

77
2y



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

" ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD EN LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO EN SUSPENSION USANDO FOSFATO TRICALCICO "

TESIS MANCOMUNADA

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

**LAURA BEATRIZ POISOT VASQUEZ
JOSE ONECIMO VALENZUELA SEBASTIAN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1989



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.

CONTENIDO

CONTENIDO	Pag.
I. - INTRODUCCION	01
1.1. Generalidades	03
1.2. Importancia del estudio	06
1.3. Objetivos	08
II. - POLIMERIZACION EN SUSPENSION	09
2.1. Antecedentes	09
2.2. Descripción del proceso	09
2.3. Etapas de la polimerización en suspensión	10
2.4. Generalidades sobre agentes de suspensión	12
2.5. Efecto de las variables del proceso	14
III. - CINETICA DE LA POLIMERIZACION EN SUSPENSION	24
3.1. Consideraciones generales	24
3.2. Polimerización por radicales libres	24
3.3. Eficiencia de iniciador	29
3.4. Efecto de transferencia de cadena	30
3.5. Peso molecular y distribución de peso molecular	32
3.6. Autoaceleración, efecto gel	34
3.7. Naturaleza difusiva de la etapa de terminación	36
3.8. Retardamiento e inhibición	38
3.9. Sistema Estireno-AIBN	40
IV. - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	42
4.1. Diseño de experimentos	42
4.2. Equipo y reactivos.	42
4.3. Técnica experimental	45
4.4. Determinaciones experimentales	46
* Punto de Identidad de Partícula	46
* Grado de conversión	46
* Distribución de peso molecular	47

* Distribución de tamaño de perla	47
4.5. Detalle de las corridas experimentales	49
V. - RESULTADOS EXPERIMENTALES	50
VI. - ANALISIS Y CONCLUSIONES	63
6.1. Distribución del diámetro promedio de las perlas obtenidas	63
6.2. Influencia de la velocidad de agitación	67
6.3. Análisis del efecto de la relación volumétrica	68
6.4. Influencia de la concentración del agente de suspensión	69
6.5. Distribución de peso molecular, Peso molecular promedio	70
6.6. Punto de identidad de partícula	72
6.7. Observaciones sobre el producto obtenido	77
6.8. Perspectivas para otros estudios	82
VII. - APENDICES.	
A.1. Propiedades físicas del estireno	83
A.2. Diámetros promedio	84
A.3. Cromatografía de permeación en gel	85
VIII. - BIBLIOGRAFIA	87

I. - INTRODUCCION

1.1. GENERALIDADES. (ref 00)

El término poliestireno designa una familia de plásticos derivados del monómero estireno. Las cualidades del poliestireno, como buenas propiedades físicas, facilidad de procesamiento por extrusión y moldeo por inyección así como bajo costo del monómero, le permiten ser uno de los plásticos de mayor versatilidad y producción en volumen.

El poliestireno puede ser sintetizado mediante varios procesos que han tenido gran desarrollo a nivel industrial. se distinguen generalmente los procesos:

- en masa.
- en solución.
- en emulsión y
- en suspensión.

En general, los monómeros pueden ser polimerizados por cualquiera de los procesos anteriores. Sin embargo, comunmente se encuentra que la polimerización de un monómero se lleva a cabo con mejores resultados por uno o dos procesos en particular. A continuación se describen brevemente estos cuatro procesos.

Polimerización en masa. La polimerización en masa ofrece el proceso más simple con un mínimo de contaminación del producto. Sin embargo tiene la dificultad de control de temperatura debido a las características de la polimerización por radicales libres: Su naturaleza exotérmica y el efecto *gel* se combinan para dificultar la disipación del calor. Ya que la viscosidad del sistema se incrementa rápidamente, en el proceso batch existe la necesidad de utilizar equipo de agitación más fuerte y elaborado que el normal. En el proceso continuo la reacción se lleva a cabo en dos etapas: Primero se efectúa una polimerización parcial en un reactor estacionario hasta un 30% de polimerización del monómero; despues de un tiempo de residencia la mezcla de prepolímero se alimenta a la parte superior de un reactor de columna

vertical donde la polimerización prosigue con calentamiento. A medida que la mezcla baja, la reacción avanza correspondiendo un cierto grado de polimerización a una determinada altura de la columna hasta completarse en el fondo de donde el polímero fundido es alimentado a un extrusor.

El resultado de un mal control en la temperatura o en la agitación es la formación de zonas locales más calientes que llevan al producto a una degradación y decoloración. En el caso extremo, la aceleración de la velocidad de polimerización puede llevar a reacciones fuera de control.

Polimerización en solución. La polimerización de un monómero en un disolvente evita muchos de los problemas del proceso en masa. El disolvente actúa como un diluyente y ayuda a lograr una eficaz transferencia del calor de polimerización. El disolvente también facilita la agitación ya que disminuye la viscosidad de la mezcla de reacción. Por otro lado, la presencia de un disolvente puede acarrear nuevas dificultades: A menos que el disolvente se escoja con apropiada consideración, la transferencia de cadena al disolvente se puede convertir en un problema. Mas aún, la pureza del polímero puede ser afectada si hay dificultades para remover el disolvente.

Polimerización en emulsión. El proceso de polimerización en emulsión es parecido al de suspensión. Se lleva a cabo en medio acuoso; se añade un emulsificante (jabón) en cantidad generalmente mayor a su concentración micelar crítica para romper el monómero en partículas muy pequeñas. El iniciador está solubilizado en el agua. Después de la polimerización, el polímero se precipita, se lava y se seca, o bien puede usarse directamente (por ejemplo, látex). Con este proceso se pueden sintetizar polímeros de peso molecular muy alto. La viscosidad es mucho más baja que la que se obtiene en solución. La cinética de este proceso difiere tanto en su mecanismo como en su velocidad de reacción respecto de los otros procesos de polimerización.

Polimerización en suspensión. También conocida como

polimerización en perla. se lleva a cabo suspendiendo el monómero en forma de finas gotas dentro de una fase continua, generalmente agua, manteniéndose la dispersión mediante agitación mecánica y la ayuda de un agente de suspensión que minimiza la coalescencia de las gotas de polímero en formación. Una de las desventajas del proceso es que solo puede ser efectuado por lotes. En el siguiente capítulo se hablará más detalladamente de este proceso.

A manera de comparación, en la tabla 1.1 se dan las principales características de estos cuatro procesos de polimerización.

PROCESO	CARACTERISTICAS	VENTAJAS	DESVENTAJAS
MASA	No hay solvente, se obtiene un polímero fundido.	Alta pureza del polímero.	Mala transferencia de calor por su alta viscosidad; monómero residual.
SOLUCION	El medio de reacción es un disolvente.	Se disminuye la viscosidad y mejora la transferencia de calor	Hay que separar el polímero y purificar el disolvente.
SUSPENSION	Se dispersa el monómero en forma de gotas, se obtienen perlas de polímero.	Hay una buena transferencia de calor y adecuada pureza del producto.	El proceso es efectuado por lotes; sistema poco estable.
EMULSION	Las partículas dispersas son del orden de μ . se obtiene un látex.	Se obtienen polímeros de peso molecular alto. Tiene aplicación directa como látex	Inestabilidad de la emulsión. Polímero contaminado con surfactante.

Tabla 1.1. Procesos de polimerización.

1.2. IMPORTANCIA DEL ESTUDIO.

Generalmente hablando, en México no se dispone de tecnologías propias para la polimerización en suspensión, de tal forma, que las compañías nacionales que producen poliestireno por este método tienen que pagar regalías por licenciamiento de tecnología a empresas extranjeras.

En la tabla 1.2 se muestra la participación del poliestireno en el mercado nacional de resinas sintéticas. En esta tabla se puede observar que, entre los veinte plásticos de mayor producción, el poliestireno tiene una participación significativa de aproximadamente el 10 % desde 1978, lo que significa que su crecimiento, tanto en producción como en consumo ha sido acorde con el crecimiento del mercado de resinas.

PRODUCTO	PARTICIPACION %			
	1978	1981	1985	1988
Poliétileno B.D.	28.4	28.5	28.6	32.
Policloruro de vinilo	14.3	14.7	14.6	11.9
POLIESTIRENO	9.6	9.8	14.3	9.6
Poliétileno A.D.	10.7	10.0	11.3	16.1
Poliacetato de vinilo	5.5	4.7	5.4	5.5
Polipropileno	9.3	10.9	8.7	9.2
Urea-formaldehído	3.4	3.9	5.5	6.1
Alcídicas	3.0	2.8	2.0	1.7
Poliuretanos	6.2	5.5	2.6	2.3
Poliéster no Saturado	2.3	2.1	2.0	1.7
Fenólicas	1.9	1.5	1.6	1.1
Copolímero VCM-VAM	1.8	1.3	0.9	0.8
Polimetacrilato de Met.	1.2	1.2	0.7	0.7
Breas Esterificadas	0.3	0.2	0.2	0.1
Maléicas	0.5	0.5	0.3	0.2
Melamina-formaldehído	0.7	0.7	0.4	0.4
Otras	0.9	1.0	0.9	0.7

Tabla 1.2. Participación relativa en el mercado nacional de resinas sintéticas. (Fuente: A.N.I.Q.) ref 2.

En la tabla 1.3 se puede apreciar el perfil de la producción y consumo del poliestireno en México.

Por lo anterior, se considera que este estudio contribuye al conocimiento de la polimerización de estireno por el método de suspensión, estableciendo las técnicas básicas para producir el homopolímero del estireno.

Año	Producción	Importación	Exportación	Consumo aparente	Capacidad instalada
1974	30 001	746	87	30 660	52 260
1976	41 575	385	25	41 935	53 690
1978	51 402	2 258	300	53 360	97 500
1980	81 763	3 942	325	85 380	113 900
1982	92 266	1 846	----	94 112	123 400
1984	88 524	1 437	11 840	78 121	123 400
1986	110 521	5 049	18 132	97 434	163 400

Tabla 1.3. Perfil de la producción y consumo de poliestireno en México. Valores dados en miles de toneladas.
(Fuente: A.N.I.Q.). ref 2.

1.3. OBJETIVOS.

Esta tesis es de carácter experimental. Mediante polimerizaciones de estireno en suspensión, a nivel laboratorio, utilizando fosfato tricalcico como agente de suspensión, persigue como objetivos la determinación de:

- La influencia de las variables
 - * velocidad de agitación,
 - * relación volumétrica agua-monomero,
 - * concentración del agente de suspensiónsobre la estabilidad del sistema, así como sobre el diámetro promedio y la distribución del diámetro de perla al final de la polimerización.
- El punto de identidad de partícula (PIP).
- La conversión del monómero a polímero en el PIP.
- El peso molecular y la distribución de peso molecular del polímero obtenido.

II. - POLIMERIZACION EN SUSPENSION.

2.1. ANTECEDENTES. (ref 00)

Las polimerizaciones por el método de suspensión se efectuaron por primera vez experimentalmente en 1931 con ésteres acrílicos. Bayer y Lauth encontraron que si esos ésteres monoméricos eran suspendidos en agua con fuerte agitación y adición de peróxido de benzóilo, se formaban perlas cuyo tamaño dependía de la intensidad de la agitación; de aquí su sinónimo polimerización en perla. Sin embargo, el primer producto comercial producido por polimerización en suspensión fue el polí(cloroacetato de vinilo) cuyo resultado exitoso sugirió que el proceso se podía aplicar a la familia vinílica en general.

2.2. DESCRIPCION DEL PROCESO.

Existen numerosas patentes sobre el proceso de polimerización en suspensión y la mayoría no difieren mas que en el agente de suspensión. Es característica fundamental el dispersar el monómero conteniendo un iniciador en un medio continuo (generalmente agua), el cual contiene un agente de suspensión, dentro de un reactor agitado mecánicamente.

La dispersión en forma de gotas de la fase monómero es efectuada mediante la agitación mecánica, la cual suministra la energía necesaria para romper una gota grande dando lugar a dos o más gotas hijas con mayor energía superficial.

Entre las ventajas de la polimerización en suspensión sobre otros procesos se encuentran las siguientes:

- a) bajo costo, ya que el medio de dispersión es generalmente agua;
- b) la viscosidad de la mezcla de reacción es baja, por lo que el control de la temperatura es relativamente simple; además la agitación, aún con las perlas sólidas, no presenta problemas obteniéndose una buena transferencia de calor.
- c) se puede controlar el tamaño de las perlas hasta

obtener diámetros de partícula dentro de un intervalo de baja dispersidad;

Existen también problemas en la aplicación del proceso en suspensión; las más importantes son:

- a') la solubilidad del agua en el monómero puede afectar la transparencia de la resina.
- b') el agente de suspensión puede ocluirse en las perlas afectando la transparencia de la resina.

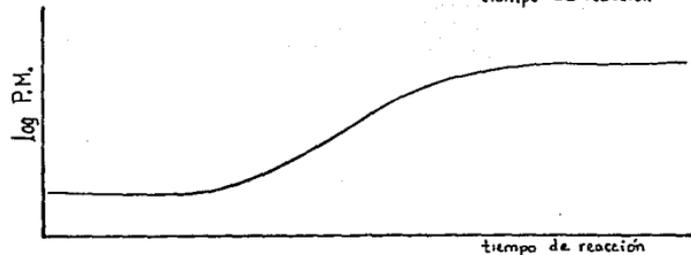
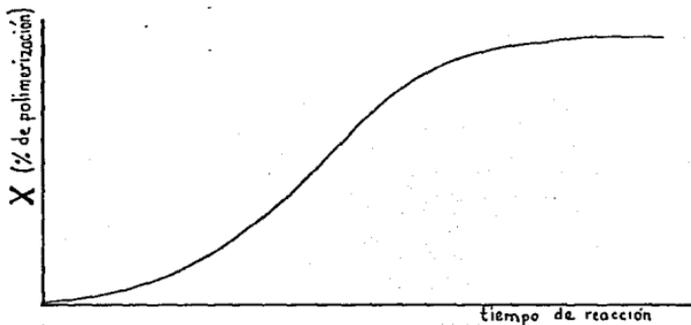
2.3. ETAPAS DE LA POLIMERIZACION EN SUSPENSION.

En la polimerización en suspensión se distinguen tres etapas principales, las cuales se ilustran esquemáticamente en la fig. 2.1 (ref 20).

Es durante la *primera etapa* cuando la polimerización da comienzo. Para lograr la dispersión de la fase orgánica hasta obtener una suspensión de gotitas se requiere de agitación mecánica, la cual proporciona la energía necesaria para dividir la fase orgánica en finas gotas y mantenerlas como tales. Las gotas formadas pueden coalescer y ser redispersadas más tarde. De esta manera, las partículas formadas son un estado estacionario de dos procesos que se superponen: uno de desintegración de las gotas en la fase continua, el otro es una recombinación por contacto de las mismas gotas dispersas en el campo de las corrientes producidas por el impulsor. El sistema corresponde a una dispersión líquido-líquido hasta un 20% de conversión.

La *segunda etapa* se caracteriza por un rápido incremento de la viscosidad de la dispersión debido al crecimiento de la proporción polímero/monómero. Ahora, el sistema corresponde a una solución más concentrada de polímero en monómero, por lo que las gotas se vuelven pegajosas y con una fuerte tendencia a aglomerarse. Los resultados de una aglomeración son la pérdida del control de la temperatura del reactor y la formación de partículas tan grandes que no pueden ser procesadas fácilmente. En el caso extremo las gotas coalescen formando una gran masa que aprisiona al

Fig.2.1. ETAPAS DE LA POLIMERIZACION EN SUSPENSION ASOCIADAS A LA CONVERSION.



agitador la cual es difícil de retirar.

En este caso, una agitación más vigorosa sólo intensificaría este efecto; por lo tanto, es necesario adicionar un agente capaz de mantener estable la suspensión por el resto de la reacción.

La adición de un agente de suspensión ayuda a evitar la aglomeración de las gotas durante la etapa pegajosa, hasta un estado en que la rigidez de las gotas (ahora puede llamarsele perla) es tal que no pueden deformarse ni pegarse entre sí; se dice entonces que la polimerización ha alcanzado su punto de *identidad de partícula*.

El punto de identidad de partícula, o sea, el grado de reacción a partir del cual la perla mantiene su identidad sin sufrir deformación ni adherencia por colisiones generadas por la agitación mecánica, define el comienzo de la *tercera* y *última* etapa de la polimerización en suspensión en la que tenemos polímero rígido que se manifiesta como perlas compactas.

2.4. GENERALIDADES SOBRE AGENTES DE SUSPENSION.

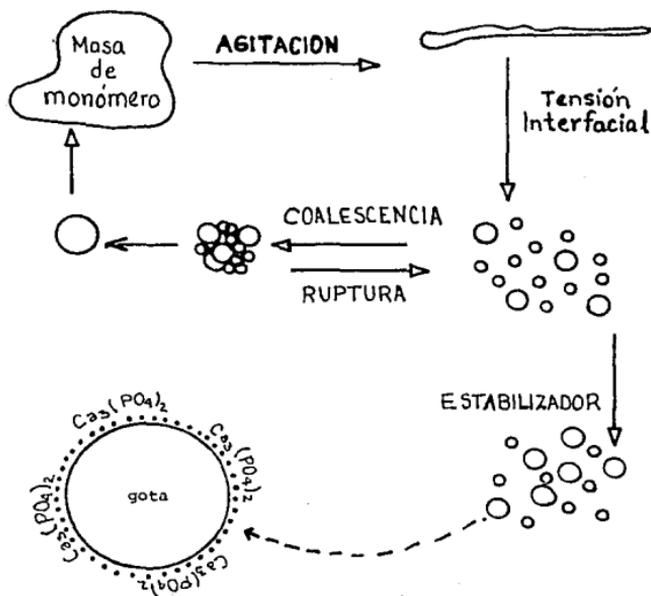
El principal problema en polimerización en suspensión es lograr la formación de una suspensión con tamaño de perla tan uniforme como sea posible y la prevención de la coalescencia de esas gotas de monómero durante la polimerización.

El problema de la coalescencia es eliminado mediante la adición de "agentes estabilizadores de suspensión". Estos pueden ser, según su tipo de acción, de dos tipos: (a) polímeros orgánicos solubles en agua y (b) materiales inorgánicos finamente divididos e insolubles en agua.

La acción de estos agentes ha sido objeto de investigación a lo largo de muchos años. Al parecer, su mecanismo de acción es como sigue: a) incrementan la viscosidad del medio continuo y por lo tanto es más difícil la coalescencia de los glóbulos; b) cubren las superficies de las perlas, sin interferir químicamente con la reacción, evitando que las perlas coalescan entre sí (fig 2.2).

Los agentes de suspensión también se pueden clasificar.

