

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA BERZELIUS

**POLIMERIZACION EN EMULSION
DEL
ACETATO DE VINILO**

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO
DE
INGENIERO QUIMICO

JUAN MIJARES ALCERRECA

19



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Para mayor gloria de Dios.

*A mi padre como un testimonio sincero
de cariño y agradecimiento*

A mi madre y hermanos.

A mis maestros.

*A Don Luis Vereá con sincero
agradecimiento y estimación.*

*Al Ingeniero Victor Manuel Urbina Bolland
mi agradecimiento por su ayuda en la
realización de esta tesis.*

POLIMERIZACION EN EMULSION DEL ACETATO DE VINILO.

- 1.) Introducción.
- 2.) Generalidades.
- 3.) Experimentación.
- 4.) Determinación de las variables que intervienen para el cálculo del reactor.
- 5.) Diseño de un reactor comercial.
- 6.) Conclusiones.
- 7.) Bibliografía.

CAPITULO I

INTRODUCCION.

El presente trabajo tiene por objeto el estudio de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo.

Se escogió este tipo de polimerización del acetato de vinilo por ser el de mayor importancia comercial en la actualidad, ya que las emulsiones de acetato de vinilo en forma de látex tienen un gran número de aplicaciones en diversas industrias tales como pinturas, textil, adhesivos, curtiduría, etc. En esta tesis se pretendió como objeto principal el control de la reacción de polimerización del monómero a polímero final para poder lograr así un máximo grado de conversión posible dentro de las condiciones prácticas de operación en la producción de la resina.

Para ello se efectuaron una serie de experimentaciones en el laboratorio con los aparatos y métodos de que se pudo disponer y poder así llevarlas a cabo.

Con los resultados obtenidos en tales pruebas se procedió a desarrollar dentro de las condiciones de experimentación logradas, un estudio de la reacción y mediante éste la determinación de las principales variables que afectan al proceso de polimerización.

Con el estudio obtenido se diseñó un reactor comercial capaz de llevar a cabo la reacción en forma controlada y de producir distintos tipos de resina de acetato emulsionado.

La tesis presentada tuvo como objeto principal la contribución teórico-práctica al estudio de la reacción de polimerización y mediante él, el diseño de un equipo comercial capaz de la producción industrial de los distintos tipos de resina.

CAPITULO II

GENERALIDADES

El acetato de vinilo monómero fué producido por primera vez en Alemania en el año de 1912. Es un líquido incoloro cuyo punto de ebullición es de 73° C a 760 mm. de mercurio.

Se obtuvo pasando una corriente de acetileno en ácido acético glacial, utilizando sulfato de mercurio como catalizador. Fué en Alemania también donde por primera vez se emplearon peróxidos orgánicos y oxígeno como catalizadores en las reacciones de polimerización de los compuestos vinílicos.

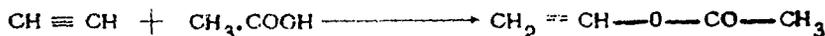
El acetato de vinilo fué el primero de los polímeros vinílicos que se produjo técnicamente. Se introdujo en Alemania en 1915 pero fracasó al ser introducido al público y su producción fué descontinuada durante varios años.

El desarrollo del acetato de polivinilo en América fué hasta cierto punto accidental.

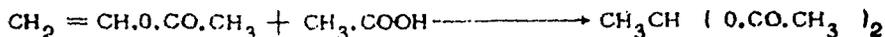
En 1917 la Compañía Shawinigan inició un estudio de la reacción entre el acetileno y el ácido acético con el objeto de producir el di-acetato de etilideno el cual es un solvente y una fuente potencial de anhídrido acético.

El acetato de vinilo fué obtenido como sub-producto de la reacción en presencia de sales de mercurio como catalizadores.

Reacción:



Acetato de Vinilo



Di-acetato de etilideno.

Esto llegó a ser de interés para los fabricantes en una forma completamente eventual y se desarrollaron entonces métodos que produjeran el -

éster no saturado como producto principal.

En la actualidad el acetato de polivinilo se fabrica industrialmente bajo los nombres de: Mowilith, Gelva, Vinnapas y Vinylite.

Estos nombres corresponden al acetato polimerizado en masa o en suspensión.

El método comercial para la preparación del acetato de vinilo monómero es la reacción en fase líquida o gaseosa del ácido con acetileno.

El sulfato de mercurio utilizado como catalizador conjuntamente con ácido sulfúrico diluido en caliente, produce una hidratación del acetileno formando en esa forma el acetaldehído.

El producto intermedio de esta reacción es un alcohol vínlico inestable el cual se isomeriza a aldehído.

La sustitución del hidrógeno móvil por grupos alquilo o por residuos produce derivados del alcohol vínlico. La sal de mercurio del ácido acetil-sulfúrico es un catalizador excelente para usarse con ácido acético y acetileno en la producción del monómero.

Quizá el mejor catalizador para esta reacción es el sulfato de mercurio.

El sulfato se prepara disolviendo óxido de mercurio en ácido acético glacial precipitando el sulfato con ácido sulfúrico fumante.

Las reacciones en fase líquida comprenden la introducción del acetileno en una solución que está compuesta por una mezcla de ácido acético glacial y catalizador.

Esta introducción se hace a una temperatura de 75° C. El acetato de vinilo se separa primero por una dilución en exceso de acetileno y después por destilación fraccionada para producir el monómero puro de punto de ebullición 73° C.

La formación en fase vapor se lleva a cabo a temperaturas mayores de 200° C. utilizando catalizadores metálicos sobre absorbentes tales como carbón activado o alúmina activada.

Procesos de Polimerización del Acetato de Vinilo.

- 1) Polimerización en masa.
- 2) Polimerización en solución.
- 3) Polimerización en suspensión.
- 4) Polimerización en emulsión.

Polimerización en Masa.

Este tipo de polimerización se lleva a cabo polimerizando el monómero en presencia de un catalizador y de un agente regulador del peso molecular.

Las polimerizaciones en masa del acetato de vinilo son difíciles de controlar a altas conversiones y además las propiedades del polímero pueden ser afectadas debido esto a una ramificación en las cadenas que lo constituyen.

Este tipo de polimerización se lleva a cabo en una sola fase constituida por el monómero. Puede ser continua o intermitente.

El polímero formado puede ser soluble en el monómero. En este caso el líquido llega a ser extremadamente viscoso después de que una parte del monómero (10 - 20 %) ha polimerizado.

Si la reacción prosigue demasiado lejos, es demasiado difícil remover del recipiente al polímero formado. Aun antes de que se alcance este estado, la alta viscosidad del producto combinada con la gran dificultad de agitación resulta en una disipación de calor de polimerización sumamente baja (generalmente en el rango de 12 - 20 kilo-calorías por mol de monómero), así que las partes interiores de la masa pueden llegar a estar completamente calientes.

No obstante las polimerizaciones en masa son todavía de gran importancia comercial debido a la producción de polímeros sólidos de formas definidas mediante técnicas de moldeo cuidadosamente controladas tales como barras o láminas de polímero obtenido.

Polimerización en solución.

Esta polimerización se lleva a cabo en presencia de un solvente -

para obtener el polímero en solución. Se pueden usar o no agentes reguladores del peso molecular. El solvente usado puede ser benceno, tolueno, acetato de etilo, etil cetona, etc. El monómero es refluado en presencia de un catalizador tal como peróxido de benzoylo, peróxido de lauroilo o peróxido de acetilo. Dependiendo de la elección del catalizador, del solvente de las proporciones de ambos en la fórmula y de otras condiciones tales como temperatura y presión y presencia de agentes transmisores de cadena, se obtienen polímeros de peso molecular muy variado. Los polímeros producidos en solución, generalmente son de bajo peso molecular. El polímero sólido puede ser recobrado por evaporación del solvente.

Estos sólidos usualmente en forma de canicas pueden ser convertidos a alcoholes o a acetatos polivinílicos.

El mejor método para hacer estas soluciones es añadir los granos de polímero al solvente mientras se mantiene una agitación lo suficientemente rápida como para impedir un asentamiento de la resina en el fondo del recipiente, continuando la agitación hasta que se obtenga una solución completa. Si la agitación es demasiado lenta o es descontinuada temporalmente antes de que se complete perfectamente la solución, el acetato de polivinilo se asentará en el fondo del recipiente y se producirá un aglutinamiento de la resina.

Las soluciones se preparan usualmente a temperaturas ambiente el tiempo requerido para ello es reducido mediante un calentamiento. Este calentamiento deberá ser producido en un mezclador cerrado equipado con un condensador de reflujo.

La polarización en solución es de importancia industrial en las polimerizaciones iónicas tales como la fabricación de hule butilado.

En este tipo de polimerización la viscosidad del producto es baja y por lo tanto se puede obtener una agitación bastante buena.

Los acetatos de polivinilo en solución se emplean como adhesivos fijadores y en recubrimientos.

Polimerización en Suspensión.

Se lleva a cabo utilizando monómero en un medio no-solvente, cata

lizador y agente de suspensión.

Para lograr una polimerización por suspensión se dispersa un monómero o una mezcla de monómeros en forma de pequeños glóbulos en un medio no-solvente (usualmente agua o solución acuosa) mediante fuerte -- agitación mecánica sujetando la suspensión del monómero a las condiciones de polimerización. La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador soluble en el monómero y de un agente estabilizador de la suspensión -- que tiene por objeto mantener dispersos los glóbulos durante la reacción . Cada glóbulo de monómero líquido es convertido a una canica dura o de consistencia gomosa (perla) de polímero final.

La secuencia de la reacción parece ser la misma que para la polimerización en masa.

Los agentes de tensión superficial se utilizan con el objeto de prevenir el aglutinamiento en las gotas o glóbulos primero, y en las partículas -- de polímero formadas, después.

La mayor parte de estos agentes de suspensión son precipitados -- inorgánicos finamente divididos tales como fosfato de magnesio, polímeros -- de alto peso molecular solubles en agua como la gelatina y la sal sódica de un copolímero estireno-anhidrido maleico.

Se utilizan también sales solubles en agua como cloruro de sodio, -- éstas sirven para disminuir la tensión interfacial, aumentar la densidad de la fase acuosa y disminuir la solubilidad del monómero en la fase acuosa. Es esencial impedir el uso de ciertos agentes de tensión superficial tales -- como detergentes los cuales son capaces de asociarse en forma de micelas ya que tales agentes producirían una polimerización por emulsión mas bien que una polimerización por suspensión. La velocidad y el tipo de agitación son de suma importancia en este tipo de polimerización.

Las fuerzas de deformación originadas por el esfuerzo cortante en el líquido agitado alargan las gotas relativamente grandes, y finalmente las rompen en forma de gotas más pequeñas. Sin embargo la agitación también fuerza estas gotas a un contacto violento entre ellas. La función del -- agente de suspensión es precisamente impedir la aglutinación cuando las gotas son puestas en contacto. Si las gotas llegan a estar viscosas y pegajo-

sas durante un estado determinado de la polimerización parcial, son mucho más factibles de aglutinarse que al principio de la polimerización ya que en éste se encuentran en forma líquida, o bien al final de la polimerización cuando están sólidas. Esta es la tendencia de las gotas pegajosas a aglutinarse para formar una gran masa coagulada, la cual responde al hecho de que la polimerización por suspensión se usa únicamente en la producción de plásticos y de fibras pero no en el proceso de fabricación de hules y gomas ya que éstos se mantienen pegajosos a través de la mayor parte de la polimerización.

Con un control adecuado de la polimerización se obtienen canicas o perlas de cualquier diámetro deseado, desde varias micras hasta varios milímetros. La formación de estas perlas o canicas es propiedad única y característica de la polimerización por suspensión.

La técnica de suspensión es de gran importancia comercial. Para resinas del tipo cambiador de iones, las perlas más adecuadas son las de mayor tamaño y las perlas de menor tamaño formadas bajo diferentes condiciones de agitación son polvos de flujo libre que después de ser lavados y secados pueden ser usados directamente como polvos moldeables para la producción de artículos terminados mediante el moldeo por inyección o de otras técnicas de moldeo de los materiales plásticos.

Las resinas de acetato de polivinilo en suspensión se aplican en la fabricación de goma de mascar, de tintas y de adhesivos.

La polimerización en suspensión se lleva a cabo tanto en la iniciación como en la propagación y terminación, en las gotas de monómero suspendidas en la fase acuosa, ésta es por lo tanto una polimerización en fase heterogénea.

Desde el punto de vista cinético la polimerización en suspensión es idéntica a la polimerización en masa. Las ventajas de polimerización en suspensión consisten en la facilidad de transmisión de calor, la baja viscosidad de la suspensión y la producción de perlas y de polvos moldeables adecuados para una aplicación directa. La principal desventaja de este tipo de polimerización ha sido que el producto final obtenido tiene menor pureza que en los otros tipos de polimerización mencionados anteriormente, esto se debe a que se mantiene contaminado con trazas de agentes de tensión superficial, pero esta dificultad está siendo resuelta en la práctica indus-

trial moderna.

Polimerización en Emulsión.

De los cuatro tipos de polimerización analizados antes, éste es el tipo de polimerización de mayor importancia desde el punto de vista industrial ya que presenta varias ventajas importantes como son una gran transmisión de calor y una viscosidad baja en la resina durante el cambio al estado de látex.)

La combinación de agentes de tensión superficial altamente efectivos, una agitación muy suave y el pequeño tamaño de las partículas de polímero disminuyen la tendencia de las partículas a aglutinarse y por lo tanto en contraste con la polimerización en suspensión, la polimerización en emulsión es adecuada para la producción de polímeros altamente adhesivos y de consistencia gomosa. El producto es un látex el cual es adecuado para muchas aplicaciones directas.

Una de las principales ventajas de la polimerización en emulsión y que estimula un gran interés industrial es la posibilidad de formar un polímero de alto peso molecular a una gran velocidad de polimerización. Por lo que respecta a esto la polimerización en emulsión se mantiene sólida — entre las técnicas de polimerización por radicales libres, aunque es inferior a la polimerización iónica.

La polimerización iónica se lleva a cabo en forma similar a la de radicales libres pues consta también de períodos de iniciación, propagación y terminación.

Su diferencia principal consiste en que las terminales activas de las cadenas y los compuestos inestables intermedios que se forman llevan una carga negativa o positiva es decir son aniónicos o catiónicos.)

Los principios fundamentales de la polimerización en emulsión y el mecanismo por el cual se lleva a cabo no están totalmente esclarecidos. Esto se debe parcialmente a la complejidad del sistema heterogéneo y a la emulsión en sí misma, los cuales solamente hasta hace pocos años fueron esclarecidos lo suficiente como para llevar a cabo una investigación técnica

de este tipo de polimerización.

(Aunque un número considerable de patentes pertenecen a reglas totalmente empíricas y a que las condiciones de polimerización datan desde 1912, no fué sino hasta el año de 1936 cuando se hizo un estudio más o menos detallado del mecanismo de la reacción.)

La polimerización en emulsión se lleva a cabo también en fase heterogénea y presenta varios puntos importantes de dilucidar desde el punto de vista técnico, estos puntos se pueden reducir a dos principales que son los siguientes:

- 1) En qué lugares se van llevando a cabo los diferentes pasos de la reacción dentro del sistema coloidal.
- 2) Cómo va procediendo la reacción químicamente y cuáles son los factores que hacen que vaya continuando la reacción.

Estos dos puntos se explicarán más adelante después de haber hecho un estudio previo de la emulsión en si misma y del sistema heterogéneo en conjunto.

Estudio de la Emulsión.

Según Hatschek en su obra "Fundamentos de Química Coloidal" una emulsión es: Un sistema de dos fases que consiste en una dispersión bastante regular de un líquido en otro líquido siendo el primero completamente inmisible en el segundo.

El tipo clásico de emulsión es agua y aceite ya sea este último de origen vegetal o animal. Dependiendo de la naturaleza de la fase dispersa se obtienen emulsiones de propiedades físicas totalmente diferentes. Cuando el agua es dispersada en el aceite se obtiene una emulsión agua en aceite y en el caso inverso se tiene una emulsión aceite en agua.

La diferencia más notoria entre ellas es su apariencia exterior y su textura. La emulsión aceite en agua tiene una textura cremosa mientras que la emulsión agua en aceite es de textura grasosa.

Se hizo referencia a este tipo de emulsión como emulsión normal -

ya que aún en la actualidad es el tipo que se encuentra con mayor frecuencia entre las emulsiones.

Sin embargo existe un número bastante considerable de emulsiones en las cuales las dos fases que las constituyen no pueden ser diferenciadas entre sí con seguridad y detalle.

En tales emulsiones como las de grasas, o de asfaltos bituminosos la fase insoluble en agua es la que se considera como fase "aceite" y así lo es verdaderamente desde un punto de vista teórico.)

En nuestro caso de polimerización por emulsión del acetato de vinilo se puede tomar como fase aceite a las gotas de monómero contenidas en las micelas del detergente.

Una propiedad esencial de toda emulsión es su estabilidad, pues si carece de ella la emulsión no tiene valor comercial en la industria.

En toda emulsión debe existir una gran tensión superficial. En otras palabras debe existir una gran superficie de contacto en la interfase entre los dos líquidos que la constituyen, de lo contrario no es una emulsión verdadera.

Para lograr una emulsión es necesario utilizar un compuesto denominado agente emulsificante o emulsificador.

De acuerdo con su actividad emulsificadora y con su constitución química los agente emulsificantes se dividen en:

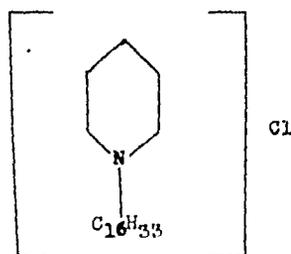
- 1) Aniónicos.
- 2) Catiónicos.
- 3) No iónicos.
- 4) Substancias naturales.
- 5) Sólidos finamente divididos.

Los tres primeros grupos incluyen aquellos compuestos que tienen actividad superficial diferente. Estos compuestos son sintéticos aunque en muchos casos el material original del cual son obtenidos, es natural. Entre

estos grupos la diferencia que existe entre ellos, si son aniónicos, catiónicos o no iónicos, es de suma importancia.

Esta diferencia se puede aclarar completamente si consideramos - por ejemplo un detergente de sodio. Cuando el detergente es absorbido en la interfase entre el aceite y el agua, es ionizado ampliamente y la especie molecular predominante en la interfase es el anión del detergente, por ejemplo el ión oleato derivado del ácido oleico, mientras que los iones de sodio están libres para desplazarse alrededor y a través de la fase acuosa. En este ejemplo se puede apreciar claramente que el anión es el ión que posee las características de polaridad o no polaridad requeridas para producir los efectos superficiales deseados, en la emulsión.

En el caso de una sal cuaternaria de anionio tal como el cloruro - cetil-piridínico, el carácter polar o no polar, se encuentra en el catión, es decir, en el ión cetil piridínico:



En el ión cetil piridínico, la cadena larga del grupo cetílico es una ramificación hidrofóbica mientras que el grupo cíclico es hidrofílico.

