

PRESIDENTE: DR. HECTOR SOBOL ZASLAV  
VOCAL : DR. HELIO FLORES  
SECRETARIO: DR. JOSE JUAN MORALES ROMAN  
1er. SUPLENTE: I.Q. FERNANDO ITURBE HERMANN  
2do. SUPLENTE: QUIM. MARGARITA GONZALEZ TERAN

Sitio donde se desarrolló el tema:

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES DE LA FACULTAD DE  
QUIMICA (UNAM).

ASESOR DEL TEMA: DR. HECTOR SOBOL ZASLAV.

SUSTENTANTES:

ALBERTO GARCIA SANCHEZ  
JAVIER RIVERA ORTIZ



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

Mi agradecimiento a la División de Estudios Superiores De La Facultad de Química UNAM por las facilidades prestadas para el desarrollo de este trabajo.

I N D I C E

CAPITULO	I.-	
		Introducción
CAPITULO	II.-	
		Generalidades.
		Definición de polímeros
		Clasificación de los polímeros
		Concepto de Funcionalidad
		Procesos de Polimerización
		Peso Molecular
CAPITULO	III.-	
		Análisis de las Materias Primas.
		Diciclopentadieno.
		Aceites secantes.
		Aceite de Ricino Deshidroxilado.
CAPITULO	IV.-	
		Reacciones principales.
CAPITULO	V.-	
		Parte experimental
		Selección del equipo utilizado en el laboratorio.
		Diseño y selección del Proceso
		Resumen de los principales expe- rimentos.
		Conclusión de los experimentos.
CAPITULO	VI.-	Teoría del diseño de copolímeros, por rela- ciones de reactividad.

CAPITULO VII.-

Estudio cinético de la copolimerización.  
Polimerización por adición iónica.  
Mecanismo catiónico.  
Estudio cinético.  
Análisis de datos.

CAPITULO VIII.-

Caracterización del polímero.  
Viscosidad relativa.  
Distribución del Peso Molecular.

CAPITULO IX.-

Descripción del equipo.  
Estimación y calculo del reactor  
Cálculo del condensador.

CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

C A P I T U L O   I

## I N T R O D U C C I O N .

-----

Los copolímeros de dicitlopentadieno con aceites secantes, han despertado gran interés en la industria de los recubrimientos de superficie (pinturas y barnices) desde hace algunos años. Aún no puede predecirse que impacto industrial llegarán a tener estos nuevos vehículos y cuál será su importancia como componentes respecto de otros formadores de películas para la fabricación de materiales de recubrimiento de superficies. Estos copolímeros cuando se diseñan apropiadamente presentan sobre las resinas alquidales ventajas económicas y de calidad.

En la literatura se reportan <sup>(1-7)</sup> procesos para obtener estos copolímeros de aceites secantes-dicitlopentadieno por medio de condiciones de presión y temperatura elevadas, sin embargo los productos así obtenidos tienden a ser poco flexibles, de baja adhesión y de un alto color. El problema planteado en éste trabajo consiste en diseñar un proceso catalítico que permita abatir dichas condiciones y utilizar equipo ya existente en las industrias para la obtención de resinas, como por ejemplo el usado en la fabricación de resinas alquidales, así como también obtener un producto que no presente las desventajas antes mencionadas.

Los aceites secantes más utilizados para la elaboración de éstos copolímeros, son el aceite de tung y el de linaza, o una mezcla de ambos; se observa sin embargo, que el producto con éstos forma películas quebradizas y que amarillean con el transcurso del tiempo. Se pretende mejorar las propiedades de las películas utilizando un aceite secante más adecuado y que además éstos copolímeros tengan algunas propiedades de gran importancia en el acabado final de una pintura o barniz, tal como dureza, adhesión al sustrato, resistencia a los álcalis, al agua, al amarilleo, estabilidad-

y durabilidad a la intemperie así como rapidez de secamiento, conservando su flexibilidad. Como se verá más adelante, el aceite seleccionado es el aceite de ricino deshidroxilado (llamado comunmente - deshidratado).

Lo anterior, aunado a la facilidad de abastecimiento de las materias primas, hacen de este tipo de copolímeros un producto industrial de mucha potencialidad para usos más extensos y con mejores propiedades en el producto final.