Fig.2.2. MECANISMO DE FORMACION DE LA DISPERSION ESTABLE EN POLIMERIZACION EN SUSPENSION.



de acuerdo a su naturaleza, en los siguientes grupos:

- Agentes naturales sin modificar como el almidón, alginato de sodio, la caseína..
- Agentes naturales modificados como la metil celulosa, la hidróxietil celulosa.
- Agentes minerales: bentonita, fosfato tricalcico, hidróxido de aluminio.
- Agentes sintéticos, como el ácido polimetacrilico, alcoholes polivinílicos, etc.

2.5. EFECTO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO.

Dada la importancia que tiene el tamaño de perla y la distribución de su diámetro sobre las manipulaciones posteriores de la resina (fig 6.3), varios autores han estudiado las propiedades de las dispersiones empleadas en la polimerización en suspensión.

La resina terminada, en forma de perlas, tiene características que dependen de una compleja relación de factores como: (a) grado de agitación, (b) tipo y cantidad de agente de suspensión, (c) relación volumétrica monómero-medio de dispersión, (d) tipo y cantidad de catalizador, (e) temperatura y presión, (f) presencia de impurezas, (g) geometría del reactor.

Antes de comenzar un estudio profundo de los efectos que tienen las variables del proceso debemos definir el tipo de sistema al que corresponde la polimerización en suspensión.

Church y Shinnar han clasificado las dispersiones en los siguientes tipos (ref 11).

1) Dispersiones estables que no se rompen durante largo tiempo aún sin agitación.

2) Dispersiones inestables, que se rompen sin agitación y que con agitación la coalescencia y la ruptura de gotas estan en equilibrio.

3) Suspensiones estabilizadas por turbulencia en las cuales un agente de suspensión se adiciona para estabilizar las gotas en un estado dado de agitación y disminuir su

tasa de coalescencia.

Se puede definir una dispersión líquido-líquido como un sistema en la cual haya agitación lo suficientemente fuerte para dividir la fase monomérica en gotas individuales por tanto tiempo como continúe la agitación. La estabilización de esta dispersión líquido-líquido depende de varias condiciones:

- * Una película protectora debe estar presente para evitar la coalescencia de las gotas por adherencia.

- * La agitación debe ser suficientemente intensa para separar las gotas aglomeradas.

- * En el estado estable la tasa de coalescencia es igual a la de rompimiento por lo que no se deben notar rompimientos o coalescencias, entre las gotas, debidas a la agitación.

- * Ya que las fuerzas que actúan sobre la gota varían con el tiempo, la magnitud del tiempo de tales fluctuaciones debe ser considerablemente menor que el tiempo crítico de coalescencia.

- * La agitación debe ser lo suficientemente fuerte para evitar la separación de la dispersión debido a la diferencia de densidad entre las dos fases.

Se ha propuesto el mecanismo de formación de la suspensión estable de un monómero insoluble en agua en un sistema acuoso, ilustrado en la figura 2.2 (ref 20). El monómero se somete a arrastre viscoso por agitación mecánica, produciendo una estructura filiforme alargada. Esta hebra finalmente toma la forma de pequeñas gotas. Al mismo tiempo, ocurre un proceso inverso debido a la coalescencia, donde las gotas regresan a la masa monomérica original. Entonces se obtiene un equilibrio dinámico bajo la influencia de agitación constante. Estos grupos de gotitas se sostienen por débiles fuerzas de Van Der Waalls, siendo fácilmente dispersadas bajo el esfuerzo disruptivo de un sistema agitado. Además, a medida que la polimerización procede, la viscosidad de la gotita también aumenta, lo cual ayuda a prevenir la distorsión de las gotas debido al arrastre viscoso; sin embargo, también existe una alta

probabilidad de agregación por medio de colisiones con glóbulos vecinos. Este fenómeno es minimizado con la adición de un estabilizante de suspensión que se adsorbe selectivamente en la interfase formando una delgada película protectora.

Efectos causados por agitación.

Los efectos de mezclado encuentran su fundamento en la teoría de dinámica de fluidos. En el estudio de sistemas de mezclado son de gran importancia los siguientes grupos adimensionales.

- * No de Reynolds, $\rho ND_i^2/\mu$, que representa la relación de la fuerza aplicada, respecto a las fuerzas viscosas de arrastre (μ).
- * No de Weber, $\rho N^2 D_i^3/\sigma$, que representa la relación de la fuerza aplicada, respecto a las fuerzas de tensión superficial (σ).
- * No de Froude, $N^2 D_i^3/g$, que representa la relación de la fuerza aplicada, respecto a las fuerzas gravitacionales (g).

En un tanque agitado la longitud y la velocidad características utilizadas en los grupos adimensionales deben estar referidos al agitador ya que es éste el que crea el movimiento del fluido. Así, el diámetro del impulsor, D_i , se toma como la longitud característica y ND_i , donde N es la velocidad del agitador en RPM, se considera como la velocidad característica.

En los sistemas de mezclado entre líquidos podemos eliminar el efecto del No de Froude mediante el uso de deflectores para eliminar la formación de un vórtice e impedir la acción de los efectos gravitacionales. El No. de We. es muy importante cuando están presentes fases separadas físicamente dentro del sistema de mezclado.

Para predecir el tamaño de partícula en dispersiones agitadas Church y Shinar (ref 10) aplican la teoría de isotropía local estudiada por Kolmogoroff la cual describe el comportamiento de las dispersiones en tanques agitados.

Teoría de isotropía local. En un flujo turbulento existen

remolinos primarios de magnitud similar a la del flujo principal. Estos grandes remolinos son inestables y se desintegran en remolinos más y más pequeños hasta que toda su energía es disipada por flujo viscoso. A altos números de Re., la mayor parte de la energía está contenida en los remolinos grandes, pero casi toda la disipación ocurre en los remolinos mas pequeños. Kolmogoroff encuentra que los remolinos que son mucho más pequeños que los remolinos primarios son completamente independientes, estadísticamente, de ellos y, en un régimen constante, las propiedades estadísticas de las oscilaciones de magnitud mucho más pequeñas que el flujo principal deben, por lo tanto, estar determinadas por la velocidad de disipación de energía por unidad de masa, ϵ .

La magnitud de los componentes de un vector velocidad para un elemento de volumen muy pequeño está definida por los valores cuadráticos medios, u^2 , v^2 , w^2 , respecto a un sistema de coordenadas físicas. La mayoría de los casos prácticos son anisotrópicos lo cual complica el tratamiento matemático. Kolmogoroff evita esta dificultad suponiendo isotropía si el volumen bajo consideración es muy pequeño comparado con la magnitud del flujo principal, L .

Si r_1 y r_2 son dos puntos en el pequeño volumen de fluido, y r es el radio vector $r_1 r_2$, se puede definir una velocidad relativa ,

$$u^2(r) = \overline{\{u(r_1) - u(r_2)\}^2}$$

La turbulencia isotrópica está definida por $u^2=v^2=w^2$. Ahora, todos los remolinos más grandes que r contribuyen poco a $\overline{u^2(r)}$; por lo tanto su valor es determinado por los remolinos mas pequeños que son independientes del flujo principal. Entonces, la velocidad relativa es independiente de la viscosidad μ , y por lo tanto es una función de ϵ unicamente.

Por análisis dimensional se obtiene una relación entre $u^2(r)$, ϵ y μ :

$$\overline{u_z^2(r)} = C_1 \epsilon^{2/3} r^{2/3} \quad \text{para } L \gg r \gg \eta$$

donde η = microescala de turbulencia

y para $r \ll \eta$ donde no aplica la independencia de μ ,

$$\overline{u^2(r)} = C_2 \frac{\epsilon}{\mu} r^2$$

siendo C_1 y C_2 constantes que pueden ser medidas.

También $\eta = \mu^{3/4} \epsilon^{1/4}$

La energía de disipación promedio ha sido medida para varios diseños de agitador (ref. 81). Para un sistema con deflectores la disipación de energía por unidad de masa promedio está dada por la ecuación:

$$\bar{\epsilon} = K N^3 D^2$$

donde K es una constante adimensional que depende del diseño del agitador. La ecuación anterior aplica a Re superiores a 50 000. Substituyendo r por d y el valor de ϵ en las ecuaciones de disipación de energía tenemos

$$\overline{u^2(d)} = K_1 N^2 D^{4/3} d^{2/3} \quad \text{cuando } (d \gg \eta)$$

$$\overline{u^2(d)} = K_2 N^3 D^2 \frac{d^2}{\mu} \quad \text{cuando } (d \ll \eta)$$

siendo d el diámetro de la gota o partícula

En base a lo anterior los autores derivan la siguiente ecuación para el diámetro mínimo, debajo del cual ocurre coalescencia (ec de coalescencia).

$$d_{min} = C_1 \rho^{-3/8} \epsilon^{-1/4} A(h)^{-3/8} \quad \text{ec (1)}$$

por lo tanto d_{min} es proporcional a $N^{-3/4}$.

esta ecuación se aplica a dispersiones líquido-líquido con o sin la presencia de una capa protectora; sin embargo, el valor de la función $A(h)$ tiene una fuerte dependencia sobre el grosor (h) y las propiedades de la película.

El rompimiento de las gotas en un reactor agitado ha sido analizado por Olivé (ref. 11) en función del No de Weber, encontrando un punto crítico donde aplica la ecuación:

$$We_{crit.} = \frac{C_2 \varepsilon^{-2/3} d^{5/3} \rho}{\sigma} = cte$$

substituyendo el valor de ε y reorganizando términos obtenemos el máximo diámetro estabilizado, d_{max} , dentro de la dispersión sobre el cual ocurre el rompimiento de la gota (c/c de rompimiento).

$$d_{max} = C_2 \left(\frac{\rho N^2 D_i^3}{\sigma} \right)^{-2/3} \quad ec (2)$$

Si las gotas son grandes, se pueden separar debido a la diferencia de densidades entre la fase continua (ρ_c) y la fase dispersa (ρ_d). El máximo diámetro de gota que puede mantenerse en suspensión aumenta con la velocidad de agitación. Para este caso se ha propuesto la siguiente relación (c/c de suspensión).

$$d_{max} = C_3 \varepsilon^{-2} \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} \right)^3 \frac{1}{g} f(\phi) \quad ec (3)$$

siendo $f(\phi)$ una función empírica que involucra la relación volumétrica de las fases continua (c) y dispersa (d). g es la constante de aceleración de gravedad.

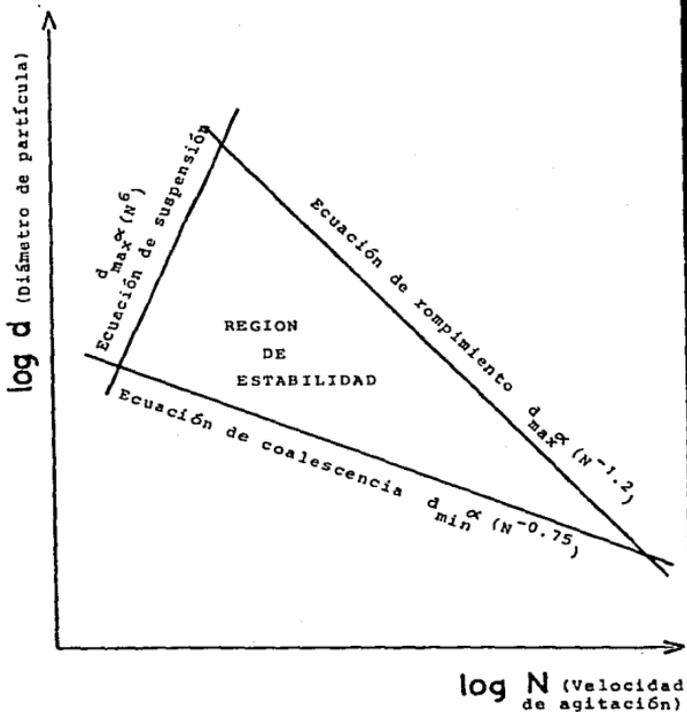
Las ecuaciones 1, 2 y 3 son correctas solo si el diámetro, d , de las gotas es pequeño comparado con la macroescala de turbulencia L , y grande comparado con la microescala de turbulencia η ; asimismo, existen las siguientes limitantes para la utilización de las ecuaciones anteriores: (a) El No de Re debe ser grande (mayor de 50000).

- (b) La relación de viscosidades entre la fase dispersa y la fase continua debe ser cercana a la unidad, o sea, sus viscosidades deben ser parecidas.

Las tres ecuaciones anteriores se muestran gráficamente en la figura 2.3. Para generalizar la gráfica se han escogido constantes arbitrarias.

La estabilización por turbulencia es posible sólo si el diámetro mínimo, d_{min} , es más pequeño que el máximo diámetro estable en la ecuación 2 para el rompimiento y en la ecuación 3 para la suspensión;

FIG. 2.3 REPRESENTACION GRAFICA DE LAS ECUACIONES DE COALESCENCIA ROMPIMIENTO Y SUSPENSION DE GOTAS



Cualquier gota de la dispersión estabilizada por turbulencia debe ser mayor que d_{min} (ec de coalescencia) y mas pequeña que d_{max} (de rompimiento) y d_{max} (de suspensión). Las condiciones que satisfacen los puntos anteriores se muestran en la figura 2.3 mediante el área sombreada en la gráfica. Si c es menor que c_{min} , entonces d_{min} (ec de coalescencia) es más grande que d_{max} (ec de suspensión) y la dispersión se separa en dos fases. Si c es más grande que c_{max} , entonces d_{min} (ec de coalescencia) es mayor que d_{max} (ec de rompimiento) por lo que la dispersión se comportará como un sistema inestable. El estabilizador es incapaz de evitar la coalescencia en el caso de las gotas pequeñas porque la energía necesaria para separar dos gotas causaría inestabilidad en las demas gotas. Si c es menor que c_{max} , todas las gotas coalescen hasta que alcanzan un diámetro en el cual puedan ser estabilizadas. Sin embargo, a una velocidad especifica de suministro de energia mas alta que c_{max} , las gotas coalescorán.

Coulaloglou y Tavlirides (ref 08) estudiaron experimentalmente la distribución del tamaño de partícula obteniendo una ecuación que correlaciona el diámetro medio d_{sz} con las variables del proceso. En su estudio resumen los resultados obtenidos sobre esta correlacion hecha por otros investigadores y encuentran que se puede aplicar una ecuacion del tipo

$$\frac{d_{sz}}{D} = K_1(1+K_2\phi) (We)^\alpha \quad \text{ec (4)}$$

donde D = diámetro del impulsor

d_{sz} = diámetro promedio, $\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$

ϕ = fracción volumétrica monómero-agua

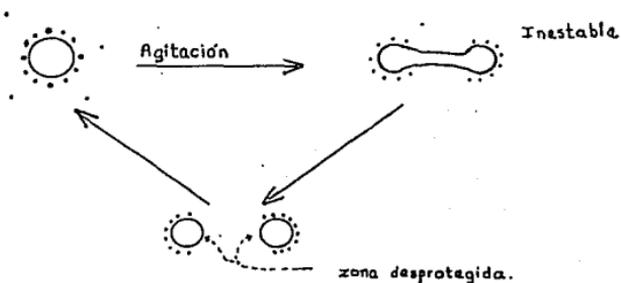
α, K_1, K_2 = constantes que dependen de la geometría del sistema.

Efecto de la relación volumétrica. La presencia de una fase dispersa disminuye la intensidad de la turbulencia. El efecto se refleja en la producción de gotas más grandes. En la ecuación (4) se observa que la influencia de ϕ sobre el diámetro medio de partícula produce una función lineal.

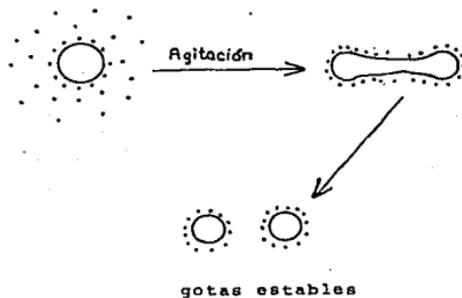
Efecto de la viscosidad de la fase dispersa. Como ya se ha discutido, una suspensión de monómero inicialmente puede ser estabilizada por turbulencia sin usar estabilizador. A medida que la polimerización avanza, la viscosidad de las gotas aumenta rápidamente hasta que se alcanza un valor crítico de la relación de las viscosidades de las fases dispersa y continua, (μ_d/μ_c); a partir de este punto la tasa de coalescencia aumenta hasta que se alcanza otro valor específico de la misma relación donde la viscosidad de la fase dispersa es tan grande que las gotas se comportan como partículas sólidas y no coalescen más; es por eso que es necesario utilizar un agente de suspensión que disminuya la coalescencia durante el tiempo que dura este efecto. Konno y Arai analizaron el efecto de las fuerzas viscosas e inerciales sobre el rompimiento de las gotas dispersas (ref 03) y encontraron que en el caso de gotas pequeñas el efecto de las fuerzas viscosas no pueden ser ignoradas en relación con las fuerzas inerciales (fuerzas externas aplicadas a las gotas). *Efecto de la concentración del agente de suspensión.* En un subsecuente estudio Arai-Konno-Saito estudian el efecto del estabilizador sobre la coalescencia de las gotas en la polimerización de estireno en suspensión (ref 04). En sus experimentos muestran que en la primera etapa de la reacción, donde la viscosidad de la fase dispersa es menor de 50 cp, el tamaño de la gota no depende de la concentración de el agente de suspensión. En las siguientes etapas la concentración del agente de suspensión influye en gran medida sobre el tamaño de la gota. Explican sus resultados mediante la hipótesis de que la coalescencia de las gotas dispersas cuyo tamaño es más grande que el máximo tamaño de gota estable por turbulencia no se evita efectivamente por la acción del estabilizador cuando se encuentra en una concentración pequeña. La figura 2.4 muestra la explicación de esta hipótesis.

Fig.2.4. Efecto de la concentración de estabilizador sobre el tamaño de la gota.

a) BAJA CONCENTRACION DE ESTABILIZADOR.



b) ALTA CONCENTRACION DE ESTABILIZADOR.



III.- CINETICA DE LA POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES

(ref 29)

3.1. CONSIDERACIONES GENERALES.

El que un monómero en particular pueda ser convertido a polímero depende tanto de las condiciones termodinámicas como de las cinéticas. Una polimerización es termodinámicamente posible si la diferencia de energía libre, ΔG , entre el monómero y el polímero es negativa. Sin embargo, la factibilidad de efectuar una polimerización posible termodinámicamente, depende de su viabilidad cinética, o sea, si el proceso avanza a una velocidad razonable dentro de un conjunto de condiciones de reacción.

