

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
CUAUTITLAN

DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA
UTILIZACION DE ALFA METIL ESTIRENO.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N

JOSE MANUEL CORREA GARCIA
XAVIER ESPINOSA BALDERAS

DIRECTOR DE TESIS: M. EN C. LUIS MIRAMONTES VIDAL



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

RESUMEN	I - 1
INTRODUCCION	I - 3
ANTECEDENTES	I - 4
TEORIA	II - 1
DISEÑO DE EXPERIMENTOS	III - 1
EXPERIMENTACION	IV - 1
DISCUSION	IV - 13
CONCLUSIONES	V - 1
BIBLIOGRAFIA	VI - 1
APENDICES	

RESUMEN

OBJETIVO

DESARROLLAR UN PROCESO, PARA PODER UTILIZAR ALFA METIL ESTIRENO (AME) COMO COMONOMOERO EN UNA POLIMERIZACION VIA RADICALES LIBRES.

DESARROLLO

EN UNA FORMA CONCRETA EL PRESENTE TRABAJO SE DIVIDE EN LOS SIGUIENTES PASOS:

1. INVESTIGACIÓN BIBLIOGRÁFICA SOBRE AME
2. ESTUDIO TEÓRICO SOBRE UN PROCESO DE -
POLIMERIZACION EN SUSPENSIÓN.
3. CREACIÓN DE UN DISEÑO DE EXPERIMENTOS.
4. EXPERIMENTACIÓN A NIVEL PLANTA PILOTO.

EL PRESENTE TRABAJO ES UNA EXPERIMENTACIÓN A NIVEL -
PLANTA PILOTO, UTILIZANDO COMO COMONOMOERO AME DESTILADO,
CON UN 95% DE PUREZA, OBTENIDO DE UNA CORRIENTE DE DESE -
CHO LA CUAL LLEVA UN 89% DE AME, Y HACIENDOLO REACCIONAR
CON METIL METACRILATO (MMA), EN UNA POLIMERIZACIÓN EN SUS
PENSIÓN.

LOS RESULTADOS SON SATISFACTORIOS YA QUE SE LOGRO
UN PRODUCTO CON CARACTERÍSTICAS BUENAS EN CUANTO A:

1. RESISTENCIA MECANICA
2. RESISTENCIA AL CALOR
3. TRANSPARENCIA (CRISTALINIDAD)

INTRODUCCION

EL OBJETIVO DEL PRESENTE TRABAJO, ES REALIZAR LA IMPLEMENTACIÓN DE ALFA - METIL ESTIRENO EN UN SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN.

LA RAZÓN DE ESTE ESTUDIO SE BASA EN LA NECESIDAD DE UTILIZAR UNA CORRIENTE DE DESECHO DE APROXIMADAMENTE 90 TON/MES, CON UNA COMPOSICIÓN DE 89% EN PESO DE ALFA - METIL ESTIRENO, 8% EN PESO DE CUMENO E IMPUREZAS.

DE LO ANTERIOR, SE TIENE UN POTENCIAL DE ALFA - METIL ESTIRENO COMO COMONÓMERO, DE APROXIMADAMENTE 80 TON/MES, CON UN VALOR APROXIMADO DE \$ 9,909,711

ANTECEDENTES

EN LA REVISIÓN DE LA LITERATURA SOBRE REACCIONES DE COPOLIMERIZACIÓN DEL ALFA-METIL ESTIRENO SE ENCONTRARON UNA SERIE DE ESTUDIOS A PARTIR DEL AÑO 1965.

EN ESTE AÑO, 1965, LA COMPAÑIA KANOGAFUCHI CHEMICAL INDUSTRY, Co., PUBLICÓ UN ESTUDIO SOBRE COPOLÍMEROS - TERMOPLASTICOS RESISTENTES AL ESFUERZO Y AL CALOR, EL CUAL CONSISTIA DE UNA MEZCLA DE COPOLÍMERO METIL METACRILATO - ALFA METIL ESTIRENO CON UN POLÍMERO INYECTADO PREPARADO POR LA POLIMERIZACIÓN DE POLIBUTADIENO CON METIL METACRILATO. DE ESTA MANERA, 68.6 PARTES CON RELACIÓN - AGUA MONÓMERO DE 3:1 DEL PRIMER COPOLÍMERO, FUERON CALENTADOS A 170-180°C Y MEZCLADOS DURANTE 5 MIN. CON 31.4 - PARTES DEL POLÍMERO INYECTADO CON RELACIÓN AGUA-MONÓMERO DE 7:5, ASÍ LA MEZCLA FINAL CONTENIA APROXIMADAMENTE EL 16% DE ESTE ÚLTIMO. EL POLÍMERO RESULTANTE TENÍA UNA - RESISTENCIA A LA TENSIÓN DE 513 Kg/cm², UNA RESISTENCIA AL IMPACTO DE 10.6 Kg/cm², UNA DUREZA DE 109 ROCKWELL R Y UNA DEFORMACIÓN A LA TEMPERATURA DE 18.6 Kg/cm² A 120°C. (4)

EN OCTUBRE DE 1966, EDGAROL R. LANG Y ROBERT L. KELSO, PUBLICARON UN TRABAJO SOBRE POLÍMEROS DE METIL-METACRILATO ESTABILIZADOS, ELLOS TRABAJARON CON MONÓMEROS COMO METIL - METACRILATO, ALFA METIL ESTIRENO, METACRILATO DE ETILO Y -

ACRILATO DE ETILO, A UNA TEMPERATURA DE 220°C FUE PREPARADO CON REFLUJO DE: $EtS(CK_2)_2OH$, (5)

EN EL AÑO DE 1967, UHIO MORIMOTO FUNYA ITO Y SUSUMU HORINCHI PUBLICARON UN TRABAJO SOBRE UN COPOLÍMERO INYECTADO DE FÁCIL MANEJO, EL CUAL CONSISTÍA EN INJERTAR POLIBUTADIENO CON ESTIRENO, METIL METACRILATO Y EN ALGUNOS CASOS ACRILO NITRILÓ EN PRESENCIA DE CUMENO, SEGUIDO DE UNA POLIMERIZACIÓN INYECTADA CON ALFA METIL ESTIRENO O UNA MEZCLA DE ALFA METIL ESTIRENO Y ACRILO NITRILÓ EN PRESENCIA DE $H_2S_2O_8$. EL POLÍMERO INYECTADO TIENE MUCHO MAYOR RESISTENCIA AL CALOR E IGUAL RESISTENCIA AL IMPACTO Y LA DEFORMACIÓN Y PUNTO DE REBLANDECIMIENTO ALTOS. (1)

EN EL AÑO DE 1968 M. Co. BALDWIN Y F. SAMUEL REED, REALIZARON UNA INVESTIGACIÓN SOBRE LA POLIMERIZACIÓN EN COMPUESTOS ACRÍLICOS, ESPECIFICAMENTE UNA SERIE DE ALFA (METIL SUBSTITUIDOS) ESTIRENO. ESTOS COMPUESTOS FUERON POCO REACTIVOS COMO HOMOPOLÍMEROS, QUE COMO COPOLÍMEROS CON METIL METACRILATO Y ESTIRENO SE TUVO UN EFECTO RETARDANTE. (1)

EN EL AÑO DE 1969 LOS SEÑORES DIETER J. STEIN, P. WITTMER Y J. TOELLE REALIZARON UN TRABAJO SOBRE POLIMERIZACIÓN A ALTAS PRESIONES DE ALFA METIL ESTIRENO EN DONDE (6)

LAS CONCENTRACIONES DE EQUILIBRIO DE POLIMERIZACIÓN FUERON CALCULADAS A 40-100°C Y A 5000 Kg/cm², USANDO DATOS DE ENTALPÍA Y ENTROPÍA CONOCIDOS. LOS CÁLCULOS INDICAN POR EJEMPLO, QUE A 70°C Y 1 ATM. EL REQUERIMIENTO DE CONCENTRACIÓN AL EQUILIBRIO PARA EL ALFA METIL ESTIRENO SERÍA MUCHO MAYOR QUE EL POSIBLE Y A 70°C Y 5000 Kg/cm², SE REQUERIRÍA MUCHO MENOS QUE EL 15% DE LA CONCENTRACIÓN POSIBLE.

NOTA :

MÁS ADELANTE SE USARÁN LAS SIGUIENTES ABREVIATURAS:

AME PARA ALFA METIL ESTIRENO

MMA PARA METIL METACRILATO

TEORIA

ASPECTOS BASICOS EN POLIMERIZACION

LAS UNIDADES ESTRUCTURALES DE UN POLÍMERO, ESTAN RELACIONADAS CON LA ESTRUCTURA DEL MATERIAL INICIAL DENOMINADO MONÓMERO, DEL CUAL EL POLÍMERO ES PREPARADO. EL POLÍMERO LINEAL ES AQUEL, EN EL QUE TODAS LAS UNIDADES ESTRUCTURALES SON IDÉNTICAS, TALES MATERIALES SON LLAMADOS HOMOPOLÍMEROS, MIENTRAS QUE POLÍMEROS QUE INSERTAN DOS O MAS MONOMEROS SON LLAMADOS COPOLÍMEROS.

EXISTEN TRES TIPOS DE COPOLÍMEROS BINARIOS LINEALES, QUE POR SU ESTRUCTURA PUEDEN SER CLASIFICADOS EN*

COPOLÍMEROS AL AZAR, EN EL QUE LAS UNIDADES A Y B, ESTAN COLOCADAS AL AZAR A LO LARGO DE LA CADENA

*---ABBAAAABABBA---

COPOLÍMEROS EN BLOQUE, EN LOS QUE LA CADENA CONSTA DE GRUPOS DE UNIDADES IDÉNTICAS*

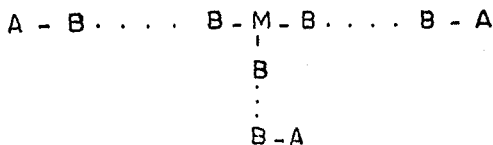
*---AAAABBBBAAAABBBB---

Y COPOLÍMEROS ALTERNADOS, EN LOS CUALES LAS UNIDADES SE ALTERNAN EN LA CADENA*

*---ABABABABAB---

EL NÚMERO PROMEDIO DE UNIDADES ESTRUCTURALES POR MOLECULA DE POLÍMERO, SE LE CONOCE COMO GRADO DE POLIMERIZACIÓN.

SI UNA SUBSTANCIA POSEE TRES SITIOS CAPACES DE ESLABONAR OTRAS UNIDADES SE LE LLAMA TRIFUNCIONAL, Y BIFUNCIONAL CUANDO ESLABONA DOS SOLO PARA DAR UN POLÍMERO LINEAL, PARA EL CASO DE TRES SITIOS SE OBTENDRA UNA ESTRUCTURA - QUE CONSTA DE DOS PARTES, LA CADENA PRINCIPAL Y LAS RAMIFICACIONES, Y SERA ASÍ.-



SI LAS UNIDADES ESTRUCTURALES DE LA RAMIFICACIÓN SON DIFERENTES DE LAS DE LA CADENA PRINCIPAL, EL POLÍMERO SE DENOMINA COPOLÍMERO INJERTADO. LA PRESENCIA DE UNIDADES TRIFUNCIONALES EN UNA CADENA POLIMÉRICA, ADMITE UNA AMPLIA VARIACION EN LA GEOMETRIA MOLECULAR, ASÍ POR EJEMPLO, LA TERMINACIÓN DE UNA CADENA POLIMÉRICA RAMIFICADA PUEDE SER, POR UN GRUPO MONOFUNCIONAL O POR REACCIÓN CON UNA UNIDAD TRIFUNCIONAL EN OTRA CADENA, EN ESTE CASO OBTENDREMOS UN POLÍMERO ENTRECruzADO Y SI EL ENTRECruzAMIENTO SE EXTIENDE SE CONVERTIRA EN UN POLÍMERO DE LA FORMA RETICULADA, LOS CUALES PUEDEN SER EN TRES DIMENSIONES.

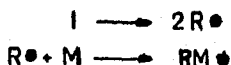
POLIMERIZACION POR ADICION O REACCION EN CADENA

LA POLIMERIZACIÓN TÍPICA DE MONÓMEROS INSATURADOS INVOLUCRA UNA REACCION EN CADENA. LA INICIACIÓN DE LA CADENA ES REALIZADA POR ADICIÓN DE UN INICIADOR, EL CUAL REACCIONA CON EL MONÓMERO PARA PRODUCIR UNA MOLÉCULA ACTIVADA POR APERTURA DE UNA DOBLE LIGADURA. LA ADICIÓN DE OTRAS MOLÉCULAS DE MONÓMERO A ESTE CENTRO ACTIVO CONTINÚA, HASTA QUE EL CENTRO ACTIVO ES DESTRUIDO POR ALGUNA REACCIÓN QUÍ-

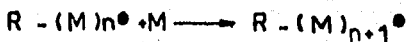
MICA O HASTA AGOTAR EL MONÓMERO,

EN UNA FORMA ESQUEMÁTICA LA POLIMERIZACIÓN PUEDE SER REPRESENTADA COMO SIGUE.

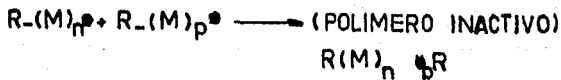
INICIACION



PROPAGACION



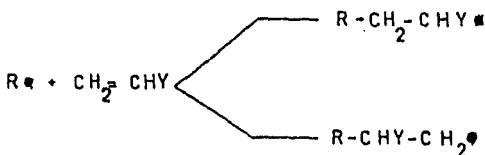
TERMINACION



EN DONDE \bullet REPRESENTA EL CENTRO ACTIVO, M EL MONÓMERO, I EL INICIADOR Y R RADICAL LIBRE.

LA PROPAGACIÓN DE CENTROS ACTIVOS EN POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN PUEDE SER POR RADICALES LIBRES, FORMADOS POR LA APERTURA HOMOLÍTICA DE UNA DOBLE LIGADURA Y POR ANIONES O CATIONES, FORMADOS POR LA APERTURA HETEROLÍTICA O UNA VARIEDAD DE COMPUESTOS DE COMPLEJOS DE COORDINACIÓN.

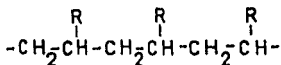
AHORA BIEN, LA ADICIÓN DE UN FRAGMENTO INICIADOR R• A UN MONÓMERO VINÍLICO PUEDE OCURRIR POR DOS FORMAS:



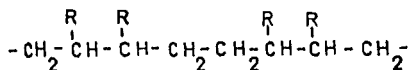
LA SELECTIVIDAD DEPENDERÁ DEL SUSTITUYENTE Y, SOBRE LA ESTABILIDAD DEL CENTRO ACTIVO Y SOBRE EL IMPEDIMENTO ESTERICO ENCONTRADO EN LA CERCANÍA DEL FRAGMENTO INICIADOR ACTIVO Y EL MONÓMERO.

DEPENDIENDO DE LO ANTERIOR LA ESTRUCTURA FINAL DEL - POLÍMERO PUEDE SER DE TRES FORMAS.

