

7 300627
20/



UNIVERSIDAD LA SALLE

Escuela de Química
Incorporada a la U.N.A.M.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

“OPTIMIZACION DE LA CALIDAD DEL HOMOPOLIMERO DE ACETATO DE VINILO”

Tesis Profesional

Que para obtener el título de:
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P r e s e n t a :

Cecilia Bolio Casa Madrid

Director de Tesis: Ing. Antonio Sierra Gutiérrez

México, D. F. a 28 de Noviembre de 1969



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

OBJETIVO

OPTIMAR LA CALIDAD DEL HOMOPOLIMERO
DE ACETATO DE VINILO PARA SU APLICACION
EN ADHESIVOS TOMANDO COMO VARIABLE EL
FLUJO DE MONOMERO.

INDICE

INTRODUCCION	1
ANTECEDENTES	7
GENERALIDADES	8
CAPITULO I La Polimerizacion. Mecanismo de reaccion.	11
CAPITULO II Control de Calidad de la Materia Prima.	31
CAPITULO III Control de Calidad del Producto Terminado.	50
CAPITULO IV Diseño de Experimento.	60
CAPITULO V Parte Experimental.	67
CONCLUSIONES	100
BIBLIOGRAFIA	104

INTRODUCCION

En la naturaleza los insectos, aves y peces conocen el arte de producir fluidos mucosos de su propio cuerpo y utilizarlos para pegar. La fuerza de unión de estas sustancias se observa en la formación de los huevos o en la construcción de los nidos y es comparable con la que nos proporciona el más moderno de los adhesivos.

El hombre en la antigüedad hacía sus chozas utilizando estiércol y lodo como pegamento; también se utilizaba la sangre como adhesivo 'místico' en algunas culturas de Europa y entre los aztecas.

En la Edad Media tuvieron mucho auge los artículos de ornamento en vidrio, madera y otras superficies. Para esta actividad se utilizaban sustancias adhesivas de origen natural.

El crecimiento se inicia recientemente cuando las uniones adhesivas se reconocen como parte de la Ingeniería.

Los métodos que se utilizan para unir partes se dividen en dos grupos: fijar mecánicamente y realizar uniones físicoquímicas.

Procesos de unión como soldaduras y clavos y los pegamentos tienen el mismo denominador y no hay reglas para preferir uno u otro.

La soldadura es una verdadera unión adhesiva, incluso hay interacciones entre el adhesivo y el adherente que solamente esperamos que ocurran en uniones químicas, pero este término es específico para la unión de metales.

Los revestimientos también podrían considerarse como adhesivos ya que también las interacciones de adhesivo y adherente son muy similares, sin embargo en este caso no existe un segundo sustrato.

Un adhesivo según lo define la ASTM es 'una sustancia capaz de mantener juntos materiales por unión de superficies'. Esta capacidad no es intrínseca, es desarrollada solamente bajo ciertas condiciones mientras interactúan con un adherente.

CLASIFICACION DE LOS ADHESIVOS:

Por sus propiedades reológicas se dividen en termo--plásticos, elastoméricos y termoselladores.

Los primeros tienen muy baja resistencia al calor, -- los segundos mejor y los últimos buena.

Una segunda clasificación reológica es líquidos, pastas y polvos.

Los líquidos pueden ser emulsiones acuosas, solventes dispersos o líquidos polimerizables. Las emulsiones acuosas son baratas y poco riesgosas; pueden ajustarse con agua pero se requiere un adherente muy poroso.

Los solventes permiten una amplia variedad de formulaciones pero son de manejo más delicado.

Al hacer una unión los adhesivos líquidos son útiles siempre y cuando pueda haber evaporación del solvente. Las soluciones llenan las cavidades y hacen lisa la superficie del adherente lo cual es deseable la mayoría de las veces.

Las pastas tienen un amplio rango de consistencias; -- sus características reológicas son más específicas y por -- tanto son menos versátiles en formulación. (5)

Para tener un buen diseño de unión los dos puntos que hay que tomar como partida son:

- a) Asegurar una igual distribución de fuerzas sobre el área total de contacto y
- b) Minimizar la concentración de fuerzas en las orillas de la línea de adhesivo. (2)

En la industria de los adhesivos la clasificación más usual está basada en el origen. De acuerdo a esto encontramos los siguientes tipos:

COLAS ANIMALES

Se obtienen del colágeno que es la principal proteína de la piel, hueso y nervios de los mamíferos. Otras colas de origen natural se nombran de acuerdo al material del -- que provienen, por ejemplo la cola caseína.

La variación entre las diferentes colas es muy pequeña, la única que cabe mencionar es entre la cola de cuero y la de hueso.

El colágeno proveniente del hueso, se convierte en una gelatina de alto peso molecular después de limpiar y -- desmineralizar con ácido. Cuando se quita la grasa, se -- transfere a autoclaves y se tratan con vapor a altas presiones, el vapor convierte el colágeno en cola.

Para obtener la cola de cuero se toman las partes de piel y se les da un tratamiento con cal que posteriormente se remueve con agua y ácido. Se hacen varias extracciones con agua a altas temperaturas y se obtiene la cola.

Ya teniendo la cola, sea de hueso o de cuero, se concentra en evaporadores de vacío. Se puede vender así o en polvo dándole un tratamiento de secado.

También se usan colas de pescado pero no son gelatinosas.

Las colas agregadas al agua fría se hinchan hasta un determinado grado y después pasan rápidamente a una solución uniforme al calentarlas con ligera agitación. Al enfriarse espesan y se vuelven muy pegajosas pasando a un estado gelatinoso. Dan una liga temporal inmediata de una -- fuerza considerable. La cola aplicada como adhesivo forma una película no cristalizable de gran fuerza, durabilidad y elasticidad.

Se utilizan principalmente en encuadernación y especialmente cuando se requiere bajo costo.

Las colas de pescado se usan en cintas engomadas y -- rehumbectables; tienen buena adherencia a vidrio, madera y metal.

COLAS DE CASEINA

La caseína es la proteína de la leche y presenta excelentes características como adhesivo. En ensambles de madera la cola de caseína presenta ventajas de rapidez de fraguado y resistencia al agua.

Mezclada con un látex es un adhesivo extraordinario -- para laminaciones de papel aluminio-papel resistente al agua y etiquetados.

También existen colas de sangre y de soya pero sus aplicaciones son muy limitadas.

ALMIDON Y SUS DERIVADOS

El almidón es el principal polímero natural disponible, es dispersable en agua y utilizado ampliamente como adhesivo barato y de precio estable, efectivo, versátil y fácil de aplicar. Está formado por amilopectina y amilosa, esta última es la que le da su propiedad de gelatina.

Con un simple cocimiento el almidón forma películas homogéneas aunque es importante controlar tiempo, temperatura y agitación.

Hay una gran variedad de almidones así como tratamientos de modificación. Al degradarse mediante una hidrólisis ácida y calor forma fragmentos que después polimerizan formando DEXTRINAS.

Los almidones y dextrinas se usan en la fabricación de papel, cajas de cartón corrugado, bolsas de papel, sellado y etiquetado de cartón, enrollado de tubos, laminación de cartoncillo e incluso papel engomado rehumectable.

CELULOSICOS

La celulosa es un polímero de cadena larga formado por series de anillos glucósidos unidos por puentes de oxígeno.

El adhesivo celulósico más utilizado es el nitrato de celulosa disuelto en solventes apropiados.

Es a prueba de agua, claro y flexible; se usa en madera, metal, vidrio, papel y cuero.

ADHESIVOS A BASE DE HULE

Hay adhesivos a base de diferentes tipos de hule. Los de hule natural y regenerado se usan para papel, hule, películas de plástico, cuero y metal, donde más se utilizan es en la industria automotriz, de construcción y de calzado.

Los de hule butilo y poliisobutileno se usan para papel, sensitivos a la presión, masique, selladores, llantas y cintas quirúrgicas.

También hay de hule nitrilo principalmente para cementos, estireno butadieno para la industria automotriz y de construcción, elastómeros combinados con resinas fenólicas para metales y neoprenos para cuero, calzado y textil.

Además los hule se usan en formulaciones de adhesivos para muchas aplicaciones.

ADHESIVOS DE RESINA RESORSINOL

El resorsinol es relativamente alto en costo y su disponibilidad es limitada. El color café oscuro a púrpura -- es una desventaja en aplicaciones donde es objetable la -- mancha o el color, por consecuencia sólo se usan donde es necesario tener sus propiedades específicas de durabilidad. Sólo existen en el mercado el resorsinol puro y el fenol-resorsinol.

ADHESIVOS DE RESINAS AMINO

Las principales resinas amino son: urea-formaldehído, urea-formaldehído modificadas con alcohol de furfurilo, melamina-formaldehído, copolímeros urea-melamina-formaldehído y mezclas.

Las resinas amino para adhesivos tienen dos grupos mayores de aplicación: el curado de la línea de cola con -- prensado en frío y el curado por prensado en caliente. El prensado en frío requiere la presencia de un catalizador y está limitado a las resinas de urea y de urea modificada. El prensado en caliente es efectivo para todas las resinas amino y se puede llevar a cabo por medio de vapor o planchas.

ADHESIVOS DE RESINA EPOXY

Son excelentes para unir metales, cerámica, vidrio, - plásticos, poliésteres y fenólicos. Presentan alta fuerza de unión. Son 100% sólidos a diferencia de otras resinas - que curan al liberar subproductos, presentan poco encogimiento y deformación, resistencia a la humedad y a solventes.

ADHESIVOS A BASE DE ISOCIANATO

Los isocianatos son muy efectivos en infinidad de sus tratos incluyendo metales y hule. Su efectividad se debe a que reaccionan rápidamente con una gran variedad de grupos funcionales; los di y poliisocianatos pueden llevar a cabo su propia polimerización; son solubles en muchos solventes y por su pequeño tamaño de partícula pueden impregnar superficies porosas. Dan uniones elastómero-metal y reaccionan hasta con las capas de óxidos hidratados en la superficie del metal limpiándola.

ACETATO DE POLIUNILLO

Hay gran variedad de polímeros de acetato de vinilo; el más usado es la emulsión. Las formulaciones a base de dicha emulsión se utilizan para unir papel-papel, madera, empaque, textiles, recubrimientos, selladores, cuero, etc.

Una manera de clasificar los adhesivos de acetato de polivinilo es por su tipo de formulación: emulsión y solución acuosa, mezclas secas, fusión en caliente y solución en solventes orgánicos.

ADHESIVOS DE FUSION EN CALIENTE (HOT MELT)

Son agentes que realizan la unión al alcanzar su estado sólido, su fuerza de unión es mucho mayor que la de otros adhesivos que alcanzan su estado sólido al evaporar solventes. Antes del calentamiento son termoplásticos, 100% sólidos, totalmente adhesivos.

La aplicación de calor lleva al adhesivo a un estado líquido y después fragua por simple enfriamiento. Los termofusibles ofrecen la posibilidad de uniones casi instantáneas. Cuando el adhesivo de fusión en caliente llega a estar en contacto estrecho con la superficie que va a unir, una capa molecular de la película de la superficie del sustrato inmediatamente alcanza una temperatura que se acerca a la del fundido en caliente; es más, ocurre entre la superficie del material y el fundido un alto grado de humectación, casi una coalescencia. Directamente hacia atrás, la fusión pierde calor en la película sobre el área total y se alcanza una temperatura de equilibrio.

Como el adhesivo está en contacto con una masa mucho más larga que él mismo, la temperatura del sistema total cae hacia el punto donde el fundido fragua hasta un sólido con una fuerza cohesiva adecuada para mantener juntas las películas.

Los adhesivos de fusión en caliente tienen aplicación en todas las ramas del mercado. Son de costo más elevado pero su uso es indiscutible, especialmente cuando se requieren altas velocidades de producción.

ANTECEDENTES

Desde 1930, en Estados Unidos, el acetato de polivinilo comenzó a desplazar de la industria de los adhesivos a la goma de origen natural como son almidones, dextrinas y colas animales.

En 1940, las emulsiones fueron introducidas al mercado con mucho éxito. Se empezaron a usar en madera y se les dio el nombre de 'goma blanca'.

Luego, en los años cincuentas y sesentas, la industria de los adhesivos desarrolló y comercializó polímeros y copolímeros muy complicados con los que atacó el mercado. (10)

De estos polímeros el de acetato de vinilo es por mucho el más utilizado.

Para llevar al poliacetato de vinilo a su óptima calidad es preciso ejercer un absoluto control sobre la materia prima, el producto terminado y el proceso. Esto constituye el control de calidad.

FASES DEL CONTROL DE CALIDAD:

- 1.- CONTROL TEORICO
- 2.- CONTROL DE PROCESO
- 3.- CONTROL PRACTICO

El Control Teórico comprende el conocimiento y estudio de la reacción en sí misma, lo cual llevara a determinar qué materia prima se requiere, las variables de proceso y los resultados a esperar del producto terminado.

El Control de Proceso es efectuado durante la fabricación, verificando las condiciones en los puntos clave que hubiere determinado la teoría correspondiente y la experimentación previa. Las mejores condiciones de proceso darán alto rendimiento y calidad.

El Control Práctico encierra todas las pruebas de laboratorio de la materia prima, el producto terminado y los análisis requeridos durante el proceso, en cuyas materia prima, producto y análisis se ejerce el control práctico, o sea, la vigilancia encaminada a tomar las debidas medidas y decisiones.

GENERALIDADES

J. Delmonte nota, en 1947, el paso acelerado del desarrollo de adhesivos durante la década precedente. El siglo veintiuno progresa con la creciente selección que había de resinas sintéticas para la formulación de adhesivos. Desde entonces ha continuado el progreso en la tecnología de los adhesivos junto con un progreso paralelo en la química de las resinas sintéticas y de los polímeros.

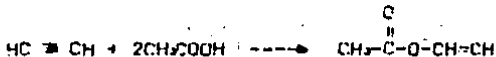
El conocimiento de la Química Orgánica y Físicoquímica de los polímeros sintéticos es un instrumento indispensable para las formulaciones de adhesivos a partir de dichas resinas. Muchos adherentes modernos se unen mejor con adhesivos que contienen polímeros porque las superficies contienen plásticos (que son polímeros).

Históricamente las sustancias poliméricas han sido usadas como adhesivos desde que el hombre decidió pegar dos superficies. De más, la mayoría de los adhesivos de origen natural son polímeros como el barro, alquitrán, gomas, almidones y colas animales y vegetales.

El hombre ha mejorado los primeros adhesivos de la naturaleza a través de los siglos por medio de modificaciones físicas y químicas. Más recientemente, en el siglo XX, ha obtenido nuevos adhesivos con la síntesis de macromoléculas que constituyen a aquellas de origen natural. En las tres últimas décadas hemos llegado a entender la naturaleza física de los polímeros y la química de su síntesis o "polimerización".

EL ACETATO DE VINILO

La primera referencia de este monómero viene de Alemania en 1912 cuando se obtuvo de una reacción de ácido acético y acetileno pasados en presencia de una sal de mercurio.



Si hay exceso de ácido acético el acetato de vinilo continúa reaccionando hasta etileno diacetato.

El acetato de vinilo se separa con una corriente de acetileno y se destila a 73°C. Se almacena libre de luz y calor.

El acetato de vinilo es un líquido incoloro, inflamable, de olor característico. El primer proceso comercial de obtención estaba basado en la reacción anterior, pero la técnica más moderna es partiendo de etileno y ácido acético - con paladio como catalizador.

Los grados comerciales contienen dietilamina (DPA), acetato de cobre o hidroquinona (HQ) como inhibidor.

Los grados DPA contienen de 200 a 325 ppm de inhibidor y pueden almacenarse indefinidamente bajo condiciones recomendadas. El DPA se elimina rápidamente por simple desgasificación.

Los HQ contienen de 5 a 15 ppm de inhibidor y pueda utilizarse sin eliminarlo. (10).

LA POLIMERIZACIÓN.

Hay tres métodos básicos de polimerización:

- 1) Método en Masa. - es la polimerización del monómero dando como resultado un polímero sólido.
- 2) Método de solución. - el monómero es previamente disuelto en selectos solventes para dar un polímero en solución.
- 3) Método de Emulsión. - se hace una emulsión con el monómero y un surfactante (emulsificante) y la polimerización es llevada al estado de emulsión que es inigualable materia prima para formular adhesivos.