Aunque en la polimerización en cadena se usan iniciadores aniónicos, catiónicos y generadores de radicales libres, éstos no pueden ser usados indiscriminadamente dado que los tres tipos de iniciación no funcionan igualmente para la mayoría de los monómeros. Estos muestran diversos grados de selectividad con respecto al tipo de centro reactivo que propiciará su polimerización.

La mayoría de los monómeros polimerizan con un iniciador de radicales libres aunque a diferentes velocidades. Algunos monómeros pueden no polimerizar con iniciadores catiónicos, mientras otros pueden no hacerlo con iniciadores aniónicos. La tabla 3.1. muestra este comportamiento, donde se puede ver que el estireno es capaz de reaccionar por cualquiera de los tres mecanismos. Aunque la polimerización de todos los monómeros de la tabla 3.1. es termodinámicamente posible, la viabilidad cinética se logra, en muchos casos, con un solo tipo de iniciación específica.

3.2. POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES.

La reacción de polimerización por radicales libres consiste en una secuencia de tres pasos: *iniciación, propagación y terminación.*

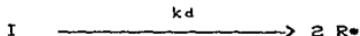
Se considera que el paso de iniciación involucra dos etapas: la primera es la producción de radicales libres por disociación homolítica del iniciador, I,

Monómeros	Tipo de iniciación		
	radicales	cationica	anionica
Etileno	+	-	+
α -Olefinas	-	+	-
1,3-Dienos	+	+	+
Estireno, α -metil estireno	+	+	+
Olefinas halogenadas	+	-	-
Esteres vinílicos	+	-	-
Acrilatos, metacrilatos	+	-	+
Acrilonitrilo,	+	-	+
Acrilamida, metacrilamida	+	-	+
Vinil éteres	-	+	-
N-Vinil carbazol	+	+	-
Aldehídos, cetonas	-	+	+

Tabla 3.1 Tipos de polimerización en cadena para varios monómeros no saturados.

Monómero	$C_m \times 10^4$
Acrilamida	0.6, 0.12 ^a
Acrilonitrilo	0.26-0.3
Etileno	0.4 -4.2
Metil metacrilato	0.07-0.25
Estireno	0.30-0.60
Acetato de vinilo	1.175-2.8
Cloruro de vinilo	10.8-16.0

Tabla 3.2 Constantes de transferencia de cadena para algunos monómeros; los valores son para 80 °C.
a: valor a 40 °C.



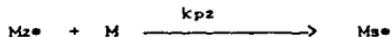
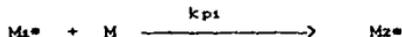
donde k_d es la constante cinética de disociación del catalizador. La segunda parte de la iniciación involucra la adición de este radical a una molécula monomérica, para producir así, la especie iniciante M_1^\bullet , la cual inicia la cadena de propagación



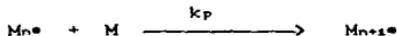
donde M representa una molécula de monómero, siendo k_i la constante cinética del paso de iniciación.

El paso de propagación consiste en el crecimiento de M_1^\bullet mediante adiciones sucesivas de un gran número de moléculas de monómero. Cada adición crea un nuevo radical con la misma reactividad que el anterior, pero que contiene una unidad monomérica más.

Las sucesivas adiciones pueden ser representadas por:



y en términos generales

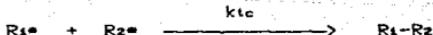


en las cuales k_p es la constante de propagación.

En algún punto, la propagación de la cadena polimérica termina y deja de crecer. La terminación, ocurre mediante una reacción bimolecular por desproporción donde una de las moléculas poliméricas tiene una terminación insaturada



o por combinación



Expresiones de velocidad. Para obtener una expresión cinética de la velocidad de polimerización es necesario considerar que k_p y k_t son independientes del tamaño del radical.

En sentido estricto, el monómero desaparece por las reacciones de iniciación, así como de propagación; entonces, la velocidad de polimerización del monómero está dada por

$$-\frac{d[M]}{dt} = r_i + r_p$$

siendo r_i y r_p las velocidades de iniciación y propagación respectivamente. Sin embargo, el número de moléculas monoméricas que reaccionan en el paso de iniciación es mucho menor que el número de aquellas en el paso de propagación. Entonces podemos aproximar la velocidad de polimerización como

$$-\frac{d[M]}{dt} = r_p$$

La velocidad de propagación es la suma de muchos pasos propagantes individuales; ya que las constantes de velocidad son, para todos los pasos de propagación, iguales, se puede expresar como

$$r_p = k_p [M^\bullet] [M]$$

donde $[M^\bullet]$ es la concentración total de radicales de cualquier tamaño.

Ya que las concentraciones de radicales libres son difíciles de medir cuantitativamente por su baja concentración y su corto período de vida, es deseable eliminar $[M^\bullet]$ de la ecuación anterior. Para esto se introduce la teoría del estado estacionario la cual supone

que la concentración de radicales se incrementa al inicio de la reacción, pero casi instantáneamente alcanza un valor, de estado estacionario, constante.

La velocidad de iniciación es

$$r_i = \frac{-d[I]}{dt} = k_i [I]$$

para la primera reacción de propagación tenemos que

$$r_{p1} = k_{p1} [R_1^*]$$

para las subsecuentes reacciones de adición a la cadena:

$$r_{pn} = k_{pn} [R_{n-1}^*] [M]$$

La velocidad de propagación total es:

$$r_p = \sum_{j=1}^n [M] k_{pj} [R_j^*]$$

Se ha encontrado experimentalmente que el valor de k_p cambia apreciablemente del monómero al dímero y aún al trímero pero que después de un número pequeño de entidades monoméricas adicionadas a la cadena, su valor no cambia de manera apreciable por lo que

$$k_{pj} = k_{pn}$$

para cualquier $j \neq n$, y

$$r_p = k_p [M] [R^*] \quad \text{donde } [R^*] = [R_1^*] + [R_2^*] + \dots + [R_n^*]$$

La velocidad de terminación de cadena está dada por

$$r_{td} = k_{td} [R^*]^2 \quad \text{para la reacción de desproporción}$$

$$r_{tc} = k_{tc} [R^*]^2 \quad \text{para la reacción de combinación}$$

$$\text{sumando ambas:} \quad r_t = (k_{tc} + k_{td}) [R^*]^2$$

$$r_t = k_t [R^*]^2 \quad \text{siendo } k_t = (k_{td} + k_{tc})/2.$$

De acuerdo con la teoría del estado estacionario

$$\frac{d[R^*]}{dt} = 0 \quad \text{ó} \quad r_i = r_t$$

es decir $f k_d [I] = k_t [R^*]^2$

de donde $[R^*] = \left[\frac{f k_d [I]}{k_t} \right]^{1/2}$

substituyendo el valor de $[R^*]$ en la ecuación de velocidad de propagación

$$r_p = k_p [M] \left[\frac{f k_d [I]}{k_t} \right]^{1/2}$$

donde $k_t = k_{tc} + k_{td}$ y

f = factor de eficiencia del iniciador.

3.3. EFICIENCIA DE INICIADOR.

La eficiencia del iniciador se define como la fracción de radicales producidos en la reacción de homólisis que realmente inician cadenas poliméricas. El valor de f es usualmente menor que la unidad debido a dos tipos de reacción que ocurren lateralmente. Una de estas reacciones es la descomposición inducida del iniciador debida al ataque que sufre por parte de los radicales en propagación



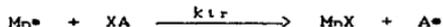
Esta reacción es llamada de *transferencia de cadena al iniciador*, y no tiene efecto sobre la concentración de radicales ya que el nuevo radical formado, (R^*) , iniciará una nueva cadena de polímero. Sin embargo, la reacción consume una molécula de iniciador sin incrementar el número de radicales propagantes como se esperaría teóricamente.

El segundo tipo de las reacciones laterales es el que involucra reacciones parásitas de los radicales formados en

el primer paso de descomposición del iniciador. Se cree que existe la presencia de una "jaula" formada por otras especies y que atrapan a los radicales recién formados por algún tiempo antes de que se difundan al medio de reacción favoreciendo de esta manera su recombinación para dar compuestos más estables. En la sección 3.0 se estudian las reacciones parásitas del iniciador Azo-Bis Isobutironitrilo.

3.4. EFECTO DE TRANSFERENCIA DE CADENA.

La transferencia de cadena es un efecto que ocurre por una reacción de truncamiento de la cadena polimérica en propagación. Este efecto se debe a la terminación prematura de una cadena en propagación por la transferencia de un hidrógeno radical, u otra especie similar, hacia la cadena desde una especie presente en el sistema (iniciador, monómero solvente, polímero). Estas reacciones de desplazamiento de radical son llamadas de transferencia de cadena y pueden ser representadas por



donde XA puede ser el monómero, el iniciador, el polímero terminado u otro agente adicionado, y X es el átomo o especie transferidos. La velocidad de transferencia de cadena está dada por

$$r_{tr} = k_{tr} [M^*] [XA]$$

siendo k_{tr} la constante cinética de transferencia de cadena.

El efecto de la transferencia de cadena sobre la velocidad de polimerización depende de si la velocidad de reiniciación es comparable a la velocidad de propagación del radical original. Una constante de transferencia de cadena, C_{XA} , para una substancia, se define como la relación de la constante de velocidad para la transferencia de cadena, k_{tr} , de un radical propagante con la substancia involucrada referida a la constante de velocidad de propagación, k_p , del radical original.

$$C_{XA} = \frac{k_{tr}(XA)}{k_p}$$

3.5. PESO MOLECULAR, DISTRIBUCION DE PESO MOLECULAR.

La longitud cinética de cadena, ν , de una cadena polimérica se define como el número promedio de moléculas de monómero consumidas por cada radical.

De acuerdo con la teoría del estado estacionario, el valor de ν está dado por la relación entre las velocidades de iniciación ó de terminación con la de propagación.

$$\nu = \frac{r_p}{r_i} = \frac{r_p}{r_t} = \frac{k_p [M]}{k_t f k_d [I]} \quad 1/2 \quad \text{ec. (A)}$$

La longitud cinética de cadena es inversamente proporcional a la concentración de iniciador, y directamente proporcional a la concentración del monómero; es característica de cada monómero en particular y es independiente del tipo de iniciación.

Teóricamente el grado medio de polimerización en número, \bar{X}_n , se define como el número de moléculas monoméricas contenidas en una molécula de polímero, y está relacionado con la longitud cinética de cadena de la siguiente manera:

$$\bar{X}_n = 2 \nu \dots \text{ si la terminación es por acoplamiento,}$$

$$\bar{X}_n = \nu \dots \text{ si la terminación es por desproporción.}$$

de donde el peso molecular promedio en número del polímero es

$$\bar{M}_n = M_0 \bar{X}_n$$

donde M_0 es el peso molecular del monómero.

Efecto de transferencia de cadena sobre el peso molecular. Las reacciones de transferencia de cadena son también consideradas como reacciones de terminación de cadenas poliméricas, por lo que la longitud cinética de cadena debe redefinirse como la velocidad de propagación dividida por la suma de velocidades de las reacciones de truncamiento de cadena.

ec.(B)

$$\bar{X}_n = \nu = \frac{r_p}{(r_t/2) + k_{trm} [M^*] [M] + k_{tr} [M^*] [S] + k_{tr} [M^*] [I]}$$

El primer término en el denominador se refiere a la terminación por combinación y los otros tres denotan transferencia de cadena al monómero, a un agente de transferencia y al iniciador respectivamente.

Distribución de peso molecular. La distribución de peso molecular en la polimerización por radicales libres es compleja. La reacción involucra varios modos posibles por los cuales se termina la propagación; desproporción acoplamiento y varias reacciones de transferencia de cadena. La situación se complica más aún por el hecho de que el peso molecular del polímero producido en un instante varía con el grado de conversión total debido a cambios en las concentraciones de monómero e iniciador y a las constantes de terminación. El cálculo de la distribución de peso molecular es relativamente fácil para polimerizaciones restringidas a bajas conversiones donde los parámetros cinéticos son aproximadamente constantes. Bajo estas condiciones, el peso molecular del polímero casi no cambia con la conversión.

$$N_x = (1 - p) p^{x-1}$$

$$N_x = N_0 (1 - p)^2 p^{x-1}$$

$$w_x = X (1 - p)^2 p^{x-1}$$

$$\bar{X}_n = \left(\frac{1}{1-p} \right)$$

$$\bar{X}_v = \left(\frac{1+p}{1-p} \right)$$

donde

$$p = \frac{r_p}{r_p + r_t + r_{tr}}$$

el índice de polidispersidad esta dado por

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = (1 + p)$$

Para la terminación por combinación, donde una molécula de polímero resulta de la combinación de dos cadenas poliméricas, el tamaño de la distribución es mas estrecho y las siguientes ecuaciones son aplicables

$$N_x = (1-p)^2 (X-1)^{x-2}$$

$$\bar{W}_x = \frac{1}{2} X (1-p)^3 (X-1)^{x-2}$$

$$\bar{X}_n = \frac{2}{1-p}, \quad X_w = \frac{2+p}{1-p}, \quad \text{entonces} \quad \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = \frac{2+p}{2}$$

Para muchas polimerizaciones las reacciones se llevan a cabo hasta total conversión, y sus distribuciones se vuelven mucho mas amplias. Esto es importante desde el punto de vista práctico ya que las propiedades de los polímeros generalmente muestran valores definidos a pesos moleculares específicos .

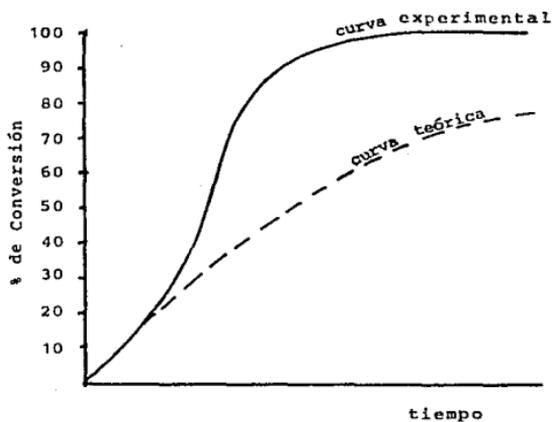
3.6. AUTOACELERACION, EFECTO GEL.

La polimerizaciones por radicales libres se caracterizan por la presencia de una autoaceleración en la velocidad de polimerización a medida que la reacción avanza.

Normalmente se esperaría que la velocidad de reacción disminuyera con el tiempo, ya que la concentración de monómero e iniciador disminuyen con la conversión. Sin embargo, se observa exactamente el comportamiento inverso en los resultados experimentales de la polimerización por radicales, como se ve en la curva de la figura 3.1 (ref 24).

Como se puede apreciar, la curva experimental se desvía de la curva teórica a partir de un determinado grado de conversión, que depende de las condiciones de reacción y del tipo de monómero. Este fenómeno es conocido como efecto

FIG.3.1. EFECTO GEL



gel o autoaceleración.

Los términos efecto Trommsdorf y efecto Norrish-Smith son también usados en reconocimiento a los pioneros en el estudio de este campo.

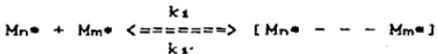
El efecto gel no debe ser confundido con la aceleración que se observaría si un sistema se llevara a condiciones adiabáticas de manera que la temperatura de reacción aumentara con la conversión, ya que ΔH es negativa.

Durante muchos años el fenómeno de la autoaceleración ha sido objeto de numerosos estudios y aún no está totalmente aclarado. Un paso importante en el conocimiento cualitativo de los procesos moleculares que gobiernan en la polimerización por radicales libres fueron los trabajos desarrollados por North en los años 60's, que demostraron la influencia de los procesos de difusión en la etapa de terminación de la polimerización por radicales.

3.7. NATURALEZA DIFUSIVA DE LA ETAPA DE TERMINACION.

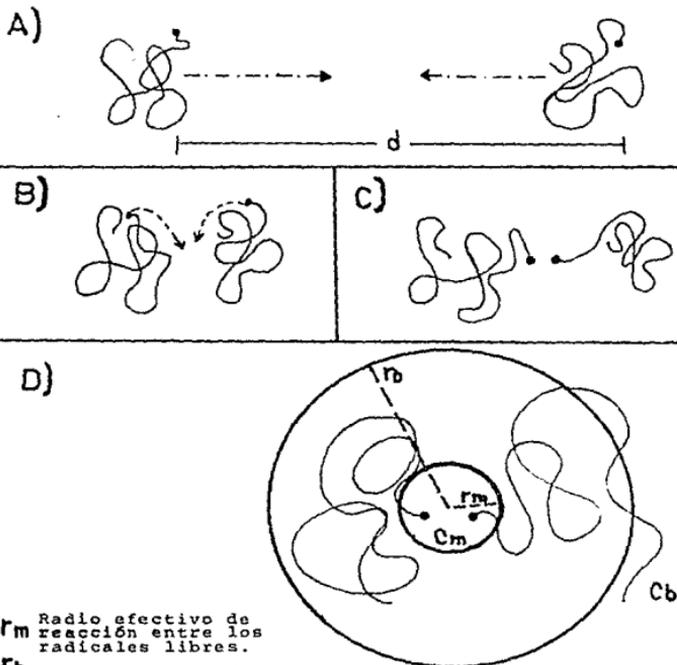
En la reacción entre moléculas es necesario considerar, además de la difusión de traslación de los centros de gravedad de las especies, los movimientos de los extremos rectivos de estas especies, hasta que alcancen una posición favorable para que se produzca la reacción química. North y Read propusieron que la etapa de terminación transcurre mediante un proceso de difusión, consistente de tres pasos (Fig. 3.2) (ref 00):

A). Difusión traslacional de los centros de gravedad de los radicales propagantes hasta distancias suficientemente próximas entre sí.



B). Rearreglo de las dos cadenas, de manera que los dos radicales finales estén suficientemente cerca para reaccionar. Esto ocurre por difusión segmental de las cadenas; esto es, mediante el movimiento de los segmentos de una cadena polimérica con respecto al resto de sus partes.

FIG. 3.2 TERMINACION POR DIFUSION

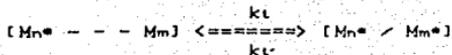


r_m Radio efectivo de reacción entre los radicales libres.

r_b Radio de difusión.

C_m Concentración efectiva de radicales libres en la terminación; C_m es función de las constantes de difusión.

C_b Concentración de radicales libres en el seno de la reacción.



C). Reacción química de los radicales activos.



En sus experimentos North y Read encontraron que el paso que determina la velocidad de terminación es la difusión de segmentos la cual se ve inhibida a conversiones altas provocando la disminución de la constante de terminación.