ESTRUCTURA CABEZA-COLA

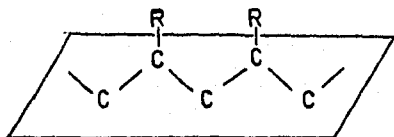


ESTRUCTURA CABEZA-CABEZA Y COLA-COLA

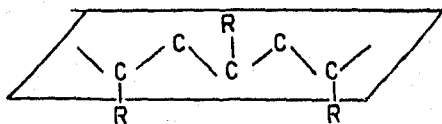


Y UNA ESTRUCTURA CON ARREGLO AL AZAR.

DESDE EL PUNTO DE VISTA ESTEREOQUÍMICO, CUANDO TODOS LOS CENTROS ASIMÉTRICOS TIENEN LA MISMA CONFIGURACIÓN SE LE DENOMINA POLÍMERO ISOTÁCTICO Y SE REPRESENTA ASÍ*



PERO CUANDO EL ARREGLO ES ALTERNADO SE LE LLAMA POLÍMERO SINDIOTÁCTICO Y SE REPRESENTA*



MIENTRAS QUE UNA SECUENCIA AL AZAR NOS DA UN POLÍMERO ATÁCTICO.

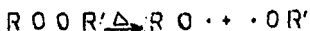
LAS PROPIEDADES DEL POLÍMERO FINAL ESTARÁN DETERMINADAS POR LA ESTEREOISOMERÍA.

MECANISMO DE LA POLIMERIZACION POR ADICION

EL MECANISMO DE LA POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN, INVOLUCRA EN SU PASO INICIAL LA UTILIZACIÓN DE RADICALES LIBRES.

EXISTEN TRES TIPOS DE INICIADORES, PERÓXIDOS ORGÁNICOS, COMPUESTOS AZO E INICIADORES REDOX. EN NUESTRO CASO LOS ÚNICOS IMPORTANTES DESDE EL PUNTO DE VISTA UTILIZACIÓN SON LOS PERÓXIDOS ORGÁNICOS,

LA DESCOMPOSICIÓN DE UN INICIADOR PUEDE EXPRESARSE DE LA MANERA SIGUIENTE"

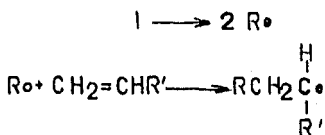


REACCION DE INICIACION.

CUANDO UN RADICAL LIBRE ES GENERADO EN PRESENCIA DE UN MONÓMERO VINÍLICO, EL RADICAL SE ADICIONA A LA DOBLE LIGADURA CON LA REGENERACIÓN DE OTRO RADICAL.

SI EL RADICAL FORMADO POR LA DESCOMPOSICIÓN DE EL INI

CIADOR I ES DESIGNADO R , LA ADICIÓN ES REPRESENTADA COMO:



ESTA REGENERACION DEL RADICAL LIBRE ES UNA CARACTERÍSTICA DE LA REACCION EN CADENA.

LA EFICIENCIA CON LA CUAL EL RADICAL INICIADOR TRABAJA, PUEDE SER ESTIMADA POR COMPARACIÓN DE LA CANTIDAD DE INICIADOR DESCOMPUESTO CON EL NÚMERO DE CADENAS DE POLÍMERO FORMADO. EL MÉTODO MÁS DIRECTO PARA ENCONTRAR LA EFICIENCIA DEL INICIADOR DEPENDE DEL ANÁLISIS DE POLÍMERO FORMADO POR FRAGMENTO DE INICIADOR AGREGADO.

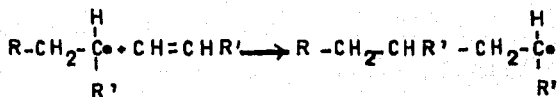
OTRA POSIBILIDAD ES LA DE DETERMINAR EL NÚMERO DE MOLÉCULAS DE POLÍMERO FORMADO A PARTIR DE EL NÚMERO PROMEDIO DEL PESO MOLECULAR DEL POLÍMERO.

ALGUNOS VALORES TÍPICOS DE LA EFICIENCIA DE INICIADORES UTILIZADOS EN POLIMERIZACIÓN VINÍLICA SE ENCUENTRAN ENTRE - 0.6 Y 1.0

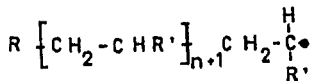
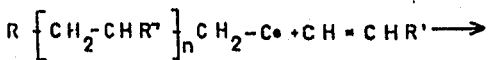
LAS CAUSAS PRINCIPALES DE LA BAJA EFICIENCIA EN LOS INICIADORES, SON LA RECOMBINACIÓN DE PARES DE RADICALES LIBRES Y EL AUMENTO DE VISCOSIDAD.

REACCION DE PROPAGACION

EL RADICAL FORMADO EN EL PASO DE INICIACIÓN ES CAPAZ DE ADICIONAR MONÓMEROS SUCESIVAMENTE PARA ENGRANDECER LA CADENA.



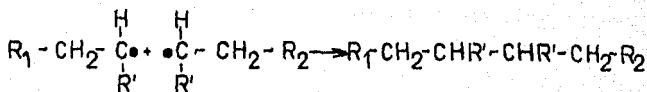
O EN GENERAL



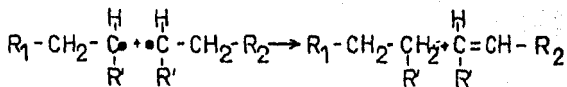
REACCION DE TERMINACION

LA REACCIÓN DE PROPAGACIÓN CONTINUA HASTA QUE EL MONÓMERO ES AGOTADO O CUANDO EL RADICAL ES INACTIVADO, LO QUE PUEDE LLEVARSE A CABO DE LAS SIGUIENTES MANERAS.

POR COMBINACION:



POR DESPROPORCIÓN, O SEA LA TRANSFERENCIA DE UN ÁTOMO DE HIDROGENO DE UN RADICAL LIBRE A OTRO



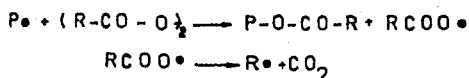
LA REACCIÓN DE TERMINACIÓN TAMBIÉN SE PRESENTA EN LAS REACCIONES DE TRANSFERENCIA, ESTO ES QUE LA REACTIVIDAD - CENTRO ACTIVO, DE UN RADICAL PUEDE SER TRANSFERIDA A OTRA ESPECIE, DICHA REACCIÓN ENVUELVE LA TRANSFERENCIA DE UN - ÁTOMO ENTRE EL RADICAL Y LA MOLÉCULA, O SEA QUE LA TERMINACIÓN DEL CRECIMIENTO DE UN POLÍMERO RADICAL PUEDE TOMAR LUGAR POR ABSTRACCIÓN DE UN HIDRÓGENO U OTRO ÁTOMO DE EL MONÓMERO, POLÍMERO, INICIADOR O CUALQUIER OTRA ESPECIE -

PRESENTE EN EL SISTEMA.

LAS REACCIONES DE TRANSFERENCIA PUEDEN SER REPRESENTADAS ASI:

TRANSFERENCIA A INICIADOR

ESTA ES SINÓNIMO A LA DESCOMPOSICIÓN INDUCIDA DE EL INICIADOR, LOS PERÓXIDOS SON LOS MÁS SUSCEPTIBLES A ÉSTA.

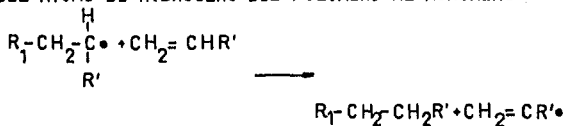


DONDE

P - POLÍMERO RADICAL

TRANSFERENCIA A MONOMERO

ESTA PUEDE OCURRIR DE DOS MANERAS, POR TRANSFERENCIA DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO DEL POLÍMERO AL MONÓMERO

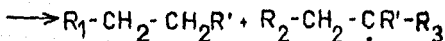
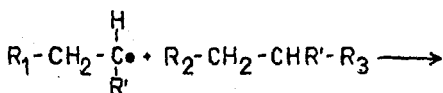


O DEL MONÓMERO AL POLÍMERO

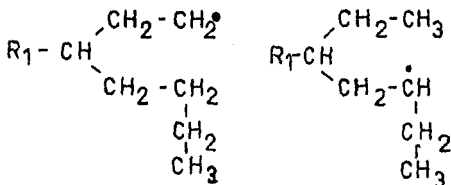
ESTAS REACCIONES SON IMPORTANTES PORQUE DE ELLAS SE PUEDE TENER UNA CADENA RAMIFICADA.

TRANSFERENCIA A POLIMERO

LAS REACCIONES DE TRANSFERENCIA ENTRE UNA CADENA CRECIENTE Y UN POLÍMERO MUERTO (INACTIVO), SON LAS MÁS PROBABLES, Y GENERALMENTE RESULTA QUE LA CADENA PRINCIPAL SE RAMIFICA.



EN ESTA REACCIÓN DE TRANSFERENCIA SE LLEGA A PRESENTAR EL MECANISMO DE ROEDEL.

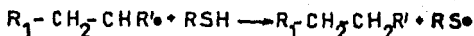


TRANSFERENCIA A SOLVENTE

U OTRAS ESPECIES

EN ESTE CASO LA TRANSFERENCIA OCURRE HACIA EL SOLVENTE PRESENTE U A AGENTES DE TRANSFERENCIA, DELIBERADAMENTE ADICIONADOS AL SISTEMA, A ESTOS ÚLTIMOS SE LES LLAMA MODIFICADORES.

LOS MODIFICADORES DE CADENA SE USAN FRECUENTEMENTE PARA REDUCIR EL PESO MOLECULAR DE EL POLÍMERO, LOS AGENTES MAS COMUNMENTE USADOS INDUSTRIALMENTE SON LOS MERCAPTANOS:



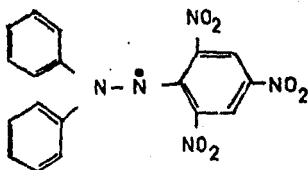
OTROS FACTORES QUE DE ALGUNA MANERA ALTERAN LOS TRES PASOS DE UNA POLIMERIZACIÓN SON LOS RETARDADORES E INHIBIDORES, ESTOS AFECTAN DIRECTAMENTE LA VELOCIDAD DE POLIMERIZACIÓN.

LOS INHIBIDORES SON COMERCIALMENTE USADOS ADICIONANDO LOS AL MONÓMERO PARA PREVENIR LA POLIMERIZACIÓN DURANTE SU ALMACENAMIENTO.

EXISTEN TRES TIPOS DE SUBSTANCIAS O ADITIVOS QUE ACTUAN
COMO RETARDADORES O INHIBIDORES.

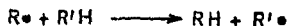
RADICALES LIBRES ESTABILIZADOS

AL AGREGAR UNA SUBSTANCIA QUE FORME UN RADICAL LIBRE -
SUFICIENTEMENTE ESTABLE PARA SER NO REACTIVO CON EL MONÓMERO
DA UN EFECTIVO INHIBIDOR DE POLIMERIZACIÓN POR RADICALES, -
UNO DE LOS MENOS CONOCIDOS ES DIFENIL - PICRILHIDRAZIL --
(DPPH):



AGENTES DE TRANSFERENCIA

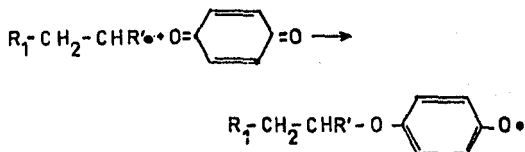
COMO VIMOS EN LAS REACCIONES DE TRANSFERENCIA EN DONDE
SE TIENE:



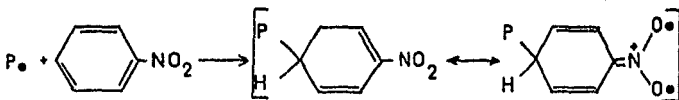
LA EFECTIVIDAD DEL AGENTE SOBRE LA VELOCIDAD DE POLIMERIZACIÓN DEPENDE DE LA HABILIDAD DEL GRUPO RADICAL R'.

AGENTES DE COPOLIMERIZACION

ALGUNAS SUBSTANCIAS SON CAPACES DE AL ADICIONARLAS A RADICALES LIBRES, FORMAR NUEVOS RADICALES QUE SEAN NO REACTIVOS, ALGUNAS SUBSTANCIAS COMO ESTAS SON LAS QUINONAS Y ACTUAN COMO RETARDADORES Y SU TIPO DE ACTUAR ES UN TIPO ESPECIAL DE COPOLIMERIZACIÓN, ASI, POR EJEMPLO:



U OTRO CASO:



EN ESTE CASO LA REACCION PUEDE SER DE 1:1

A CONTINUACIÓN SE ENCUENTRA UNA REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE EL EFECTO DE LOS INHIBIDORES Y RETARDADORES DURANTE EL PROGRESO DE LA REACCION.

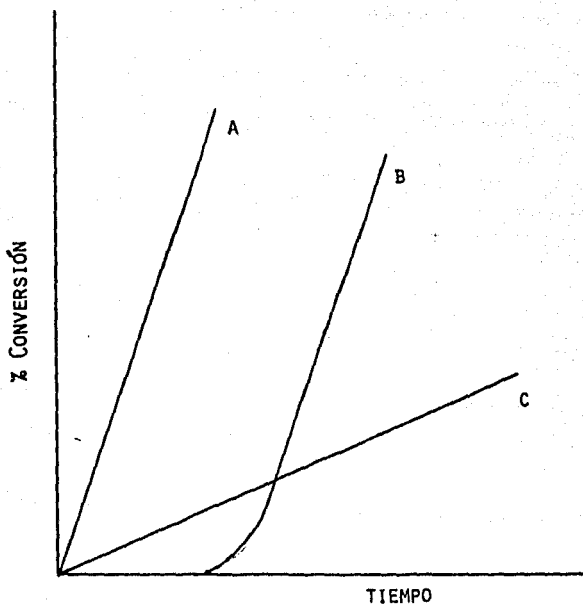


FIGURA 1. EFECTO INHIBIDORES Y RETARDADORES

- A) REACCIÓN EN AUSENCIA DE ADITIVOS
- B) REACCIÓN EN PRESENCIA DE UN BUEN INHIBIDOR
- C) REACCIÓN EN PRESENCIA DE RETARDADOR

QUIMICA DE COPOLIMERIZACION

EL ORDEN DE REACTIVIDAD DE LOS MONÓMEROS VIA RADICALES LIBRES, NO SOLAMENTE ES UNA FUNCIÓN DE LA REACTIVIDAD DE LOS MONÓMEROS SINO QUE TAMBIÉN DEPENDE DE LA NATURALEZA DE LOS RADICALES. ESTO SE OBSERVA POR LA TENDENCIA DE MUCHOS MONÓMEROS A ALTERNARSE EN UNA CADENA DE COPOLÍMERO. ESTOS DOS FACTORES, REACTIVIDAD GENERAL Y TENDENCIA A ALTERNARSE, SON PREDOMINANTES EN EL COMPORTAMIENTO DE LOS MONÓMEROS EN UNA COPOLIMERIZACIÓN.

LA REACTIVIDAD DE LOS MONÓMEROS Y RADICALES EN COPOLIMERIZACIÓN ES DETERMINADA POR LA NATURALEZA DE LOS SUBSTITUYENTES SOBRE EL DOBLE ENLACE DEL MONÓMERO,

ESTOS SUBSTITUYENTES INFLUYEN LA REACTIVIDAD POR 3 CAMINOS:

- A) LOS SUBSTITUYENTES PUEDEN ACTIVAR EL DOBLE ENLACE, HACIENDO EL MONÓMERO MÁS REACTIVO.
- B) ESTOS PUEDEN ESTABILIZAR EL RADICAL RESULTANTE POR RESONANCIA.
- C) U POR ÚLTIMO ELLOS PUEDEN PRODUCIR UN IMPEDIMENTO ESTÉRICO EN EL SITIO DE REACCIÓN.

