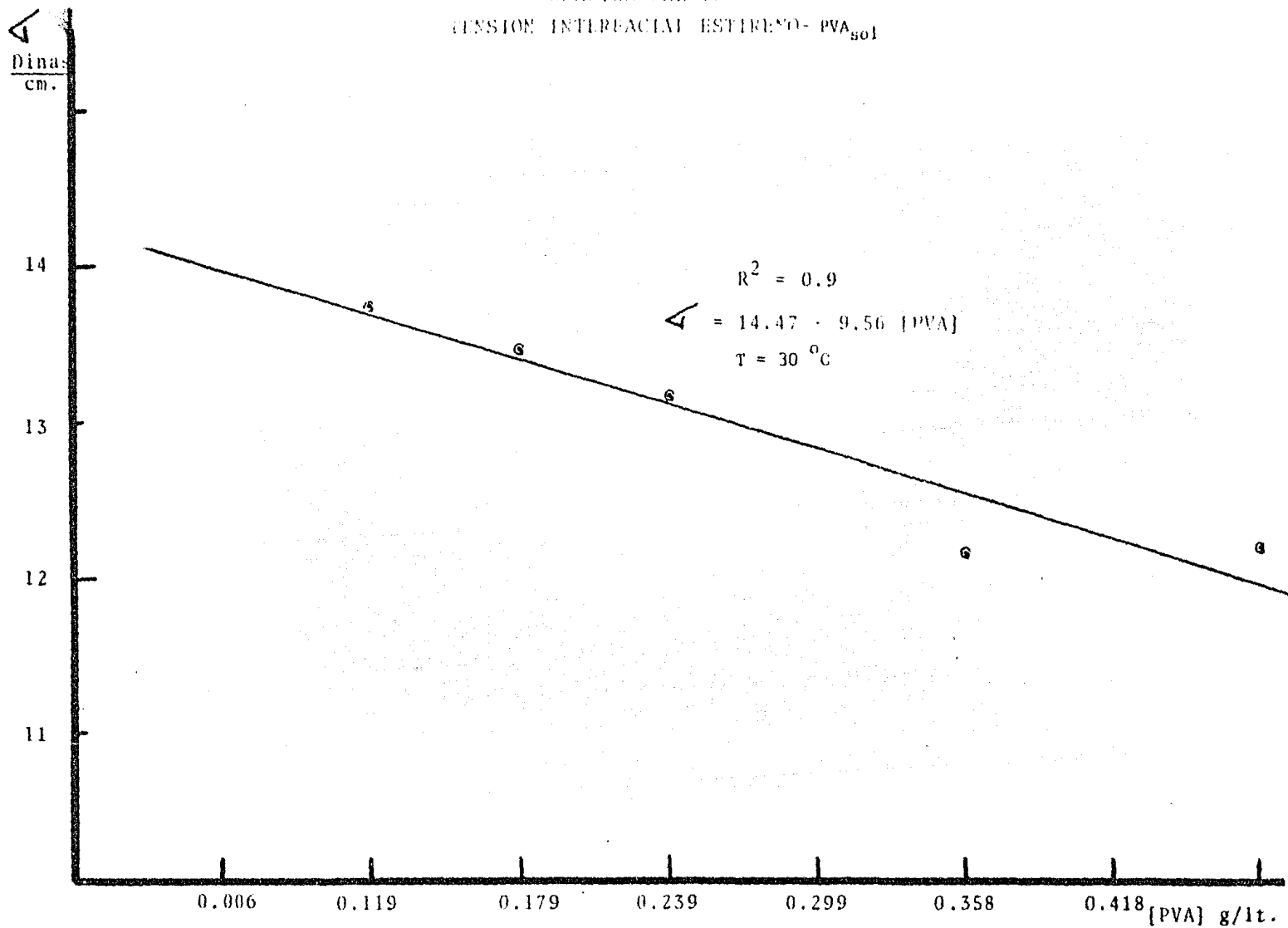
En la mayoría de estas gráficas se observan distribuciones no Gaussianas.

En la tabla RE-10 se tabulan estos valores, en donde la distribución de tamaño de partícula es más densa.

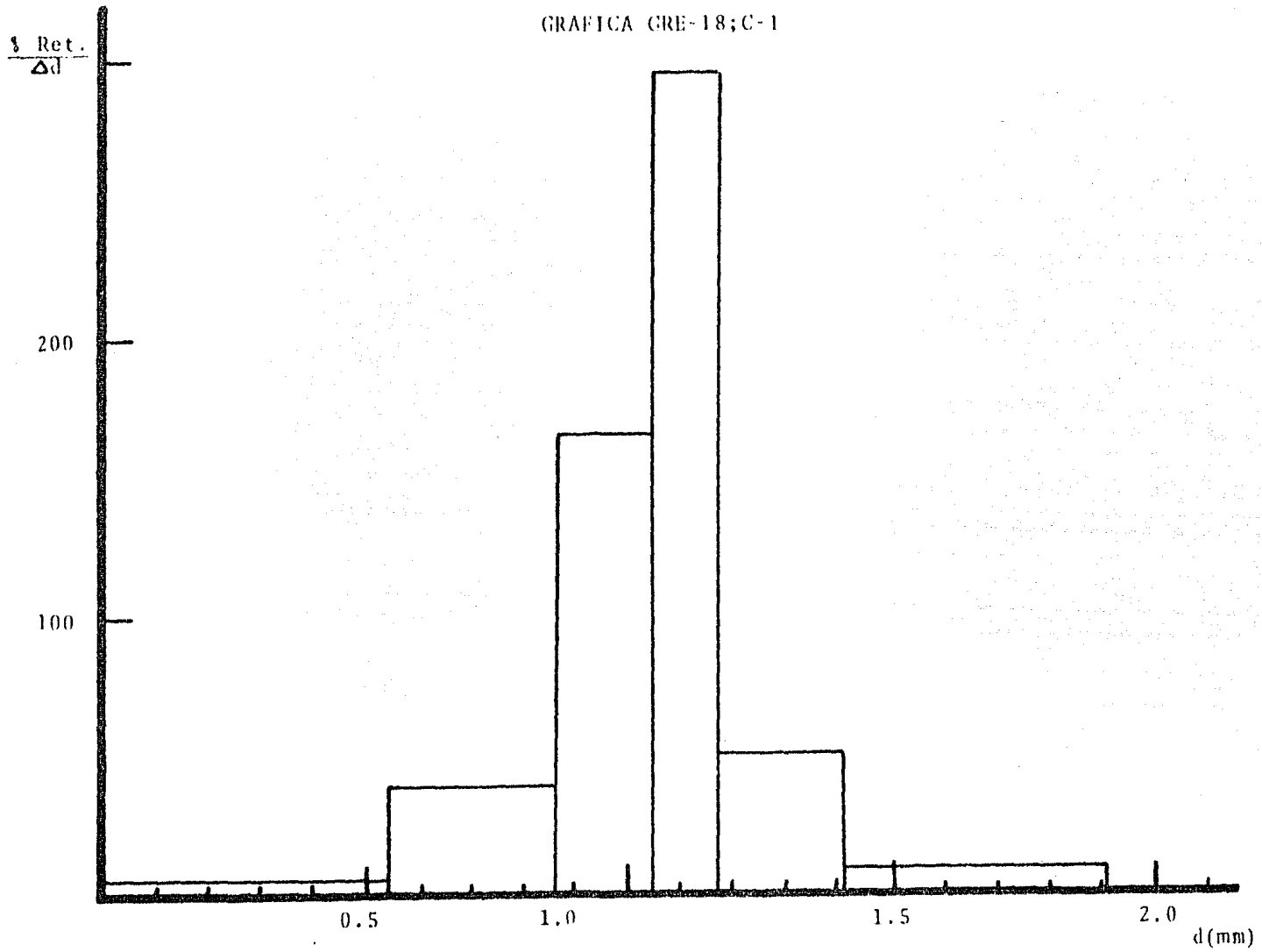
Posteriormente a estas discusiones se llevará a cabo una revisión de la manera en que se determinaron las propiedades del alcohol polivinílico utilizado, el Elvanol proporcionado por la compañías Dupont.

En la tabla RE-11 se muestran los tiempos requeridos en el viscosímetro, para que la solución de polímero fluya entre las marcas de este.