3.8. INHIBICION.

Ciertas sustancias reaccionan con los radicales iniciantes y propagantes convirtiéndolos en especies sin radical ó en radicales de reactividad tan baja que no pueden continuar la propagación. Estos supresores de la polimerización son llamados inhibidores. Un compuesto que muestra actividad del tipo de un inhibidor pero que no es 100 % eficiente en atrapar radicales y detener las cadenas cinéticas disminuirá al menos la velocidad de polimerización. Tales compuestos son llamados retardantes.

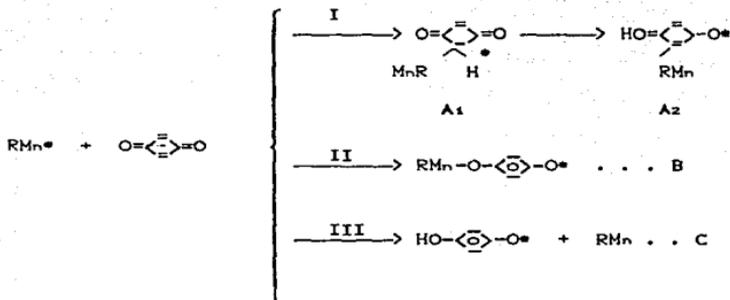
La velocidad de consumo del inhibidor es independiente de su concentración; depende solamente de la velocidad de generación de radicales libres, sin importar el medio por el cual son generados.

Los inhibidores son invariablemente adicionados a los monómeros comerciales para evitar su prematura polimerización térmica durante el almacenamiento ó manejo. El inhibidor es removido antes de la polimerización; o de otra manera, se usa un exceso de iniciador para anular su presencia.

El caso mas común es el de la hidroquinona.



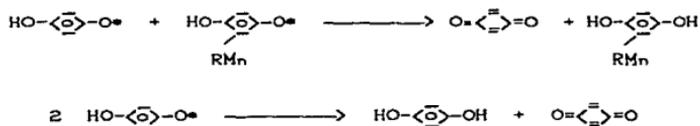
Las posibles reacciones para atrapar radicales son:



En la primera reacción, el radical de la hidroquinona es más estable que el átomo de hidrógeno radical A₁. Gracias a las estructuras de resonancia, los radicales finales anteriores son muy estables y por lo tanto no son capaces de regenerar cadenas poliméricas adicionando más monómero.

Se puede esperar, en todo caso, que desaparezcan por reacción entre pares de esos mismos radicales inactivos, de manera similar a la reacción bimolecular de terminación normal. También es posible que esos radicales terminen con otro radical iniciador.

Las especies A₂ y C pueden reaccionar entre sí para dar quinona e hidroquinona mediante la transferencia de un radical hidrógeno.



Es por esto que la relación molecular quinona / --- radicales libres atrapados es mayor que uno.

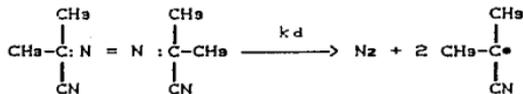
El oxígeno, conocido como un inhibidor de la polimerización, forma radicales peróxidos de baja reactividad incapaces de adicionar unidades monoméricas para regenerar el radical normal de la cadena. La reacción propuesta es:



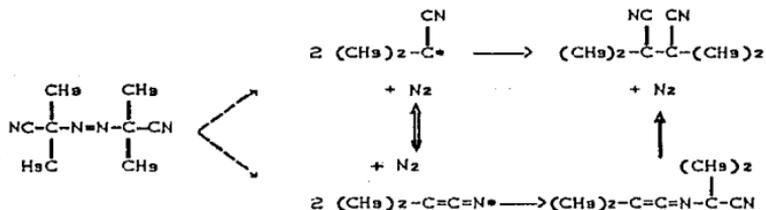
3.9. SISTEMA ESTIRENO- A. I. B. N.

La polimerización, por radicales, libres del estireno iniciada por el 2, 2' Azo bis isobutiro nitrilo es comunmente empleada a nivel industrial, así también como en estudios de laboratorio. Los correspondientes pasos en el proceso de polimerización son:

Iniciación:



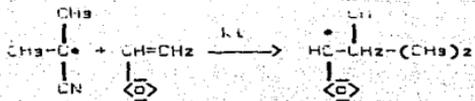
En la sección 3.3 se mencionan las reacciones laterales de los radicales iniciantes que afectan la eficiencia del iniciador. Para el A. I. B. N, las reacciones parásitas són:



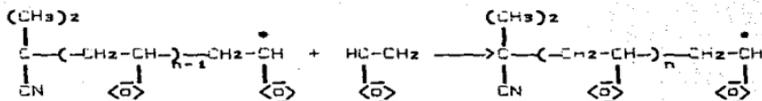
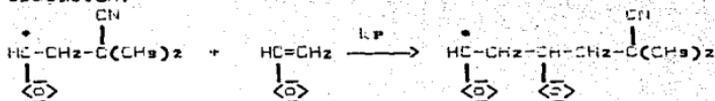
Una vez que el radical original se ha difundido fuera de la "jaula", puede reaccionar con el monómero presente para

Iniciar las cadenas propagantes.

Iniciación:

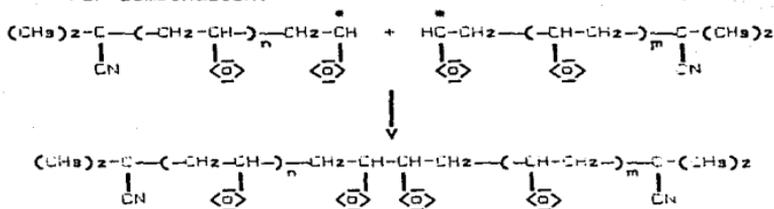


Propagación:

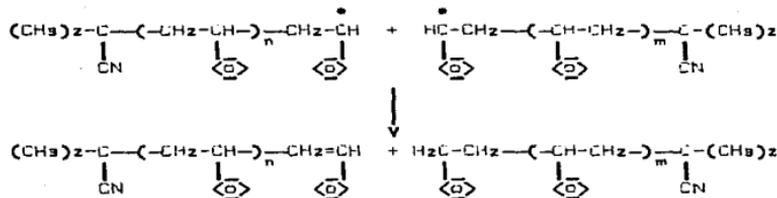


Terminación:

Por combinación.



Por desproporción.



IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

Componentes del sistema.

- * Monómero: Estireno.
- * Medio de dispersión: Agua.
- * Agente estabilizante de la suspensión: Fosfato tricálcico.
- * Iniciador de reacción: 2,2'Azobisisobutironitrilo, AIBN.
- * Agitación: mecánica.

Condiciones experimentales.

- Un sólo reactor de geometría fija para todas las corridas.
- Volumen total de reacción constante, e igual a un litro.
- Utilizar un sólo lote de cada ingrediente (estireno, iniciador, agente de suspensión, gas nitrógeno).
- Agua destilada, desionizada y evaporada 10%. Conductividad constante (18×10^{-7} mhos).
- Reacción isotérmica, operando a la misma temperatura en todas las reacciones, (75°C).
- Atmósfera de nitrógeno durante la reacción.

Determinaciones.

- Influencia de las siguientes variables del sistema sobre el diámetro promedio de perla:
 - * velocidad de agitación, N.
 - * relación volumétrica monómero-agua, ϕ .
 - concentración del agente de suspensión, Ca.
- Conversión alcanzada por el monómero en el P.I.P. Punto de Identidad de Partícula, en porcentaje.

4.2 EQUIPO Y REACTIVOS.

Descripción del equipo.

El equipo necesario para efectuar las reacciones de polimerización es:

- Un reactor, el reactor utilizado es cilíndrico de vidrio pyrex con capacidad de dos litros, cuyas dimensiones se explican en la figura 4.1. La tapa del reactor también es de vidrio con junta esmerilada, está equipada con cuatro

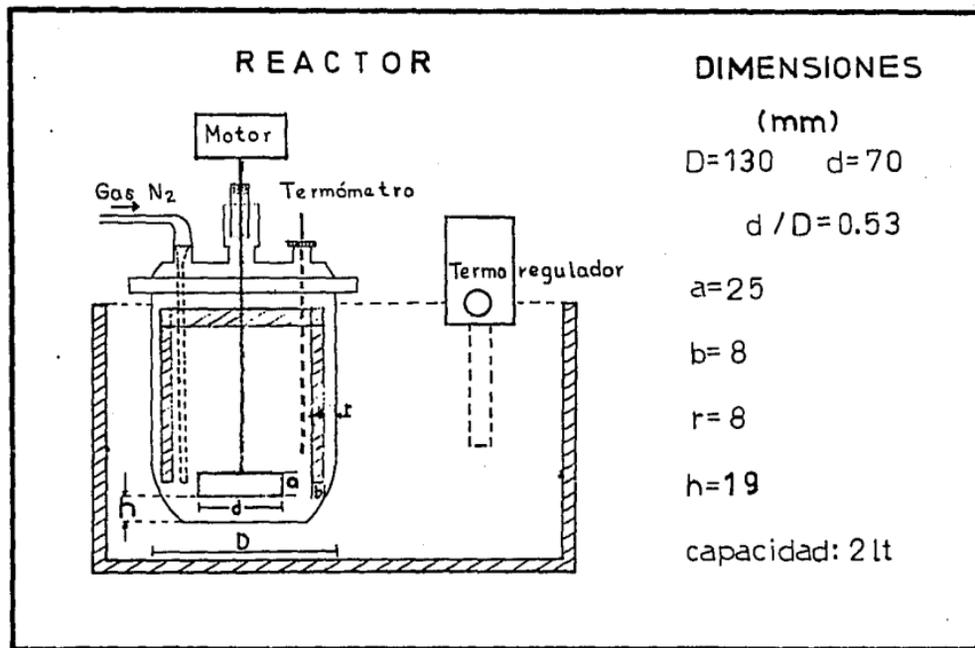


FIG. 4.1. Esquema del reactor utilizado en las reacciones de polimerización en suspensión.

bocas esmerilladas. Tres de las bocas son tipo 24/40 y se utilizan: una para suministro de nitrógeno, otra para fijar el termómetro y la otra para carga de reactivos o muestreo. La boca central es más grande 36/50 mm y es utilizada para centrar el impulsor mediante una varilla conectada al agitador electromecánico; aquí también se coloca un dispositivo auxiliar que produce un sello de agua con el fin de evitar fugas o entrada de aire atmosférico.

El reactor está equipado con impulsor y sistema de cuatro deflectores de acero inoxidable, colocado cada uno de estos a 90° con respecto al otro. El impulsor es de tipo plano de 29X69 mm. (fig. 4.1).

- Un baño térmico, ya que el reactor no es enchaquetado es necesario instalar un baño de agua, donde se encuentren inmersos en agua el reactor y el calentador-termoregulador.

- Un Agitador; se utiliza un agitador electromecánico modelo Caframo RZR1, que actúa en dos rangos, uno de 30 a 315 y otro de 450 a 3500 revoluciones por minuto.

- Un Calentador; se utiliza un calentador-termoregulador modelo Polyscience con precisión de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

Equipo auxiliar.

- Un tanque de nitrógeno; con el fin de mantener atmósfera inerte. Durante la reacción es necesaria la instalación de conexiones y equipo auxiliar al tanque de nitrógeno (tubería y manómetros).

- Equipo desionizador de agua, es utilizado para obtener agua libre de impurezas. Se trata de un modelo Millipore el cual opera con resinas de intercambio iónico, a partir de agua destilada proporciona agua con una resistencia igual a 18 M Ω

- Muestreadores. Se fabricaron cucharillas de metal con el fin de introducir las por la boca de muestreo y extraer las muestras de polímero en suspensión.

- Tamices. Se utilizó una serie de tamices de 20 cm de diámetro externo de acero inoxidable.

- Agitador mecánico tipo "End-Shack".

- Cromatógrafo de permeación en gel: Modelo Waters,

equipado con detector de índice de refracción tipo universal (utiliza celda diferencial). El empaque de las columnas es de "Ultra Estirigel" (10^4 platos teóricos); y el diámetro de poro de cada columna es 10^4 , 10^5 , 10^6 y 500A respectivamente.

Reactivos.

Monómero: Estireno grado técnico,
(propiedades físicas Apéndice A.1.)

Iniciador: 2,2 azo-bis-isobutironitrilo, A.I.B.N., grado reactivo, Hexaquímica S.A.

Agente de suspensión: Fosfato Ticálcico, grado técnico.

Medio dispersante: Agua destilada y desionizada.

Reactivos auxiliares:

Hidroquinona.

Tolueno grado reactivo analítico, T.J. Baker S.A.

Metanol grado reactivo analítico, T.J. Baker S.A.

Acido Clorhídrico grado reactivo, T.J. Baker S.A.

Sulfato de Sodio (anhidro) grado reactivo analítico,
Químicos Monterrey S.A.

Hidróxido de sodio grado reactivo, T.J. Baker S.A.

4.3. TECNICA EXPERIMENTAL.

Instalación del equipo.

1.- Colocar el reactor en el baño de agua, calentar éste hasta la temperatura requerida por el diseño de experimentos.

2.- Simultáneamente, colocar, primero el sistema de deflectores e impulsor dentro del reactor, enseguida la tapa con sus accesorios (inyector de gas N_2 , fijador de termómetro y sello de agua).

3.- Alinear la varilla del impulsor al agitador y conectar la tubería del gas N_2 al reactor; finalmente colocar el termómetro.

Lavado del monómero.

El monómero fue lavado en un embudo de separación de la siguiente manera: se efectuaron dos lavados con una solución de hidróxido de sodio al 3% en peso en cantidad igual a un medio del volumen de monómero; a continuación se realizaron tres lavados con agua desionizada, o hasta que el

agua residual indique el punto. El agua residual se elimina con ayuda de sulfato de sodio anhidro, filtrándolo posteriormente.

Carga del reactor.

El agua desmineralizada se evapora un 10% y se carga al reactor dispersando el fosfato tricálcico mediante agitación, en este momento se inicia el burbujeo de nitrógeno; cinco minutos después se adiciona lentamente el monómero, donde se ha disuelto previamente el iniciador. Cuando el sistema alcanza la temperatura adecuada se considera inicio de reacción.

Descarga del reactor y tratamiento posterior del producto.

Después que se ha alcanzado el P.I.P. se eleva gradualmente la temperatura hasta que en el fin de la reacción, se alcanzan los 85 °C. se procede a desmontar el equipo cuando han transcurrido seis horas de reacción.

Se separa el polímero del agua por filtración y las perlas son lavadas con una solución diluida de ácido clorhídrico, con el fin de eliminar el fosfato tricálcico residual.

4.4. DETERMINACIONES EXPERIMENTALES.

Comprobación del punto de identidad de partícula.

Se introduce una varilla de vidrio limpia a través de la boca de muestreo, se mantiene inmersa en la suspensión durante 20 segundos. Al sacarla se observa si las gotas se pegan; cuando la varilla sale limpia se considera que la reacción ha alcanzado el *punto de identidad de partícula* y se toman muestras para determinar la conversión en este punto.

Determinación de la conversión.

Extraer de la suspensión una cantidad suficiente para obtener alrededor de 0.5g de perlas. Se inhibe la reacción de polimerización con hidroquinona y se enfría la muestra, se separa del agua por filtración y se secan las perlas con aire. Las perlas secas se disuelven en tolueno, agregando hidroquinona nuevamente; el polímero se precipita con metanol

gota a gota y con agitación. Se filtra y se seca en estufa. de esta manera se obtiene el polímero puro.

El avance de la reacción se expresa en por ciento de la conversión de monómero a polímero y el cálculo de éste se efectúa por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de conversión} = \frac{\text{peso de polímero}}{\text{peso de muestra}} \times 100$$

Distribución de pesos moleculares.

El peso molecular promedio y la distribución de pesos moleculares del polímero producido en suspensión se determina por *Cromatografía de permeación en gel, G.P.C.* (ver Apéndice A-3). Las muestras de polímero que se van a analizar por este método deben ser cuidadosamente purificadas. El polímero, ya exento de fosfato tricálcico y seco, se disuelve en tolueno; esta solución se filtra en papel, precipitando el filtrado con metanol. Después de filtrar, el precipitado purificado se seca en estufa.

En el cromatógrafo, se preparó una curva de calibración con poliestireno estándar (1×10^{-3} g/ml en tolueno), eluyendolo con Tolueno grado H.P.L.C. a una velocidad de flujo 1.3ml/min; la presión de operación del cromatógrafo fue 1100 psig y 20°C de temperatura. Las muestras de poliestireno en suspensión se inyectaron en concentración de 2×10^{-3} g/ml y bajo las mismas condiciones que para la calibración del cromatógrafo.

Determinación del diámetro promedio de perlas.

Con el fin de encontrar la distribución de tamaños de perlas, así como el diámetro promedio de éstas se realizó el "análisis por tamizado" del producto de cada corrida.

"Análisis por tamizado" es la separación de una mezcla de diversos tamaños de granos (en nuestro caso perlas de poliestireno) en dos o más porciones, por medio de un tamiz que actúa como medidor múltiple de aceptación y rechazo; las porciones finales consisten en granos de tamaños más uniformes que los de la mezcla original. El material que es retenido sobre la superficie de un tamiz dado es el de mayor

tamaño, mientras que el material que lo atraviesa es el de menor tamaño; y el que pasa por un tamiz y queda retenido en otro subsiguiente es el intermedio.

Para llevar a cabo el análisis por tamizado es necesario definir una escala de tamizado, la cual consiste en una serie de tamices de prueba cuyas aberturas guardan una razón constante e igual a $\sqrt{2}$, como lo sugiere la escala básica de criba de TYLER.

A partir de lo anterior se puede definir la distribución del tamaño de perlas como el %, relativo en peso, de la cantidad de perlas acumuladas en cada tamiz con respecto al peso del total de la muestra. Y el diámetro de cada tracción, como el promedio de las aberturas de los tamices contiguos a ésta. El cálculo del diámetro promedio de perla se obtiene de los datos proporcionados por el análisis por tamizado, estos son: diámetro medio y por ciento retenido en cada tamiz; y el método de cálculo se encuentra explicado en el apéndice A-2.

DESIGNACION		ABERTURA (mm)	DIAMETRO MEDIO (mm)
U.S. STD.	TYLER		
6	6	3.360	
8	8	2.380	2.870
12	10	1.680	2.030
16	14	1.190	1.435
20	20	0.841	1.016
30	28	0.595	0.718
40	35	0.420	0.508
50	48	0.297	0.359
70	65	0.210	0.254
100	100	0.149	0.160
140	150	0.105	0.127
200	200	0.074	0.090

Tabla 4.1. Serie de tamices utilizados en la clasificación de tamaños de perla.

