

90.  
2 ej



**Universidad Nacional Autónoma de México**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**ESTUDIO DE POLIMERIZACION DEL ESTIRENO EN PRESENCIA  
DE IMPUREZAS**

**T E S I S**

Que para obtener el título de:

**INGENIERO QUIMICO**

**P r e s e n t a :**

**GERARDO DEL RIO CASTILLO**



México, D. F.

1985



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## INDICE

Introducción	1
Resumen	3
Objetivo	4
1. Fundamentos teóricos	5
1.1. Polimerización en cadena por radicales	
libres. Mecanismo	7
1.2. Cinética de polimerización por radicales libres	10
2. Inhibición y Retardación	15
2.1. Cinética de polimerización inhibida	19
2.2. Clasificación de inhibidores de estireno	25
2.3. Inhibidores específicos	25
2.4. Aspectos de inhibición	26
3. Polimerización en suspensión	28
3.1. Descripción del proceso	31
4. Descripción de información disponible	34
4.1. Medición de impurezas	35
5. Modelos propuestos	38
5.1. Gráficas	
5.2. Regresión múltiple	39
5.3. Diagrama de flujo del programa	41
5.4. Lista del programa	42
5.5. Modelos propuestos para regresión	44
5.6. Tablas de resultados	
6. Química de impurezas	49
6.1. Aldehidos	49
6.2. Aire	51
6.3. Azufre	51
6.4. Peróxidos	52
6.5. ter butil catecol TBC	52
6.6. Etil benceno	53
6.7. Fenil acetileno	53
6.8. Gases	53
6.9. Clasificación de polimerizables y no polimerizables	54

6.10. Especificaciones industriales de	
estireno monómero	56
7. Discusión de resultados	57
8. Diseño de experimento	60
8.1. Diseño de experimento propuesto	63
8.2. Tabla de diseño de experimento	65
9. Conclusiones	66
Nomenclatura	69
Bibliografía	71

## INTRODUCCION.

El presente trabajo trata de la polimerización del estireno en suspensión vía radicales libres.

El producto que es el poliestireno es una resina sintética conocida desde 1839, pero se produjo industrialmente casi 100 años después en 1937. Este lento desarrollo puede atribuirse a la falta de métodos económicos para preparar estireno con una pureza adecuada.

En la actualidad el estireno se fabrica reaccionando el etileno con benceno, se obtiene el etil-benceno, que es sometido a una deshidrogenación resultando el estireno.

Ultimamente ha habido un gran desarrollo de los polímeros sintéticos debido fundamentalmente a sus excelentes propiedades mecánicas, como resistencia a la tensión, dureza, etc. Estas propiedades vienen principalmente de su microestructura y peso molecular que llega a ser muy grande. Se ha aprendido a regular esta estructura y tamaño molecular para obtener un polímero con las propiedades deseadas, desarrollando nuevos métodos y más conocimientos logrando un gran auge en la tecnología de los polímeros.

Podemos ver en nuestra vida cotidiana el gran uso de éstos en muchas cosas, tales como películas delgadas que no dejan pasar la humedad siendo ideales para el embalaje de alimentos, en mangueras, suelas, adhesivos, fibras sintéticas, etc.

El poliestireno es usado generalmente como material para moldear, aisladores eléctricos, juguetes, planchas, botellas, etc.

Aunque el desarrollo de los polímeros es reciente, se observa su importancia técnica en sus aplicaciones, y la económica por la fuerza de trabajo que llega a ocupar. En la industria petroquímica secundaria la rama de polímeros siempre ha sido su balanza deficitaria, sin embargo, el ritmo de producción se ha ido incrementando con lo cual ha permitido

la disminución considerable en sus déficits comerciales, al punto de que en 1982, los polímeros representaban tan solo el 1.6% del déficit total de petroquímica secundaria. En el año de 1982 se hicieron por esta rama 81.6 millones de pesos, en importaciones.

Tomando datos de la comisión petroquímica mexicana, el consumo de polímeros en 1982 fué de 260,730 toneladas, mientras que la producción de polímeros fué de \$E4,567 toneladas en el mismo año. Para el caso específico del poliestireno se ha reportado para 1982 un consumo aparente de 84,728 toneladas, y una producción de 84,084 toneladas.

De 1970 a 1982 la producción de resinas ha crecido a un ritmo promedio del orden de 12.3 anual. En este período el valor de la producción se incrementó de 851 a 25,539 millones de pesos, destacando en 1982 las resinas siguientes: policloruro de vinilo, poliestireno, y poliuretano que en conjunto representaron el 57.6% del total.

Las resinas se usan principalmente como materia prima en la industria de plásticos, aunque también se utiliza en la elaboración de pinturas y acabados.

El carácter estratégico de ésta industria, es por la versatilidad de aplicaciones que tienen las resinas en un gran número de industrias y, por su carácter de sustituto de productos de gran importancia estratégica como el aluminio, níquel, níquel y cinc. Adicionalmente por su gran potencia en industrias básicas como la del calzado, en sustitución del cuero, y las de construcción y empaque sustituyendo a la lámina estañada, el aluminio y la madera. En 1960 se consumían solamente 9 tipos de resinas, actualmente se insumen 27 de las cuales 21 ya se producen en el país.

Existen ciertos compuestos orgánicos que se adicionan a las resinas para facilitar su procesamiento, moldeabilidad y flexibilidad, éstos productos se llaman plastificantes, y han permitido un mayor desarrollo en el mercado.

## RESUMEN.

En el presente trabajo se realiza un estudio de cómo influyen en la polimerización en suspensión del estireno via radicales libres, algunas sustancias presentes llamadas impurezas.

Se conoce el modelo cinético correspondiente y se propone agregar un coeficiente que indique la influencia de las impurezas. Para éste coeficiente se proponen varios modelos y para su resolución se utiliza "regresión múltiple" considerando datos industriales.

Resolviendo los modelos usando computadora, se observa que no se puede aceptar o considerar ninguno, ya que la aproximación más cercana es de 50% con respecto a los datos industriales.

Posteriormente se discute la química de cada impureza en la reacción, para así poder conocer más claramente la influencia de estos compuestos.

De los resultados obtenidos de los modelos resueltos por computadora y de la química de impurezas, se obtiene la jerarquización de la influencia de las impurezas en la polimerización y también se propone la medición de otras que pueden tener un efecto significativo en la reacción.

Se propone un diseño de experimentos factorial donde se pueda medir la influencia de varios compuestos a varias concentraciones y obtener una ecuación que prediga el comportamiento más exactamente, tomando en cuenta los compuestos que más influyen y despreciando los que no tienen influencia significativa.

Este estudio se efectuó a temperatura de 82°C, durante el ciclo de reacción ésta cambia en varias ocasiones. Se propone realizar un estudio a diferentes temperaturas y tiempos de reacción, para poder mostrar períodos donde pueden influenciar o desaparecer ciertas impurezas.

## OBJETIVO.

Se pretende encontrar un modelo matemático aplicable a una ecuación cinética de polimerización del estireno, que muestre la influencia de todas y cada una de las impurezas presentes en el estireno, sobre la velocidad de polimerización.

Considerando que se conoce la cinética de polimerización del estireno en presencia de un inhibidor, tratar de generalizarla para varios inhibidores o retardadores, tomando en cuenta que cualquier sustancia que no sea un iniciador o catalizador para la reacción, se considera que es un inhibidor o retardador para dicha reacción.

Conociendo el modelo que se pretende obtener, podemos simular y saber la influencia a diferentes concentraciones de impurezas que trae el monómero industrial y poder considerar modificaciones al ciclo de reacción a efectuar.

1.

## FUNDAMENTOS TEORICOS.

Los polímeros fueron clasificados originalmente por Carothers en 1929 como polímeros de condensación y adición, basándose en la diferencia de composición entre el polímero y el monómero(s) del cual son sintetizados.

**Polímeros por Condensación:** Son los formados basándose en un monómero polifuncional por varias reacciones de condensación orgánica, con eliminación de una pequeña molécula, como el agua. Ejemplo: Poliamida.

**Polímeros por Adición:** Son formados por monómeros sin pérdida de una pequeña molécula; a diferencia con los polímeros de condensación, la unidad de repetición de un polímero de adición tiene la misma composición que la del monómero.

Los polímeros de adición son los formados por la polimerización de monómeros que en su mayoría contienen doble ligadura carbono-carbono. (En nuestro caso el estireno  $\phi\text{-CH=CH}_2$ )

Basándose en el mecanismo de polimerización existe una clasificación denominada de Pasos y Cadena. Específicamente la polimerización en pasos y en cadena diferencian en la longitud del tiempo requerido para completar el crecimiento del tamaño final de molécula.

En la polimerización en Pasos el tamaño de molécula del polímero, aumenta a una velocidad baja relativamente, despacio se efectúa de monómero a dímero, trímero, tetrámero, pentámero y así sucesivamente; también cualquier dos especies moleculares pueden reaccionar entre sí, y así consecutivamente hasta el fin del curso de la polimerización.

La polimerización en Cadena sucede que el tamaño total de la molécula del polímero es producida casi inmediatamente después del inicio de la reacción.

La polimerización en Cadena requiere un iniciador el cual produce una especie iniciadora con un centro reactivo; la polimerización ocurre por la propagación del centro reactivo

por adiciones sucesivas de un número grande de moléculas de monómero, que sucede en muy corto tiempo a lo más en segundos . El crecimiento de la cadena del polímero cesa cuando el centro es destruido por una reacción de terminación.

El ejemplo más común de la polimerización en cadena es de los vinil monómeros.

De lo dicho anteriormente no podemos inferir que la polimerización en cadena es más rápida que la polimerización en pasos, la diferencia entre los dos procesos cae en el tiempo requerido para el crecimiento de cada molécula de polímero. Pero la velocidad a la cual las moléculas de monómero desaparecen puede ser del mismo orden de magnitud.

En la polimerización de pasos, obtenemos polímero de alto peso molecular solo cerca de fin de reacción, y en la polimerización en cadena, rápidamente tenemos polímero de alto peso molecular aunque sea baja la conversión.

Como se ha clasificado anteriormente, se obtiene que la polimerización del estireno ( $C_6H_5CH=CH_2$ ) es una polimerización en cadena y forma un polímero de adición.

Si en la polimerización en cadena la cual requiere un iniciador, éste forma como especie iniciadora un radical libre, entonces se efectuará una polimerización en cadena de radicales libres (nuestro caso), pero también esta especie iniciadora puede ser un anión o catión.

Los iniciadores radical libre llevan a cabo la polimerización de casi cualquier doble enlace carbon-carbon, debido a que las especies radical libre son neutras y no tienen unos requerimientos estrictos para atacar el enlace (C=C) o para la estabilización de las especies radicales propagantes.

1.1.

-Polimerización en cadena por radicales libres

Mecanismo

•Secuencia de eventos:

Es una reacción en cadena que consiste en tres pasos básicos

- a) Iniciación
- b) Propagación
- c) Terminación

a) Iniciación: El paso de iniciación se considera que involucra dos reacciones, en una se forma un radical libre e inmediatamente sucede la segunda produciéndose la fijación de una primera molécula de monómero, o sea la adición del radical formado a la primera molécula de monómero.

Formación de los radicales: El radical libre es una molécula o parte de molécula en donde uno o varios átomos tiene(n) electrones de valencia dispares. No están cargados electricamente.

Existen varias formas de descomposición de algunos compuestos para la formación de radicales libres. El caso usual es la disociación homolítica de un iniciador comunmente (erroneamente) llamado catalizador.

El más frecuente en la polimerización industrial es la descomposición térmica de ciertos compuestos orgánicos. La acción del calor o la luz puede descomponer el monómero en dos radicales libres y así iniciar la reacción, pero generalmente la formación de estos radicales es muy lenta lo que da velocidades de polimerización bajas, pero hay excepciones dentro de las cuales está el estireno.

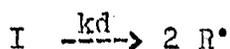
Un iniciador de polimerización es un compuesto que produce radicales libres generalmente por descomposición térmica, asegurando así una cierta cantidad de radicales libres a una temperatura baja.

Existen otras formas para obtener radicales libres como la descomposición fotoquímica, descarga eléctrica, reaccionando metales con halogenuros orgánicos, por sistema óxido-reduc

ción, etc. Los iniciadores comunes son peróxidos, hidroperóxidos, perésteres y azo compuestos; los iniciadores que más se utilizan industrialmente son peróxidos, entonces elevando la temperatura llegamos hasta la energía de activación "Ea" necesaria para la descomposición de éstos, produciendo los radicales libres.

Cada iniciador está caracterizado por su tiempo de vida media en función de la temperatura.

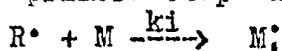
El iniciador o especie "I" produce un par de radicales R<sup>•</sup>



donde k<sub>d</sub> es la constante de velocidad de disociación del iniciador.

$$k_d = A \exp(-E_a/RT)$$

Una vez producida la primera reacción de disociación, si que la adición de éste radical a la primera molécula de monómero para producir la especie iniciadora de cadena M<sub>i</sub>; ; así ésta es la primera etapa de reacción en cadena.



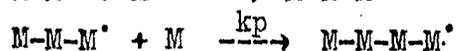
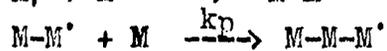
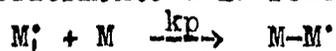
M = molécula de monómero

k<sub>i</sub> = constante de velocidad del paso de iniciación.

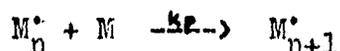
b) Propagación: Este paso consiste en el crecimiento de M<sub>i</sub> por adición sucesiva de moléculas de monómero en grandes números.

Cada adición crea un radical nuevo, el cual tiene la misma identidad como el anterior, excepto que es más grande por una unidad de monómero.

Posteriormente a la reacción de iniciación se tiene :



en términos generales

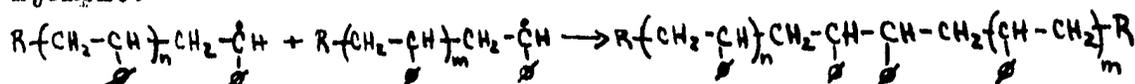


k<sub>p</sub> = constante de velocidad de propagación

c) Terminación: Ocurre por una aniquilación del centro reactivo por una reacción bimolecular entre radicales. Existen dos tipos:

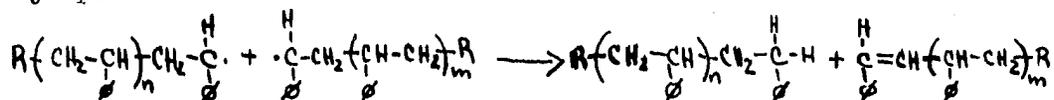
1.- Terminación por adición: donde dos radicales en crecimiento se combinan y sus electrones desapareados forman un enlace covalente formando una molécula final saturada.

Ejemplo:



2.- Terminación por dismutación: esto es más raramente y consiste en que un radical hidrógeno en posición beta de un radical en crecimiento, se transfiere al segundo radical obteniéndose dos moléculas de polímero, una terminada por extremidad saturada y una terminada por extremidad insaturada.

Ejemplo:



La terminación puede ocurrir por uno u otro o los dos mecanismos al mismo tiempo.

Es difícil conocer la proporción de cada tipo de terminación. Para la polimerización de estireno a 98°C existe esencialmente terminación por adición

1.2.

-Cinética de polimerización por radicales libres

• Expresión de velocidad

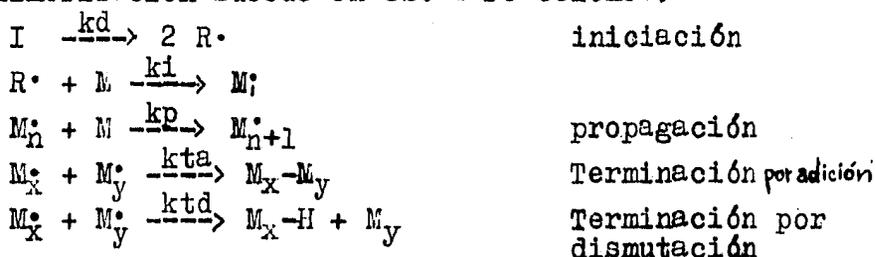
Ya hemos visto el mecanismo de la polimerización en cadena iniciado por radical libre. Observando que la naturaleza de cadena del proceso se encuentra en el paso de propagación.

Para obtener la ecuación cinética de polimerización es necesario hacer varias suposiciones:

1a.- Que la constante de velocidad de propagación ( $k_p$ ) y la constante de velocidad de terminación ( $k_t$ ) son independientes del tamaño del radical o de la longitud de cadena ya formada.

Hay una evidencia experimental amplia que indica que aunque la reactividad del radical depende del tamaño de molécula, éste efecto de tamaño desaparece después del dímero o trímero.

La polimerización sucede en estas reacciones:



Por lo que tenemos que el monómero se consume por la reacción de iniciación y por la reacción de propagación, quedando que la velocidad de polimerización es igual a la velocidad de desaparición del monómero dada por:

$$V_{tot} = -\frac{d[M]}{dt} = V_i + V_p$$

$V_i$  = velocidad de iniciación

$V_p$  = velocidad de propagación

2a.- Una segunda suposición es que cada radical formado participa en un gran número de reacciones de propagación, por lo cual el número de moléculas de monómero que reaccionan en el paso de iniciación es muy pequeño comparado con el número de moléculas que reaccionan en el paso de propagación, produciendo

do un polímero de alto peso molecular.

Tomando en cuenta la suposición anterior, podemos despre-  
ciar la velocidad de iniciación frente a la velocidad de pro-  
pagación, quedando:

$$V_{\text{tot}} = - \frac{d[M]}{dt} = V_p$$

Esta velocidad de propagación es la suma de muchos pasos  
individuales de propagación, y tomando en cuenta la primera  
suposición que todos los radicales tienen la misma reactivi-  
dad, queda expresada por :



donde  $M$  = concentración del monómero

$M^\bullet$  = concentración total de radicales

$k_p$  = constante de velocidad de propagación "Arrhenius"

La concentración de radicales  $M^\bullet$  es difícil de medir, ya  
que se encuentra en el orden de  $10^{-8}$  molar, y por esto se de-  
sea sustituir por otra expresión.

3a.- Para efectuar esto se hace la tercera suposición llamada  
de estado estacionario, la cual dice que la concentración de  
radicales aumenta inicialmente, pero casi instantáneamente -  
alcanza un valor constante, donde la velocidad de iniciación,  
o sea la formación de centros activos es igual a la velocidad  
de terminación, obteniéndose  $V_i = V_t$

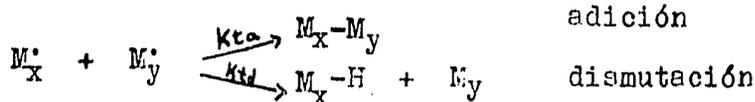
donde  $V_i$  = velocidad de iniciación

$V_t$  = velocidad de terminación

Esta suposición de estado estacionario se utiliza frecuen-  
temente en el desarrollo de cinéticas de muchas reacciones,  
donde involucran la presencia de intermediarios de alta re-  
actividad a muy bajas concentraciones.