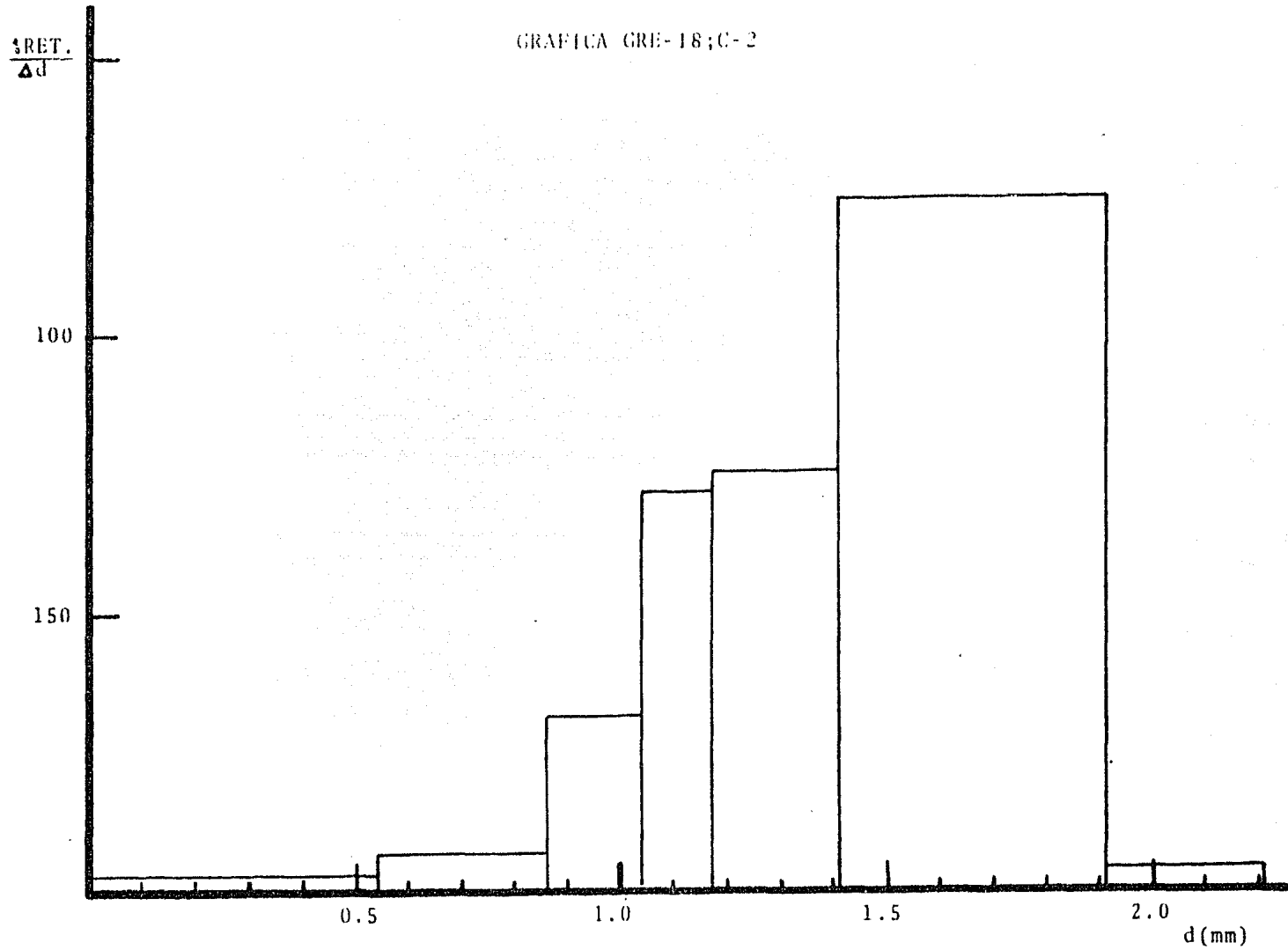
GRAFICA CRE-16
TENSION INTERFACIAL ESTIRENO-PVA_{sol}