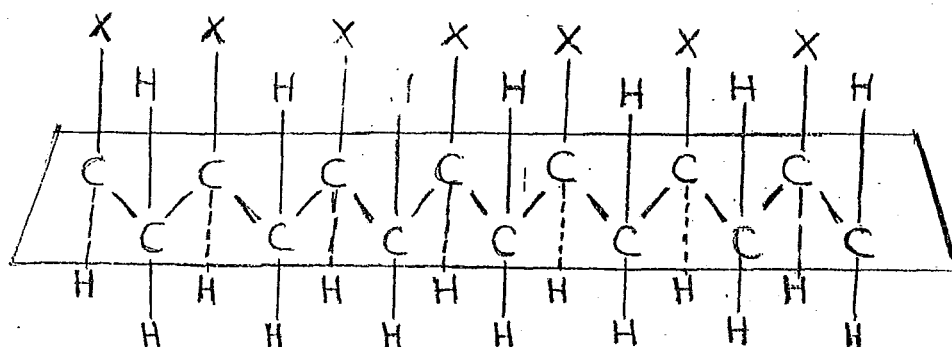
C A P I T U L O    I I



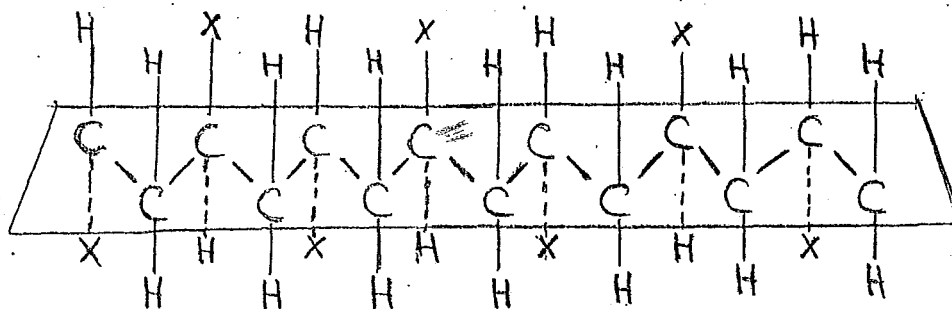


Tanto los homopolímeros como los copolímeros pueden obtenerse con diferentes configuraciones estereoquímicas (8):

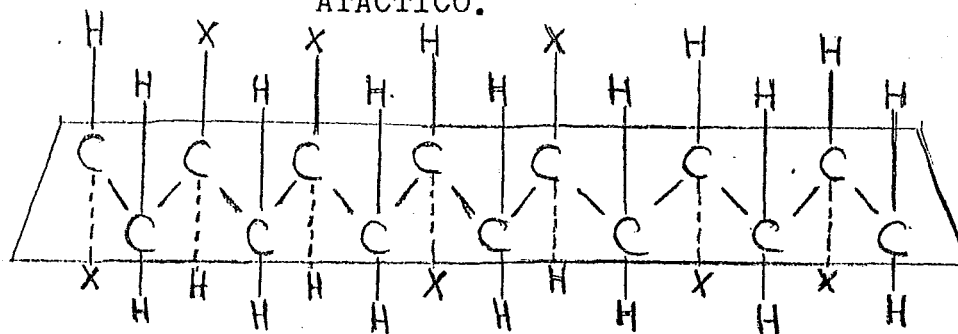
ISOTACTICO.



SINDIOTACTICO.



ATACTICO.

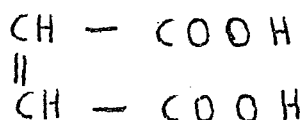


Cada una de estas formas estereoquímicas presentan diferentes propiedades mecánicas, fisicoquímicas y eléctricas.

### Concepto de Funcionalidad.-

Este concepto fué desarrollado por Carothers, Kienle, Bradley y otros investigadores <sup>(9)</sup> y es fundamental ya que -- determina el tipo de estructura que puede obtenerse pues la -- "funcionalidad en una molécula es el número de grupos reactivos que ésta contiene y a través de los cuales puede reaccionar y enlazarse con otras moléculas". Se dice que un monómero es monofuncional, bifuncional o polifuncional, cuando contiene uno, o dos, o varios grupos funcionales.

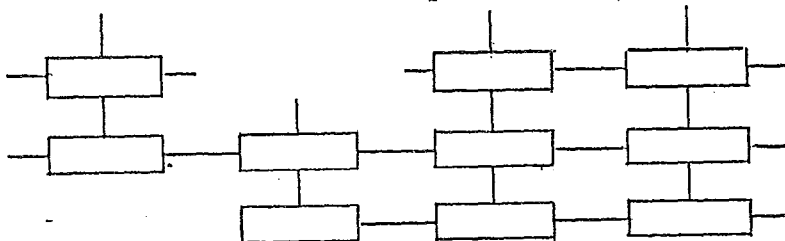
En ocasiones existe diferencia entre la funcionalidad real y la potencial de una molécula, por ejem: el ácido maléico tiene dos grupos carboxílicos y por lo tanto es bifuncional en una reacción de esterificación simple, sin embargo, la doble ligadura bajo condiciones apropiadas puede reaccionar por adición y formar otros dos enlaces que hacen al ácido maléico potencialmente tetrafuncional.