En el método de emulsión se produce calor por la reacción exotérmica del monómero. El medio acuoso produce baja viscosidad y excelente transferencia de calor a la reacción.

El acetato de vinilo polimeriza con una reacción por radicales libres que se genera por la descomposición de peróxidos orgánicos. Hay otros métodos como el redox.

El acetato de polivinilo tiene excelentes cualidades adhesivas, es estable durante seis meses aproximadamente (siempre y cuando contenga algún conservador), es compatible con otros polímeros, con resinas naturales, con muchos alcoholes y solventes, se de secado rápido, tiene buena penetración en sustratos porosos y es de menor costo que los copolímeros.

Por todas estas características su uso en formulación de adhesivos es prácticamente indispensable. (10)

CAPITULO I

LA POLIMERIZACION. MECANISMO DE REACCION.

La polimerización en emulsión procede por un mecanismo micelar donde los centros propagantes están separados y no del otro; el producto final se conoce como látex y se usa directamente sin posterior separación del polímero del agua y de los demás componentes siempre y cuando haya condiciones adecuadas de mezclado.

Hay una relación inversa entre la velocidad de polimerización y el peso molecular. Al utilizar agentes de transferencia de cadena puede obtenerse menor peso molecular -- sin alterar la velocidad de reacción; el aumento de peso molecular se obtiene también, además de disminuyendo la velocidad, bajando la temperatura.

Para llevar a cabo una polimerización en emulsión, -- los principales componentes son: monómero, agente dispersante, agente generador de micelas (ya sea emulsificante, surfactante o jabón) e iniciador.

El agente dispersante generalmente es agua, en ella se dispersan los demás componentes mediante el emulsificante. Es de gran importancia que el agua sea desionizada para evitar la presencia de iones que interfieran en la reacción.

Los emulsificantes pueden ser catiónicos, aniónicos y no iónicos, siendo los más usados los aniónicos como son -- estearatos, lauratos y palmitatos de sodio y potasio.

Los menos usados son los no iónicos porque los productos obtenidos tienen menor estabilidad. Pueden utilizarse cuando se requiere menor sensibilidad a cambios de pH.

Los catiónicos se usan poco debido a su acción ineficiente y a efectos adversos sobre el iniciador; pueden utilizarse para obtener emulsiones con partícula de carga positiva.

El número y tamaño de partícula quedan definidos por la carga inicial de surfactante.

Se requiere de un emulsificante debido a que muchas de estas moléculas contienen un segmento hidrofílico y otro hidrofóbico. Muchas características de las moléculas provienen de la expulsión del segmento hidrofóbico de la fase acuosa mientras la polar es retenida. Esto disminuye la energía libre favoreciendo que las moléculas se adsorban en la interfase agua/aire o agua/monómero.

El mecanismo aceptado es el micelar: con el emulsificante se forman micelas dentro de las cuales están las partes hidrofóbicas y afuera las hidrofílicas.

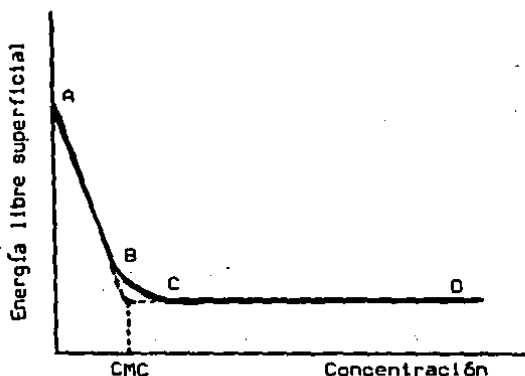


Fig. 1 Variación de la energía libre superficial con la concentración para soluciones acuosas diluidas de emulsificante.

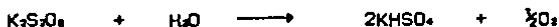
La porción A/B de la curva (Fig. 1) es la sustitución gradual de la interfase aire/agua por una interfase aceite/agua de menor energía superficial.

Cuando ya se ha agregado suficiente emulsificante para saturar la superficie ya no ocurre reducción en la energía libre, como se observa en la porción C/D. La intersección de A/B y C/D es la Concentración Micelar Crítica, por debajo de la cuál no hay formación de micelas.

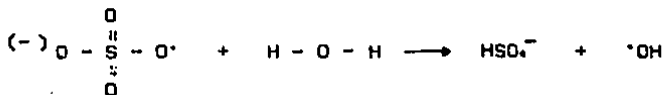
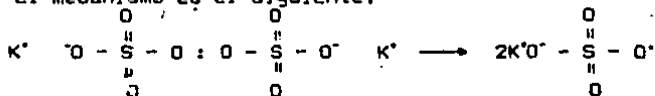
El principal sitio de la polimerización es el siguiente: el monómero, que es insoluble en agua, pasa al interior de las micelas provocando un aumento en la entropía - debido a la mezcla de los líquidos no polares.

Los iniciadores usados en la polimerización en emulsión son solubles en agua como el persulfato de amonio o - potasio y los azocompuestos. Los iniciadores mas comunes - son sistemas redox debido a que dan adecuadas velocidades de iniciación a temperaturas moderadas o bajas (50°C). Entre estos se encuentran los sistemas persulfato, hidropéroxido de cumilo o peróxido de hidrógeno, combinados con iones ferroso, sulfito o bisulfito.

Los iniciadores disociativos como el persulfato se -- descomponen en solución acuosa:



El mecanismo es el siguiente:



Entre los sistemas redox se encuentran combinaciones de peróxido con agentes reductores, por ejemplo, la reacción de peróxido de hidrógeno con ion ferroso:



el sistema persulfato con un agente reductor (R):



frecuentemente el agente reductor es el ion tiosulfito:

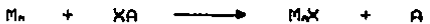


o el ion bisulfito:



Por iniciación se entiende la totalidad de procesos que permiten que un centro propagante esté presente en el lugar de la polimerización. Estos procesos incluyen varias etapas entre las cuáles están la formación de radicales, la reacción con agua para formar otros radicales, la reacción con moléculas de monómero "disueltas" en la fase acuosa, la transferencia de radicales o centros propagantes oligoméricos de la fase acuosa hacia el lugar de la polimerización y la iniciación de centros propagantes dentro del lugar de la polimerización.

Otros componentes del sistema pueden ser los agentes de transferencia, por ejemplo los mercaptanos, usados para controlar la masa molecular del polímero. Su acción se representa mediante las siguientes reacciones:

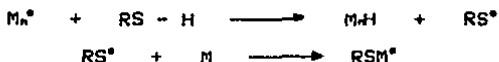


donde XA es el agente de transferencia.

El agente de transferencia produce un nuevo radical A[•] que puede reiniciar la polimerización:



En el caso de los mercaptanos:



Cuando la polimerización se lleva a cabo a temperaturas inferiores a 0°C se utilizan aditivos anticongelantes entre los cuales tenemos electrolitos inorgánicos como el cloruro de potasio y el carbonato de sodio y electrolitos orgánicos como el etilenglicol, glicerol, metanol, etc. La adición de electrolitos inorgánicos afecta con frecuencia la velocidad de polimerización y la estabilidad de la emulsión.

Se pueden utilizar agentes secuestrantes como el ácido etilén tetracético o sales de metales alcalinos para favorecer la solubilidad de algún componente del sistema iniciador o bien para desactivar trazas de iones de calcio o magnesio presentes en el agua.

Localización de los diferentes componentes del sistema en emulsión.

Cuando la concentración de un surfactante excede la concentración micelar crítica el exceso de moléculas de surfactante se agrega para formar un pequeño racimo coloidal conocido como micela, es entonces cuando la solución se transforma al estado coloidal, se minimiza la energía libre, es decir, se libera calor y se observa una brusca caída de la tensión superficial de la solución.

Puesto que la concentración del surfactante en la mayoría de las polimerizaciones en emulsión excede a la concentración micelar crítica en uno a tres órdenes de magnitud, la mayor parte de él está en las micelas.

El tamaño de las micelas va a depender de la concentración de surfactante; a baja concentración (1-2%) las micelas son pequeñas y esféricas (20-100Å) y contienen de 50 a 150 moléculas de monómero. A mayores concentraciones las micelas son más grandes (1000-3000Å) de longitud y tienen forma de barras.

Cuando se adiciona un monómero insoluble o ligeramente soluble en agua, una pequeña fracción se disuelve en la fase acuosa; una mayor proporción (pero todavía pequeña en relación con la concentración total de monómero) entra a las micelas y la mayor parte se dispersa como gotas de monómero cuyo tamaño depende de la intensidad de agitación.

La parte que penetra a las micelas se evidencia por medio de rayos X y de dispersión de luz que muestran que el tamaño de las partículas aumenta al adicionar el monómero.

Debido a que las gotas de monómero son más grandes que las micelas se encuentran en menor cantidad (10^9 - 10^{11} gotas de monómero por mililitro y 10^{17} - 10^{19} micelas por mililitro).

El tamaño, forma y concentración de cada uno de los tipos de partículas en el sistema se determinan por microscopía, dispersión de luz, ultracentrifugación y espectroscopía.

Sitio donde se realiza la polimerización.

Los radicales iniciadores se producen en la fase acuosa a una velocidad de 10^{13} radicales por mililitro -- por segundo. Los iniciadores no son solubles en el monómero por lo que la polimerización no ocurre en las gotas de monómero. La pequeña fracción de monómero disuelta es el sitio de polimerización, pero no contribuye significativamente ya que la concentración es muy baja.

El sitio donde se lleva a cabo la polimerización es casi exclusivamente el interior de las micelas ya que -- ahí se juntan el iniciador y el monómero.

La concentración micelar del monómero y la elevada relación superficie/volumen favorecen que la micela sea el sitio adecuado para la polimerización. A medida que -- procede la reacción, el monómero en solución entra a -- las micelas haciéndolas crecer.

El mecanismo para la nucleación de partículas incluye dos procesos simultáneos:

NUCLEACION MICELAR: La entrada de radicales primarios o radicales oligoméricos de la fase acuosa al interior de la micela.

NUCLEACION HOMOGENEA: Los radicales oligoméricos formados en solución se vuelven insolubles y precipitan. Estas especies precipitadas se estabilizan adsorbiendo surfactantes de la solución y posteriormente pueden absorber monómero y volverse equivalentes a las partículas formadas por nucleación micelar.

Cuando el monómero es soluble en agua y la concentración del emulsificante es inferior a la concentración micelar crítica se favorece la nucleación homogénea y cuando el monómero es poco soluble y la concentración del emulsificante es alta, se favorece la nucleación micelar.

Aspectos cuantitativos.

En toda polimerización en emulsión hay tres intervalos basándose en el número de partículas de polímero/monómero por mililitro y en la existencia de una fase monomérica separada.

En la figura 2 se distinguen tres intervalos:

Intervalo I: curva AC, máximo B.

Intervalo II: la velocidad de la polimerización es constante (curva D) o varía ligeramente (curva B).

Intervalo III: curvas F, G, H.

INTERVALO I: Empieza cuando se generan los radicales libres y termina cuando el número de partículas ha alcanzado un valor constante. Existen gotas de monómero en una fase separada.

La cinética de esta etapa es independiente del mecanismo de nucleación (sección AC de la curva). La nucleación ocurre con un aumento en la velocidad de polimerización hasta llegar a cierto número de partículas.

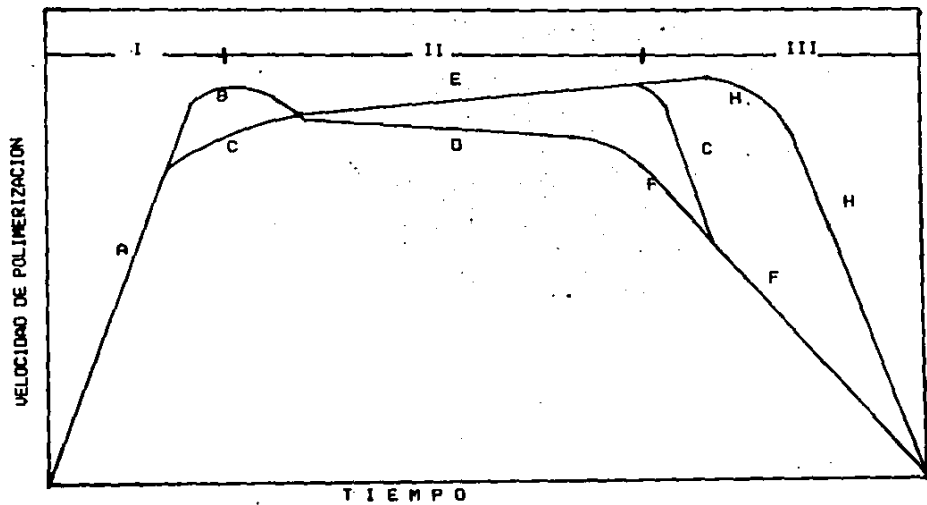
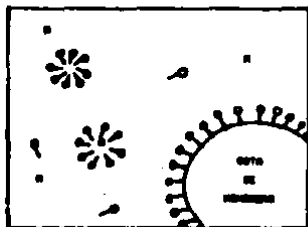
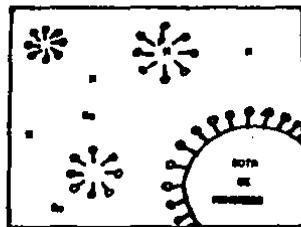


Figura 2.- Variación de la velocidad con respecto al tiempo.
 Intervalo I: Curva AC, máximo D.
 Intervalo II: Polimerización constante (D) o ligera variación (E)
 Intervalo III: Curvas F G H

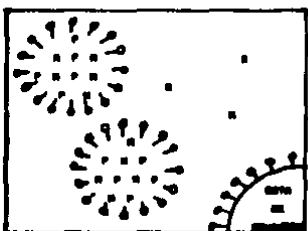
Figura 3.- REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION IDEAL.



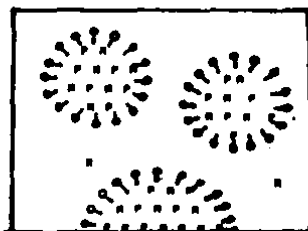
SISTEMA INICIAL



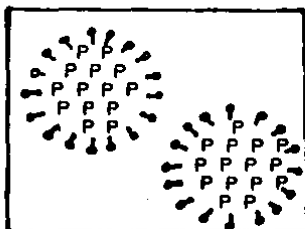
INTERVALO I



INTERVALO II



INTERVALO III



FIN DE LA POLIMERIZACION

El monómero entra a las partículas de polímero/monómero para reemplazar al que ya reaccionó y adsorben más surfactante para mantenerse estables provocando que la concentración de emulsificante en solución quede por debajo de la concentración micelar crítica.

Cuando termina el intervalo I casi todo el emulsificante ha penetrado en las partículas polímero/monómero, esto provoca que las gotas de monómero no sean estables y se junten en una sola si cesa la agitación.

El número de partículas que se estabiliza durante este intervalo es solamente el 0.1% de la concentración micelar inicial y es generalmente el más corto de los tres; su duración es entre el 2 y el 15% de la conversión total. Este intervalo es más rápido entre más soluble sea el monómero ya que se favorece la nucleación homogénea llegando así más rápido al estado estacionario.

El máximo B de la curva se alcanza cuando la velocidad de iniciación es alta.

CINETICA DEL INTERVALO I: La teoría de Smith-Ewart deriva una ecuación para calcular el número de partículas. La nucleación se detiene cuando las micelas se han consumido, tanto por absorción de radicales libres que generan una partícula de polímero como por adsorción de emulsificante sobre estas partículas.

Esta ecuación da un valor límite superior cuando se considera que la nucleación es micelar. En este caso la generación de partículas (\dot{N}) es proporcional a la velocidad de producción de radicales (ρ_i) a partir del iniciador:

$$\frac{dN}{dt} = \rho_i$$

y el número de partículas (N) está dado por:

$$N = 0.53 (\rho_i / \mu)^{2/3} (a_0 S)^{2/3}$$

dónde: N = número total de partículas
 I = velocidad de producción de radicales
 μ = velocidad de aumento de volumen de las partículas

$$\mu = \frac{dV}{dt}$$

a. S = área total de partículas

La ecuación anterior considera que la absorción es irreversible, sin embargo, no es probable que los radicales libres solubles en agua sean irreversiblemente absorbidos en una micela ya que la solubilidad en agua es mayor o igual que la solubilidad en la micela. Los radicales pueden escapar y adicionar más monómero, la absorción sería irreversible hasta que se ha adicionado tanto monómero que el radical se hace insoluble en agua. Las expresiones para la velocidad neta tendrían que tomar en cuenta este proceso.