Técnica de tamizado. - Se coloca la serie de tamices en un agitador mecánico tipo End-Shack, uno sobre otro, de manera que el tamiz de mayor abertura quede en la parte

superior y el de menor abertura en el fondo (fotografía F-1). Se vierte el producto de una corrida previamente pesado y se agita durante 10 minutos. Despues se pesa la traccion de producto retenida en cada tamiz.

4.5. DETALLE DE LAS CORRIDAS EXPERIMENTALES.

En la tabla 4.2 se dan detalladamente las formulaciones y condiciones bajo las cuales se efectuaron las corridas experimentales. El tiempo de reaccion fue 6hrs para todas las corridas.

No	CORR	CONDICIONES EXPERIMENTALES				
		N (RPM)	ϕ^*	CA**	CI**	T °C
01	05	450	0.3	5.3	1.2	75
02	07	450	0.3	3.8	1.2	75
03	10	700	0.3	5.3	1.2	75
04	13	315	0.3	5.3	1.2	75
05	14	575	0.3	5.3	1.2	75
06	15	575	0.2	5.3	1.2	75
07	16	500	0.3	3.8	1.2	75
08	17	600	0.3	3.8	1.2	75
09	18	600	0.3	5.3	1.2	75
10	19	600	0.4	5.3	1.2	75
11	20	575	0.1	5.3	1.2	75
12	21	700	0.3	5.3	1.2	75
13	22	515	0.1	5.3	1.2	75
14	24	450	0.1	5.3	1.2	75
15	25	315	0.1	5.3	1.2	75
16	27	200	0.1	5.3	1.2	75
17	28	450	0.1	5.3	1.2	75
18	29	260	0.1	5.3	1.2	75
19	30	315	0.1	2.0	1.2	75

Tabla 4.2. Detalle de las condiciones experimentales de las corridas efectuadas.

* Relacion volumetrica definida como $\phi = V_m / (V_m + V_{H_2O})$

** Porcentaje en peso referido al estireno añadido.

V. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados de los experimentos que se explicaron en la tabla 4.2., incluyen el diámetro promedio de perla para cada corrida así como su distribución de tamaños de perla, el grado de conversión al que las perlas en suspensión alcanzan su "Punto de identidad de partícula" y los cromatogramas de productos escogidos. También se incluyen las relaciones que se encontraron entre el diámetro promedio de perla y las variables estudiadas del sistema.

CORR	RESULTADO	D (mm) ±2	distribución de diámetros	GPC	PIP %
05	PERLAS	1.08	FIG. 5.1	-	-
07	COALESCENCIA	--	---	-	-
10	COALESCENCIA	--	---	-	-
13	COALESCENCIA	--	---	-	-
14	PERLAS	0.60	FIG. 5.2	FIGS. 15 Y 5.16	49
15	PERLAS	0.41	FIG. 5.3	-	64
16	COALESCENCIA	--	---	-	-
17	COALESCENCIA	--	---	-	-
18	PERLAS	0.53	FIG. 5.4	-	43
19	COALESCENCIA	--	---	-	-
20	PERLAS	0.25	FIG. 5.5	-	67
21	COALESCENCIA	--	---	-	-
22	PERLAS	0.42	FIG. 5.6	-	77
24	PERLAS	0.21	FIG. 5.7	-	85
25	PERLAS	0.70	FIG. 5.8	-	87
27	PERLAS	3.08	FIG. 5.9	-	81
28	PERLAS	0.42	FIG. 5.10	FIGS. 17	84
29	PERLAS	0.81	FIG. 5.11	FIGS. 18	87
30	PERLAS	0.73	FIG. 5.12	-	79

Tabla 5.1. Resultados de las corridas efectuadas.

* Punto de identidad de partícula en % de conversión.

Muestra	M _n	M _w	M _z	M _v	M _w /M _n	CRONATO- GRAMA.
C14, M8	29296	106441	437448	84526	3.6	5.15
C14, M65	23723	102380	519555	78104	4.3	5.16
C27, M6	36101	179421	1103690	129830	4.9	5.17
C28, M16	33762	211202	1366430	149285	6.2	5.18

Tabla 5.2. Datos obtenidos en el análisis por Cromatografía de Permeación en Gel.

FIG. 5.1. Distribución del diámetro de perlas. Corrida 5.

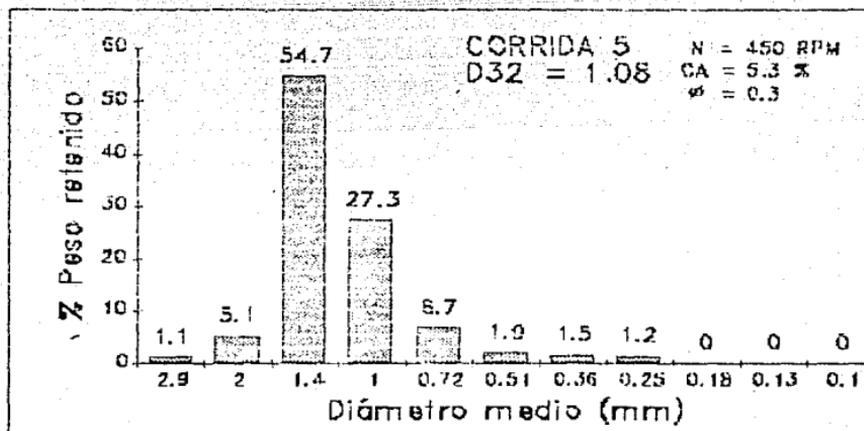


FIG. 5.2. Distribución del diámetro de perlas, Corrida 14.

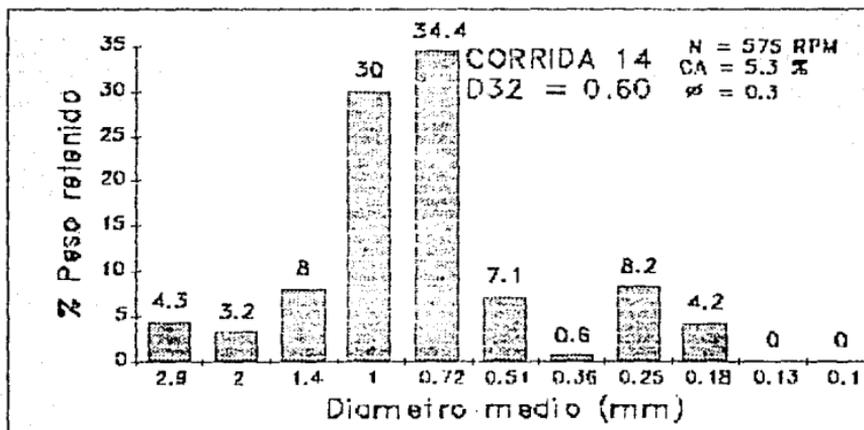


FIG. 5.3. Distribución del diámetro de perlas. Corrida 15.

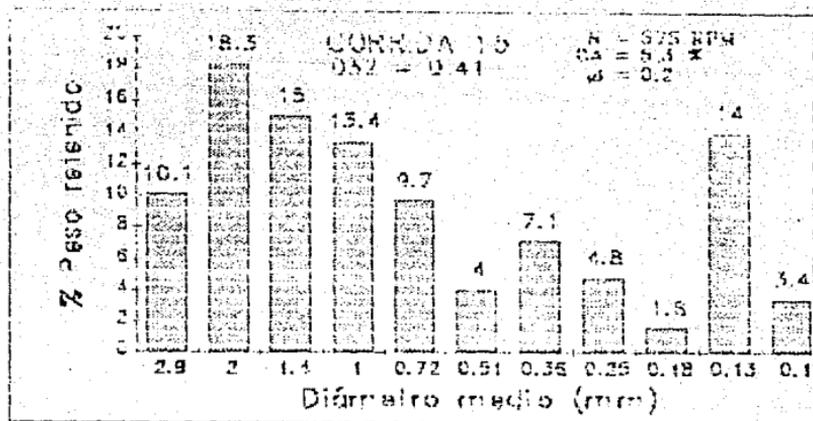


FIG. 5.4. Distribución del diámetro de perlas. Corrida 16.

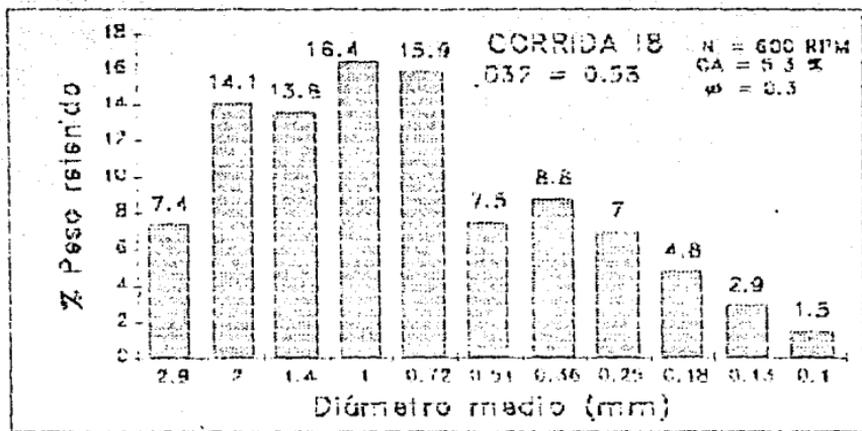


FIG. 5.5. Distribución del diámetro de perlas. Corrida 20.

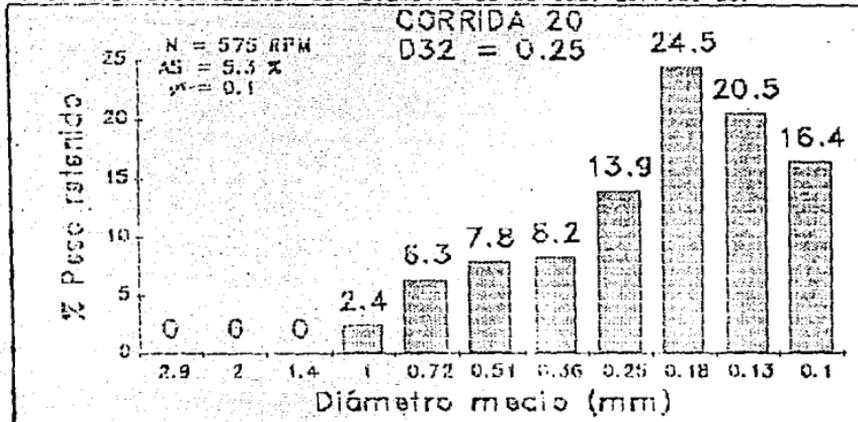


FIG. 5.6. Distribución del diámetro de perlas. Corrida 22.

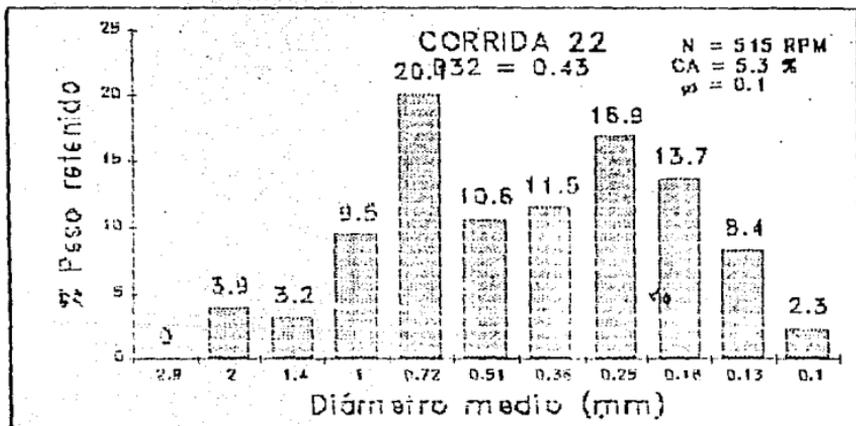


FIG. 5.7. Distribución del diámetro de perlas. Corrida 24

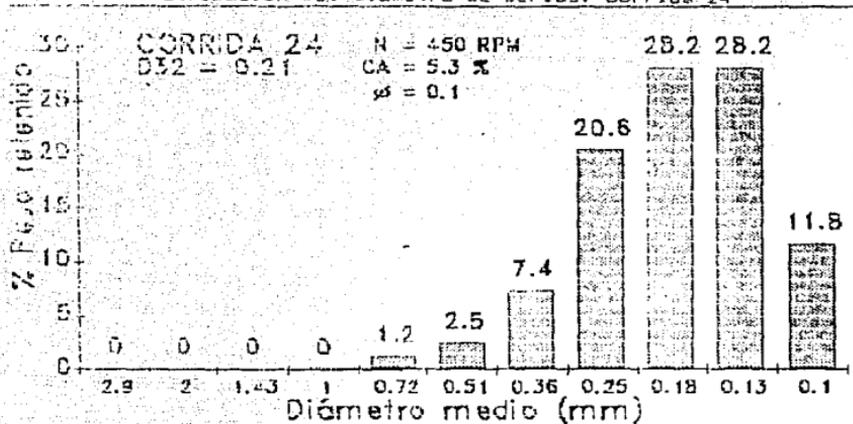


FIG. 5.8. Distribución del diámetro de perlas. Corrida 25.

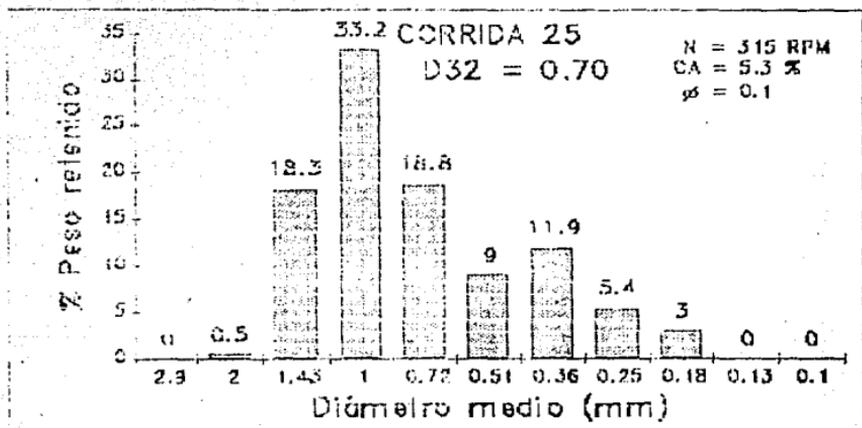


FIG. 5.9. Distribución del diámetro de perlas. Corrida 27.

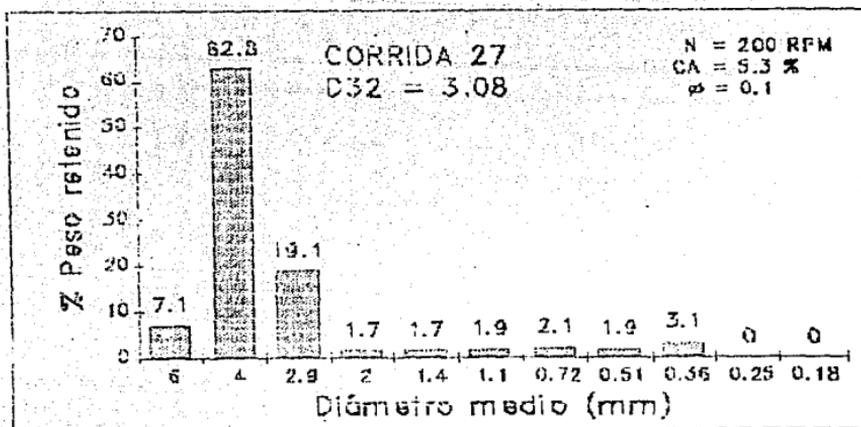


FIG. 5.10. Distribución del diámetro de perlas. Corrida 28.

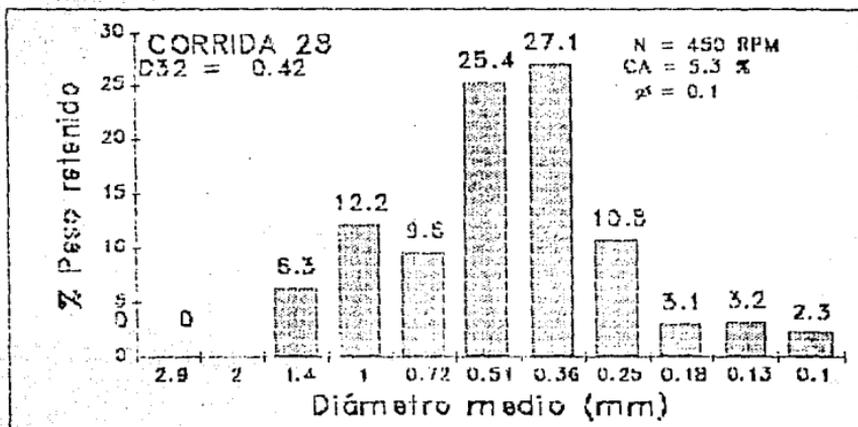


FIG. 5.11. Distribución del diámetro de perlas. Corrida 29.

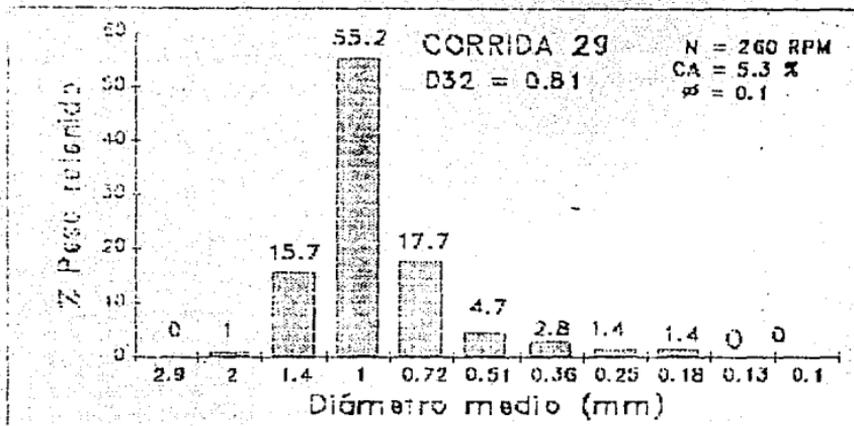
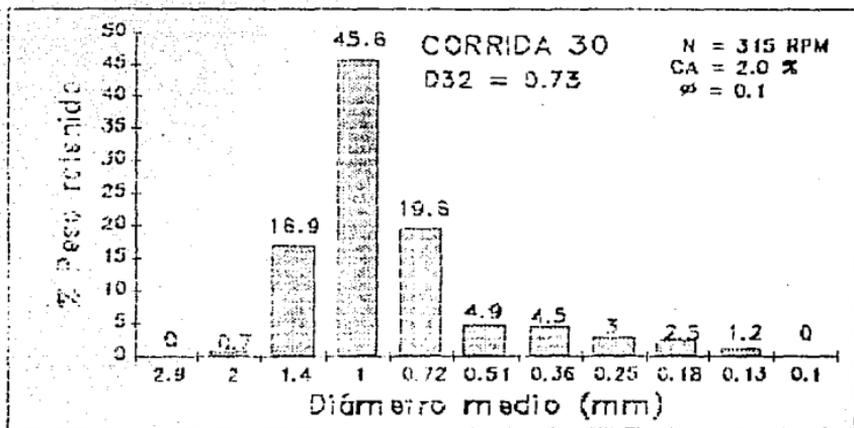


FIG. 5.12. Distribución del diámetro de perlas. Corrida 30.