Si denominamos a  $F$  y  $F'$  como diferentes grados de funcionalidad de los monómeros reaccionantes, se pueden presentar los siguientes casos en una reacción de polimerización:

a)  $F = 3$  ;  $F' = 2$

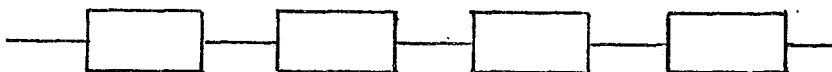
En este caso se forman polímeros con reticulacion, <sup>ter</sup>mofijos



Lo mismo sucederá para  $F=3$ ;  $F'=3$ .

b)  $F=2$  ;  $F'=2$

En este caso se forman macromoléculas lineales termoplásticas.



c)  $F=1$  ;  $F'=1$

En estas condiciones no hay formación de polímero ya que se trata de una reacción simple:



### Proceso de Polimerización

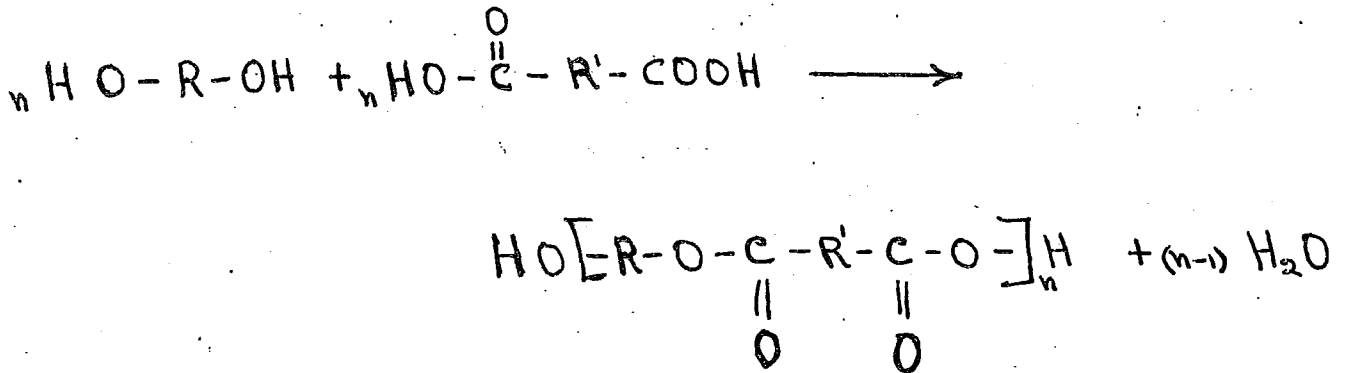
Los procesos de polimerización se pueden dividir en dos grupos principales: polimerización por condensación y polimerización por adición.

Los polímeros de condensación se forman de monómeros que contienen más de un sitio reactivo es decir, son moléculas bifuncionales y polifuncionales y durante el proceso de polimerización una molécula pequeña tal como agua, metanol, ácido clorhídrico, se elimina.

a.- Reacciones de Policondensación

Las policondensaciones son reacciones de equilibrio; para lograr el desplazamiento favorable de la reacción hacia la formación del polímero se debe eliminar el compuesto condensado de bajo peso molecular que se forma en la reacción.

Las fases de la formación de una cadena de polímeros son esencialmente iguales. Esto significa que la reactividad de los grupos terminales no depende del peso molecular de la cadena a que se hallan ligados. Por ejemplo, la primera etapa en la formación de un poliéster involucra la siguiente reacción.

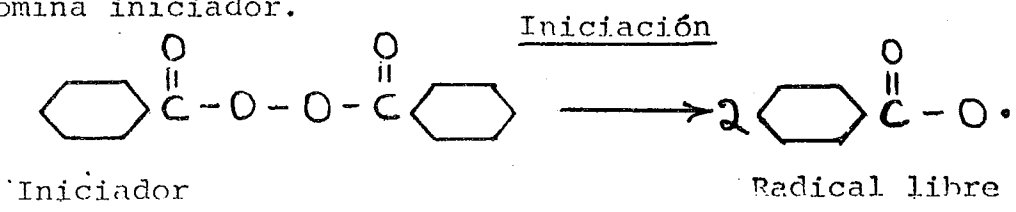


La reacción continúa hasta que alguno de los reactivos se consume totalmente.