Un grupo o ramificación hidrofóbica, es aquel que tiene repulsión química hacia la fase acuosa, mientras que un grupo hidrofílico presenta atracción química hacia dicha fase. Estos grupos describen así la polaridad o no polaridad de una molécula. Tales compuestos catiónicos tienen propiedades diferentes con respecto a los materiales aniónicos.

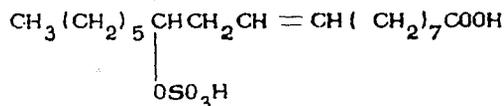
Finalmente entre los tres primeros grupos se tiene a los agentes - emulsificantes no iónicos.

Como su nombre lo indica, estos agentes son incapaces de sufrir ionización alguna y pueden incluir materiales tales como alcoholes grasos y ésteres de varias clases. En tales compuestos, el carácter hidrofílico-hidrofóbico es típico de la molécula entera.)

Agentes Emulsificantes Aniónicos.

Los más conocidos y más antiguos agentes de este tipo son los detergentes o jabones. Estos son las sales de los ácidos grasos de cadenas largas, y son derivados a su vez de los aceites y grasas naturales, en los cuales los ácidos grasos se encuentran en forma de tri-glicéridos. Los detergentes usados en los procesos de emulsificación pueden ser obtenidos directamente de los aceites naturales en cuyo caso están compuestos de una mezcla de varios ácidos grasos.

Los detergentes más usados comúnmente son los de los ácidos esteárico y oleico. (Otro tipo de agentes emulsificantes aniónicos son los aceites sulfatados tales como el ácido ricinoleico sulfatado de fórmula:

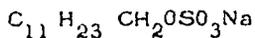


Como la sulfatación de los ácidos grasos puede ser también llevada a cabo en las dobles ligaduras de los ácidos no-saturados es posible producir otros aceites sulfatados como el aceite de oliva sulfatado.

Alcoholes Sulfatados.

También son agentes aniónicos.

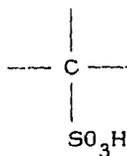
Un representante típico de este grupo es el compuesto constituido por la sal de sodio del alcohol lauroilo sulfatado de fórmula:



Los ácidos grasos del aceite de coco o del aceite kernel son también usados para reducirse en forma natural y producir los alcoholes sulfatados correspondientes.

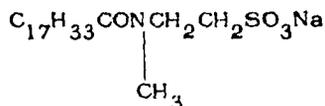
Sulfonatos Alifáticos.

Son también aniónicos y se caracterizan por ser derivados sulfatados en los cuales el átomo de azufre está ligado directamente con el átomo de carbono en la siguiente forma:



Este grupo se conoce con el nombre de sulfonatos y es de extrema importancia entre los emulsificantes. Podemos distinguir aquí entre los sulfonatos alifáticos y los sulfonatos aromáticos ya que difieren completamente entre sí con respecto a sus propiedades.

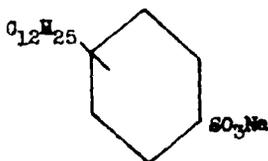
Los sulfonatos alifáticos de mayor importancia son los llamados -- Igepones y entre éstos el más usado es el Igepon T preparado por condensación del cloruro de oleilo con N-metil taurino de fórmula:



Otros igepones pueden ser preparados utilizando otros ácidos grasos empleando mezclas de ácidos grasos derivados de los aceites naturales y reemplazando el grupo metilo con otros grupos de cadenas cortas o con hidrógeno.

Los sulfonatos aromáticos son también emulsificantes aniónicos.

Los principales compuestos en este grupo son derivados de los alquil-bencenos producidos del petróleo. Estos alquil-bencenos contienen cadenas laterales del tipo alquilo altamente ramificadas, principalmente del tipo dodecil aunque también se encuentran presentes en diferentes proporciones, homólogos mayores y menores en el compuesto. El alquil-benceno es sulfonado directamente sobre el anillo bencénico:



Agentes Emulsificantes Catiónicos.

Los únicos agentes catiónicos de importancia son las sales cuaternarias de amonio. Estas son químicamente similares a los detergentes amínicos vistos anteriormente; en ellas sin embargo, al menos uno de los substituyentes del nitrógeno es un grupo alquilo de cadena larga y el anión es usualmente cloro o bromo en lugar de un ácido graso.

Un ejemplo de estos agentes catiónicos es el cloruro-cetil-peridínico.

Agentes Emulsificantes No Iónicos.

Es el grupo más amplio y más importante de todos los agentes -- emulsificantes. Esto es debido a que como son materiales no-iónicos son -- independientes de la dureza del agua empleada en la emulsión y del índice -- de acidez del sistema.

En muchos casos la efectividad de las porciones hidrofílica e hidrofóbica de la molécula pueden ser modificadas de tal modo, que se puede producir un agente emulsificante a la medida para determinadas aplicaciones -- particulares.

Los agentes emulsificantes más característicos dentro del tipo no-iónico son los ésteres de los alcoholes poli-hídricos, los cuales son usualmente mono-ésteres de ácidos grasos de cadenas largas. Este grupo es subdivisible según la naturaleza del alcohol constituyente.

Se subdivide en dos grupos principalmente:

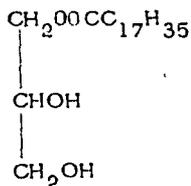
- 1) Esteres Hidrofóbicos.
- 2) Esteres Hidrofílicos.

El primer sub-grupo está constituido por mono-ésteres de los alcoholes polihídricos menores como por ejemplo: glicerina.

El segundo sub-grupo está constituido por mono-ésteres de los alcoholes mayores o poli-oles también llamados alcoholes-etéreos como el glicol nona-etilénico.

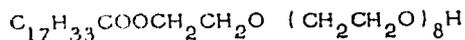
La distinción es necesaria porque la porción alcohólica de estas moléculas de éster es el grupo hidrofílico; por lo tanto en el caso en que el grupo alcohólico es pequeño, la naturaleza hidrofóbica de la molécula predomina y viceversa. Como consecuencia los ésteres hidrofóbicos son insolubles en agua y tienden a formar emulsiones agua en aceite. Por otra parte los ésteres hidrofílicos en los cuales el grupo alcohólico de la molécula es mayor, tienen como efecto un aumento de la solubilidad en agua y son útiles para formar emulsiones aceite en agua.

Un ejemplo típico de los ésteres hidrofóbicos como agentes emulsificantes es el compuesto químico monoglicérido como el mono-estearato de glicerilo de fórmula:



Son también posibles de obtener los monoglicéridos de otros ácidos grasos, estos monoglicéridos son mezclas de ácidos grasos naturales como el monoglicérido de manteca.

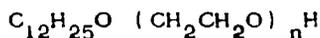
Como ejemplo de los ésteres hidrofílicos se tiene a los mono-ésteres de alcoholes etéreos tales como el glicol nona-etilénico ("Polistilén Glicol 400") siendo el éster entonces el mono-oleato de fórmula:



En esta forma pueden ser preparados los alcoholes di-hídricos mediante la polimerización del óxido de etileno y se pueden por supuesto pro-

ducir hasta cualquier grado de complejidad que se desee. Aumentando la longitud de la cadena del alcohol en esta forma, se obtiene un aumento en la solubilidad en agua, del respectivo éster.

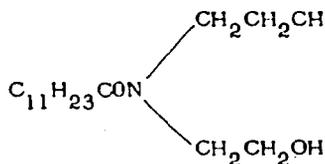
Entre el tipo no-iónico de emulsificantes están los derivados de alcoholes grasos. Un ejemplo típico de este grupo es el alcohol lauroilo oxilado cuya fórmula es la siguiente:



en la cual n puede ser un valor numérico dentro de ciertos límites y representa el grado de carácter hidrofílico que posee el compuesto.

Otro grupo no iónico de emulsificantes, derivado de ácidos grasos son las amidas de los ácidos grasos. Para poder suministrar un carácter hidrofílico suficiente a la molécula, las amidas empleadas en la preparación de estos agentes son usualmente las mono y di-alkilol aminas, por ejemplo un agente común de esta clase es la lauroil-dietanol-amida.

La fórmula de la lauroil-dietanol-amida es la siguiente:



Variaciones en las porciones hidrofílica e hidrofóbica de la molécula pueden ser logradas mediante el uso de otros ácidos grasos, de iso-propanolamidas, etc.

El cuarto grupo de emulsificantes es el de las sustancias naturales

Las sustancias naturales que pueden ser usadas como emulsificantes cubren un amplio rango de tipos químicos y de fuentes de obtención. Muy pocos de estos materiales son usados en su forma natural ya que la mayoría de ellos están sujetos a una modificación química. Muchos de ellos son ineficientes por sí mismos, pero combinados con otros emulsificantes llamados agentes emulsificantes auxiliares, son de gran valor comercial.

Entre los agentes emulsificantes de mayor interés se tiene a los alginatos los cuales son generalmente sales de sodio o de amonio del ácido - algínico, el cual es un material altamente polimérico extremadamente complejo derivado de ciertos tipos de plantas marinas. Los alginatos son muy útiles para obtener altas viscosidades y tienen el mérito de poderse disolver en agua fría, más o menos apreciablemente.

Otro grupo de agentes emulsificantes son los derivados de la celulosa, estos son: metil-celulosa, carboximetil-celulosa y hidroxietil-celulosa.

Son celulosas modificadas químicamente las cuales son de peso molecular mucho más bajo que la celulosa natural.

Otro grupo de emulsificantes de tipo substancia natural son las gomas solubles en agua, las cuales tienen la propiedad de aumentar la viscosidad de la emulsión. Este grupo incluye a la goma arábiga y a la goma de tragacanto. En las pruebas efectuadas en esta tesis se usó goma de tragacanto como emulsificante.

Grupo de los Sólidos Finamente Divididos.

Entre estos materiales se tienen a las arenas coloidales (bentonita-principalmente), sílica y muchos silicatos, alúmina, carbón negro y grafito.

Estos materiales tienen la tendencia a congregarse en la interfase entre el aceite y el agua, por lo que imparten estabilidad a la emulsión.

Eficiencia del Agente Emulsificante.

La cantidad de emulsificante utilizado en la emulsión varía de 1 a 10 % y depende exclusivamente del tipo de fórmula usado y de la clase de emulsificante.

Económicamente hablando lo ideal sería utilizar la cantidad mínima de agente emulsificante en la fórmula. Pero esto no es posible debido a que la cantidad usada está sujeta a la eficiencia emulsificante de dicho agente.

Esta eficiencia se define como la facilidad de producir una estabilización completa en la emulsión dentro de ciertas condiciones de operación.

Así puede darse el caso de tener que emplear un agente emulsificante más caro por ser más efectivo a bajas concentraciones, que usar uno más barato.

Una vez hecho el estudio de la emulsión se presentará ahora el estudio del proceso de la polimerización.

Estudio de la Polimerización en Emulsión.

Este proceso comprende dos puntos esenciales :

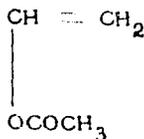
- 1) Proceso Químico Posible que sucede en la reacción de polimerización.
- 2) Mecanismo de la Polimerización.

Proceso Químico Posible.

La polimerización de los compuestos vinílicos es una polimerización por adición y se denomina también polimerización vinílica.

Esta polimerización se lleva a cabo en la doble ligadura que forma parte de todo compuesto vinílico o alquénico.

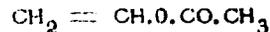
(El acetato de vinilo es un éster no saturado del ácido acético cuya estructura química puede presentar las siguientes configuraciones :



Estructura A



Estructura B



Estructura C

La unidad estructural que va a reaccionar a través de toda la reacción de polimerización es la siguiente :

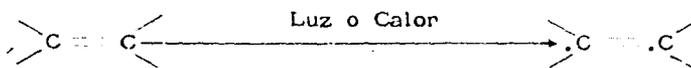


Bajo la influencia de agentes productores de radicales libres como los peróxidos, los alkenos son capaces de efectuar la polimerización por adición y esto dá por resultado la formación de altos polímeros, o polímeros de alto peso molecular, el cual varía de 10,000 a 200,000 dependiendo del número de cadenas del polímero formado.

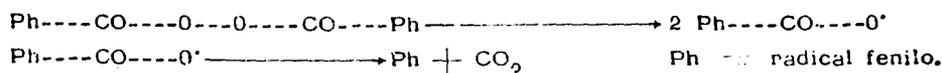
La llamada polimerización vinílica de los alkenos, es una reacción por radicales libres. Al igual que otras reacciones provocadas por radicales libres consta de tres períodos los cuales constituyen la reacción completa :

- a) Período de Iniciación.
- b) Período de Propagación.
- c) Período de Terminación.

El período de iniciación de la reacción puede ser provocado por la acción lumínica o térmica sobre una molécula del alkeno correspondiente :

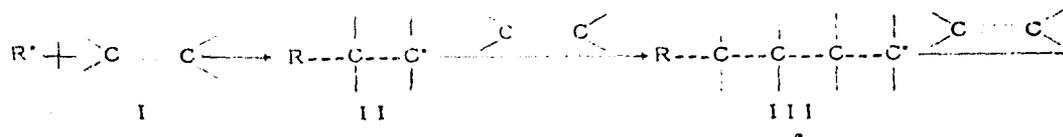


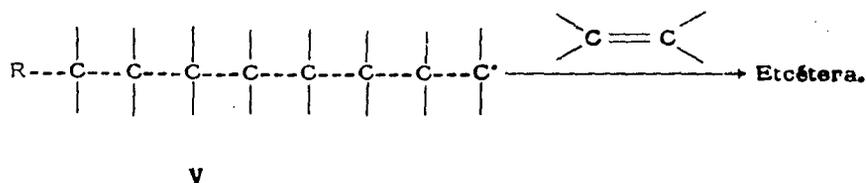
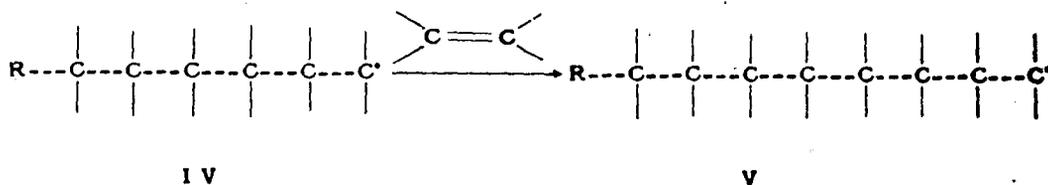
o bien la reacción puede ser iniciada también por un material que se añade a ella que sea capaz de producir radicales libres, como peróxido de benzoylo :



En cualquiera de las dos formas se introduce un radical libre a la mezcla reaccionante.

Un radical libre representado por $R \cdot$ puede reaccionar con una molécula de alkeno (I), para producir un nuevo radical libre (II), el cual a su vez puede reaccionar con una segunda molécula de alkeno para producir otro nuevo radical libre (III), etc. Esto demuestra claramente lo que significa una reacción "funcionalmente capaz de proceder indefinidamente".

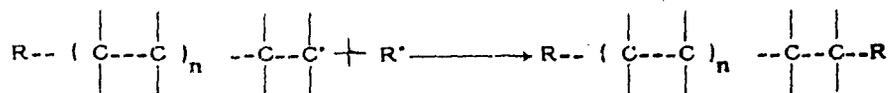




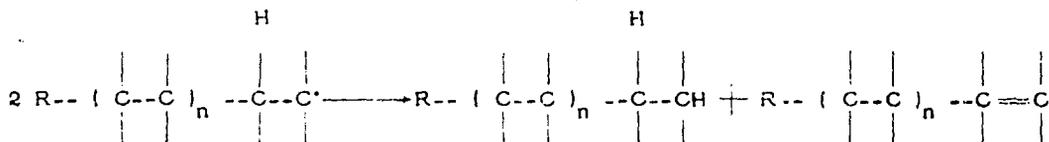
Este es el paso de propagación de la polimerización. En principio esta propagación podría proceder hasta que cada molécula en la mezcla -- reaccionante formase parte de una molécula inmensa.

En la práctica, cada molécula de alkeno no llega a formar parte -- de una sola molécula porque en cualquier mezcla que se esté polimerizando se inician muchas cadenas y además porque las cadenas son terminadas por varios procesos.

Entonces una cadena activada del polímero puede reaccionar con -- otro radical libre, en la forma siguiente:

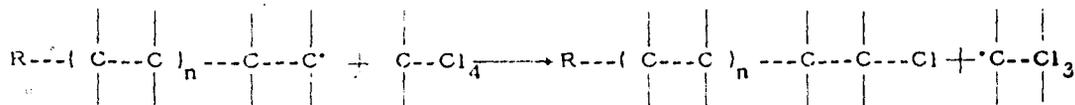


Puede ocurrir ahora una desproporción en la reacción :



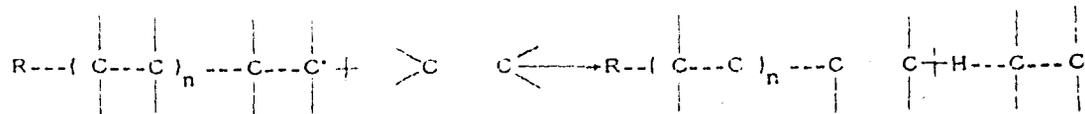
Otra posibilidad para la terminación de la cadena, es la transmisión de cadena: este término químicamente significa un proceso mediante el cual una cadena activada del polímero (radical libre) reacciona entre sí con otra molécula en la mezcla reaccionante, para producir una cadena de polímero covalentemente saturada y al mismo tiempo un nuevo radical libre del agente transmisor de cadena.

El tetra cloruro de carbono por ejemplo, sirve como agente transmisor de cadena :



El radical tri-cloro-metilo ($\cdot \text{C} - \text{Cl}_3$) puede comenzar nuevas cadenas de polimerización. El resultado concreto de añadir tales sustancias como el tetra cloruro de carbono a las polimerizaciones vinílicas, es disminuir el peso molecular de los polímeros producidos mientras que la velocidad de polimerización (desaparición del monómero) no es afectada.

Una molécula de alcano puede servir también como agente transmisor de cadena :



La consecuencia de esta transmisión es disminuir también el peso molecular promedio del polímero final formado.

Ciertas características de la polimerización vinílica hacen que esta reacción tenga un lugar distinto entre las reacciones de la química orgánica. Una vez que la reacción en cadena ha comenzado, el período de propagación procede en forma excesivamente rápida y se forma un compuesto de alto peso molecular en muy poco tiempo.

El resultado es que la mezcla reaccionante que se está polimerizando, consta en cualquier momento de moléculas de monómero y moléculas de muy alto peso molecular; prácticamente no hay moléculas de peso molecular intermedio tales como dímeros, trímeros, tetrámeros, etc., en ningún momento, en la mezcla reaccionante.