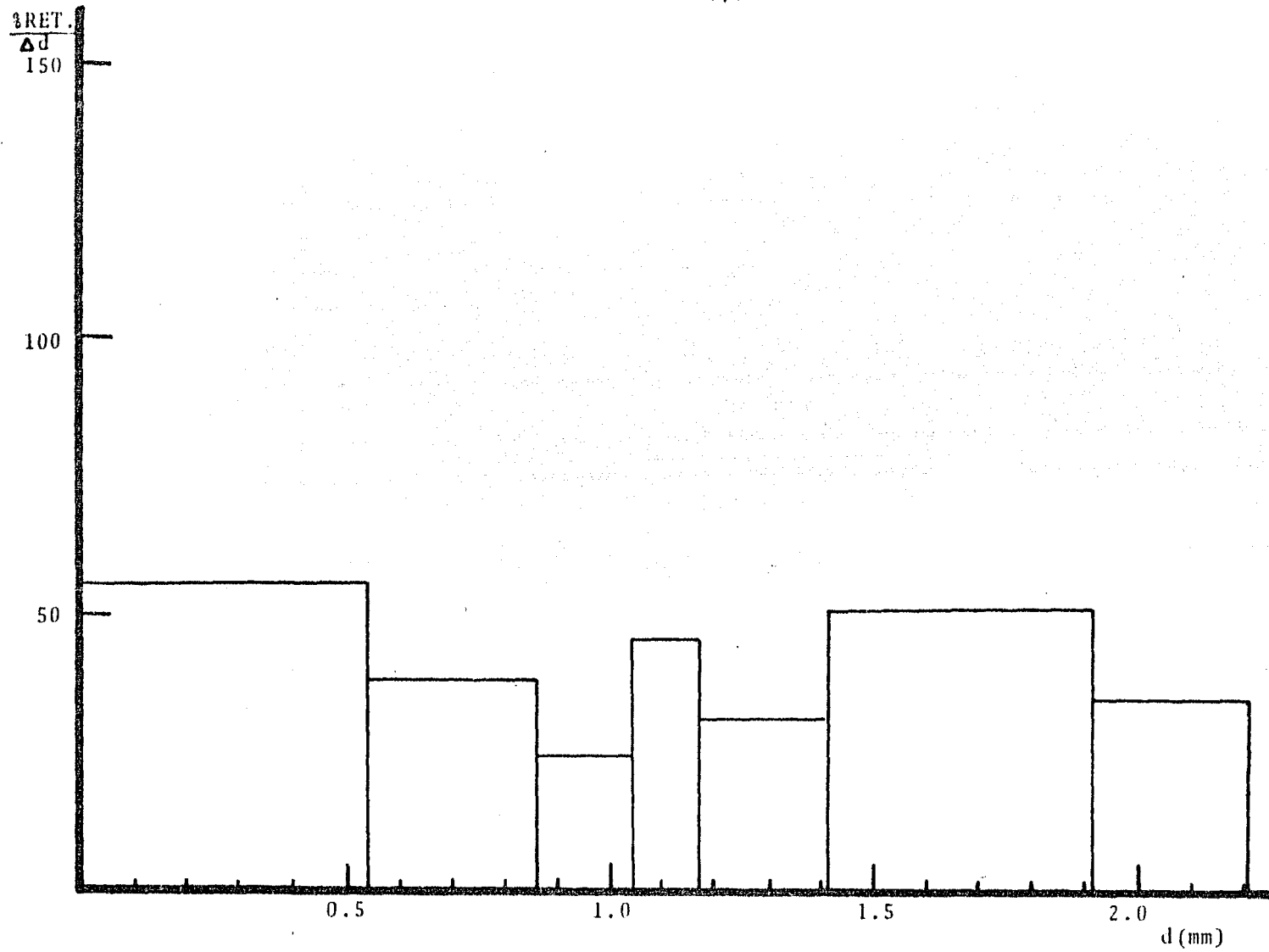


GRAFICA GRE-18; C-1

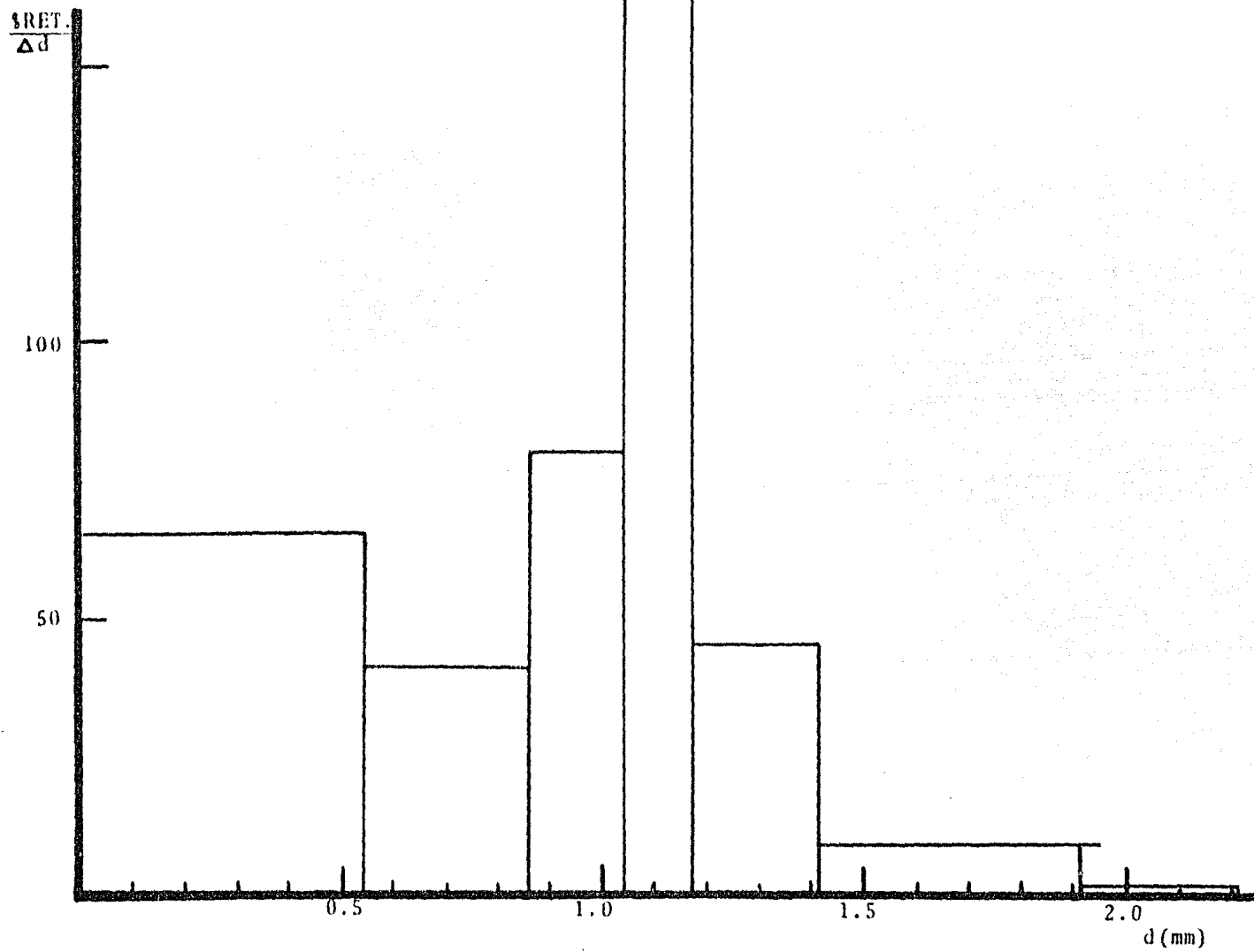


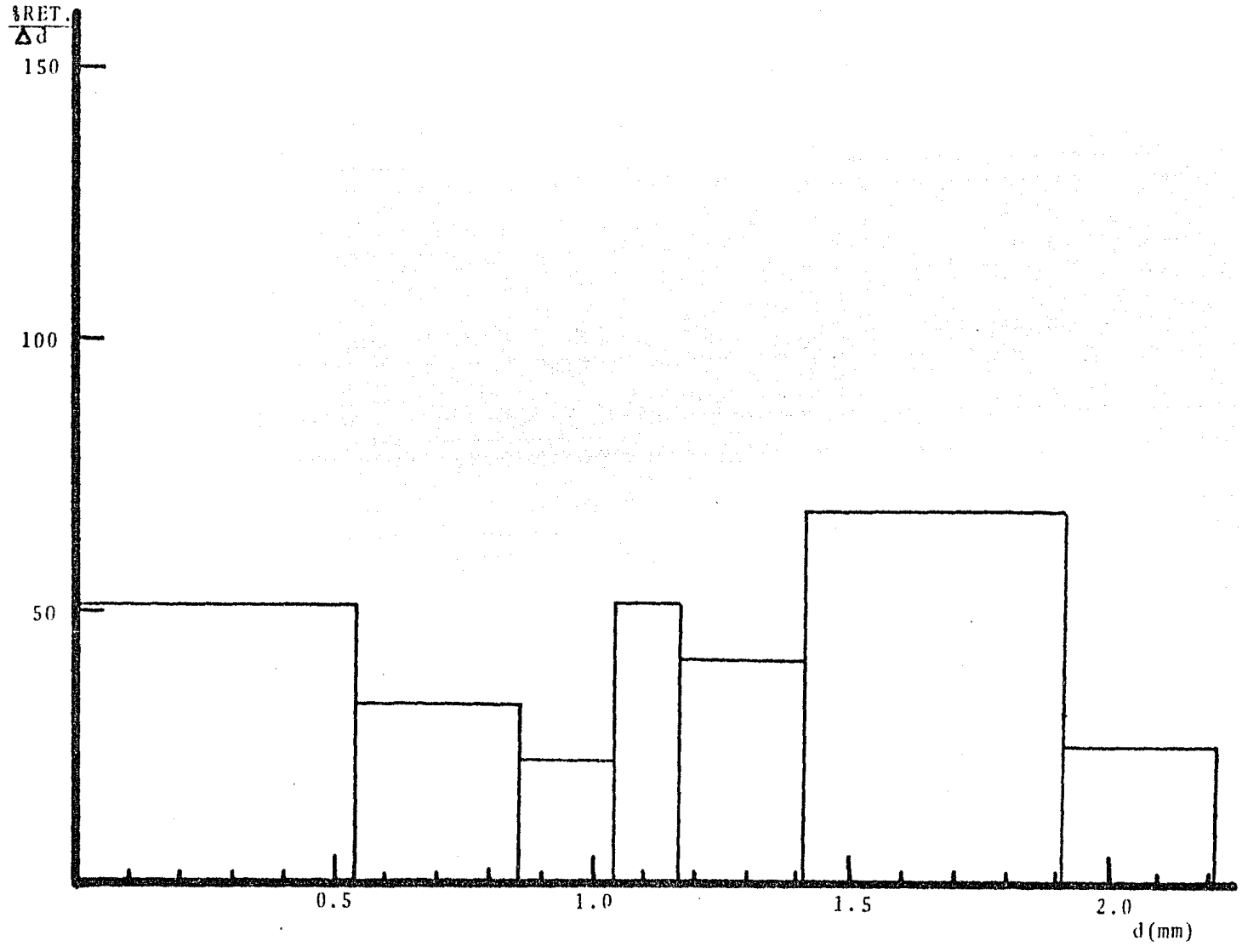
GRAFICA GRE-18;C-2