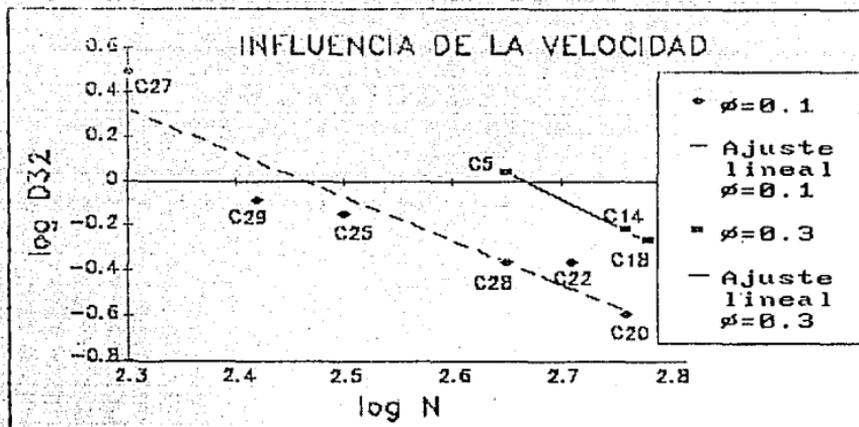


FIG. 5.13. El diámetro medio, D_{32} , depende de la velocidad de agitación.

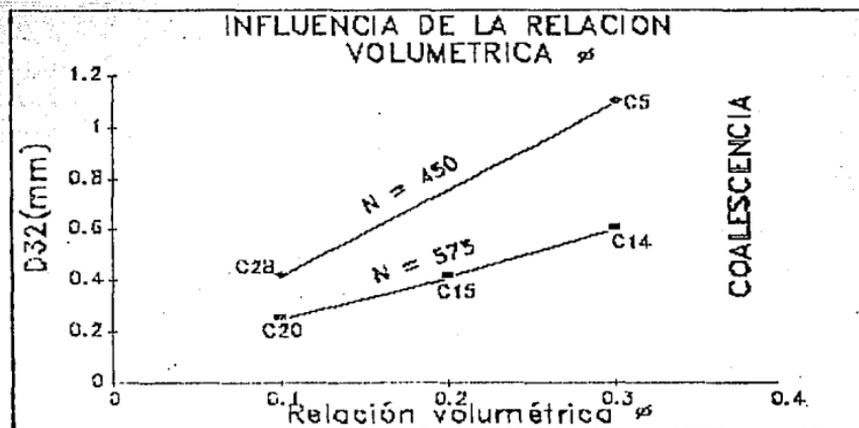


FIG. 5.14. Relación entre el diámetro medio y la relación volumétrica

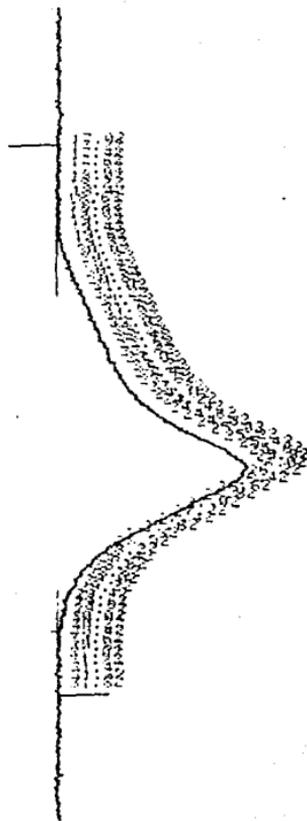


FIG. 5.15. c:4 MB

No.-Avg : 0.2930 E5
 Wt.-Avg : 0.1064 E6
 Z.-Avg : 0.4375 E6
 Vis-Avg : 0.8453 E5
 Dispersion : 3.6332

APR 14 1989 01:37:15
 PRESSURE 1000.0

COLUMN

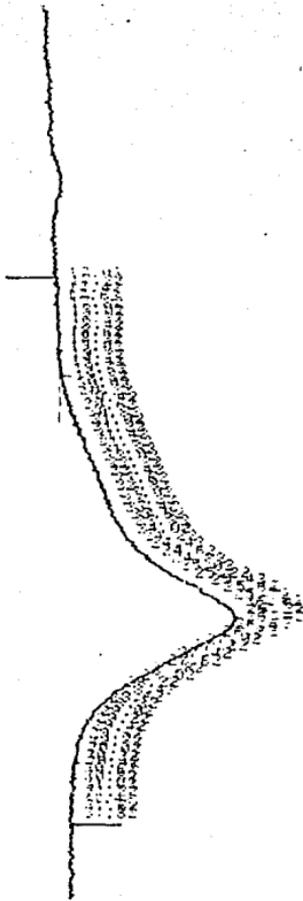
GPC QUANTIFICATION

FLOW 1.00 ML/MIN
 DETECTOR 4417004
 RUN #5
 SOLVENT

FLOW 1.00 ML/MIN

CELL #1
 GPC 10

FIG. 5.16 C14 M65.



No.-Avg : 0.2372 HF
 Wt.-Avg : 0.1024 HF
 2-Avg : 0.5196 HF
 Vis-Avg : 0.7810 HF
 Dispersity: 4.3155

DATE: 03-05-77
 PRESSURE: 1100.0

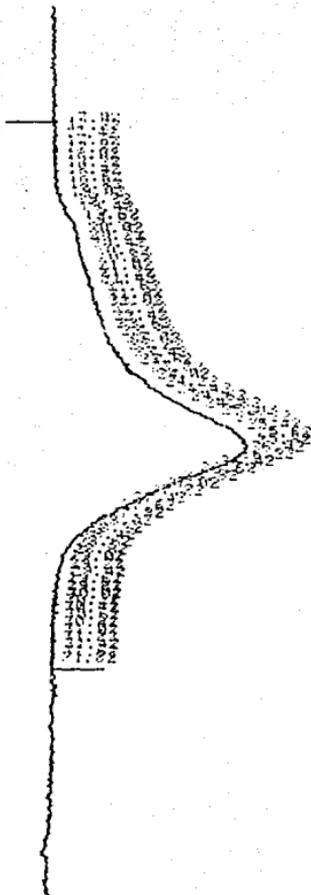
INJECT: 1.000000
 DETECTOR: 491-004
 RUN: 67
 SOLVENT

FLOW: 1.000000

PALS: 4.
 APR 10: 1977

COLUMN: STATION

FIG. 5.17 C27H6



NO.-Avg : 0.3610 E5
 WT.-Avg : 0.1794 E6
 Z.-Avg : 0.1104 E7
 Vis-Avg : 0.1296 E6
 Dispersity : 4.9699

FEB. 24. 1984 00 47 35
 PRESSURE 1100.0

COLUMN

GPC QUANTITATION

FLOW 1.00 CM-MIN
 DETECTOR 401-004
 RUN #4
 SOLVENT

FLOW 1.00 ML/MIN

CWLC #1
 OFF ID: S

FIG. 5.1B C28 M16



No. - Avg: 0.3376 E5
 Wt. - Avg: 0.2112 E6
 Z - Avg: 0.1366 E7
 Vis. - Avg: 0.1493 E6

FEB. 24. 1968 02:18:04
 PRESSURE 1100.0

FLOW 1.00 ML/MIN
 DETECTOR 401/004
 P/N: R5
 SOLVENT

FLOW 1.00 ML/MIN

CURVE #1
 OPER ID: 5

COLUMN
 GPC QUANTIFICATION

ANÁLISIS DE P.I.P.

Velocidad (rpm)

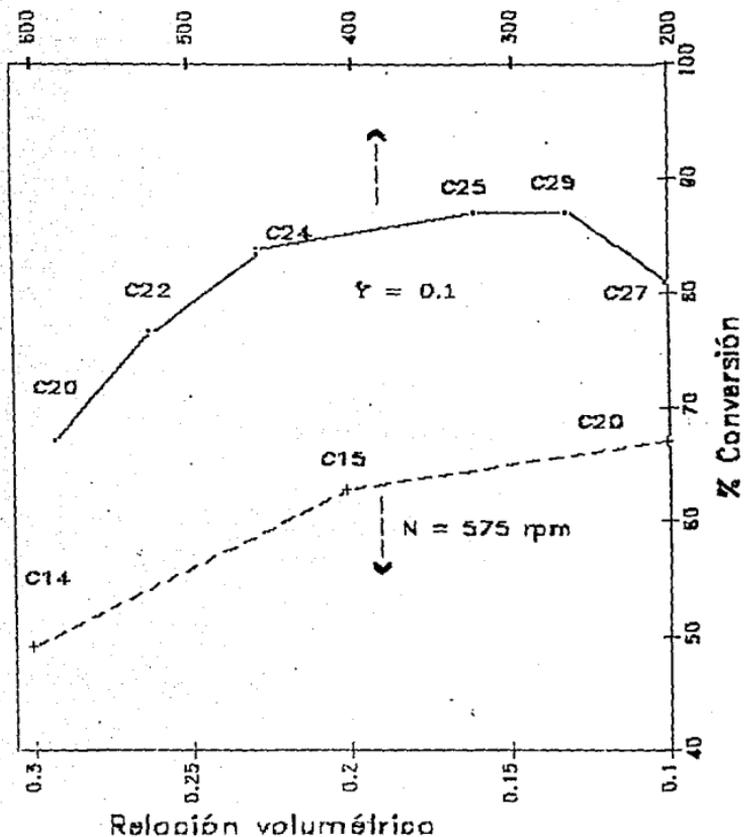


FIG. 5.10. Resultados del punto de identidad de partícula en función de la velocidad de agitación y de la relación volumétrica.

VI ANALISIS Y CONCLUSIONES

La zona de estabilidad para la polimerización de estireno en suspensión con el sistema ya descrito se muestra esquemáticamente en la figura 6.1. En ella se muestra la zona de estabilidad en función de las tres variables del sistema estudiadas: Velocidad de agitación N , relación volumétrica monómero-agua ϕ y concentración de fosfato tricálcico %C.A.

Se observa que el sistema, para la geometría utilizada, es muy inestable a una relación volumétrica de 0.3; en cambio, a una relación volumétrica de 0.1 el sistema se comporta de manera más estable aceptando concentraciones de fosfato tricálcico mucho menores y un rango de agitación más amplio.

La zona ABCD de la fig. 6.1 está determinada, en los vértices, por las corridas C5,18,27 y 28 (de las que se obtienen perlas), la cual define una zona de estabilidad a alta concentración de agente de suspensión, 5.3%; y se extiende en velocidades desde 200 hasta 575 rpm para $\phi=0.1$, y para $\phi=0.3$ va desde 450 hasta 800 rpm.

El área ABEF corresponde a una zona "posiblemente estable", partiendo de las C7,16 y 17, las cuales resultaron en coalescencia; lo cual indica que a concentraciones de agente de suspensión igual o menores a 3.8% se producirá la coalescencia; en cambio, a valores mayores de éste es posible que la suspensión se mantenga.

La línea GH está determinada por C30 (perlas), a partir de la cual se puede considerar "estable" la zona delimitada por DCGH.

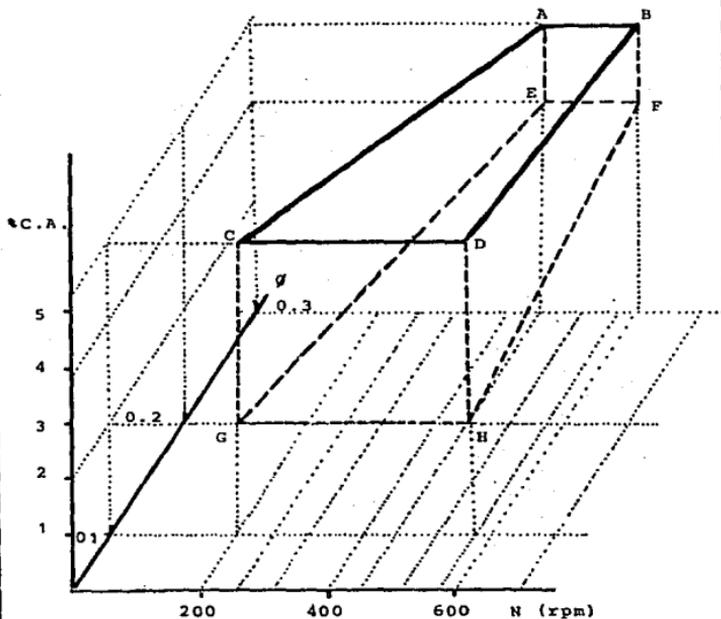
De esta manera el área con trazo continuo corresponden a la zona de estabilidad perfectamente definida experimentalmente y los trazos punteados proporcionan las zonas de estabilidad sin límites bien definidos. Es pertinente aclarar que puede existir estabilidad por arriba del área ABCD; sin embargo, efectuarlo resulta poco factible económicamente.

6.1. DISTRIBUCION DEL DIAMETRO DE LAS PERLAS OBTENIDAS.

Los resultados experimentales del tamizado se muestran,

FIG. 6.1. ZONA DE ESTABILIDAD

PARA LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO EN SUSPENSION
EN FUNCION DE LA VELOCIDAD DE AGITACION, RELACION
VOLUMETRICA Y CONCENTRACION DE AGENTE DE SUSPENSION.



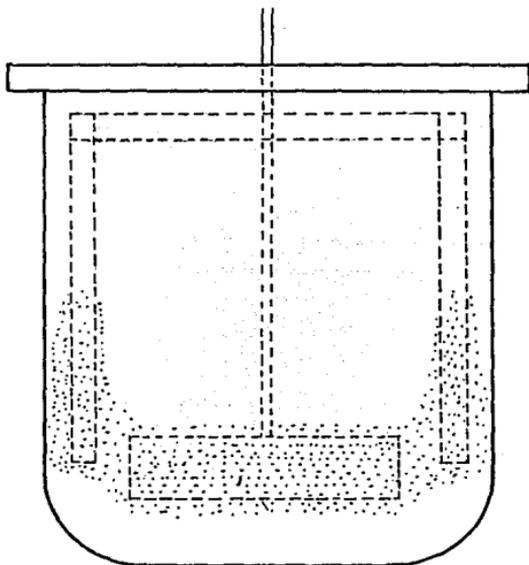
en forma de gráficas de columnas, para cada experimento en las figuras 5.1 a la 5.12. En ellas se grafican los diámetros de las perlas obtenidas, clasificadas por tamaño de acuerdo a la tabla 4.1, contra su frecuencia en por ciento del peso de las perlas retenidas en base al peso total de la muestra tamizada.

En teoría se esperaría una distribución normal y poco dispersa de diámetros de perla con una frecuencia máxima como es el caso de la corrida 5 representada en la figura 5.1. Sin embargo, analizando las gráficas se observa que no siguen todas un patrón común como se esperaría, sino que existen básicamente dos modelos de distribución: uno de tipo unimodal y otro de tipo bimodal.

El porqué de la aparición de dos modos en la distribución de diámetros de perla encuentra su respuesta en el análisis del perfil de flujo dentro del reactor. Como se muestra en la figura 4.1 el reactor no contiene únicamente la dispersión y el impulsor, sino que también contiene una gran población de "obstáculos" y resistencias al flujo. En efecto, los deflectores, la varilla de vidrio por donde se burbujea el nitrógeno y el termómetro son elementos que, aunque indispensables para el control del sistema, tienen una acción no deseable sobre el diámetro de las gotas dispersas: Provocan la formación de dos zonas de turbulencia. Adicionalmente a la turbulencia formada por el impulsor constituyen una zona de coalescencia para las gotas que se estrellan contra las superficies que se encuentran en su camino dando oportunidad a que la coalescencia produzca, a la vez, gotas más grandes y más pequeñas que las que se obtendrían en un sistema sin deflectores. De esta manera, al término de la reacción se obtiene una dispersión mayor en el tamaño de perla observándose en algunas ocasiones dos frecuencias máximas: una determinada por la turbulencia en la zona de coalescencia y otra determinada por la turbulencia en la zona de no coalescencia; es decir, en las inmediaciones de la flecha del impulsor, en la parte alta de éste (fig. 6.2). La explicación anterior es reforzada por los resultados

FIG.6.2. ZONA DE COALESCENCIA.

La región punteada constituye una zona de mayor coalescencia debida a la alta frecuencia de choques.



experimentales observados: a velocidades de agitación bajas donde la turbulencia no es afectada de manera drástica, la bimodalidad tiende a desaparecer. Esto se observa en los experimentos que se efectuaron a menor velocidad:

C₅ (N=450 RPM a $\phi=0.3$, y

C₂₇(N= 200 RPM), C₂₈(N=250 RPM) y C₂₉(N=315 RPM a $\phi=0.1$

Otra evidencia más se observa en la fotografía F-2 donde se muestra el juego de deflectores al final de una corrida. Cada deflector presenta material polimérico que coalesció durante la reacción lo que confirma que efectivamente constituyen una zona de coalescencia.

6.2. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE AGITACION.

En la figura 5.13 se muestra gráficamente la relación entre $\log D_{50}$ (diámetro medio "sauter" referido al volúmen), como una función de $\log N$ (velocidad de agitación en RPM en dos distintas relaciones volumétricas. El ajuste lineal de los puntos por el método de mínimos cuadrados da las siguientes correlaciones

$$\log D_{50} = 6.814 - 2.442 \log N \quad \text{para } \phi=0.3$$
$$r^2 = 0.9991$$

(corridas 5, 14 y 18; ϕ , Ca, T, C₁ constantes)

$$\log D_{50} = 4.795 - 1.948 \log N \quad \text{para } \phi=0.1$$
$$r^2 = 0.878$$

(corridas 20, 22, 24, 25, 27, 28 y 29)

Como se esperaba, el diámetro medio de perla disminuye con la velocidad de agitación, hasta un punto en que la energía suministrada por el impulsor es tal que la gota formada es inestable y provoca la coalescencia (corridas 21 y 10 a N=700 RPM en $\phi=0.3$).