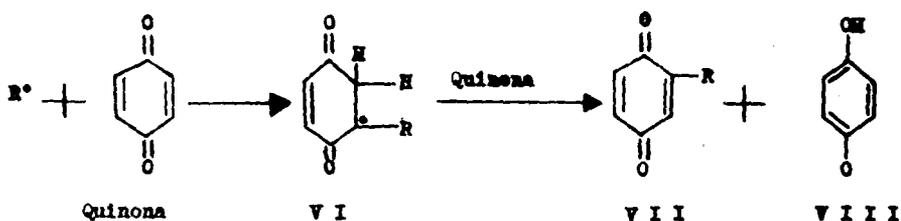
El peso molecular del polímero producido por una polimerización vinílica, depende de una serie de factores como son la cantidad de catalizador empleado, la temperatura de polimerización y las condiciones de operación. El uso de cantidades relativamente altas de catalizador, disminuye el peso molecular del polímero producido. La razón es muy sencilla: a mayor cantidad de catalizador, mayor número de cadenas individuales se producen y menos moléculas son incorporadas a una determinada molécula de polímero. Altas temperaturas disminuyen el peso molecular del polímero por la misma razón. La importancia del agente transmisor de cadenas es vital ya que así se puede regular el peso molecular y por lo mismo la obtención de diversos tipos de polímero, de acuerdo con sus respectivos pesos moleculares.

En contraste con los agentes transmisores de cadena que disminuyen el peso molecular de los polímeros vinílicos, sin afectar la velocidad total de polimerización del monómero, existen ciertas sustancias denominadas retardadores o inhibidores que pueden disminuir la velocidad de polimerización o detener la reacción totalmente.

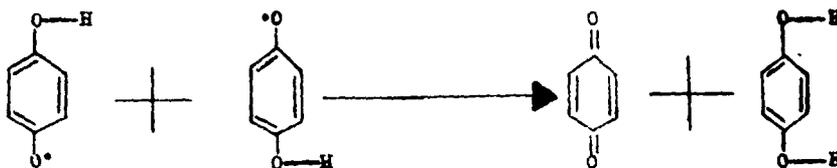
Tales sustancias ejercen su efecto reaccionando con cadenas activas y produciendo radicales libres, los cuales sufren reacciones posteriores formando moléculas covalentemente saturadas. Las quinonas son notorias por su efecto inhibitor sobre las polimerizaciones vinílicas.

Probablemente ejercen su efecto por un mecanismo similar al que a continuación se describe.

R' representa a un radical activo del polímero en formación.



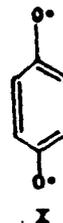
La sustancia VII es una molécula covalentemente saturada y la sustancia VIII puede estabilizarse a sí misma mediante una desproporción



La formación de la estructura VIII por reacción entre la estructura VI y una segunda molécula de quinona, incluye la reacción de un sistema conjugado (O-C---C-C---C-O) de quinona que actúa como un di-radical. Si se imagina que cada doble ligadura de este sistema se rompe por medio de una fisión homolítica, resultará el sistema IX: los electrones sobrantes sufrirán un corrimiento indicado por las líneas punteadas y nos producirán el sistema X. La transmisión de un átomo de hidrógeno (electrón sobrante) de la estructura VI al sistema X nos conduce a los sistemas VII + VIII:

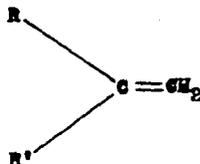
El resultado de estas reacciones es que una cadena activa del polímero en formación, es detenida mediante la formación de una estructura estable VII; en contraste con la transmisión de cadena, este proceso no produce un nuevo radical libre, capaz de iniciar nuevas cadenas de polimeriza-

ción.



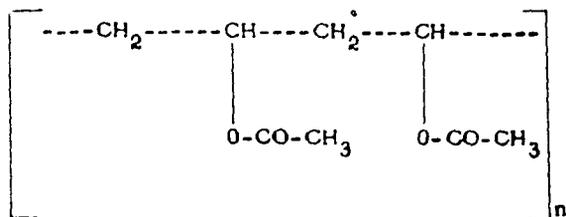
El monómero comercial como viene embarcado en carros tanque-- contiene alrededor de 15 partes por millón de hidro-quinona como inhibidor-- con el objeto de que el transcurso del transporte no sufra una auto-polime-- rización. Si el monómero contiene más de 25 partes por millón, no es ap-- to para ser polimerizado. La influencia de la estructura en la tendencia de los alkenos, a soportar las polimerizaciones vinílicas que conducen a la for-- mación de polímeros de alto peso molecular, puede ser expresada en las si-- guientes generalidades :

Alkenos de estructura general X I en la que R y R' representan hi-- drógeno, grupos alquilo, o grupos negativos tales como :

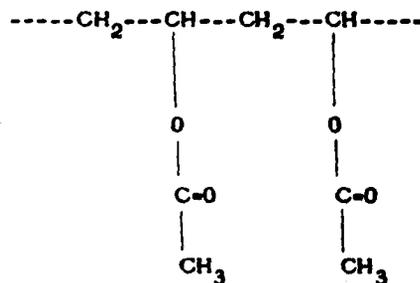


Estructura X I

llevan a cabo polimerización vinílica bajo la influencia de luz, calor o un - catalizador productor de radicales libres. La unidad estructural =CH_2 - es aparentemente necesaria para la reactividad de una polimerización viní-- lica: por lo tanto los alkenos di--substituídos, tri--substituídos y tetra--substi-- tuídos simétricamente, son aptos para llevar a cabo una polimerización por-- medio de radicales libres. La razón para la necesidad de una unidad termi-- nal =CH_2 puede ser estérica. La única excepción de la regla que se -



Estructura A



Estructura B

Este polímero es amorfo debido al isomerismo que presentan los - grupos laterales que lo constituyen.

No se han podido aislar todavía polímeros isotácticos de acetato de vinilo.

La temperatura de transición al estado cristalino es de 40° C.

Para cada polímero amorfo existe una región estrecha de temperaturas, en la cual el polímero cambia su estado gomoso en temperaturas superiores a esta región, a un estado duro y quebradizo a temperaturas inferiores a dicha región.

Esta transformación es equivalente a la solidificación de un líquido al estado cristalino, no es por lo tanto una transición de fase.

No solamente la dureza y la fragilidad sufren cambios rápidos, -- cuando se encuentran muy cerca de la temperatura de transición del polímero, sino también propiedades tales como el coeficiente de expansión térmica la capacidad calorífica y la constante dieléctrica, cambian notablemente en el intervalo de unos cuantos grados de temperatura.

Esta temperatura de transición se denomina también "temperatura de fragilidad" y es la temperatura crítica del estado cristalino.

Las unidades estructurales del polímero, que poseen mayores fuer-

zas de atracción interna o de Van der Waals, confieren un valor mayor a la temperatura de transición del polímero. Como resultado, el polímero de acetato de vinilo cuando está a temperatura ambiente es rígido y quebradizo en tanto que a temperaturas mayores de 40° C se vuelve pegajoso y de consistencia gomosa.

Este estudio anterior de la "cristalinidad" del polímero de acetato de vinilo, se refiere a polímeros hechos en masa, o en suspensión mas bien que a polímeros hechos por emulsión. El objeto de haberlo presentado en esta tesis, es proporcionar una idea de la estructura de un polímero de acetato de vinilo y la influencia decisiva que ella presenta en las propiedades del polímero, señalando así sus aplicaciones prácticas en la industria.)

2) Mecanismo de la Polimerización.

Para estudiar este mecanismo se analizará primero cuáles son los reactivos que intervienen en toda polimerización por emulsión.

- 1) La fase acuosa constituida por el agua de la propia emulsión.
- 2) El monómero que va a ser polimerizado en la reacción.
- 3) En el caso de copolimerización monómeros adicionales que intervienen en un porcentaje mucho muy inferior al del monómero principal.
- 4) Agentes emulsificantes.
- 5) Estabilizadores para prevenir la precipitación de la emulsión. Pueden utilizarse almidón, gelatina, caseína, coloides protectores, etc.
- 6) Regulador de tensión superficial que controla el tamaño de partícula. Se pueden usar alcoholes alifáticos de 5 a 8 átomos de carbono.
- 7) Catalizador. Es el agente productor de los radicales libres y por lo mismo el iniciador de la reacción.
- 8) El agente regulador de peso molecular. Tiene por objeto impedir el entrecruzamiento de cadenas o su ramificación y por lo mismo el control del peso molecular del polímero en formación. Por ejemplo tetra-cloruro de carbono o mercaptanos.

- 9) Agente regulador del índice de acidez. Se utilizan soluciones buffer, fosfatos, etc.

Teorías sobre la polimerización en emulsión.

Teoría Antigua.

Suponía que la gota de monómero en emulsión, polimeriza -- por sí misma. Esta teoría desprecia el hecho muy importante, de que en la mayoría de los casos, la gota de emulsión posee un volumen inicial mil veces o un millón de veces mayor, que la partícula de polímero formada en la reacción.

Teoría de Fikentscher.

Esta teoría sostiene que el lugar donde se realiza la reacción es -- la fase acuosa.

Desafortunadamente Fikentscher, no especificó lo que él llamó fase acuosa. Para poder desarrollar la teoría actual Harkins consideró como fase acuosa a la verdadera solución acuosa excluyendo a las gotas emulsionadas de monómero, a las partículas de polímero en forma de látex y a las micelas de detergentes.

Harkins criticó la teoría de Fikentscher diciendo que si esto es lo que Fikentscher consideró como fase acuosa, su teoría era errónea, mientras que si lo que llamó fase acuosa incluye al polímero y a las micelas de detergente, entonces su teoría no especificaba el lugar preciso en el -- cual se lleva a cabo la reacción de polimerización.)

Teoría Actual.

Esta teoría data de 1943 y fué formulada y apoyada experimentalmente por el profesor William D. Harkins.

La principal función de la gota de monómero en emulsión, de acuerdo con esta teoría, no es como en la teoría antigua el lugar de la polimerización, sino que actúa como un almacén de monómero del cual se difunden --

sus moléculas hacia la fase acuosa y en esta fase son atrapadas por las micelas de detergente y por partículas polímero-monómero, en donde son polimerizadas a lo largo de toda la reacción.

Esta teoría considera dos lugares importantes en donde se efectúa la polimerización:

1) Lugar de iniciación del núcleo de partícula del polímero.

Este lugar es la cantidad extremadamente pequeña de monómero solubilizado que se encuentra en una micela de detergente, la cual está rodeada a su vez de una capa de moléculas de detergente, con sus grupos hidrocaburos orientados hacia el monómero, y con sus grupos polares tales como ---COO---K^+ orientados hacia la fase acuosa que los rodea,

2) Lugar de formación del polímero.

La partícula de polímero en sí misma.

Aproximadamente todos los núcleos de partícula del polímero, son formados por la polimerización del monómero o monómeros (copolimerización) en los núcleos de monómero contenidos en el interior de las micelas de detergente.

Las moléculas de polímero crecen más que los núcleos micelares y aparecen en el interior de la fase acuosa como núcleos de partícula de polímero, excesivamente pequeños.

Estos núcleos capturan las moléculas de monómero de la fase acuosa y se convierten entonces en partículas polímero-monómero, en las cuales el monómero polimeriza conforme se va capturando mayor cantidad de monómero.

Existen también otros dos lugares de menor importancia en los cuales se inicia la formación de partícula de polímero y son los siguientes:

3) La fase acuosa.

Por ejemplo agua, la cual usualmente contiene cantidades muy pe-

queñas de catalizador, monómero disuelto y micelas no-iónicas de detergente, y a menudo mercaptanos.

Este lugar es el responsable de la formación prácticamente de todos los núcleos de partícula del polímero, cuando no existe detergente presente, pero viene a ser de mucho menor importancia que los dos lugares mencionados con anterioridad, cuando existen micelas de detergente, perdiendo cada vez más importancia conforme va en aumento la cantidad de detergente.

4) La gota de emulsión.

De acuerdo con la teoría, un aumento en la relación inicial detergente-monómero, aumenta la cantidad relativa de material micelar y por consiguiente aumentaría también el número de núcleos de partícula de polímero, formados con anterioridad en la reacción, por unidad de tiempo.

Este lugar es el de menos importancia de los cuatro mencionados.

Esto aumentaría el número de partículas de polímero presentes en determinada fase de la reacción, y por consiguiente haría que se aumentara también la velocidad de reacción y disminuiría por lo mismo el tamaño de las partículas.

Estas consideraciones teóricas están de acuerdo con los experimentos realizados por el profesor William D. Harkins.

Las pruebas presentadas indican:

Que cada doble capa de detergente es una micela independiente, -- mientras que la teoría anterior consideraba a la micela como un conjunto de dobles capas.

El tamaño de la micela parece aumentar al aumentar la concentración de detergente.

De acuerdo con el hecho de que la formación de una micela se debe a una disminución de energía libre, acompañada por un desplazamiento de la cadena hidrocarbonada de la fase acuosa, se ha encontrado que la concentración crítica para la formación de la micela, aumenta el doble por ca-

da unidad que se disminuya al número de átomos de carbono de la molécula de detergente.

El mecanismo de la reacción de polimerización en emulsión quedará explicado tratando los períodos que constituyen la reacción total y lo que en ellos acontece.

Es de notar que debido a la complejidad de este sistema de polimerización desde el punto de vista teórico es muy difícil puntualizar con exactitud total los fenómenos íntimos que se van desarrollando en la polimerización.

Los trabajos y estudios realizados hasta la fecha indican que la reacción total consta de los siguientes períodos o fases:

Activación o Iniciación.

Propagación.

Transmisión de cadenas y ramificación.

Terminación.

Período de Activación o Iniciación.

Se caracteriza por ser provocado térmicamente y con la ayuda de un catalizador que al descomponerse produce una serie de radicales libres los cuales comienzan a reaccionar íntimamente con el monómero para formar primero el monómero activado.

En este período se puede presentar el fenómeno de inhibición el cual es debido a la presencia de impurezas en el monómero. Estas impurezas son generalmente acetaldehído remanente en el monómero y el contenido total de quinona o de hidroquinona que siempre lleva el monómero comercial.

En cierto tipo de reacciones se ha comprobado que el oxígeno puede actuar como un retardador de las polimerizaciones vinílicas.

El período de iniciación puede ser de mayor o menor duración de acuerdo con la concentración inicial de catalizador y con la temperatura de trabajo.

Se han hecho una serie de experimentos con el objeto de disminuir hasta el mínimo posible, la inhibición, para ello se utilizaron diferentes tipos de monómeros vinílicos, pero no se logró anular totalmente dicha inhibición, a pesar de que los monómeros fueron purificados al máximo posible y se trabajó en atmósfera de nitrógeno.

Este período de activación tiene como característica la de poseer una energía determinada, denominada "energía de activación," la cual es variable para cada tipo de monómero y oscila entre 17 y 25,000 calorías por mol. Esta energía es una medida de la velocidad de propagación de los radicales libres producidos por el catalizador, y de la cantidad de calor necesario para iniciar la polimerización en la doble ligadura estructural de los compuestos vinílicos.

Período de Propagación.

Se caracteriza por la formación de las cadenas activadas en la estructura del polímero. La propagación comienza en las micelas de detergente o en la fase acuosa y continúa después en las partículas de polímero que se van formando.

No únicamente se difunde el monómero de las gotas, hacia el interior de la fase acuosa, sino que también los centros activos o crecientes, se difunden de la fase activa hacia la superficie de las gotas de monómero, y completan su crecimiento en contacto directo con el abastecimiento de monómero.

El crecimiento final de las macro-moléculas hasta llegar al grado final de polimerización, tiene lugar en las partículas de polímero, las cuales han sido expulsadas de las micelas en las gotas de monómero, que son desprendidas por las mismas micelas.

Estas gotas de monómero han capturado centros activos y se tiene así una combinación polímero-monómero que es de alta viscosidad.

Según varios autores que han hecho estudios sobre esto, la velocidad de desaparición del monómero (grado de polimerización) en el polímero final, es mayor cuando la polimerización se lleva a cabo en la fase políme-

ro-monómero, que cuando se lleva a cabo exclusivamente en la fase monómero puro.

Esto se explica suponiendo que el aumento en viscosidad del medio en el cual ocurre la polimerización disminuye notablemente la velocidad de terminación sin afectar apreciablemente la velocidad en la fase de propagación.

De hecho, el proceso de propagación comprende, la difusión de una molécula pequeña y móvil de monómero, hacia el extremo activado de una cadena de polímero en formación, mientras que la fase de propagación, requiere de la colisión de dos extremos activados de dos macro-moléculas.

Si estas macro-moléculas, son arregladas en una red de forma desordenada, parece ser posible que el número de choques o colisiones de las moléculas de monómero, con el extremo activado de las cadenas, permanezca virtualmente sin ser afectado.

La mayor parte del proceso de propagación en la polimerización -- por emulsión, puede ser considerada por consiguiente, como un crecimiento de cadenas en un polímero en formación que contiene a su vez gran cantidad de monómero, lo cual explica perfectamente porqué la polimerización en emulsión es más rápida y produce polímeros de alto peso molecular.

Período de Transmisión de Cadenas y de Ramificación.

Se caracteriza por una transferencia de cadenas del polímero, la cual es debida a la acción de agentes modificantes o reguladores, tales como el tetra-cloruro de carbono y los mercaptanos, como el n-dodecil-mercaptano, que tienen por objeto hacer que los extremos activos de las cadenas, reaccionen entre sí mediante la combinación de los radicales libres -- que poseen, y que son capaces de reaccionar entre sí.

Estos agentes modificantes son de gran importancia en la polimerización en emulsión, ya que debido precisamente al desplazamiento de cadenas que producen, son capaces de formar polímeros de determinado peso molecular promedio y de controlar hasta cierto punto, el tamaño de las macro-moléculas que se van formando.

Asimismo tienen por objeto impedir reacciones laterales que conducirían a una ramificación en la estructura del polímero, lo cual se traduciría en un mayor tiempo de polimerización y afectaría además a las propiedades del polímero tales como viscosidad, peso molecular, poder de adhesión, etc.

El peso molecular del polímero, guarda una determinada relación con respecto a la concentración de agente transmisor empleado. Esta relación es completamente distinta para cada tipo de monómero y de agente usado.

Esta fase al igual que las demás que componen la reacción total, tienen una constante de transmisión característica, la cual interviene en la cinética del proceso total de polimerización. Las cadenas del acetato de vinilo son mucho más susceptibles de ser transferidas, que las del estireno o del metil-metacrilato. Los estudios realizados por diversos investigadores, por transmisión de cadenas en este tipo de polimerización, son un medio muy eficaz para poder determinar las diferentes reactividades químicas de los radicales que intervienen en estas reacciones.

Los compuestos cuya constante de transmisión de cadenas es del orden del 1 ó mayores, son especialmente útiles para controlar el peso molecular del polímero que se va a obtener.

Los mercaptanos alifáticos son ampliamente utilizados en polimerizaciones del tipo del butadieno y de otras olefinas (obtención de hule sintético) para poder reducir la longitud de cadena del polímero, al margen deseado para poder procesar después el mismo polímero.

Período de Terminación.