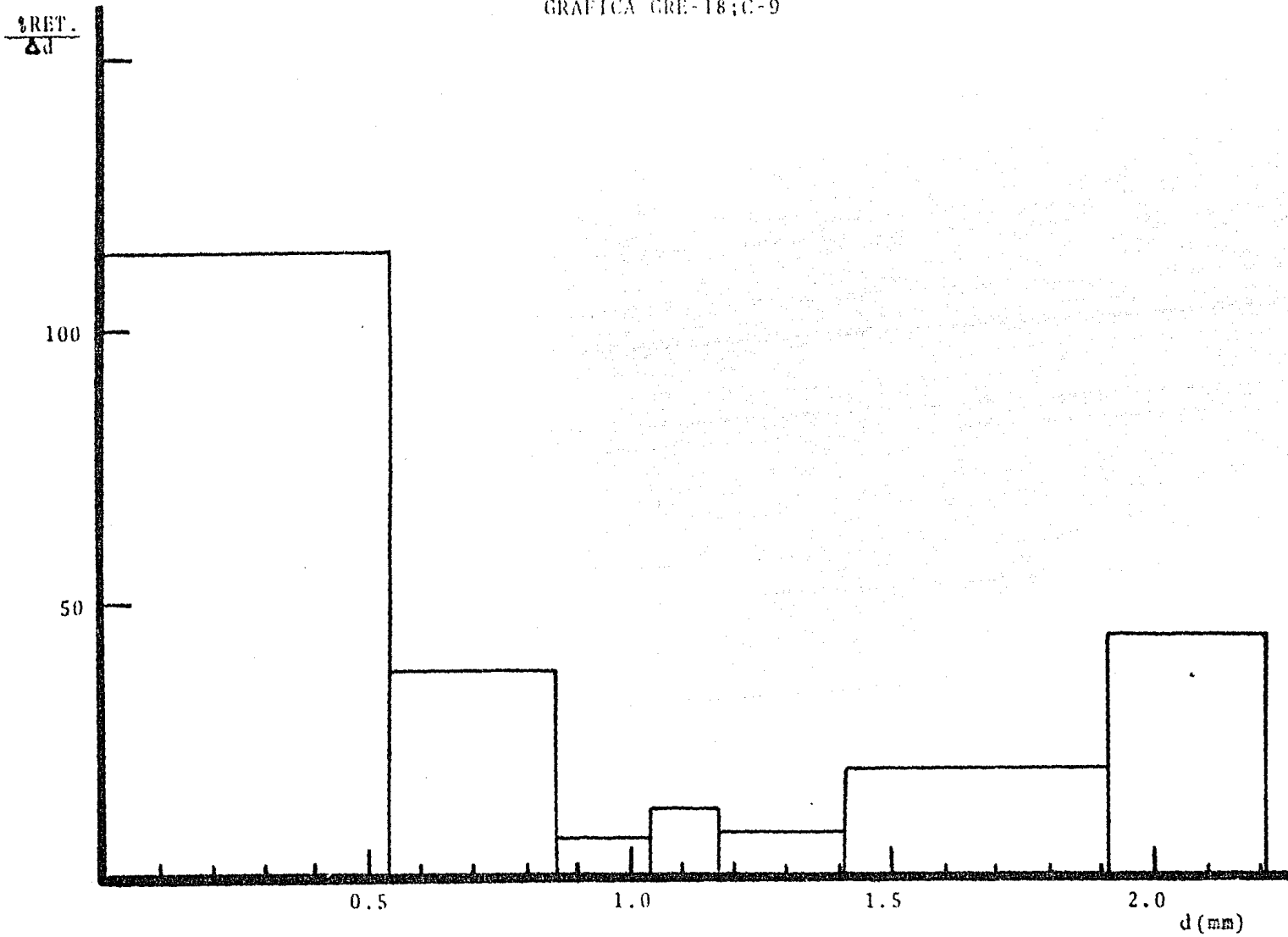




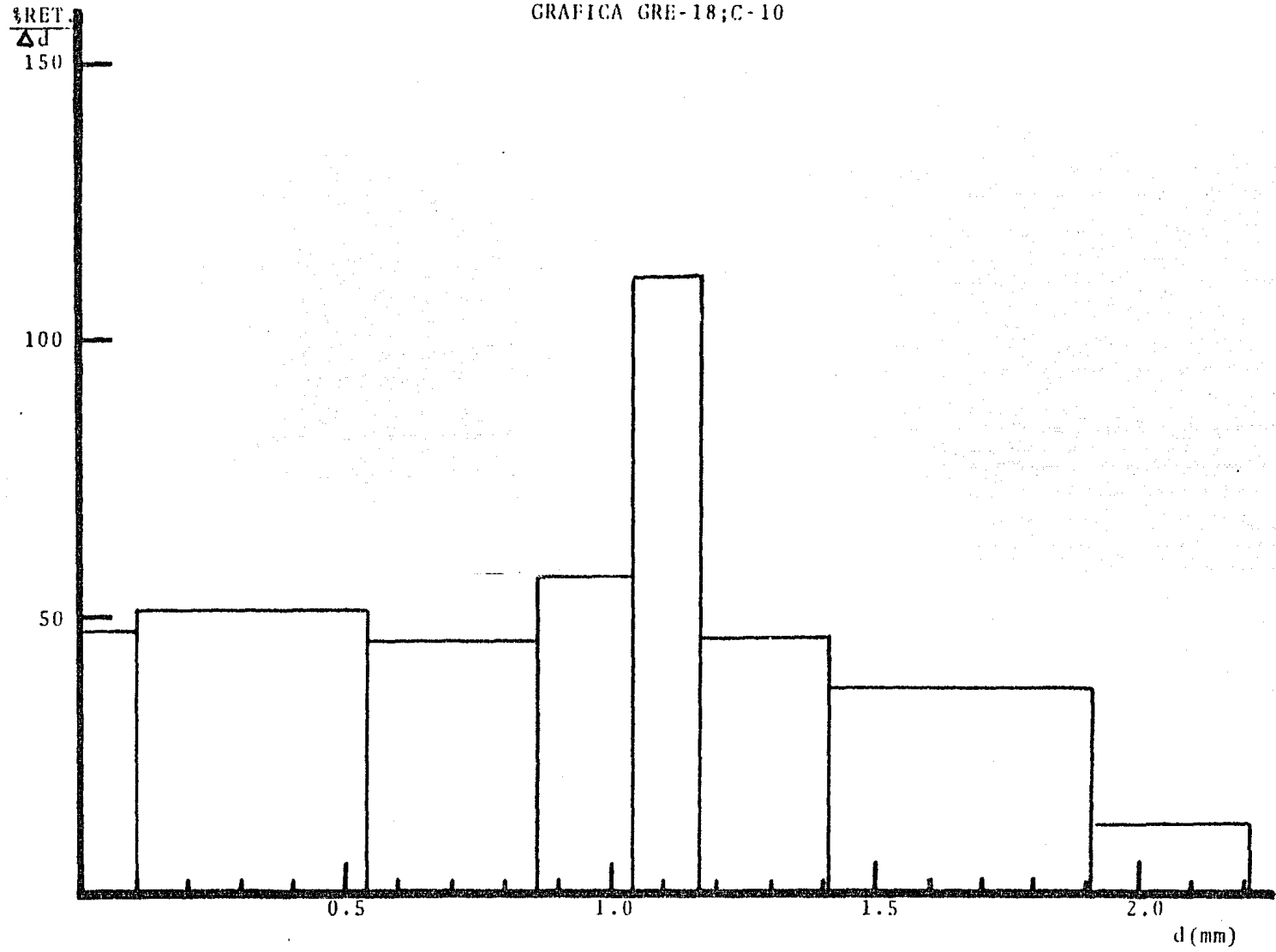
GRAFICA GRE-18;C-7



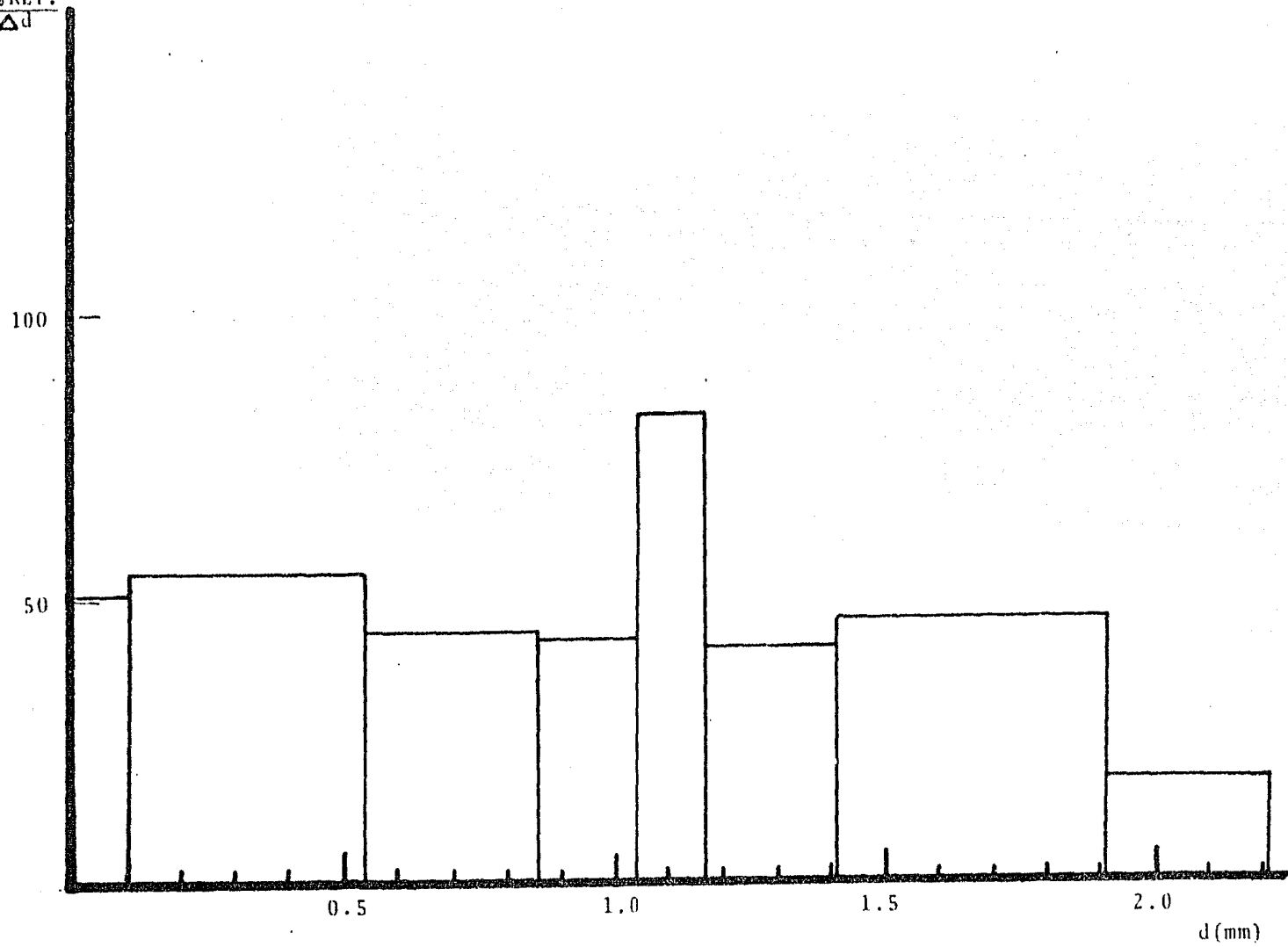