La validéz de la suposición de estado estacionario se ha  
discutido y se ha demostrado experimentalmente válida en  
muchas polimerizaciones.

Se llega al estado estacionario después de iniciada la reacción, en un tiempo muy pequeño del orden de segundos



$$V_t = kt [M^\cdot]^2$$

donde  $kt = k_{ta} + k_{td}$

con suposición de estado estacionario tenemos

$$V_i = V_t = kt [M^\cdot]^2$$

despejando

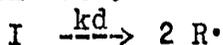
$$[M^\cdot] = \left( \frac{V_i}{kt} \right)^{1/2}$$

Ahora ya tenemos una expresión para la concentración de radicales y lo sustituimos en ( 1 ) quedando:

$$V_p = k_p [M] \left( \frac{V_i}{kt} \right)^{1/2} \quad ( 2 )$$

Ec. cinética de la polimerización

Esta expresión es función de la velocidad de iniciación, así debemos encontrar la expresión para "  $V_i$  ". Como se ha dicho anteriormente la reacción de iniciación consiste en dos pasos; el primero es la homólisis térmica del iniciador, y el segundo la adición del radical a la primera molécula de monómero; en la mayoría de las polimerizaciones el segundo paso es mucho más rápido que el primero, quedando que la homólisis del iniciador es el paso determinante de la velocidad de iniciación  $V_i$ .



$$V_i = - \frac{d[I]}{dt} = 2 kd[I]$$

Como no todos los radicales formados son activos por la probabilidad de combinación, por la posibilidad de terminación con radical primario, por poder dar radicales inactivos en polimerización, etc. Es necesario utilizar un coeficiente

"f" llamado eficiencia, que es la fracción de radicales producidos por la reacción de homólisis que inician la cadena del polímero y que por lo tanto es menor que uno.  $0 < f < 1$

Quedando

$$V_i = f \cdot 2 \cdot k_d [I]$$

sustituyendo en ( 2 ) queda:

$$V_p = k_p [M] \left( \frac{f \cdot 2 \cdot k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad ( 3 )$$

### Ecuación final cinética de la polimerización

Puede existir también reacciones de transferencia. Las reacciones de transferencia producen la destrucción de un radical en crecimiento, pero dan nacimiento a otro radical, que en ciertos casos puede reaccionar con el monómero. En sí es una reacción de desplazamiento del radical.



AB = agente de transferencia

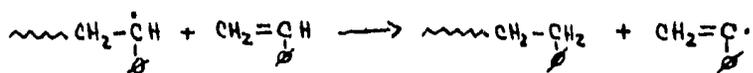
Normalmente el residuo "A" es un hidrógeno, pero puede ser a veces residuos como halógenos. A veces a la polimerización se agregan compuestos llamados agentes de transferencia para disminuir el peso molecular del polímero obtenido. Generalmente son mercaptanos con cadena alifática.

Existen dos tipos de transferencia, uno donde el radical  $B^{\bullet}$  tiene la misma reactividad que el radical de crecimiento, aquí la polimerización continua normalmente con la misma velocidad y solamente se modifica el peso molecular, a éste se le llama transferencia normal. La transferencia donde el radical  $B^{\bullet}$  tiene una menor reactividad y observaremos una disminución en el peso molecular y en la velocidad de polimerización, ésta se llama transferencia anormal.

Todas las especies presentes en la reacción pueden tener la función de agente de transferencia, por lo cual podemos

tener:

reacción de transferencia con el monómero

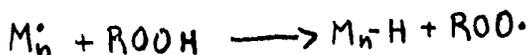
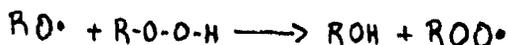


reacción de transferencia con el polímero



Esta transferencia puede producir una macromolécula que ya había perdido su actividad, y comenzar a crecer generalmente por una ramificación.

Reacción de transferencia con iniciador



Los radicales transfieren sobre el iniciador y propagan así su descomposición.

En el caso del estireno las reacciones de transferencia son mínimas y pueden ciertamente despreciarse, por lo que no se tomarán en cuenta en la ecuación cinética de polimerización.

2.

### -Inhibición y Retardación:

Por la existencia de ciertas sustancias se puede suspender la polimerización del monómero. Tales supresores de la polimerización se clasifican de acuerdo con su efectividad.

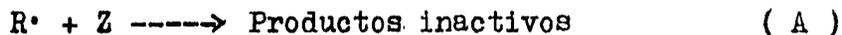
**Inhibidores:** Son sustancias que paran cualquier radical, y la polimerización es completamente interrumpida hasta que se han consumido.

**Retardadores:** Son menos eficientes y paran solo una porción de los radicales, así la polimerización ocurre a una baja velocidad.

La diferencia entre inhibidores y retardadores es solamente de grado y no de tipo. Un factor común en inhibición y retardación, es que la concentración de los radicales activos capaces de soportar polimerización  $R\cdot$  son reducidos por la presencia del sustrato  $Z$ , y la velocidad de polimerización es reducida.

En una polimerización simple, la reacción de terminación o de parado de cadena consiste en una destrucción mutua bimolecular de radicales propagantes. Esta reacción de terminación puede también proceder a través de una reacción de radicales reactivos con alguna de otras especies presentes en la mezcla de reacción, y éstas especies pueden ser inhibidores o retardadores.

Los inhibidores y retardadores son sustancias  $Z$ , las cuales reaccionan con los radicales activos  $R\cdot$ , produciendo especies inactivas como:



Esta reacción (A) compite directamente en el proceso de crecimiento de cadena



En cualquier sistema particular de reacción, las consecuencias detalladas de la competencia entre monómero y  $Z$  para los radicales activos, depende de los valores relativos de los coeficientes de velocidad para los procesos, las concentraciones de los reactivos, y las propiedades de los así llamados productos inactivos.

Si  $R\cdot$  es un radical primario o un radical propagante con una cadena muy pequeña, es probable que la cinética de la reacción sea sometida a una reacción inhibida; y si  $R\cdot$  es un radical propagante grande, se observará una cinética de polimerización retardada.

La reacción entre  $R\cdot$  y  $Z$  puede ser una adición simple de dos especies, formando un enlace covalente entre  $R$  y  $Z$ , produciendo una especie inerte, incapaz de soportar una polimerización posterior (inhibición).

Por otra parte  $Z$  puede ser una molécula neutra, la cual puede reaccionar con  $R\cdot$  de acuerdo a



produciendo un radical inactivo el cual subsecuentemente puede terminar otra cadena de propagación.

El sustrato  $Z$  puede reaccionar como un mecanismo de transferencia representado como



entonces  $Z\cdot$  puede participar posteriormente en una terminación de otro radical activo.

Observando que los productos de reacción de (C), (D) incluyen un radical derivado del sustrato  $Z$ , y por definición  $Z$  es un inhibidor o retardador, los radicales así formados son inactivos, o sea que son mucho menos reactivos que los radicales responsables para la polimerización; idealmente deben ser completamente inertes, pero en la práctica se observa que estos radicales derivados de  $Z$  no son completamente inertes pudiendo reiniciar una polimerización lenta por una adición del monómero.

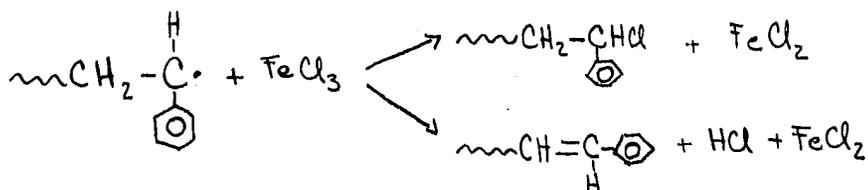
Bajo tales condiciones la reacción de  $R\cdot$  con  $Z$  no cambia la concentración total instantánea de radicales capaces de participar en polimerización, pero reduce la concentración de radicales activos presentes en el sistema, por eso reduce la velocidad de polimerización causando retardación.

Podemos decir que la reacción ( C ) es una reacción de copolimerización en la cual Z actúa como un comonómero, y la reacción ( D ) es una reacción de transferencia con Z actuando como agente de transferencia.

Si sucede simultáneamente transferencia y retardación, se le denomina transferencia en cadena degradativa.

Para conocer el punto en el cual tal polimerización es retardada depende de la reactividad de Z hacia una radical activo particular y también de la reactividad del radical derivado de Z hacia el monómero.

Otra posibilidad posterior ocurre si Z es una sal de un metal de transición, oxidantes tales como  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ , la reacción con  $\text{R}\cdot$  puede involucrar transferencia de carga y un cambio en el estado de oxidación del metal, por ejemplo:



Es conocido que una amplia gama de sustancias son capaces de inhibir o retardar algunas polimerizaciones.

Para evaluar las reactividades relativas de sustratos Z por la determinación de coeficientes de velocidad para las interacciones de radicales propagantes con retardadores o inhibidores, es frecuentemente necesario conocer el mecanismo de terminación del proceso. De la información en la literatura, es aparente que la química de muchas de estas reacciones de terminación son complejas, y un sustrato dado puede reaccionar diferente en diferentes situaciones.

En efecto el campo general de inhibición y retardación es probablemente el más descuidado y el aspecto menos bien entendido de la polimerización en radicales libres.

Gran número de sustancias son conocidas que actúan como inhibidor o retardador en varios sistemas de polimerización y la mayoría de estas reacciones han sido sujetas a una investigación rápida.

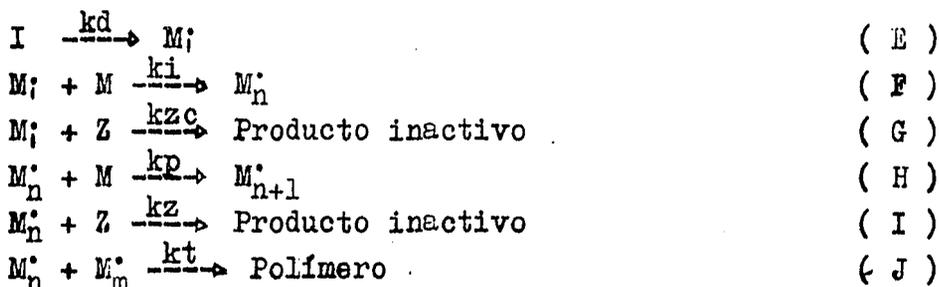
Los inhibidores y retardadores son usualmente la causa de la irreproducibilidad de la velocidad de polimerización observada con monómeros insuficientemente purificados.

Por otra parte los inhibidores son invariablemente añadidos al monómero comercial para prevenir la polimerización térmica prematura durante el almacenamiento y el embarque. Frecuentemente estos inhibidores son quitados antes de la polimerización o alternativamente un exceso apropiado de iniciador podría ser usado para compensar su presencia, en el caso de contar con métodos analíticos muy eficientes aunado al conocimiento de los efectos de cada una de las impurezas presentes.

2.1.

• Cinética de polimerización inhibida

El esquema de la polimerización con inhibición es:



( kt no considera la distinción entre adición y dismutación )

En el esquema anterior se muestra la situación donde el inhibidor Z puede reaccionar ya sea con radicales primarios (  $M_i^{\bullet}$  ) derivados del iniciador, o con radicales propagantes (  $M_n^{\bullet}$  ) para dar productos completamente inertes.

El esquema anterior en ausencia de inhibidor se reduce al esquema de polimerización de radicales libres antes mencionado, y considerando la suposición de estado estacionario partimos de la ecuación ( 2 ) antes deducida

$$V_p = k_p [M]_{\sigma} \left( \frac{V_{i\sigma}}{kt} \right)^{1/2} \quad ( 2 )$$

( el subíndice  $\sigma$  es utilizado para indicar los valores de los parámetros en ausencia de inhibidor )

tomando en cuenta ahora las reacciones entre el sustrato Z y varios radicales, provoca la reducción de la concentración de radicales activos en el sistema de reacción.

Como en la deducción de la cinética de la polimerización debemos hacer algunas suposiciones:

1.- Que la formación de radicales primarios (  $M_i^{\bullet}$  ) en ausencia o presencia de Z es idéntica, entonces la velocidad de formación de (  $M_i^{\bullet}$  ) es  $V_{i\sigma}$  .

2.- Suposición de estado estacionario

Aplicado a los radicales primarios tenemos:

$$\frac{d[M_1^{\cdot}]}{dt} = V_{i_1} - k_{zc}[Z][M_1^{\cdot}] - k_i[M][M_1^{\cdot}] = 0 \quad (4)$$

igualmente a radicales propagantes.

$$\frac{d[M_n^{\cdot}]}{dt} = k_i[M][M_1^{\cdot}] - k_z[Z][M_n^{\cdot}] - k_t[M_n^{\cdot}]^2 \quad (5)$$

despejando de ec. (4) tenemos

$$[M_1^{\cdot}] = \frac{V_{i_1}}{k_{zc}[Z] + k_i[M]} \quad (6)$$

$V_f$  = velocidad de formación de radicales propagantes en presencia de inhibidor

$$V_f = k_i[M][M_1^{\cdot}] \quad (7)$$

sustituyendo en ecuaciones (4) y (6) queda

$$V_f = V_{i_1} \left\{ 1 - \frac{k_{zc}[Z]}{k_{zc}[Z] + k_i[M]} \right\} \quad (8)$$

Suponiendo las condiciones que  $k_{zc}[Z] \gg k_i[M]$  tendremos que  $V_f$  será muy pequeña comparada con  $V_{i_1}$  y puede ser efectivamente cero.

Cuando  $V_f$  es muy pequeña pero finita, existirá una competencia de Z con el monómero para el radical propagante en cada paso de crecimiento (ecuaciones H, I). La adición de la ecuación (I) reduce la concentración estacionaria total de radicales propagantes  $[M_n^{\cdot}]$ , bajo las cuales puede existir una polimerización simple, esto se muestra en la presencia del término [Z] en la ecuación (5).

Si  $k_{zc}[Z] \gg k_i[M]$  también es probable que  $k_z[Z] \gg k_p[M]$ , así todas estas cadenas serán terminadas en los pasos tempranos de crecimiento, y tanto la velocidad como el grado de polimerización serán bajos.

Considerando estas condiciones es inevitable que todos los radicales serán terminados por el inhibidor, y la terminación bimolecular normal no se presentará, así el término  $k_t[M_n^{\cdot}]^2$  sería igual a cero en la ecuación (5)

La velocidad de polimerización se da siempre como la ec.

( 1 )

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M^*] \quad ( 1 )$$

sustituyendo de la ec. ( 5 ) y despreciando la reacción de terminación queda:

$$V_p = \frac{k_p k_i}{k_z} \frac{[M^*][M]^2}{[Z]} = v_f \frac{k_p [M]}{k_z [Z]} \quad ( 9 )$$

$$V_p = \frac{k_p [M]}{k_z [Z]} v_i \left\{ 1 - \frac{k_{zc} [Z]}{k_{zc} [Z] + k_i [M]} \right\} \quad ( 10 )$$

Ecuación de velocidad de polimerización con inhibición

Considerando que  $k_{zc}[Z] \gg k_i[M]$  y  $k_z[Z] \gg k_p[M]$ , cualquier polimerización que ocurra procede a muy baja velocidad. En muchos sistemas que contienen un poderoso inhibidor (  $k_z$  grande ) la velocidad de polimerización es para todos los propósitos prácticos cero, aún a baja concentración de  $[Z]$ .

Observando la ecuación ( 10 ) vemos que  $V_p$  es inversamente proporcional a  $[Z]$ , y entonces la velocidad de polimerización  $V_p$  aumenta a medida que la concentración de radicales aumenta, hasta cuando todo  $Z$  ha sido consumido así alcanza su valor normal para una polimerización simple.

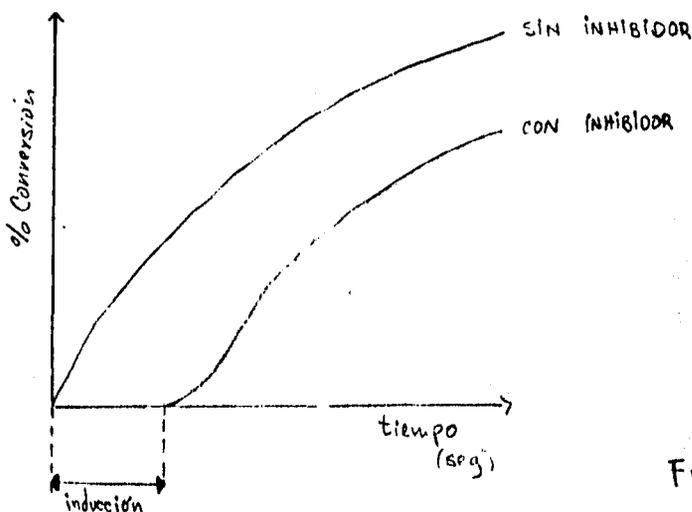


FIG I

Como se muestra en la figura se caracteriza una polimerización inhibida por un período inicial durante el cual la velocidad de polimerización es cero, a éste período se le llama período de inducción, y es directamente proporcional a la concentración del inhibidor.

Seguido de éste hay una región de transición donde la velocidad de polimerización aumenta hasta tomar su valor final, la longitud del período transicional depende de la actividad de Z, y es corto para la mayoría de inhibidores reactivos. Durante éste período la reacción tiene carácter de una polimerización retardada. Tanto el consumo de monómero como el tiempo es muy pequeño comparada con la conversión final, así se puede justificar la aproximación de estado estacionario.

Después de un período de inducción el polímero formado se produce bajo condiciones de cinética simple normal siguiendo la ecuación ( 3 ) antes mencionada.

El promedio número de moléculas de monómero consumidas - por molécula de polímero formado o grado de polimerización ( DP ) en presencia de inhibidor es

$$DP = V_p / k_z [Z][M] \quad ( 11 )$$

Considerando que el inhibidor es fuerte, el consumo de monómero en el proceso de iniciación ( F ) no será despreciable comparado con el consumo de monómero en propagación ( H ) quedando:

$$V_p = k_p [M][M] + k_i [M][M] \quad ( 12 )$$

sustituyendo en ( 11 ) queda:

$$DP = \frac{k_p [M][M] + k_i [M][M]}{k_z [Z][M]} = \frac{k_p [M]}{k_z [Z]} + 1 \quad ( 13 )$$

Siguiendo que  $k_z [Z] \gg k_p [M]$  se obtiene que habrá cadenas muy pequeñas hasta que se acabe el inhibidor [Z] .