En el otro extremo, el diámetro medio de perla aumenta al disminuir la velocidad de agitación hasta que ésta es tan lenta que la energía suministrada no es suficiente para mantener la suspensión y las fases se separan produciendo la coalescencia (corrida 13 a N=320 RPM a $\phi=0.3$).

La disminución de la relación volumétrica (ϕ) amplía el rango de estabilidad de la suspensión como se aprecia en la

figura 5.13. Al pasar de $\phi=0.3$ a $\phi=0.1$ se amplía el límite inferior de $N=450$ a $N=200$ RPM; el límite superior se esperaría que se ampliara también, pero por razones técnicas no fué posible comprobarlo: La vibración de la flecha a velocidades mayores a 800 RPM es tan fuerte que pone en riesgo el equipo con el que se trabaja.

Otro efecto del cambio en la relación volumétrica se observa en el diámetro promedio obtenido a velocidades de agitación similares. A propósito se han graficado las dos líneas de diámetro de partícula como función de la velocidad de agitación sobre la misma escala (fig 5.13). Se observa que a $\phi=0.1$ se producen perlas más pequeñas que a $\phi=0.3$. Este efecto se comenta en la siguiente sección.

6.3. ANALISIS DEL EFECTO DE LA RELACION VOLUMETRICA.

Es conveniente recordar que en este trabajo la relación volumétrica se define como la relación del volumen del monómero dispersado definido al volumen total de la reacción; es decir $\phi = V_m / (V_m + V_{H_2O})$.

Como ya se mencionó anteriormente, una relación volumétrica menor produce perlas de menor tamaño. Esto se concluye al ver que la línea que relaciona el diámetro medio de partícula con la velocidad de agitación a relación volumétrica de 0.1 se encuentra siempre inferior a la respectiva a relación volumétrica de 0.3. La figura 5.14 muestra este efecto a dos velocidades de agitación constante. La línea de diámetro de partícula como función de la relación volumétrica, ϕ , a $N=575$ RPM (Corridas 14, 15, y 20) sigue una relación lineal como lo predice la ecuación (4) correlacionada por Coualaloglou y Tavlarides (ver sección 2.5). El ajuste de los puntos por el método de los mínimos cuadrados da la siguiente correlación:

$$D_{p2} = 0.07 + 1.75\phi \quad \text{a } N=575 \text{ RPM}$$

$$R^2 = 0.9975$$

En esta misma línea se observa que después de cierto punto se pierde la linealidad ya que a $\phi=0.4$ las perlas aumentan tanto de tamaño que coalescen totalmente (Corrida 19).

A velocidad de agitación menor (N=450 RPM) se observa un cambio en la pendiente de la relación haciéndose mas drástica la influencia de la relación volumétrica sobre el diámetro promedio de las perlas.

Los resultados anteriores son coherentes ya que a una relación volumétrica menor la concentración de gotas dispersas en la fase continua es baja lo cual disminuye la probabilidad de choque entre sí y por lo tanto la coalescencia de ellas produciendo perlas de menor tamaño. Por otro lado, si la relación volumétrica aumenta, la concentración de gotas por unidad de volumen es grande y la probabilidad de choque entre perlas aumenta lo mismo que la velocidad de coalescencia lo que resulta en perlas de mayor tamaño.

6.4. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL AGENTE DE SUSPENSION.

Las corridas 7, 16 y 17 muestran la inestabilidad del sistema a $\phi=0.3$. La concentración de fosfato tricálcico, a pesar de ser alta (3.8% en peso) no es suficiente para mantener la suspensión. La estabilización del sistema se logra solo a concentraciones altas de agente de suspensión (Ca=5.3% en peso base monómero).

Es importante recordar que los resultados, así como las correlaciones obtenidos son válidos para la geometría elegida y esquematizada en la figura 4.1 .

En la relación volumétrica igual a 0.1 el diámetro de perla aumenta ligeramente al disminuir la concentración de agente de suspensión (corridas 25 y 30). Nuevamente se observa una gran ampliación en la zona de estabilidad, refiriendonos a la variable de concentración de fosfato tricálcico, al disminuir el valor de la relación volumétrica monómero-agua (fig 6.1). Otro efecto importante de la concentración de agente de suspensión se observa en la transparencia de las perlas obtenidas; a concentraciones altas de fosfato tricálcico las perlas son completamente opacas mientras que a una concentración relativamente baja (Ca = 2.0 %), la transparencia de la resina se mejora considerablemente.

6.5. DISTRIBUCION DE PESO MOLECULAR, PESO MOLECULAR PROMEDIO.

El cálculo del peso molecular promedio en número se efectúa por medio de la ecuación siguiente (ver sec. 3.5)

$$\bar{v} = \frac{r_p}{(k_t/2) + k_{tr}(M^*)[M] + k_{tr}(M^*)[S] + k_{tr}(M^*)[I]}$$

Para el caso del estireno iniciado por 2,2 Azo-bis-isobutironitrilo, a 75 °C, las constantes de transferencia de cadena al monómero, al iniciador y al polímero tienen los siguientes valores (ref 2,7):

$$C_M = 1.8 \times 10^{-4}$$

$$C_I = 0.0$$

$$C_P = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$C_X = \frac{k_p}{k_{tr}}$$

Estos valores son pequeños por lo que el efecto de transferencia de cadena no es relevante. Se puede considerar, por lo tanto, válida la ecuación A de la sección 3.5. Entonces

$$\bar{v} = \frac{k_p [M]}{(f k_d k_t [I])^{1/2}}$$

Los valores de las constantes involucradas están dados por la siguiente ecuación de Arrhenius

$$k = A \exp(-E/RT) \quad \text{donde} \quad \begin{array}{l} A = \text{cte de Arrhenius} \\ E = \text{energía de activación} \\ R = \text{cte de los gases en} \\ \text{KJ / mol}^\circ\text{K} \end{array}$$

Para la disociación del AIBN los valores de las constantes cinéticas son (ref 07)

$$A_d = 1.29 \times 10^{15} \text{ seg}^{-1}$$

$$E_d = -127.6 \text{ KJ/mol}$$

y para la propagación y terminación en la polimerización del estireno tenemos que:

$$A_p = 4.5 \times 10^6 \text{ l/mol seg}; \quad E_p = 28.0 \text{ KJ/mol}$$

$$A_t = 5.8 \times 10^7 \text{ l/mol seg}; \quad E_t = 8.0 \text{ KJ/mol}$$

a $T = 75^{\circ}\text{C}$ (348°K) los valores de estas constantes son:

$$k_d^{\text{AIBN}}(348^{\circ}\text{K}) = 9.066 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$$

$$k_p^{\text{Estireno}}(348^{\circ}\text{K}) = 5.630 \times 10^2 \text{ l/mol seg.}$$

$$k_t^{\text{Estireno}}(348^{\circ}\text{K}) = 3.653 \times 10^6 \text{ l/mol seg.}$$

Las concentraciones de AIBN y estireno fueron, para todas las corridas, constantes e iguales a

$$C_{\text{Estireno}} = \frac{87.0 \text{ g}/104 \text{ gmol}^{-1}}{0.1 \text{ l}} = 8.148 \text{ mol/l}$$

$$C_{\text{AIBN}} = \frac{1.056 \text{ g}/164 \text{ g mol}^{-1}}{0.1 \text{ l}} = 6.44 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

La longitud cinética de cadena para este sistema es entonces

$$\nu = \frac{(5.63 \times 10^2) (8.148)}{(f(7.766 \times 10^{-5}) (3.653 \times 10^6) (6.44 \times 10^{-2}))^{1/2}}$$

si: $f=1$ entonces $\nu=1074.0$

$f=0.8$ entonces $\nu=1200.3$

$f=0.6$ entonces $\nu=1366.1$

Ya que la terminación, en la polimerización del estireno, es por combinación, entonces la longitud cinética de cadena es

$$\bar{X}_n = 2\nu = 2400 \text{ unidades monoméricas } (f=0.8)$$

$$\bar{X}_n = 2776 \text{ unidades monoméricas } (f=0.6).$$

En las figuras 5.16-5.18 se muestran los cromatogramas obtenidos en el análisis de cromatografía de permeación en gel para cuatro muestras de perlas cuyas características se encuentran en su clave de identificación: La parte izquierda del punto identifica la corrida y la parte de la derecha corresponde a la malla de la cual se tomó la muestra. En la tabla 5.2 se tabulan los resultados obtenidos para cada

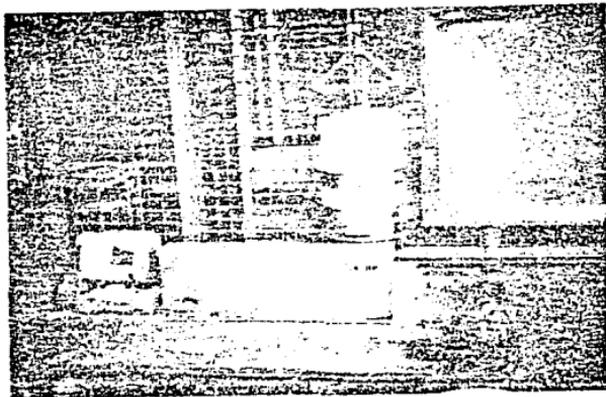
muestra.

Ya que no se modificó ninguna de las variables que afectan directamente el peso molecular promedio del polímero la forma del cromatograma así como los distintos promedios del peso molecular son parecidos para todas las corridas. Se observa que la dispersidad en el peso molecular del polímero es muy alta para todos los casos, especialmente en las moléculas de mayor peso molecular. Esto es consecuencia del efecto gel ya discutido en la sección 3.6: A medida que avanza la reacción la viscosidad de la gota aumenta dificultándose la difusión de los centros activos y por tanto disminuyendo el valor de la constante de terminación lo cual provoca un aumento en el tiempo de vida media de los radicales así como de la longitud cinética de cadena. El resultado es la producción de moléculas más grandes de lo que se esperaba obtener lo que afecta directamente el índice de polidispersidad.

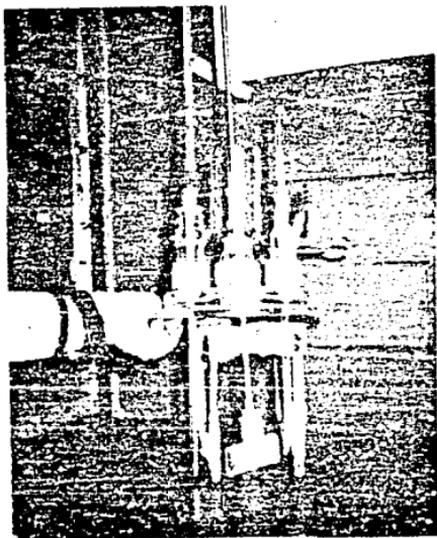
6.6. PUNTO DE IDENTIDAD DE PARTICULA.

La figura 5.19 muestra las conversiones en porciento de monómero convertido a polímero en el punto de identidad de partícula. Se observa una dependencia del punto de identidad de partícula con respecto a la velocidad y con respecto a la relación volumétrica; se espera que presente una fuerte dependencia sobre la temperatura si se varía esta. En conclusión el punto de identidad de partícula es característico de cada sistema, entendiendo como sistema el conjunto de reactivos (formulación), condiciones y geometría del reactor.

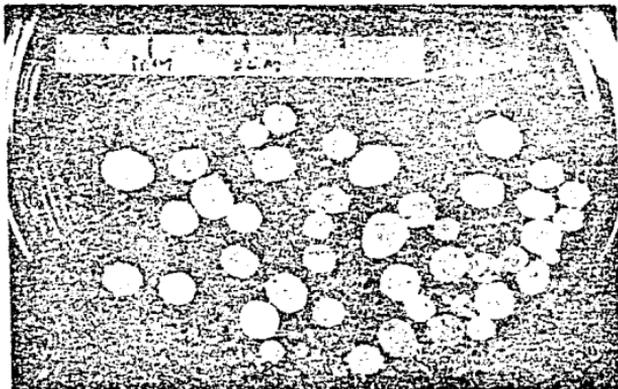
Ya que la técnica utilizada para determinar el P.I.P. se basa en el grado de endurecimiento de la perla, lo cual es dependiente del grado de conversión pero también de la temperatura, los resultados pueden reflejar datos que no corresponden a la realidad; en un determinado punto de la reacción una gota puede conservar su identidad al chocar contra una segunda que se mueve en la misma dirección que la primera. (La velocidad relativa entre las perlas es menor que



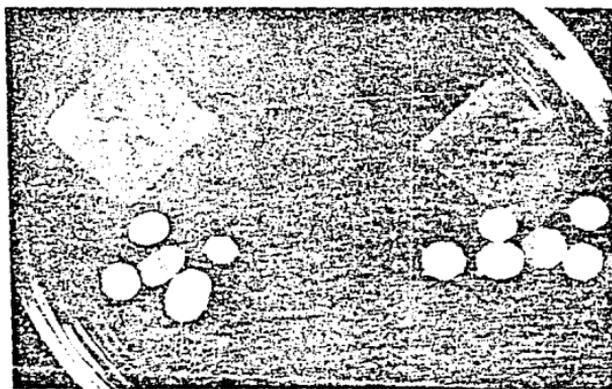
F-1. Tamizador



F-2. Los deflectores, así como el agitador, la varilla de burbujeo de N_2 y el termómetro presentan una gran cantidad de polímero que ha coalescido durante la reacción.



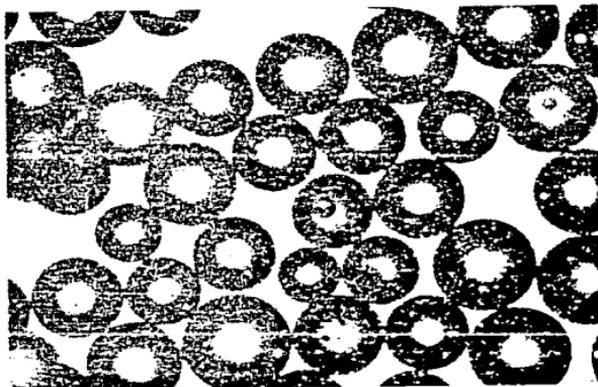
F-3. Heterogeneidad en el tamaño de las perlas; muestra de la C27.



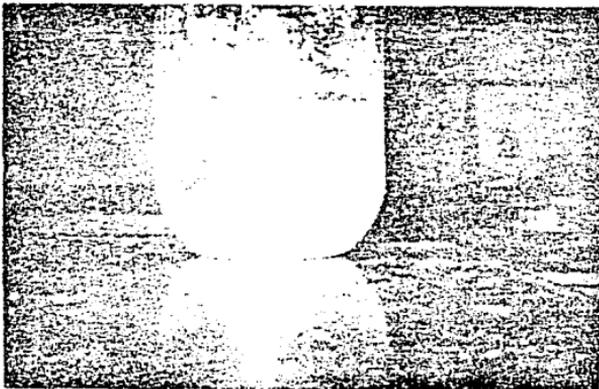
F-4. Comparación de las perlas de igual tamaño, corridas 27 y 18



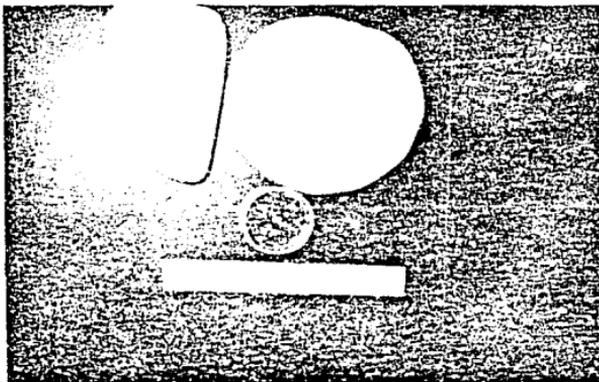
F-5. Ampliación a 100x de perlas retenidas en la malla 100.



F-6. Ampliación de perlas retenidas en la malla 200



F-7. La densidad de las perlas depende de su tamaño; las de menor tamaño son más densas que el agua mientras que las más grandes son menos densas que el agua.



F-5. Productos resultado de coalescencia comparados con perlas obtenidas en corridas exitosas

la velocidad de flujo determinada por el impulsor), pero puede no conservar su identidad al chocar contra las paredes de los deflectores o contra la varilla de vidrio que se inserta durante la prueba puesto que choca con una velocidad mayor y su probabilidad de desintegración aumenta. En este sentido el punto de identidad determinado por la no coalescencia de gotas sobre la varilla de vidrio se encuentra desplazado hacia una conversión más alta que la real. En el punto referido a perspectivas para otros estudios se sugiere el uso de otra técnica diferente para determinar el P.I.P.

6.7. OBSERVACIONES SOBRE EL PRODUCTO OBTENIDO.

Para obtener mayor información sobre el sistema estudiado se tomaron fotografías que registran el producto obtenido así como sus características. Las fotografías presentadas dan elementos de análisis para la comprensión del proceso y para explicar los resultados observados. Ya se mencionó en la sección 6.2 la evidencia que presenta la fotografía F-2 sobre la existencia una zona de mayor coalescencia alrededor de los deflectores así como del agitador y el termómetro. A continuación se mencionan observaciones sobre otras características registradas en el producto.

La fotografía F-3 muestra la heterogeneidad del diámetro de las perlas obtenidas, hecho que se registró en todas las corridas; la muestra corresponde a la corrida 27 la cual se llevó a cabo a baja velocidad, el tamaño predominante en las perlas es muy grande lo que lleva a pensar que el sistema estuvo cerca de la coalescencia lo cual se atribuye a la baja velocidad de agitación aplicada. La fotografía F-4 refuerza esta idea: en ella se comparan las perlas obtenidas en esta corrida con las perlas de similar tamaño de la corrida 18 la cual se efectuó bajo una velocidad de agitación mayor; ambas muestras corresponden a la malla 8 con un diámetro medio de 2.0 mm. Las perlas correspondientes a la corrida 27 muestran deformaciones en su cuerpo siendo éste más alargado que redondo sugiriendo dificultad para mantener su identidad de

perla. Las correspondientes a la corrida 18 son más redondeadas y con menos irregularidades en la superficie.