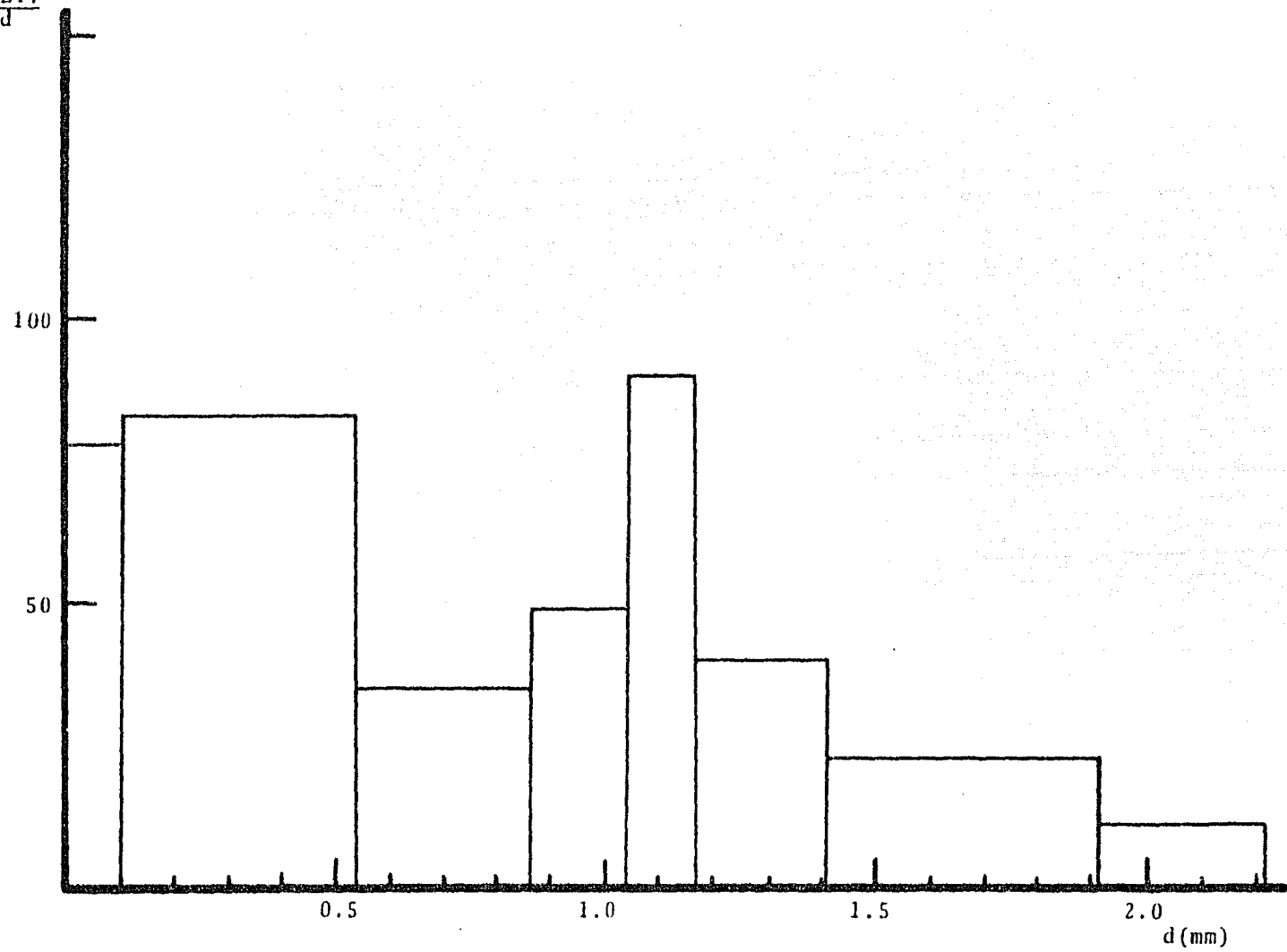
GRAFICA GRE-18;C-10

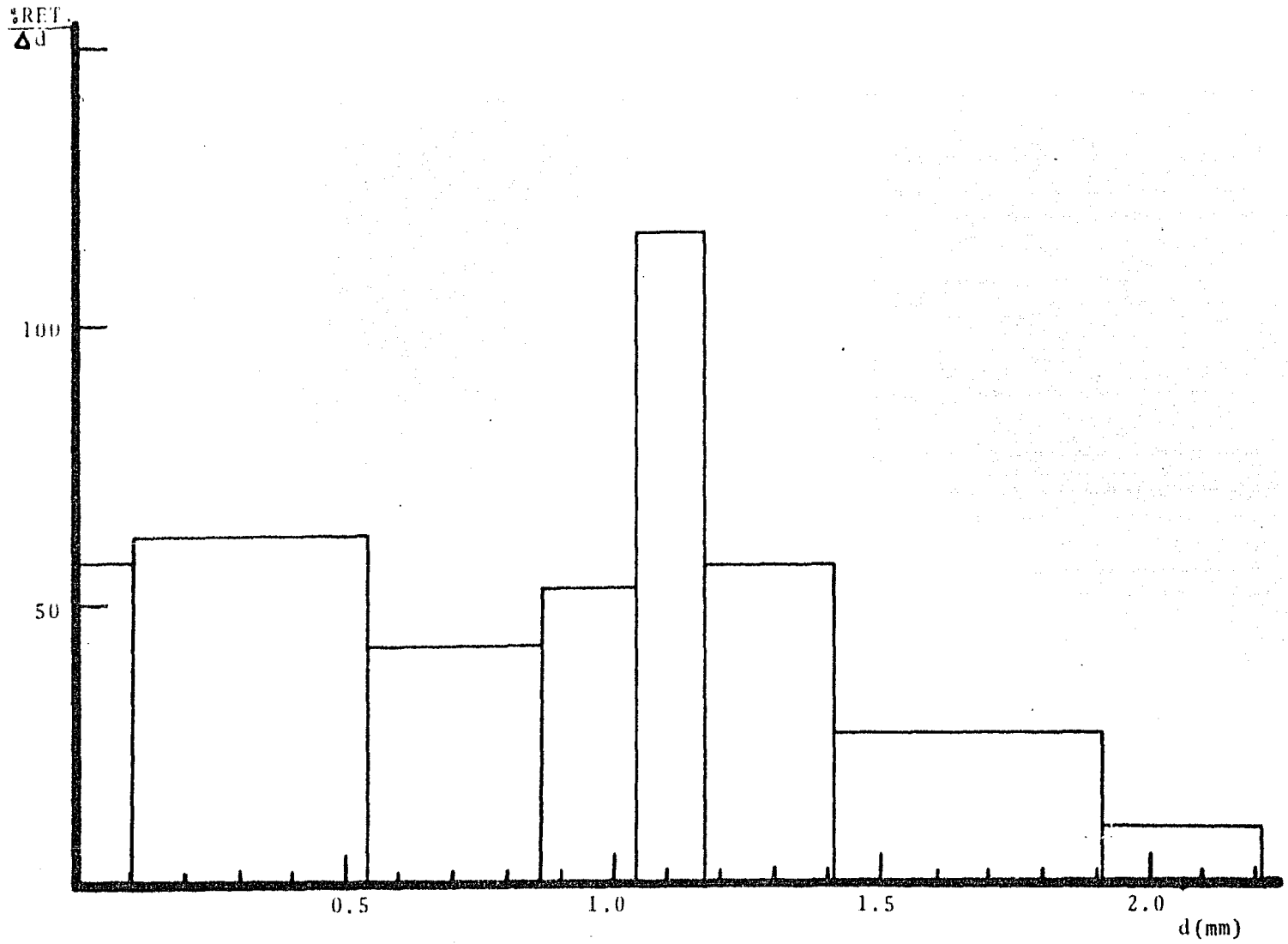


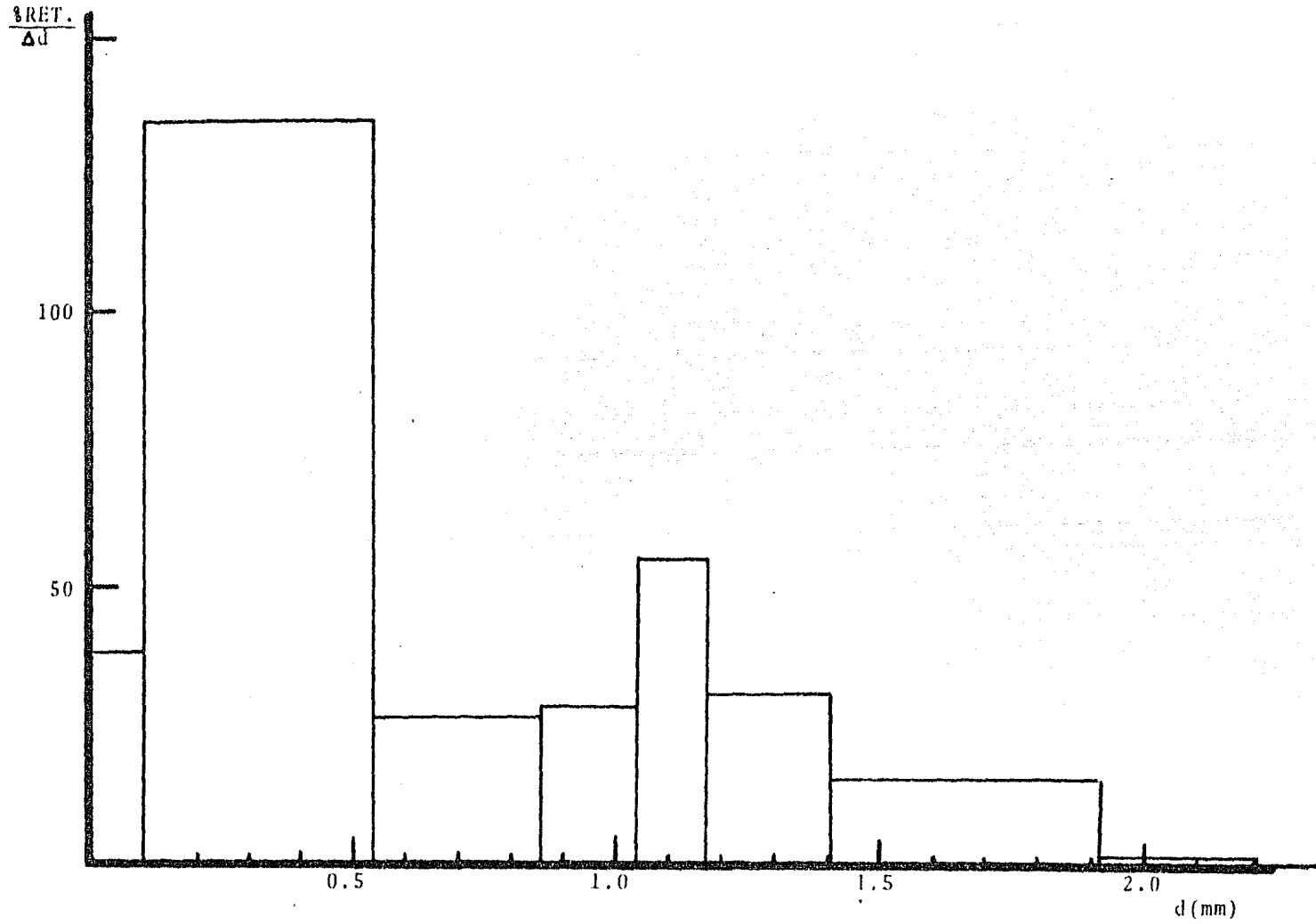
$\frac{\% \text{RET.}}{\Delta d}$