Nucleación homogénea:

La validez del modelo de nucleación de Smith-Ewart ha sido fuertemente rebatido especialmente para monómeros solubles en agua. Se cree que la nucleación en estos sistemas ocurre por precipitación de cadenas oligoméricas formadas por adición de monómero en la fase acuosa.

Fitch y Tsai han desarrollado un modelo para la nucleación homogénea (fuerza de la micela) considerando que los radicales adicionan unidades monoméricas en la fase acuosa hasta que alcanzan una longitud crítica μ_c y precipitan como "partículas de polímero".

La velocidad de generación de partículas está dada por:

$$\frac{dN}{dt} = \mu_1 - \mu_2$$

dónde: μ_1 = velocidad de absorción de radicales oligoméricos en partículas poliméricas, pero no micelas

La velocidad total de nucleación es:

$$\frac{dN}{dt} = \mu_1 [1 - (kN)^2 (3U_p/4)^2]$$

donde: L = distancia promedio de difusión de un radical g oligomérico antes de su autonucleación

La cinética durante el intervalo I en la teoría de la nucleación homogénea depende del medio en que tiene lugar la parte principal de la polimerización.

INTERVALO II: Empieza cuando ha terminado la formación de partículas y termina cuando el monómero presente como una fase separada desaparece. El límite superior varía considerablemente dependiendo del monómero, por ejemplo, para el acetato de vinilo 20% de conversión y 70% para el cloruro de vinilo.

El volumen de partículas aumenta proporcionalmente a la conversión. El equilibrio en la partícula de polímero impregnada con monómero se determina por la ecuación de Morton:

$$1 - \phi_p + (1 - 1/j)\phi_p + X\phi_p^2 + 2\bar{U} \tau / RTr = 0 \quad (1)$$

donde: ϕ_p , ϕ_m = fracción volumen de monómero y polímero en la partícula
 j = grado de polimerización
 X = constante de interacción de Flory Huggins
 \bar{U} = volumen parcial molar de monómero
 τ = tensión interfacial
 r = radio de la partícula

La ecuación (1) indica que la concentración de monómero en el equilibrio, a un valor constante de τ , aumentará con la conversión (aumenta r) y que este aumento será más pronunciado a mayor valor de X . Así para pequeños radios de la partícula, altos valores de τ y bajos de X ; la concentración de monómero aumenta al aumentar la conversión.

Durante el intervalo II el radio de la partícula aumenta por lo menos tres veces.

Teoría de Smith-Ewart para el intervalo II:

El problema básico en la polimerización en emulsión es la determinación del número promedio de radicales por partícula cuando éstos se forman en la fase acuosa y son continuamente absorbidos por las partículas.

En general la velocidad de reacción dentro de las partículas es igual a la velocidad de reacción R_p .

$$R_p = - \frac{dM}{dt} = k_p [M]_p \bar{n} N_p / N_a \quad (2)$$

donde: R_p = moles de monómero que han reaccionado por dm^3 de agua

k_p = constante de propagación (en las partículas: $dm^3 \text{ mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$)

$[M]_p$ = concentración de monómero en las partículas (moles de partículas/ dm^3)

N_a = Número de Avogadro

Cuando termina la formación de partículas $dN/dt = 0$. Smith-Ewart proponen una fórmula para el cálculo del número de radicales por partícula donde en el estado estacionario la velocidad con la que desaparecen partículas con 'n' radicales es igual a su velocidad de formación:

$$k_a N_{n-1} / N + (n+1) k_t N_{n+1} + (n+2)(n+1)(k_i^2 / v) N_{n+2} =$$

$$k_a N_n / N + N k_d N_a + n(n-1)(k_i^2 / v) N_n \quad (3)$$

donde: k_a = velocidad total de absorción de radicales en la partícula (diferente de k_{a1})

i = velocidad de producción de radicales en fase acuosa

k_d = constante de velocidad de desorción de radicales desde la partícula

k_t = constante de terminación

En la ecuación (3) los términos del lado izquierdo dan la velocidad de formación de las partículas y los del derecho su velocidad de desaparición, considerando \bar{n} radicales.

Se ha comprobado que la desorción y reabsorción de radicales en las partículas es muy importante en la cinética de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo y del cloruro de vinilo.

Puede ser que esto suceda también en acrilatos y aun en estireno afectando el peso molecular, pero no la cinética.

Ugelstad y colaboradores calculan \bar{n} en función de m y k_t :

$$\bar{n} = \left[(k_p^2/m) + 4m(1+m) \right]^{1/2} \quad (4)$$

$$k_p^2 = \frac{P_i U}{N k_t}$$

$$m = \frac{k_{tr}}{k_t}$$

Es probable que el valor de \bar{n} disminuya al disminuir k_t (constante de velocidad de absorción) cuando las capas superficiales son muy viscosas y ofrecen resistencia a la absorción.

La desorción de radicales (m elevada) se presenta cuando N es grande y r pequeño. Los radicales desorbidos disminuyen \bar{n} y pueden crecer y terminar en la fase acuosa.

INTERVALO III: Comienza cuando desaparece el monómero como una fase separada, es decir, el grado de conversión es mayor. El volumen de la partícula disminuye debido a la contracción por polimerización.

Esto solamente es válido cuando se trata de un monómero insoluble en agua, ya que no hay monómero en la fase acuosa; si el monómero es soluble, la mayor parte de la polimerización ocurre en este intervalo.

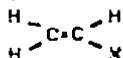
La disminución en la concentración de monómero durante el Intervalo III conduce a un continuo incremento de viscosidad; la reacción de terminación depende entonces de la viscosidad del medio.

Se reduce considerablemente la movilidad de las partículas conduciendo a un decremento de k_t . Cuando la conversión es alta la concentración de polímero es tanta que causa 'enmarañamiento' dentro de las partículas y como consecuencia el decremento de k_t es más fuerte. La disminución de k_t a mayor conversión se conoce como 'efecto gel'. (1) (4) (8) (12)

POLIMERIZACION DEL ACETATO DE VINILO

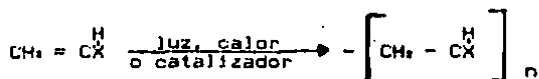
Los polímeros de vinilo son sustancias macromoleculares formadas por adición de aquellos productos químicos orgánicos monomoleculares que contienen la doble ligadura del vinilo o etilénica no saturada.

Estrictamente un mon6mero de vinilo es:



donde X es un hidr6geno, hal6geno, alquil, aril, 6ster u otro grupo funcional.


La ecuaci6n general para la polimerizaci6n del vinilo es:



La naturaleza qu6mica del sustituyente del grupo X, el largo y configuraci6n de la cadena macromolecular, la presencia de una (homopol6mero) o de m6s de una (copol6mero) - especies de mon6mero y la forma f6sica (polvo, emulsi6n, aglutinaci6n, etc.) de un pol6mero de vinilo son algunos de los factores que determinan su uso como adhesivo. (11)

Algunos de los homopol6meros de inter6s para la industria de los adhesivos son los siguientes:

MON6MERO	POL6MERO	ABREVIATURA
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	Poli6tileno	PE
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$	Poli6propileno	PP
$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	Cloruro de polivinilo	PVC1
$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	Cloruro de polivinildieno	PVC1 ₂
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$	Poli6stireno	PS
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	Poli6cloro estireno	PDC1S

MONOMERO	POLIMERO	ABREVIATURA
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_3$	Acetato de polivinilo	PVAc
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCC}_2\text{H}_5$	Propionato de polivinilo	PUPr
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCC}_2\text{H}_5$	Estereato de polivinilo	PUSr
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCC}_4\text{H}_9$	Butirato de polivinilo	PUBu
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOC}$ 	Benzoato de polivinilo	PUBz
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$	Polibutadieno	PBD
$\text{CH}_2 = \underset{\text{C}}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$	Polisopreno	PI
$\text{CH}_2 = \text{CCH}_2 = \text{CCH}_2 = \text{CH}_2$	Polidimetil butadieno	POMBD
$\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH}_2$	Policloropreno	PCI
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$	Acido poliacrílico	PAA
$\text{CH}_2 = \text{COOCH}_3$	Acrilato de polimetilo	PMA
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCC}_2\text{H}_5$	Acrilato de polietilo	PEA
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCC}_4\text{H}_9$	Acrilato de polibutilo	PBA
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCC}_6\text{H}_{13}$	Acrilato de polietil hexilo	PEHA
$\text{CH}_2 = \text{CCH}_2\text{COOH}$	Acido polimetacrílico	PMAA
$\text{CH}_2 = \text{CCH}_2\text{COOCC}_2\text{H}_5$	Metacrilato de polimetilo	PMMA
$\text{CH}_2 = \text{CCH}_2\text{COOCC}_2\text{H}_5$	Metacrilato de polietilo	PEMA
$\text{CH}_2 = \text{CHCN}$	Poliacrilonitrilo	PAN
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH} = \text{CHCH}_3$	Crotonato de polivinilo	PUCr
$\text{CH}_2 = \text{CCH}_2\text{CN}$	Polimetacrilonitrilo	PMAN
$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_2\text{COOH}}{\text{C}} - \text{COOH}$	Acido poliitaconico	PITA
$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_2\text{COOCC}_2\text{H}_5}{\text{C}} - \text{COOCC}_2\text{H}_5$	Itaconato de polimetilo	POMeIt

MONOMERO	POLIMERO	ABREVIATURA
$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Itaconato de polidietilo	PDEI:
$\text{CH}_2 = \text{CHCONH}_2$	Poliacrilamida	PAM
$\text{CH}_2 = \text{CCH}_2\text{CONH}_2$	Polimetacrilamida	PMAM
$\text{CClF} = \text{CF}_2$	Policlorotrifluoroetileno	PClF ₂ E
$\text{CH}_2 = \text{CCH}_2\text{CH}_3$	Poliisobutileno	PIBy
$\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_3$	Eter polivinilmetilo	PUME
$\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH}_3$	Eter etilpolivinilo	PUEE
$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{N} \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Polivinilpirrolidona	PUP
$\text{CH}_2 = \text{CHCOCH}_3$	Polivinil metil catona	PUMK
$\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	Eter isobutil polivinilo	PUIBI

(10)

La emulsión de acetato de polivinilo es la más usada y su fórmula generalizada es la siguiente:

Alcohol polivinílico (10%)	15-30
Semilla	0-10
Antiespumante	0-0.5
Surfactante	0.25-1.5
Acetato de Vinilo	45-60
Bicarbonato de sodio	0-1
Antiespumante	0-0.25
Catalizador	0.5-1.25

Manejando la fórmula se obtienen diferente tamaño de partícula, peso molecular, etc. También puede obtenerse co polímero en emulsión si se incluye otro monómero.

En muchos casos el tamaño de la cadena es inversamente proporcional a la concentración de catalizador. La emulsión de vinilos donde se usan sulfatos o peróxidos es uno de estos casos.

Los catalizadores producen radicales libres que se unen al monómero y comienza la polimerización.

En la fórmula anterior el antiespumante se adiciona - en dos intervalos separados para dar mayor control a la uniformidad del polímero. Esto mismo puede hacerse con los demás componentes.

Muchos polímeros utilizados en adhesivos requieren -- flexibilidad, mayor pegajosidad inicial o características especiales que se dan por medio de un plastificante. Los -- plastificantes son sustancias que pueden adicionarse como 'aditivo' a un polímero para su uso en esta industria.

También existen aditivos que aumentan la viscosidad - (espesantes). Entre ellos podemos mencionar almidones, dextrinas, alcoholes y gomas.

Los conservadores son aditivos muy usados ya que el acetato de polivinilo es susceptible al ataque bacteriano, especialmente si lleva como aditivo almidón o dextrina. Se agrega alrededor de un 0.5% dependiendo de la solubilidad; puede agregarse directamente o en el precocimiento de algún espesante. Es necesario conocer la sensibilidad del -- conservador al pH ya que esto determinará su efectividad.
(6)

POLIMERIZACION POR RADICAL LIBRE DEL VINILO

Los polímeros de vinilo se sintetizan por una reacción en cadena tipo propagación, en la cual un grupo 'activado' de vinilo se agrega al vinilo no saturado o doble ligadura de etileno; simultáneamente es activada la doble ligadura del monómero y pueden agregarse más monómeros.

Inicialmente se activa la doble ligadura del vinilo -- ya sea térmicamente, por reacción de un radical libre iniciador o por reacción con un catalizador iónico.

Las polymerizaciones de adición industriales para hacer adhesivos se inician, por lo general, por un radical libre obtenido de la descomposición de agentes oxidantes como el peróxido de benceno.

Un radical libre es una molécula estabilizada de resonancia que tiene un electrón sin unir y que rápidamente forma una ligadura covalente con un átomo de carbono de una ligadura de vinilo para unir su electrón impar.

Simultáneamente, la ligadura de vinilo es activada ya que ahora ella tiene un electrón sin unir en otro átomo de carbono; es así como se inicia la reacción en cadena por radicales libres.

Las moléculas activadas llevan a cabo sus reacciones de adición en cadena con las moléculas del monómero tan rápidamente, que ordinariamente sólo se pueden encontrar en el proceso de reacción de polímeros de cadenas largas o monómeros sin reaccionar. No se aislan intermedios en contraste con la condensación por etapas correctamente llevadas del tipo de polymerización de monómeros como el fenol y el formaldehído.

Las propiedades finales del polímero dependen de muchos factores que operan durante la polymerización y de la estructura (grupos funcionales) del monómero.

Las condiciones que lo rodean tales como el pH, la temperatura y la presencia de impurezas afectan la cinética de la reacción y las características del producto.

Desde el momento que las polymerizaciones de vinilo son reacciones en cadena, son susceptibles a inhibidores que algunas veces están presentes como impurezas.

Los agentes de transferencia de cadena tales como el tetracloruro de carbono regulan el peso molecular ya que terminan el crecimiento de la cadena por colisión y simultáneamente producen un radical libre que iniciará otro radical libre de monómero para empezar otro crecimiento de cadena.

Las cadenas de los polímeros se pueden amarrar en formas bi y tridimensionales por medio de agentes de desnaturación como el divinilbenceno.

Se llama terminación por combinación a la terminación del crecimiento de una cadena por medio de aparear el electrón en su punto de activación con otra cadena en crecimiento, con un radical libre o con otra molécula. En algunas polimerizaciones, dos cadenas en crecimiento terminan por desigualdad (la abstracción de un átomo de hidrógeno de una cadena en crecimiento por otra). (9)

COLOIDE PROTECTOR

Se utiliza para estabilizar mecánicamente la emulsión, normalmente son polímeros solubles en agua que recubren las partículas de emulsión y éstas a su vez recubiertas por moléculas de agua. Con esto se impide la interacción de las partículas de polímero (sistema estable).

Es muy importante tener en cuenta que el tipo y la concentración de coloides protector, afectan notablemente la viscosidad y el tamaño de partícula de la emulsión.

Existen dos tipos:

1.- NATURALES O NATURALES MODIFICADOS

- Goma arábiga, pectina, gelatina
- Almidones
- Carboximetilcelulosa
- Carboxietilcelulosa

2.- SINTÉTICOS

- Alcoholes polivinílicos (PVAc)
- Polivinilpirrolidona (PVP)
- Ácidos polimetacrílicos y poliacrílicos
- Poliestireno sulfonado (3)

CAPITULO II

CONTROL DE CALIDAD DE LA MATERIA PRIMA

La materia prima que se utilizará es la siguiente:

MONOMERO: Acetato de vinilo

COLOIDE PROTECTOR: Alcohol polivinílico

CATALIZADORES: Peróxido de hidrógeno como oxidante
Sulfoxilato de sodio como reductor

REGULADOR DE pH: Bicarbonato de sodio

ADITIVOS: Antiespumante y conservadores

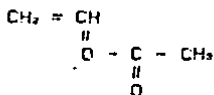
AGUA: Agua desionizada

SEMILLA: Acetato de polivinilo

Para ejercer un adecuado control de calidad sobre los componentes antes mencionados, es necesario conocer sus especificaciones y los métodos a seguir.