La concentración de inhibidor disminuirá con el tiempo y bajo condiciones que la terminación bimolecular de radicales propagantes sea totalmente suprimida, la velocidad de consumo del inhibidor es:

$$v_z = - \frac{d[Z]}{dt} = k_{zc} [Z][M_i] + k_z [Z][M \cdot]$$

$$- \frac{d[Z]}{dt} = v_i, \quad (14)$$

integrando

$$[Z] = [Z]_0 - \frac{v_i t}{y} \quad (15)$$

$[Z]_0$  = concentración inicial de Z

t = tiempo

y = número de radicales terminados por molécula de inhibidor

por combinación de las ecuaciones ( 9 ) , ( 15 ) queda:

$$v_p = - \frac{d[M]}{dt} = \frac{v_i k_p [M]}{k_z ([Z]_0 - \frac{v_i t}{y})} \quad (16a)$$

$$\frac{-1}{d \ln[M] / dt} = \frac{k_z [Z]_0}{k_p v_i} - \frac{k_z t}{k_p y} \quad (16b)$$

Si realizamos una gráfica del lado izquierdo de la ecuación ( 16b ) contra el tiempo, tenemos una línea y se pueden obtener los valores de (  $k_z/k_p$  ) y ( y ), esto es si conocemos  $v_i$  y Z .

Este método involucra una difícil experimentación, debido a que la medición de la velocidad de polimerización viene siendo muy pequeña especialmente si  $[Z]$  es muy grande.

Una cuidadosa consideración de la ecuación ( 16b ) muestra que para un retardador fuerte (  $k_z/k_p \gg 1$  ), la velocidad de polimerización será despreciable, hasta que la concentración de inhibidor es suficientemente baja compite la reacción de propagación con la reacción de inhibición y se considera en la ecuación:

$$\frac{d[Z]}{d[M]} = \frac{k_z [Z]}{k_p [M]} \quad (17a)$$

que se obtiene de la división de las dos ecuaciones de velocidad de reacción de inhibición y de propagación. Integrando queda:

$$\log \frac{[Z]}{[Z]_0} = \frac{k_z}{k_p} \log \frac{[M]}{[M]_0} \quad (17b)$$

Se ve en la ecuación ( 17b ) que el inhibidor debe ser ca si completamente consumido antes que el monómero pueda ser po limerizado. Se puede utilizar esta ecuación también para de-terminar la constante de inhibición (  $k_z/k_p$  ) de la pendiente de la gráfica  $\log[Z]$  vs  $\log[M]$  .

2.2.

-Clasificación de inhibidores de Estireno

I.- Inhibidores de interrupción repentina.

(Decrece la longitud de cadena sin influenciar en la velocidad de iniciación de cadena) Ej: p-nitro anilina

II.-Inhibidores de inicio.

(Inhiben la iniciación pero no la terminación)

Ej: no hay

III.-Inhibidores de inicio e interrupción repentina.

(La combinación de I y II) Ej: Azufre, Hidrazobenceno

IV.-Inhibidores de compensación.

(Aumentan la velocidad de iniciación, pero disminuyen la longitud de cadena y en general reducen la velocidad total de polimerización) Ej: Quinona, tetranitrometano

#Clasificación según Schulz, obtenida del libro "Styrene"

R. Boundy pp 266

2.3.

-Inhibidores específicos.

Como se ha visto los inhibidores son sustancias, las cuales prolongan el período de inducción anterior a la polimerización, por una destrucción de los centros activos formados por el proceso de iniciación.

Un inhibidor puede interrumpir el curso de la polimerización de varias maneras: Una puede ser que el inhibidor tome la energía de un núcleo activado la cual es necesaria para empezar un crecimiento de cadena y así inactivarlo. Otra es posible prevenir la polimerización por estar dentro de una reacción química con un monómero activado, en tal caso, ambos el monómero y el inhibidor son destruidos, debido a que no hay períodos de inducción ilimitados. ( es éste último caso el más común para cualquier inhibidor ).

Los retardadores reducen la velocidad de polimerización por la interferencia con las cadenas de crecimiento produciendo un polímero de bajo peso molecular.

Los compuestos que son efectivos inhibidores de la polimerización contienen uno o más de los siguientes grupos: nitro, nitroso, quinona, fenólico, hidroxiamino .

Se han reportado como inhibidores efectivos para la polimerización de estireno entre otros:

Azufre

p-terbutil-catecol

halo orto nitro fenoles

amoníaco

diazoamino benceno

trifenil de Arsénico o Bismuto

fenil acetileno

quinonas ( hidroquinonas )

pirocatecol

metil, etil, y fenil sulfuros

dietyl mercaptol acetona

Los gases hidrocarburos tales como propano, propileno, isobutileno, o isobutano, inhiben la polimerización cuando están disueltos en estireno.

Los inhibidores aparte de ser efectivos, también deben ser razonablemente baratos, de ahí que aparece que el mejor químicamente puede no ser el mejor en la manufactura práctica.

Es evidente que el número de sustancias químicas que pueden ser llamadas como inhibidores para el estireno, es casi sin fin, pero el número que son prácticos para el uso es otra materia. De manera más amplia prácticamente cualquier sustancia que no actúa como un catalizador, será algún inhibidor para la polimerización de estireno.

2.4.

#### -Aspectos de Inhibición

Frecuentemente es necesario conocer el mecanismo de terminación para valuar las reactividades relativas de sustratos (Z) por la determinación de coeficientes de velocidad para las interacciones de radicales propagantes con retardadores o inhibi-

dores.

Como ejemplo tomando el caso de reacción retardada en la cual ocurre reiniciación, es importante conocer si la reacción procede a través de transferencia o copolimerización, debido a que el mecanismo influencia directamente al peso molecular del polímero obtenido.

Cuando un inhibidor es utilizado para valuar velocidades de iniciación, es esencial conocer el número de radicales terminados por cada molécula de inhibidor.

Como muestra la literatura, es aparente que la química de muchas de éstas reacciones de terminación son complejas, y un sustrato Z dado puede reaccionar diferente en diferentes situaciones.

Asumiendo vemos que un número extremadamente grande de sustancias son conocidas que actúan como inhibidor o retardador en varios sistemas de polimerización, y la mayoría de éstas reacciones han sido investigadas solo ligeramente .

3.

### -POLIMERIZACION EN SUSPENSION.

En una polimerización en suspensión un monómero o mezcla de monómeros es dispersado por una agitación mecánica fuerte en gotitas suspendidas en una segunda fase líquida en la cual el monómero y el polímero son esencialmente insolubles.

Las gotitas de monómero que son mayores que en una emulsión, son polimerizadas mientras la dispersión se mantiene por agitación continua. El medio dispersante que es casi siempre agua, se le adicionan agentes los cuales disminuyen la coalescencia en las gotitas durante la polimerización.

Se utilizan generalmente iniciadores o catalizadores de polimerización solubles en la fase monómero.

La polimerización en suspensión ha venido a ser el método comercial más importante para la polimerización de algunos monómeros olefínicos como el poliestireno y cloruro de polivinilo. Son claras las razones por la que hay un gran desarrollo industrial de polimerización en suspensión, la más importante es que el gran calor de polimerización puede ser disipado, otra que el producto es perlas o gránulos fácilmente filtrables y no tener el problema de masas adhesivas o duras.

La fase acuosa mantiene el monómero en forma de pequeñas gotitas y sirve como medio para el intercambio de calor. Como medio dispersante y para que cumpla su función específica se modifica con varios agentes de suspensión, estos agentes para el estireno pueden ser entre otros:

- .Sal de un copolímero de ácido málico + jabón
- .Hidroxiapatita (fosfato trisódico, carbonato de sodio y cloruro de calcio) más un agente tensoactivo aniónico
- .Fosfato de calcio finamente dividido más un agente tensoactivo aniónico
- .Alcohol polivinílico (APV) más un jabón

Un buen agente de suspensión debe hacer su función durante todo el curso de la polimerización. La fase crítica de una polimerización, es cuando las gotitas tienen bastante polímero disuelto, y debido a la alta viscosidad forman un jarabe,

el cual no puede ser dividido o fraccionado más adelante en gotas con el efecto de agitación. Sin embargo las gotas no están lo suficientemente duras o sólidas para poder prevenir una unión cuando se efectúe una colisión.

La fase monómero es generalmente insoluble a ligeramente soluble en agua; puede ser una mezcla de diferentes monómeros y llevar a cabo una copolimerización en suspensión.

En ésta polimerización el monómero utilizado contiene iniciadores catalíticos disueltos en la fase monomérica, estos iniciadores son insolubles en agua generalmente. Prácticamente los mismos iniciadores se utilizan para el proceso de polimerización en masa como en suspensión de monómeros no saturados.

Con respecto a estos iniciadores se tiene que elegir unos iniciadores activos que permiten el paso rápido a través de la fase crítica de polimerización, en donde existe una tendencia importante hacia la coalescencia donde los gránulos o gotas por estar en un estado "pegajoso", tienden a juntarse unos con otros y hacer grandes aglomerados de masa.

La elección de tipo de iniciador está basada también en la reactividad; esto es importante ya que una gran reactividad de este compuesto (no deseada) puede provocar que la reacción se salga de control y ocasione grandes problemas. Por ejemplo los más comunes son peróxido de benzoflona y peróxido de terbutilo para el estireno.

Por las investigaciones hechas en cinética, se ha visto que las características de velocidad de polimerización en suspensión fundamentalmente no difieren de la polimerización en masa.

La velocidad de polimerización es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador. Para la polimerización en suspensión de estireno la energía de activación tiene un valor de 23 Kcal/mol, observando que todos los valores se muestran fundamentalmente de acuerdo a los obtenidos en polimerización en masa.

Se puede notar que en la polimerización hay un período de velocidad de reacción constante y después existe un rápido incremento en la velocidad de polimerización, la aceleración de la velocidad es generalmente a bajas conversiones. La elevación de la viscosidad intrínseca del polímero formado se lleva a traves del tiempo. Esto normalmente depende de la temperatura, la concentración de oxígeno y la concentración de iniciador. El resultado de la aceleración depende del llamado efecto "gel" o efecto Trommsdorff o efecto Norrish-Smith. Este efecto es causado por la disminución de la velocidad de terminación al incrementarse la conversión, la viscosidad del sistema aumenta y la etapa de terminación es cada vez menos posible de alcanzar. La drástica disminución en la velocidad de terminación, provoca un aumento en el número de radicales libres del sistema, lo cual conduce a un fuerte aumento en la velocidad de polimerización. Una segunda consecuencia de este efecto es un incremento del peso molecular con respecto a la conversión. Durante el período inicial el polímero tiene una limitada distribución de pesos moleculares, y después de terminada la polimerización el producto muestra una relativa amplia distribución de pesos moleculares a causa del efecto gel. La polimerización en masa generalmente da una mayor amplitud en la distribución del peso molecular que la polimerización en suspensión, debido a los grandes incrementos de temperatura que se llevan en los productos. Se pueden agregar reguladores de transferencia de cadena que son solubles en el monómero e insolubles en la fase acuosa.

En la polimerización en suspensión, los agentes solubles en agua e insolubles en monómero no afectan ordinariamente la velocidad de polimerización.

Inhibidores insolubles en agua tienen un pequeño efecto en el estado inicial de la polimerización.

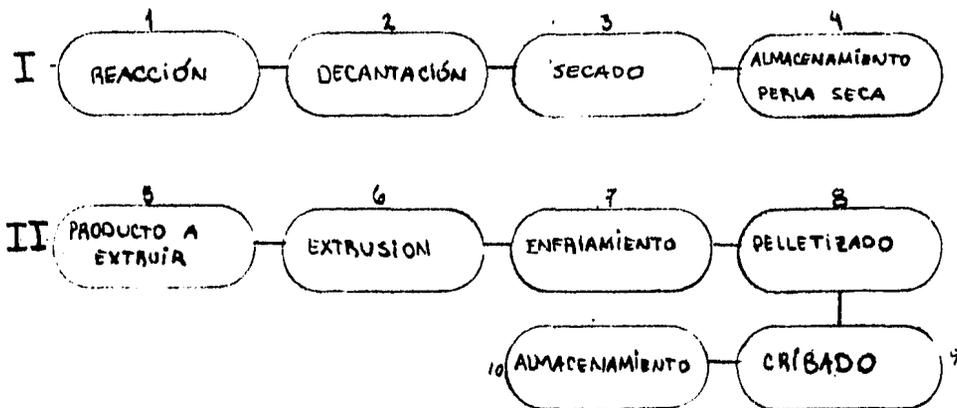
3.1.

-Descripción del Proceso

Se divide en dos areas:

I.- Area de polimerización

II.- Area de extrusión o transformación



I.- Area de polimerización. Este proceso se efectua por lotes así hay que desocupar el reactor para que las operaciones 2, 3, y 4 se puedan realizar las cuales son continuas y así sobre el reactor poder realizar una operación más.

La reacción como ya sabemos se lleva a cabo en suspensión y es el reactor donde centramos nuestro estudio debido a que en todos los siguientes pasos no existe ningún cambio químico. En el reactor sucede la reacción de polimerización y el producto de reacción en suspensión se descarga a un tanque de retención el cual tiene 1.5 veces la capacidad del reactor, este tanque tiene agitador y así mantiene la suspensión en medio acuoso. Posteriormente la suspensión se manda por medio de bombas a un decantador o centrífuga, en donde por efecto de altas velocidades (2000, 3000 rpm) se separa la perla del medio acuoso, obteniendose perla con humedad de 1 a 3 % y aguas madres las cuales arrastran una pequeña cantidad de perla finas. Las aguas madres se mandan a tinajas de decantación y por filtrado auxiliar se recupera la perla arrastrada.

La perla húmeda obtenida del decantador se descarga continuamente en un secador el cual deja a la perla en condiciones

óptimas de humedad (0.1%) para la buena calidad en extruido. La perla seca es transportada por un medio neumático a unos silos intermedios donde se clasifica la perla; se envía la perla a otros silos del area de extrusión en donde se programa la mezcla de perla dependiendo del producto final que se requiere.

II.- Area de extrusión. Esta area se inicia desde el transporte de perla seca a silos de extrusión y termina en el almacenamiento del producto final (pellet). La operación que más afecta la calidad del producto en esta area es la extrusión, la extrusión consiste en fundir el producto alimentado para que se efectúe una mezcla y una adhesión entre las clases de perla alimentada y los aditivos, obteniendose el producto a la salida del extrusor en forma de fideos en estado semi-líquido. ( fluido viscoelastico ). Cualquier variacion en las condiciones (presión, temperaturas, etc.) provocan una variación en calidad y productividad .

El fideo obtenido en estado fluido se pasa a un sistema de enfriamiento (7) para volverlo sólido y pueda ser pelletizado, antes de entrar al pelletizador el producto pasa por un secador para eliminar la humedad superficial que se adquirió durante su enfriamiento. Después de ser pelletizado (8), el material de un tamaño no deseado y el producto no adecuado se recuperan por un sistema de transporte neumático y enviado a la operación (5) en donde es recuperado el no adecuado para ser extruido nuevamente.

El material que cumple con el tamaño adecuado se manda al area de almacenamiento en donde el producto es ensacado o embarcado a granel para su venta.

Es importante hacer notar que la productividad es muy sensible en el proceso de suspensión, puesto que una variación en el tamaño de la partícula provoca variación de eficiencia en las operaciones de decantación, secado, transporte de perla y extrusión de la misma.

Los rendimientos en el proceso de suspensión se deben a los puntos: Ciclo de reacción, decantación( aguas madres ),

tipo de secador (recuperación de finos), transporte neumático (recuperación de finos), éste en el area de polimerización.

En el area de extrusión los puntos son: Transporte neumático de perla, limpieza de extrusor y arranque del mismo, pelletizado y cribado (grandes y finos).

Las características detalladas de cada punto no son motivo de éste estudio.

4.

-Descripción de información disponible:

Los datos con los que trabajaré son de planta de Polidesa.

Por cada lote se mide para el monómero de estireno lo siguiente: Polímero

Color

TBC terbutil catecol

Aldehidos

Peróxidos

F.A. fenil acetileno

$\alpha$ -metil estireno

etil benceno

vinil tolueno

H.T. Hidrocarburos totales

todas las concentraciones estan dadas en ppm.

A cada procedimiento se miden pHs y conversiones en diferentes puntos del ciclo como también la granulometría y propiedades mecánicas del polímero final.

Existen diferentes tipo de procedimientos de ciclo de polimerización, los cuales tienen diferentes tiempos de meseta a diferentes temperaturas. Por lo cual se escogió un solo procedimiento con un ciclo que se muestra en la figura (II)

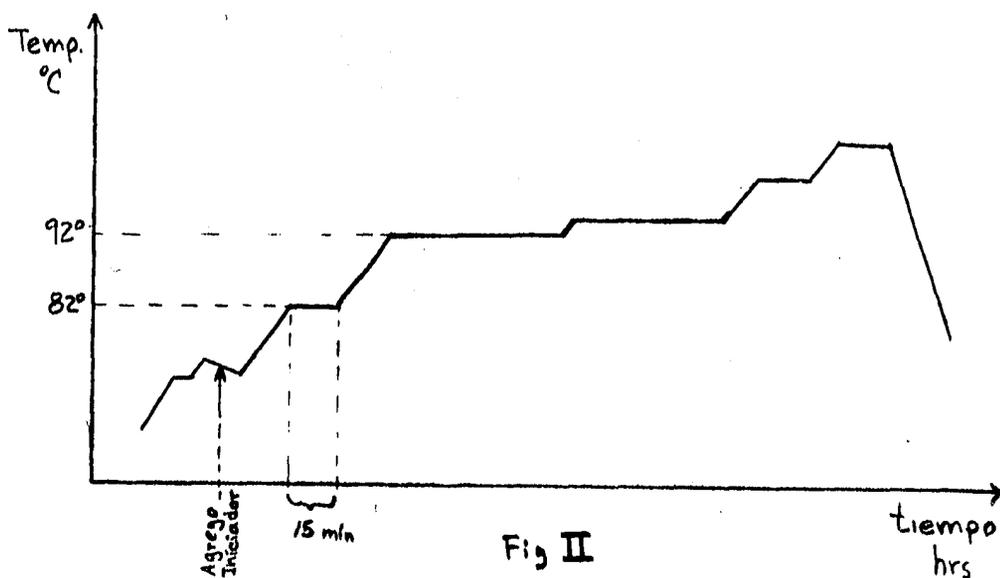


Fig II

Ciclo de Polimerización

Como se muestra en el procedimiento la primera meseta ocurre a 82°C y su duración es de 15 min., posteriormente vienen otras y cambia el tiempo de duración.

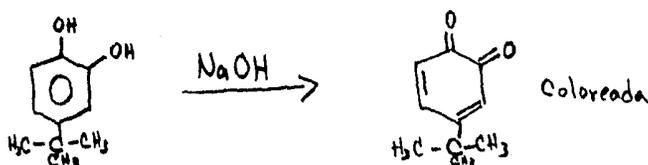
-Medición de impurezas. 4.1.

### Polímero:

En la adición de metanol al estireno, precipitan los polímeros presentes, observando que la muestra se enturbia. Así se hace una gráfica patrón de transmitancia contra la concentración en ppm de polímero. Entonces a nuestra muestra le agregamos una cierta cantidad de metanol, y luego en una celda medimos su transmitancia en un espectrofotómetro a la longitud de onda que está hecha la gráfica patrón; con este valor podemos ver en la gráfica y obtener la concentración de polímero presente.