$\frac{\%RET.}{\Delta d}$







GRAFICA GRE-18;C-15

$\frac{\%RET}{\Delta d}$

100

50

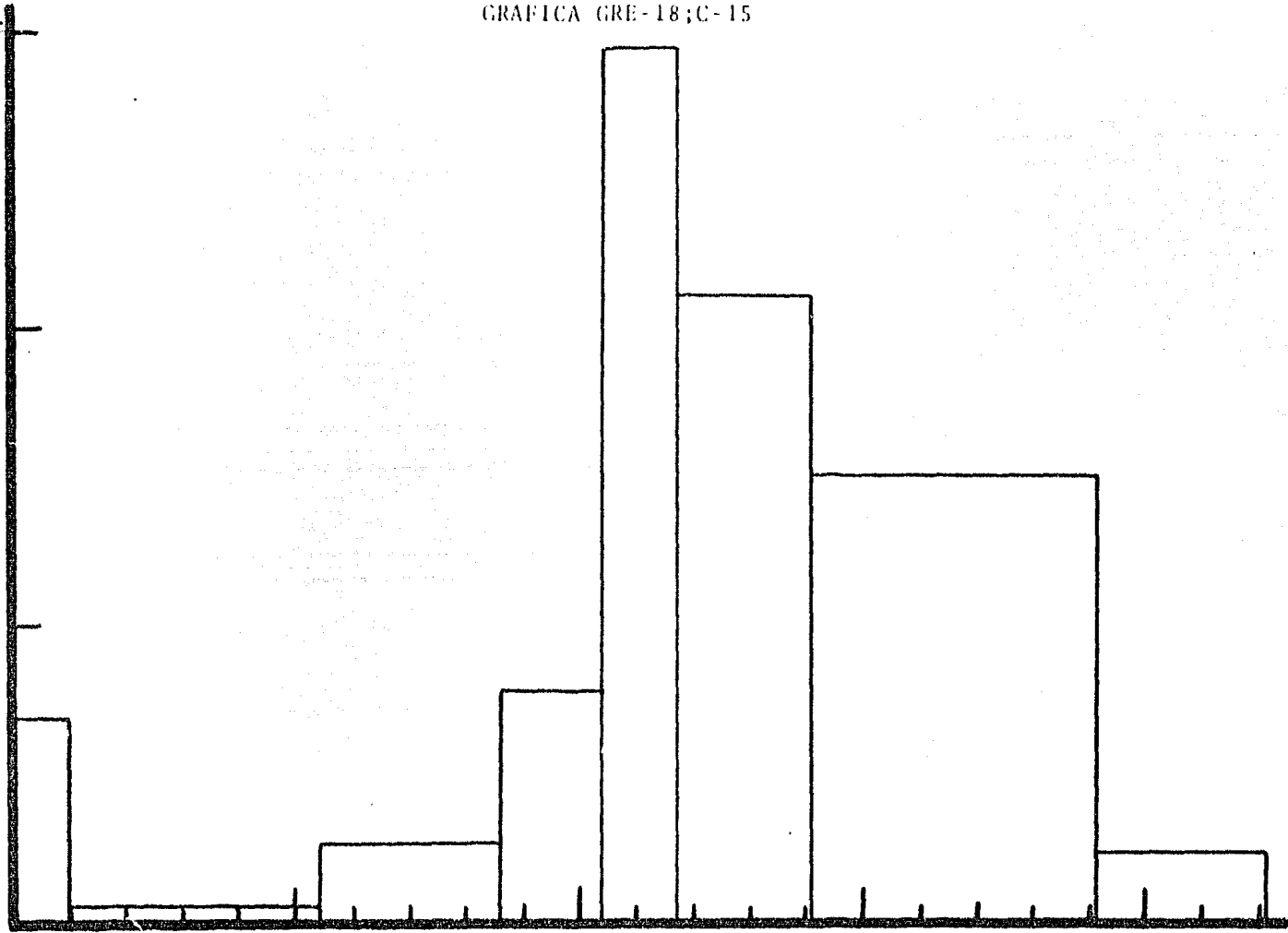
0.5

1.0

1.5

2.0

d (mm)