REACTIVIDADES DE MONÓMEROS

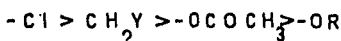
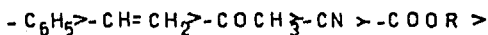
LAS REACTIVIDADES RELATIVAS DE LOS MONÓMEROS A UNA REFERENCIA RADICAL PUEDEN SER DERIVADAS DE LAS REACTIVIDADES RELATIVAS DE MONÓMERO. EL INVERSO DE ESTAS RELACIONES ES LA VELOCIDAD DE REACCIÓN DE LA REFERENCIA RADICAL CON OTRO MONÓMERO, RELATIVO A SU PROPIO MONÓMERO.

ASÍ POR EJEMPLO LA REACTIVIDAD RELATIVA DE MONÓMERO A REFERENCIA RADICAL A 60 °C PARA EL METIL METACRILATO ES:

MONÓMERO	REFERENCIA RADICAL		
	ESTIRENO	METIL METACRILATO	ACRILLO NITRILO
METIL METACRILATO	1.9	(1.0)	6.7
	CLORURO DE VINILO	ACETATO DE VINILO	
METIL METACRILATO	10	67	

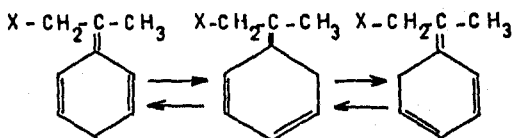
EXISTEN ALGUNAS EXCEPCIONES, LA EFECTIVIDAD DE LOS -

SUBSTITUYENTES EN MEJORAR LA REACTIVIDAD DEL MONÓMERO -
 ESTÁ EN EL ORDEN SIGUIENTE.



EL EFECTO DE UN SEGUNDO SUBSTITUYENTE SOBRE EL MISMO ÁTOMO DE CARBONO ES USUALMENTE ADITIVO.

ÉSTE ORDEN DE REACTIVIDAD CORRESPONDE A LA ESTABILIZACIÓN POR RESONANCIA DE EL RADICAL FORMADO POR EJEMPLO PARA EL ALFA METIL ESTIRENO.



EL RADICAL ES ESTABILIZADO CON UNA ENERGIA DE RESONANCIA DE APROX. 20 KCAL/MOL.

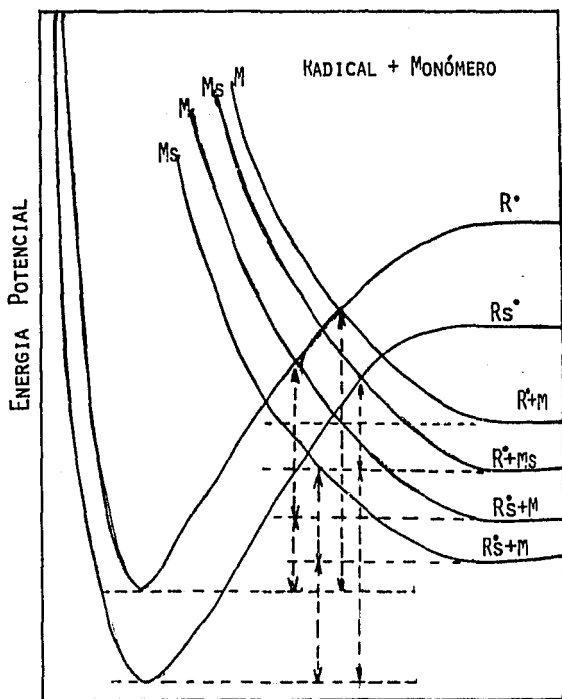
ESTABILIZACION POR RESONANCIA

LA ESTABILIZACIÓN POR RESONANCIA DE MONÓMEROS Y RADICALES PUEDE SER CONSIDERADA EN TERMINOS DE UN DIAGRA -----

MA DE ENERGÍA POTENCIAL, COMO EL QUE SE MUESTRA A CONTI-
NUACIÓN:

FIG. 2

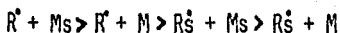
ENERGÍA POTENCIAL DE UN PAR RADICAL - MONÓMERO
COMO UNA FUNCIÓN DE SUS DISTANCIAS.



LAS CURVAS MOSTRADAS REPRESENTAN SITUACIONES ANTES Y DESPUES DE LAS 4 POSIBLES REACCIONES EN DONDE:

M_s	MONÓMERO ESTABILIZADO POR RESONANCIA.
R_s^\bullet	RADICAL ESTABILIZADO POR RESONANCIA.
M	MONÓMERO NO ESTABILIZADO
R^\bullet	RADICAL NO ESTABILIZADO

EL ORDEN DE LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN ES PREDECIDO DE LAS ENERGIAS DE ACTIVACIÓN Y ES:



REACTIVIDAD DE RADICALES

LA REACTIVIDAD DE RADICALES A UN MONÓMERO DE REFERENCIA, PUEDE SER DERIVADA POR COMBINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN k_{11} CON LA REACTIVIDAD RELATIVA A OBTENER LA CONSTANTE DE VELOCIDAD k_{12} PARA EL RADICAL ADICIONANDO EL MONÓMERO 2.

EL EFECTO DE IMPEDIMENTO ESTÉRICO EN LA REDUCCIÓN DE LA REACTIVIDAD PUEDE SER DEMOSTRADO POR COMPARACIÓN DE

LAS REACTIVIDADES DE 1,1 Y 1,2 - OLEFINAS DISUBSTITUIDAS A RADICALES DE REFERENCIA.

EN LA SIGUIENTE TABLA SE OBSERVAN LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN A 60 °C (LITROS/MOLE SEG) DE REACTIVIDADES DE RADICALES PARA METIL METACRILATO.

MONÓMERO	RADICAL			
	BUTADIENO	ESTIRENO	METIL METACRILATO	METIL ACRILATO
METIL METACRILATO.	134	278	705	4,100

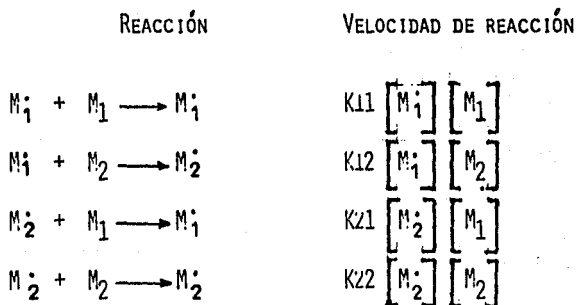
A PARTIR DEL AÑO 1911, SE INICIÓ EL ESTUDIO DE LA COPOLIMERIZACIÓN DE DOS O MÁS MONÓMEROS, HACIENDO ESTUDIOS DE COPOLÍMEROS ENTRE OLEFINAS Y DIOLEFINAS OBTENIENDO PROPIEDADES DE HULE. (7)

POR LOS AÑOS DE 1930 FUE OBSERVADO QUE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS MONÓMEROS ERAN DIFERENTES AL ENTRAR EN UNA COPOLIMERIZACIÓN. (7)

DURANTE LARGO TIEMPO SE TRABAJÓ SOBRE LA CINÉTICA DE LOS HOMOPOLÍMEROS, HASTA 1936 DOSTAL REALIZÓ UN PRIMER INTENTO DEL MECANISMO DE COPOLIMERIZACIÓN CON LA SUPOSICIÓN

DE QUE LA VELOCIDAD DE ADICIÓN, PARA EL CRECIMIENTO ES POR RADICALES LIBRES Y QUE SOLAMENTE DEPENDE DE LA NATURALEZA DEL GRUPO FINAL SOBRE LA CADENA.

SI TENEMOS LOS MONÓMEROS M_1 Y M_2 , LOS CUALES DAN RADICALES DEL TIPO $M_1\cdot$ Y $M_2\cdot$, ENTONCES EXISTEN CUATRO POSIBLES CAMINOS EN LOS CUALES EL MONÓMERO PUEDE ADICIONARSE:



DE ESTA MANERA TENEMOS CUATRO CONSTANTES DE VELOCIDAD INDEPENDIENTES.

EN 1944, MAYO ALFREY, SIMHA Y WALL* ADICIONARON LA SUPOSICIÓN DE ESTADO ESTABLE AL ESQUEMA DEL DOSTAL EN CADA UNO DE LOS TIPOS DE RADICALES, ASÍ SE DIJO QUE LAS CONCENTRACIONES M_1^{\bullet} Y M_2^{\bullet} TIENE UNA CONCENTRACIÓN APROXIMADAMENTE CONSTANTE LO CUAL NOS LLEVA A DECIR QUE LA VELOCIDAD DE CONVERSIÓN DE M_1^{\bullet} A M_2^{\bullet} ES MUY IGUAL QUE LA CONVERSIÓN DE M_2^{\bullet} A M_1^{\bullet} , ENTONCES:

* (7)

$$k_{21} [M_2^{\bullet}] [M_1] = k_{12} [M_1^{\bullet}] [M_2]$$

LAS VELOCIDADES DE DESAPARICIÓN DE LOS DOS TIPOS DE MONÓMERO ESTAN DADAS POR:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1^{\bullet}] [M_1] + k_{21} [M_2^{\bullet}] [M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1^{\bullet}] [M_2] + k_{22} [M_2^{\bullet}] [M_2]$$

SI DEFINIMOS $r_1 = k_{11} / k_{12}$ Y $r_2 = k_{22} / k_{21}$ Y COMBINAMOS LAS DOS ECUACIONES ANTERIORES, NOS DA LA RELACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE COPOLÍMERO FORMADO A CUALQUIER INSTANTE:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]}$$

ESTA ECUACIÓN ES CONOCIDA COMO LA ECUACION DE COPOLÍ-
MERO, Y LA CUAL HA SIDO VERIFICADA POR MUCHAS INVESTIGACIO
NES EXPERIMENTALES DE COMPOSICIÓN DE COPOLÍMERO.

REACTIVIDAD RELATIVA DE LOS MONOMEROS

LAS REACTIVIDADES RELATIVAS DE LOS MONÓMEROS, r_1 Y r_2
SON LAS RELACIONES DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD PARA UN
RADICAL DADO ADICIONADO A UN MONÓMERO QUE ES A SU VEZ ADI-
CIONADO A OTRO MONÓMERO. SI $r_1 > 1$ NOS INDICA QUE EL RA-
DICAL M_1^{\cdot} PREFERE ADICIONARSE A M_1 ; AHORA SI $r_1 < 1$ INDI-
CA QUE PREFERE ADICIONARSE A M_2 .

VEMOS QUE LAS CONSTANTES DE INICIACIÓN Y TERMINACIÓN
NO APARECEN EN LA ECUACIÓN DE COPOLÍMERO, LO CUAL NOS DI-
CE QUE LA COMPOSICIÓN DE COPOLÍMERO ES INDEPENDIENTE DE LA
VELOCIDAD DE REACCIÓN GLOBAL Y LA CONCENTRACIÓN DE INICIA-
DOR. LAS REACTIVIDADES RELATIVAS NO SON AFECTADAS POR LA
PRESENCIA DE INHIBIDORES AGENTES DE TRANSFERENCIA DE CADE-
NA O SOLVENTES.

A CONTINUACIÓN PRESENTAMOS ALGUNOS VALORES TÍPICOS DE REACTIVIDAD PARA AME CON ALGUNOS MONÓMEROS:

MONOMERU 1	MONOMERU 2	1	2
	ESTIRENO	0.46	0.52
A M B	ACETATO DE VINILO	20	0.015
	CLORURO DE VINILO.	10	0.1
	M M A	0.14	0.5

COMPOSICION INSTANTANEA DE LA ALIMENTACION Y EL POLIMERO

DENOMINADO F_1 Y F_2 COMO LAS FRACCIONES MOLE DE LOS MONÓMERO M_1 Y M_2 EN EL POLIMERO YA FORMADO A CUALQUIER INSTANTE:

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d([M_1] + [M_2])} (X_1)$$

Y SI f_1 Y f_2 SIMILARMENTE REPRESENTAN LAS FRACCIONES MOLE DE MONÓMERO EN LA ALIMENTACIÓN:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$$

LA ECUACIÓN DEL COPOLÍMERO PUEDE SER ESCRITA:

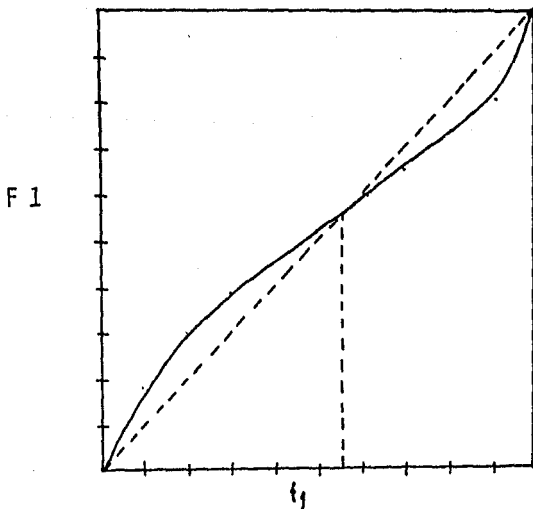
$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

DE AQUÍ SE VE QUE F_1 NO ES IGUAL A f_1 Y QUE AMBOS f_1 Y F_1 VARIAN CONFORME LA POLIMERIZACIÓN AVANZA.

LA ECUACIÓN X_2 SE PUEDE UTILIZAR PARA CALCULAR Y CONSTRUIR LAS CURVAS DE ALIMENTACIÓN CONTRA COMPOSICIÓN DE POLÍMERO INSTANTANEA PARA VARIOS VALORES DE REACTIVIDAD RELATIVA DE MONÓMERO.

FIGURA 3

MUESTRA UNA FIGURA DE RELACIÓN DE COPOLÍMEROS.



MÉTODOS DE PREPARACION

MÉTODOS PRÁCTICOS PARA POLIMERIZACIÓN DE RADICALES LIBRES

LOS MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE POLÍMEROS POR MECANISMOS DE RADICALES LIBRES DEPENDEN EN GRAN PARTE DE LA CANTIDAD DE POLÍMERO A PRODUCIR Y DE LAS CONDICIONES FÍSICAS QUE SON REQUERIDAS.

LOS MÉTODOS ANTES MENCIONADOS PUEDEN SER EXPLICADOS DE UNA MANERA BREVE, COMO A CONTINUACION LO HAREMOS:

POLIMERIZACIÓN EN MASA

ESTE MÉTODO ES SUMAMENTE USADO PARA ESTUDIOS DE CINÉTICA DE REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN DEBIDO A SU BAJA CONVERSION DE LOS MONÓMEROS EN MASA, LO CUAL ES MUY SENSITIVO. LA MAYORÍA DE LAS POLIMERIZACIONES EN MASA A ESCALA LABORATORIO SON LLEVADAS A CABO EN AMPOLLETAS DE VIDRIO CON ATMÓSFERA INERTE DE NITRÓGENO AUNQUE DE PREFERENCIA SE USA VACÍO. LA REACCIÓN NO SE LLEVA A CABO A MÁS DEL 10%, ENTONCES EL POLÍMERO SE ENCUENTRA DISUELTO EN EL MONÓMERO INICIAL DANDO UNA SOLUCION MUY VISCOSA DE LA CUAL SE EXTRAE EL POLÍMERO, PRECIPITÁNDOLO CON METANOL GENERALMENTE, ESTE MÉTODO DA PRODUCTOS DE ALTA PUREZA.