Se caracteriza por un descenso en la temperatura de polimerización debido a que el polímero terminó ya de formarse completamente, y por lo tanto todos los radicales, que antes estuvieron libres en los extremos activos de las cadenas hidrocarbonadas, han reaccionado completamente y ya no hay forma de continuar la reacción de polimerización.

En este período el catalizador ya ha reaccionado totalmente y no hay monómero libre capaz de reaccionar, para formar otra cadena activa, o

bien para poder combinarse con alguna partícula de polímero ya formada.

La terminación se lleva a cabo en la partícula polímero-monómero y se efectúa en el momento en que ya no hay gotas de monómero disponibles dentro de la misma partícula polímero-monómero.

Solamente un conocimiento exacto de todas las constantes de los períodos o fases que constituyen la reacción total de polimerización, y de la localización exacta del lugar donde va transcurriendo la reacción, pueden proporcionar un conocimiento total de la polimerización en emulsión.

Es necesario notar que en el caso del acetato de vinilo en emulsión no existe hasta la fecha, ningún estudio completo capaz de proporcionar datos cinéticos ni de aclarar con exactitud comprobada experimentalmente, el lugar donde se va llevando a cabo la polimerización.

Esta tesis como se verá más adelante en el siguiente capítulo, solamente contribuye parcialmente al comportamiento cinético de la reacción total, y además fué realizada en una forma práctica que no es capaz de proporcionar datos del tipo del número de radicales libres en determinado momento de la reacción, área de interfase en la emulsión, constantes de transmisión de agentes modificantes, etc, ya que este tipo de datos tendría que determinarse a temperaturas constantes para cada fase y con aparatos sumamente precisos capaces de arrojar datos exactos los cuales podrían ser tomados como base para establecer un criterio teórico exacto sobre la reacción del acetato.

Por lo tanto los datos que a continuación se darán fueron obtenidos de una manera práctica experimental, de acuerdo con las condiciones de trabajo de que se dispuso, para la realización de esta tesis.

En la industria la polimerización por emulsión se lleva a cabo en reactores provistos de un condensador de reflujo y de chaqueta de calentamiento.

La duración del proceso de polimerización depende de la temperatura de trabajo y del grado de polimerización deseado en la resina final.

Después de que la polimerización ha transcurrido hasta cierto grado, el látex obtenido, puede ser utilizado directamente, o bien puede ser coagulado para producir polímeros sólidos.

Si el látex va a ser aplicado directamente como un material formador de película, o como material de impregnación para pieles, telas, papel, recubrimientos, etc., se puede utilizar al principio de la reacción un plastificante como el ftalato de butilo ó di-butil-ftalato, o bien el di-octil-ftalato.

La coagulación de una emulsión si se desea para fines prácticos, — puede lograrse en forma usual, utilizando electrolitos o bien por un proceso de congelación. Entre otros métodos está la separación electroforética de las partículas del látex y la irrigación de la emulsión en el interior de una cámara de gas caliente.

El polímero así coagulado puede ser hecho terrones en forma uniforme en cuyo caso debe estar libre de agua, mediante un sistema de molienda sobre rodillos calientes y secado a vacío, o bien puede ser precipitado en forma de granos finos simplificando así las operaciones posteriores de secado.

Usos del Acetato de Polivinilo Emulsionado.

Fabricación de Adhesivos.

Pinturas Emulsionadas.

Impregnante en la industria de pieles.

Acabados Textiles.

Las aplicaciones específicas de esta resina están limitadas por las siguientes propiedades:

Tamaño de Partícula.

Viscosidad del Producto.

Poder de adhesión.

Resistencia Mecánica.

Contenido de Sólidos.

Peso Molecular.

Facilidad de Formación de Película.

Resistencia a la Humedad.

CAPITULO III.

EXPERIMENTACION

Este capítulo presenta las pruebas efectuadas en el laboratorio.

Se llevaron a cabo muchas pruebas de las cuales tres tipos fueron seleccionados como los más fieles representantes de la reacción de polimerización.

En estas tres pruebas la fórmula utilizada fué la misma variando - solamente la concentración inicial de catalizador.

Los resultados obtenidos en ellas sirvieron para poder calcular la constante de velocidad de reacción en la fase de propagación, de la reacción total de polimerización.

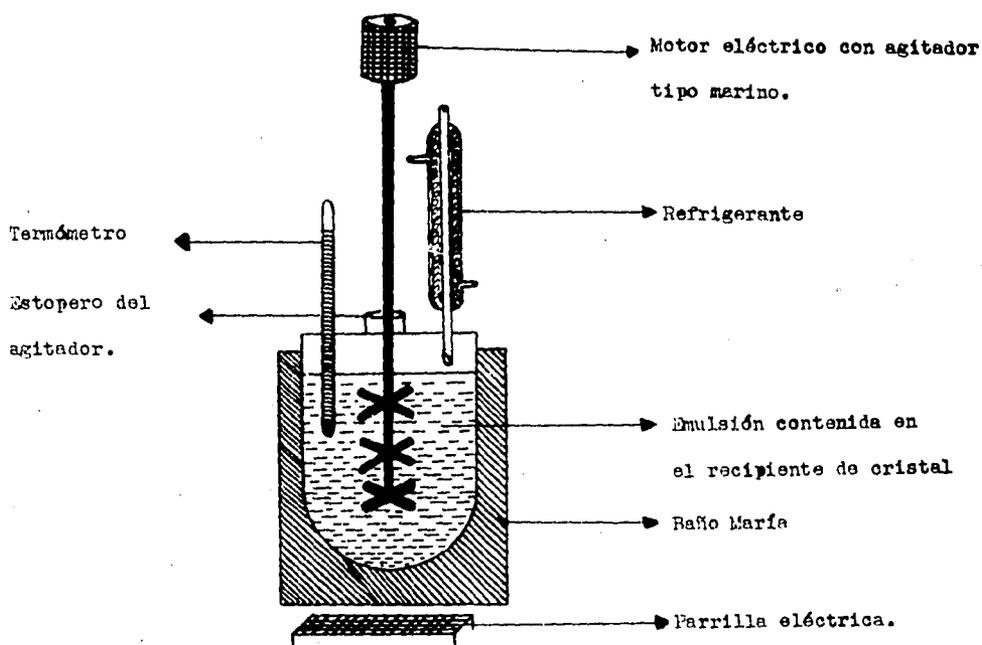
El cálculo de esta constante se hizo en el capítulo siguiente.

En ellas se estudió la variación de la temperatura de polimerización con respecto al grado de polimerización de la resina.

La fórmula empleada en las pruebas fué la siguiente:

Agua Destilada para la Emulsión	500	Grs.
Acetato de Vinilo Monómero	515	"
Alcohol Polivinílico Evanol 5222	25	"
Goma de Tragacanto	2.5	"
Peróxido de Hidrógeno al 30%	2.5	"
Total	1045.0	Grs.

ESQUEMA DEL APARATO EMPLEADO EN EL LABORATORIO



El alcohol polivinílico Elvanol 5222 de media viscosidad se utilizó como coloide protector, es decir como estabilizador para prevenir la precipitación de la emulsión.

La goma de tragacanto se utilizó como agente emulsificante y al mismo tiempo como agente auxiliar en la estabilización de la emulsión.

El peróxido de hidrógeno se utilizó como agente productor de radicales libres (catalizador) para iniciar la polimerización.

En la prueba No. 1 se utilizaron 1.662 Gramos de solución al 30 % los cuales contenían 0.500 Grs. de peróxido de hidrógeno 100 %.

En la prueba No. 2 se utilizaron 2.5 Gramos de solución al 30 % los cuales contenían 0.750 Grs. de peróxido de hidrógeno 100 %.

En la prueba No. 3 se utilizaron 3.324 Gramos de solución al 30 % conteniendo 1.00 Gramos de peróxido de hidrógeno 100 %.

En todas las pruebas que se efectuaron en el laboratorio no se hizo uso de ningún agente transmisor de cadenas.

La reacción terminó por sí sola mediante la aplicación de calor al final de la polimerización con el objeto de agotar totalmente el monómero libre que pudiera reaccionar.

La iniciación de la reacción se provocó con calentamiento a base de parrilla eléctrica hasta que se obtuvo la temperatura de destilación del monómero. Esta temperatura fué de 60°C a 585 mm. de presión aquí en México.

Una vez alcanzada esta temperatura, la reacción se mantuvo a temperatura constante (60°C) y se quitó el calentamiento eléctrico.

Después de cierto tiempo correspondiente a la fase de propagación, la reacción comenzó a subir de temperatura, señal de que se estaba llevando a cabo la terminación de cadenas y que el monómero remanente en la mezcla reaccionante, comenzaba a agotarse paulatinamente.

Después de esto la temperatura sufrió un ascenso considerable hasta que alcanzó su punto máximo (90° C) en la reacción.

Durante el transcurso de la reacción fueron extraídas muestras cada media hora con el objeto de analizar el grado parcial de polimerización conforme iba desarrollándose la reacción.

Esto se consiguió mediante un análisis cuantitativo de la resina siguiendo el método que a continuación se describe.

Método para determinar monómero libre en las emulsiones de acetato de polivinilo.

El fundamento de este método es el siguiente:

Determina la cantidad de monómero libre (sin reaccionar) en resinas en las que la oclusión de bromo por la resina, evita la titulación de un exceso de bromo con solución de tiosulfato de sodio.

El reactivo principal de este método, es la solución de bromo, que es colocada en una bureta desde la cual se deja caer gota a gota directamente sobre la muestra de resina, sin necesidad de utilizar ningún indicador.

Preparación de la solución de bromo.

Se pesan 60 gramos de bromuro de potasio y se disuelven en 100 ó 200 mililitros de agua destilada, después se miden 3.8 mililitros de bromo líquido y se añaden a la solución de bromuro previamente preparada. Se añade agua destilada hasta completar un litro, en un matraz aforado.

Se agita bien el matraz para obtener una disolución completa del bromo.

Una vez preparada la solución se titula en la siguiente forma:

Se toman 20 mililitros de ella, se añaden 10 mililitros de solución de yoduro de potasio al 15 % y se titula con solución 0.1 N de tiosulfato de sodio usando almidón como indicador.

El indicador de almidón se prepara pesando 0.5 Grs. de almidón y disolviéndolos en agua destilada hirviendo, dejando hervir el conjunto 3 minutos.

Los cálculos para la normalidad de la solución son los siguientes :

$$N = 0.005 \times B$$

B == mililitros de tiosulfato de sodio 0.1 N requeridos para los 20-mililitros de la solución de bromo.

N == normalidad de la solución de bromo.

0.005 == miliequivalente del tiosulfato de sodio.

En las pruebas realizadas la normalidad obtenida osciló entre 0.13 - y 0.14

Después de haber titulado la solución de bromo se procede al análisis de monómero libre en la muestra de resina.

Se colocan 10 gramos de resina en un matraz Erlenmeyer y se añaden 50 mililitros de agua destilada. La adición del agua tiene por objeto disolver un poco la resina dentro del matraz, para que al caer la solución de bromo de la bureta, penetre lo más íntimamente posible a la resina para lograr una buena oclusión del bromo en la resina. Se agita perfectamente la muestra y se detiene la titulación en el momento en que se presenta un cambio de color .

El cambio de color es de color blanco lechoso, a un color crema - ligeramente amarillo.

Cálculos volumétricos :

$$\% \text{ en peso de monómero libre en la resina} = \frac{4.3 \times N \times A}{S}$$

A == mililitros de solución de bromo gastados en la titulación.

N == normalidad de la solución de bromo

S == peso de muestra de resina que va a ser titulado.

Consideración.

En la fórmula utilizada en el laboratorio se tiene :

$$\% \text{ en peso de monómero en la fórmula} = \frac{515}{1045} \times 100 = 49.28 \%$$

Por lo tanto se considera que por cada gramo de resina hay 0.4928 gramos de monómero libre. Así pues en 10 gramos de resina hay 4.928 - grs. de monómero.

En cada prueba se hizo el cálculo del grado de polimerización del monómero para la construcción de la gráfica de grado de polimerización -- contra tiempo de reacción.

Procedimiento seguido en las pruebas de laboratorio.

Se colocó agua destilada y después se añadió el Elvanol 5222 mientras se mantenía una agitación constante con el objeto de evitar que el coloide se quedara pegado en las paredes del recipiente. Una vez disuelto el coloide totalmente, se añadió todo el monómero de la reacción sobre la solución coloidal.

La adición de monómero se hizo también bajo constante agitación - para evitar la formación de espuma en el recipiente de reacción.

Después se añadió la goma de tragacanto con agitación, y se comenzó a calentar el conjunto desde una temperatura de 30°C hasta 50°C temperatura a la cual se efectuó la adición del peróxido de hidrógeno.

Una vez añadido el peróxido, se siguió calentando hasta alcanzar -- los 60°C en donde se obtuvo un reflujo franco debido a la destilación de monómero en la reacción. Este reflujo se mantuvo con variaciones debidas a la velocidad de evaporación del monómero, hasta que se terminó la polimerización.

Cuando la polimerización alcanzó un alto grado de conversión, la -- temperatura de reacción, descendió y fué necesario mantener un calentamiento adicional para hacer que el reflujo de monómero siguiera siendo estable-

hasta alcanzar una temperatura de 90°C (máxima) punto en el cual se suspendió el calentamiento pero se continuó agitando la resina hasta que la temperatura de reacción bajó hasta 40°C, temperatura a la cual se descargó el recipiente.

La agitación de la resina al enfriarse es con el objeto de impedir-natas en la superficie de la emulsión.

El enfriamiento de la resina de 90 a 40°C puede ser provocado circulando agua fría en el baño maría pero no es aconsejable.

Los látex obtenidos por este proceso son emulsiones de color blanco lechoso de consistencia cremosa, libres de terrones o de partículas arenosas.

Contienen un % de sólidos entre 55 y 60.

El % final de monómero que se encuentra en la resina terminada es menor de 0.7 %

La viscosidad oscila entre 750 y 1500 centipoises dependiendo del tipo de reacción y del tiempo empleado en obtener la polimerización.

El índice de acidez final es de 4 a 5 .

Tamaño de partícula promedio entre 0.5 y 1.5 micras.

La resistencia mecánica es buena y el poder de adhesión varía de acuerdo con el peso molecular obtenido .

Las emulsiones así obtenidas deben ser prevenidas de una congelación al ser almacenadas pues de lo contrario se coagula la emulsión.

Obtención del grado de polimerización del monómero en la prueba - No. 1 .

La cantidad de muestra de resina extraída durante la reacción fué de 1 gramo ya que la extracción de 10 gramos de muestra para cada determinación de monómero libre presenta el problema de producir una disminución notable en los reactivos usados, y por lo tanto bajaría notablemente el rendimiento de la reacción.

Normalidad de la solución de bromo utilizada 0.1355

Peso de Muestra de Resina 1 Gramo.

Este gramo de muestra equivale por lo tanto a 0.4928 Grs. de Monómero.

Con objeto de simplificar los cálculos se obtuvo el siguiente factor que fué constante para todas las muestras analizadas :

$$\text{Factor} = \frac{4.3 \times \text{Normalidad}}{\text{Peso de Muestra}}$$

$$\text{Factor} = \frac{4.3 \times 0.1355}{0.4928} = 1.182$$

Por lo tanto para cada muestra extraída se tiene :

1.182 x Mililitros de Bromo Gastados = % de Monómero Libre.

Muestra Número	Mililitros de Bromo Gastados	% de Monómero Libre.
1	83.0	98.10
2	71.0	83.92
3	57.1	67.50
4	43.1	50.94
5	30.0	35.46
6	17.0	20.09
7	7.2	8.51

Para la determinación en la muestra final de resina, si se utilizaron 10 Gramos.

Mililitros de Bromo Gastados en la Muestra Final \equiv 6.6

$$\% \text{ en peso de monómero libre} \equiv \frac{4.3 \times 0.1355 \times 6.6}{4.928} \equiv 0.78 \%$$

El % de monómero convertido a polímero se obtiene en la siguiente forma :

$$\% = 100 - X$$

X = % en peso de monómero libre en la resina .

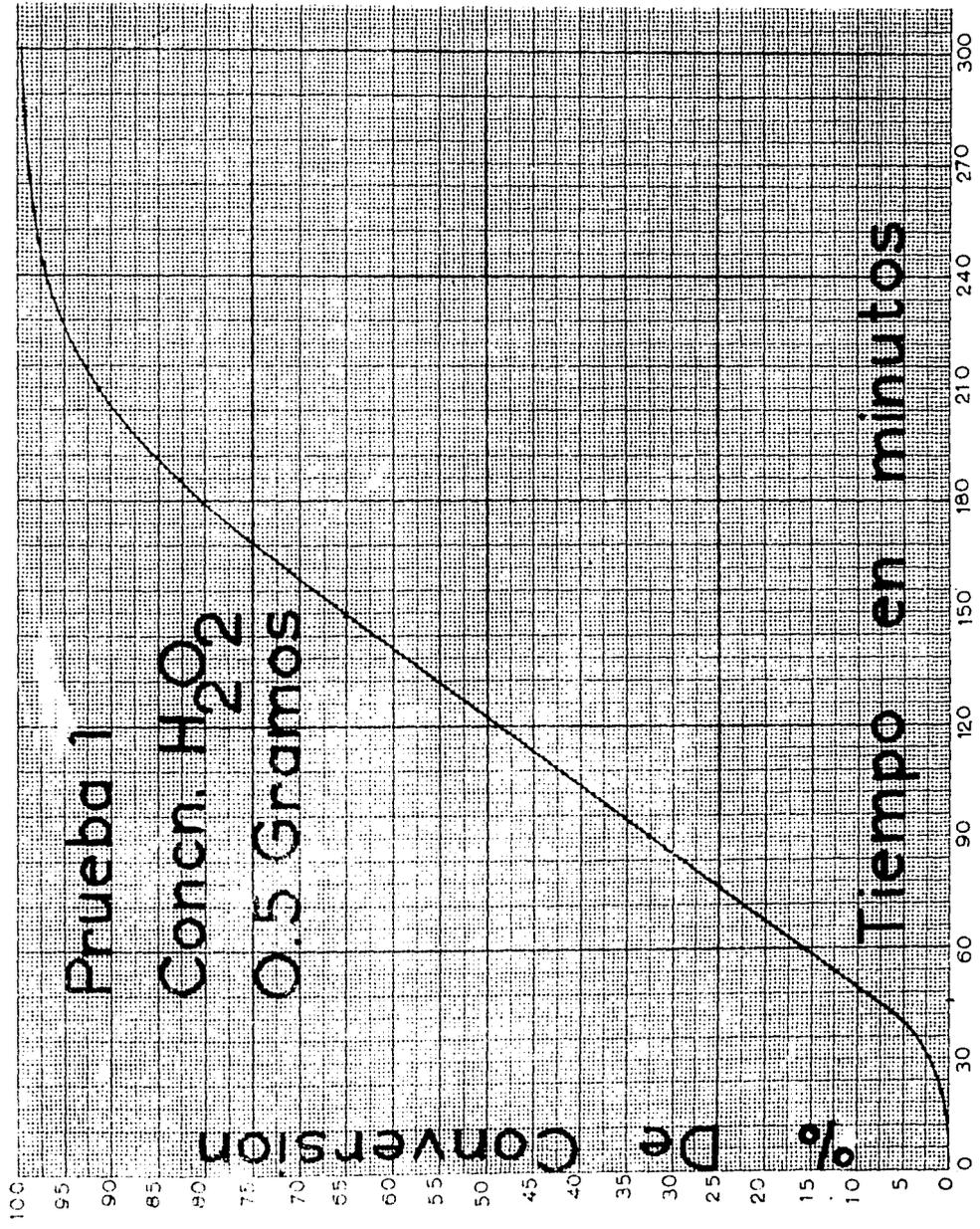
Porcentajes de Conversión de la Prueba 1.