TBC terbutil catecol:

El TBC es un difenol. Este se extrae con sosa transformándolo en una solución quinónica coloreada. Para su medición la intensidad de la coloración es determinada espectrofotométricamente.

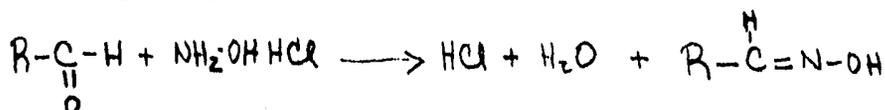


Al igual que para el polímero anterior, se ha preparado una curva de transmitancia contra la concentración de TBC en ppm.

A nuestra muestra de estireno le agregamos una cantidad de sosa, se agita y se separan las fases. A la capa más densa se le determina la transmitancia y leemos en la curva preparada encontrando la concentración de TBC.

### Aldehídos:

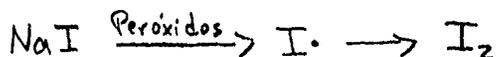
Los aldehídos y cetonas reaccionan con clorhidrato de hidroxilamina para producir ácido clorhídrico y una oxima:



conociendo la estequiometría de la reacción que por cada molécula de aldehído nos producirá una molécula de ácido clorhídrico; entonces titulamos el HCl con una base fuerte como el hidróxido de potasio, y obtendremos la concentración de aldehídos presentes. Para realizar la titulación también se prepara una solución testigo de  $\text{NH}_2\text{OHHCl}$  y se titula, así la diferencia de volumen utilizado para valorar los aldehídos y el de valorar el  $\text{NH}_2\text{OHHCl}$ , es el volumen que se utilizará en las fórmulas para conocer la concentración real de aldehídos en la muestra.

#### Peróxidos:

Se determina la cantidad de peróxidos haciéndolos reaccionar con yoduro de sodio, produciendo yodo libre ( $\text{I}_2$ ); éste  $\text{I}_2$  se titulará con una solución de tiosulfato de sodio



Para reaccionar se calienta el estireno al punto de ebullición y entonces agregar el NaI para producir  $\text{I}_2$  y posteriormente en frío titularlo.

Etil tolueno,  $\alpha$ -metil estireno, Vinil tolueno y Fenil acetileno:

La medición de éstos es determinada por cromatografía.

A la muestra a medir se le agrega una cantidad conocida de tolueno, así podemos cuantificar las demás impurezas. Se obtiene un cromatograma parecido a este:

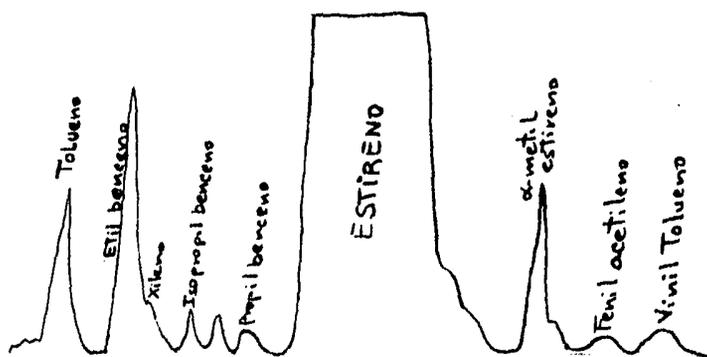


Fig III

Las concentraciones se determinan conociendo el area bajo las curvas. El tiempo de duración del análisis es aproximadamente una hora.

La determinación cromatográfica del benzaldehido reemplaza ventajosamente la determinación clásica para aldehidos y es suficiente para descubrir una oxidación de estireno durante el almacenaje.

**Color: (A.P.H.A.)**

Se toma una disolución de estireno y se compara con una serie de muestras patrón con valores ya asignados, comparando se determina el más parecido y se le asigna el valor.

**Conversión:**

Para la determinación de la conversión, se efectúa titulando la doble ligadura del estireno con un halógeno hasta ver el cambio en la coloración, conociendo ya cuánto estireno queda, se obtiene cuánto estireno ha reaccionado, obteniendo la conversión.

Se muestra en la tabla las cantidades de impurezas y las conversiones a ciertos puntos del proceso.

Se tiene grán cantidad de datos desde 1981, pero se escojieron solo los últimos meses de 1983, donde hubo la menor cantidad de problemas con respecto al procedimiento.

5.

### .MODELOS PROPUESTOS

I.- Se realizaron gráficas de cada impureza vs conversión, para poder conocer ligeramente la tendencia de cada impureza en la conversión de producto.

Se realizaron 34 gráficas por computadora utilizando 141 puntos para cada una.

Se obtuvieron gráficas en donde no se puede observar ninguna tendencia clara, ya que solo se ven los puntos en una zona y no se podría precisar ninguna correlación. Ver figuras IV - IX.

II.- Se propone otro modelo que consiste en tomar simultáneamente unas variables y observar su efecto en un punto del proceso, utilizando regresión múltiple.

Se simplifica tomando en cuenta solo lo que se realiza en fase orgánica (polimerización) y se desprecia todo lo que existe en fase acuosa. Esta suposición es válida en polimerización en suspensión como se mencionó anteriormente.

Analizando la primera parte del proceso que existe una meseta, o sea trabajar a temperatura constante, esto ocurre a 82°C y su duración es de 15 minutos. (Ver gráfica del proceso Fig. II).

Suponemos que no conocemos la química de las impurezas (caja negra) realizamos el estudio estadístico.

Se desarrolla la cinética para ésta polimerización ec.

$$(3) \quad - \frac{d[M]}{dt} = V_p = k_p \left( \frac{f 2 k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} [M]$$

asumiendo que el tiempo de ésta meseta (82°C) es corto para la descomposición del iniciador, se tiene  $[I] = \text{cte.}$  y considerando

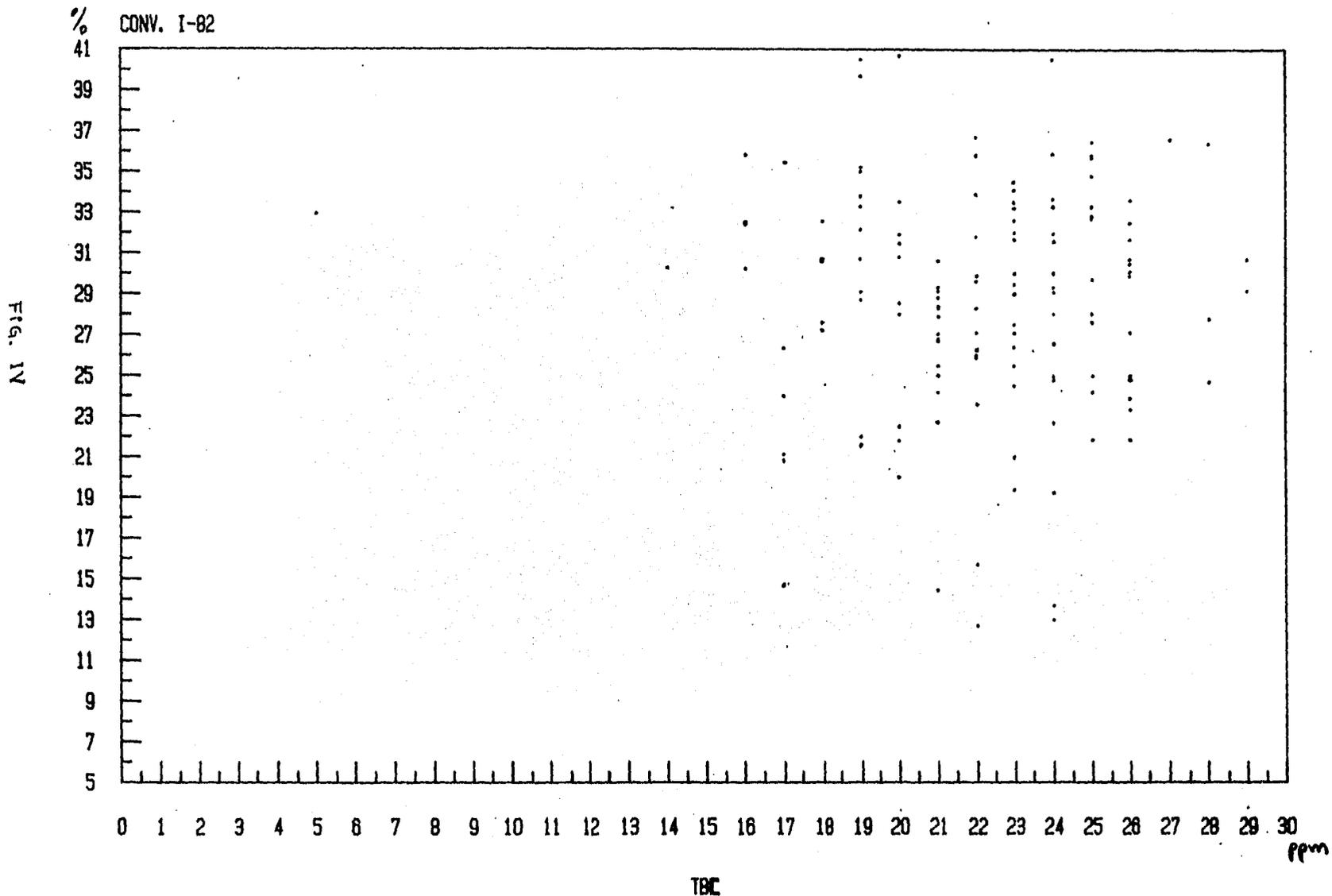
$$K_{ap} = k_p \left( \frac{f 2 k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

se propone un coeficiente el cual involucre el efecto de las impurezas: " P " quedando

$$- \frac{d[M]}{dt} = P K_{ap} [M]$$

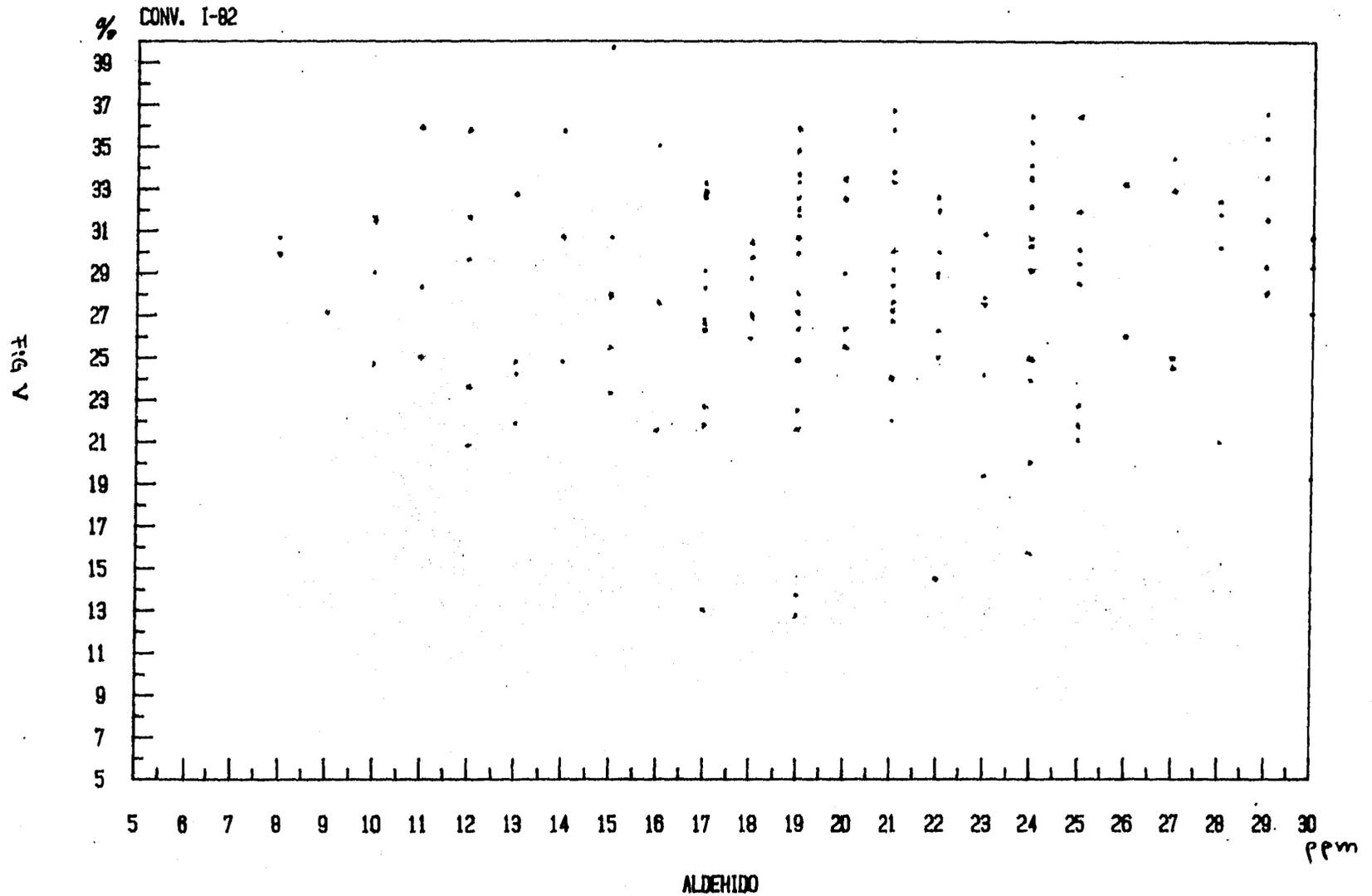
# GRAFICAS DE ESTIRENO-1

( TBC vs CONVERSION I-82 )



# GRAFICAS DE ESTIRENO-2

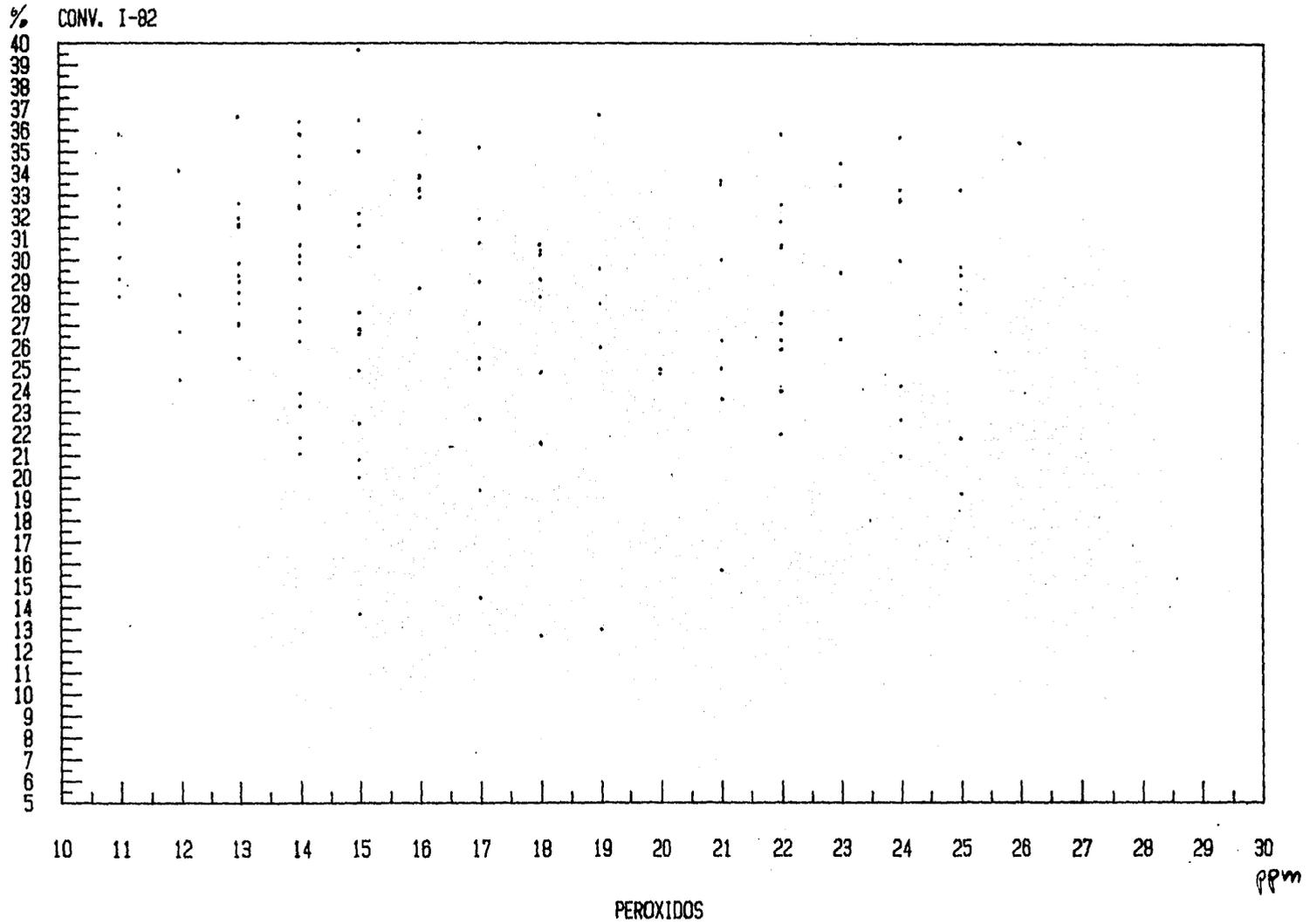
(ALDEHIDO VS CONVERSION I-82)



# GRAFICAS DE ESTIRENO-3

(PEROXIDO VS CONVERSION I-82)