POLIMERIZACION EN SOLUCION

LA MAYOR DIFICULTAD DE LA POLIMERIZACIÓN EN MASA, SON LOS PROBLEMAS DE TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA, LOS CUALES PUEDEN SER RESUELTOS POR REACCIONES LLEVADAS A CABO EN UN SOLVENTE INERTE. LA POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN DA UN ENORME CONTROL SOBRE LAS CONDICIONES DE LA REACCIÓN, ASÍ LA SOLUCIÓN OBTENIDA ES DE UNA VISCOSIDAD MENOR QUE LA PRODUCIDA EN REACCIONES EN MASA. LA BAJA VISCOSIDAD AYUDA A LA TRANSFERENCIA DE CALOR DANDO UN MEJOR CONTROL DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN Y FACILITA EL MANEJO DE EL POLÍMERO.

POLIMERIZACION EN MEDIO ACUOSO

VEMOS QUE DESDE EL PUNTO DE VISTA INDUSTRIAL LA POLIMERIZACIÓN EN MASA ES COMPLICADA POR PROBLEMAS DE TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA, ASÍ COMO EL ALTO COSTO DE PRODUCCIÓN Y DE SOLVENTES PUROS PARA LA POLIMERIZACIÓN EN SOLUCION, LO CUAL RESULTA NO ECONÓMICO. POR ESTAS RAZONES SE CONSIDERÁ EN INVESTIGACION EL USO DE AGUA COMO MEDIO DE POLIMERIZACIÓN. ES CLARO QUE LA SOLUCIÓN DE POLIMERIZACIÓN ES HOMOGÉNEA, ES DECIR, AMBOS MONÓMERO Y POLÍMERO SON SOLUBLES; ALGUNOS CASOS DE ESTE TIPO DE POLIMERIZACIÓN SON, N- VINIL PIRROLIDONA, N- VINIL AMIDAS, ACRILAMIDAS Y ÁCIDOS ACRILICOS Y METACRILICOS.

HAY OTROS CASOS EN LOS QUE EL MONÓMERO ES SOLUBLE EN AGUA PERO PRODUCEN UN POLÍMERO INSOLUBLE EN AGUA. EN ESTOS CASOS DURANTE LA POLIMERIZACIÓN, POR EJEMPLO DE ACRILONITRILO EN SOLUCIÓN ACUOSA, EL POLÍMERO SE SEPARA COMO UN PRECIPITADO BLANCO Y EL CALOR DE REACCIÓN ES FACILMENTE ABSORBIDO POR EL AGUA, YA QUE SE PRESENTA EN UNA GRAN CANTIDAD.

A EL ÚLTIMO CASO TAMBIÉN SE LE LLAMA POLIMERIZACIÓN POR PRECIPITACIÓN Y ES UN BUEN MÉTODO PARA PRODUCIR GRANDES CANTIDADES DE POLIACRILONITRILO BAJO CONDICIONES CONTROLADAS Y DE UNA FORMA DE MANEJO FÁCIL.

EXISTE UNA ESTRECHA RELACION CON LA POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN LA CUAL ES UNA TÉCNICA MUCHO MAS EMPLEADA INDUSTRIALMENTE. LA POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN SERÁ TRATADA A FONDO MAS ADELANTE. YA QUE PARA EL PRESENTE TRABAJO, SE POLIMERIZÓ EN SUSPENSIÓN.

POLIMERIZACION EN EMULSION

ESTE OTRO MÉTODO DE PREPARACIÓN TAMBIÉN ES CONSIDERADO DENTRO DE LA POLIMERIZACIÓN EN MEDIO ACUOSO, PERO LO

VEREMOS APARTE, YA QUE MUCHOS AUTORES LO TOMAN COMO UN METODO INDEPENDIENTE.

ESTE ES UNO DE LOS MÉTODOS MÁS USADOS EN LA INDUSTRIA PARA LA PREPARACIÓN EN ESPECIAL DE ESTERES ACRILICOS.

EN ESTA POLIMERIZACIÓN, LA FASE ACUOSA CONTIENE UNA BAJA CONCENTRACIÓN DE UN AGENTE SUPERFICIAL ACTIVO; AGITACIÓN DE UN MONÓMERO INSOLUBLE EN AGUA CON LO QUE SE OBTIENE UNA EMULSIÓN. LA ADICIÓN DE UN SISTEMA INICIADOR SOLUBLE EN AGUA DÁ UNA RAPIDA POLIMERIZACIÓN, QUE INCLUSO A BAJAS TEMPERATURAS SE OBTIENEN ALTOS PESOS MOLECULARES EN EL POLIMERO. DICHO POLÍMERO ES FORMADO COMO UN LATEX DE PARTICULAS DE POLIMERO, TENIENDO UN DIÁMETRO DEL ORDEN DE $0,05 - 0,2\mu$, ESTABILIZADAS POR EL AGENTE EMULSIFICANTE. INCLUSO A 100% DE CONVERSIÓN EL LATEX ES ESTABLE Y TIENE UN MANEJO EXTREMADAMENTE FÁCIL.

EL MECANISMO DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN ES COM-
JO Y NO ESTA COMPLETAMENTE DILUCIDADO.

LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DEPENDE PARA SU CARACTERÍSTICA DE LA SOLUBILIZACIÓN DE EL MONÓMERO EN UNA EMULSIÓN ACUOSA POR LA ACCIÓN DE AGENTES SUPERFICIALES ACTIVOS CONO-

CIDOS, TODOS ELLOS TIENEN ESTRUCTURAS LAS CUALES CONSTAN DE LARGAS CADENAS DE HIDROCARBONES (MAS DE 30 ÁTOMOS DE CARBONO DE LARGO) TERMINADAS POR UN GRUPO HIDROFILICO POU EL CUAL PUEDE SER ANIONICO, CATIONICO O ANFOTERICO.

POLIMERIZACION EN SUSPENSION

ES UNA POLIMERIZACIÓN EN SISTEMA HETEROGÉNEO, Y EL TÉRMINO SE REFIERE A LA POLIMERIZACIÓN EN UN SISTEMA ACUOSO CON EL MONÓMERO DISPERSO EN UNA FASE, RESULTANDO EL POLÍMERO COMO UN SÓLIDO DISPERSO EN LA OTRA FASE.

EN UNA POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN TÍPICA EL INICIADOR ES DISUELTO EN LA FASE MONOMERICA, Y LA CINÉTICA ES LA MISMA QUE LA DE POLIMERIZACIÓN EN MASA.

CUANDO MONÓMEROS, ACRÍLICOS O MEZCLAS DE ESTOS CON OTROS MONÓMEROS SON POLIMERIZADOS EN SUSPENSIÓN, EL PRODUCTO POLIMÉRICO ES OBTENIDO EN FORMA DE PERLAS O GRÁNULOS.

LA DIFERENCIA BÁSICA ENTRE POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN Y EMULSIÓN ES EL LUGAR DONDE SE LLEVA LA POLIMERIZACIÓN, ASÍ LOS INICIADORES INSOLUBLES EN AGUA SON USADOS EN PROCESOS EN SUSPENSIÓN.

LA SUSPENSIÓN ES PRODUCIDA POR VIGOROSA Y CONTÍNUA AGITACIÓN DE LAS FASES DE MONÓMERO Y SOLVENTE. EL TAMAÑO DE LAS GOTAS SERÁ DETERMINADO POR LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN, LA TENSIÓN INTERFACIAL Y LA PRESENCIA DE IMPUREZAS.

SI LA AGITACIÓN ES DETENIDA, LAS GOTAS SE UNEN DENTRO DE LA PELÍCULA DE MONÓMERO, EL AGUA SIRVE COMO MEDIO DISPERSANTE Y AGENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR PARA LA EXTRACCIÓN DEL CALOR DE POLIMERIZACIÓN.

CONFORME AVANZA EL PROCESO, LA VISCOSIDAD Y AGLOMERAMIENTO (PEGAJOSO) SE INCREMENTAN RÁPIDAMENTE, Y SE LLEGA A UN PUNTO EN EL CUAL LA AGITACIÓN ES INCAPAZ DE CONTROLAR LA SUSPENSIÓN, ES POR ESO QUE SE UTILIZAN AGENTES DE SUSPENSIÓN (SURFACTANTES) PARA ESTABILIZAR LA SUSPENSIÓN.

USUALMENTE SE UTILIZAN LOS SIGUIENTES MÉTODOS PARA RESOLVER LO ANTERIOR:

- 1) ADICIONAR AGENTES COLOIDALES DE SUSPENSIÓN
- 2) ADICIÓN DE ESPESADORES.
- 3) ADICIÓN DE SALES

LAS VENTAJAS DE ESTE SISTEMA SON:

- 1) FÁCIL CONTROL DE CALOR DE POLIMERIZACIÓN
- 2) EL PRODUCTO PUEDE SER UTILIZADO DIRECTAMENTE YA QUE RESULTA EN GRANULOS.

LAS DESVENTAJAS SON:

- SE REQUIERE DE UNA AGITACIÓN CONTINUA.
- POSIBLE CONTAMINACIÓN POR LOS ESTABILIZADORES.
- LAVADO, SECADO Y POSIBLE COMPACTACIÓN SON PASOS NECESARIOS DE HACER AL PRODUCTO.

DE LOS INICIADORES MAS USADOS ESTÁN LOS PEROXIDOS ORGANICOS Y COMPUESTOS AZO, LOS CUALES SON SOLUBLES EN LA FASE MONOMÉRICA E INSOLUBLES EN AGUA.

OTROS CONSTITUYENTES DE LA CARGA DE REACCIÓN PUEDEN SER AQUELLOS QUE AYUDEN A FORMAR PERLAS UNIFORMES O QUE INFLUENCIEN LAS PROPIEDADES DEL PRODUCTO COMO PLASTIFICACIÓN O RETICULACIÓN ENTRE ESTOS ESTAN LUBRICANTES COMO LAURIL O CETIL ALCOHOL Y ÁCIDO ESTEARICO.

EL OBJETIVO DE LOS ADITIVOS EN LA CARGA ES EL DE OBTENER EL POLÍMERO EN PERLAS DE TAMANO UNIFORME, TAMAÑO DE PARTICULA DESEADO, RANGO DE PESO MOLECULAR DESEADO Y LIBRE DE CONTAMINACIÓN POR PARTE DE LOS OTROS COMPONENTES DE LA SUSPENSIÓN. ÉSTO REQUIERE PUES DE UNA SELECCIÓN Y CANTIDADES DE AGENTES DE SUSPENSIÓN, INICIADORES Y OTROS COMPONENTES MENORES, DEL MISMO MODO ES NECESARIO FIJAR LAS CONDI-

CIONES DEL PROCESO, LA RELACIÓN AGUA - MONÓMERO, TEMPERATURA, VELOCIDAD DE AGITACIÓN Y GEOMETRÍA DEL AGITADOR.

EL EQUIPO PARA PROCESOS EN SUSPENSIÓN CONSTA DE UN REACTOR ENCHAQUETADO VIDRIADO O DE ACERO INOXIDABLE, CAPAZ DE SOPORTAR SOBRE 50 PSIG Y QUE CUENTE CON ALGUNOS ADITAMENTOS DE SEGURIDAD Y CONTROL.

EL AGITADOR ES UNA PROPELA O TIPO POLETA, ACCIONADA POR UNA FLECHA Y UN MOTOR CAPAZ DE MANTENER UNA AGITACIÓN CONTINUA.

EL PROCESO SE INICIA CARGANDO EL AGUA, AGENTES DE SUSPENSIÓN Y OTROS COMPONENTES MENORES, LA MEZCLA MONOMÉRICA (20 Z 50% DEL TOTAL) Y EL INICIADOR. ES CONVENIENTE TRABAJAR CON UNA ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.

LAS PERLAS SON LAVADAS (CON VAPOR SI SE DESEA) Y DESPUÉS SECADAS EN CHAROLAS DE ALUMINIO A 80 A 120°C O EN UN SECADOR ROTATORIO DE ACERO INOXIDABLE AL VACÍO.

UN TRATAMIENTO POSTERIOR ES EL POSIBLE LAVADO CON UNA CANTIDAD DE ALCALI, PARA LA ELIMINACIÓN DE IMPUREZAS.

EN LOS ACRÍLICOS PARA MOLDEO POR INYECCIÓN Y EXTRUSIÓN NORMALMENTE SE EMPLEAN PERLAS (PELLETS) DE 1/8 IN, SIN EMBARGO SE PUEDE USAR PERLAS DE 18 A 80 MESH DE TAMAÑO.

ASPECTOS TERMODINAMICOS EN POLIMERIZACION

DE RADICALES LIBRES

EN UN EXPERIMENTO, BAJO CONDICIONES DE TEMPERATURA Y PRESIÓN CONSTANTE, UNA REACCIÓN QUÍMICA PUEDE LLEVARSE A CABO ESPONTANEAMENTE SI LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS SE MANTIENE EN UN SISTEMA DE REACCIÓN REDUCIDO. EL CAMBIO DE LA ENERGÍA LIBRE ES DEFINIDO POR LA ECUACIÓN:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

DONDE ΔH Y ΔS SON LOS CAMBIOS DE ENTALPÍA Y ENTROPÍA Y T ES LA TEMPERATURA ABSOLUTA DEL SISTEMA.

EN CUALQUIER PROCESO DE ASOCIACIÓN, TAL COMO LA POLIMERIZACIÓN, EL CAMBIO DE ENTROPÍA ΔS ES NECESARIAMENTE NEGATIVO PUESTO QUE LA REACCIÓN ENVUELVE COMBINACIÓN DE MOLECÚLAS DE MONÓMERO INDEPENDIENTES DENTRO DE LA MÁS RESTRINGIDA ESTRUCTURA DEL POLÍMERO. DE ESTA FORMA, SI DECIMOS QUE LA POLIMERIZACIÓN SE LLEVA A CABO ESPONTANEAMENTE EL CAMBIO DE ENTALPÍA ΔH PUEDE SER NEGATIVO, Y LO SUFICIENTEMENTE MAYOR QUE EL TÉRMINO $T \Delta S$.

COMO EN LA PRÁCTICA LA TEMPERATURA DE POLIMERIZACIÓN ES ELEVADA, EL BALANCE DE LOS TÉRMINOS DE ENTALPÍA Y ENTRO

PÍA EN LA ANTERIOR ECUACIÓN SERÁN ALTERADOS Y EVENTUALMENTE UNA CONDICIÓN SERA DADA EN LA CUAL $\Delta H = \Delta TS$ Y $\Delta G = 0$, LO -- CUAL NOS DA LA CONDICION DE EQUILIBRIO.

EL MANEJO DE ESTOS TÉRMINOS (ΔH Y $T\Delta S$) NOS DARA LA PAUTA PARA EL SEGUIMIENTO DE LA REACCION DESDE UN PUNTO DE VISTA TERMODINÁMICO.