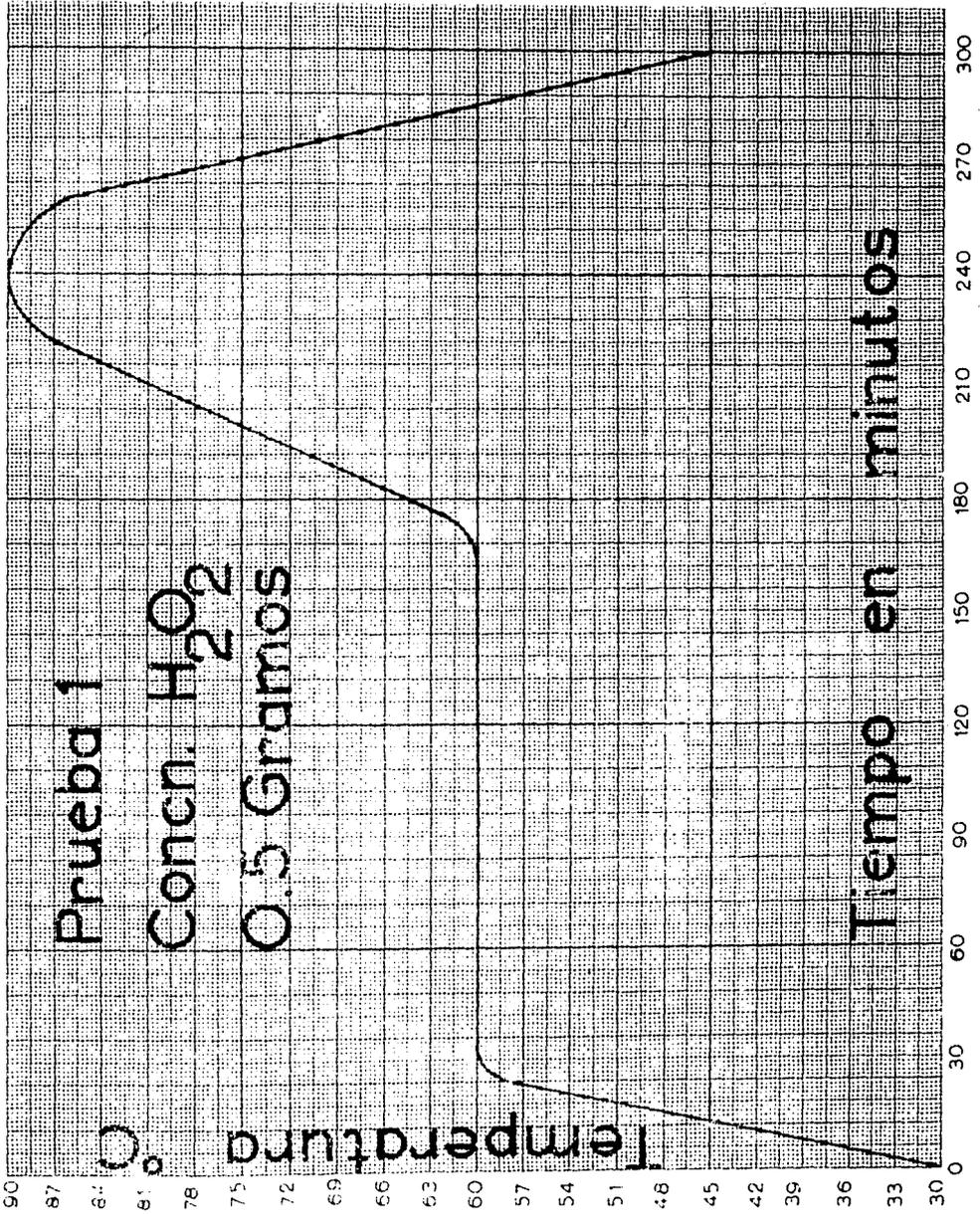
1)	1 0 0	—	9 8 . 0	≡	2 . 0	%
2)	1 0 0	—	8 4 . 0	≡	1 6 . 0	%
3)	1 0 0	—	6 7 . 5	≡	3 2 . 5	%
4)	1 0 0	—	5 1 . 0	≡	4 9 . 0	%
5)	1 0 0	—	3 5 . 0	≡	6 5 . 0	%
6)	1 0 0	—	2 0 . 0	≡	8 0 . 0	%
7)	1 0 0	—	8 . 5	≡	9 1 . 5	%
8)	1 0 0	—	0 . 7 8	≡	9 9 . 2 2	%

Como en esta prueba la concentración de catalizador fué menor, el período de iniciación fué mayor como puede apreciarse en la gráfica adjunta

El efecto de la temperatura de polimerización con respecto al tiempo de reacción también puede apreciarse en la gráfica respectiva.

La fase de propagación está representada en la gráfica por la porción recta.





Grado de polimerización de la prueba 2.

Al igual que en la prueba No. 1 el peso de muestra utilizado para cada determinación de monómero libre en la resina, fué de 1 gramo.

Esta prueba se hizo con mayor cantidad de catalizador que la prueba 1.

También en los cálculos de esta prueba se obtuvo un factor constante para cada muestra de resina analizada.

Normalidad de la solución de bromo utilizada	0.140
Peso de Muestra de Resina	1 Gramo
Este gramo es equivalente entonces a	0.4928 Grs. Monómero.

$$\text{Factor Constante} = \frac{4.3 \times \text{Normalidad}}{\text{Peso de Muestra}}$$

$$\text{Factor Constante} = \frac{4.3 \times 0.140}{0.4928} = 1.221$$

Para cada muestra de resina analizada se tiene:

$$1.221 \times \text{Mililitros de Bromo Gastados} = \% \text{ de Monómero libre.}$$

Muestra Número	Mililitros de Bromo Gastado	% de Monómero Libre
1	77.8	94.99
2	66.5	81.19
3	53.5	65.32
4	38.9	47.49
5	26.6	32.47
6	16.5	20.14
7	8.2	10.01

Para la determinación en la muestra final de resina, si se utilizaron 10 Grs.

Mililitros de Bromo Gastados en la muestra final = 5.0

$$\% \text{ en peso de monómero libre} = \frac{4.3 \times 0.140 \times 5.0}{4.928} = 0.61 \%$$

El % de monómero convertido a polímero se obtiene en la forma siguiente:

$$\% = 100 - X$$

$$X = \% \text{ en peso de monómero libre en la resina.}$$

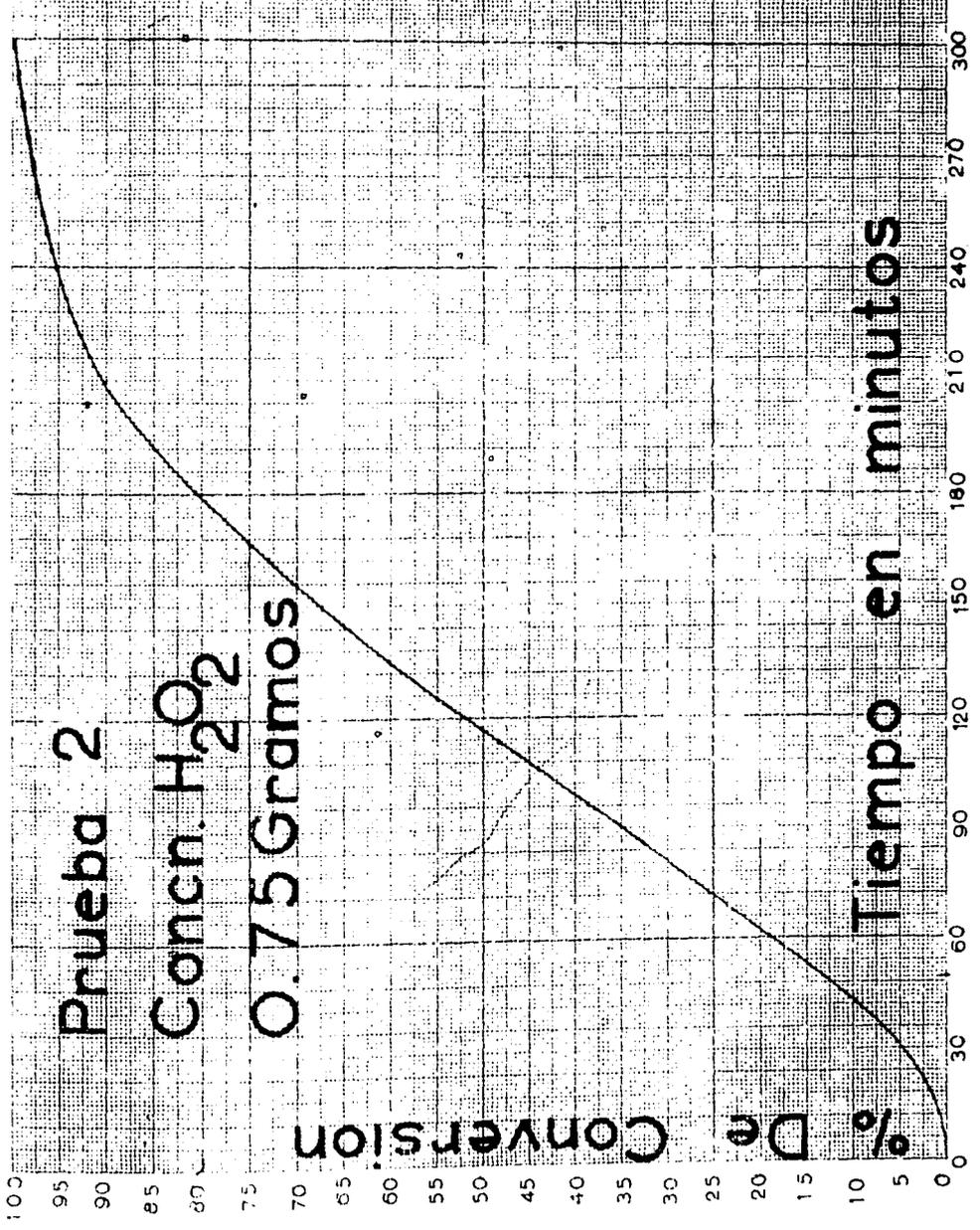
Porcentajes de Conversión de la Prueba 2.

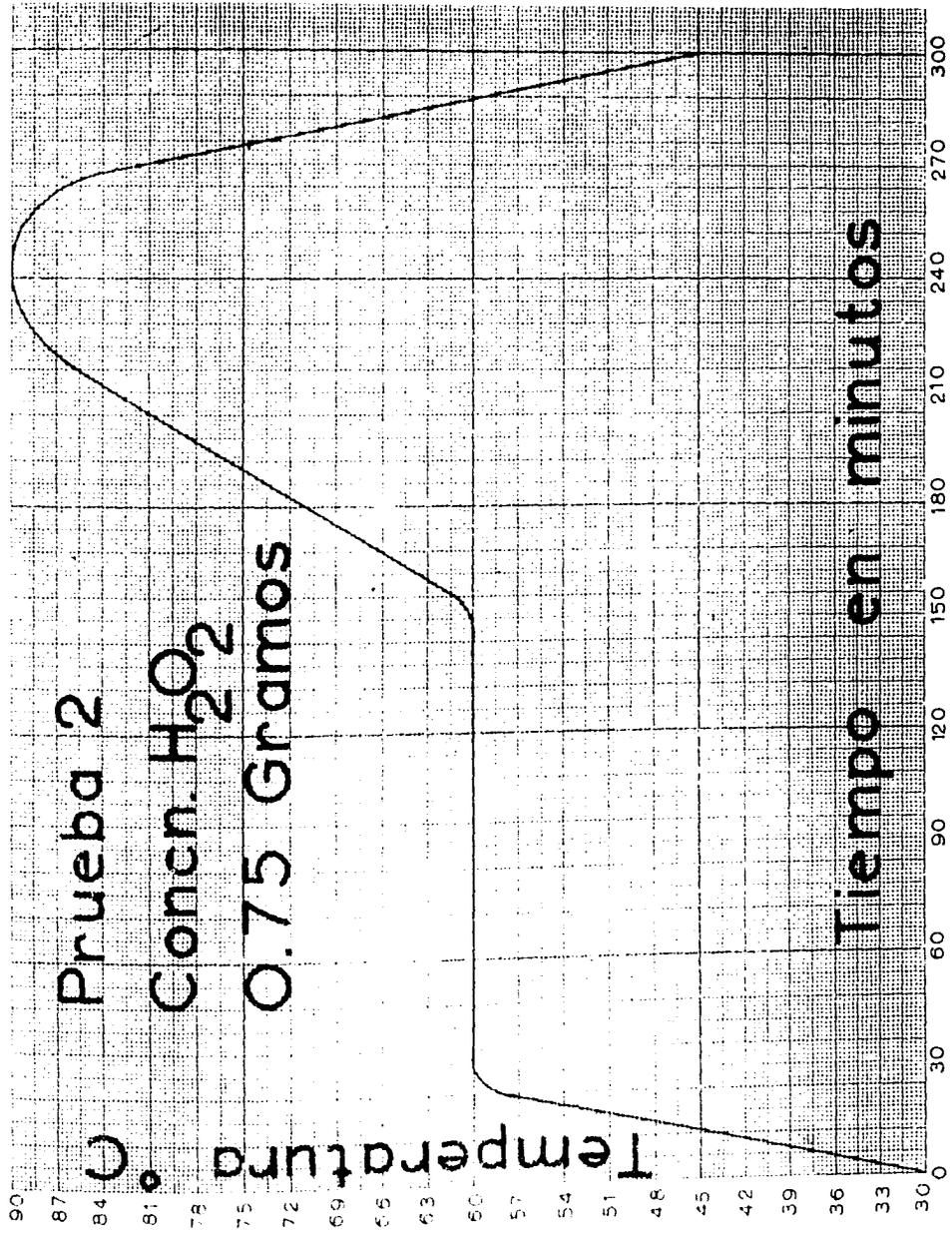
1)	100	—	95.0	==	5.0 %
2)	100	—	81.0	==	19.0 %
3)	100	—	65.0	==	35.0 %
4)	100	—	47.5	==	52.5 %
5)	100	—	32.5	==	67.5 %
6)	100	—	20.0	==	80.0 %
7)	100	—	10.0	==	90.0 %
8)	100	—	0.61	==	99.39 %

Las gráficas adjuntas muestran claramente el efecto del grado de polimerización respecto al tiempo de reacción, y la temperatura de polimerización con el tiempo de reacción.

El período de iniciación fué menor que el de la prueba 1 debido a que se usó mayor cantidad de catalizador.

La fase de propagación está representada en la gráfica por la porción recta.





Muestra Número	Mililitros de Bromo Gastados	% de Monómero Libre
1	76.2	90.06
2	62.7	74.11
3	48.6	57.50
4	36.0	42.50
5	23.3	27.54
6	10.6	12.52
7	4.3	5.08

Como en la determinación final se utilizaron 10 gramos de muestra se tiene :

Mililitros de Bromo Gastados en la Muestra Final = 5.6

$$\% \text{ en peso de monómero libre} = \frac{4.3 \times 0.1355 \times 5.6}{4.928} = 0.67 \%$$

El % de monómero convertido a polímero es por lo tanto :

$$\% = 100 - X$$

X = % en peso de monómero libre en la resina .

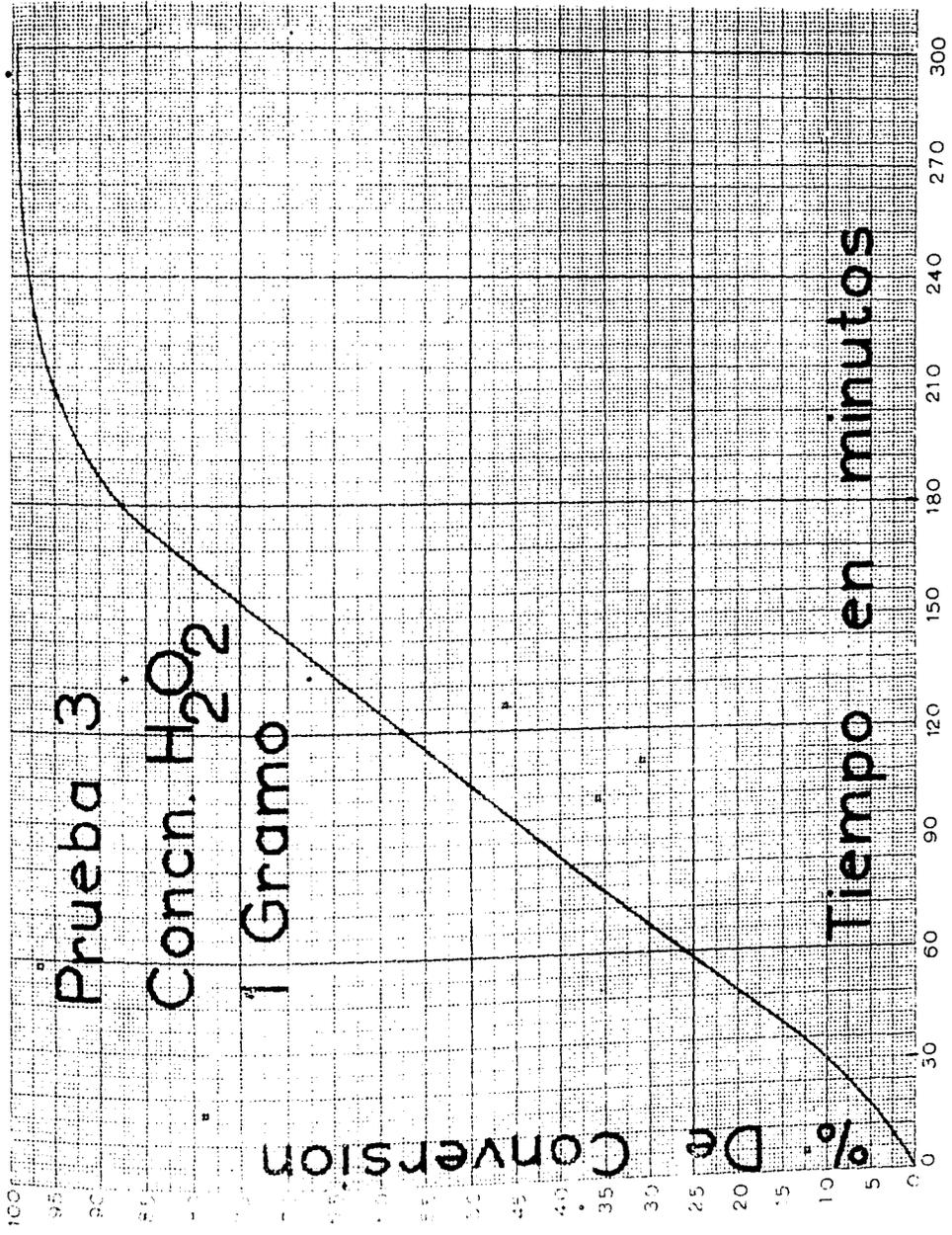
Porcentajes de Conversión de la Prueba 3.