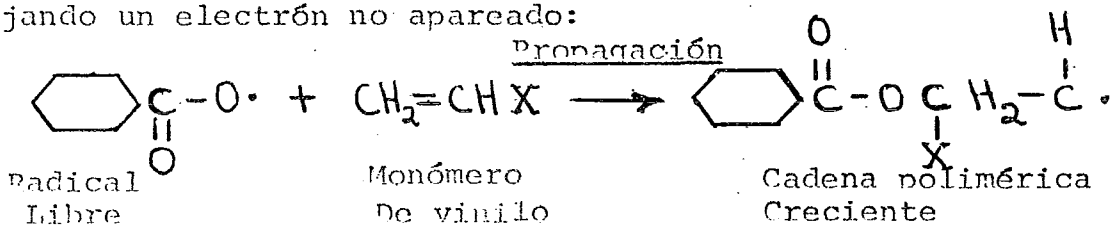
b.- Reacciones de Poliadicción.

Esta polimerización se efectúa entre moléculas que contiene dobles y triples ligaduras y también en moléculas bifuncionales producidas por la apertura de estructuras cíclicas. Consisten en reacciones en cadena en las cuales el portador activo del eslabón puede ser un ión o un radical libre.

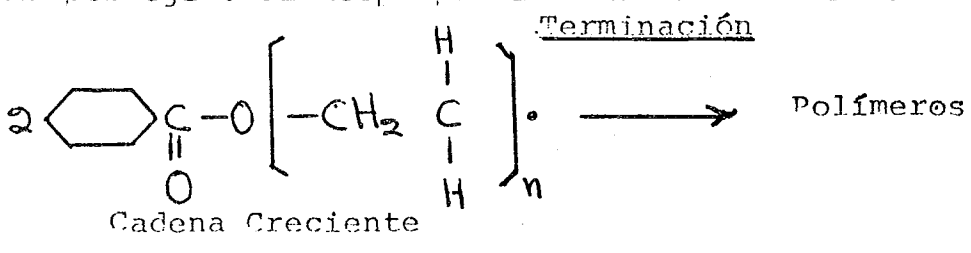
Por ejem. la adición \*puede iniciarse si un radical libre se genera al descomponerse un material relativamente inestable que se denomina iniciador.



El radical libre es capaz de reacción con cualquier monómero de vinilo abriendo la doble ligadura de éste, adhiriéndose y dejando un electrón no apareado:



Finalmente, dos radicales libres reaccionan entre sí para aniquilar mutuamente la actividad de crecimiento y formar una sola macromolécula polimérica (existen otros tipos de terminación como por ejem. el desproporcionamiento (10) etc.



\*La iniciación puede ser también del tipo iónico con sus mecanismos particulares (2).



## Peso Molecular.-

El peso molecular es de vital importancia para el estudio de las propiedades de aplicación de los polímeros. En los dos tipos de polimerización, por condensación y adición, el tamaño del polímero está determinado por eventos ocurridos al azar. En polimerizaciones por condensación, el largo de la cadena, es determinado por la disponibilidad de grupos reactivos en los extremos de las cadenas en crecimiento. En el caso de polimerización por radicales libres\*, el largo de la cadena está determinado por la disponibilidad de grupos reactivos en el extremo de la cadena en crecimiento. En el caso de polimerización por radicales libres, el largo de la cadena está determinado por el tiempo durante el cual la cadena crece antes del evento de chocar y reaccionar con otro radical libre. En cada caso el producto polimérico contiene moléculas de diferentes longitudes de cadena. Un valor experimental del peso molecular representará siempre cantidades promedio.

Una muestra de polímero contiene cadenas moleculares poliméricas con gran diversidad de pesos moleculares distintos, como se ilustra en la figura #1 (Distribución de Pesos Moleculares), por lo tanto, pueden considerarse diferentes tipos de promedio.

Para caracterizar a los polímeros, es necesario determinar su peso molecular que en realidad será un promedio de los pesos moleculares de las diferentes cadenas moleculares poliméricas.

El peso molecular número promedio  $\bar{M}_n$ , se define como el peso de la muestra total dividido entre el número de moléculas que lo forman:

$$\bar{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} \quad (1)$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (2)$$

\*Esto ocurre también en las polimerizaciones iónicas con sus mecanismos particulares de terminación (11)

donde  $n_i$  es el número de moléculas de Peso Molecular  $M_i$ .