DISEÑO DE EXPERIMENTOS

DISEÑO DE EXPERIMENTOS

NUESTRO DISEÑO DE EXPERIMENTOS DEBERÍA TOMAR EN CUENTA TRES VARIABLES, PORCENTAJE FORMULACIÓN, PORCENTAJE DE MODIFICADOR DE CADENA Y DE ACELERADOR. AHORA, CONSIDERANDO UN DISEÑO DE EXPERIMENTOS FACTORIAL EN DONDE EL NÚMERO DE EXPERIMENTOS ESTA DEFINIDO COMO:

$$\text{No. DE EXPERIMENTOS} = 2^N$$

EN DONDE N ES IGUAL AL NÚMERO DE VARIABLES CONSIDERADAS DENTRO DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

PARA NUESTRO CASO ESTA N ES IGUAL A 3 COMO ANTES SE EXPUSO. ENTONCES:

$$\text{No. DE EXP.} = 2^3 = 8$$

ESTOS EXPERIMENTOS TUVIERON UN ARREGLO EN BASE A QUE LAS VARIABLES TUVIESEN DOS VALORES, UNO MÁXIMO Y UNO MÍNIMO.

EN LA FORMULACIÓN DE ENTRADA LA CONCENTRACIÓN DE ALFA METIL ESTIRENO FUE DEFINIDA EN LA CARGA MONOMÉRICA COMO -

SIGUE:

MINIMO

3%

MAXIMO

10%

MIENTRAS QUE LOS VALORES PARA LA CONCENTRACIÓN DEL INICIADOR FUERON:

MINIMO

0.2%

MAXIMO

0.35%

Y PARA LA CONCENTRACIÓN DEL MODIFICADOR DE CADENA FUERON:

MINIMO

0.1%

MAXIMO

0.6%

ADEMÁS SE REALIZARON DOS EXPERIMENTOS MÁS CON EL OBJETO DE DEFINIR EL ERROR EXPERIMENTAL, ESTOS EXPERIMENTOS SE HICIERON TOMANDO VALORES INTERMEDIOS ENTRE EL RANGO DE VARIACIÓN DE CADA FACTOR.

CONCENTRACIÓN DE ALFA METIL ESTIRENO: 6.5%

CONCENTRACIÓN DE INICIADOR: 0.27%

CONCENTRACIÓN DE MODIFICADOR DE CADENA: 0.35%

LOS DIEZ EXPERIMENTOS QUEDARON DEFINIDOS COMO SE MUESTRA EN LA TABLA SIGUIENTE:

TABLA # 1

ARREGLO DE EXPERIMENTOS DE ACUERDO A LAS TRES VARIABLES:

- (AMF) CONCENTRACIÓN ALFA METIL ESTIRENO
- (I) CONCENTRACIÓN MODIFICADOR DE CADENA
- (Y) CONCENTRACIÓN ACELERADOR

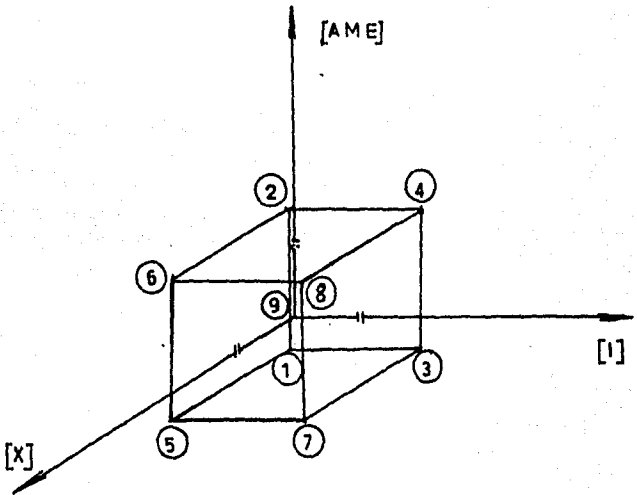
VARIABLES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(AMF)	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	INT.	INT.
(I)	MIN.	MIN.	MAX.	MAX.	MIN.	MIN.	MAX.	MAX.	INT.	INT.
(Y)	MIN.	MIN.	MIN.	MIN.	MAX.	MAX.	MAX.	MAX.	INT.	INT.

LAS ABREVIATURAS DE MAX., MIN. E INT., INDICAN QUE SE UTILIZARON LOS VALORES MÁXIMO, MÍNIMO E INTERMEDIO, CORRESPONDIENTES.

UNA REPRESENTACION GRÁFICA DE NUESTRO DISEÑO DE EXPERIMENTOS ESTA MOSTRADA EN LA SIGUIENTE ILUSTRACIÓN.

FIG. 4

REPRESENTACION GRAFICA DEL DISEÑO
DE EXPERIMENTOS



LOS NÚMEROS REPRESENTAN EL NÚMERO DE EXPERIMENTO.

EXPERIMENTACION

SE DECIDIÓ QUE ESTE TRABAJO LLEVARA LA SIGUIENTE DIRECCIÓN:

- OBTENER UNA REACCIÓN DE COPOLIMERIZACIÓN, EN LA CUAL UNO DE LOS COMONÓMEROS SERIA AME, ASI MISMO EL COMONÓMERO RESTANTE SERÍA MMA.
- EL SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN SERIA POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN. LAS CAUSAS QUE INFLUYERON PARA TRABAJAR BAJO ESTE SISTEMA FUERON LAS SIGUIENTES:
 1. RÁPIDO Y EFECTIVO CONTROL DEL CALOR DE POLIMERIZACIÓN.
 2. INMEDIATO USO DEL PRODUCTO AL TÉRMINO DE LA REACCIÓN, DEBIDO A QUE ESTE SE OBTIENE EN FORMA DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS, QUE PUEDEN SER INYECTADAS O EXTRUIDAS DIRECTAMENTE.
 3. UN SISTEMA DE SUSPENSIÓN BIEN DEFINIDO POR LA EMPRESA, Y DE EFECTIVIDAD COMPROBADA PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ESTERES ACRÍLICOS.
- TRABAJAR A NIVEL PLANTA PILOTO, CON UN REACTOR QUE TENGA CAPACIDAD ENTRE 5 Y 10 GALONES. LAS VENTAJAS DE TRABAJAR A ESTE NIVEL SON:

1. LA POSIBILIDAD DE TRABAJAR EN UN RANGO DE TEMPERATURA Y PRESIÓN ALTAS.

2. OBTENER EN UNA SOLA CORRIDA UNA CANTIDAD SUFICIENTE DE POLÍMERO CON EL QUE SE PUEDEN EFECTUAR TODAS LAS PRUEBAS NECESARIAS SIN LIMITACIONES DE MATERIAL.

HABIENDO DEFINIDO LAS CARACTERÍSTICAS QUE ENMARCARAN ESTE TRABAJO, SE PROCEDIÓ A LA ADAPTACIÓN DE UN REACTOR QUE YA LISTO PARA LAS PRUEBAS NECESARIAS QUEDO CON LAS SIGUIENTES CARACTERÍSTICAS:

1. CAPACIDAD DE DIEZ GALONES.
2. RECUBRIMIENTO VIDRIADO EN PAREDES, TAPA, BAFLE, VALVULAS DE CARGA Y - DESCARGA, Y EN EL AGITADOR.
3. BAFLE DE DEFLECCIÓN.
4. AGITADOR DE TIPO IMPELENTE.
5. ENCHAQUETADO
6. MEZCLADOR AGUA - VAPOR PARA LA - CHAQUETA.
7. EMBUDO DE CARGA DE MATERIALES.
8. SISTEMA DE AGITACIÓN FIJO A 125 RPM
9. MEDIDOR DE PRESIÓN.
10. TERMO-POZO EN EL BAFLE.

11. INDICADOR DE TEMPERATURA DE CARGA.
12. INDICADOR DE TEMPERATURA EN LA -
CHAQUETA.
13. POLIPASTO PARA ABRIR EL REACTOR.
14. PRESIÓN INTERNA DE DISEÑO DE 25 -
PSIA.
15. PRESIÓN DE DISEÑO EN LA CHAQUETA -
DE 45 PSIA.

A CONTINUACIÓN SE PRESENTA UN DIAGRAMA DE TUBERIAS E INSTRUMENTOS DEL REACTOR QUE FUE UTILIZADO EN ESTE TRABAJO. DONDE LA NOMENCLATURA ES:

- | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. VÁLVULA DE SEGURIDAD | 2. VÁLVULA MEZCLADORA |
| 3. MIRILLA | 4. FLECHA DE AGITACIÓN |
| 5. TERMÓMETRO EN LA CHAQUETA | 6. VÁLVULA DE ENTRADA DE REACTIVOS. |
| 7. VÁLVULA DE SALIDA DE LA CHAQUETA. | 8. VÁLVULA DE SALIDA DE PRODUCTOS. |
| A. MONÓMETRO EN EL REACTOR | B. TERMÓMETRO EN EL REACTOR. |

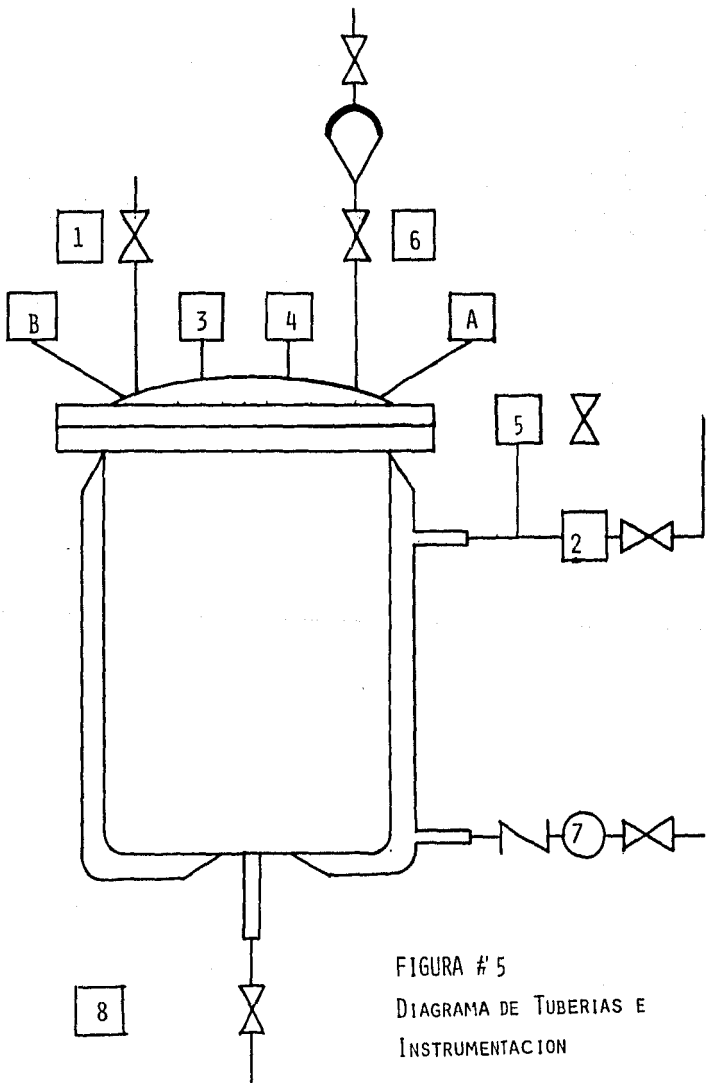


FIGURA # 5
 DIAGRAMA DE TUBERIAS E
 INSTRUMENTACION

PARA ESTABLECER EN QUE RANGO ALTERNARÍAN LAS VARIABLES, O EN DADO CASO SER FIJAS, SE PROCEDIÓ A REALIZAR UNA SERIE DE CARGAS QUE SE ENLISTAN EN LA TABLA 2,

LAS PRETENCIONES DE ESTAS PRUEBAS SON:

1. AJUSTE DEL REACTOR Y DECIDIR SI SIRVE PARA UNA POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN A LAS CONDICIONES REQUERIDAS.
2. AJUSTE DEL SISTEMA DE SUSPENSIÓN, CON EL FIN DE OBTENER LAS CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LLEVAR A CABO UNA POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN DE NUESTROS COMONÓMEROS ESPECIFICAMENTE HABLANDO.
3. DEFINIR EXACTAMENTE EL INICIO DE LA REACCIÓN, ESTO ES, SABER LA TEMPERATURA A LA CUAL LOS CO MONÓMEROS EMPIEZAN A REACCIONAR EN EL SISTEMA.

TABLA # 2

PRUEBAS DE AJUSTE

IDENTIFICACION	FORMULACION											CONDICIONES OPERACION			RESULTADOS Y OBSERVACIONES
	NO. DE EXPERIMENTOS	FECHA	MMA	ACRILATO DE ETILO	AME	1) AGENTE SUSPENSION	2) AGENTE SUSPENSION	Na ₂ SO ₄	ACELERADOR 1	ACELERADOR 2	RELACION AGUA-MONOMERO	TEMP. POLIMERIZACION	TEMP. AGOTAMIENTO	TIEMPO POLIMERIZACION	
											TS	°C	°C	HR.	
1	21-vi-78	92	5	3	0.05	-	-	0.25	-	8.6:1	-	-	-	2.5	REACCION DISPARADA PROD. GEL CAFE.
2	24-vii-78	94	6	-	0.05	-	-	0.25	-	8.6:1	80	100	4.0	REACC. DISPARADA PROD. GEL BLANCO	
3	26-vii-78	94	6	-	0.17	0.17	0.2	0.25	-	8:1	70	85	3.0	POLIMERO FINISIMO EN POLVO BLANCO	
4	27-vii-78	92	5	3	0.17	0.17	0.2	0.25	-	8:1	95	100	2.75	POLIMERO FINISIMO EN POLVO BLANCO	
5	28-vii-78	92	5	3	0.17	0.17	0.2	0.25	-	8:1	110	120	2.75	POLIMERO EN PERLAS PEQUENAS, AMARILLEN-TAS.	
6	3-viii-78	92	5	3	0.17	0.17	0.2	-	0.25	8:1	120	120	2.75	POLIMERO EN PERLAS PEQUENAS, BLANCO	
7	4-viii-78	92	5	3	0.16	0.16	0.2	-	0.25	8:1	120	120	2.75	POLIMERO EN PERLAS PEQUENAS, BLANCO	
8	5-viii-78	92	5	3	0.145	0.145	0.2	-	0.25	8:1	120	120	2.75	POLIMERO EN PERLAS PEQUENAS, BLANCO	
9	7-viii-78	92	5	3	0.137	0.137	0.2	-	0.25	8:1	120	120	2.75	POLIMERO EN PERLAS PEQUENAS, BLAN- QUISIMO.	
10	8-viii-78	92	5	3	0.117	0.117	0.2	-	0.25	8:1	120	120	2.75	POLIMERO EN PERLAS MEDIANAS, BLAN- CAS.	

CONSTANTES DURANTE LA EXPERIMENTACION

VELOCIDAD DE AGITACION 125 RPM
 MODIFICADOR DE CADENA 0.4 %
 TEMPERATURA DE ADICION 60 °C

ACIDO ESTERICO 1.0%
 LAVADO CON NaOH 20 GR.
 TIEMPO AGOTAMIENTO 1.0 HR.