ESPECIFICACIONES DE MATERIA PRIMAACETATO DE VINILO

Es un líquido incoloro de olor característico cuya fórmula estructural es la siguiente:



Acetato de vinilo % peso	99.85 mínimo
Acidez como ácido acético % peso	0.01 máximo
Humedad % peso	0.04 máximo
Aldehdos como acetaldehdido % peso	0.02 máximo
Intervalo de destilación °C	1.2 máximo
Peso específico 20/20 °C	0.9330-0.9340
Color natural APHA	5 máximo
Inhibidor como hidroquinona ppm	5-7
Fenotiacina, prueba	Negativa

(3)

Basta con determinar el peso específico y el intervalo de destilación.

DETERMINACION DEL PESO ESPECIFICO

METODO DEL DENSIMETRO

Equipo:

- a) Densímetro
- b) Probeta de 250 ml

Procedimiento:

- 1.- Se llena la probeta de la muestra.
- 2.- Se introduce el densímetro dejándolo flotar y cuidando que no toque las paredes.
- 3.- Se toma la lectura directamente en el densímetro en el nivel máximo de la muestra.

METODO DEL PICNOMETRO

Equipo:

- a) Picnómetro de 25 ml
- b) Termómetro
- c) Balanza granataria hasta 0.001 de exactitud o balanza analítica

Procedimiento:

- 1.- Se pesa el picnómetro con tapa, vacío y totalmente seco.
- 2.- Se coloca la muestra a la temperatura indicada y se llena al picnómetro cuidando que no quede muestra en el exterior.
- 3.- Se pesa el picnómetro lleno.

Cálculos:

$$\text{Peso específico} = \frac{\text{Peso picnómetro lleno} - \text{Peso picnómetro vacío}}{\text{Alicuota}}$$

INTERVALO DE DESTILACION

Equipo:

- a) Matraz Erlenmeyer 250 ml
- b) Condensador
- c) Recibidor de destilado
- d) Termómetro
- e) Baño de hielo
- f) Nido de calentamiento o parrilla

Procedimiento:

- 1.- Se lleva la muestra a 0°C con el baño de hielo.
- 2.- Se retira el hielo y se observa el condensador.
- 3.- Se toma la lectura del termómetro en el momento en que aparezca la primera gota en el condensador.

Nota: Cuando la temperatura esperada es elevada, no se requiere el hielo, se parte de la temperatura ambiente y se inicia el calentamiento.

ALCOHOL POLI VINILICO

Es un sólido granulado de color blanco.

Viscosidad:

Método de bola, sol. 4%, 20°C	44 - 50 cps
Brookfield (2-20-25°C), sol. 4%	70 - 80 cps
Brookfield (2-20-25°C), sol. 8%	950 - 1150 cps
Porcentaje de hidrólisis	87 - 89
pH	5 - 7
Porcentaje de cenizas (calculado en base seca como %Na ₂ O)	0.7 máximo

Basta con determinar pH y viscosidad.

DETERMINACION DE pH

Equipo:

- a) Potenciómetro
- b) Solución reguladora de pH
- c) Termómetro
- d) Vaso de precipitados 250 ml

Procedimiento:

- 1.- Se calibra el potenciómetro con solución reguladora.
- 2.- Se lava el electrodo con agua destilada.
- 3.- Se coloca la muestra a la temperatura a la cual se calibró el potenciómetro.
- 4.- Se introduce el electrodo en la muestra y se agita - sin golpearlo.
- 5.- Se toma la lectura.
- 6.- Se lava el electrodo con agua destilada.

DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD ABIERTA

Equipo:

- a) Viscosímetro Brookfield RVF
- b) Juego de husillos
- c) Vaso de acero inoxidable 300 ml aprox.

Procedimiento:

- 1.- Se lleva la muestra a la temperatura indicada y se selecciona el husillo que se indique o de acuerdo a la tabla 1.
- 2.- Se introduce el husillo en el vaso con muestra hasta la marca cuidando que la muestra no tenga espuma y que no se formen burbujas de aire por debajo del husillo.
- 3.- Se enrosca el husillo.
- 4.- Se selecciona la velocidad indicada o de acuerdo a la tabla 2.
- 5.- Se enciende el viscosímetro y se toma la lectura al estabilizarse la aguja.

Cálculos:

$$\text{Viscosidad} = A \times F$$

donde: A = Lectura del viscosímetro
F = Factor (Tabla 2)

TABLA 1. Husillo recomendado para Brookfield RUF

VICOSIDAD	HUSILLO
0 - 200	1
200 - 1200	2
1200 - 3000	3
3000 - 8000	4
8000 - 16000	5
16000 - 40000	6
40000 o mas	7

TABLA 2. Tabla de conversión de lectura de viscosidad Brookfield a centipoises.

HUSILLO	20 rpm	10 rpm	4 rpm	2 rpm
1	5	10	25	50
2	20	40	100	200
3	50	100	250	500
4	100	200	500	1000
5	200	400	1000	2000
6	500	1000	2500	5000
7	2000	4000	10000	20000

PEROXIDO DE HIDROGENO

Es un líquido incoloro e inodoro.

Densidad g/ml. 25°C	1.197
Punto de ebullición °C	102
Pureza %	50 - 60

Es suficiente verificar la densidad y la pureza.

DENSIDAD

(Ver página 33)

PUREZA

DETERMINACION DE PUREZA PARA SOLUCIONES CONCENTRADAS

La titulación permanganométrica es la más usada en este rango.

Equipo.

- a) Balanza analítica
- b) Piseta
- c) Matraz Erlenmeyer 250 ml
- d) Bureta
- e) Pesafiltro

Reactivos. Acido sulfurico 25% y Permanganato de potasio 0.5N

Procedimiento.

- 1.- Se pesa una muestra de 0.5 a 1.0 gramos en el pesafiltro.
- 2.- Se pesa al matraz con una piseta.
- 3.- Se añaden 25 ml de ácido sulfúrico.
- 4.- Se titula con permanganato de potasio hasta el viraje (rosa persistente).

Cálculos:

$$\%H_2O_2 = \frac{\text{ml KMnO}_4 \times \text{Normalidad KMnO}_4 \times 1.701}{\text{Peso de la muestra (g)}}$$

SULFOXILATO DE SODIO

(Bicrossulfito formaldehído de sodio dihidratado)

Es un polvo seco de color blanco con un ligero olor a formaldehído.

Peso molecular	154.11
Pureza %	95 máximo
Alcalinidad total % Na ₂ CO ₃	1.2 -2.5
pH, sol. 2%	10.1
Solubilidad	Una solución al 5% debe ser clara a 25°C

Basta con verificar pH, solubilidad y pureza.

(Ver página 36)

pH

SOLUBILIDAD**Equipo.**

- Matraz Erlenmeyer 100 ml
- Termómetro
- Balanza granataria

Procedimiento:

- Pesar en el matraz 5 gramos de muestra.
- Completar a 100 gramos con agua destilada y agitar.
- Se lleva la muestra a 25°C.
- Se observa si la solución es o no clara.

PUREZA

Equipo:

- a) Balanza analítica
- b) Matraz aforado 1 l
- c) Pipeta volumétrica 25 ml
- d) Matraz Erlenmeyer 250 ml

Reactivos: Solución valorada de yodo 0.1N y solución de almidón al 0.5%

Procedimiento:

- 1.- Se pesan 5 gramos de muestra y se transfieren al matraz de 1 litro.
- 2.- Se afora y se agita hasta total incorporación.
- 3.- Se toma una alícuota de 25 ml y se coloca en el matraz de 250 ml.
- 4.- Se agregan 50 ml de agua destilada y 10 ml de solución de almidón y se agita.
- 5.- Se titula con solución de yodo hasta el virre (azul - intenso).

Cálculos:

$$\% \text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \frac{\text{ml } I_2 \times \text{Normalidad } I_2 \times 0.0385 \times \text{aforo} \times 100}{\text{Peso de muestra (g)} \times \text{alícuota}}$$

BICARBONATO DE SODIO

Es un polvo blanco inodoro.

pH, sol. 5%	7 - 8
Gravedad específica, sol. 5%	2.217
Humedad %	Despreciable
Tamaño de partícula micrones	0.225
Pureza %	99

Basta con determinar pH, gravedad específica y humedad.

DETERMINACION DE pH

(Ver página 36)

GRAVEDAD ESPECIFICA

(Ver página 33)

PORCENTAJE DE HUMEDAD

Equipo.

- a) Balanza de determinación de humedad de Ohaus
- b) Charola de aluminio

Procedimiento:

- 1.- Se coloca la charola de aluminio en la balanza y se ajusta el cero de la escala móvil con el cero de la fija.
- 2.- Se pesa en el platillo una muestra de 10 gramos cubriendo la mayor área posible.
- 3.- Se coloca la lámpara sobre la muestra a una distancia de 2.5 cm aproximadamente.
- 4.- Se programa el tiempo y temperatura (es conveniente manejar tiempos largos, 20 minutos, y temperatura baja, 7, para evitar que se quemé la muestra).
- 5.- Cuando se estabilice la escala, se toma la lectura de la escala móvil que corresponda al cero de la fija. La lectura es directa: de arriba hacia abajo es humedad y de abajo hacia arriba son sólidos.

ANTISFUMANTE

Es un líquido amarillo pálido con olor característico.

pH, sol. 1%	6 - 7
Gravedad específica 60°F	0.881
Peso por galón 60°F	7.35

Es suficiente con conocer el pH y la gravedad específica.

DETERMINACION DE pH

(Ver página 36)

GRAVEDAD ESPECIFICA

(Ver página 33)

CONSERVADOR: FORMALDEHIDO

Líquido incoloro de olor picante.

Gravedad específica 1.075 - 1.081

Punto de ebullición °C 93

Temperatura de inflamación °C 67

La gravedad específica y el olor son parámetros suficientes.

GRAVEDAD ESPECIFICA

(Ver página 33)

AGUA DESIONIZADA

Agua suavizada y regenerada incolora, inodora y totalmente transparente.

pH	5 - 8
Contenido de sílice ppm	0.3
Conductividad micromhos	0 - 200
Alcalinidad a la fenolftaleína	0
Alcalinidad al anaranjado de metilo	10 máximo
Dureza ppm	0

Es necesario verificar pH, dureza, conductividad, alcalinidad a la fenolftaleína y al anaranjado de metilo.

DETERMINACION DE pH

(Ver página 36)

CONDUCTIVIDAD
(Contenido de sólidos)

Equipo:

- a) Conductímetro
- b) Matraz Erlenmeyer 250 ml

Procedimiento:

- 1.- Se introduce el tubo del conductímetro en la muestra de agua hasta que entre ésta en los agujeros.
- 2.- Se enciende el aparato y se agita hasta que la lectura se estabilice.

DUREZA

Equipo:

- a) Matraz Erlenmeyer 100 ml
- b) Probeta 50 - 100 ml

Reactivos. Solución reguladora de dureza total (hidróxido de amonio), polvo de Eriocromo negro T y solución de versenato de sodio comercial.

Procedimiento:

- 1.- Se colocan en el matraz 50 ml de muestra y se agregan 10 gotas de solución reguladora de dureza total.
- 2.- Se añade un poco de polvo de Eriocromo.

SI TOMA COLORACION AZUL, LA DUREZA ES CERO. SI TOMA COLORACION ROSA SE TITULA:

- 3.- Se titula con versenato de sodio hasta vire (azul -- persistente).

Cálculos.

$$\text{mg CaCO}_3 / \text{l} = \text{ml de versenato de sodio} \times 20$$

ALCALINIDAD A LA FENOLFTALEINA

Equipo:

- a) Matraz Erlenmeyer 100 ml
- b) Bureta

Reactivos: Solución alcohólica al 1% de fenolftaleína y solución valorada de ácido sulfúrico 0.02N

Procedimiento:

1.- Se toman 50 ml de muestra y se agregan 4 gotas de te noifftaleina.

SI NO DESARROLLA COLORACION, LA ALCALINIDAD ES CERO. SI TO MA COLORACION ROSA SE TITULA.

3.- Titular con ácido sulfúrico hasta vire (incolore).

Calculos:

$$\text{mg/ml de alc. a la F} = \text{ml de ácido sulfúrico} \times 20$$

ALCALINIDAD AL ANARANJADO DE METILO
(Total)

Equipo:

a) Se parte de la muestra anterior

Reactivos: Anaranjado de metilo 1%

Procedimiento:

1.- A la muestra anterior ya titulada se añaden 4 gotas de anaranjado de metilo.

2.- Se titula con ácido sulfúrico sin volver a aforar la bureta hasta que vire de anaranjado a rojo canela.

Calculos:

$$\text{mg/ml de alc. a la M} = \text{ml de ácido sulfúrico} \times 20$$

La alcalinidad total es la suma de las dos alcalinida des:

$$\text{mg/ml de alc. total} = \text{ml totales de ác. sulfúrico} \times 20$$

SEMILLA

Siendo la semilla el polímero de acetato de vinilo tal y como debe obtenerse, las especificaciones y métodos son los indicados en el Capítulo III para producto terminado. (3)

CAPITULO III

CONTROL DE CALIDAD DEL PRODUCTO TERMINADO

Para asegurarse de la calidad del polimero obtenido - se verifican los siguientes parametros:

- 1) PORCENTAJE DE SOLIDOS
- 2) VISCOSIDAD BROOKFIELD RVF
- 3) pH
- 4) PESO POR GALON / DENSIDAD
- 5) PORCENTAJE DE MONOMERO LIBRE
- 6) PRUEBA DE LA PELICULA
- 7) INDICE DE ESPUMA
- 8) TAMANO DE PARTICULA
- 9) PRUEBAS FUNCIONALES:
 - A) RAPIDEZ
 - B) PENETRACION
 - C) PEGAJOSIDAD

1) PORCENTAJE DE SÓLIDOS

El porcentaje de sólidos es un parámetro importante porque, junto con el monómero libre, indica el monómero reaccionado. Para fines prácticos, a mayor porcentaje de sólidos mayor fuerza de unión; esto último no es estrictamente cierto, ya que en un adhesivo formulado la unión va a depender de muchos otros factores, pero para el poliacetato de vinilo sin formular puede considerarse así.

El contenido de sólidos también es determinante en la rapidez de secado y en el desgarro.

ESPECIFICACION

54 - 56 %

METODO

(Ver página 43)

2) VISCOSIDAD BROOKFIELD RUF

Indica indirectamente la conversión (peso molecular) del polímero. Como adhesivo la viscosidad influye en la superficie de contacto y la penetración. a menor viscosidad, mayor superficie de contacto y mayor penetración.

ESPECIFICACION

2300 - 3000 cps (3-20-25°C y 3-20-25°C)

METODO

(Ver página 30)

3) pH

Este parámetro indica la compatibilidad del producto con álcalis y ácidos, además, si el producto sale del rango puede provocarse inestabilidad. Cuando el colímero empieza a bajar de pH se provoca la formación de gel, es por esto que se utiliza un regulador; cuando la polimerización se lleva a cabo en cargas continuas el pH debe chequearse al finalizar cada carga a fin de que no se gele.

También tiene importancia porque, si después de algún tiempo baja el pH es señal de que hay contaminación bacteriana (los desechos metabólicos de las bacterias provocan acidez) y es necesario incrementar o sustituir el conservador.

ESPECIFICACION

4 - 6

METODO

(Ver página 36)

4) PESO POR GALON

De una manera indirecta da idea de la conversión, como adhesivo no tiene importancia, pero para fines de producción es necesario para calcular rendimiento.

ESPECIFICACION

91.4 - 91.7 lb/gal
0.98 - 1.20 gr/ml (densidad)

MÉTODO**Equipo.**

- a) Pícnometro metálico (copa de peso por galón)
- b) Termómetro
- c) Balanza granataria de triple brazo

Procedimiento:

- 1.- Se pesa el pícnometro con tapa, vacío y totalmente seco.
- 2.- Se lleva la muestra a 25°C.
- 3.- Se llena el pícnometro presionando la tapa hasta que deje de salir producto por el orificio superior. Se verifica que estén limpias las paredes.
- 4.- Se pesa.