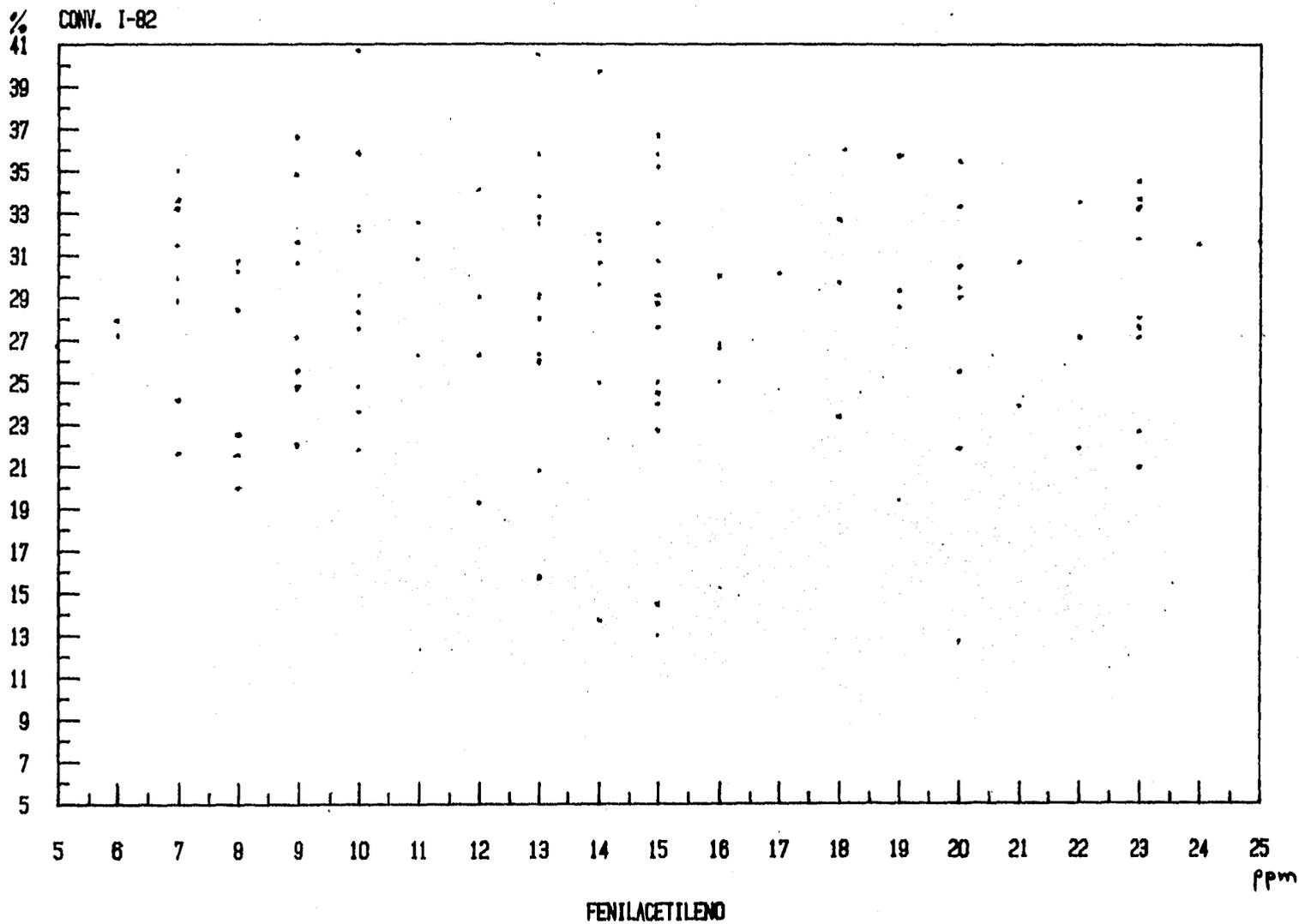
Fig VI



# GRAFICAS DE ESTIRENO-4

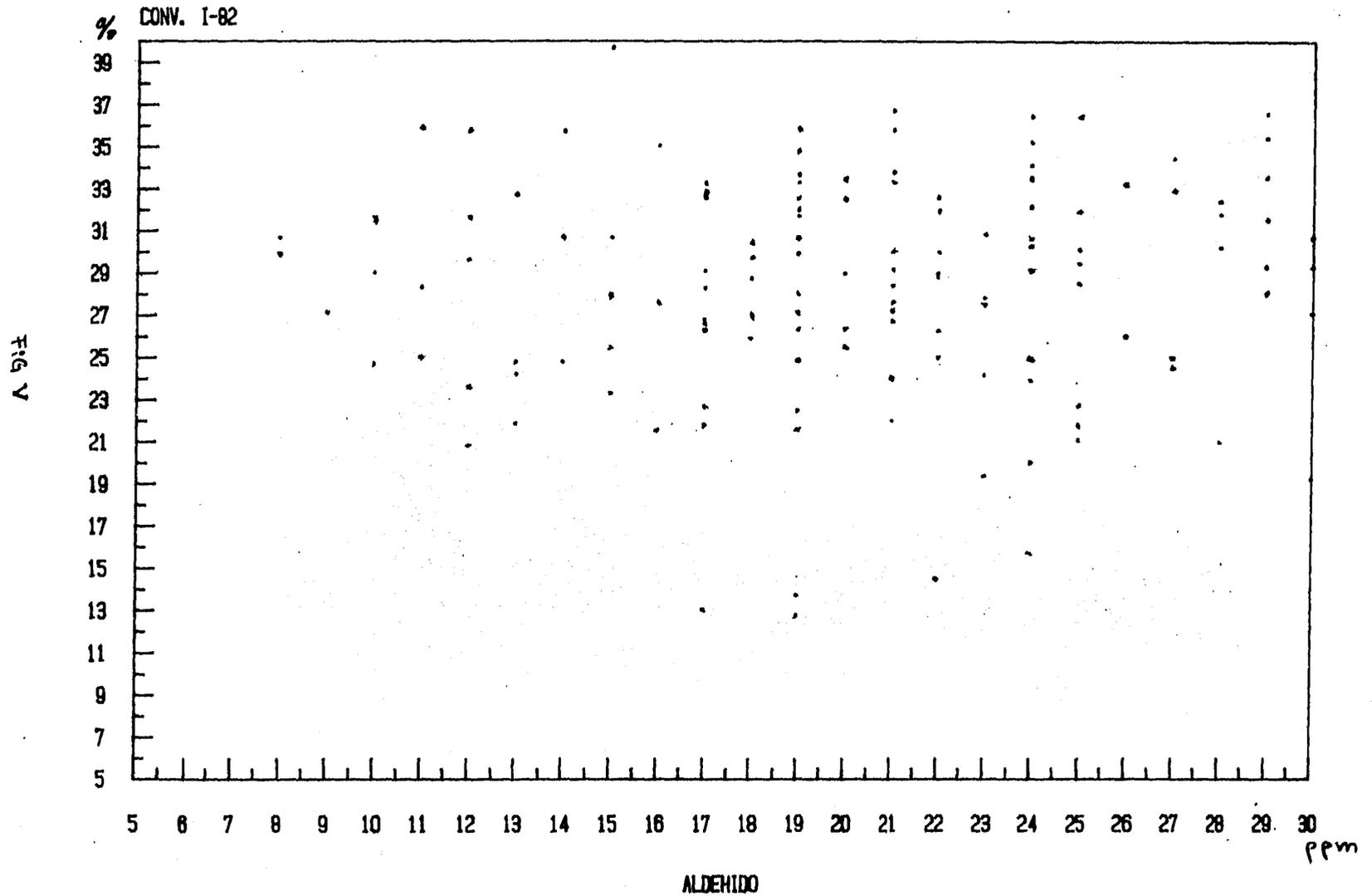
(FENILACETILENO vs CONVERSION I-82 )

FIG VII



# GRAFICAS DE ESTIRENO-2

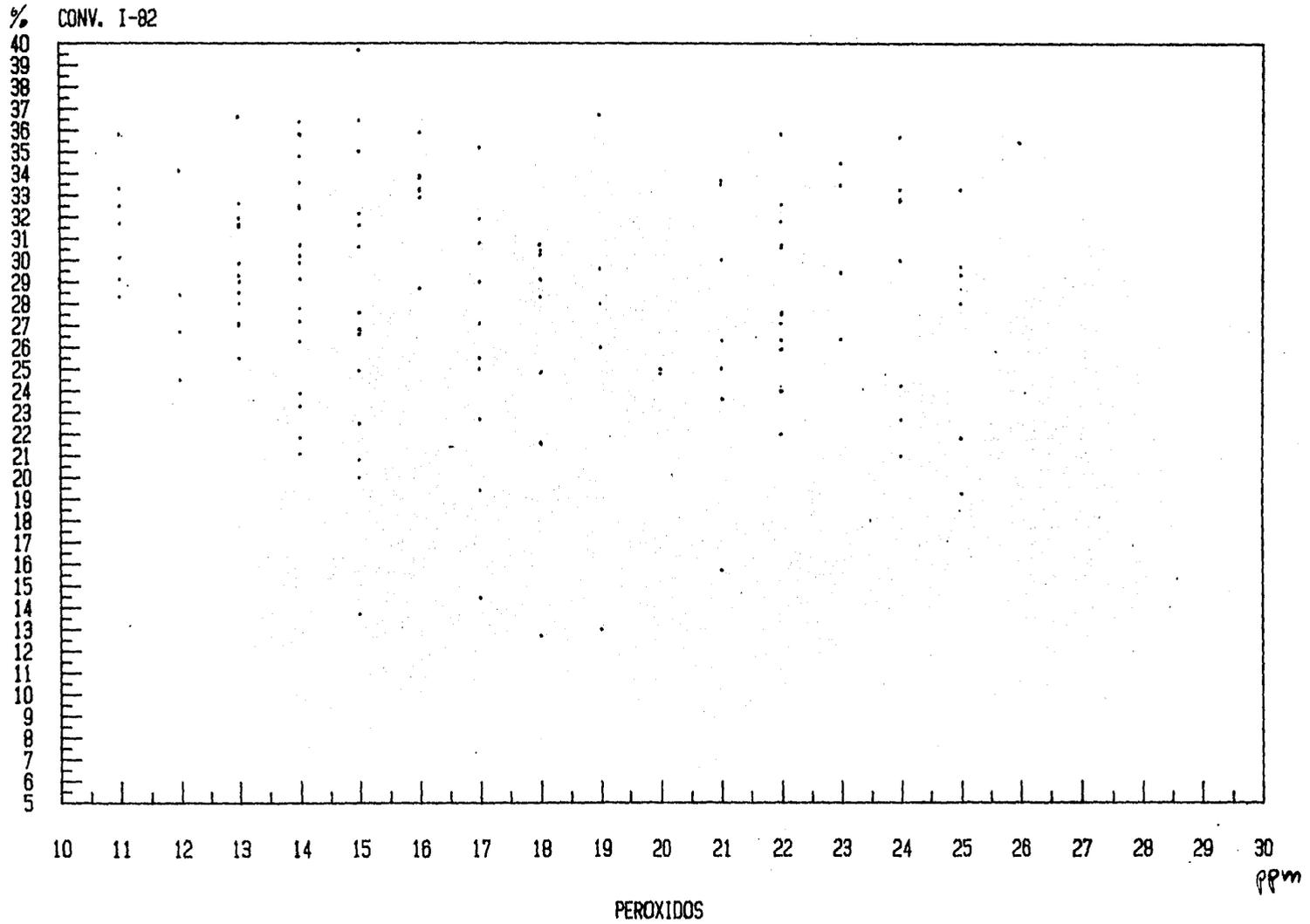
(ALDEHIDO VS CONVERSION I-82)



# GRAFICAS DE ESTIRENO-3

(PEROXIDO VS CONVERSION I-82)

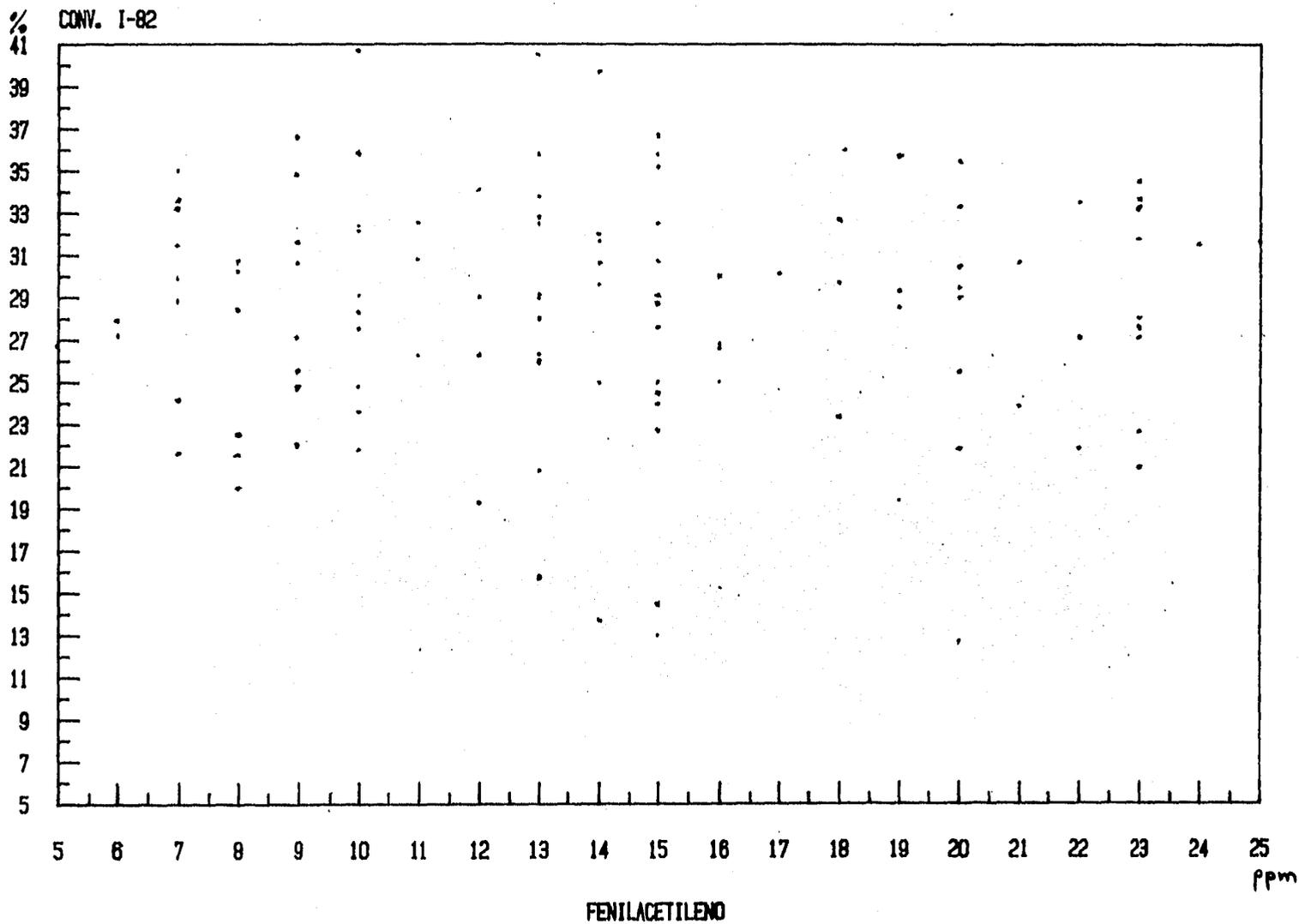
Fig VI



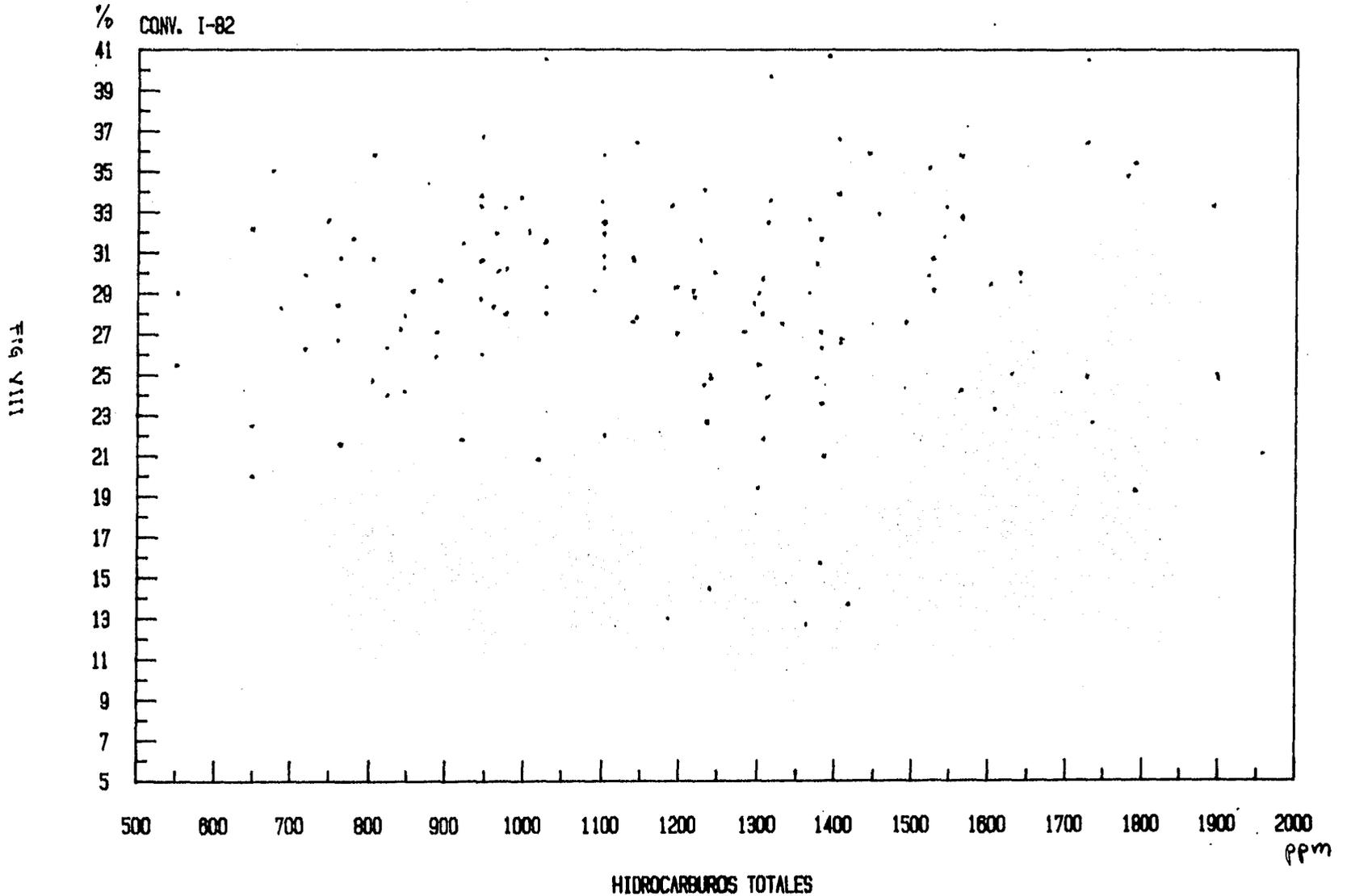
# GRAFICAS DE ESTIRENO-4

(FENILACETILENO vs CONVERSION I-82 )