LOS RESULTADOS DE LAS PRIMERAS CORRIDAS FUERON UN SÓLIDO COMPACTO Y AGUAS MADRES COMO RESULTADO DE UNA GELACIÓN.

ESTE FENÓMENO ES CONSECUENCIA DEL DISPARO DE LA REACCIÓN DEBIDO A NO TENER CONTROL DE LA TEMPERATURA DE LA CARGA POR EL POCO ESPACIO ENTRE LAS MOLÉCULAS DE LOS COMONÓMEROS.

LA FORMA EN QUE SE RESOLVIÓ ESTE PROBLEMA FUE AUMENTAR LA RELACIÓN AGUA/MONÓMERO Y TAMBIEN MODIFICAR EL SISTEMA DE AGENTES DE SUSPENSIÓN. OTRA VENTAJA QUE SE OBTUVO AL AUMENTAR LA RELACIÓN AGUA/MONÓMERO, FUE AUMENTAR LA EFECTIVIDAD DEL SISTEMA DE AGITACIÓN, QUE CON MAYOR VOLUMEN DE MEZCLA REACCIONANTE EN EL REACTOR HACE QUE EL NIVEL DE LA MEZCLA REBASE LOS DOS BRAZOS DEL DEFLECTOR, PROVOCANDO ASÍ UNA MAYOR TURBULENCIA.

A PARTIR DE LA CORRIDA NÚMERO 4, TODAS LAS RESTANTES CONTENIAN COMO COMONÓMERO EL AME, DEBIDO A QUE EL REACTOR DEMOSTRÓ QUE SI ES ÚTIL PARA UNA POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN. LA Poca REACTIVIDAD DEL AME PROVOCÓ QUE SE TRABAJARA A UNA TEMPERATURA SUPERIOR A LA QUE SE ESTABA UTILIZANDO, PERO POR LAS RESTRICCIONES DE PRESIÓN DEL REACTOR NO FUE

POSIBLE AUMENTAR LA TEMPERATURA A MÁS DE 120°C, ESTO TRAJÓ COMO CONSECUENCIA TAMBIÉN LA DESCOMPOSICIÓN DEL ACELERADOR 1 A ESTA TEMPERATURA, POR LO QUE FUE NECESARIO CAMBIAR A OTRO ACELERADOR (ACELERADOR 2).

EL PRODUCTO DE LAS ÚLTIMAS CORRIDAS FUE UN POLÍMERO - DE TAMAÑO DE PARTÍCULA PEQUEÑO, POR LO QUE FUE NECESARIO AJUSTAR EL SISTEMA DE SUSPENSIÓN HASTA OBTENER UN TAMAÑO DE PARTÍCULA ADECUADO, DIAMETRO MÍNIMO DE PARTÍCULA.

COMO RESULTADO DE ESTAS CORRIDAS QUEDÓ DEFINIDO EL - SISTEMA DE TRABAJO, POR LO QUE SE REALIZÓ UNA SERIE DE CORRIDAS EN BASE A UN DISEÑO DE EXPERIMENTOS, TAL QUE TOMA EN CUENTA LAS TRES VARIABLES QUE AFECTAN ESTE TRABAJO EXPERIMENTAL Y SON:

1. FORMULACIÓN A LA CARGA
2. CONCENTRACIÓN DE ACELERADOR
3. CONCENTRACIÓN DE MODIFICADOR DE CADENA.

SE MANTUVIERON LOS SIGUIENTES PARAMETROS CONSTANTES:

- TEMPERATURA

- VELOCIDAD DE AGITACIÓN.
- SISTEMA DE SUSPENSIÓN.

LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN SE MANTUVO CONSTANTE A CAUSA DE LA ESTRUCTURA DEL SISTEMA MECANICO DEL REACTOR.

EL SISTEMA DE SUSPENSIÓN SE DEFINIÓ EN LOS EXPERIMENTOS DE PRUEBA Y AJUSTE, Y SE MANTUVO CONSTANTE YA QUE EL POLÍMERO RESULTANTE ERA DE UN TAMAÑO DE PARTICULA ACEPTABLE A NUESTROS PROPÓSITOS.

EN LA TABLA 3 SE MUESTRA ESTA SERIE DE EXPERIMENTOS, EN DONDE LAS CONSTANTES DURANTE LA EXPERIMENTACIÓN FUERON:

Na_2SO_4 - 0.2%

ACIDO ESTEARICO - 1.0%

RELACIÓN AGUA MONÓMERO - 4.8:1

TEMPERATURA DE POLIMERIZACIÓN - 120°C

TEMPERATURA DE AGOTAMIENTO - 120°C

VELOCIDAD DE AGITACIÓN - 125 RPM

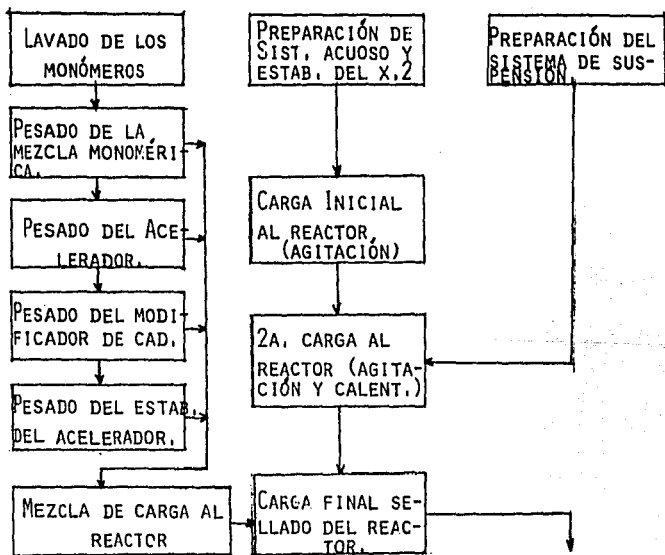
IDENTIFICACION	FORMULACION					CONDICIONES DE OPERACION		RESULTADOS DE CALIDAD						
	NO. DE EXPERIMENTO	FECHA	MMA	AME	AGENTE SUSPENSION 1	AGENTE SUSPENSION 2	MODIFICADOR DE CADENA	ACELERADOR 2	TEMPERATURA DE ADICION	TIEMPO DE POLIMERIZACION	TIEMPO DE AGOTAMIENTO	DENSIDAD APARENTE	TAMANO MEDIO DE PARTICULA	PESO MOLECULAR
1	8-VIII-78	6.5	10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	60	6	-	0.553	0.018	1875
2	9-VIII-78	92	3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.35	65	2.25	0.8	0.434	0.017	46946
3	10-VIII-78	85	10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.35	60	5.25	1	0.636	0.011	2219
4	11-VIII-78	92	3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	50	2	1	0.377	0.012	21265
5	12-VIII-78	92	3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	50	2.75	1	0.450	0.003	26289
6	12-VIII-78	85	10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	60	8	0.5	0.684	0.022	21762
7	14-VIII-78	92	3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.35	58	2.25	0.55	0.467	0.007	23660
8	15-VIII-78	85	10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.35	50	4	0.80	0.491	0.014	35678
9	15-VIII-78	88.5	6.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.35	50	3.5	0.70	0.485	0.012	50233
10	16-VIII-78	88.5	6.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.35	50	4.70	0.70	0.562	0.013	37556

TABLA 3
 VARIABLES Y RESULTADOS DE LA COPOLIMERIZACION
 DE AME Y MMA

EN UNA FORMA CONDENSADA, A CONTINUACIÓN TRATAREMOS DE RESUMIR EL SISTEMA DE TRABAJO DE NUESTRA EXPERIMENTACIÓN.

LA MANERA MÁS CONDENSADA Y A LA VEZ CLARA PARA MOSTRAR ESTE SISTEMA, ES POR MEDIO DE UN DIAGRAMA DE BLOQUES.

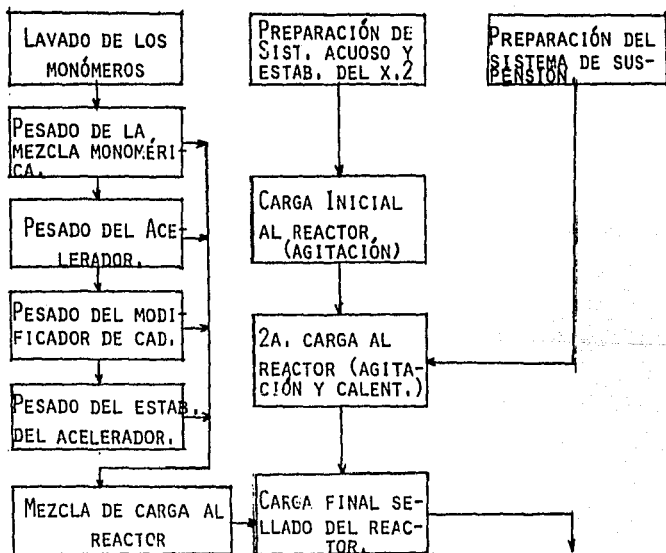
DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCEDIMIENTO DE TRABAJO



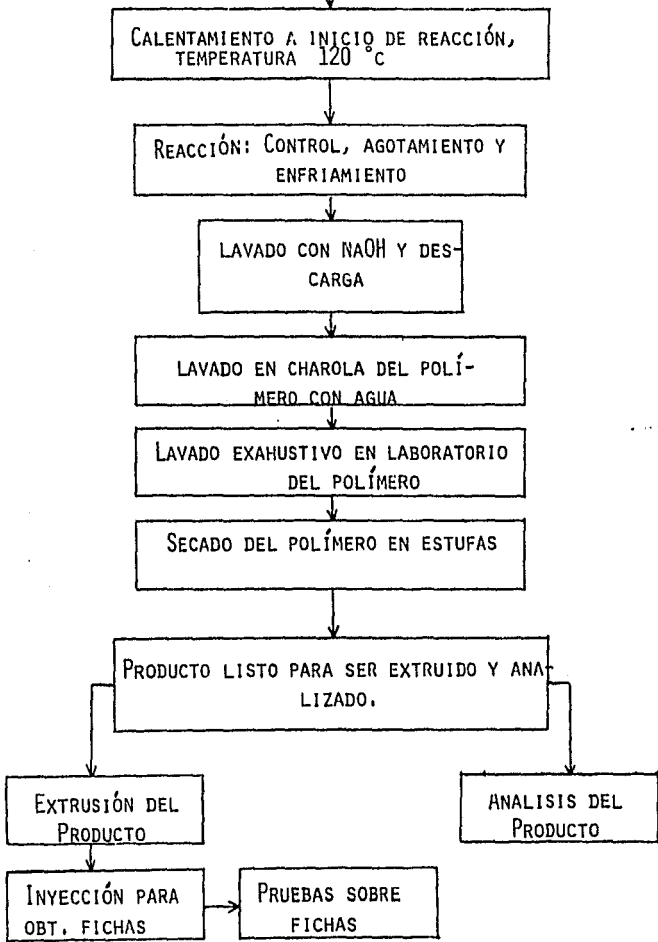
EN UNA FORMA CONDENSADA, A CONTINUACIÓN TRATAREMOS DE RESUMIR EL SISTEMA DE TRABAJO DE NUESTRA EXPERIMENTACIÓN.

LA MANERA MÁS CONDENSADA Y A LA VEZ CLARA PARA MOSTRAR ESTE SISTEMA, ES POR MEDIO DE UN DIAGRAMA DE BLOQUES.

DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCEDIMIENTO DE TRABAJO



CONT.



DISCUSSION

ANALISIS DE LOS RESULTADOS

EL PRESENTE CAPÍTULO TIENE POR OBJETO HACER UN ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIMENTACIÓN, - CONTANDO PARA ESTO CON LA AYUDA DE LA TEORÍA, LA CUAL NOS ORIENTA PARA DEFINIR CUAL ES EL COMPORTAMIENTO DE NUESTRO SISTEMA Y AL MISMO TIEMPO DECIRNOS SI NUESTRO PROCESO ES VARIABLE DE LLEVAR A CABO O ES NECESARIO HACERLE ALGUNAS CORRECCIONES PARA OPTIMIZARLO.

ANALISIS DE LA VARIABLE

MODIFICADOR DE CADENA.

DE LAS GRÁFICAS SE OBSERVA QUE LA RELACIÓN ENTRE MODIFICADOR DE CADENA Y PESO MOLECULAR Y TAMAÑO MEDIO DE PARTÍCULA ES INVERSAMENTE PROPORCIONAL, LO CUAL ES FACILMENTE EXPLICABLE YA QUE AL CONTAR CON UNA CANTIDAD MENOR DE MODIFICADOR DE CADENA EN LA REACCIÓN, SE PERMITE QUE LOS COMONÓMEROS REACCIONEN MÁS LIBREMENTE, LO CUAL DA LUGAR A CADENAS DE MAYOR TAMAÑO EN EL POLÍMERO LO CUAL SE REFLEJA EN UN MAYOR PESO MOLECULAR Y AL MISMO TIEMPO EN PARTICULAS DE MAYOR TAMAÑO.

LO ANTERIOR NO SUCEDE CON LA DENSIDAD DEL POLÍMERO, SINO QUE SE OBSERVA QUE LA RELACIÓN ENTRE MODIFICADOR - DE CADENA Y DENSIDAD DE POLÍMERO ES DIRECTAMENTE PROPORCIONAL YA QUE A UNA MAYOR CANTIDAD DE MODIFICADOR DE CADENA EN LA REACCIÓN, SE OBTIENEN MOLÉCULAS DE POLÍMERO DE MENOR TAMAÑO LAS CUALES EN CONJUNTO TIENEN UN MENOR ESPACIO VACÍO ENTRE MOLÉCULAS.

ANÁLISIS DE LA VARIABLE ACELERADOR O INICIADOR

EN LAS GRÁFICAS 5 Y 6 SE OBSERVA UNA RELACIÓN INVERSAMENTE PROPORCIONAL ENTRE LA CANTIDAD DE ACELERADOR - USADA EN LOS EXPERIMENTOS Y EL PESO MOLECULAR Y EL TAMAÑO MEDIO DE PARTÍCULA, LO CUAL SE EXPLICA EN BASE A - QUE A LA TEMPERATURA DE 120°C EL INICIADOR TIENE UN -- TIEMPO DE VIDA MEDIA DE 2 HORAS QUE COMPARADO CONTRA EL TIEMPO DE POLIMERIZACIÓN PROMEDIO ES BASTANTE MENOR, LO CUAL NOS LLEVA A PENSAR EN UNA RÁPIDA DESCOMPOSICIÓN DE ÉSTE Y POR LO TANTO UN ALTO GRADO DE POLIMERIZACIÓN Y - MUY POSIBLES REACCIONES DE TERMINACIÓN ENTRE MOLÉCULAS NO MUY GRANDES Y ESTO NOS LLEVA A TENER PESOS MOLECULARES Y TAMAÑO DE PARTICULA MENORES EN TANTO LA CANTIDAD DE ACELERADOR AUMENTE.

AHORA, EN LA GRÁFICA 4 SE OBSERVA UN MÁXIMO EN LA CURVA Y ESTO SE EXPLICA DE LA MANERA SIGUIENTE: EN LA PARTE INICIAL DE LA CURVA SE OBSERVA QUE LA RELACIÓN ES DIRECTAMENTE PROPORCIONAL, LO QUE SE EXPLICA EN LA MISMA FORMA QUE LAS CURVAS ANTERIORES.