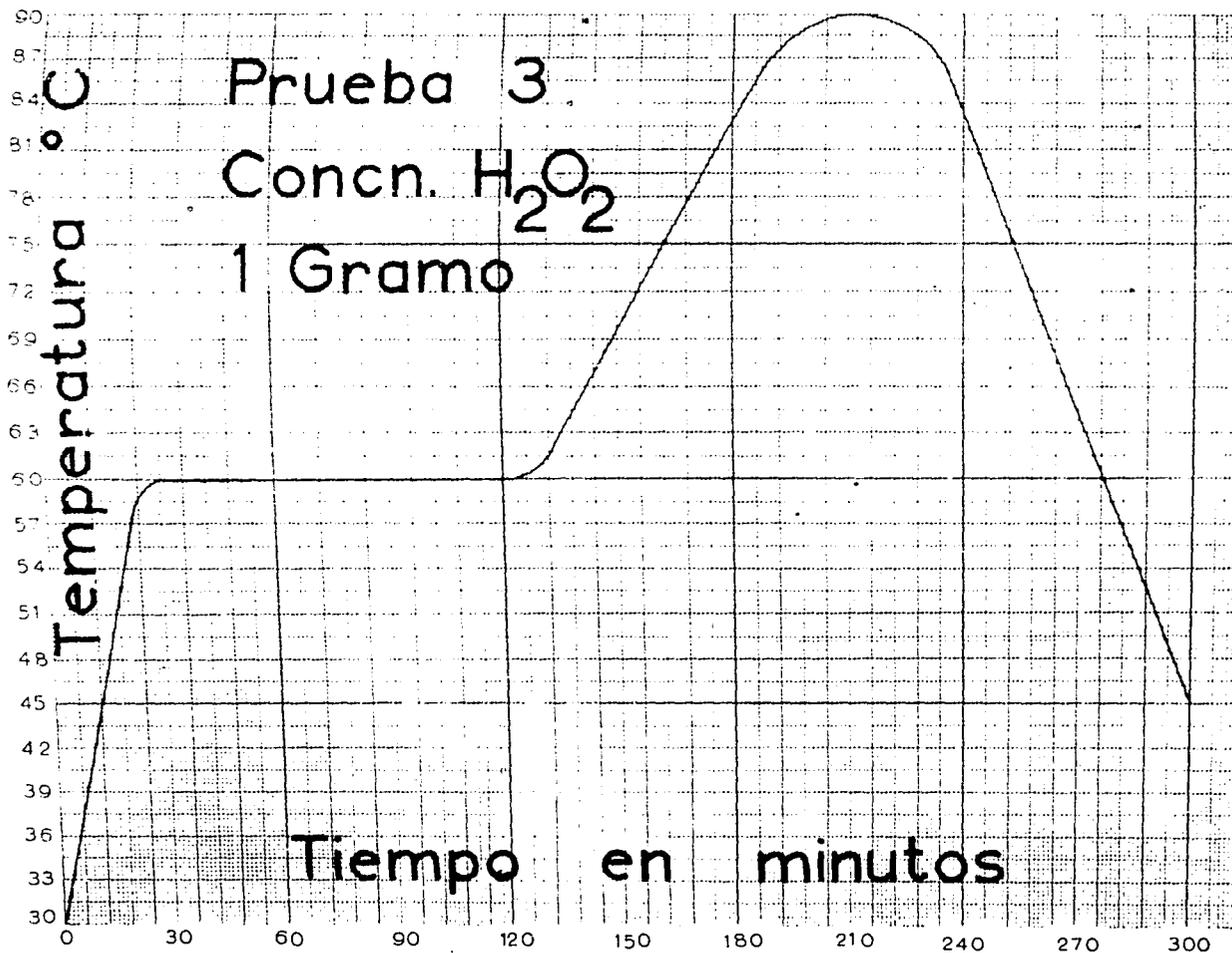
1)	1 0 0	—	9 0 . 0	==	1 0 . 0 %
2)	1 0 0	—	7 4 . 0	==	2 6 . 0 %
3)	1 0 0	—	5 7 . 5	==	4 2 . 5 %
4)	1 0 0	—	4 2 . 5	==	5 7 . 5 %
5)	1 0 0	—	2 7 . 5	==	7 2 . 5 %
6)	1 0 0	—	1 2 . 5	==	8 7 . 5 %
7)	1 0 0	—	5 . 0	==	9 5 . 0 %
8)	1 0 0	—	0 . 6 7	==	9 9 . 3 3 %

Las gráficas adjuntas muestran los efectos del grado de polimerización del monómero y de la temperatura de polimerización, con respecto al tiempo de reacción.

La fase de propagación está representada en la gráfica por la porción recta de la curva de polimerización total.

La parte asintótica al eje de las equis, en las gráficas de las tres pruebas, representa el período de transmisión de cadenas y el período de terminación de la reacción de polimerización.





CAPITULO I V .

DETERMINACION DE LAS VARIABLES QUE INTERVIENEN
PARA EL CALCULO DEL REACTOR .

En este capítulo se determinaron las principales variables que afectan el diseño del reactor.

Estas variables fueron determinadas a partir de los datos obtenidos en el laboratorio, y son por lo tanto una interpretación de las gráficas del capítulo anterior.

Se obtuvieron también realizando determinaciones sobre la resina terminada. Dichas variables son las siguientes :

Viscosidad.

Para determinarla se utilizó el Viscosímetro Synchro-Lectric Tipo Brookfield Modelo L V F .

Se determinó en la resina terminada

La medición de viscosidad se hizo con las siguientes condiciones de operación:

Temperatura de la Resina : 20° C

Velocidad del rotor del viscosímetro Brookfield : 60 revoluciones por minuto .

Tipo de aguja de viscosímetro : Aguja No. 4

Las viscosidades obtenidas en las resinas finales de las tres pruebas oscilaron entre 600 y 1,500 centipoises debido a lo cual se tomó un promedio de viscosidad para resina terminada.

Viscosidad promedio obtenida : 850 centipoises.

También se determinó la viscosidad en las muestras de resina extraídas durante la fase de propagación de la polimerización.

Se determinó con el mismo aparato a la temperatura de la fase de propagación, o sea a 60°C.

La viscosidad obtenida para la resina en esa fase, fué de 2,500 cen tipoises.

Como se puede apreciar, es una viscosidad tres veces mayor que la viscosidad promedio obtenida para la resina terminada.

Esto se debe a que durante la fase de propagación, el polímero en formación está constituido por cadenas hidrocarbonadas que van aumentando su peso molecular, y esto hace que en esa fase de la reacción se tenga una viscosidad máxima de operación.

Ademas como la fase de propagación se lleva a cabo a temperatura constante, la viscosidad no sufre variación debida a cambio de temperatura.

Por las dos razones anteriores, se tomó el dato de viscosidad en esa fase para el cálculo de la velocidad de agitación del reactor.

Número de Reynolds determinado en el laboratorio.

Para el cálculo de Reynolds se hicieron las siguientes consideraciones:

Agitador tipo marino con tres hélices colocadas a distancias iguales sobre la flecha del motor del agitador.

Velocidad de agitación del motor del equipo del laboratorio.

La densidad de la resina se consideró igual a la densidad del agua.

Esta última consideración se hizo, tomando en cuenta que la variación que se produce por la densidad real de la resina, es de una magnitud depreciable para el cálculo del equipo de polimerización.

La viscosidad que se tomó fué de 2,500 centipoises

$$\text{Número de Reynolds Modificado} = \frac{L^2 N \rho}{\mu}$$

L = diámetro de agitación debido a las hélices del agitador.

N = Velocidad de agitación de la flecha.

ρ = densidad de la resina.

μ = viscosidad de la resina en condiciones de resistencia máxima al flujo

$L = 4.6$ centímetros $= .158$ pies.

$N = 3600$ revoluciones por minuto $= 60$ revoluciones por segundo

$\rho = 62.3$ libras por pie³

$\mu = 2500$ centipoises $= 1.68 \frac{\text{libras}}{\text{pie} \cdot \text{segundo}}$

Número de Reynolds $= \frac{(0.158)^2 \times 60 \times 62.3}{1.68}$

Número de Reynolds $= 56$

Este número de Reynolds Modificado y aplicado a recipientes con agitación indica que el régimen de flujo de la resina, es laminar.

Constante de Velocidad de Reacción en la fase de propagación.

Esta constante sirve para observar el comportamiento de la polimerización en la fase de propagación.

Consideraciones para el cálculo.

- 1a) De las gráficas obtenidas en el laboratorio para los tres tipos de pruebas, se observa que la fase de propagación está representada por la porción recta de la curva. Esto significa que en dicha fase, la reacción de polimerización es de orden cero.

Es de orden cero porque el cambio de concentración con respecto al tiempo es igual a una constante.

- 2a) Se escogió esa fase porque para determinar constantes de velocidad de reacción, es necesario tener temperatura constante y la fase de propagación es a temperatura constante.
- 3a) Esa fase comprende también la mayor parte de la polimerización del monómero en toda la reacción. De un 10 a un 80 % de polimerización.
- 4a) El reflujo de monómero en esa fase, es el máximo reflujo que se presenta en toda la reacción y por lo tanto permite el cálculo de la cantidad máxima de monómero que hay que condensar en un momento dado de la reacción, lo cual sirve como base para el cálculo del condensador de reflujo del reactor. La concentración que se tomó para el cálculo de esta constante, está referida exclusivamente al monómero de la reacción.

La ecuación base para este cálculo es la siguiente:

$$-\frac{dC}{dt} = k$$

Integrando la expresión anterior se obtiene:

$$C = C_0 - kt$$

Expresando la ecuación anterior en forma de ecuación de una línea recta:

$$C_0 = kt + C$$

Analizando la expresión anterior se observa que la pendiente de la línea recta corresponde a la constante de velocidad de reacción k .

Las variables de la ecuación son por lo tanto el tiempo de reacción y la concentración final de monómero.

Por lo tanto la constante de velocidad de reacción es la siguiente:

$$k = \frac{C_0 - C}{t}$$

La ecuación anterior es la ecuación para reacciones de orden cero, en la cual:

k == constante de velocidad de reacción expresada en $\frac{\text{Moles}}{\text{Litro} \cdot \text{Minuto}}$

C_0 == Concentración de monómero al comenzar la fase de propagación expresada en moles/litro.

C == concentración de monómero al terminar la fase de propagación expresada en moles/litro.

t == tiempo total de propagación expresado en minutos.

Para cada prueba se determinó la constante de velocidad de reacción en la fase de propagación.

En cada una de las tres pruebas realizadas, la fase de propagación tuvo diferentes límites y diferente tiempo de reacción.

Concentración Inicial de Monómero en las tres pruebas.

De acuerdo con la fórmula utilizada, la cantidad de monómero presente al iniciarse la reacción total de polimerización, fué de 515 gramos.

Este peso inicial de monómero presente al comenzar la reacción equivale a 10,83 Moles/Litro.

La concentración inicial de monómero será: $C_0 = 10,83$ Moles/Litro.

Constante de Velocidad de Reacción para la prueba 1.

La fase de propagación para esta prueba se inició cuando había — transcurrido un tiempo de 45 minutos con un grado de conversión de 7.5 %.

Terminó después de haber transcurrido 180 minutos con un grado de conversión de 80 %.

Concentración de Monómero al comenzar la fase de propagación.

$$C_0 = C_1 - C'$$

C' representa aquí la cantidad de monómero convertido antes de comenzar la fase de propagación.

$$C' = C_1 \times 0.075$$

$$C' = 10.83 \times 0.075 = 0.8123 \text{ Moles/Litro.}$$

La concentración inicial de monómero en la fase de propagación es:

$$C_0 = 10.83 - 0.8123 = 10.0177 \text{ Moles/Litro.}$$

Concentración final de monómero al terminar la propagación:

$$C = C_0 - C_p$$

C_p representa la cantidad de monómero convertido durante la propagación:

$$C_p = C_0 (80.0 - 7.5)$$

$$C_p = 10.0177 \times 0.725 = 7.2626 \text{ Moles/Litro.}$$

La concentración final del monómero es por lo tanto:

$$C = 10.0177 - 7.2628 = 2.7549 \text{ Moles/Litro.}$$

El tiempo total de la fase de propagación es:

$$t = 180 - 45 = 135 \text{ minutos.}$$

La constante de velocidad de reacción para la fase de propagación es:

$$k = \frac{C_0 - C}{t} = \frac{10.0177 - 2.7549}{135}$$

$$k = 0.053 \frac{\text{Moles}}{\text{Litro - Minuto}}$$

Constante de Velocidad de Reacción para la prueba 2.

La propagación para esta prueba comenzó después de haber transcurrido, 30 minutos con un grado de conversión de 5 %.

Terminó después de haber transcurrido 180 minutos con un grado de conversión de 80 %.

Concentración de Monómero al comenzar la fase de propagación:

$$C_0 = C_1 - C'$$

C' representa la cantidad de monómero convertido antes de la propagación.

$$C' = C_i \times 0.05$$

$$C' = 10.83 \times 0.05 = 0.5415 \text{ Moles/Litro.}$$

La concentración inicial de monómero en la fase de propagación es

$$C_o = 10.83 - 0.5415 = 10.2885 \text{ Moles/Litro.}$$

La concentración final de monómero al terminar la propagación es:

$$C = C_o - C_p$$

C_p representa la cantidad de monómero convertido durante la propagación:

$$C_p = C_o (80.0 - 5.0)$$

$$C_p = 10.2885 \times 0.75 = 7.7163 \text{ Moles/Litro.}$$

La concentración final del monómero al terminar la propagación es por lo tanto:

$$C = 10.2885 - 7.7163 = 2.5722 \text{ Moles/Litro.}$$

El tiempo total de la fase de propagación es el siguiente:

$$t = 180 - 30 = 150 \text{ minutos}$$

Luego la constante de velocidad de reacción para la fase de propagación para esta prueba es la siguiente:

$$k = \frac{C_o - C}{t} = \frac{10.2885 - 2.5722}{150}$$

$$k = 0.051 \frac{\text{Moles}}{\text{Litro - Minuto}}$$

Constante de Velocidad de Reacción para la prueba 3.

La fase de propagación de esta prueba comenzó después de haber -
transcurrido un tiempo de 30 minutos con un grado de conversión de 10 %.

Terminó después de haber transcurrido 180 minutos con un grado -
de conversión de 87.5 %.

Concentración Inicial de monómero al comenzar la fase de propagación:

$$C_0 = C_i - C'$$

C' representa la cantidad de monómero convertido antes de la propagación:

$$C' = C_i \times 0.10$$

$$C' = 10.83 \times 0.10 = 1.083 \text{ Moles/Litro.}$$

La concentración inicial de monómero al empezar la propagación es enton--
ces:

$$C_0 = 10.83 - 1.083 = 9.7470 \text{ Moles/Litro.}$$

Concentración final de monómero al terminar la fase de propagación:

$$C = C_0 - C_p$$

C_p representa aquí la cantidad de monómero convertido durante la propaga--
ción:

$$C_p = C_0 (87.5 - 10.0)$$

$$C_p = 9.7470 \times 0.775 = 7.5539 \text{ Moles/Litro.}$$

La concentración final del monómero al terminar la propagación es:

$$C = 9.7470 - 7.5539 = 2.1931 \text{ Moles/Litro.}$$

La constante de velocidad de reacción estará dada por lo tanto por:

$$k = \frac{C_0 - C}{t}$$

El tiempo total de la fase de propagación para esta prueba fué:

$$t = 180 - 30 = 150 \text{ minutos}$$

Por lo tanto se tiene que:

$$k = \frac{9,7470 - 2,1931}{150}$$

$$k = 0,050 \frac{\text{Moles}}{\text{Litro} \cdot \text{Minuto}}$$

Capacidad del Reactor.

Tomando en cuenta el déficit actual en la producción de esta resina en México, se consideró conveniente fijar una capacidad de 6 toneladas diarias, correspondiendo esto a un reactor capaz de producir 2 toneladas por operación ya que la operación total requiere un total de 8 horas.

Este reactor de dos toneladas corresponde a un reactor de capacidad media entre los reactores que se utilizan industrialmente para producir la resina.

CAPITULO V

DISEÑO DE UN REACTOR COMERCIAL.

Los materiales de construcción del reactor que se seleccionaron fueron aceros inoxidable como el tipo 316 debido a que presentan las siguientes ventajas:

Resistencia a la corrosión.

Resistencia a los esfuerzos mecánicos internos debidos a compresiones o expansiones.

Gran duración bajo condiciones continuas de trabajo, durante largo tiempo.

Buenas propiedades térmicas para la transmisión de calor.

La fórmula industrial para cada operación es la siguiente:

Agua de Emulsión	1 000	Kilos
Acetato de Vinilo Monómero	1 030	"
Elvanol 5222 Media Viscosidad	50	"
Goma de Tragacanto	5	"
Peróxido de Hidrógeno al 30 %	5	"
	<hr/>	
Total	2 090	Kilos

Se consideró una densidad promedio igual a 1 Gramo/c.c. para la emulsión.

El volumen ocupado por la emulsión es de 2090 Litros.

Dimensiones del Reactor.

Las principales dimensiones que se determinaron aquí fueron el diámetro interior y la longitud.

Para determinarlas se tomó en cuenta el espacio de vapor y el espacio para el control de espuma que debe existir dentro del reactor.

Longitud: 90 pulgadas \approx 2.25 Metros.

Diámetro: 60 pulgadas \approx 1.50 Metros.

La relación longitud a diámetro es por lo tanto:

$$\frac{L}{D} = \frac{2.25}{1.50} = 1.5$$

Una vez determinadas las principales dimensiones se calculó el espesor que debe tener la pared interior del reactor para la transmisión de calor.