FIG VII



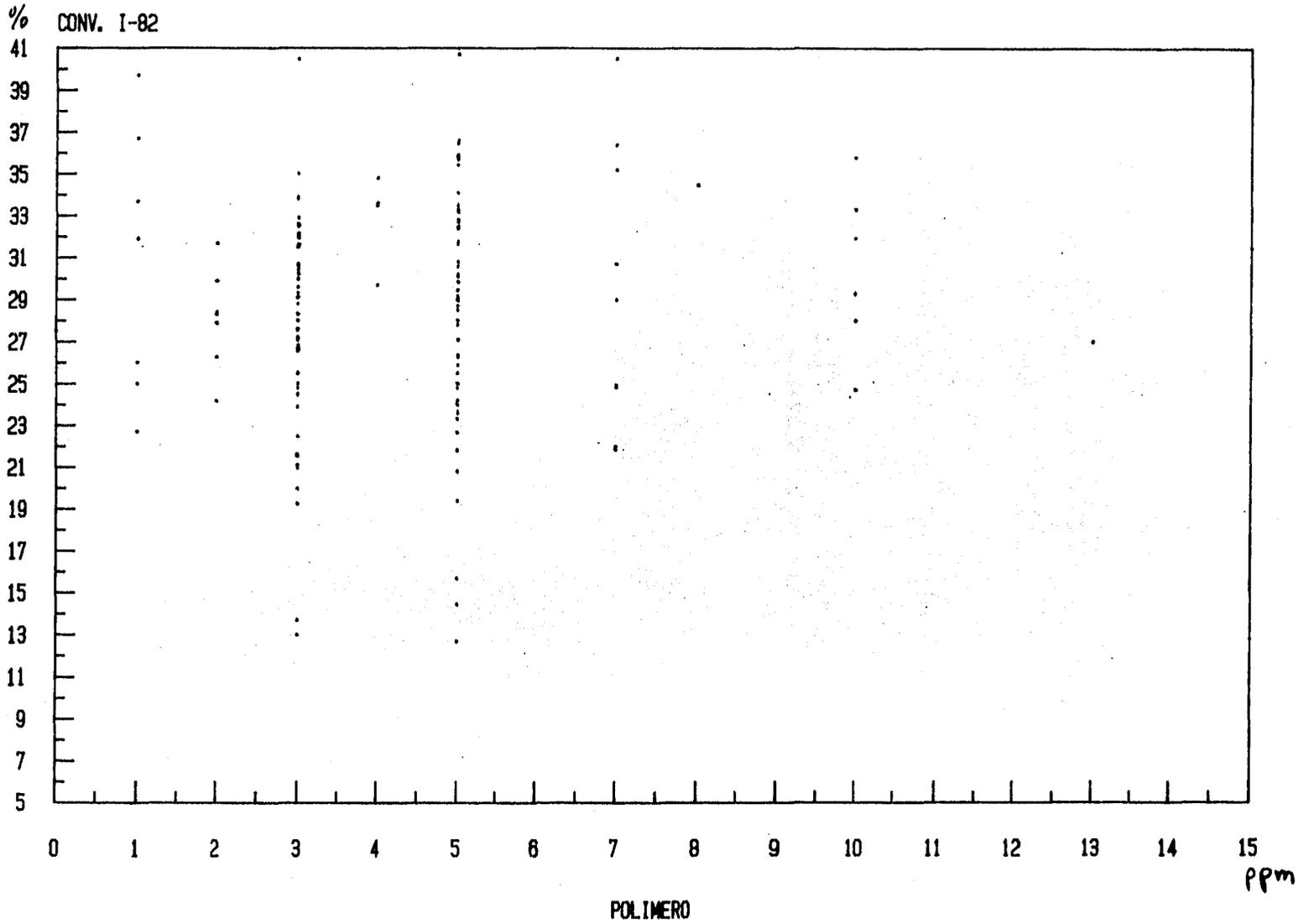
# GRAFICAS DE ESTIRENO-5 (HIDROCAR. TOTALES VS CONVERSION I-82 )



# GRAFICAS DE ESTIRENO-6

( POLIMERO vs CONVERSION I-82 )

FIG. IX



$$K_{ap} = K_{tot} [I]^{1/2} \quad (20)$$

donde  $[I]$  = concentración del iniciador en por ciento en peso.  
Se obtuvieron los valores de  $K_{ap}$  de la literatura francesa "CDF Chimie" para el peróxido de benzóilo:

$$K_{tot} = A \exp \left[ \frac{-E}{RT} \right] \quad \text{cte de Arrhenius}$$

$$A = 10^{12.15} \text{ seg}^{-1}$$

$$E_a = 24200 \text{ cal/mol}$$

$$R = 1.987 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}$$

$$T = \text{temperatura } ^\circ\text{K}$$

para nuestro caso tenemos:

$$T = 82^\circ\text{C} = 355^\circ\text{K}$$

$$[PBO] = [I] = 0.17\% = 0.0017$$

$$K_{ap} = 10^{12.15} \exp \left[ \frac{-24200}{1.987(355)} \right] (0.0017)^{1/2} =$$

$$K_{ap} = 7.33 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$$

integrando la ec. (19) obtenemos:

$$\ln \frac{[M]_0 (1-x_1)}{[M]_0 (1-x_2)} = \ln \frac{(1-x_1)}{(1-x_2)} = P K_{ap} t \quad (21)$$

$[M]_0$  = concentración inicial de monómero

$t$  = tiempo de duración de la meseta (15 min)

De la ec. (21) conocemos los valores de conversión inicial  $x_1$ , conversión final  $x_2$ , tiempo de meseta "t", y " $K_{ap}$ " de datos experimentales. Entonces despejando P :

$$P = \frac{\ln \left( \frac{1-x_1}{1-x_2} \right)}{K_{ap} t} \quad (22)$$

con la ecuación (22) obtenemos el valor de "P" para cada lote y sus correspondientes valores de impurezas.

• Regresión múltiple 5.2.

Para efectuar las regresiones múltiples utilicé un programa de computadora del archivo estadístico de la Burroughs de la UNAM, que se llama IMSL, de éste archivo tomé el programa cuyo título es RLEAP (Algoritmo para determinar la mejor re-

gresión, de un modelo completo de regresión), y el parámetro  $q$  que uso para determinar la aproximación es  $R^2$

$$R^2 = 100 ( 1 - \text{RSS}/\text{TSS} )$$

RSS = Suma residual de cuadrados

TSS = Suma total de cuadrados corregidos

La regresión se efectúa por el método de mínimos cuadrados, teniendo la ecuación de predicción:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_k X_k$$

haciendo un cambio de variable

$$x_{1m} = X_{1m} - \bar{X}_1$$

$$y_m = Y_m - \bar{Y}$$

obtenemos la distancia " q " ( error )

$$q = \sum_{i=1}^n \left( y_i - b_0 - \sum_{j=1}^k b_j x_{ji} \right)^2$$

derivando e igualando a cero para minimizar

$$\frac{\partial q}{\partial b_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, k$$

obteniendo

$$\left\{ \begin{array}{l} b_1 \sum_{m=1}^n x_{1m}^2 + b_2 \sum_{m=1}^n x_{1m} x_{2m} + \dots + b_k \sum_{m=1}^n x_{1m} x_{km} = \sum_{m=1}^n x_{1m} y_m \\ b_1 \sum_{m=1}^n x_{1m} x_{2m} + b_2 \sum_{m=1}^n x_{2m}^2 + \dots + b_k \sum_{m=1}^n x_{2m} x_{km} = \sum_{m=1}^n x_{2m} y_m \\ \vdots \\ b_1 \sum_{m=1}^n x_{1m} x_{km} + b_2 \sum_{m=1}^n x_{km} x_{2m} + \dots + b_k \sum_{m=1}^n x_{km}^2 = \sum_{m=1}^n x_{km} y_m \end{array} \right.$$

en forma matricial se tiene

$$\begin{bmatrix} \sum_{m=1}^n x_{1m}^2 & \sum_{m=1}^n x_{1m} x_{2m} & \dots & \sum_{m=1}^n x_{1m} x_{km} \\ \sum_{m=1}^n x_{1m} x_{2m} & \sum_{m=1}^n x_{2m}^2 & \dots & \sum_{m=1}^n x_{2m} x_{km} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{m=1}^n x_{1m} x_{km} & \sum_{m=1}^n x_{km} x_{2m} & \dots & \sum_{m=1}^n x_{km}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{m=1}^n x_{1m} y_m \\ \sum_{m=1}^n x_{2m} y_m \\ \vdots \\ \sum_{m=1}^n x_{km} y_m \end{bmatrix}$$

$\begin{matrix} \text{"} \\ S \\ \text{"} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{"} \\ b \\ \text{"} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{"} \\ a \\ \text{"} \end{matrix}$

$$Sb = a$$

$$S_{ij} = \sum_{m=1}^n X_{im} X_{jm} - \frac{(\sum_{m=1}^n X_{im})(\sum_{m=1}^n X_{jm})}{N}$$

$$i=1,2,\dots,k$$

$$j=1,2,\dots,k$$

$$a_i = \sum_{m=1}^n X_{im} Y_m - \frac{(\sum_{m=1}^n X_{im})(\sum_{m=1}^n Y_m)}{N}$$

$$i=1,2,\dots,k$$

$C$  = inversa de  $S$

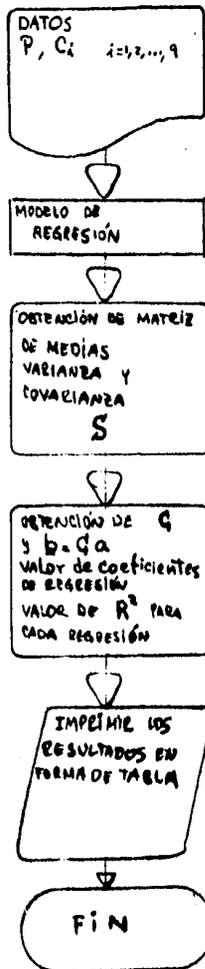
la solución queda:

$$b = Ca$$

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}_1 - b_2 \bar{X}_2 - \dots - b_k \bar{X}_k$$

así se obtienen los valores de los coeficientes de la regresión  $b_i$ ,  $i=0,1,2,\dots,k$

### 5.3. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA



## 5.4.

## Programa de REGRESION MULTIPLE modelo "Lineal"

Lista del Programa para nueve variables:

```

10 $set autobind
20 $bind=from servicio/IMSL/=:
30 file 4 (title="DATA/PN") , filetype = 7)
40     integer IX,NBR(6),IER
50     real X( n,10 ),TEMP(10),XM(10),VCV(55)
60     IX=n
70     NBR(1)=10
80     NBR(2)=n
90     NBR(3)=n
100    NBR(4)=1
110    NBR(5)=1
120    NBR(6)=1
130    DO 44 I=1 , n
140        READ(4,11)(X(I,K),K=1,10)
150    44 CONTINUE
160    11 FORMAT(10(F7.0))
170    CALL BECOVM(X,IX,NBR,TEMP,XM,VCV,IER)
180    WRITE(6,/) (XM(J),J=1,10)
190    WRITE(6,/) (TEMP(K),K=1,10)
200    CALL RESUL(VCV)
210    STOP
220    END
230    SUBROUTINE RESUL(RRR)
240        INTEGER IJOB(4),KZ,IXS(10),IXV(10),NVAR(90),IXB(10),
        IB,IW(400),IER
250        REAL RR(680),STAT(18),BEST(45,4),WK(100),RRR(55)
260        DO 1 I=1 , n-1
270            RR(I)=RRR(I)
280    1 CONTINUE
290            KZ=10
300            IJOB(1)= n-1
310            IJOB(2)= 1
320            IJOB(3)= 1
330            IJOB(4)= 2
340            IB=45

```

```
350     CALL RLEAP(RR,KZ,IJOB,IXS,STAT,IXV,NVAR,IXB,BEST,IB,  
    WK,IW,IER)  
360     CALL USLEAP(IJOB,KZ,IXS,STAT,IXV,NVAR,IXB,BEST,IB)  
370     RETURN  
380     END
```

n = Número de datos disponibles

BECOVN = Programa del archivo IMSL que obtiene la matriz de medias y variancia-covariancia.

RLEAP = Programa del archivo IMSL que obtiene la mejor regresión múltiple.

USLEAP = Programa del archivo IMSL que imprime todos los resultados obtenidos de RLEAP.

-Modelos propuestos para regresión 5.5.

a) Se propone un modelo exponencial para " P "

$$P = b_0 C_1^{b_1} C_2^{b_2} C_3^{b_3} C_4^{b_4} C_5^{b_5} C_6^{b_6} \quad (23)$$

donde " C<sub>i</sub> " son las concentraciones de las impurezas 'i' sabiendo que:

i=1	Polímero
i=2	terbutil catecol ( TBC )
i=3	Aldehidos
i=4	peróxidos
i=5	fenil acetileno ( FA )
i=6	hidrocarburos totales ( HT )

b<sub>i</sub> son los coeficientes a determinar por la regresión.

Linealizando (23) con logaritmos y corriendo el programa obtenemos que el mejor valor de R<sup>2</sup>= 0.435.

Realizando regresiones desde una variable hasta seis nos da:

TBC (2) es el que más influye con	16 %
HT (6) es el siguiente con	9 %
Peróxidos (4) el siguiente con	9 %
FA (5) el siguiente con	5 %
Polímero (1) el siguiente con	2 %
Aldehidos (3) con	0.2 %

Para efectuar el programa se utilizaron 20 puntos de el proceso que contiene aceite.

Se puede observar que el exponente de TBC al igual que de peróxidos son negativos, quedando la ecuación de predicción:

$$P = 29.5 \frac{C_1^{0.59} C_3^{0.28} C_5^{0.75} C_6^{1.58}}{C_2^{12.1} C_4^{2.19}}$$

Estos porcentajes se pueden obtener considerando que R<sup>2</sup> mide el ajuste de la regresión, así si R<sup>2</sup>= 1.0 querrá decir que hay un 100% predicho en la regresión, osea que es perfecta, ya que todos los puntos experimentales se encuentran en la curva de ajuste, y así conforme nos alejamos de R<sup>2</sup>=1.0 tendremos una regresión menos buena .

b)

Para mejorar el ajuste se propone otro modelo, ahora lineal

$$P = b_0 + b_1C_1 + b_2C_2 + b_3C_3 + b_4C_4 + b_5C_5 + b_6C_6$$

Se corre el programa y se obtiene la regresión, dando un valor de  $R^2=0.558$  para seis variables, siendo éste el mejor.

Realizando regresiones desde una variable hasta seis se tiene

TBC (2) es el que más influye con	29 %
HT (6) es el siguiente con	16 %
FA (5) el siguiente con	3 %
Peróxidos (4) el siguiente con	2.5 %
polímero (1) el siguiente con	2.5 %
Aldehidos (3) con	1.5 %

Se utilizaron los mismos 20 puntos del modelo anterior.

Obteniéndose que los coeficientes de TBC y Peróxidos son negativos al igual que el modelo anterior, teniendo

$$P = 15.8 + 0.22C_1 + (-0.83)C_2 + 0.06C_3 + (-0.08)C_4 + 0.08C_5 + 0.002C_6$$

De éste modelo se observa que nos hemos aproximado más y se sigue la influencia negativa de TBC y peróxidos, pudiendo decir que éstos son inhibidores, ya que si aumentamos su concentración va a disminuir el valor de "P", y por lo tanto la velocidad de polimerización.

Se quiere aproximar más; entonces dividimos los hidrocarburos totales HT; dentro de éstos tenemos medidos  $\alpha$ -metilestireno, vinil tolueno y etilbenceno, ahora para nuestro siguiente modelo tomamos en cuenta estas tres impurezas más.

c)

Modelo lineal de nueve variables .

$$P = b_0 + b_1C_1 + b_2C_2 + b_3C_3 + b_4C_4 + b_5C_5 + b_6C_6 + b_7C_7 + b_8C_8 + b_9C_9$$

donde  $i=7$  es  $\alpha$ -metil estireno

$i=8$  es etil benceno

$i=9$  es vinil tolueno

también se aumentó en número de puntos, ahora con 71 puntos se corre el programa notando que la mejor regresión nos da un valor de  $R^2 = 0.227$  para nueve variables.

dando:

$$P = 1.2 + 0.11C_1 + 0.05C_2 + 0.07C_3 + 0.03C_4 + 0.009C_5 + (-0.0003)C_6 + (-0.001)C_7 + 0.0006C_8 + 0.04C_9$$

los porcentajes de influencia en la regresión de cada impureza se pueden ver en la tabla .

Como podemos ver ha bajado nuestra aproximación, debido a que ha disminuido el valor de  $R^2$ . Y también han cambiado los signos de los coeficientes de regresión, ahora los negativos son los de  $\alpha$ -metil estireno e hidrocarburos totales .

d)

Este otro modelo es igual de nueve variables y lineal, pero se utilizan otros datos, en los cuales en el proceso no se agrega aceite mineral. Observando que el aceite es soluble en la fase monómero y puede por lo tanto influir en la velocidad de polimerización.

Se efectuó la corrida con 57 puntos y se obtiene que la mejor regresión da un valor de  $R^2 = 0.185$  para nueve variables. Los porcentajes se muestran en la tabla I .

Como se ve ha disminuido el valor de  $R^2$ , queriendo decir que cada vez nos alejamos más de una buena predicción.

e)

Se propone un modelo de nueve variables, pero ahora las concentraciones de cada impureza están elevadas al cuadrado.

$$P = b_0 + \sum_{i=1}^9 b_i C_i^2$$

se efectúa la corrida con los mismos puntos del modelo anterior, resultando un valor de  $R^2=0.180$ , mostrando que no se ha mejorado, e inclusive se va alejando la aproximación.

f)

Se propone otro modelo donde

$$P = b_0 + \sum_{i=1}^9 b_i / C_i$$

resolviendo como para los modelos anteriores se obtiene un valor de  $R^2=0.067$ , notando que ha disminuido más, o sea menos cierto.

g)

Se propone que

$$P = b_0 + b_1/C_1^2$$

resolviendo se tiene que  $R^2=0.03$ , todavía menor que el anterior, notando que éste modelo se puede decir que no correlaciona los puntos experimentales.

h)

Observando los modelos anteriores y tomando en cuenta como influyen las impurezas, se propone otro modelo donde:

$$P = b_0 + b_1 C_1 + b_2/C_2 + b_3 C_3 + b_4 C_4 + b_5 C_5 + b_6/C_6 + b_7/C_7 + b_8/C_8 + b_9 C_9$$

en su resolución se obtiene que  $R^2=0.16$ , se ha mejorado, pero se desea aproximar algo más.

i)

Se propone un modelo

$$P = b_0 + b_1 C_2 + b_2/C_2 + b_3 C_3 + b_4 C_3^2 + b_5 C_5 + b_6 C_3 C_1 + b_7 C_3 C_6 + b_8 C_6 + b_9/C_6$$

se resuelve y se tiene que  $R^2=0.176$ .

Se nota que hay una pequeña mejoría en la aproximación, pero es claro que todavía no es buena; como se ve, se tendrá que seguir tanteando modelos y en cada uno obtener el valor correspondiente de  $R^2$ , así observando su valor nos daremos cuenta si se aleja o acerca llegando al más aceptable.

j)

Ahora se propone otro modelo que ayude a jerarquizar la influencia de éstas impurezas como:

$$P = a_0 + a_1 C_1 - P b_1 C_1$$

efectuando el programa se obtiene que la impureza que predomina en ésta meseta (82 °C) es el TBC, tanto para el procedimiento con aceite como sin aceite.

Siguiendo el mismo procedimiento obtenemos que los peróxidos son los siguientes coincidiendo en los dos procesos, posteriormente se observa que el etil benceno es el siguiente en influencia, coincidiendo también en los dos procesos.

Este modelo es de grán ayuda, pues es el único que da resultados compatibles en los dos procedimientos con y sin aceite, aunque los valores de los coeficientes de regresión no sean válidos ya que se ha introducido a " P " junto con la impurezas  $C_1$  . Ver tablas I, II siguientes con resultados.