Cálculos:

$$\text{Peso por galón} = \frac{\text{Pícnometro lleno} - \text{pícnometro vacío g}}{10}$$

$$\text{Gravedad específica} = \frac{\text{Peso por galón de la muestra}}{\text{Peso por galón del agua}}$$

Nota. La temperatura del agua debe ser igual a la de la muestra.

$$\text{Densidad} = \text{Peso con galón} \times 0.012$$

5) PORCENTAJE DE MONÓMERO LIBRE

Este parámetro es de gran importancia ya que indica la cantidad de monómero que ha quedado sin reaccionar, es decir, indica si la reacción ha sido o no completa.

La presencia de monómero libre produce olor desagradable.

ESPECIFICACION

0.2% máximo

METODO

Equipo:

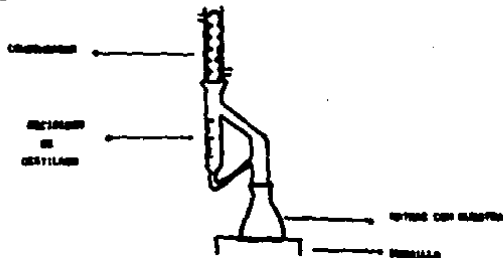
- a) Matraz Erlenmeyer 500 ml esmerilado
- b) Recibidor de destilado con adaptadores de vidrio esmerilado arriba y abajo
- c) Perlas de ebullición
- d) Condensador
- e) Probeta 100 ml
- f) Parrilla

Reactivos: Cristales purificados de hidroquinona y antiespumante

Procedimiento:

- 1.- Se miden en la probeta 100 ml de emulsión y se pasan al matraz.
- 2.- Se miden 100 ml de agua en la misma probeta y se adiciona al matraz. Se repite la operación.
- 3.- Se agrega 0.1 gramo de hidroquinona, las perlas de ebullición y 10 o 12 gotas de antiespumante diluido al 50% y se agita.
- 4.- Se llena hasta la mitad de agua el recibidor.
- 5.- Se arma el aparato (fig. 4) y se calienta durante 30 minutos a partir de la ebullición.
- 6.- Se toma la lectura en el recibidor.

Figura 4.- APARATO PARA DETERMINAR MONOMERO LIBRE.



6) PRUEBA DE LA PELICULA

El análisis de la película muestra importantes características del polímero. Se observan las siguientes propiedades:

CLARIDAD.- Al secar la película en vidrio debe quedar opaca pero conservar su color blanco.

FLEXIBILIDAD.- Es ligeramente quebradiza. De no ser así puede dar problemas de cristalización en el adhesivo formulado.

RESISTENCIA AL AGUA.- Debe desaparecer con el chorro de agua, de lo contrario dará problemas de solubilidad.

OJOS DE PESCADO.- No debe presentar "huecos"; si los hay puede afectar el área de contacto del adhesivo aunque no de manera significativa.

APARIENCIA GENERAL.- Debe ser totalmente lisa, la presencia de grumos provoca que se tapen las boquillas de la máquina aplicadora.

En la película se observa claramente la espuma; ésta no afecta si el adhesivo no la tiene pero puede afectar las mediciones de sólidos y viscosidad.

Cuando cualquiera de estas características no se da, indica que hubo problemas en proceso aun cuando la apariencia de la emulsión sea normal e incluso esté dentro de especificaciones.

La observación de la película muestra muchos detalles del producto, pero es un método totalmente subjetivo por lo que es necesario siempre tener un patrón.

METODO

Equipo:

- a) Aplicador (Varilla del No. 20)
- b) Placa de vidrio de 20 por 30 cm aproximadamente

Procedimiento:

- 1.- Se coloca una pequeña cantidad de muestra (3g aprox) en la parte superior del vidrio.
- 2.- Se hace el rasado con el aplicador y se deja-secar a 25 -30 °C.
- 3.- Se observa.

7) INDICE DE ESPUMA

Si el polímero excede lo especificado el adhesivo tendrá espuma y provocará una disminución en el área de aplicación y en algunos casos problemas de maquinabilidad. Se debe a la agitación en el proceso.

ESPECIFICACION

60% máximo

METODO

Equipo:

- a) Probeta 100 ml con tapón

Procedimiento:

- 1.- Se colocan en la probeta 40 ml de muestra sin que toque las paredes y 20 ml de agua destilada.
- 2.- Se tapa y se agita 30 veces con movimientos de 180 grados (una vez por segundo).
- 3.- Se toma la lectura donde está el nivel superior de la espuma.

Cálculos:

$$\% \text{ Espuma} = \frac{\text{Volumen final} - \text{volumen inicial}}{\text{Volumen de muestra}} \times 100$$

8) TAMAÑO DE PARTICULA

Influye en la rapidez del producto; a mayor tamaño, mayor rapidez, pero si excede los límites puede traer problemas de penetración. Es un indicativo de la agitación en el proceso.

ESPECIFICACION

0.55 - 0.65 micrones

METODO

Equipo:

- a) Microscopio
Objetivo de inmersión 97 X
Ocular con retículo graduado
- b) Matraz Erlenmeyer 50 ml
- c) Aceite de inmersión

Procedimiento:

- 1.- Se diluyen 3 gotas de emulsión en 25 - 30 ml de agua destilada.
- 2.- Se coloca una gota de la dilución en un portaobjetos y se coloca un cubreobjetos.
- 3.- Se pone una gota de aceite y se observa tomándose el tamaño promedio de las partículas.

9) PRUEBAS FUNCIONALESA) RAPIDEZ DE SECADOMETODO

Equipo:

- a) Tabla inclinada con clip
- b) Papel bond de dos colores
- c) Resador (Uarilla del No. 20)
- d) Rodillo metálico
- e) Cronómetro

Procedimiento:

- 1.- Se corta el papel en dos a lo largo y se arma el aparato (fig. 5).
- 2.- Se colocan en la parte superior del papel una gota del patrón y una de la muestra y se arrastran con el aplicador dejando correr al mismo tiempo el rodillo.
- 3.- Se enciende el cronómetro y se empieza a despegar.
- 4.- Se toma el tiempo en el que cada muestra empieza a desgarrar.

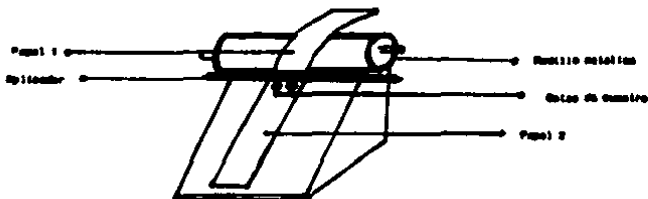
B) PENETRACION**METODO****Equipo:**

Se parte de la prueba anterior

Procedimiento:

- 1.- Se observa el desgarre en los mismos papeles tanto en el de arriba como en el de abajo.

Figura 5.- APARATO PARA MEDIR RAPIDEZ DE SECADO Y PENETRACION



c) PEGAJOSIDADMETODO

Procedimiento:

1.- Se verifica la pegajosidad al tacto tomando la muestra y el patrón simultáneamente.

(3)

CAPITULO IV

DISEÑO DE EXPERIMENTO

Se puede optimar la calidad del homopolímero de acetato de vinilo de dos maneras:

- a) Manteniendo iguales las especificaciones y mejorando el tiempo de proceso, y
- b) Aumentando los sólidos del producto con el mismo tiempo de proceso.

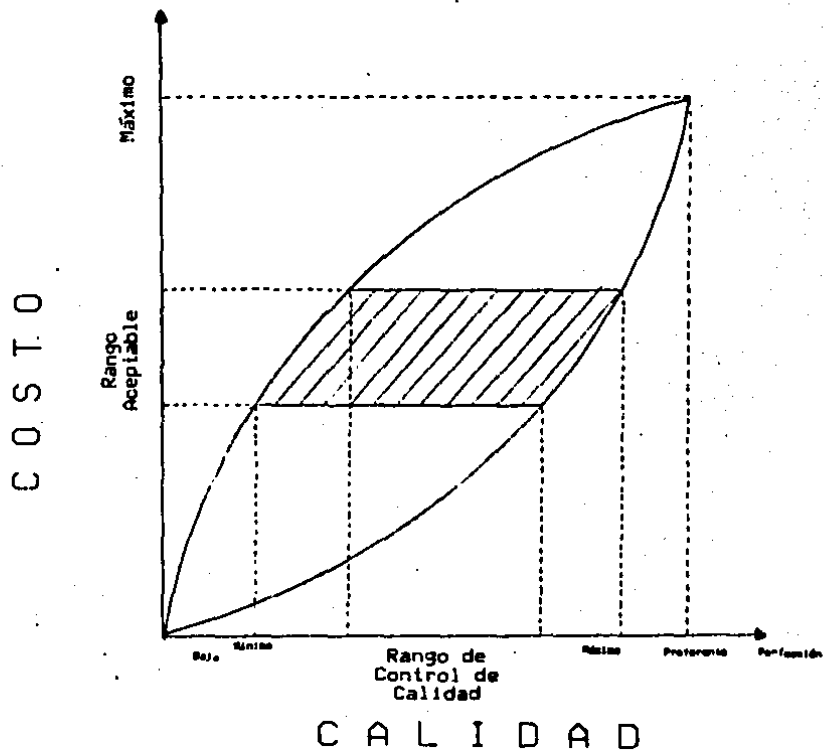
Es importante relacionar los costos con la calidad -- (fig. 6). En las opciones mencionadas se obtiene una disminución de costo. En la primera se bajan costos de operación y en la segunda la disminución se hace presente hasta el momento de formular ya que se requiere menos concentración de emulsión para obtener los mismos sólidos.

El ahorro es más significativo si se aminora el tiempo por ello se inicia con la primera opción.

El trabajo se basa en un diagrama de flujo (fig. 7) - con el que se determina el flujo inicial máximo de monómero sin incrementar el tiempo. Una vez encontrado éste, se modifican los flujos posteriores hasta llegar a la manera y el momento de hacerlo y disminuir así el tiempo de proceso.

Si no se logra el objetivo con esta opción, se toma - la segunda aumentando el monómero un 2 - 4% con el proceso usual.

Figura 6.- GRAFICA DE RELACION DE COSTO DE OPERACION
CONTRA CALIDAD



VARIABLES RESPONSABLES:

- * Flujo de monómero
- * Relación monómero/coloide protector
- * Relación monómero/catalizadores
- * Temperatura
- * Agitación

VARIABLE EXPERIMENTAL:

- * Flujo de monómero

CONSTANTES:

- * Relación monómero/coloide/catalizadores: Se mantendrá para aislar la variable.
- * Temperatura: La recomendada es de 70 a 90 °C. El equipo piloto (fig. 8) no permite elevarla más allá de 80 °C. Por esta limitación y para aislar la variable se mantendrá constante.
- * Agitación: Se tomará como un efecto derivado de la variable, es decir, la agitación será de acuerdo a como lo requiera el proceso. (3)(?)

No puede tomarse un dato exacto del porcentaje de error ya que no hay datos estadísticos. (?)

El número de corridas para cada experimento será de dos, si dos resultados son repetitivos se puede dar una conclusión; sólo en caso de no serlo (por factores ajenos) se harán más corridas por pares considerando como representativos un 80% de casos similares.

Del proceso que se considere IDEAL se hará una tercer corrida para corroborar resultados. (3)

BASES PARA LOS PROCESOS EXPERIMENTALES

Por formulación:

$$\begin{aligned} \text{UAM} &= 810 \\ \text{Coloide} &= 525 \text{ ml} \\ \text{Catalizadores} &= 52 \text{ ml} \end{aligned}$$

* FLUJO DE UAM:

$$\text{VARIABLE} = X$$

* FLUJO DE COLOIDE:

$$\frac{\text{UAM}}{\text{Col}} = \frac{810}{525} = 1.5$$

de aquí:

$$\text{Coloide} = \frac{X}{1.5} \quad \text{RELACION CONSTANTE}$$

* FLUJO DE CATALIZADORES:

$$\frac{\text{UAM}}{\text{Cat}} = \frac{810}{52} = 15.6$$

de aquí:

$$\text{Catalizadores} = \frac{X}{15.6} \quad \text{RELACION CONSTANTE}$$

* TEMPERATURA:

$$\text{CONSTANTE} = 70 - 80^\circ \text{C}$$

* AGITACION:

COMO LO REQUIERA EL PROCESO

* TIEMPO BASE:

CUATRO HORAS

EFFECTOS SOBRE LAS PROPIEDADES DE EMULSION Y DE PELICULA COMO RESULTADO DE CAMBIOS EN EL PROCESO DE ELABORACION

AGITACION: Determina la distribución inicial de los monómeros y mantiene un equilibrio en su transferencia y la de los reactivos hasta y desde el lugar de la reacción. La agitación mueve la masa reaccionante para mantener la transferencia de calor exotérmico conveniente y la temperatura deseada. La transferencia llega a ser mas difícil de mantener a medida que avanza la reacción y es necesario aumentar la agitación para ayudar a la eliminación de calor.

Contrario a lo que sucede comunmente, la agitación en el proceso ayuda a abatir la espuma.

TEMPERATURA. Una temperatura baja favorece un polímero lineal y con peso molecular más elevado debido a que las velocidades de propagación son menos dependientes de la temperatura. Las más elevadas favorecen la producción de radicales libres, velocidades mayores de polimerización.

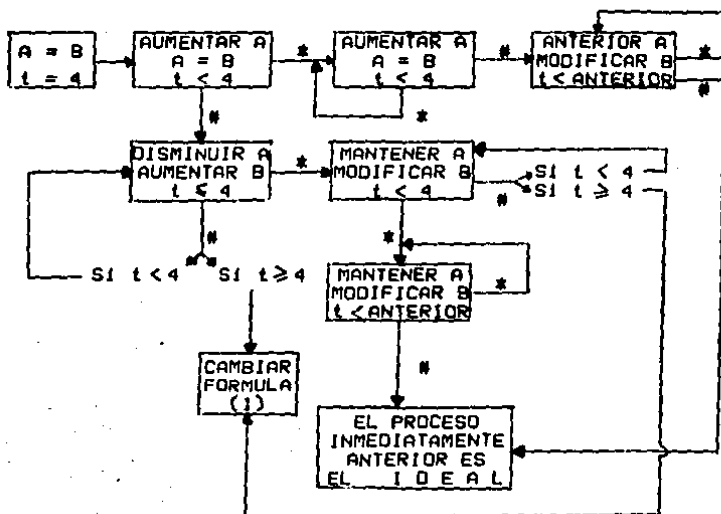
Al aumentar la temperatura aumenta la viscosidad, mejora la estabilidad en congelación, aumenta el nivel de granulosidad, deja sin reaccionar mas monómero y aumenta el tamaño de partícula.

Disminuyendo la temperatura hay mejor conversión del monomero, peso molecular más elevado y mejor resistencia de la película a la elongación.

MODO DE AÑADIR EL MONOMERO: El disminuir la cantidad de monómero inicial (cuando se carga así) aumenta la granulosidad. Con respecto a las variaciones en el tiempo de adición del monómero restante, aumentándolo, aumenta la viscosidad y el monómero libre. Con tiempos de alimentación más cortos se observa reducción en la granulosidad.