Se fijaron para ello la presión de vapor en la chaqueta y la fatiga-mecánica del acero inoxidable tipo 316.

$$e = \frac{P \times D}{2 \sqrt{f}}$$

- P = presión de vapor en la chaqueta = 50 Libras/pulgada²
 D = diámetro interior del reactor = 60 Pulgadas
 \sqrt{f} = fatiga mecánica del acero 316 = 4000 Libras/pulgada²
 e = espesor de pared interior en pulgadas

$$e = \frac{50 \times 60}{2 \times 4000} = \frac{3}{8} \text{ de pulgada.}$$

Cálculo del calor sensible necesario para llevar la emulsión de 30 a 60°C:

$$Q = w C_p (T_2 - T_1)$$

Q = calor sensible necesario en B.T.U.

w = peso total de la emulsión = 2090 kilos = 4598 Libras.

T₂ = temperatura final de la emulsión = 60°C = 140°F

T₁ = temperatura inicial de la emulsión = 30°C = 86°F

C_p = calor específico de la emulsión en B.T.U./Libra °F

Para obtener el calor específico de la emulsión se utilizó la siguiente ecuación:

$$M C_p = m_1 c_{p1} + m_2 c_{p2}$$

M = libras totales de emulsión = 4466

m₁ = libras de monómero = 2266

m₂ = libras de agua = 2200

c_{p1} = calor específico del monómero = 0,48 B.T.U./Libra °F

c_{p2} = calor específico del agua = 1,00 B.T.U./Libra °F

C_p = calor específico de la emulsión en B.T.U./Libra °F

Se consideró aquí a la emulsión, formada exclusivamente por agua y monómero.

El calor específico de la emulsión es por lo tanto:

$$C_p = \frac{m_1 c_{p1} + m_2 c_{p2}}{M} = \frac{2266 \times 0.48 + 2200 \times 1.0}{4466}$$

$$C_p = 0.73 \text{ B.T.U. / Libra } ^\circ\text{F}$$

El calor sensible necesario está dado por la expresión siguiente:

$$Q = 4598 \times 0.73 (140 - 86) = 181253 \text{ B.T.U.}$$

Este calor sensible para ser transmitido necesitó un tiempo de 30-minutos en las pruebas realizadas en el laboratorio, por lo tanto para obtener el calor transmitido por unidad de tiempo se tiene lo siguiente:

$$Q \times 2 = \text{calor transmitido por hora.}$$

$$Q = 181253 \times 2 = 362520 \text{ B.T.U./Hora.}$$

Este calor es suministrado al reactor mediante una caldera que proporciona el vapor necesario para la chaqueta.

Como se fijó una presión de vapor de 50 Libras/Pulgada² y el calor que hay que transmitir es 362,520 B.T.U./Hora, la caldera que se utilizará será:

$$\frac{362,520}{33,479} = 11 \text{ Caballos Vapor.}$$

Como en el comercio, la caldera más pequeña que produce vapor de 15 Libras / Pulgada², es de 20 caballos, se usará una caldera de 20 caballos con vapor de 125 Libras / Pulgada² de presión máxima de trabajo.

Ecuación de Transmisión de Calor a través de la chaqueta del reactor.

Esta ecuación permite conocer el valor del coeficiente total de transmisión de calor U.

$$Q = U A (T_2 - T_1)$$

Q == cantidad de calor transmitido a través de la chaqueta.

A == área de transmisión de calor.

T₂ == temperatura de la emulsión.

T₁ == temperatura del vapor de la chaqueta.

El área de transmisión de calor en el reactor es la siguiente:

$$A = A_f + A_l$$

A == área total de transmisión.

A_f == área del fondo del reactor.

A_l == área lateral del reactor.

$$A_f = \frac{\pi \times D^2}{4}$$

D == diámetro interno del reactor.

$$A_f = \frac{\pi \times (5)^2}{4} = 0.785 \times 25 = 20 \text{ piés}^2$$

El área lateral del reactor es la siguiente:

$$A_l = \pi \times D \times H$$

D = diámetro interno del reactor = 60 pulgadas = 5 piés

H = altura que ocupa la emulsión en el reactor.

La altura ocupada por la emulsión se calculó tomando en consideración que para recipientes cilíndricos de diámetro interior 150 centímetros - (60 pulgadas), se tiene una capacidad volumétrica de 46 litros por cada pulgada de altura del recipiente.

$$H = \frac{2090 \text{ litros}}{46} = 45 \text{ pulgadas de altura.}$$

Estas 45 pulgadas equivalen aproximadamente a 4 piés de altura.

Por lo tanto H = 4 piés.

$$A_l = \pi \times 5 \times 4 = 63 \text{ piés}^2$$

El área total de transmisión es por consiguiente:

$$A = 20 + 63 = 83 \text{ piés}^2$$

La temperatura considerada para la emulsión fué de 60°C = 140°F

Para tomar la temperatura del vapor es necesario añadir 11.2 Libras/Pulgada² a la presión fijada. Este factor corresponde a que la temperatura está dada al nivel del mar o sea a 760 mm. de presión y aquí en México la presión es de 585 mm de mercurio.

$$\text{Presión de Vapor} = 50 + 11.2 = 61.2 \text{ Libras/Pulgada}^2$$

Para esta presión de vapor se tiene una temperatura de 298°F

$$\text{Luego } T_2 = 298 \text{ °F}$$

El calor transmitido es $Q = 362520 \text{ B.T.U./Hora.}$

El valor del coeficiente total de transmisión es:

$$U = \frac{Q}{A (T_2 - T_1)} = \frac{362,520}{83 \times (298 - 140)}$$

$$U = 28 \frac{\text{B. T. U.}}{\text{pie}^2 \cdot \text{hora} \cdot \text{°F}}$$

Las resistencias que se presentan a la transmisión de calor están dadas por la ecuación siguiente:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_v} + \frac{L}{K} + \frac{1}{h_p}$$

Con la ecuación anterior se calcula el coeficiente de película para la resina.

Este coeficiente representado por h_r es la resistencia principal a la transmisión de calor.

El coeficiente de película del vapor ofrece una resistencia mínima a la transmisión de calor.

Se tomó un valor de 1500 para el coeficiente del vapor h_v .

L = espesor de pared de la chaqueta = $\frac{3}{8}$ de pulgada = 0.031 pies.

K = conductividad térmica del acero 316

Se tomó esta conductividad a una temperatura media entre el vapor y la resina.

Esta temperatura es de 219 °F = 104 °C

K = 9.4 B.T.U./Pie-hora- °F

Como el valor del coeficiente total es de 28 la ecuación anterior permite calcular el valor del coeficiente de película para la resina:

$$\frac{1}{28} = \frac{1}{1500} + \frac{0.031}{9.4} + \frac{1}{h_r}$$

$$h_r = 33 \frac{\text{B. T. U.}}{\text{pie}^2 \text{ - hora - } ^\circ\text{F}}$$

Velocidad de la flecha del agitador.

Esta velocidad se calculó en función de las condiciones de transmisión de calor obtenidas anteriormente.

Se calculó basada en la ecuación de Chilton, Drew y Jebens que relaciona los coeficientes de película aplicados a recipientes con agitación mecánica y provistos de chaqueta.

$$\frac{h_r D}{k} = 0.36 \left(\frac{L^2 N e}{\mu} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\mu}{k} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14}$$

Esta ecuación agrupa 3 grupos adimensionales que son los siguientes:

$$\frac{L^2 N e}{\mu} = \text{Reynolds} \quad \frac{c_p \mu}{k} = \text{Prandtl}$$

$$\frac{h_r D}{k} = \text{Nusselt}$$

h_r = coeficiente de película de la resina = 33 B.T.U./Pie²-Hora° F

k = conductividad térmica de la resina = 0.240 B.T.U./Pie-Hora° F

L = diámetro de agitación dentro de la resina = 3.66 Pies.

N = velocidad de la flecha del agitador en Revoluciones/Hora.

e = densidad de la resina = 62.3 Libras/Pie³

μ = viscosidad de la resina a 60° C = 6048 Libras/Pie' - Hora

μ_w = viscosidad de la resina a 104° C = 2419 Libras/Pie' - Hora

D == diámetro interno del reactor == 5 Pies.

c == calor específico de la resina == 0.73 B.T.U./Libra - °F

De la ecuación anterior se despeja la velocidad obteniéndose:

$$N = \left(\frac{\mu}{L^2 \rho} \right) \left(\frac{k_r D}{0.36 k} \right)^{1.5} \left(\frac{k}{c \mu} \right)^{0.5} \left(\frac{\mu_w}{\mu} \right)^{0.81}$$

$$N = 3634 \frac{\text{Revoluciones}}{\text{Hora}} = 61 \frac{\text{Revoluciones}}{\text{Minuto}}$$

En esas condiciones de transmisión y cuando la resina está a 60°C es cuando hay mayor oposición a la agitación, ya que la resina está en la fase de propagación y por lo tanto cuando tiene mayor viscosidad de operación.

Para el cálculo del número de Reynolds y de la potencia del motor del agitador se tomó una velocidad de 70 revoluciones/minuto, con objeto de darle al agitador cierto margen de seguridad.

Número de Reynolds Modificado Aplicado al Reactor.

$$\text{Número de Reynolds} = \frac{L^2 N \rho}{\mu}$$

L == diámetro de agitación dentro de la resina == 3.66 Pies.

N == velocidad de la flecha del agitador == 1.16 revoluciones/seg.

e === densidad de la resina en el reactor === 62.3 Libras/pie³

μ === viscosidad máxima de operación, de la resina === 1.68 Libras/Pie²-seg

$$\text{Número de Reynolds} === \frac{(3.66)^2 \times 1.16 \times 62.3}{1.68}$$

Número de Reynolds === 581

Por lo tanto se tiene un régimen de flujo, laminar.

Potencia del Motor del Agitador.

$$P === \frac{\phi N^3 Da^5}{\mu_c}$$

P === potencia del motor expresada en Pies - Libra/Segundo.

N === velocidad de la flecha en revoluciones/segundo.

Da === diámetro de agitación en la resina en pies.

El factor ϕ es un factor de potencia que depende de una serie de especificaciones debidas al tipo de agitador y a sus dimensiones.

Especificaciones del Agitador.

$$F_1 === \frac{D_t}{Da} === \frac{\text{Diámetro Interior del Reactor.}}{\text{Diámetro de Agitación en la Resina}}$$

$$F_1 = \frac{60 \text{ Pulgadas}}{44 \text{ Pulgadas}} = 1.36$$

$$F_2 = \frac{E}{D_a} = \frac{\text{Altura del agitador sobre el fondo del reactor}}{\text{Diámetro de Agitación en la Resina}}$$

$$F_2 = \frac{12 \text{ Pulgadas}}{44 \text{ Pulgadas}} = 0.227$$

$$F_3 = \frac{L}{D_a} = \frac{\text{Longitud de las hojas del agitador}}{\text{Diámetro de agitación en la resina}}$$

$$F_3 = \frac{19.5 \text{ Pulgadas}}{44 \text{ Pulgadas}} = 0.44$$

$$F_4 = \frac{W}{D_a} = \frac{\text{Anchura de las hojas del agitador}}{\text{Diámetro de agitación en la resina}}$$

$$F_4 = \frac{4 \text{ Pulgadas}}{44 \text{ Pulgadas}} = 0.091$$

$$F_5 = \frac{H}{D_a} = \frac{\text{Altura de la Resina en el Reactor}}{\text{Diámetro de Agitación en la Resina}}$$

$$F_5 = \frac{45 \text{ Pulgadas}}{44 \text{ Pulgadas}} = 1.02$$

Con estas especificaciones del agitador, se seleccionó la curva No. 10 de la gráfica de potencia del Brown (Página 507).

Se seleccionó esa curva debido a que es la curva más cercana a las condiciones de operación del agitador del reactor.

Siguiendo esa curva, para un Reynolds de 581 se encontró un factor de potencia de 1.5

$$\text{Luego } \phi = 1.5$$

$$g_c = \text{factor de conversión de la Ley de Newton} = 32.174 \frac{\text{Libras} \cdot \text{Pie}'}{\text{Lb. Fuerza} \cdot \text{Seg.}^2}$$

$$\text{Potencia} = \frac{1.5 \times (1.16)^3 \times (3.66)^5 \times 62.3}{32,174}$$

$$\text{Potencia} = 2290 \frac{\text{Pies} \cdot \text{Libra}}{\text{Segundo}} = 5.43 \text{ Caballos}$$

Debido a que las condiciones de operación del agitador del reactor, no llenaron los requisitos exactos de la gráfica del Brown, se aplicó un factor de corrección para ajustar las condiciones producidas por la gráfica:

$$\text{Factor de Corrección} = \sqrt{\frac{F_1 \times F_5 \text{ REACTOR}}{F_1 \times F_5 \text{ GRAFICA}}}$$

$$\text{Factor de Corrección} = \sqrt{\frac{1.36 \times 1.02}{1.10 \times 0.50}}$$

Factor de corrección = 1.58

Potencia efectiva del motor del agitador = $5.43 \times 1.58 = 9$ Caballos

Por lo tanto el motor del agitador deberá ser de 10 caballos de potencia. Los motores de este tipo que existen en el comercio tienen una velocidad de 1460 revoluciones/minuto, por lo tanto para tener una velocidad de 70 revoluciones/minuto en la flecha del agitador, es necesario colocar una reducción de 20 : 1.

Esta reducción se consigue mediante un sistema de piñón acoplado al motor del agitador del reactor.

Cálculo del Condensador de Reflujo para el Monómero.

Para llevar a cabo la condensación del monómero se usará un condensador tubular tipo vertical, con los vapores de monómero dentro de los tubos.

El líquido de enfriamiento es agua la cual circula fuera de los tubos.

Se consideró una temperatura de entrada para el agua = $45^{\circ}\text{C} = 113^{\circ}\text{F}$

La temperatura de salida del agua se consideró = $50^{\circ}\text{C} = 122^{\circ}\text{F}$

La diferencia de temperaturas para el agua es = $5^{\circ}\text{C} = 9^{\circ}\text{F}$

Temperatura de Saturación del monómero = $60^{\circ}\text{C} = 140^{\circ}\text{F}$

La media logarítmica de temperaturas para el condensador es:

$$(\Delta t)_m = \frac{\Delta t_1 - \Delta t_2}{2.3 \log \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}}$$

$$\Delta t_1 \quad 140 - 113 \quad 27^{\circ}\text{F}$$

$$\Delta t_2 \quad 140 - 122 \quad 18^{\circ}\text{F}$$

$$\Delta T = \frac{27 - 13}{2.3 \log \frac{27}{13}} = 20.11$$

El condensador estará compuesto por tubos de acero $\frac{1}{2}$ de pulgada de diámetro nominal, serie 40.

La longitud de los tubos del condensador es de 10 pies.

El diámetro interno de los tubos es de 0.824 pulgadas = .0686 pies.

El diámetro externo de los tubos es de 1.050 pulgadas = .0875 pies.

Espesor de pared de los tubos = .113 pulgadas = .0093 pies.

El área de transmisión de calor para cada tubo del condensador es

$$A = \pi \times D_i \times L = 3.1416 \times .0686 \times 10 = 2.157 \text{ piés}^2$$

Cantidad de calor que se transmite al condensador:

$$Q = k \times q$$

Q = calor transmitido al condensador, expresado en B.T.U./Hora

k = constante de velocidad de reacción expresada en Libras/Hora

q = calor de polimerización del acetato de vinilo en B.T.U./Libra

Se tomó aquí la mayor constante de velocidad de reacción, que se obtuvo en las tres pruebas realizadas, con el objeto de tener un condensador capaz de operar en condiciones máximas de polimerización del monómero.

La constante de velocidad de reacción transformada a Libras/Hora, es:

$$k = \frac{0.053 \times 1000 \times 86 \times 60}{454} = 602 \frac{\text{Libras}}{\text{Hora}}$$

El calor de polimerización del acetato de vinilo es de 440 B.T.U./Libra.

$$W = 602 \times 440 = 264880 \text{ B.T.U./Hora.}$$

Se calcula ahora la cantidad de monómero que se va a condensar -- en el condensador de reflujo.

$$Q = w \times L$$

Q = calor transmitido al condensador 264,880 B.T.U./Hora.

w = cantidad de monómero que se condensa expresada en Libras/Hora.

L = calor latente de vaporización del acetato de vinilo en B.T.U./Libra.

Para calcular el calor latente de vaporización del acetato de vinilo se utilizó la ecuación de Kistiakowsky para líquidos no polares.

$$\frac{L}{T} = 8.75 + 4.571 \log T$$

L = calor latente de vaporización del acetato en calorías/mol.

T = temperatura de ebullición del acetato en °K.

$$T = 60^\circ \text{C} = 333^\circ \text{K}$$

$$\frac{L}{T} = 8.75 + 4.571 \log 333$$

$$\frac{L}{333} = 20.28$$

$$L = 20.28 \times 333 = 6753 \text{ calorías/mol.}$$

Transformando este calor latente obtenido a B.T.U./Libra se tiene:

$$L = \frac{6753 \times 454}{86 \times 252} = 141 \frac{\text{B.T.U.}}{\text{Libra}}$$

La cantidad de monómero que se condensa es la siguiente:

$$w = \frac{Q}{L} = \frac{264,880}{141} = 1879 \frac{\text{Libras}}{\text{Hora}}$$

La cantidad de agua que maneja el condensador se calcula a partir del calor que se transmite en el condensador.

$$Q = W \times C_p (T_s - T_e)$$

Q = calor transmitido en el condensador = 264,880 B.T.U./Hora.

W = cantidad de agua que maneja el condensador expresada en Libras/Hora.

C_p calor específico del agua = 1.0 B.T.U./Libra - °F

T_s temperatura de salida del agua = 122 °F

T_e temperatura de entrada del agua = 113 °F

$$W = \frac{Q}{C_p (T_s - T_e)} = \frac{264880}{1.0 \times 9} = 29431 \frac{\text{Libras}}{\text{Hora}}$$

La cantidad de agua que maneja el condensador expresada en flujo volumétrico:

$$W = \frac{W}{e} = \frac{29431}{62.3 \times 3600} = 0.131 \frac{\text{Pies}^3}{\text{Segundo}}$$

Para calcular la transmisión de calor en el condensador se sigue el método de tanteos.

Se supone por lo tanto un valor de 60 para el coeficiente total de transmisión de calor U_i .

$$Q = U_i \times A_i \times (\Delta t)_m$$

Q = calor transmitido = 264,880 B.T.U./hora.

$(\Delta t)_m$ = media logarítmica de temperaturas = 22 °F

A_i = área a través de la cual se efectúa la transmisión en pies²

El área interna de transmisión de calor en el condensador representa las dimensiones y el número de tubos necesarios para condensar el momento.

$$A_i = \frac{Q}{U_i (\Delta t)_m} = \frac{264,880}{60 \times 22} = 201 \text{ Pies}^2$$

El número de tubos necesarios para condensar está dado por:

$$N = \frac{A_i}{\text{Area de cada tub}} = \frac{201}{2.157} = 93 \text{ Tubos}$$

La temperatura de la película es de 110°F .
 h_o valor base dado en función de la velocidad de evaporación. M

Según Stoever para una velocidad de evaporación de 9.0 Libras/Hora-pié² corresponde un valor de $h_o = 800 \text{ B.T.U./pie}^2 - \text{Hora} - ^{\circ}\text{F}$.