% de influencia

	MODELO	Polimero <sup>1</sup>	Aldehido <sup>3</sup>	TBC <sup>2</sup>	Peróxidos <sup>4</sup>	FA <sup>5</sup>	d-metil estireno <sup>6</sup>	etil benceno <sup>7</sup>	vinil tolueno <sup>8</sup>	HT <sup>9</sup>	R <sup>2</sup>
a	$P = b_0 C_1^{b_1} C_2^{b_2} C_3^{b_3} C_4^{b_4} C_5^{b_5} C_6^{b_6}$ 20 puntos con ACEITE	2	0.2	<u>16</u>	9	5	-----	-----	-----	9	0.43
b	$P = b_0 + \sum_{i=1}^6 b_i C_i$ 20 puntos con ACEITE	2.4	1.5	<u>29</u>	2.5	3	-----	-----	-----	16	0.558
c	$P = b_0 + \sum_{i=1}^9 b_i C_i$ 70 puntos con ACEITE	4.6	5.7	1.8	2.1	0.1	0.7	0.6	<u>11.9</u>	0.2	0.277
d	$P = b_0 + \sum_{i=1}^9 b_i C_i$ 57 puntos sin ACEITE	0.02	3.2	2.9	0.3	<u>5.2</u>	1.6	1.8	2.8	0.1	0.185
e	$P = b_0 + \sum_{i=1}^9 b_i C_i^2$ 57 puntos sin ACEITE	0.04	2.5	1.7	0.3	2.1	3.6	3.3	<u>3.7</u>	0.3	0.180
f	$P = b_0 + \sum_{i=1}^9 \frac{b_i}{C_i}$ 57 puntos sin ACEITE	0.01	0.5	2.1	0.2	0.3	0.5	0.3	0.2	1.8	0.067

TABLA I

% de influencia

MODELO	Polimero <sup>1</sup>	Aldehido <sup>3</sup>	TBC <sup>2</sup>	Peróxidos <sup>4</sup>	FA <sup>5</sup>	a-metil estireno <sup>6</sup>	etil benceno <sup>7</sup>	vinil tolueno <sup>8</sup>	HT <sup>9</sup>	R <sup>2</sup>
$P = b_0 + \sum_{i=1}^9 b_i / C_i^2$ 57 puntos sin aceite	0.3	0.1	<u>1.4</u>	0.2	0.3	0.3	0.3	0.6	0.5	0.03
$P = b_0 + b_1 C_1 + \frac{b_2}{C_2^2} + b_3 C_3 + b_4 C_4 + b_5 C_5 + \frac{b_6}{C_6} + \frac{b_7}{C_7} + b_8 C_8 + \frac{b_9}{C_9}$ 57 puntos sin aceite	0.5	3.2	2.6	0.3	<u>5.2</u>	0.3	0.2	2.9	0.6	0.160
$P = b_0 + b_1 C_2 + \frac{b_2}{C_2^2} + b_3 C_3 + b_4 C_3^2 + b_5 C_5 + b_6 C_5 C_1 + b_7 C_5 C_8 + b_8 C_8 + b_9 / C_9$ 57 puntos sin aceite	-----	<u>8.5</u>	2.5	-----	5.7	-----	-----	0.1	0.5	0.176
$P = A_0 + \sum_{i=1}^9 A_i C_i - \sum_{i=1}^9 B_i C_i \cdot P$ 71 puntos con aceite	0.3	0.1	98.4	0.2	-----	0.3	-----	-----	-----	-----
	1.3	94.3		0.8	-----	0.1	-----	-----	-----	-----
	1.4			94.2	-----	-----	-----	0.02	-----	-----
$P = A_0 + \sum_{i=1}^9 A_i C_i - \sum_{i=1}^9 B_i C_i \cdot P$ 57 puntos sin aceite	0.1	0.6	98.7	0.01	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	0.1	95.7		0.5	-----	-----	0.1	0.1	-----	-----
	0.3			94.3	-----	-----	-----	3.0	-----	-----

TABLA II

6.

• QUIMICA DE IMPUREZAS

Como los resultados de las regresiones no son claros, se propone conocer la química de cada impureza en el monómero.

Es conocido que ocurre una oxidación lenta cuando el oxigeno disuelto en el monómero (estireno) tiende a reaccionar lentamente con el estireno formando aldehidos, peróxidos y otros compuestos de oxígeno.

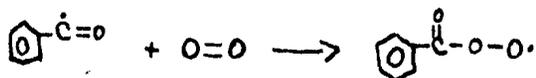
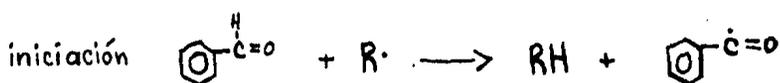
ALDEHIDOS 6.1.

Se ha observado que los aldehidos promueven el ataque del estireno sobre metales tales como el cobre y latón. Cuando se calienta el benzaldehido en presencia de aire y cobre, se lleva a cabo una reacción formandose benzoato de cobre, y si continuamos se reduce el cobre depositandose en estado metálico. Esta reacción no se efectúa en ausencia de aire u oxígeno.

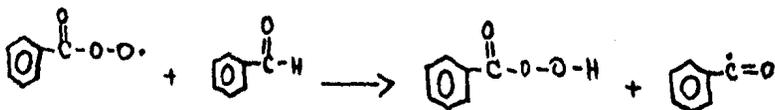
No se conoce definitivamente como se encuentran los aldehidos en el monómero. El análisis siempre se ha hecho como el total de impurezas de grupos carbonilo y calculado como acetaldehido y benzaldehido. También puede reaccionar el formaldehido con el estireno y formar un glicol.

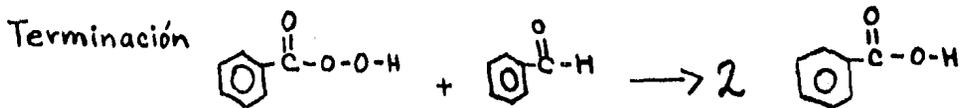
Por otro lado los aldehidos reaccionan con el oxígeno en presencia de un iniciador de radicales libres. Los aldehidos son oxidados por medio del oxígeno incluso a temperatura ambiente. Los productos obtenidos son ácidos o perácidos según las condiciones que tengan.

Como ejemplo el benzaldehido:

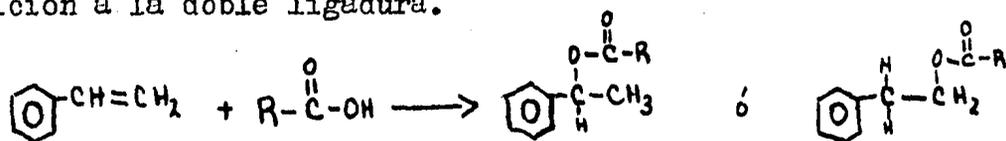


Propagación



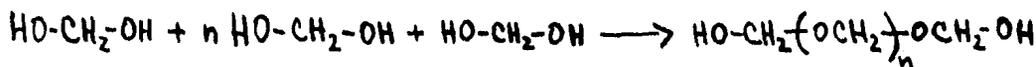
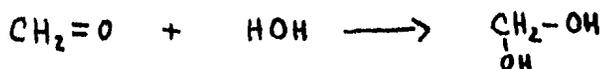


Estos ácidos obtenidos tanto en la oxidación por radicales libres, como los obtenidos en la reducción del cobre, pueden reaccionar con el estireno y provocar una reacción de adición a la doble ligadura.

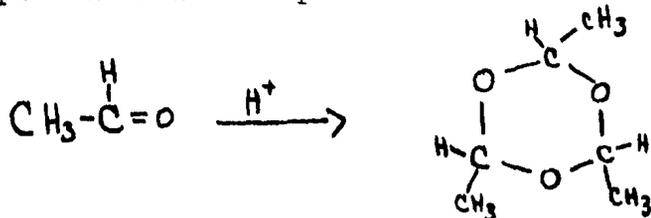


Siguiendo la regla de Markovnikov, o si reacciona vía radicales libres siguiendo la regla anti-Markovnikov.

Los aldehidos pueden también polimerizarse, primero formando un diol y éste formar polímeros de cadenas de longitud variable



otra posible forma de polimerizar es



Los aldehidos pueden ser oxidados a peróxidos durante la polimerización. Se ha reportado que los aldehidos influyen en las propiedades eléctricas del polímero, también disminuyen el peso molecular y lo colorean.

Se reporta también que bajo condiciones de operación normal, la cantidad de aldehido presente no es suficientemente alto para causar problemas de corrosión, ni aparentemente afectan en las velocidades de polimerización.

## AIRE. 6.2.

Normalmente se llevan las polimerizaciones en presencia de aire, puede existir aire disuelto en el monómero, si hay presente una excesiva cantidad de aire, el monómero de estireno se pone amarillo.

El oxígeno molecular presente en el aire, se sabe que es un efectivo inhibidor y se ha mostrado su influencia en los períodos de inducción. Se encuentra reportado que hay varios productos por la acción del oxígeno sobre estireno, dando un peróxido impuro de alto peso molecular, con poliestireno y peróxido de poliestireno. La acción del calor interrumpe el alto peso molecular del peróxido dentro del estireno.

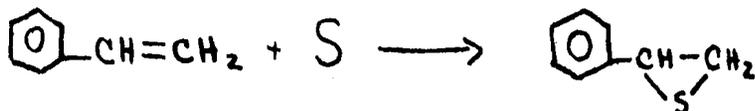
Se ha sugerido que el oxígeno en la cadena del polímero construye un eslabón débil, facilitando la depolimerización térmica del poliestireno,

Se conoce también que una oxidación del estireno por una corriente de oxígeno, forma compuestos los cuales dan reacción positiva con solución de Tollens y Fehling, comprobando que se han formado aldehidos.

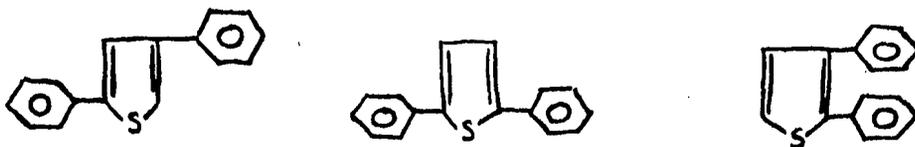
## AZUFRE. 6.3.

Se ha comprobado que el azufre y sulfuro de metilo son sustancialmente inactivos hacia la autooxidación del estireno.

Teniendo una mezcla de estireno con azufre y calentando se obtienen varios productos; a 150°C se tiene sulfuro de estireno



y a 190°C se desprende H<sub>2</sub>S obteniendose:



Aún teniendo poca cantidad de azufre, del orden de ppm, se ha medido que produce una reducción en el peso molecular, y un marcado deterioro en la estabilidad de la luz del polímero resultante.

#### PEROXIDOS. 6.4.

Como ya se mencionó estos peróxidos pueden ser producto de la reacción de estireno con oxígeno. Generalmente los peróxidos se descomponen a altas temperaturas formando  $\text{CO}_2$ . Los peróxidos son buenos **iniciadores** de la polimerización y darán variaciones pequeñas en la velocidad. El  $\text{CO}_2$  desprendido puede formar burbujas que se ven en el polímero.

La cantidad de peróxidos y aldehidos se ven marcadamente a incrementarse debido a la tendencia de contaminación con aire.

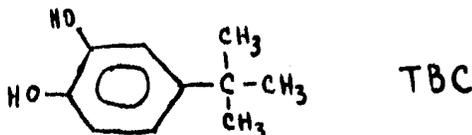
#### TBC Ter-butil catecol (inhibidor) 6.5.

El TBC es agregado al monómero para prevenir polimerización durante el traslado y almacenaje. Es bien conocido como inhibidor y existen tablas donde muestran el período de inducción antes de la polimerización en función de la concentración. Por ejemplo a  $100^\circ\text{C}$  si tenemos 5 ppm. de TBC el período sin reacción dura 20-23 min. y cuando tenemos 10 ppm. de TBC a la misma temperatura, el período será de 70-75 min.

Comercialmente el TBC es el más utilizado para el almacenaje de estireno, ya que es fácilmente soluble (30%) en monómero, no interfiere en polimerización subsecuente a temperaturas elevadas y se puede eliminar si es necesario por un lavado cáustico.

Se decolora lentamente en contacto con aire, probablemente a través de la formación de su quinona, la cual también es un buen inhibidor. Es higroscópico y rápidamente forma un líquido hidratado el cual es muy corrosivo en piel.

El TBC es un inhibidor 25 veces más efectivo que la hidroquinona.



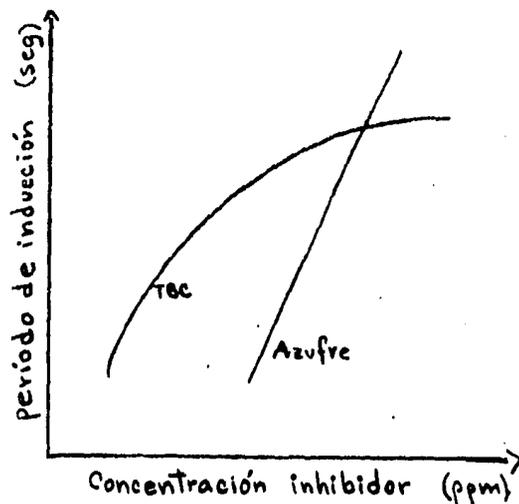


Fig X

ETIL BENCENO. Cc1ccccc1 6.6.

La impureza que se encuentra en mayor cantidad es el etil benceno. Es un compuesto aromático y con cadena saturada, por lo que es muy difícil que reaccione con radicales libres.

Se conoce que grandes cantidades de etil-benceno disminuyen el peso molecular del polímero marcadamente. Un 0.5% o menos presente, tiene un pequeño efecto en el peso molecular, pero tiende a evaporarse y puede producir rugosidad al polímero.

Se encuentra en gran cantidad ya que el proceso para obtener estireno es de la deshidrogenación del etil-benceno.

FENIL ACETILENO. C#Cc1ccccc1 6.7.

Es un compuesto insaturado y reacciona fácilmente con los radicales libres, así se conoce que a concentraciones de 1.0% es un efectivo inhibidor para la polimerización de estireno, pero a bajas concentraciones del orden de ppm. se muestra que tiene un efecto despreciable en la reacción de polimerización.

GASES. 6.8.

Gases tales como el isobutano, butileno y propileno han sido observados a inhibir la polimerización del estireno a temperatura ambiente en largos períodos de tiempo. También pueden producir burbujas en el producto.

6.9 .

#### .CLASIFICACION DE POLIMERIZABLES Y NO POLIMERIZABLES

Dentro de estas impurezas se sugiere clasificarlos en polimerizables y no polimerizables.

- Entre los polimerizables estan:

Fenil acetileno

$\alpha$ -metil estireno

Vinil tolueno

Aldehidos

Polímero

Estos compuestos polimerizables podrán competir con el estireno en la reacción, y así podrán retardar la velocidad de polimerización.

Se comparan valores de la constante de velocidad de polimerización vía radicales libres para cada una de las impurezas polimerizables. En la literatura solo estan reportados los valores de  $k_p$  para vinil tolueno:

Estireno  $k_p = 223 \text{ lt/mol seg}$   $T = 50^\circ\text{C}$

o-metil estireno  $k_p = 60 \text{ lt/mol seg}$   $T = 50^\circ\text{C}$

p-metil estireno  $k_p = 140 \text{ lt/mol seg}$   $T = 50^\circ\text{C}$

las constantes para aldehidos, fenil acetileno y  $\alpha$ -metil estireno no se encuentran reportados, pero se nombra que el  $\alpha$ -metil estireno polimeriza extremadamente despacio vía radicales libres.

No existe evidencia que la presencia de pequeñas cantidades de polímero en el monómero interfiera con la polimerización subsecuente, de hecho existen algunas aplicaciones donde se disuelve poliestireno en el monómero.

Según vemos las constantes para vinil tolueno, nos dice que el estireno es de dos veces a cuatro más rápido en la reacción que el vinil tolueno. Lo cual nos indica que sí competirá en la reacción, pero a un nivel muy bajo ya que la concentración de estireno es mucho mayor.

-Entre los no polimerizables estan:

Etil tolueno

Hidrocarburos totales

Peróxidos

Estos compuestos no competirán con el estireno, pero pueden tener reacciones laterales o hacia el mismo monómero, efectuando una inhibición o retardación. En el caso de los peróxidos, éstos pueden inhibir o acelerar la reacción, dependiendo a la temperatura que se esté trabajando.

6.10.

ESPECIFICACIONES INDUSTRIALES DE ESTIRENO MONOMERO

ASTM . American Society of testing and Materials

	ppm	Grado 993	Grado 996
Pureza	99.6%	99.3%	99.6%
Polímero	0	0.005%	0.001%
Aldehidos CHO	10	0.02%	0.02%
Peróxidos	5	0.01%	0.01%
Inhibidor TEC	12	10-15 ppm	10-15 ppm
Azufre S	10	0.003%	0.003%
Color APHA Pt-Co	5	20	10
Cloruros	10	-	-

Dow Chemical Company

	Grado 12T	Grado 50T
Pureza	99.5%	99.5%
Polímero	0.001%	0.01%
Aldehidos	0.02%	0.02%
Peróxidos	0.01%	0.01%
Inhibidor TEC	10-15 ppm	45-55 ppm
Color APHA Pt-Co	10	10

( APHA American Public Health Association )

7.

-Discusión de Resultados.

De los modelos utilizados en regresiones, se observa que no tenemos alguna correlación aceptable para considerar algún modelo, pero sí se puede jerarquizar al efecto de las impurezas.

Claramente se observa que el TBC es el que tiene una influencia mayor, esto se comprueba ya que en la mayoría de los modelos ésta predomina.

Según la química de TBC es un efectivo inhibidor y tendrá un gran efecto al inicio de la reacción; y como nuestra primera meseta es en los primeros 15 a 20 min. de comenzada la reacción, entonces es lógico que sea muy fuerte la influencia aquí.

Los siguientes en influencia son los aldehídos, según muestran los modelos, pero bastante más baja comparada con TBC.

Como se mencionó los aldehídos se van formando por la oxidación del estireno con el oxígeno disuelto en él.

Según su química estos aldehídos pueden reaccionar con radicales libres produciendo ácidos, los cuales a su vez pueden atacar al estireno en una reacción de adición; pueden también polimerizarse y consumir así más radicales libres, los cuales son los iniciadores de la polimerización del estireno. Si hay iones cobre presentes, los aldehídos pueden reducirlo y volver atacar al estireno.

Como vemos también es aceptable que los aldehídos tengan una influencia en la velocidad desde el punto de vista químico y comprobado por los modelos de regresión.

Después de los aldehídos los siguientes en influencia según los modelos de regresión son los peróxidos; se sabe que también son un producto de la reacción de oxígeno con estireno, como se obtienen coeficientes negativos para los peróxidos en los modelos, indican que son inhibidores o retardadores, pero también pueden tener el efecto de iniciadores descomponiéndose a ciertas temperaturas, produciendo así un cambio sig

nificativo en la cinética de la polimerización. Entonces los peróxidos pueden actuar muy diferente según a la temperatura que se esté trabajando.