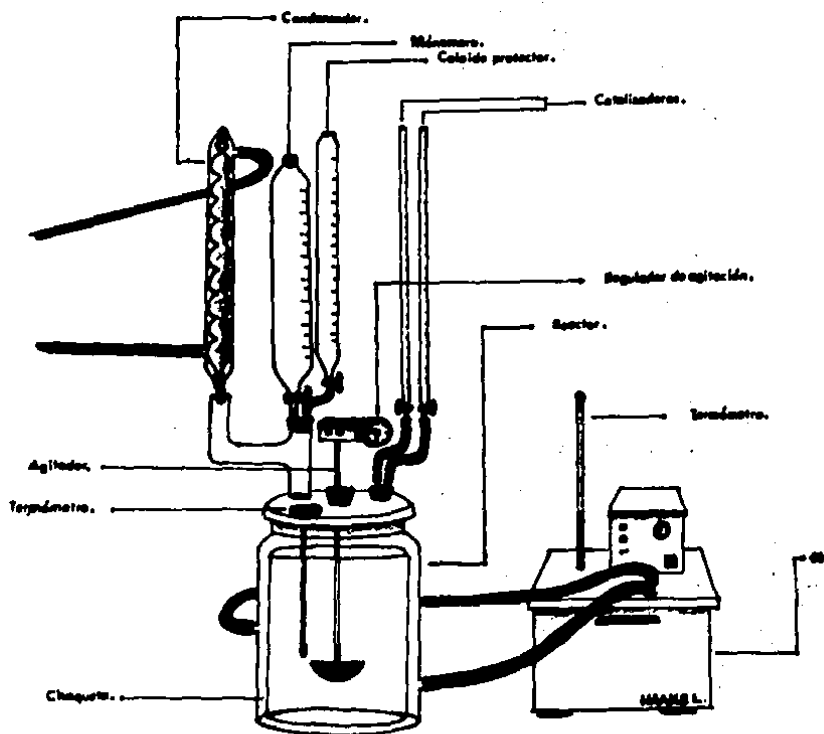
Figura 7.- DIAGRAMA DE FLUJO

A: Flujo inicial de monómero
 B: Flujo posterior de monómero
 t: Tiempo de proceso
 * Proceso sin problemas
 # Proceso con problemas



(1) Aumentar el porcentaje de monómero (segunda opción)

Figura 8.- PLANTA PILOTO DE POLIMERIZACION



(3)

CAPITULO V

PARTE EXPERIMENTAL

Todos los procesos que se van a llevar a cabo se harán con la misma materia prima después de verificar que esté -- dentro de especificaciones; de esta manera se evita que haya variantes en el proceso causadas por la materia prima.

Se realizarán los experimentos que se expusieron en el diseño de experimento de acuerdo a la figura 7.

ANALISIS DE MATERIA PRIMA

1.- ACETATO DE VINILO (VAM)

Peso específico = 0.9337
Intervalo de destilación = 1.0 °C

2.- ALCOHOL POLIVINILICO

pH = 6.2 (sol. 4%)
 μ = 1 000 cps (2-20-25°C) (sol. 8%)
 μ = 70 cps (2-20-25°C) (sol. 4%)

3.- PEROXIDO DE HIDROGENO

Densidad = 1.1968 g/ml
Pureza = 57%

4.- SULFOXILATO DE SODIO

pH = 2.1 (sol. 2%)
Solubilidad = Solución clara al 5%
Pureza = 90%

5.- BICARBONATO DE SODIO

pH = 7.3 (sol. 5%)
Gravedad específica = 2.210 (sol. 5%)
% humedad = 0

6.- ANTIESPUMANTE

pH = 6.5 (sol. 1%)
Gravedad específica = 0.88
Peso por galón = 7.4 lb/gal

7.- FORMALDEHIDO

Gravedad especifica = 1.0801

Olor: caracterfético

8.- AGUA DESIONIZADA

pH = 6.8

Dureza = 0

Conductividad = 138 micromhos

Alcalinidad a la fenolftaleina = 0

Alcalinidad al anaranjado de metilo = ?

9.- SEMILLA

μ = 2 600 cps (3-20-25°C)

% solidos = 55

pH = 4.8

Monómero libre = 0.02%

Densidad = 1.1 g/ml

Índice de espuma = 40%

Película: lisa, sin grumos, sin ojos de pescado, clara,
flexible, se quita con el chorro de agua.

Tamaño de partícula = 0.6 micrones

PROCESO # 1CONDICIONES

- * Flujo de UAM:
810ml / 240 min = 3.4 ml/min
- * Tiempo:
240 minutos (4 horas)
- * Flujo de coloides:
810 ml/min / 1.5 = 2.3 ml/min
- * Flujo de catalizadores:
3.4ml/min / 15.6 = 0.22 ml/min

1-A

<u>TIEMPO</u>	<u>UAM</u>	<u>COLOIDE</u>	<u>CATALIZADORES</u>	<u>TEMPERATURA</u>	<u>OBSERVACIONES</u>
0:00	810	0	52.0	52.0	73°C
0:05	790	10	50.9	50.9	70.0
0:10	770	25	49.8	49.8	72.0
0:15	760	40	48.7	48.7	72.0
0:20	740	50	47.6	47.6	70.5
0:25	720	60	46.5	46.5	70.0
0:30	700	70	45.4	45.4	74.5
0:35	685	80	44.3	44.3	70.5
0:40	675	90	43.2	43.2	73.5
0:45	650	100	42.1	42.1	70.0
0:50	645	110	41.0	41.0	69.0
0:55	630	125	39.9	39.9	71.5
1:00	610	140	38.8	38.8	73.0
1:05	590	150	37.7	37.7	77.0
1:05	590	150	37.7	37.7	77.0
1:10	575	160	36.3	36.6	73.5
1:15	560	170	35.3	35.5	69.0
1:20	545	180	34.4	34.4	71.5
1:25	510	190	33.3	33.3	74.0
1:30	500	200	32.2	32.2	74.0

Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Menos espuma
Menos espuma

...

... 1-A

TIEMPO	UAM	COLOIDE	CATALIZADORES		TEMPERATURA	OBSERVACIONES
1:35	490	225	31.1	31.1	76.5	Poca espuma
1:40	470	230	30.0	30.0	73.0	
1:45	475	240	28.9	28.9	68.5	
1:50	430	250	27.8	27.8	71.5	
1:55	420	270	26.7	26.7	77.0	
2:00	400	280	25.6	25.6	75.5	
2:05	380	300	24.5	24.5	76.0	
2:10	360	310	23.4	23.4	72.5	
2:15	350	315	22.3	22.3	76.0	
2:20	330	330	21.2	21.2	74.5	
2:25	320	340	20.1	20.1	70.0	
2:30	345	350	19.0	19.0	74.0	
2:35	280	335	17.9	17.9	71.5	
2:40	250	375	16.8	16.8	73.0	
2:45	240	385	15.7	15.7	77.5	
2:50	220	400	14.6	14.6	75.0	
2:55	200	410	13.5	13.5	70.5	
3:00	185	425	12.4	12.4	74.0	
3:05	170	440	11.3	11.3	70.0	
3:10	155	460	10.2	10.2	69.0	
3:15	140	470	9.1	9.1	69.0	
3:20	120	490	8.0	8.0	73.0	
3:25	100	500	6.9	6.9	75.5	
3:30	80	500	5.8	5.8	77.0	
3:35	60	500	4.7	4.7	73.5	
3:40	40	510	3.6	3.6	70.0	
3:45	25	520	2.5	2.5	75.5	
3:50	0	525	1.4	1.4	74.0	
3:55	0	525	0.3	0.3	76.5	
4:00	0	525	0.0	0.0	73.5	

RESULTADOS

% sólidos = 54.0

$\mu = 2700$ (3-20-25 °C)

pH = 4.5

Densidad = 1.1 g/ml

Indice de espuma = 35%

Tamaño de partícula = 0.5 micrones

Monómero libre = 0.15%

Película: Igual al patrón

Funcionalidad:

Rapidez: Igual al patrón

Penetración: Igual al patrón

Pegajosidad: Igual al patrón

1-B

TIEMPO	UAM	COLOIDE	CATALIZADORES		TEMPERATURA	OBSERVACIONES
0:00	810	0	52.0	52.0	75° C	
0:05	790	10	50.9	50.9	73.0	
0:10	770	25	49.8	49.8	70.0	
0:15	760	35	48.7	48.7	69.5	Espuma/agitar
0:20	740	45	47.6	47.6	69.0	Espuma/agitar
0:25	720	58	46.5	46.5	72.0	Espuma/agitar
0:30	700	70	45.4	45.4	73.0	Espuma/agitar
0:35	690	80	44.3	44.3	75.0	Espuma/agitar
0:40	675	90	43.2	43.2	74.0	Espuma/agitar
0:45	650	100	42.1	42.1	70.0	Espuma/agitar
0:50	640	110	41.0	41.0	69.0	Espuma/agitar
0:55	625	125	39.9	39.9	72.0	Espuma/agitar
1:00	600	138	38.8	38.8	75.0	Espuma/agitar
1:05	590	150	37.7	37.7	72.0	Espuma/agitar
1:10	570	160	36.6	36.6	73.5	Espuma/agitar
1:15	555	150	35.5	35.5	76.0	Espuma/agitar
1:20	540	185	34.4	34.4	74.5	Espuma/agitar
1:25	520	195	33.3	33.3	75.0	Espuma/agitar
1:30	500	200	32.2	32.2	77.0	Espuma/agitar
1:35	490	220	31.1	31.1	74.0	Espuma/agitar
1:40	470	230	30.0	30.0	72.0	Espuma/agitar
1:45	450	240	28.9	28.9	75.0	Espuma/agitar
1:50	435	250	27.8	27.8	73.0	Espuma/agitar
1:55	420	265	26.7	26.7	76.0	Menos espuma
2:00	400	270	25.6	25.6	73.5	Menos espuma
2:05	385	290	24.5	24.5	78.0	
2:10	360	300	23.4	23.4	75.0	
2:15	350	310	22.3	22.3	72.0	
2:20	330	330	21.2	21.2	72.0	
2:25	320	340	20.1	20.1	72.0	
2:30	300	345	19.0	19.0	76.0	
2:35	285	355	17.9	17.9	74.5	
2:40	260	370	16.8	16.8	72.0	

... 1-8

TIEMPO	UAM	COLDOIE	CATALIZADORES	TEMPERATURA	OBSERVACIONES
2:45	250	380	15.7	15.7	75.5° C
2:50	230	390	14.6	14.6	70.5
2:55	215	405	13.5	13.5	74.0
3:00	195	415	12.4	12.4	70.0
3:05	185	430	11.3	11.3	70.0
3:10	165	450	10.2	10.2	76.0
3:15	150	460	9.1	9.1	73.5
3:20	130	470	8.0	8.0	69.5
3:25	115	470	6.9	6.9	69.5
3:30	95	480	5.8	5.8	72.0
3:35	80	495	4.7	4.7	76.0
3:40	60	500	3.6	3.6	73.0
3:45	45	515	2.5	2.5	70.0
3:50	30	520	1.4	1.4	73.5
3:55	15	525	0.3	0.3	74.0
4:00	0	525	0.0	0.0	74.0

RESULTADOS

% sólidos = 53.5

μ = 2 500 cpe (3-20-25 °C)

pH = 4.7

Densidad = 1.09 gr/ml

Monómero libre = 0.1%

Partícula: Igual al patrón

Índice de espuma = 40%

Tamaño de partícula = 0.6 micrones

Funcionalidad:

Rapidez: Igual al patrón

Penetración: Igual al patrón

Pegajosidad: Igual al patrón

CONCLUSIONES

Se conoció el proceso y se detectó un ligero problema de espuma durante las dos primeras horas de proceso pero se controló con agitación y no alteró las especificaciones.

Se procederá a aumentar el flujo de monómero para disminuir el tiempo de proceso.

PROCESO # 2CONDICIONES

* Flujo de UAM:
5 ml/min

* Tiempo:
810 ml / 5ml/min = 162 minutos (2:42 horas)

* Flujo de coloide:
5ml/min / 1.5 = 3.3 ml/min

* Flujo de catalizadores:
5ml/min / 15.6 = 0.32 ml/min

2-A

TIEMPO	UAM	COLOIDE	CATALIZADORES	TEMPERATURA	OBSERVACIONES	
0:00	810	0	52.0	52.0	76 °C	
0:05	785	15	50.4	50.4	72.0	Espuma/agitar
0:10	760	35	48.8	48.8	70.0	Espuma/agitar
0:15	730	50	47.2	47.2	74.0	Espuma/agitar
0:20	710	65	45.6	45.6	71.0	Mucha espuma
0:25	680	80	44.0	44.0	75.0	Mucha espuma
0:30	660	100	42.4	42.4	70.5	Mucha espuma
0:35	635	115	40.8	40.8	76.0	Mucha espuma
0:40	610	130	39.2	39.2	76.0	Mucha espuma
0:45	580	150	37.6	37.6	76.0	No se pudo ya controlar el proceso y se detuvo por la espuma.

RESULTADOS

% sólidos = 40

μ = 10 000 cps (5-20-25 °C)

pH = 4.1

Densidad = 0.8 g/ml

Monómero libre = 1.0%

Película: Opaca, con aglomeraciones

Índice de espuma = 233%

Tamaño de partícula = No se aprecia en el microscopio, aún diluyendo más la muestra, - no hay partículas solas.

Funcionalidad:

Rapidez: Mas lento que el patrón

Penetración: Menor que el patrón

Pegajosidad: Menor que el patrón

Estos resultados son muy poco reales ya que el producto obtenido no es suficiente cantidad. No tiene apariencia normal, no emulsionó, no es homogénea.

2-B

TIEMPO	UAM	COLOIDE	CATALIZADORES	TEMPERATURA	OBSERVACIONES	
0:00	810	0	52.0	52.0	75°C	
0:05	780	15	50.4	50.4	70.0	Espuma/agitar
0:10	760	35	48.8	48.8	70.0	Espuma/agitar
0:15	730	55	47.2	47.2	71.0	Espuma/agitar
0:20	705	65	45.6	45.6	75.0	Espuma/agitar
0:25	680	80	44.0	44.0	74.5	Espuma/agitar
0:30	650	100	42.4	42.4	74.0	Espuma/agitar
0:35	635	115	40.8	40.8	69.5	Espuma/agitar
0:40	610	130	39.2	39.2	72.0	Espuma/agitar

...

... 2-B

TIEMPO	UAM	COLÓIDE	CATALIZADORES		TEMPERATURA	OBSERVACIONES
0:45	580	150	37.6	37.6	72.0	Espuma/agitar
0:50	550	165	36.0	36.0	73.0	Espuma/agitar
0:55	530	185	34.4	34.4	74.0	Mucha espuma
1:00	510	200	32.8	32.8	72.5	Mucha espuma
1:05	485	215	31.2	31.2	73.5	Mucha espuma
1:10	460	230	29.6	29.6	75.0	Mucha espuma
1:15	430	250	28.0	28.0	69.0	Mucha espuma
1:20	410	270	26.4	26.4	70.0	Mucha espuma
1:25	375	280	24.8	24.8	72.0	Mucha espuma
1:30	350	300	23.2	23.2	74.5	No se pudo ya controlar el proceso y se detuvo por la espuma.

RESULTADOS

* sólidos = 39.5

μ = 18 000 cps (5-20-25 °C)

pH = 4.15

Densidad = 0.95 g/ml

Monómero libre = 2.0%

Película: Opaca y con grumo

Índice de espuma = 233%

Tamaño de partícula = No se ven las partículas, solamente aglomeraciones

Funcionalidad:

Rapidez: Mas lento que el patrón

Penetración: menor al patrón

Pegajosidad: Menor al patrón

El producto, al igual que en el anterior, no tiene apariencia normal, no es una emulsión homogénea y por ello los resultados no son reales.

CONCLUSIONES

Se presentó un fuerte olor a monómero. Después de este proceso se puede concluir que el causante de la espuma es el exceso de monómero libre en el reactor. Por esto los flujos utilizados hasta el momento (3.4 y 5) son altos, al menos al inicio de la reacción.

El siguiente proceso será con un flujo menor, pero des pues se duplicará para no incrementar el tiempo de proceso.

PROCESO # 3CONDICIONES

- * Flujo de UAM:
2 ml/min inicialmente y duplicarlo después
- * Tiempo:
240 minutos (4 horas)
 $2t_1 + 4t_2 = 810$
 $t_1 + t_2 = 240$
 $t_1 = 75 \text{ minutos (1:15 horas)}$
 $t_2 = 165 \text{ minutos (2:45 horas)}$
- * Flujo de coloide:
 $2\text{ml/min} / 1.5 = \underline{1.3 \text{ ml/min durante 75 minutos}}$
 $4\text{ml/min} / 1.5 = \underline{2.7 \text{ ml/min durante 165 minutos}}$
- * Flujo de catalizadores:
 $2\text{ml/min} / 15.6 = \underline{0.13 \text{ ml/min durante 75 minutos}}$
 $4\text{ml/min} / 15.6 = \underline{0.26 \text{ ml/min durante 165 minutos}}$

3-A

	TIEMPO	UAM	COLOIDE	CATALIZADORES	TEMPERATURA	OBSERVACIONES
	0:00	810	0	52.0	52.0	76°C
	0:05	800	6	51.4	51.4	72.0
	0:10	790	13	50.7	50.7	74.5
	0:15	785	20	50.1	50.1	74.5
	0:20	775	25	49.4	49.4	70.0
	0:25	760	32	48.8	48.8	70.0
	0:30	740	40	48.1	48.1	72.0
	0:35	740	45	47.5	47.5	76.5
	0:40	725	52	46.8	46.8	77.0
	0:45	715	59	46.2	46.2	74.5
	0:50	710	65	45.5	45.5	71.0
	0:55	700	71	44.9	44.9	70.0
	1:00	695	78	44.2	44.2	72.5

...