El factor de corrección debido a la temperatura F_t tiene un valor de 1.016 para una temperatura de 110°F .

El factor de corrección debido a la altura de los tubos F_N tiene un valor de 1.00 para tubos de 10 piés de altura.

El coeficiente de película para el monómero tiene un valor de:
 $h_m = 0.29 \times 800 \times 1.016 \times 1.00 = 236 \text{ B.T.U./Pie}^2 - \text{hr} - ^{\circ}\text{F}$

El espesor de pared de los tubos es de 0.0094 piés.

La conductividad térmica del acero a 110°F es $9.4 \text{ B.T.U./Pie} - \text{hr} - ^{\circ}\text{F}$

Como se supuso un valor de $U_i = 60$ y el diámetro externo de los tubos es de 0.0875 piés, y el diámetro interno es 0.0686 se puede calcular ahora el valor del coeficiente de película para el agua fuera de los tubos.

$$60 = \frac{1}{\frac{1}{236} + \frac{0.0094}{9.4} + \frac{0.0686}{0.0875 h_a}}$$

El coeficiente de película para el agua fuera de los tubos es:

$$h_a = 68.9 \text{ B.T.U./Pie}^2 - \text{Hora} - ^{\circ}\text{F}$$

Para comprobar el método de tanteos se calcula ahora el coeficiente de película para el agua fuera de los tubos.

Se calcula aplicando la ecuación para líquidos que se calientan fuera de los tubos con flujo paralelo a ellos.

Para aplicar esta ecuación al condensador de monómero, es necesario utilizar la ecuación para líquidos que se calientan en el interior de los

tubos del condensador, con flujo turbulento, substituyendo en ella el diámetro interior por un diámetro equivalente.

Este diámetro equivalente, es el diámetro por donde fluye el agua en el condensador de reflujo.

$$\frac{h_a D_E}{k} = 0.225 \left(\frac{D_E V \rho}{\mu} \right)^{0.8} \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)^{0.4}$$

D_E = diámetro equivalente por donde circula el agua fuera de los tubos

V = velocidad del agua fuera de los tubos, expresada en Piés/Hora.

h_a = coeficiente de película para el agua.

k = conductividad térmica del agua a 110°F

C_p = calor específico del agua a 110°F

e = densidad del agua a 110°F

μ = viscosidad del agua a 110°F expresada en Libras/Pié-Hora

Las propiedades para el agua a la temperatura de 110°F son las siguientes:

$$C_p = 1.0 \text{ B.T.U./Libra} - ^\circ\text{F}$$

$$k = 0.3665 \text{ B.T.U./Pié} - \text{Hora} - ^\circ\text{F}$$

$$e = 62.3 \text{ Libras/Pié}^3$$

$$\mu = 0.6205 \text{ centipoises} \times 1.40 \frac{\text{Libras}}{\text{Pié} - \text{Hora}}$$

Diámetro equivalente para el agua fuera de los tubos.

Teniendo en cuenta la velocidad con que fluye el agua fuera de los tubos se supuso un valor de 16 pulgadas al diámetro de la coraza externa - del condensador.

Area Transversal Externa del Condensador sin Tubos:

$$A_c = \frac{\pi D_c^2}{4}$$

A_c == área transversal del condensador sin tubos.

D_c == diámetro de la coraza externa del condensador.

D_c == 16 pulgadas == 1.33 pies.

$$A_c = \frac{\pi \times (1.33)^2}{4} = 1.403 \text{ Pies}^2$$

Area Transversal que ocupan los tubos dentro del condensador:

A_t == área transversal de cada tubo por número de tubos.

$$A_t = \frac{\pi \times D_e^2}{4} \times N$$

D_e == diámetro externo de los tubos == 0.0875 Pies.

N == número de tubos del condensador = 93

$$A_t = \frac{\pi \times (0.0875)^2}{4} \times 93 = 0.558 \text{ Pies}^2$$

El área por donde fluye el agua en el condensador es la siguiente:

$$A_a = A_c - A_t = 1.403 - 0.558 = 0.845 \text{ Pies}^2$$

A partir del área por la cual fluye el agua se obtiene ahora el diámetro equivalente para el agua.

$$D_E = \frac{4 \times A_a}{P}$$

D_E = diámetro equivalente expresado en pies.

A_a = área por la cual fluye el agua en el condensador, en Pies^2

P = perímetro total de los tubos.

P = perímetro de cada tubo x número de tubos.

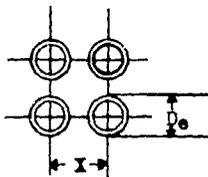
$$P = \pi \times D_o \times N = 3.1416 \times 0.0875 \times 93 = 25.564 \text{ Pies.}$$

$$D_E = \frac{4 \times 0.845}{25.564} = 0.132 \text{ Pies} = 1.584 \text{ Pulgadas.}$$

La distribución de los tubos dentro del condensador es la siguiente:

Se rolarán 4 grupos verticales de 23 tubos cada uno con un tubo central concéntrico al cuerpo externo del condensador.

Con objeto de facilitar la limpieza del condensador y de prevenir las acumulaciones de polímero en su interior, la distribución asignada a los tubos dentro de la coraza externa del condensador es la siguiente:



Por la gráfica número 30 de la página 95 del Stoeber se obtiene la separación necesaria que debe existir entre los tubos.

Para un diámetro equivalente de 1.584 pulgadas, y un diámetro exterior de 1.050 pulgadas, se obtiene el siguiente valor:

$$\frac{X}{D_e} = \frac{\text{Separación de centro a centro entre los tubos}}{\text{Diámetro externo de los tubos}} = 1.43$$

Como el diámetro externo es de 1.050 pulgadas, los tubos deberán tener una separación de centro a centro, igual a 1.50 pulgadas.

Esto equivale a tener una separación entre las paredes externas de cada tubo, de 0.45 pulgadas.

Velocidad del Agua fuera de los Tubos:

$$V = \frac{G}{A_a}$$

V == velocidad del agua en Pies/Hora.

G == gasto volumétrico del agua en el condensador == 0.131
Pies³/Segundo.

A_a == área a través de la cual fluye el agua == 0.845 Pies²

$$V = \frac{0.131}{0.845} = 0.155 \frac{\text{Pies}}{\text{Segundo}} = 558 \frac{\text{Pies}}{\text{Hora}}$$

Substituyendo los valores obtenidos en la ecuación del coeficiente -
de película para el agua se obtiene:

$$\frac{h_a \times 0.132}{0.3665} = 0.225 \left(\frac{0.132 \times 558 \times 62.3}{1.4} \right)^{0.8} \left(\frac{1.0 \times 1.4}{0.3665} \right)^{0.4}$$

$$\text{Reynolds} = 3278$$

$$\text{Prandtl} = 3.8199$$

El reynolds así obtenido indica que el flujo del agua en el condensador, es turbulento

$$\frac{h_a \times 0.132}{0.3665} = 0.225 (3278)^{0.8} (3.8199)^{0.4}$$

El valor calculado para el coeficiente de película del agua mediante esta ecuación fué de 69.4 B.T.U./Pie² - Hora - °F.

Este valor de h_a es un valor aceptable con el valor de 68.9 que se había supuesto al asignarle un valor de 60 al coeficiente total de transmisión de calor referido al área interna de transmisión U_i .

Por lo tanto queda comprobado así el método de tanteos que se desarrolló para el cálculo del condensador de reflujo.

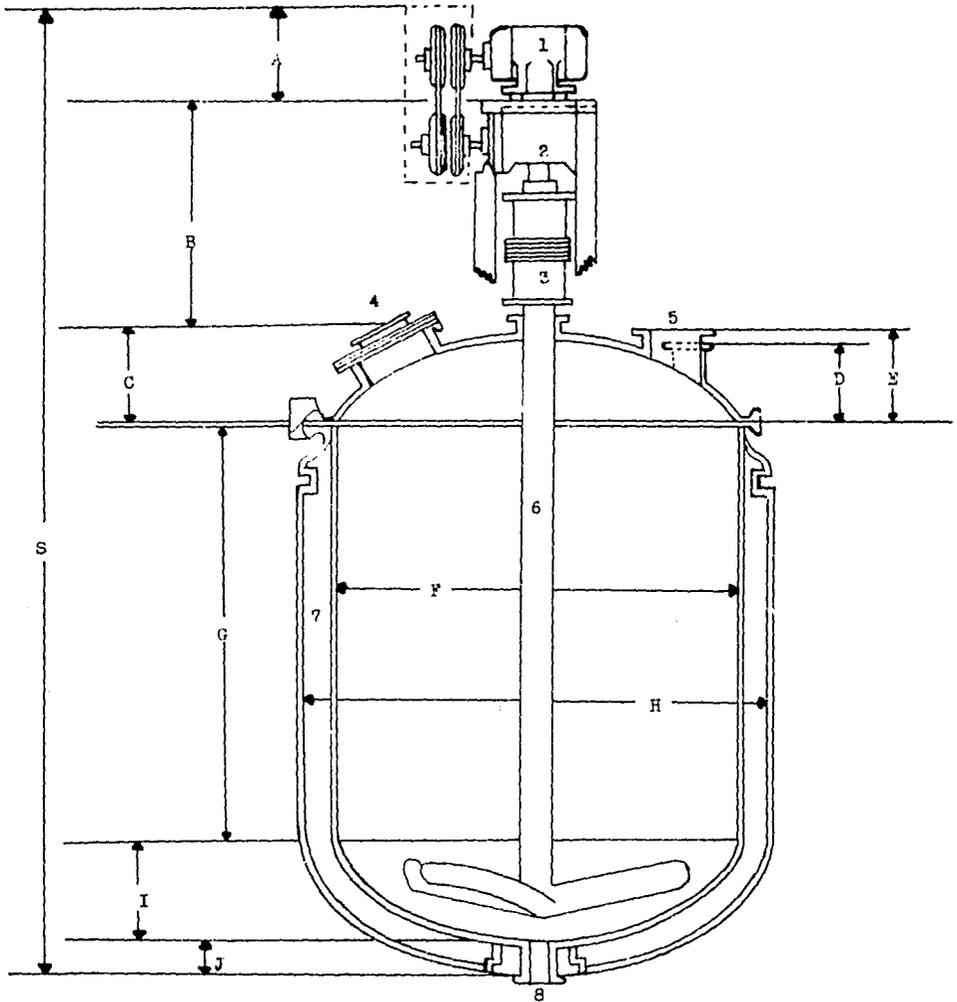
Se utilizarán mamparas del lado de los tubos aumentando así la velocidad del agua en el condensador, con lo cual queda aumentado el valor de h_a .

Consideraciones Finales para el Condensador.

No obstante que los condensadores horizontales poseen mayor capacidad para la transmisión de calor, se seleccionó un condensador vertical, debido a que presenta la ventaja de tener mayor facilidad de drenaje.

Aunque la condensación del monómero fuera de los tubos, aumentaría la capacidad de transmisión de calor en un 50 %, se condensará dentro de los tubos, porque así se impide toda acumulación de polímero formado, dentro del condensador, lo cual facilita ampliamente la limpieza y funcionamiento del condensador.

ESQUEMA DEL REACTOR DE POLIMERIZACION.

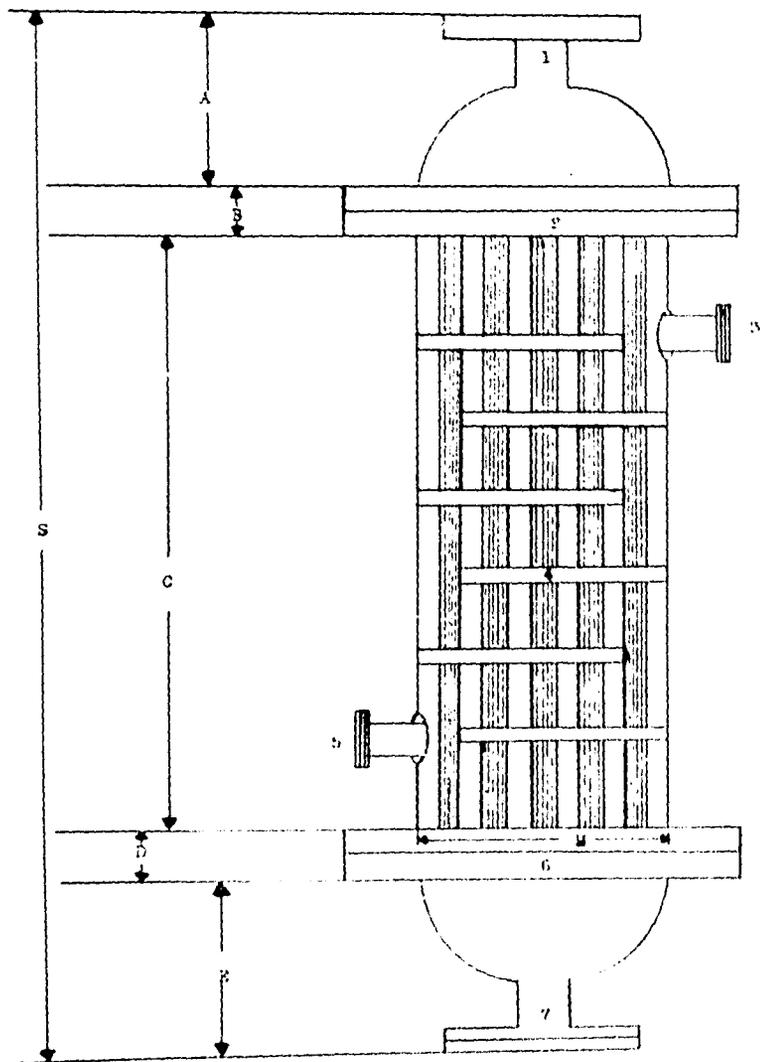


En el esquema de la página anterior:

A	40.0	centímetros	(16 pulgadas)
B	77.5	"	(31 ")
C	35.5	"	(14 ")
D	30.0	"	(12 ")
E	34.375	"	(13.75 ")
F	150	"	(60 ")
G	155	"	(61 ")
H	165	"	(66 ")
I	38.0	"	(15 ")
J	7.5	"	(3 ")
S	350	"	(140 ")

- 1 Motor del Agitador
- 2 Sistema de Reducción de Velocidad.
- 3 Estopero del Reactor.
- 4 Orificio de Carga del Reactor.
- 5 Conexión al Condensador de Reflujo.
- 6 Agitador de tres hojas con un diámetro de agitación de 44 -
pulgadas.
- 7 Chaqueta del Reactor.
- 8 Tubería de desoarga del reactor = 3 Pulgadas = 7.5 Cm.

ESQUEMA DEL CONDENSADOR DE REFLUJO.



En el esquema de la página anterior:

A	20.0	centímetros	(8 pulgadas)
B	10.0	"	(4 ")
C	300	"	(120 ")
D	10.0	"	(4 ")
E	20.0	"	(8 ")
H	40.0	"	(16 ")
S	360	"	(144 ")

- 1 Contacto del condensador con la atmósfera.
- 2 Junta superior de la coraza
- 3 Tubería de salida para el agua. Tubería de 3 pulgadas de -- diámetro.
- 4 mamparas en forma de media luna, para la circulación del - agua.
- 5 Tubería de entrada del agua. Tubería de 3 pulgadas de diámetro.
- 6 Junta inferior de la coraza
- 7 Conexión del condensador, al reactor de polimerización.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES.

La reacción de polimerización del acetato de vinilo en emulsión, es una reacción sumamente compleja desde el punto de vista cinético, ya que - todavía no se ha definido con claridad cuáles son los lugares exactos, en - los cuales se va llevando a cabo la reacción de polimerización.

La concentración de catalizador no afecta a la constante de velocidad de reacción para la fase de propagación de la reacción.

El cambio de concentración de catalizador afectó exclusivamente al período de iniciación de la reacción.

La reacción de polimerización del acetato, es fuertemente exotérmica por lo cual es necesario mantener un control estrecho de la temperatura de reacción, lo cual se consigue con un condensador adecuado para reflujar el monómero que se evapora en el reactor.

El calor de reacción, es suficiente para terminar toda la reacción, después de la fase de propagación.

El régimen de flujo y la agitación mecánica son factores determinantes para obtener un determinado tamaño de partícula, en la resina terminada.

Las principales dificultades que se presentan durante la reacción, - son el aglutinamiento de la resina y pérdidas de monómero por falta de eva

poración controlada, la cual es debida a su vez, a variaciones bruscas en la temperatura de reacción.

Las propiedades de la resina tales como viscosidad, peso molecular, adhesión, % de sólidos, tamaño de partícula, etc, dependen de los reactivos usados y del tipo de reacción que se quiera obtener.

El diseño del equipo de polimerización se basó en la reacción efectuada en el laboratorio.

Para diseñar el reactor, se tuvieron en cuenta muchas consideraciones de tipo técnico, debido a que el diseño estuvo basado en ecuaciones de ingeniería química con ciertas modificaciones.

Por lo tanto el diseño del equipo, supuso la resolución a problemas tales como flujo de fluidos aplicado a recipientes con agitación, transmisión de calor, etc.

Los datos termodinámicos para la resina, fueron calculados en forma aproximada en algunos casos, por no existir valores concretos para el acetato de vinilo.

El condensador fué diseñado de acuerdo con la velocidad de polimerización obtenida en las pruebas del laboratorio, y teniendo en cuenta las condiciones prácticas que presenta la operación de condensación del monómero en la polimerización.

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA.

- 1) Paul J. Flory
Principles of Polymer Chemistry
Cornell University Press. New York 1953
- 2) Bovey, Kolthoff, Medalia and Meehan
Emulsion Polymerization
Interscience Publishers Inc. New York 1955
- 3) Billmeyer
Textbook of Polymer Chemistry
Interscience Publishers Inc. New York 1957.
- 4) Paul Becher
Principles of Emulsion Technology
Reinhold Pilot Book 1955.
- 5) R.E. Burk, Oliver Grummit
High Molecular Weight Organic Compounds
Interscience Publishers Inc. New York 1949
- 6) E. Earl Royals
Advanced Organic Chemistry
Prentice Hall Inc. 1956
- 7) Loyal Clarke
Manual for Process Engineering Calculations.
Mc. Graw Hill Book Company Inc. 1947.
- 8) Mc. Cabe and Smith
Unit Operations of Chemical Engineering
Mc. Graw Hill Company Inc. 1956.

P.H. Groggins.

- 9) **Unit Processes in Organic Synthesis.**
Mc. Graw Hill Book Company Inc. 1958.

Donald Q. Kern

- 10) **Process Heat Transfer**
Mc. Graw Hill Book Company Inc. 1950.

Herman J. Stoever

- 11) **Applied Heat Transmission**
Mc. Graw Hill Book Company Inc. 1941

George Granger Brown.

- 12) **Unit Operations**
John Wiley & Sons, Inc. 1953

John H. Perry

- 13) **Chemical Engineers Handbook**
Mc. Graw Hill Book Company 1950.