Según las regresiones el siguiente compuesto que influye después de estos, es el vinil tolueno, también es factible por que tiene una estructura muy parecida al estireno, y como se mostró también se polimeriza y puede competir en la reacción provocando un cambio en la velocidad total, disminuyendola.

Las siguientes impurezas medidas no muestran un efecto claro en los modelos, y químicamente se comprueba que su influencia es mínima a las condiciones de las concentraciones que hemos trabajado.

Como podemos ver en las especificaciones industriales para estireno monómero, también se hacen pruebas para azufre, cobre y cloro.

Se ha comprobado que el azufre es un inhibidor para la polimerización, y se utiliza cuando se destila el estireno, se puede ver su eficiencia en la gráfica donde se compara con TBC.

El cobre puede oxidar al estireno y aldehidos, depositandose en forma metálica inhibiendo la polimerización.

El cloro puede reaccionar facilmente con radicales libres y puede atacar al estireno en reacción de adición, afectando también la cinética de polimerización.

Quedaría así la influencia de las impurezas:

T B C > Aldehidos > Peróxidos > Vinil tolueno

y se propone por medir el azufre y cobre, ya que pueden tener un considerable efecto según se ha visto.

Se realizó una regresión más, pero con datos de otra meseta del proceso  $92^{\circ}\text{C}$ , los resultados no son muy confiables, ya que el tiempo de duración de ésta meseta es grande y no es válida la suposición de que la concentración del iniciador es constante, pero efectuando una corrida con un modelo como el ( J ), obtene-

mos que los peróxidos son los que más influyen a 92°C, esto puede aceptarse considerando que el TBC y los aldehídos se han acabado y ya no ejercen ningún efecto posterior en la cinética. Esto es lógico, así que deberá hacer un estudio del proceso a cada temperatura, y diferentes tiempos, ya que en un período puede influenciar mucho un compuesto, y después terminarse o perder importancia, entrando otro a ser el dominante etc.

## -Diseño de experimento

La definición más correcta es: Curso considerado de acción dirigido a responder una pregunta o preguntas más cuidadosamente encastradas.

## EL Experimento.

El experimento incluye el problema a resolver. Es importante tener todos los puntos de vista para establecer qué es lo que el experimento intenta hacer.

Tenemos que ver si la variable dependiente o variables a ser estudiadas son medibles, saber que tan exactas pueden ser medidas con los instrumentos disponibles. Si no son medibles, conocer que tipo de respuesta puede ser esperado. También es necesario definir las variables independientes o factores que pueden afectar la variable dependiente. Estos factores se considerarán constantes asumiendo ciertos valores específicos, o serán un promedio de un proceso azaroso. Los niveles de los factores serán valores fijos dados o tales niveles serán casuales entre todos los posibles niveles.

Todas estas consideraciones van dentro de la definición del experimento.

## EL Diseño.

Se ha observado que varias veces se colectan datos sin considerar como se obtuvieron estos datos.

Primero ¿cuántas observaciones van a ser tomadas? Considerando qué tan grande una diferencia puede ser detectada, cuánta variación se presenta y la cantidad de riesgo tolerable; todo esto es importante en la decisión del tamaño del ejemplo para un experimento dado. Sin ésta información la alternativa mejor es tomar el mayor número posible. En práctica el tamaño del ejemplo es arbitrario, pero mientras más tablas e información hay disponible, será posible determinar el tamaño del ejemplo de una manera más objetiva. También es muy importante el orden en el

cual el experimento se realizará, pudiendo ser una secuencia determinada o bien aleatoria.

Se ha hecho un control de ciertas variables a niveles es pecíficos, pero siempre hay un número de otras variables las cuales no pueden ser controladas. Si nuestro experimento se realiza en orden aleatorio, obtendremos un efecto promedio de las variables que no se pueden controlar.

Teniendo ya de acuerdo el procedimiento del experimento, se propone un modelo matemático el cuál pueda describir el experimento. Este modelo mostrará la variable responsable co mo una función de todos los factores que estan estudiados y cualquier restricción impuesta sobre el modelo debido al método aleatorio.

#### El Análisis.

El paso final incluye el procedimiento para la recolección de datos, la reducción de datos y la operación de cierto test estadístico a ser utilizado en tomar decisiones acerca de varios aspectos de un experimento.

El análisis involucra la computación del test estadístico, tal como "t", "F", " $\chi^2$ ", y sus correspondientes reglas de decisión para pruebas de hipótesis acerca del modelo matemático. Una vez hecha la prueba estadística, las decisiones deben hacerse. Estas decisiones deben ser hechas para ser significativas para el experimentador.

Resumiendo queda:

#### i) Experimento

- Exposición del problema
- Escoger la variable dependiente
- Selección de los factores a ser variados
- Escoger los niveles de éstos factores (cualitativos o cuantitativos, fijos o aleatorios)
- Cómo serán combinados los niveles de factores

#### ii) Diseño

- Número de observaciones que se tomarán
- Orden de experimentación
- Método de aleatorización a ser utilizado
- Modelo matemático que describa el experimento

### iii) Análisis

- Colección de datos y procedimiento
- Computar la prueba estadística
- Interpretación de resultados para el experimentador

Se han clasificado el diseño de experimentos:

- 1.-Por el número de factores experimentales a ser investigados
- 2.-Por la estructura del diseño de experimentos
- 3.-Por el tipo de información que intenta producir el experimento

Dentro de los diseños se seleccionó un diseño FACTORIAL

-Justificación del diseño escogido:

Su tipo de aplicación es apropiado cuando varios factores van a ser investigados a dos o más niveles y la interacción de los factores puede ser importante.

Su estructura consiste en que varios factores son investigados cada uno a varios niveles, realizando todas las combinaciones de factores y de niveles.

La información que busca éste diseño es estimar y comparar efectos de varios factores, estimar posibles efectos de interacción y estimar precisión.

## 8.1.

### • DISEÑO DE EXPERIMENTO PROPUESTO

El experimento debe resolver el problema de cuantificar la influencia de impurezas en el monómero de estireno sobre la cinética de polimerización a una temperatura de 82°C.

-La variable dependiente de todas las demás va a ser " P ", o la conversión final de meseta, que de alguna manera están relacionadas entre sí.

-Los factores a ser variados serán: Aldehídos, peróxidos, azufre y cobre. No se escogió el TBC porque es bien conocida su influencia como inhibidor y se sabe que no tiene influencia combinada con otros factores.

-Los niveles de éstos factores van a ser dos por cada uno, teniendo el primero como mínimo posible, y el segundo será la concentración máxima posible para aceptar el monómero industrialmente. Para esto no debemos olvidar el error que hay en las mediciones, tratando así que los niveles sean lo más fijos posibles.

-Los niveles de los factores se combinan todos con cada uno y cada uno con todos.

Escogiendo un diseño factorial por ser el más apropiado, se tendrán cuatro factores (  $n=4$  ), y cada uno a dos niveles ( mín. y máx. ), quedando un arreglo  $2^n = 2^4 = 16$  tratamientos.

Entonces se necesitan 16 observaciones, pero como hay ciertos errores que queremos eliminar, se propone que cada tratamiento se realizara tres veces por lo menos, quedando 48 observaciones totales. Puede ser que sea un número grande de experimentaciones, pero tomando en cuenta que el tiempo de la meseta es de 15 minutos, se podrán hacer varias observaciones en un día, siendo realizable el número de experimentos.

El orden de experimentación no importa, solo tratando de cubrir todos los tratamientos.

De cada tratamiento vamos a utilizar los datos con promedio obtenido de sus repeticiones, siendo éstos datos los que se utilizarán para resolver la prueba estadística de nuestro modelo matemático.

El modelo será:

$$P = \left\{ \begin{aligned} &(\alpha)_i + (\beta)_j + (\gamma)_k + (\delta)_l + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\gamma)_{ik} + (\alpha\delta)_{il} + (\beta\gamma)_{ij} \\ &(\beta\delta)_{ij} + (\gamma\delta)_{ik} + (\alpha\beta\gamma)_{ijk} + (\alpha\beta\delta)_{ijl} + (\alpha\gamma\delta)_{ikl} + (\beta\gamma\delta)_{ijl} \\ &+ (\alpha\beta\gamma\delta)_{ijkl} \end{aligned} \right\}$$

$\alpha$  = aldehidos  
 $\beta$  = peróxidos  
 $\gamma$  = azufre  
 $\delta$  = cobre

$i = 0, 1$   
 $j = 0, 1$   
 $k = 0, 1$   
 $l = 0, 1$

Para el análisis tenemos que computar todo el procedimiento de los datos para la prueba F .

Se obtienen los efectos realizando la diferencia entre niveles de un efecto como:

$$(\alpha) = (\alpha)_1 - (\alpha)_0 / r$$

$$(\alpha\beta) = (\alpha\beta)_0 - (\alpha\beta)_1 / r$$

$$(\alpha\beta\gamma) = (\alpha\beta\gamma)_1 - (\alpha\beta\gamma)_0 / r$$

$$(\alpha\beta\gamma\delta) = (\alpha\beta\gamma\delta) / r$$

$r$  = número de repeticiones del tratamiento

se obtiene la suma de cuadrados de cada tratamiento, su media, su error y total. Se opera y obtiene el valor de F, así con los grados de libertad conocidos, podemos aceptar o rechazar las medias de los tratamientos en la influencia de la variable dependiente, obteniendo resultados que nos digan como actúan las impurezas tanto solas como combinadas.

9.

## CONCLUSIONES.

De las gráficas obtenidas inicialmente no se puede concluir nada con seguridad, debido a que los puntos están muy dispersos.

De la ejecución de los modelos utilizando regresiones, obtenemos que la regresión tiene muy poca proximidad a los datos industriales, debido a su bajo valor de  $R^2$ .

No se pudo sugerir entonces ningún modelo como el más aceptable para esta predicción, pero sí se puede ver cual de nuestras llamadas impurezas influye más que otras y así poder jerarquizar la influencia en la cinética.

Tenemos que la cinética se ve afectada primeramente por el TBC, siguen los aldehídos y después los peróxidos. De todas las demás sustancias presentes no se muestra un efecto claro o una tendencia marcada por alguno.

Es conveniente aclarar que los resultados del ordenamiento de influencias es igual cuando trabajamos con los datos donde exista aceite mineral como donde no hay.

Posteriormente se estudió la química de los compuestos presentes clasificándolos en polimerizables y no polimerizables, existiendo o no doble ligadura; los polimerizables podrán competir con el estireno en la reacción, y observando las constantes se tiene que el vinil tolueno es el que más competirá en la polimerización.

También existen otras reacciones como con los aldehídos, azufre y cobre presentes, que retardarán la polimerización. Los peróxidos pueden tener efectos diferentes tanto de inhibidores como de iniciadores, afectando claramente en la velocidad total. El fenil acetileno es un buen inhibidor a concentraciones mayores de 1%, pero se ha reportado que en pequeñas cantidades del orden de ppm su efecto es despreciable. El etil benceno es la impureza que se encuentra en mayor cantidad debido a que el estireno se obtiene por deshidrogenación

del etil benceno, y observando que no tiene influencia en la polimerización.

Se conoce que el oxígeno disuelto en estireno es el que produce los aldehidos y peróxidos, ya que en un mismo lote tiene más cantidad de aldehidos y peróxidos después de un tiempo de almacenado que cuando se ha recibido. Por lo cual se debe medir éstos poco antes de llevar a cabo la polimerización. Esto no pasa con las demás sustancias como el TBC, azufre, etc.

Con un modelo aparte utilizando datos a otra temperatura ( $92^{\circ}\text{C}$ ) y conociendo nuestros errores y limitaciones; se puede comprobar que después de cierta conversión, la cantidad de TBC y aldehidos se ha acabado, ya que se obtuvo que los peróxidos son los que más influyen a temperaturas elevadas.

De los modelos y la química, se puede conocer la influencia cualitativa y predominante de las impurezas, pero se desea obtener un modelo más preciso, entonces se propone un diseño de experimentos.

En el diseño de experimentos se escoge el diseño "factorial" por cumplir más apropiadamente las necesidades.

Dentro de los factores tenemos: Aldehidos, Peróxidos, azufre y cobre. No se considera el TBC por tener una influencia clara como inhibidor y podría enmascarar al azufre que es menos eficiente.

En este diseño se propone por medir al azufre y cobre, ya que no se han medido y según su química pueden influenciar considerablemente.

Los niveles de cada factor son dos, debido a que sería más complicado su estudio si se considera tres o más por cada uno sin saber aún si su influencia es considerable o no, y en cambio con dos niveles por factor se podrá obtener si existe tal influencia y el modelo podrá describir lo que sucede sin más complicaciones.

Se propone hacer también diferentes diseños de experimento para cada temperatura del proceso, y así poder tener la integral del curso de la polimerización, observando la influencia en la cinética.

Como se observa en los modelos de regresión hay gran dispersidad de puntos, esto puede ser debido al gran error humano en la medición, en el tiempo que se tarda en medir cada muestra ya que un lapso largo producirá un cambio significativo en la conversión, precisión del método, etc. Entonces habrá que considerar todas las posibles desviaciones por diferentes factores en el experimento.

Como se muestra en las especificaciones industriales para el monómero, si se tiene concentraciones tanto de aldehídos como de peróxidos, menores a los límites establecidos, no habrá ninguna desviación significativa.

Los datos que se utilizaron son de lotes que cumplen las especificaciones industriales, entonces no existe ninguna desviación significativa en el proceso, pudiendo ser más grande el error humano que el cambio producido por sustancias en la cinética.

Es recomendable para el diseño propuesto tomar estas consideraciones.

## NOMENCLATURA

- $\alpha$  = Vector -datos conocidos-
- $b_i$  = coeficientes de regresión lineal
- $C$  = inversa de  $S$
- $C_i$  = concentración en ppm de la impureza "i"
- DP = grado de polimerización
- $E_a$  = Energía de activación (cal/mol)
- FA = fenil acetileno
- HT = hidrocarburos totales
- I = iniciador
- $K_{ap}$  = constante total de velocidad de polimerización incluyen  
de la concentración de iniciador. ( $\text{seg}^{-1}$ )
- $k_d$  = constante de velocidad de disociación del iniciador ( $\text{seg}^{-1}$ )
- $k_i$  = constante de velocidad del paso de iniciación (lt/mol seg)
- $k_p$  = constante de velocidad de propagación (lt/mol seg)
- $k_t$  = constante global del paso de terminación (lt/mol seg)
- $k_{ta}$  = constante de velocidad de terminación por adición  
(lt/mol seg)
- $k_{td}$  = constante de velocidad de terminación por dismutación  
(lt/mol seg)
- $K_{tot}$  = constante global de velocidad de polimerización ( $\text{seg}^{-1}$ )
- $k_z$  = constante de velocidad de reacción del inhibidor con radical  
propagante (lt/mol seg)
- $k_{zc}$  = constante de velocidad de reacción del inhibidor con especie  
iniciadora de cadena (lt/mol seg)
- M = molécula de monómero.
- $[M]_0$  = concentración inicial de monómero. (mol/lt)
- $M_1^{\cdot}$  = especie iniciadora de cadena.
- $M_n^{\cdot}$  = cadena creciente de polímero con "n" moléculas de monó-  
mero.
- P = coeficiente de corrección debido a impurezas.
- PBO = peróxido de benzoflo.
- q = error de regresión.
- R = constante general de los gases. (cal/mol  $^{\circ}$ K)
- $R^{\cdot}$  = radical libre.
- $R^2$  = coeficiente de correlación de la regresión (adimensional)
- RSS = suma de cuadrado de residuos

$S$  = matriz de regresión, datos conocidos.  
 $T$  = temperatura ( $^{\circ}K$ )  
 $t$  = tiempo  
TBC = ter butil catecol  
TSS = suma de cuadrados totales corregidos.  
 $V_i$  = velocidad de iniciación (mol/lt seg)  
 $V_f$  = velocidad de formación de radicales propagantes en presencia de inhibidor. (mol/lt seg)  
 $V_p$  = velocidad de propagación. (mol/lt seg)  
 $V_t$  = velocidad de terminación. (mol/lt seg)  
 $V_{tot}$  = velocidad total de reacción. (mol/lt seg)  
 $V_z$  = velocidad de desaparición de Z. (mol/lt seg)  
 $x_1$  = conversión en el punto uno. -inicial-  
 $x_2$  = conversión en el punto dos. -final-  
 $y$  = número de radicales terminados por molécula de inhibidor  
Z = inhibidor, retardador.  
 $[Z]_0$  = concentración inicial de inhibidor. (mol/lt)

## B I B L I O G R A F I A

- M. Uribe Velasco  
"Los polímeros, síntesis y caracterización"  
México 1980  
LIMUSA
  
- H. Van der Bend  
"Styrene polymerization"  
Paper presented at Initiator Seminar 1980  
New York  
NOURY Chemical Corporation
  
- "Comprehensive Chemical Kinetics"  
Volume 14A  
Free Radical Polymerization  
Chapter 1,2  
Edited by C.H. Bamford , C.S.H. Piper  
Ed. Americal Elsevier  
N. Y. 1976
  
- "Polymer Handbook"  
J. Brandrup, E. Immergut, Editors  
John Wiley and Sons, N.Y.  
Second Edition 1975
  
- "Encyclopedia of Polymer Science and Technology"  
Editorial Board, F. Mark, N. Gaylord  
Vol 13, 17, 18  
John Wiley and Sons, Inc. N.Y. 1968 1970
  
- E. Trommsdorff  
"Polymerization in Suspensión"  
Polymerization Processes  
Serie High Polymers  
C. E. Schildknecht, I. Skeist, Editors  
Wiley Intarscience N. Y. 1977

- R.H. Boundy  
"STYRENE its polymer, copolymer and derivatives"  
Reinhold Publishing Corporation  
New York 1952
  
- Hichs Charles  
"Fundamental Concepts in design of Experiments"  
Holt, Rinehart and Winston  
New York 1965
  
- W.C. Merrill, K. Fox  
"Introducción a la estadística económica"  
John Wiley and Sons. Inc 1970  
Amorrortu Editores  
Buenos Aires 1977
  
- E. Kreyszig  
"Estadística Matemática"  
México 1979  
LIMUSA
  
- W. Federer  
"Experimental Design, Theory and Application"  
Mac Millan Co.  
New York 1955
  
- J. Kuester, H. Mize  
"Optimization Techniques with Fortran"  
Mc. Graw Hill Book Company  
New York 1973

- N. Allinger  
"Química Orgánica"  
Segunda Edición  
Editorial Reverté, S.A.  
Barcelona 1978
  
- L. Fieser, M. Fieser  
"Química Orgánica"  
Cuarta Edición  
Editorial Grijalbo, S.A.  
México 1968
  
- F. Menger, D. Goldsmith  
"Química Orgánica"  
Fondo Educativo Interamericano, S.A.  
Bogotá 1975