ESTA TAREA NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

...3-A

TIEMPO UAM COLOIDE CATALIZADORES TEMPERATURA OBSERVACIONES					
1:05	690	85	43.6	43.6	72.5
1:10	675	91	42.9	42.9	72.5
1:15	660	98	42.3	42.3	73.0
1:20	640	111	41.0	41.0	77.0
1:25	620	125	39.7	39.7	76.0
1:30	600	140	38.4	38.4	72.5
1:35	590	150	37.1	37.1	74.0
1:40	570	165	35.8	35.8	70.0
1:45	545	170	34.5	34.5	69.0
1:50	520	190	33.2	33.2	69.0
1:55	500	200	31.9	31.9	69.0
2:00	480	220	30.6	30.6	73.5
2:05	460	230	29.3	29.3	72.0
2:10	440	245	28.0	28.0	74.5
2:15	420	260	26.7	26.7	70.0
2:20	400	275	25.4	25.4	70.0
2:25	380	285	24.1	24.1	70.0
2:30	365	300	22.8	22.8	73.5
2:35	340	315	21.5	21.5	74.5
2:40	320	325	20.2	20.2	72.0
2:45	300	340	18.9	18.9	69.0
2:50	290	350	17.6	17.6	68.0
2:55	275	365	16.3	16.3	72.5
3:00	250	380	15.0	15.0	76.0
3:05	220	390	13.7	13.7	74.0
3:10	200	410	12.4	12.4	70.0
3:15	180	420	11.1	11.1	76.5
3:20	160	435	9.8	9.8	74.0
3:25	140	450	8.5	8.5	74.0
3:30	120	460	7.2	7.2	74.0
3:35	100	475	5.9	5.9	74.5
3:40	80	490	4.6	4.6	74.5
3:45	60	500	3.3	3.3	70.0
3:50	40	515	2.0	2.0	75.0
3:55	20	525	0.7	0.7	74.0
4:00	0	525	0.0	0.0	74.0

Poca espuma
Poca espuma

RESULTADOS

% sólidos = 54

$\eta = 2\ 700$ cps (3-20-25 °C)

pH = 4.8

Densidad = 1.1 g/ml

Monómero libre = 0.05%

Película: Igual al patrón

Índice de espuma = 60%

Tamaño de partícula = 0.6 micrones

Funcionalidad:

Rapidez: Igual al patrón

Penetración: Igual al patrón

Pegajosidad: Igual al patrón

3-8

<u>TIEMPO UAM COLOIDE CATALIZADORES TEMPERATURA OBSERVACIONES</u>						
0:00	810	0	52.0	52.0	75° C	
0:05	800	7	51.4	51.4	72.0	
0:10	790	13	50.7	50.7	72.0	Poca espuma
0:15	780	20	50.1	50.1	68.5	Poca espuma
0:20	770	25	49.4	49.4	70.0	Poca espuma
0:25	760	35	48.8	48.8	74.5	Poca espuma
0:30	750	40	48.1	48.1	76.0	Menos espuma
0:35	740	45	47.5	47.5	71.0	
0:40	730	50	46.8	46.8	75.0	
0:45	720	58	46.2	46.2	77.0	
0:50	710	65	45.5	45.5	77.0	
0:55	700	71	44.9	44.9	70.0	
1:00	690	76	44.2	44.2	76.0	

...

...3-B

TIEMPO	UAM	COLOIDE	CATALIZADORES		TEMPERATURA	OBSERVACIONES
1:05	685	85	43.6	43.6	73.0	
1:10	675	90	42.9	42.9	74.5	
1:15	660	98	42.3	42.3	74.5	
1:20	645	110	41.0	41.0	77.0	
1:25	620	125	39.7	39.7	76.0	Poca espuma
1:30	600	140	38.4	38.4	76.0	
1:35	585	151	37.1	37.1	74.5	
1:40	565	165	35.8	35.8	72.0	
1:45	545	178	34.5	34.5	73.5	
1:50	525	190	33.2	33.2	75.0	
1:55	500	205	31.9	31.9	74.5	
2:00	480	219	30.6	30.6	74.5	
2:05	460	232	29.3	29.3	74.0	
2:10	440	246	28.0	28.0	77.0	
2:15	420	260	26.7	26.7	72.0	
2:20	400	273	25.4	25.4	75.0	
2:25	390	286	24.1	24.1	72.5	
2:30	370	300	22.8	22.8	70.0	
2:35	355	313	21.5	21.5	73.5	
2:40	340	328	20.2	20.2	69.0	
2:45	310	340	18.9	18.9	74.0	
2:50	300	355	17.6	17.6	70.0	
2:55	280	368	16.3	16.3	69.0	
3:00	260	381	15.0	15.0	73.5	
3:05	230	394	13.7	13.7	73.0	
3:10	210	408	12.4	12.4	76.0	
3:15	180	421	11.1	11.1	75.0	
3:20	160	435	9.8	9.8	69.5	
3:25	140	450	8.5	8.5	72.0	
3:30	120	462	7.2	7.2	74.5	
3:35	100	475	5.9	5.9	70.0	
3:40	80	490	4.6	4.6	70.0	
3:45	60	500	3.3	3.3	74.0	
3:50	40	516	2.0	2.0	70.0	
3:55	20	520	0.0	0.0	74.0	
4:00	0	525	0.0	0.0	74.0	

RESULTADOS

% sólidos = 54

μ = 2 950 cps (3-20-25 °C)

pH = 4.95

Densidad = 1.09 g/cm³

Monómero libre = 0.1%

Película: Igual al patrón

Índice de espuma = 50%

Tamaño de partícula = 0.6 micrones

Funcionalidad:

Rapidez: Igual al patrón

Penetración: Igual al patrón

Pegajosidad: Igual al patrón

CONCLUSIONES

Durante los primeros 20 - 30 minutos y al duplicar el flujo se produjo espuma que se abatió fácilmente al aumentar la agitación.

Se concluye que el flujo inicial sigue siendo ligeramente alto y que es más conveniente ir aumentando poco a poco para evitar la espuma y reducir el tiempo de proceso.

PROCESO # 4CONDICIONES

* Flujo de UAM:

1.7 ml/min durante 15 minutos
Incrementarlo en 1 ml/min cada 15 minutos

* Tiempo:

1.7 (15) = 25.5
 2.7 (15) = 40.5
 3.7 (15) = 55.5
 4.7 (15) = 70.5
 5.7 (15) = 85.5
 6.7 (15) = 100.5
 7.7 (15) = 115.5
 8.7 (15) = 130.5
 9.7 (15) = 145.5
 10.7 (4) = 42.8

 812.3 ml

139 minutos (2:19 horas)

* Flujo de coloide:

1.7ml/min / 1.5 = 1.1 ml/min durante 15 minutos
Incrementario 1ml/min / 1.5 = 0.7 ml/min cada 15

* Flujo de catalizadores:

1.7ml/min / 15.6 = 0.11 ml/min durante 15 minutos
Incrementario 1ml/min / 15.6 = 0.06 ml/min cada 15

<u>TIEMPO VAM COLOIDE CATALIZADORES TEMPERATURA OBSERVACIONES</u>						
0:00	810	0	52.0	52.0	75 °C	
0:05	785	6	51.5	51.5	72.0	
0:10	760	11	50.9	50.9	74.9	
0:15	735	16	50.4	50.4	74.0	
0:20	690	25	49.6	49.6	74.0	
0:25	650	35	48.7	48.7	70.5	Espuma/agitar
0:30	610	44	47.9	47.9	69.0	Espuma/agitar
0:35	570	56	46.8	46.8	72.0	Espuma/agitar
0:40	530	69	45.6	45.6	72.0	Espuma/agitar
0:45	490	82	44.5	44.5	72.0	Espuma/agitar
0:50	450	98	43.0	43.0	76.0	Espuma/agitar
0:55	410	114	41.6	41.6	74.0	Espuma/agitar
1:00	370	130	40.2	40.2	74.0	No se pudo ya controlar el proceso y se detuvo por la espuma.

RESULTADOS

% sólidos = 39.5

$M = 20\ 000$ cps (5-10-25°C)

pH = 4.05

Densidad = 0.86 g/ml

Monómero libre = 1.5%

Película: Opaca y con grumos

Índice de espuma = 233%

Tamaño de película = No se aprecia

Funcionalidad: No pega

No polimerizó, no se ve como emulsión. Los resultados no son reales porque es producto es poco y no es uniforme.

TIEMPO VAM COLOIDE CATALIZADORES TEMPERATURA OBSERVACIONES

TIEMPO	VAM	COLOIDE	CATALIZADORES	TEMPERATURA	OBSERVACIONES
0:00	810	0	52.0	52.0	75°C
0:05	785	10	51.5	51.5	70.0
0:10	760	15	50.9	50.9	69.0
0:15	735	25	50.4	50.4	72.0
0:20	695	35	49.6	49.6	74.5
0:25	650	45	48.7	48.7	76.0
0:30	605	55	47.9	47.9	69.0
0:35	575	70	46.8	46.8	74.5
0:40	530	80	45.6	45.6	72.0
0:45	490	100	44.5	44.5	75.0
0:50	440	115	43.0	43.0	74.0

Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
Espuma/agitar
No se pudo ya controlar el proceso y se detuvo por la espuma.

RESULTADOS

* sólidos = 38.0

$\eta = 10\ 500$ cpe (5-20-25°C)

pH = 4.0

Densidad = 0.96 g/ml

Monómero libre = 2.0%

Película: Opaca y con grumos

Índice de espuma = 233%

Tamaño de partícula = No se puede ver

Funcionalidad: No tiene pegajosidad

No polimerizó, no se ve como emulsión. Los resultados no son reales porque la muestra es poca cantidad y no es uniforme.

CONCLUSIONES

El flujo inicial de 1.7 ml/min si es adecuado, pero incrementar en 1.0 ml/min cada 15 minutos es demasiado, pasados los primeros 15 minutos empieza a presentarse espuma.

Se pasará a un quinto proceso incrementando el flujo - en 0.5 ml en lugar de 1.0 ml.

PROCESO # 5CONDICIONES

* Flujo de UAM:

1.7 ml/min durante 15 minutos
Incrementario 0.5 ml/min cada 15 minutos

* Tiempo:

1.7 (15) = 25.5
 2.2 (15) = 33.0
 2.7 (15) = 40.5
 3.2 (15) = 48.0
 3.7 (15) = 55.5
 4.2 (15) = 63.0
 4.7 (15) = 70.5
 5.2 (15) = 78.0
 5.7 (15) = 85.5
 6.2 (15) = 93.0
 6.7 (15) = 100.5
 7.2 (15) = 108.0
 7.7 (2) = 15.0

816ml

182 minutos (3:02 horas)

* Flujo de coloide:

1.1 ml/min durante 15 minutos
Incrementario 0.5ml/min / 1.5 = 0.33 ml/min cada 15

* Flujo de catalizadores:

0.11 ml/min durante 15 minutos
Incrementario 0.5ml/min / 15.6 = 0.03 ml/min cada 15

5-A

TIEMPO UAM COLOIDE CATALIZADORES TEMPERATURA OBSERVACIONES

0:00	810	0	52.0	52.0	74°C	
0:05	801	6	51.5	51.5	72.0	
0:10	795	11	51.0	51.0	70.5	
0:15	786	17	50.3	50.3	70.5	
0:20	775	24	49.7	49.7	69.5	
0:25	760	31	48.9	48.9	72.0	
0:30	750	39	48.3	48.3	75.0	
0:35	740	48	47.5	47.5	70.0	
0:40	725	57	46.6	46.6	74.5	
0:45	710	66	45.8	45.8	78.0	
0:50	695	76	44.8	44.8	75.0	
0:55	680	86	43.8	43.8	75.0	
1:00	660	97	42.8	42.8	69.5	
1:05	645	109	41.6	41.6	69.0	
1:10	625	121	40.5	40.5	72.0	
1:15	605	134	39.4	39.4	74.0	
1:20	585	148	38.1	38.1	74.0	
1:25	565	162	36.8	36.8	73.0	
1:30	545	176	35.5	35.5	73.0	
1:35	520	191	34.1	34.1	71.5	
1:40	495	207	32.6	32.6	71.0	Poca espuma
1:45	475	223	31.2	31.2	71.0	Poca espuma
1:50	450	240	29.6	29.6	71.0	Espuma/agitar
1:55	420	287	28.0	28.0	71.0	Poca espuma
2:00	395	275	26.4	26.4	76.0	Poca espuma
2:05	365	294	24.7	24.7	75.0	Poca espuma
2:10	340	312	22.9	22.9	73.0	Poca espuma
2:15	310	331	21.2	21.2	76.0	Poca espuma
2:20	380	352	19.0	19.0	76.0	Poca espuma
2:25	250	372	17.1	17.1	70.5	
2:30	215	392	15.2	15.2	74.0	
2:35	185	414	13.2	13.2	71.5	Poca espuma
2:40	150	436	11.1	11.1	76.0	
2:45	115	459	9.1	9.1	74.0	
2:50	81	483	6.8	6.8	74.0	
2:55	45	506	4.7	4.7	75.5	
3:00	9	525	2.5	2.5	76.0	
3:05	0	525	0.0	0.0	76.0	

RESULTADOS

% sólidos = 53.5

μ = 2 800 cps (3-20-25°C)

pH = 4.7

Densidad = 1.09 g/ml

Monómero libre = 0.3%

Película: Igual al patrón

Índice de espuma = 50%

Tamaño de partícula = 0.7 microneas

Funcionalidad:

Rapidez: Ligeramente mas rápido

Penetración: Igual al patrón

Pegajosidad: Igual al patrón

5-B

TIEMPO UAM COLOIDE CATALIZADORES TEMPERATURA OBSERVACIONES

0:00	810	0	52.0	52.0	77°C
0:05	800	55	51.5	51.5	74.0
0:10	795	10	51.0	51.0	73.0
0:15	785	15	50.3	50.3	72.5
0:20	776	25	49.7	49.7	72.0
0:25	760	30	48.9	48.9	69.0
0:30	750	40	48.3	48.3	69.0
0:35	740	45	47.5	47.5	75.0
0:40	725	55	46.6	46.6	68.5
0:45	710	65	45.8	45.8	72.0
0:50	695	75	44.8	44.8	74.0
0:55	680	85	43.8	43.8	73.0
1:00	660	97	42.8	42.8	73.5

TIEMPO		UAM		COLOIDE		CATALIZADORES		TEMPERATURA	OBSERVACIONES
1:05	645	105	41.4	41.4	76 °C				
1:10	625	120	40.2	40.2	78.0				
1:15	605	135	39.1	39.1	77.0				
1:20	585	148	37.8	37.8	77.0				
1:25	560	165	36.5	36.5	70.0				
1:30	540	175	35.2	35.2	75.0			Poca espuma	
1:35	520	185	33.8	33.8	72.0			Poca espuma	
1:40	490	190	32.3	32.3	74.5			Poca espuma	
1:45	470	200	30.9	30.9	76.5			Poca espuma	
1:50	450	225	29.3	29.3	75.0			Poca espuma	
1:55	425	240	27.7	27.7	74.0			Menos espuma	
2:00	390	260	26.1	26.1	78.0			Menos espuma	
2:05	370	275	24.4	24.4	70.0				
2:10	340	295	22.6	22.6	75.0				
2:15	310	310	20.9	20.9	69.0				
2:20	280	330	19.0	19.0	74.0				
2:25	250	350	17.0	17.0	73.5				
2:30	210	375	15.0	15.0	78.0				
2:35	180	395	13.0	13.0	70.5				
2:40	150	415	11.0	11.0	77.5				
2:45	110	440	9.0	9.0	70.0				
2:50	80	460	7.0	7.0	75.0				
2:55	45	485	4.0	4.0	73.5				
3:00	8	507	2.0	2.0	76.0				
3:05	0	525	0.0	0.0	76.0				

RESULTADOS

% sólidos = 54.0

$\mu = 2.600 \text{ cps (3-20-25}^\circ\text{C)}$

pH = 4.8

Densidad = 1.1 g/ml

Monómero libre = 0.4%

Película: Igual al patrón

Índice de espuma = 40%

Tamaño de partícula = 0.6 micrones

Funcionalidad:

Rapidez: Igual al patrón

Penetración: Igual al patrón

Pegajosidad: Igual al patrón

CONCLUSIONES

Durante el proceso este flujo parece apropiado, ya que la espuma que se provocó se controló fácilmente, sin embargo, haciendo un análisis de resultados se observa que el número libre es mayor que el especificado, por este motivo se disminuirá el incremento manteniendo el flujo inicial -- que es el adecuado.