Y LA SEGUNDA PARTE DE LA CURVA SE OBSERVA QUE EN SU INICIO SE TIENE EL MÁXIMO, EL CUAL DEBE SER UN MÁXIMO DE SATURACIÓN DE LA REACCIÓN EN CUANTO A INICIADOR, YA QUE SE OBSERVA UNA RELACIÓN INVERSAMENTE PROPORCIONAL ENTRE LA DENSIDAD Y LA CANTIDAD DE ACELERADOR, LO CUAL ES RESULTADO DE QUE SE TENGAN LARGAS CADENAS DE POLÍMERO, ESTO ES POSIBLE SI AL TENER UNA CANTIDAD DE ACELERADOR MAYOR, DESPUÉS DEL PUNTO DE SATURACIÓN, SE TENGAN QUE CADENAS DE POLÍMERO INERTE, VUELVAN A REACCIONAR PARA SEGUIR CRECIENDO, DANDO PUES GRANDES MOLÉCULAS DE POLÍMERO CON BAJA DENSIDAD.

ANÁLISIS DE LA VARIABLE CONCENTRACION DE ALFA METIL ESTIRENO EN LA ALIMENTACION .

EN LA RELACIÓN DE PESO MOLECULAR CONTRA PORCIENTO DE ALFA METIL ESTIRENO SE OBSERVA UNA PROPORCIONALIDAD

INVERSA, LO QUE SE EXPLICA EN BASE A LA BAJA REACTIVIDAD DEL ALFA METIL ESTIRENO. EN LAS GRÁFICAS DE DENSIDAD Y TAMAÑO DE PARTÍCULA CONTRA PORCIENTO DE AME SE OBSERVA UNA RELACIÓN DIRECTAMENTE PROPORCIONAL LO CUAL SE PUEDE EXPLICAR EN LA RELACIÓN CON DENSIDAD EN BASE A LA BAJA REACTIVIDAD DEL AME. LA CURVA DE TAMAÑO DE PARTICULA -- CONTRA PORCIENTO DE AME SE PUEDE EXPLICAR EN BASE A QUE SE FORMA UN POLÍMERO DE LA FORMA RETICULADA DE GRANDES MOLÉCULAS DE POLÍMERO.

LA CURVA DE TIEMPO CONTRA PORCIENTO DE AME, NOS MUESTRA CLARAMENTE LA POCA REACTIVIDAD DEL AME Y PODEMOS VER QUE SE TIENE UNA RELACIÓN LINEAL DIRECTAMENTE PROPORCIONAL.

DE LO ANTES EXPUESTO SE OBSERVA QUE:

- 1) AME TIENE UNA BAJA REACTIVIDAD
- 2) EL POLÍMERO DEBE SER DE LA FORMA RETICULADA
- 3) EL SISTEMA SE PRESTA, PARA QUE SE PUEDA CONTROLAR EL PESO MOLECULAR.
- 4) EL SISTEMA REACCIONANTE JUNTO CON EL SISTEMA DE SUSPENSIÓN NOS DAN UN ARMA PARA PODER CONTROLAR EL TAMAÑO MEDIO DE PARTÍCULA.

- 5) A MAYOR CANTIDAD DE AME UTILICEMOS, MAYOR DEBERÁ SER EL TIEMPO DE REACCIÓN
- 6) PODEMOS DEFINIR LA CANTIDAD DE INICIADOR A USAR EN BASE A LA DENSIDAD, PESO MOLECULAR Y TAMAÑO - MEDIO DE PARTÍCULA, LO CUAL NOS DEMUESTRA QUE EL PROCESO ES ALTAMENTE APLICABLE A NIVEL INDUSTRIAL.

PARA HACER LAS PRUEBAS MECÁNICAS SE TRató DE EXTRUIR EL POLÍMERO, PERO LA POTENCIA DE LA EXTRUSORA NO FUE SUFICIENTE PARA ESTE POLÍMERO. LAS CONDICIONES MÁXIMAS A LAS QUE SE TRABAJÓ FUERON:

POTENCIA DEL MOTOR	5 HP
TEMPERATURA	280 °c

PARA UNA CORRIDA SE INYECTO EL PRODUCTO A LAS SIGUIENTES CONDICIONES:

PRESIÓN DE INYECCIÓN	1000 LB/IN ²
TEMPERATURA	300 °c

ESTO INDICA QUE EL POLÍMERO PUEDE SER EXTRUIDO POR ENCIMA DE LOS VALORES MÁXIMOS DE LA EXTRUSORA, LO CUAL INDICA QUE EL POLÍMERO TIENE UN ARREGLO RETICULAR DANDO POR

RESULTADO UN COPOLÍMERO DE ALTA RESISTENCIA AL IMPACTO Y AL CALOR.

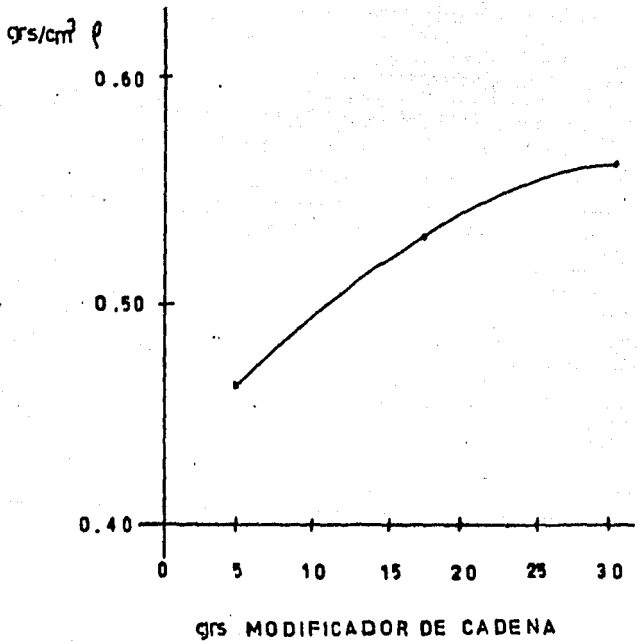
A CONTINUACIÓN SE MUESTRAN GRAFICAMENTE LAS VARIACIONES PROMEDIO DE LOS RESULTADOS DE LA DENSIDAD, PESO MOLECULAR Y TAMAÑO MEDIO DE PARTÍCULA Y TIEMPO DE REACCIÓN CON RESPECTO A % DE MODIFICADOR DE CADENA, % ACELERADOR Y % DE ALFA METIL ESTIRENO.

LA ABREVIATURA DE LAS GRAFICAS ES LA SIGUIENTE:

ρ = DENSIDAD

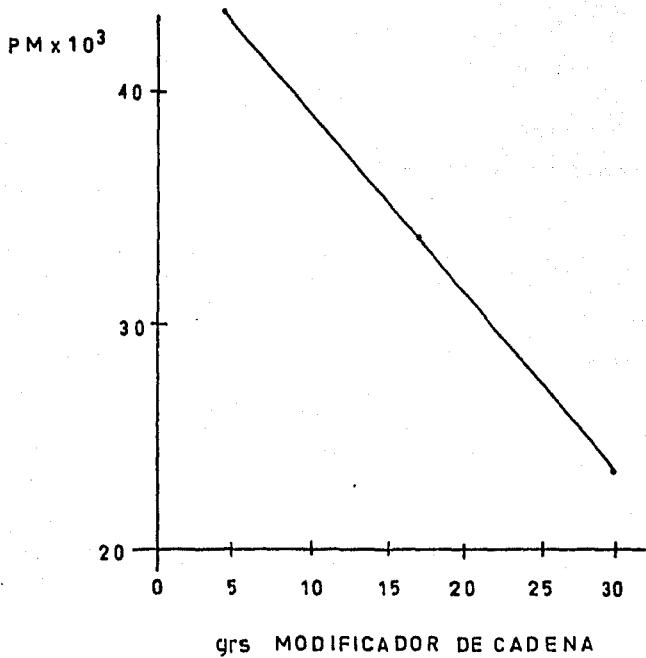
T_M = TAMAÑO MEDIO DE PARTÍCULA

P_M = PESO MOLECULAR



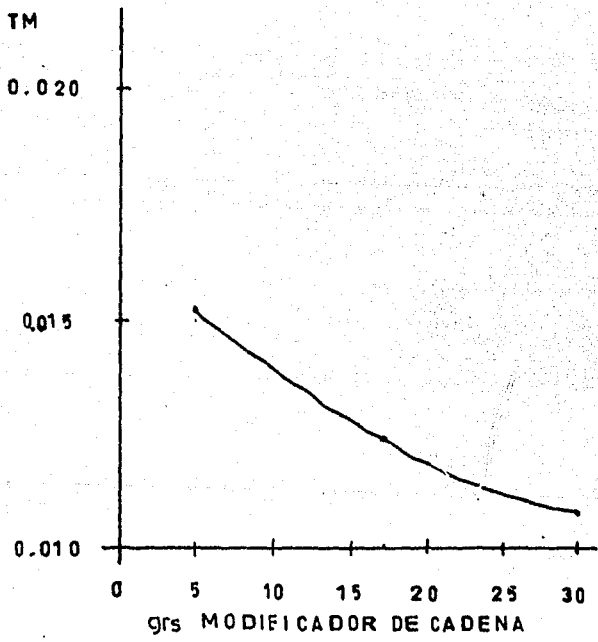
GRAFICA 1

MODIFICADOR DE CADENA VS ρ DENSIDAD

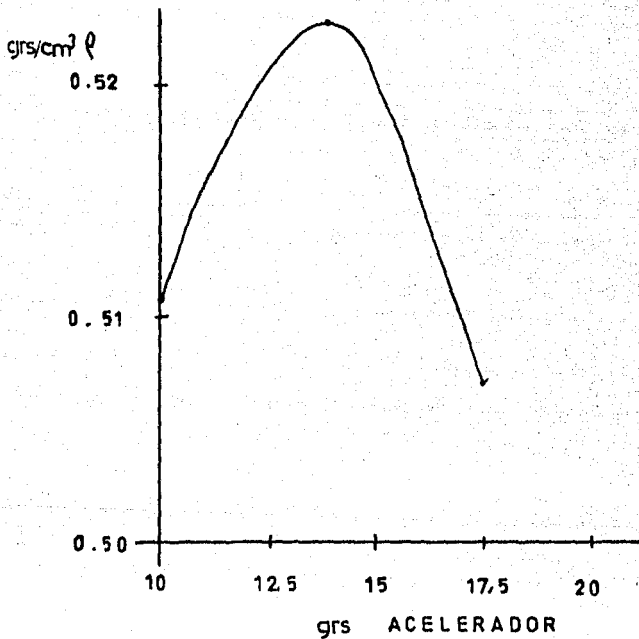


GRAFICA 2

MODIFICADOR DE CADENA VS PM

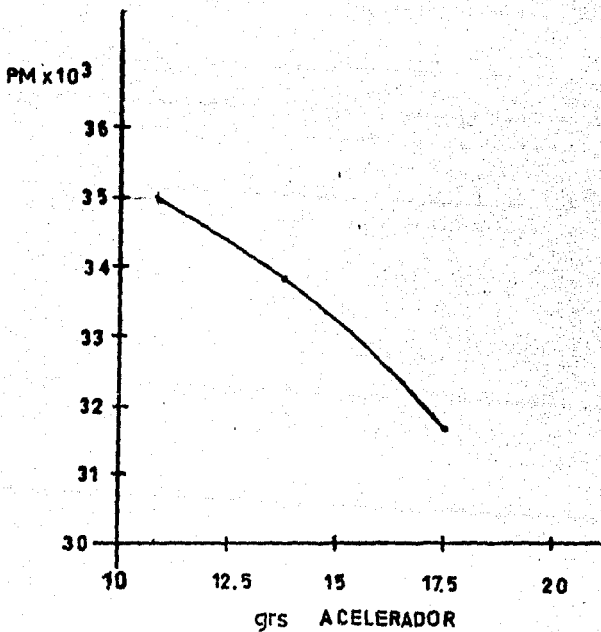


GRAFICA 3
MODIFICADOR DE CADENA VS TM

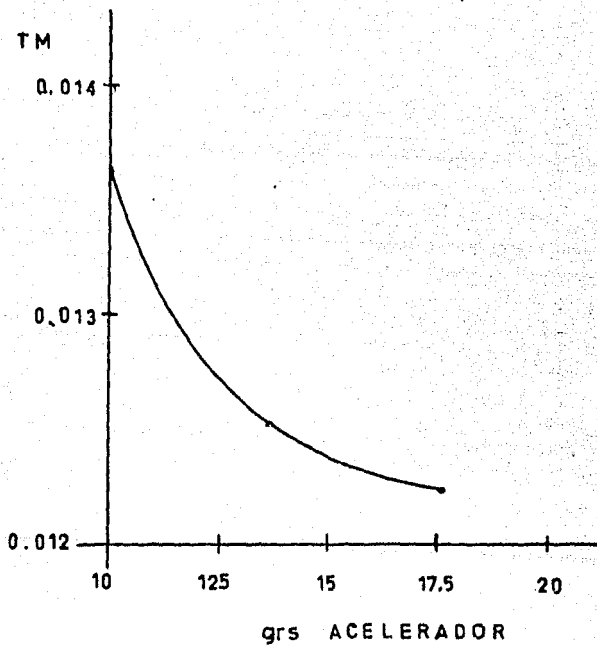


GRAFICA 4

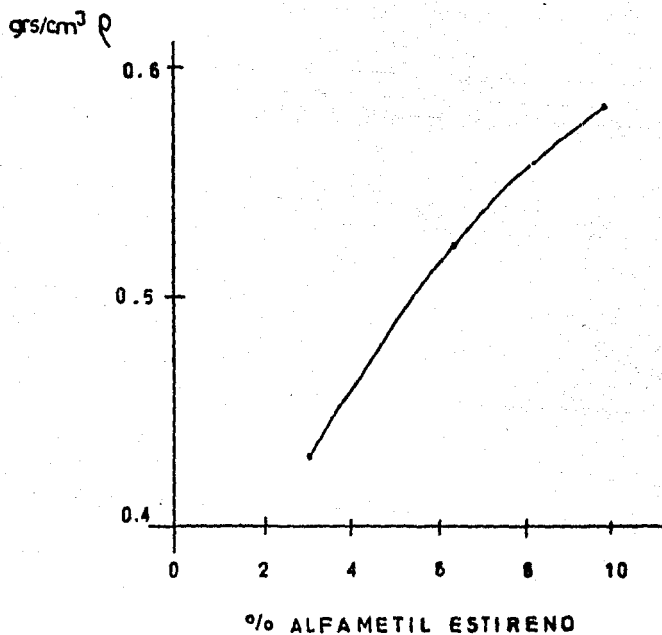
ACELERADOR VS ρ Densidad



GRAFICA 5
ACELERADOR VS PM

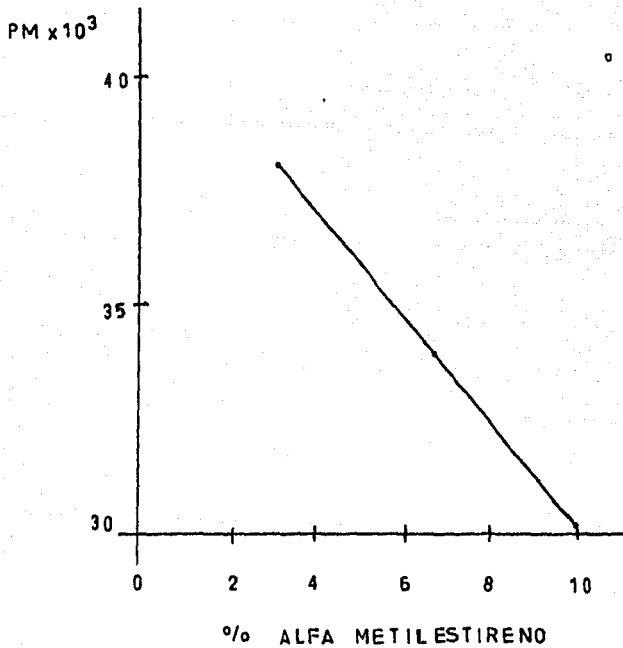


GRAFICA 6
ACELERADOR VS TM



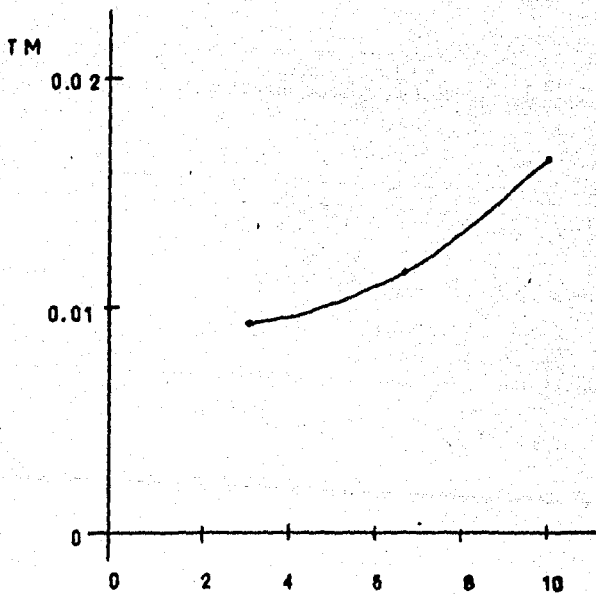
GRAFICA 7

% ALFA METIL ESTIRENO VS ρ DENSIDAD



GRAFICA 8

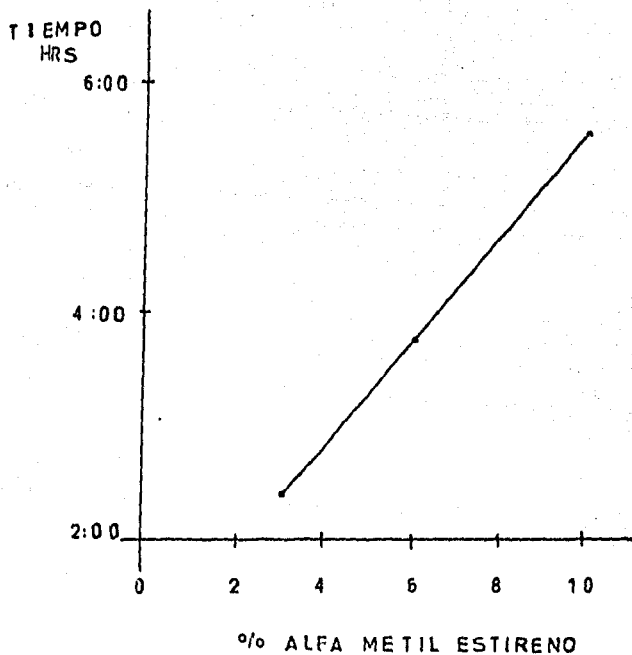
% ALFA METIL ESTIRENO VS PM



% ALFA METIL ESTIRENO

GRAFICA 9

% ALFA METIL ESTIRENO VS TM



GRAFICA 10

% ALFA METIL ESTIRENO VS TIEMPO DE REACCION

CONCLUSIONES

DE ESTE TRABAJO EXPERIMENTAL SE CONCLUYE:

- I) SE PUEDE OBTENER EL COPOLÍMERO METIL-METACRILATO-ALFA-METIL ESTIRENO, INDUSTRIALMENTE.

- II) LA REACCIÓN ES CONTROLABLE

- III) SE OBTIENE UN PLÁSTICO CON BUENAS CARACTERÍSTICAS DE:
 - A) RESISTENCIA AL IMPACTO

 - B) RESISTENCIA AL CALOR

 - C) TRANSPARENCIA

BIBLIOGRAFIA

1. E.H. RIDDLE, ROHN & HAAS COMPANY PHILADELPHIA PA.;
MONOMERIC ACRYLIC ESTERS; BOON DIVISION, REINHOLD
PUBLISHING CORP.; NEW YORK 1954.
2. JOHN. A. MASON AND LESLIE H. SPERLING; POLYMER -
BLENDS AND COMPOSITES; PLENUM,
PRESS - NEW YORK AND LONDON; NEW YORK 1976.
3. ROBERT THORNTON MORRISON AND ROBERT NEILSON BOYD;
NEW YORK UNIVERSITY; ORGANIC CHEMISTRY; ALLYN AND
BACON, INC. BOSTON; CHAPTER 32; 3RD. EDITION; -
BOSTON 1973.
4. YANEGAFUCHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.; PATENTE -
FRANCESA 1,499,542; HEAT AND SHOCK-RESISTANT THER-
MOPLASTIC ALPHA-METHYL-STYRENE-METHYL METHACRYLATE
COPOLYMER BLENDS WITH GRAFT COPOLYMERS OF POLYBU -
TADIENE; 27 OCT. 1967, JAPAN.
5. LANG, EDGAR R.; NELSO, ROBERT L. (ROHN AND HAAS CO.)
PATENTE S. AFRICAN 67 06, 195; STABILIZED METHYL ME-
THACRYLATE POLUMERS; 18 DEC. 1969, US.

6. STEIN, DIETER J.; WITTHERR, P.; TOELLE, J. (NUNSTSTOFFLAB., BAD. ANILIN - UND SODA-FABRIK A.-G., LUSWIGSHAFEN/RH., GER.); ANGEW. MACROHOL. CHEM. 1969, 8, 61-72.
7. BILLMEYER, FRED W.; TEXTBOOK OF POLYMER SCIENCE; SECOND EDITION; JOHN WILEY AND SONS INC. 1971.
8. JENKINS, A.D.; POLYMER SCIENCE AND MATERIAL; VOLUMEN I - II; NORTH HOLLAND PUBLISHING CO.; HOLLAND 1972.

APENDICES

A P E N D I C E I

PROPIEDADES FISICAS MONOMEROS

EN LA SIGUIENTE TABLA MOSTRAMOS LAS PROPIEDADES FÍSICAS
PARA LOS SIGUIENTES MONÓMEROS:

METIL METACRILATO
ACRILATO DE ETILO
ALFA-METIL ESTIRENO

DE LA MISMA MANERA MOSTRAMOS EL ESPECTRO INFRAROJO DE -
LOS MONÓMEROS, ASÍ COMO LA VARIACION DE LA VISCOSIDAD EN -
FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.

PROPIEDADES FISICAS TIPICAS DE METIL METACRILATO, ALFA-METIL ESTIRENO Y ACRILATO DE ETILO

PROPIEDAD	METIL METACRILATO	ALFA-METIL ESTIRENO	ACRILATO DE ETILO
PESO MOLECULAR	100.13	118.18	100.13
PUREZA (POR BROMACION)	98.5%	-	98.0%
PUREZA (POR DESTILACION)	-	95%	-

PROPIEDAD METIL METACRILATO ALFA-METIL ESTIRENO ACRILATO DE ETILO

RANGO DE DESTILACION 760 MM. EN °C (POR ASTM-D-1078)

PRIMERA GOTA	99.9	-	97.0
5-95%	100.4-100.9	-	98.2-100.1
ULTIMA GOTA	101.2	-	100.3

PUNTO DE EBULLICION. 100.6-101.1 163.4 99.3-99.7

PUNTO DE FUSION °C -48.2 -24.5 -75

INDICE DE REFRACCION. 1.4118²⁵ 1.5305²⁰ 1.4032²⁵

GRAVEDAD ESPECIFICA A 25 °C 0.940 0.9082²⁰ 0.918

ACIDEZ (CON INDICADOR AZUL BROMOTYMOLO) 0.005% (COMO AC. METACRILICO) - 0.004% (COMO AC. ACRILICO)

CONTENIDO DE AGUA 0.025% - 0.10%

COLOR APHA 10 - 10

PUNTO DE FLASHEO °F TASA CERRADA 50 - 48.2
TASA ABIERTA 55 - 50

PROPIEDAD	METIL METACRILATO	ALFA-METIL ESTIRENO	ACRILATO DE ETILO
-----------	-------------------	---------------------	-------------------

DENSIDAD	0.4°C	0.9651	20 0.9082	-
	20.2°C	0.9431		
	25.0°	.9374		
	30.0°	.9313		
	40.5°	.9198		
	50.0°	.9081		
	60.4°	.8956		
	70.0°	.8844		
	75.0°	.8783		

SOLUBILIDAD EN - AGUA, G/100G. DE AGUA,	0°C	1.85 ± .06	INSOLUBLE	1.51 ± 0.075 (25°C)
	10°	1.72 ± .06		
	20°	1.59 ± .06		
	30°	1.50 ± .06		
	40°	1.43 ± .06		
	50°	1.43 ± .08		
	60°	1.49 ± .10		
	70°	1.60 ± .12		
	80°	1.80 ± .12		

SOLUBILIDAD DE - AGUA EN MONÓMERO G/100G.	0°C	0.85 ± .01	1.51 ± 0.06
	10°	0.99 ± .01	
	20°	1.15 ± .02	
	30°	1.34 ± .03	
	40°	1.56 ± .05	
	50°	1.80 ± .07	
	60°	2.07 ± .08	
	70°	2.38 ± .11	
	80°	2.74 ± .14	

PROPIEDAD METIL METACRILATO ALFA-METIL ESTIRENO ACRILATO DE ETILO

PRESIÓN DE VAPOR
MM DE Hg.

- 20°C	2.0	-	2.3
- 10	4.3	-	4.6
0	8.5	-	8.7
10	16.0	-	16.5
20	29.0	-	29.5
30	50.0	-	50.5
40	81.0	-	82.0
50	125	-	126
60	189	-	190
70	279	-	280
80	397	-	400
90	547	-	560

AZEÓTROPAS

- CON AGUA

PUNTO DE EBULLICIÓN	83°	49°	-	81.1°
°C PRESIÓN MM % AGUA	760	200	-	760
	14%	11.6%	-	15%

- CON METANOL

PUNTO DE EBULLICIÓN	64.2°	34.5°	-	64.5°
°C PRESIÓN, MM %	760	200	-	760°
METANOL	84.5%	82%	-	84.4%

- CON ETANOL

PUNTO DE EBULLICIÓN	-	-	-	77.5°
°C PRESIÓN MM %	-	-	-	/60
ETANOL	-	-	-	72.7%

PROPIEDAD	METIL METACRILATO	ALFA-METIL ESTIRENO	ACRILATO DE ETILO
CALOR DE POLÍMERIZACIÓN . K CAL/ MOLE.	13	-	15.6
CALOR ESPECIFICO, CAL/G/°C, SOBRE UN RANGO 20-30°C	0.45	-	0.47
CALOR LATENTE DE VAPORIZACIÓN K CAL/ MOL.	8.6 ± 0.4	-	8.3 ± 0.4
CALOR DE SUBLIMACIÓN K CAL/ MOLE	14.5	-	-
VOLUMEN ESPECÍFICO	25°C 1.0667 50° 1.1011 70° 1.1306 75° 1.1385	-	-
GRADOS DE INHIBIDOR MEHQ NIVEL/PPM	50 100	-	15, 50, 2000, 1000
HQ NIVEL/PPM	25 60	-	200, 1000
BHI NIVEL/PPM	35		

(HQ) HIDROQUINOVA
(MEHQ) P-METOXIFENOL
(BHT) BUTILATO DE HIDROXITOLUENO

APENDICE II

PROPIEDADES FISICAS

POLIMERO

A CONTINUACIÓN SE ENLISTAN LAS PROPIEDADES DEL POLÍMERO ALFA METIL ESTIRENO - METIL METACRILATO ENCONTRADAS EN LA LITERATURA.

	MAXIMO	MINIMO
1. MÓDULO DE TENSIÓN ASTM D-638 (MPa) $\cdot 10^{-3}$ = (N MM^{-2}) $\cdot 10^{-3}$ (PSI) MULTIPLICAR POR 1.45 $\times 10^5$	3.0	-
2. MÓDULO DE COMPRESIÓN ASTM D-695 (MPa) $\cdot 10^{-3}$ = (NMM $^{-2}$) $\cdot 10^{-3}$ (PSI) MULTIPLICAR POR 1.45 $\times 10^5$	2.6	1.7
3. PORCIENTO DE ELONGACIÓN AL PUNTO DE CEDENCIA ASTM D-638	3.0	-

	MAXIMO	MINIMO
4. RESISTENCIA A LA TENSIÓN ASTM D-638 (MPA) = (NMM ⁻²) (PSI) MULTIPLICAR POR 145	69	-
5. RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN ASTM D-695 (MPA) = (NMM ⁻²) (PSI) MULTIPLICAR POR 145	103	76
6. RESISTENCIA A LA FLEXIÓN ASTM D-790 (MPA) = (NMM ⁻²) (PSI) MULTIPLICAR POR 145	131	110
7. DUREZA ASTM D-785 ASTM D-1706 ROCKWELL M.	75	-
8. TEMPERATURA DE DEFLEXIÓN BAJO CARGA ASTM D-648 °C A 1.82U (NMM ⁻²) (264PSI)	105	-
9. REDUCCIÓN LINEAL EN EL MOL- DEL (%)	0.8	0.2
10. ABSORCIÓN DE AGUA ASTM D-570 (%) DESPUÉS DE 24 HORAS.	-	0.20

	MAXIMO	MINIMO
11. RESISTIVIDAD VOLUMÉTRICA ASTM D-257 (OHM.CM)	1.0 x 10 ¹⁵	-
12. RESISTENCIA DIELECTRICA CORTO TIEMPO, ASTM D-149 (V CM ⁻¹) , 10 ⁻³ VOLTS/MIL., MULTIPLICAR POR 2.54	180	-
13. CONSTANTE DIELECTRICA ASTM D-150 A 60 HZ	-	3.4
14. FACTOR DE DISIPACIÓN, ASTM D-150 A 60 HZ	-	0.006
15. RESISTENCIA DE ARCO ASTM D-495 (s)	150	-
16. TRASMITANCIA ASTM D-1003 (%)	90	-

ALGUNOS DATOS SOBRE LAS RELACIONES DE REACTIVIDAD DE MONÓMERO, DEL COPOLÍMERO AME Y MMA SON:

R1

METIL METACRILATO

R2

ALFA METIL ESTIRENO

R1	+/-	R2	+/-	TEMPERATURA °C
0.5		0.3		20
0.50	u.03	0.14	u.01	60
0.55		u.51		50
0.55		u.60		60
0.65		u.81		80
0.70		1.0	(A)	100
u.89	0.03	-0.01	0.01	99

(A) INICIACIÓN TÉRMICA