Si se observan detenidamente, las fotografías F-3 y F-4 muestran perlas con "burbujas" en el cuerpo y en la superficie. En las fotografías F-5 y F-6 se encuentran ampliaciones de perlas con un microscopio óptico. La primera corresponde a una ampliación de 120x de una muestra con diámetro medio 0.17 mm (malla 100); se observan claramente las burbujas que fueron producidas por el gas nitrógeno liberado en la descomposición del AIBN en la etapa de iniciación de las cadenas poliméricas (ver capítulo 3). Conforme avanza el grado de conversión se vuelve más y más difícil la difusión del nitrógeno liberado en la disociación homolítica del AIBN lo que da lugar a la formación de burbujas de aquel gas en el interior de la perla. La difusión del gas en las perlas más pequeñas parece ser más fácil ya que perlas con diámetro menor (malla 200) no presentan gran número de burbujas en todo el cuerpo sino unas pocas que se difunden hacia la superficie de las perlas (fotografía F-6).

La fotografía F-7 muestra el efecto del gas incrustado en las perlas el cual es más marcado en las perlas de mayor tamaño. Después de la polimerización se observa una división

en las perlas suspendidas: Las perlas de menor diámetro caen al fondo del reactor ya que el polímero obtenido tiene una densidad mayor que el agua; pero las perlas de mayor tamaño migran a la superficie lo que es consecuencia de una densidad menor a la del agua. Esta baja densidad se debe a las burbujas de nitrógeno las cuales se encuentran en una proporción mayor en las perlas grandes que en las perlas pequeñas. La causa principal en la aparición de las burbujas en las perlas es la alta concentración de iniciador utilizado; otra causa es la oclusión de burbujas de aire las cuales han quedado atrapadas al coalescer dos ó mas gotas de monómero debido a fuertes agitaciones.. Si se desea evitar esto se puede usar una concentración menor de iniciador ó en definitiva utilizar otro iniciador que no desprenda gas

alguno y trabajar a velocidades de agitación bajas..

Finalmente se muestra la comparación de las perlas obtenidas con los productos obtenidos en experimentos fallidos en los cuales la coalescencia fué observada (F-B). Se comprende fácilmente el porqué de desear una distribución de perla lo mas uniforme posible así como la preocupación de mantener estable la suspensión durante el proceso. En la figura 6.3 se muestra un diagrama de flujo del proceso típico de polimerización en suspensión aplicado al poliestireno. Se ve que el uso final de la resina depende en gran medida del tamaño de la perla: Las perlas cuyo tamaño difiere considerablemente del promedio deseado son alimentadas a un extrusor y se procesan para obtener pellets o pastillas de polímero; esta es una forma de uniformizar el tamaño de la partícula de polímero.

FIG.6.3. Diagrama del proceso de la polimerización de estireno en suspensión.

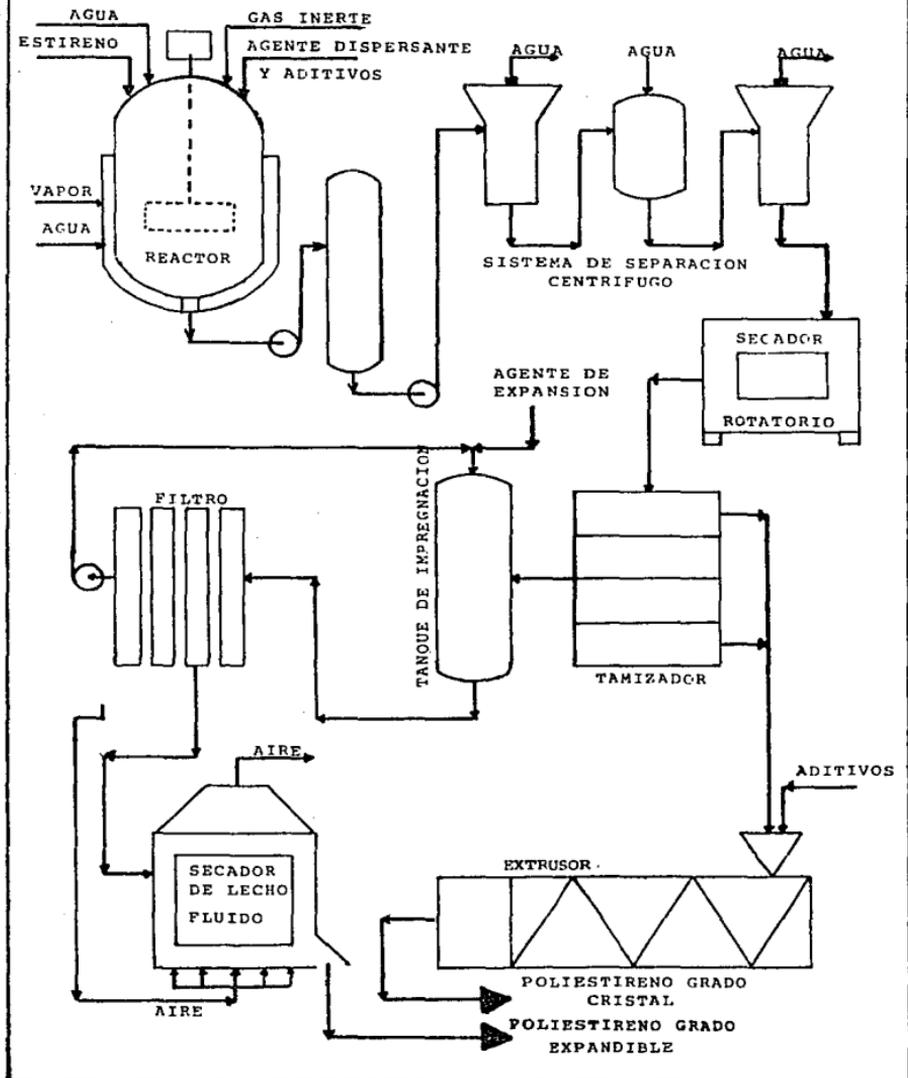
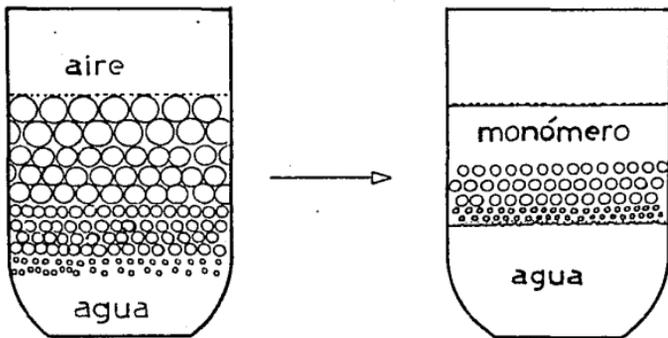


FIG. 6.4. Separación de fases por gravedad a baja velocidad de agitación (teoría)



6.8. PERSPECTIVAS PARA OTROS ESTUDIOS.

Dada la importancia de este sistema, se propone dar continuidad a su estudio con objeto de desarrollar un mejor conocimiento de la polimerización de estireno en suspensión. Los siguientes son algunos estudios de tipo experimental que complementarían este trabajo.

- 1) Efecto de la adición de un "extender" (metabisulfito de sodio), en cantidades pequeñas, sobre la estabilidad del sistema a concentraciones bajas de agente de suspensión.
- 2) Determinación del Punto de Identidad de partícula mediante un método mas confiable y que no involucre la manipulación de las perlas fuera del reactor; (adición de una cantidad de monómero con un colorante en etapas claves de la reacción y comprobar si las perlas originales conservan su identidad o absorben el colorante.
- 3) Análisis de la influencia de la geometría: (a) altura del agitador en el medio de reacción; (b) configuración del sistema (tamaño y número de deflectores). (c) claro entre las paredes del reactor y límite radial del impulsor. Efectos en el cambio de tamaño en el reactor manteniendo similitud geométrica (escalamiento).
- 4) Repercusión de la concentración de iniciador sobre las propiedades finales de la resina. Estudio de la adición de mezclas de iniciadores al mismo tiempo que se varía la temperatura de reacción.

VII. - APENDICES

A.1. PROPIEDADES FISICAS DEL ESTIRENO. ref 05.

Propiedad	Valor
punto de ebullición, a 760 mmHg, °C	145.0
punto de congelamiento, °C	-30.6
punto de flama, °F, recipiente abierto	94.0
temperatura de autoignición, °F	914.0
límite explosivo en el aire, %	1.1-8.1
viscosidad, cP	
a 0 °C	1.040
a 20 °C	0.763
a 40 °C	0.588
a 60 °C	0.470
densidad, g/cm ³	
a 10 °C	0.9237
a 20 °C	0.9059
a 30 °C	0.8970
a 40 °C	0.8880
a 60 °C	0.8702
calor específico, del líquido, cal/(Cg)(°C)	
a 0 °C	0.3910
a 20 °C	0.4039
a 40 °C	0.4178
a 60 °C	0.4329
calor de polimerización, kcal/mol	17.8
coeficiente cúbico de expansión, por °C	
a 20 °C	9.710 x10 ⁻⁴
a 30 °C	9.805 x10 ⁻⁴
a 40 °C	9.902 x10 ⁻⁴
solubilidad a 25 °C, %	
monómero en agua	0.032
agua en monómero	0.070
acetona	∞
tetracloruro de carbono	∞
benceno	∞
n-heptano	∞
etanol	∞

A. 2. DIAMETROS PROMEDIO.

La distribución del diámetro, así como el diámetro promedio de las perlas obtenidas en la polimerización en suspensión es muy importante en la manipulación posterior de la resina. Se puede calcular el diámetro promedio de varias maneras:

El diámetro promedio \bar{D}_L , que se basa en la longitud, (una dimensión):

$$\bar{D}_L = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i}$$

El diámetro promedio \bar{D}_A , que se basa en el área (dos dimensiones):

$$\bar{D}_A = \frac{\sum N_i D_i^2}{\sum N_i D_i}$$

El diámetro promedio \bar{D}_V , que se basa en el volumen (tres dimensiones):

$$\bar{D}_V = \frac{\sum N_i D_i^3}{\sum N_i D_i^2}$$

\bar{D}_L refleja el número preponderante de bolas pequeñas, mientras que \bar{D}_V refleja la importancia de las bolas grandes. Si, en cambio, tenemos los pesos correspondientes de las perlas con diámetro i , podemos modificar las ecuaciones anteriores como:

$$\bar{D}_{s2} = \bar{D}_V = \frac{\sum W_i}{\sum W_i/d_i} \quad ; \quad \bar{D}_{z1} = \bar{D}_A = \frac{\sum W_i/d_i}{\sum W_i/d_i^2}$$
$$\bar{D}_{s0} = \bar{D}_L = \frac{\sum W_i/d_i^2}{\sum W_i/d_i^3}$$

La relación de \bar{D}_V a \bar{D}_L es una medida de la amplitud de la distribución, puesto que cada uno está influido por un extremo opuesto de la población. A la cantidad \bar{D}_V/\bar{D}_L se le llama índice de polidispersión.

A.3. CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL.

Las propiedades físicas de la resina terminada dependen en gran parte de la distribución de peso molecular, así como del peso molecular promedio del polímero que la compone.

Los pesos moleculares pueden determinarse por:

- Métodos químicos de análisis de grupos funcionales.
- Medición de las propiedades coligativas.
- Dispersión de luz.
- Ultracentrifugación.
- Medida de la viscosidad de disoluciones diluidas
- Fraccionamiento (Cromatografía de Permeación en Gel).

La cromatografía de permeación en gel es una técnica de separación que ha encontrado gran aceptación, desde su aparición en 1961, en el área de los polímeros. En la figura A-1 se muestra esquemáticamente el principio del proceso. Una muestra de una solución diluida de polímero se introduce en una corriente de disolvente que es bombeada continuamente hacia dos columnas. Las columnas se llenan generalmente con gel de poliestireno entrecruzado y caracterizado por el tamaño de sus poros. Cuando la solución de polímero pasa a través de la columna se efectúa un fraccionamiento de la muestra en base al volumen hidrodinámico de las moléculas poliméricas; las moléculas pequeñas penetran dentro de los poros mientras que las más grandes y gruesas se arrastran con el disolvente; por tanto, cuanto mayor es la molécula, menos tiempo permanece en el interior del gel y antes recorre la columna (fig A-2). Se registra a la salida de las columnas la diferencia de índice de refracción entre el disolvente puro y la fracción recogida. Cada vez que un cierto volumen sale de la columna, se registra una señal característica de la fracción.

Préviamente se efectúa una calibración de la columna por medio de muestras de peso molecular conocido cuyas señales correspondientes se registran. Se grafica la curva de calibración (log PM vs señal de elución). La altura, H, de

la señal es proporcional al peso del conjunto de las macromoléculas que las produjeron; o sea

$$H_i = K C_i \quad \text{donde } K \text{ es una constante característica del equipo}$$

y a partir de esta relación general de proporcionalidad se pueden expresar los pesos moleculares en función de H_i como

$$M_n = \frac{\sum (C_i M_i)}{\sum C_i}; \quad M_w = \frac{\sum (C_i M_i^2)}{\sum C_i M_i}$$

donde M_i es el peso molecular de la especie i .

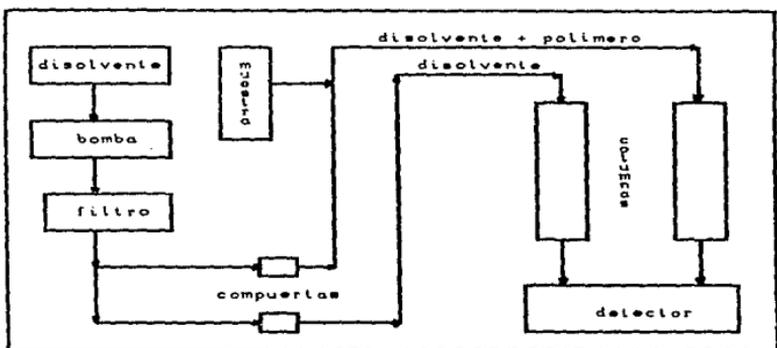


Figura A-1. Principio de la cromatografía de permeación en gel.

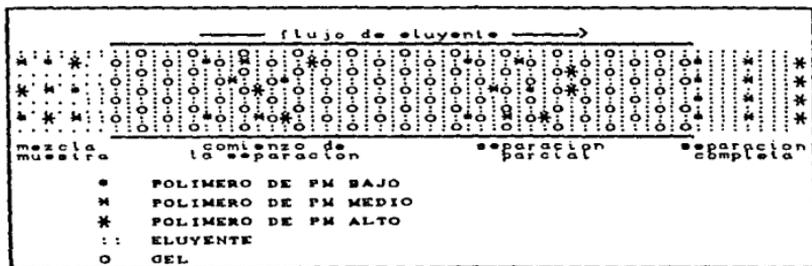


Figura A-2. Esquema de la columna en GPC.

VIII. - BIBLIOGRAFIA

- 1.- Aguirre; Gutierrez. Revista del Instituto Mexicano del petroleo, XV, No. 4, 24. (1983).
- 2.- A. N. I. Q. Anuario de la Industria Química Mexicana, años 1975 - 1987
- 3.- Arai; Konno; Saito. J. Chem. Eng. Jpn., X, 6, 474. (1977).
- 4.- Arai; Konno; Saito. J. Chem. Eng. Jpn., XV, 2, 131. (1982)
- 5.- Azad; Fitch. Particle size distributions in suspension polymerizations, Institute of Materials Science and Dpt. of Chemistry, University of Connecticut
- 6.- Bikales, (ed). Encyclopedia of Polymer Science and Technology, V. XIII, pp. 552-570, Interscience, N. Y. (1970).
- 7.- Brandrup; Immergut (eds). Polymer Handbook, sec 2.4 Willey & Sons Inc., N. Y. (1975).
- 8.- Coulaloglou; Tavlarides. A.I.Ch.E. Journal, XXII, 2, 289. (1976).
- 9.- Chiu; Carrat; Soong. Macromolecules, XVI, 3, 348. (1983).
- 10.- Church; Shinnar. Ind. Eng. Chem., LII, 3, 253, (1960).
- 11.- Church; Shinnar. Ind. Eng. Chem., LIII, 6, 479. (1961)..
- 12.- Church, James M. Chem. Eng., (Aug. 1966), 79.
- 13.- Doak, Kennet W. U.S. Patent No. 2007756, (Oct. 1950).
- 14.- Hatate; Ikari; Nakashio; Kondo. J. Chem. Eng. Jpn. XIV, 6, 403, (1981).
- 15.- Hatate; Ikari; Nakashio; Kondo. J. Chem. Eng. Jpn. XVII, 3, 330 (1984).
- 16.- Hohenstein; Mark. J. Polym. Sci., I, 2, 127, (1946).
- 17.- Holland, F. Anthony. Chem. Eng., (Sept. 17 1962), 179.
- 18.- Hopff; Lussi; Gerspacher. Chem. Ing. Tech., XXXVI, 11, 1088, (1964).
- 19.- Howard; Midgley. J. Appl. Sci., XXVI, 3848, (1981).

- 20.- Kasanskaya; Nikolaev; Vinogradskii. Plastpolymer, LIV, 2, 343, (1981).
- 21.- Kaghan; Shrove. Ind. Eng. Chem., (Feb. 1953), 292.
- 22.- Kundel; Nikhil. Thesis for the Master Degree, Akron University, (1980).
- 23.- Maclay, W.N. J. Appl. Polym. Sci., XV, 867, (1971).
- 24.- Madruga; San Román. Revista de plásticos modernos, (Jun. 1984), 336, 637.
- 25.- Mailki; Weisser; Osan. U.S. Patent, No. 4007310, (Feb. 1977).
- 26.- Matreyek; Winslow. Ind. Eng. Chem., XLIII, 5, 1108, (1951).
- 27.- Mlykert; Resnick. A.I.Ch.E. Journal, XVIII, 1, 122, (Jun. 1972).
- 28.- Norman, A.J. (ed). Polymerization and Polycondensation, Chap. II: "Suspension Polymerization Processes", Interscience, 1975, pp. 31-37.
- 29.- Odian, G. Principles of Polymerizations, Cap III, Mc Graw-Hill, N.Y., (1970).
- 30.- Perry; Chilton. Chemical Engineering Handbook, Sec. 24-44, Mc Graw-Hill, 1985.
- 31.- Rodger; Rushton; Trice. Chem. Eng. Prog., LII, 12, 515, (1956).
- 32.- Roger; Roustan; Roques. Entropie, No. 120, 63, (1984).
- 33.- Schildknecht, C.F. Polymer Processes, Chap. III "Polymerization in suspension" Interscience, N.Y., 1956, pp. 69-109.
- 34.- Scully, D.B. J. Appl. Polym. Sci., XX, 2299, (1976).
- 35.- Takashi; Tanak. J. Chem. Eng. Jpn., XVII, 4, 354, (1985).
- 36.- Wenning, H. Makromol. Chem., (1956), pp. 196-211.
- 37.- Wright, A. Harold. U.S. Patent, No. 4007310, (Feb. 1977).