PROCESO # 6CONDICIONES

* Flujo de UAM:

1.7 ml/min durante 15 minutosIncrementarlo 0.4 ml/min cada 15 minutos

* Tiempo:

1.7 (15) = 25.5
2.1 (15) = 31.5
2.5 (15) = 37.5
2.9 (15) = 43.5
3.3 (15) = 49.5
3.7 (15) = 55.5
4.1 (15) = 61.5
4.5 (15) = 67.5
4.9 (15) = 73.5
5.3 (15) = 79.5
5.7 (15) = 85.5
6.1 (15) = 91.5
6.5 (15) = 97.5
6.9 (2) = 13.8

813.3ml

197 minutos (3:17 horas)

* Flujo de coloide:

1.1 ml/min durante 15 minutosIncrementarlo 0.4ml/min / 1.5 = 0.27 ml/min cada 15

* Flujo de catalizadores:

0.11 ml/min durante 15 minutosIncrementarlo 0.4ml/min / 15.6 = 0.03 ml/min cada 15

TIEMPO VAM COLOIDE CATALIZADORES TEMPERATURA OBSERVACIONES

0:00	810	0	52.0	52.0	75 °C
0:05	800	6	51.5	51.5	73.0
0:10	795	11	51.0	51.0	70.0
0:15	785	17	50.3	50.3	74.5
0:20	775	24	49.7	49.7	72.0
0:25	765	31	48.9	48.9	72.0
0:30	750	38	48.3	48.3	70.5
0:35	740	46	47.5	47.5	76.0
0:40	725	54	46.6	46.6	74.5
0:45	715	63	45.8	45.8	72.5
0:50	700	72	44.8	44.8	69.5
0:55	685	82	44.0	44.0	76.5
1:00	670	92	43.0	43.0	73.5
1:05	655	101	41.9	41.9	72.0
1:10	640	111	40.9	40.9	77.0
1:15	620	125	39.8	39.8	77.0
1:20	600	137	38.6	38.6	72.5
1:25	585	146	37.5	37.5	70.0
1:30	565	162	36.3	36.3	74.5
1:35	545	176	34.9	34.9	78.0
1:40	525	184	33.6	33.6	78.0
1:45	505	198	32.3	32.3	76.0
1:50	485	218	30.8	30.8	76.5
1:55	460	234	29.3	29.3	77.0
2:00	435	249	27.9	27.9	72.5
2:05	410	265	26.3	26.3	72.0
2:10	390	282	24.7	24.7	76.0
2:15	365	298	23.1	23.1	75.5
2:20	335	316	21.4	21.4	72.0
2:25	310	334	19.7	19.7	78.0
2:30	285	352	17.9	17.9	70.5
2:35	255	371	16.1	16.1	70.5
2:40	230	390	14.3	14.3	75.5
2:45	200	409	12.4	12.4	74.0
2:50	170	430	10.4	10.4	77.0
2:55	135	450	8.4	8.4	73.5
3:00	105	470	6.5	6.5	71.0
3:05	75	492	4.4	4.4	70.5
3:10	45	514	2.2	2.2	74.5
3:15	0	525	0.0	0.0	76.5

RESULTADOS

% sólidos = 54.0

μ = 2 750 cps (3-20-25 °C)

pH = 4.85

Densidad = 1.1 g/ml

Monómero libre = 0.05%

Película: Igual al patrón

Índice de espuma = 30%

Tamaño de partícula = 0.3 micronea

Funcionalidad:

Rapidez: Igual al patrón

Penetración: Igual al patrón

Pegajosidad: Igual al patrón

<u>TIEMPO UAM COLOIDE CATALIZADORES TEMPERATURA OBSERVACIONES</u>					
0:00	810	0	52.0	52.0	75.5 °C
0:05	800	5	51.5	51.5	70.0
0:10	790	10	51.0	51.0	70.0
0:15	780	18	50.3	50.3	74.5
0:20	770	25	49.7	49.7	71.5
0:25	760	30	48.9	48.9	71.5
0:30	750	40	48.3	48.3	76.5
0:35	740	45	47.5	47.5	72.5
0:40	720	55	46.6	46.6	75.0
0:45	710	65	45.8	45.8	74.5
0:50	700	70	44.8	44.8	75.0
0:55	680	80	44.0	44.0	77.0
1:00	670	90	43.0	43.0	74.0
1:05	655	100	41.9	41.9	73.5
1:10	640	110	40.9	40.9	69.5
1:15	620	120	39.8	39.6	74.0
1:20	600	130	38.6	38.6	75.0
1:25	580	150	37.5	37.5	77.0
1:30	570	160	36.3	36.3	72.5
1:35	550	175	34.9	34.9	70.5
1:40	530	185	33.6	33.6	77.0
1:45	500	200	32.3	32.3	75.5
1:50	480	220	30.8	30.8	77
1:55	460	230	29.3	29.3	78.0
2:00	430	250	27.9	27.9	73.5
2:05	410	260	26.3	26.3	72.0
2:10	395	275	24.7	24.7	75.5
2:15	370	290	23.1	23.1	77.0
2:20	340	320	21.4	21.4	77.5
2:25	310	330	19.7	19.7	73.5
2:30	280	350	17.9	17.9	75.5
2:35	225	370	16.1	16.1	72.5
2:40	230	390	14.3	14.3	75
2:45	200	411	12.4	12.4	76.0
2:50	170	432	10.4	10.4	70.5
2:55	140	447	8.4	8.4	71.5
3:00	100	473	6.5	6.5	72.0
3:05	70	490	4.4	4.4	71.5
3:10	40	524	2.2	2.2	75.0
3:16	0	525	0.0	0.0	75.5

RESULTADOS

% sólidos = 55.0

μ = 3 000 cps (3-20-25°C)

pH = 4.5

Densidad = 1.09 g/ml

Monómero libre = 0.07%

Película: Igual al patrón

Índice de espuma = 50%

Tamaño de partícula = 0.4 micrones

Funcionalidad:

Rapidez: Igual al patrón

Penetración: Igual al patrón

Pegajosidad: Igual al patrón

 TIEMPO UAM COLOIDE CATALIZADORES TEMPERATURA OBSERVACIONES

0:00	810	0	52.0	52.0	75° C
0:05	800	5	51.5	51.5	70.0
0:10	790	12	51.0	51.0	72.5
0:15	780	14	50.3	50.3	77.0
0:20	770	20	49.7	49.7	75.0
0:25	760	30	48.9	48.9	72.0
0:30	750	37	48.3	48.3	76.5
0:35	740	47	47.5	47.5	75.0
0:40	720	52	46.6	46.6	78.0
0:45	710	60	45.8	45.8	70.5
0:50	700	70	44.8	44.8	75.5
0:55	685	80	44.0	44.0	70.5
1:00	670	91	43.0	43.0	70.5
1:05	650	99	41.9	41.9	70.5
1:10	635	107	40.9	40.9	76.0
1:15	610	120	39.8	39.8	76.5
1:20	595	130	38.6	38.6	69.5
1:25	575	142	37.5	37.5	71.5
1:30	555	160	36.3	36.3	76.0
1:35	535	173	34.9	34.9	78.5
1:40	520	189	33.6	33.6	76.0
1:45	505	210	32.3	32.3	76.0
1:50	450	230	29.3	29.3	76.0
1:55	430	251	27.9	27.9	71.5
2:00	400	271	26.3	26.3	73.0
2:05	385	287	24.7	24.7	75.0
2:10	360	295	23.1	23.1	70.5
2:15	340	313	21.4	21.4	70.5
2:20	300	337	19.7	19.7	76.5
2:25	275	358	17.9	17.9	71.0
2:30	245	373	16.1	16.1	79.0
2:35	235	389	14.3	14.3	76.0
2:40	195	399	12.4	12.4	78.0
2:45	175	425	10.4	10.4	77.0
2:50	140	447	8.4	8.4	74.0
2:55	110	467	6.5	6.5	70.0
3:00	80	485	4.4	4.4	71.0
3:05	50	500	2.2	2.2	75.0
3:10	10	518	0.1	0.1	76.0
3:15	0	525	0.0	0.0	73.5

RESULTADOS

% sólidos = 54.5

μ = 2 350 cps (3-20-25°C)

pH = 4.7

Densidad = 1.1 g/ml

Monómero libre = 0.06%

Película: Igual al patrón

Índice de espuma = 40%

Tamaño de partícula = 0.5 micrones

Funcionalidad:

Rapidez: Igual al patrón

Penetración: Igual al patrón

Pegajosidad: Igual al patrón

CONCLUSIONES

Se llegó a un proceso sin problema de espuma, disminuyendo el tiempo de proceso y dentro de especificaciones.

De acuerdo al diagrama de flujo (fig. 7) se puede modificar el flujo si el tiempo es menor; si se tomara un flujo con incrementos de 0.3 ml/min cada 15 minutos el tiempo se incrementaría, por lo cual el proceso #6 es el IDEAL.

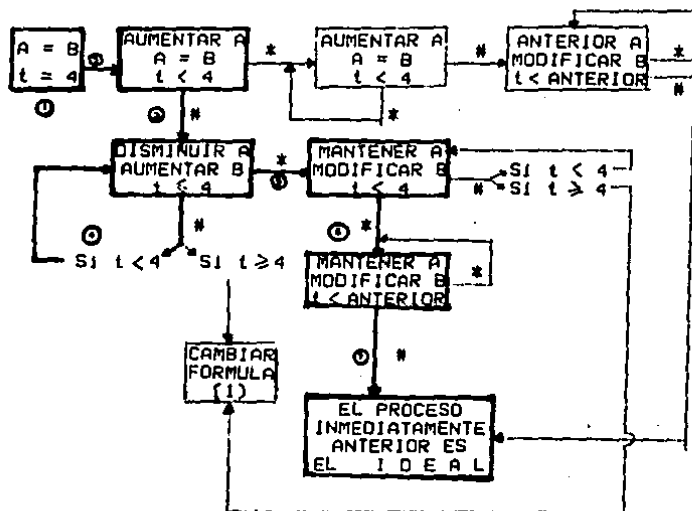
CONCLUSIONES

Se llevaron a cabo los siguientes procesos:

PROCESO	TIEMPO (horas)	FLUJO INICIAL (ml/min)	FLUJO SUBSECUENTE (ml/min)	OBSERVACIONES
1	4:00	3.4	3.4	Original
2	2:42	5.0	5.0	Se paró por espuma
3	4:00	2.0 75 min.	4.0 165 min.	Proceso bien pero tiempo igual
4	2:19	1.7	1.0 más cada 15 min.	Se paró por espuma
5	3:02	1.7	0.5 más cada 15 min.	Alto monómero libre
6	3:17	1.7	0.4 más cada 15 min.	IDEAL

Figura 9.- RUTA SEGUIDA DEL DIAGRAMA DE FLUJO

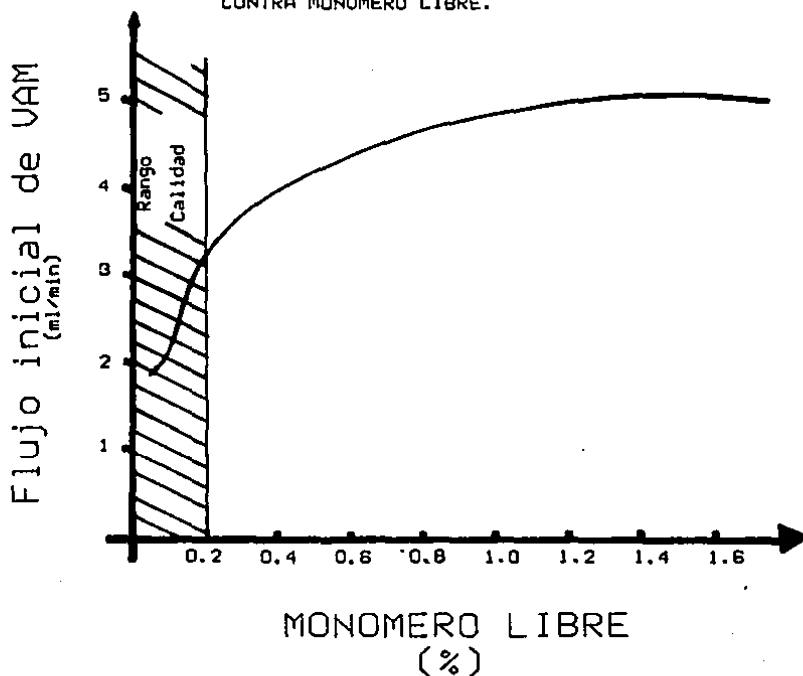
A: Flujo inicial de monómero
 B: Flujo posterior de monómero
 t: Tiempo de proceso
 * Proceso sin problemas
 # Proceso con problemas



(1) Aumentar el porcentaje de monómero (segunda opción)

El parámetro más indicativo de que la reacción se ha llevado a cabo en su totalidad es el porcentaje de monómero libre (fig. 10).

Figura 10.- RELACION DE FLUJO INICIAL DE VAM CONTRA MONÓMERO LIBRE.



El proceso #4 no se tomó en cuenta ya que el alto porcentaje de monómero libre es consecuencia del flujo subsecuente y no del inicial (al principio no hubo espuma).

Con los procesos realizados se concluye que la presencia de un exceso de monómero durante la reacción provoca espuma (procesos 2, 3, 4 e incluso el original).

Al disminuir el tiempo de proceso en 0:43 minutos se obtiene decremento en el precio ya que implica menos horas/hombre y horas/máquina. El ahorro es evidente al aumentar estos gastos a la emulsión, aunque el costo de la materia prima sea el mismo.

Esto es de gran ayuda para el formulador de adhesivos ya que puede desarrollar productos de mejor calidad a un precio más competitivo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Blackley D.C., Emulsion Polymerization, 1975, Londres, Applied Science Publishers LTD, pp 176-182.
- (2) Cagle C.U., Handbook of adhesive bonding, 1973, Estados Unidos, McGraw Hill Inc., pp 1-9 - 11, 32-2 - 4.
- (3) Directorio ANIQ, 1988, México, pp 29, 50, 57, 80, 83, 112, 139, 312 bis.
- (4) Fries N., Hamielec A.E., J. Appl. Polym. Sci., 1975, 19, 97
- (5) Houwink R., Salomon G., Adhesion and Adhesives, 1965, Holanda, Elsevier Publishing Company, Segunda edición, pp 1-11, 141-148.
- (6) McGuire E.P., Packaging and paper converting adhesives, 1983, Estados Unidos, Palmerton Publishing Co. Inc., pp 66-88.
- (7) Murphy D.T., Design and analysis of industrial experiments, Chem. Eng., 1977, (Junio 6):168, 174.
- (8) Odian G., Principles of Polymerization, 1976, Estados Unidos, John Wiley & Sons, Segunda edición, pp 7-19.
- (9) Piirma I., Gardon J., Emulsion Polymerization, 1976, Estados Unidos, American Chemical Society, pp 228-233.

- (10) Skeist I., Handbook of Adhesives, 1977, Estados Unidos, Van Nostrand Reinhold, Segunda edición, pp 1-15, 139-158, 192-212, 343-368, 465-484, 495-507.
- (11) Stevens M.P., Polymer Chemistry, 1975, Estados Unidos, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., pp 103-129.
- (12) UNAM, Curso de Copolímeros Estructurados y Copolímeros Funcionales. 1986, México.
- (13) Wekefield M.F., Testing of adhesives, 1963, Estados Unidos, Mack Printing Company, pp 86-87.