$\frac{\% \text{RET.}}{\Delta d}$

100

50

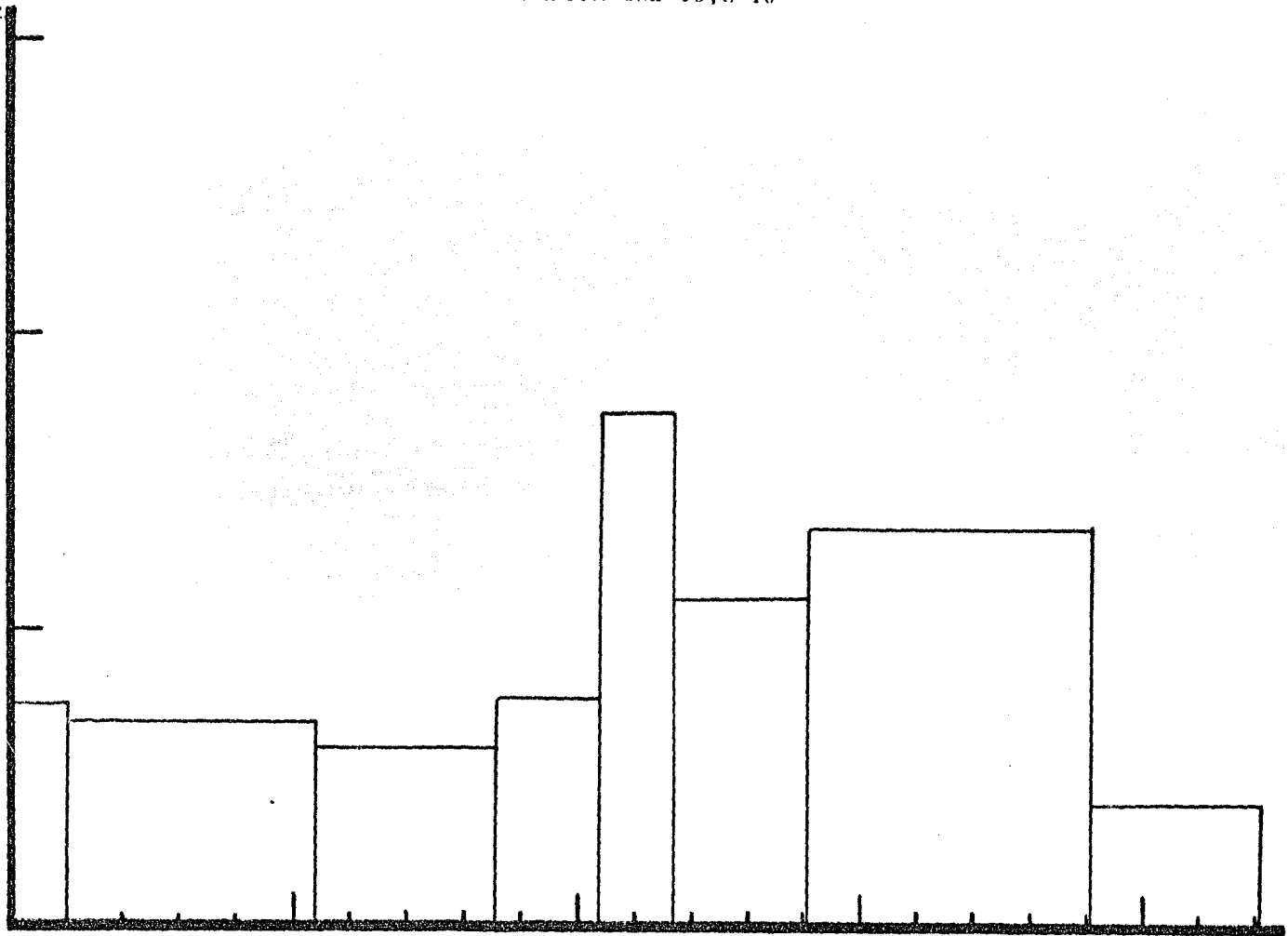
0.5

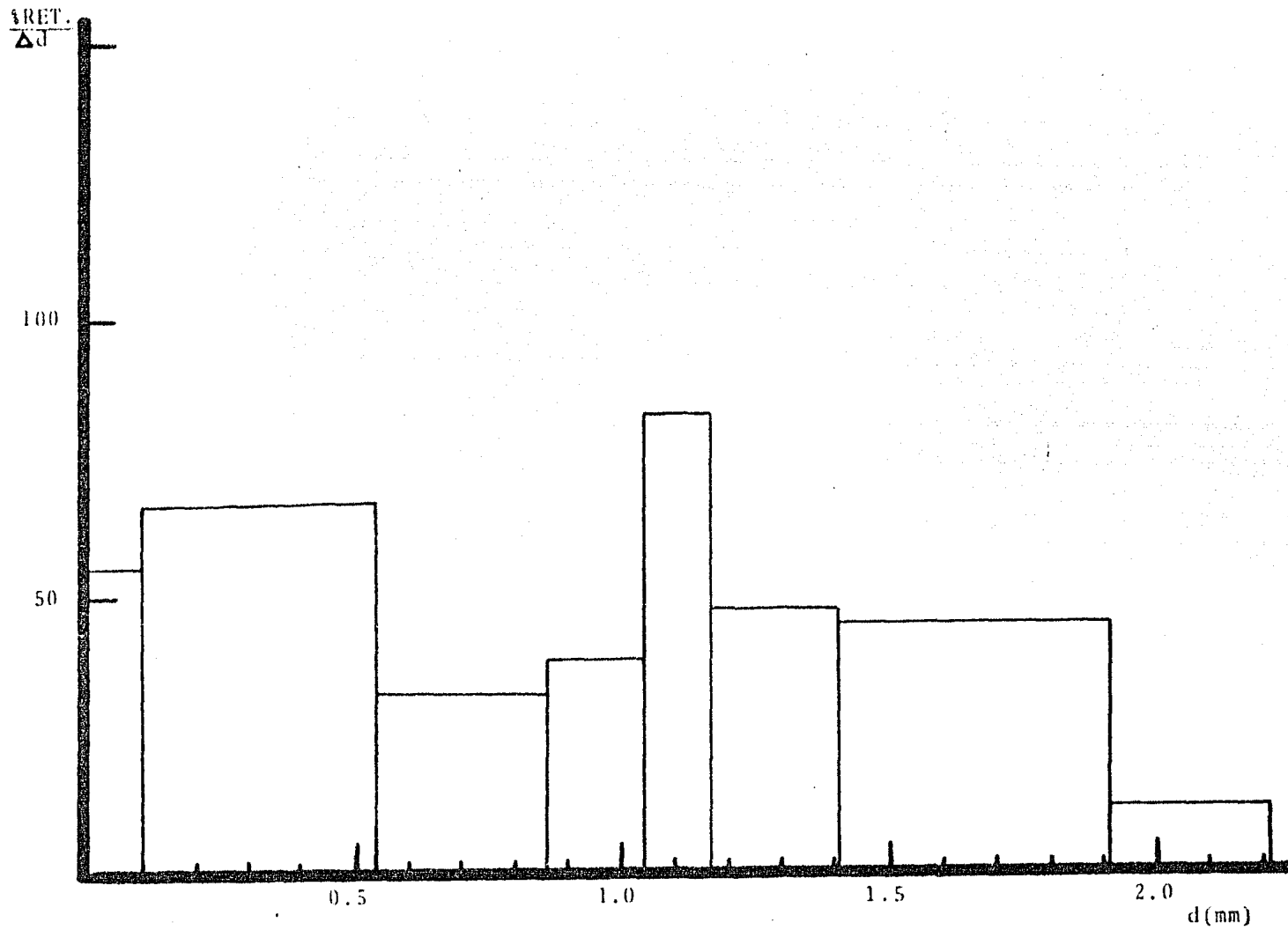
1.0

1.5

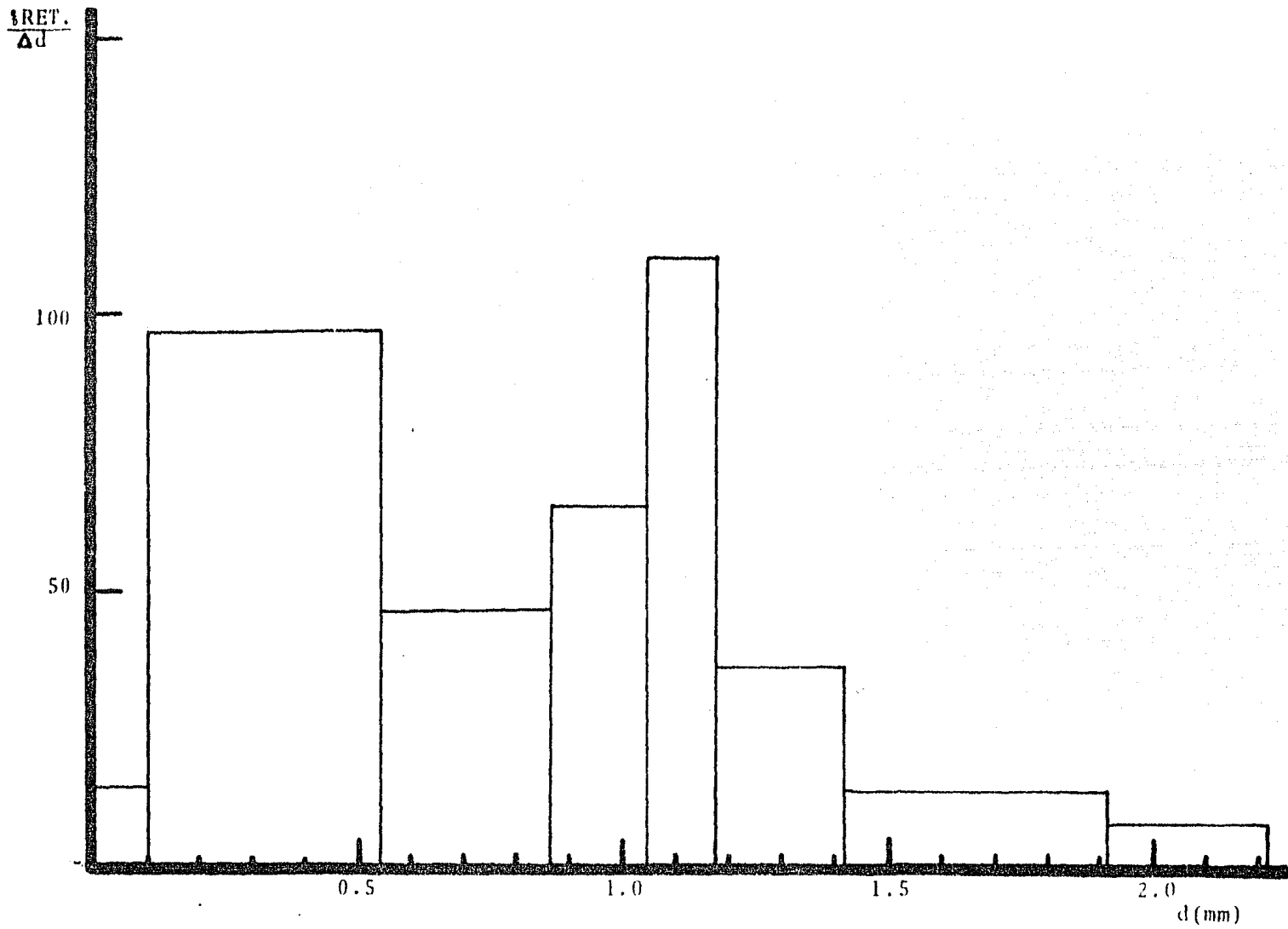
2.0

d (mm)

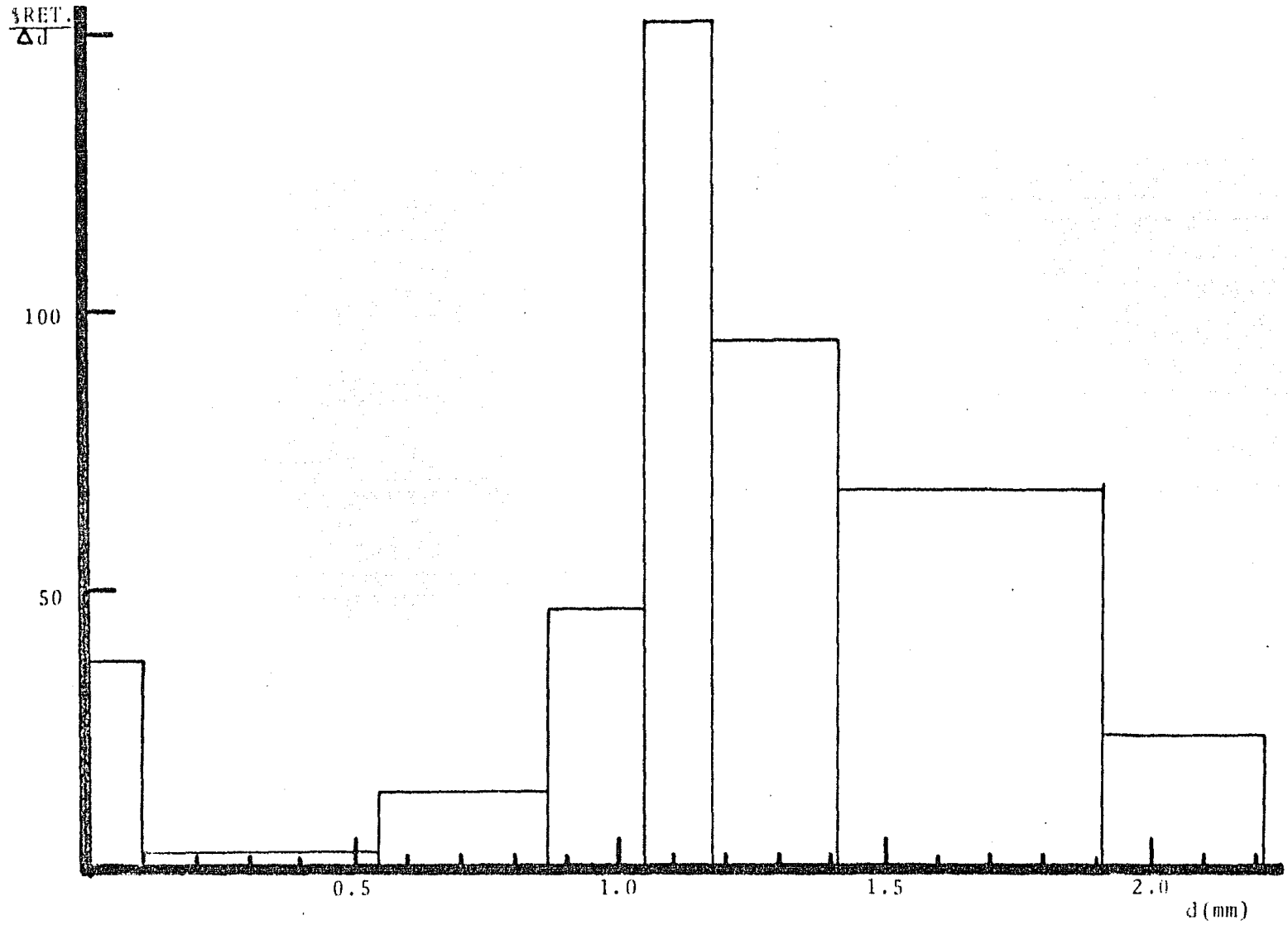




GRAFICA GRE-18;C-18



GRAFICA GRE-18;C-19



T A B L A - R E 10

C O R R I D A	DIAMETRO PROMEDIO DONDE SE ENCUENTRA EL NODO					NO. DE NODOS OBSERVADOS
1	-	-	1.109	-	-	1
2	-	-	-	1.659	-	1
3	*	*	*	*	*	*
4	*	*	*	*	*	*
5	-	-	-	-	-	-
6	-	0.32	1.109	1.659	-	3
7	-	0.32	1.109	-	-	2
8	-	0.32	1.109	1.659	-	3
9	-	0.32	1.109	-	1.91	3
10	-	0.32	1.109	-	-	2
11	-	0.32	1.109	1.659	-	3
12	-	0.32	1.109	-	-	2
13	-	0.32	1.109	-	-	2
14	-	0.32	1.109	-	-	2
15	0.1	-	1.109	-	-	2
16	0.1	-	1.109	1.659	-	3
17	-	0.32	1.109	-	-	2
18	-	0.32	1.109	-	-	2
19	0.1	-	1.109	-	-	2

* Se coagulo

- No se observa

TABLA RE - 11

CONCENTRACION LECTURA	SOLVENTE	C 7	C 6	C 5	C 4	C 3	C 2
1	93.3	97.2	102.2	117.0	124.2	142.4	150.2
2	93.2	97.0	102.1	117.3	124.1	147.5	150.3
3	93.1	97.0	102.0	117.2	124.0	142.5	150.1
4	93.2	97.0	102.1	117.3	124.0	142.7	150.0
5		97.0	102.2	117.4			
PROMEDIO	93.2	97.0	102.12	117.24	124.08	142.53	150.15

TEMP. = 30 ± 0.05 °C

LECTURA = SEGUNDOS

TABLA RE - 12

	PESO FRASCO	PESO C/MUESTRA	PESO C/MUESTRA SECA	CONCENTRACION g/Dl
C 2	22.2508	34.9172	22.3174	0.5258
C 3	19.6590	30.2660	19.7100	0.4808
C 4	18.3891	29.6508	18.4255	0.3232
C 5	11.6907	24.9100	11.7265	0.2708
C 6	11.5725	24.8983	11.5890	0.1238
C 7	50.1900	63.8613	50.1980	0.0585

En la tabla RE-12 se encuentran los datos para determinar la concentración de alcohol polivinílico en cada solución, por determinaciones gravimétricas.

En la tabla RE-13, se encuentran tabulados los resultados de concentración, tiempo, viscosidad específica y viscosidad específica entre concentración.

De la gráfica GRE-1 de η_{sp}/C contra concentración, se obtiene la viscosidad intrínseca de 0.6507 dl/g. que al sustituirse en las ecuaciones 30, 31 y 32 se obtienen los pesos moleculares del alcohol polivinílico.

Para el cálculo del porcentaje de hidrólisis, se determinaron varios parámetros, contenido de volátiles, componente puro, cantidad de acetato de sodio, contenido de cenizas.

CONTENIDO DE VOLÁTILES...-Se colocaron 4.406 gr de muestra y se seco a $105^{\circ}\text{C} \pm 2$, después de eliminarse los volátiles, el peso final es de 4.1989 gr. De la ecuación (34).

$$R = \frac{4.406 - 4.1989}{4.406} \times 100$$

$$R = 4.7 \%$$

TABLA RE-13

C(g/Dl)	T _p	η_{sp}	η_{sp}/c
0	93.2	0	--
0.0585	97.04	0.0412	0.7043
0.1238	102.12	0.0957	0.7731
0.2708	117.24	0.2579	0.9525
0.3232	124.08	0.3313	1.0252
0.4808	142.53	0.5293	1.1009
0.5258	150.15	0.6111	1.1621

T_p = TIEMPO EN QUE FLUYE LA SOLUCION DE POLIMEROS

T = TIEMPO DEL SOLVENTE

CONTENIDO DE ACETATO DE SODIO, (N_0). - Se siguió el procedimiento descrito en antecedentes teóricos, en la parte C:7.3. obteniéndose los siguientes datos.

$$s = 3.6624 \text{ gr.}$$

$$a = 7.2 \text{ ml. de HCl al } 0.1 \text{ N}$$

$$b = 3.5 \text{ ml. de HCl al } 0.1 \text{ N}$$

$$F = 0.1 \text{ N}$$

Sustituyendo en la ecuación 35 y 36.

$$N_0 = \frac{0.0082 \times (7.2 - 3.5) \times 0.1}{3.6624} \times 100$$

$$N_0 = 0.0828 \%$$

$$N_1 = \frac{0.0082 \times (7.2 - 3.5) \times 0.1 \times 100}{3.6624 (100 - 47)} \times 100$$

$$N_1 = 0.0869 \%$$

Contenido de cenizas, (K_0)

Se siguió el procedimiento descrito en la parte C: 7.4 del capítulo de antecedentes teóricos, obteniéndose los siguientes resultados:

a = 0.024 gr. pérdida de peso del crisol después de incinerar

Sustituyendo valores en las ecuaciones 37 y 38

$$k_o = \frac{0.024 (100-47-0.0828)}{5.008} + 0.388 \cdot 0.0828$$

$$k_o = \frac{0.4878 \cdot 100}{100-47} =$$

$$K_i = 0.5118 \%$$

Componente puro (P)

Sustituyendo valores en la ecuación 33

$$P = 100 - 4.7 + 0.0828 + \frac{0.024 (100 - 4.7 - 0.0828)}{5.008}$$

$$P = 95.8391 \%$$

Grado de Hidrólisis (C)

Sustituyendo en las ecuaciones 30, 31 y 32 y aplicando el método descrito en la parte C:7 del capítulo antecedentes teóricos se obtienen los siguientes resultados:

$$a = 23 \text{ ml. de NaOH, } 0.0984 \text{ N}$$

$$b = 0.4 \text{ ml. de NaOH, } 0.098 \text{ N}$$

$$f = 0.0934 \text{ N}$$

$$s = 2.4435 \text{ gr. de muestra}$$

$$A = \frac{0.6 * (23-0.4) * 0.0984}{2.4435 * 95.8391}$$

$$A = 0.0057$$

$$B = \frac{44.05 (0.0057)}{60.06 - 0.1601 (0.0057)}$$

$$B = 0.0042$$

$$C = 100 - 0.0042$$

$$C = 99.9958 \%$$

V.- CONCLUSIONES:

- En el capítulo 4 y 5 se discutió la manera en que se llevo a cabo la polimerización en suspensión del Estireno. En el desarrollo de la presente tesis se observa la marcada influencia que presenta la geometría del reactor, tipo de agente de suspensión, cantidad del agente de suspensión.
- La variación del alcohol polivinílico traera como consecuencia cambios en la distribución y tamaño de las partículas. Así un alcohol polivinílico de un por ciento de hidrólisis menor, provocará la formación de partículas de menor diámetro promedio.
- El agregar un electrólito afectará grandemente disminuyendo la formación de partículas muy finas (de un diámetro menor de 0.1 mm.)
- El cambio de geometría en el diseño de baffles, reactor y agitador, afectará grandemente el tamaño de partícula.
- La concentración del alcohol polivinílico influirá en forma lineal sobre el tamaño de partícula, en el rango de 0.0058-0.0359 % y el mismo tipo de alcohol polivinílico.

- Las distribuciones del tamaño de partícula no presentaron distribuciones Gaussianas, esto corrobora los trabajos recientes en que se afirma que en el reactor hay diferentes zonas de agitación por lo tanto diferentes tamaños de partículas. Se observa que hay principalmente 3 tamaños de partícula principalmente, donde estos diámetros son comunes a casi todos los experimentos. Esto se observa en la table RE-10
- En el presente trabajo se observa una dispersión en los datos, esto puede ser debido a sustancias extrañas presentes en la polimerización, ya sea esto debido a un mal lavado del equipo de polimerización, contaminantes en el monómero o agua utilizada. Se observa que el proceso de polimerización es muy sensible a contaminaciones, este parámetro influirá mucho en la reproducibilidad del sistema.
- Para el escalamiento de un sistema de polimerización en suspensión, que no está dentro del propósito de esta tesis, hay que tomar en cuenta los parámetros que influyen en la distribución del tamaño de partícula, tales como; tipo de alcohol polivinílico, geometría del reactor, diseño del agitador, relación monómero-agua, relación iniciador monómero.

VI. -BIBLIOGRAFIA.

1. -STABILIZING LIQUID-LIQUID DISPERSIONS BY AGITATION.

J.m.Church y R.Shinar, Ind.Eng.Chem.,53:479(1961)

2. -ZUR KENNTNIS DER PERLPOLYMERISATION.

H.Hopff,H.Lüssi y P.Gerspacher,Makromol.Chem.,78:24(1964)

3. -ZUR KENNTNIS,DER PERLPOLYMERSATION.

H.Hopff,H.Lüssi y P.Gerspacher,Makromol.Chem.,78,37(1964)

4. -ZUR KENNTNIS DER PERLPOLYMERISATION.

H.Hopff,H.Lüssi y P.Gerspacher,Makromol.Chem.,82,175(1965)

5. -ZUR KENNTNIS DER PERLPOLYMERSATION.

H.Hopff,H.Lüssi y P.Gerspacher,Makromol.Chem.,82,184(1965)

6. -POLYMERIZATION IN SUSPENSION.

High polymer,vol.29,Polymerization Process.

Edit.C.E. Schildknecht with I.Skeist. 1977

7. -PARTICLE SIZE IN SUSPENSION POLYMERIZATION.

F.H.Winslow y W.Matreyek,Ind.and Eng. Che.,Vol.43,1108(1951)

8. -MONOMERS,POLYMERIZATION,INITIATOR.

Encyclopedia of polymer Science and Technology.Vol 11,13.

9. -SUSPENSION POLYMERIZATION.

James M.Church,Chem.Eng.,Aug.79(1966)

- 10.-INVESTIGACION Y DESARROYO DE UNA TECNOLOGIA PARA LA OBTEN-
OBTENCION DE LOS POLIESTIRENOS.
Jorge Gutiérrez Méndez y David Aguirre Carbajal.
Rev. Inst.Mex. del petroleo,vol.XV, oct.(1983)
- 11.-PREDICTING PARTICLE SIZE IN AGITATED DISPERSIONS.
R.Shinnar y J.M.Church.,Ind.and End.Chem.,52,3(1960)
- 12.-POLYVINYL ALCOHOL-PROPERTIES AND APPLICATIONS.
C.A.Finch.
John Wiley & Sun.
1973
- 13.-H.Bechhold,L.Dede,y L.Reiner,
Kolloid-Z.,28;6(1926)
- 14.-R.Shinnar y J.M.Church.,Ind.and Eng.Chem.,53,479(1961)
- 15.-A.Lottermoser y H.Winter,
Kolloid-Z.,66:276(1934)
- 16.-POLY(VINYL ALCOHOL):BASIS PROPERTIES AND USES.
J.G.Pritchard.
Gordon and Breach Science Publishers.
London,1970.
- 17.-SCALE-UP IN SUSPENSION POLYMERIZATION.
Journal of Applied Polymer Science:20,2299(1976)
- 18.-AGITATION OF LIQUID SYSTEMS REQUIRING A HIGH SHEAR CHARAC-
TERISTIC.
Philip L.Fondy y Robert L.Bates,AICHE Journal:9,No.3,339(1973)
- 19.-MIXING
J.Henry Rushton,Ind.and Eng. Chem.:53,No.9,765(sept.1961)
- 20.-THE EFFECT OF STABILIZER ON COALESCENCE OF DISPERSED PROPS
IN SUSPENSION POLYMERIZATION OF STYRENE.
Mikio Konno.Jornal of Chem.Eng.of Japan.,15,No.2,131(1982)