Este tipo de promedio está basado en la determinación de cualquier propiedad coligativa, por ejem, presión osmótica, crioscopia, ebulloscopia etc. (12).

El peso molecular Peso Promedio ó Peso Molecular Ponderal  $\bar{M}_w$  se define como:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (3)$$

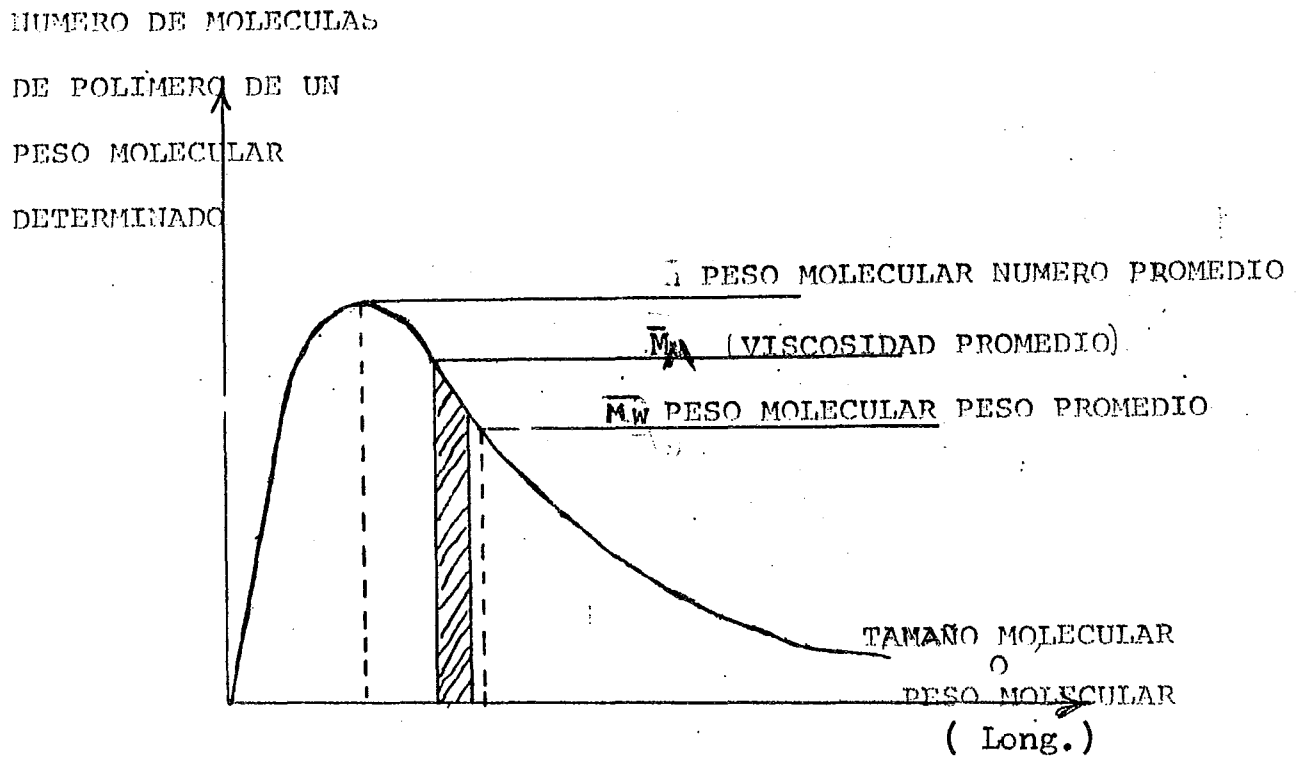
Este promedio se obtiene por medio de la dispersión de la luz, centrifugación, sedimentación en soluciones de polímeros, etc. (13).

El Peso Molecular  $\bar{M}_w$  es siempre mayor que  $\bar{M}_n$ , excepto para una muestra en la cual todas las moléculas tengan el mismo peso, de modo que  $\bar{M}_n = \bar{M}_w$ .

La relación de  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  proporciona una idea aproximada de la distribución de los pesos moleculares (dispersión).

El peso molecular que se obtiene al utilizar el método de Cromatografía por permeación en gel (G.P.C.)\* puede ser numeral o ponderal dependiendo del estándar utilizado para calibrar la columna.

\* Un excelente resumen de este novedoso método se encuentra en: Cazes J., J. Chem. Educ., Vol. 43, (7) Julio 1968 y (8), Agosto de 1966.



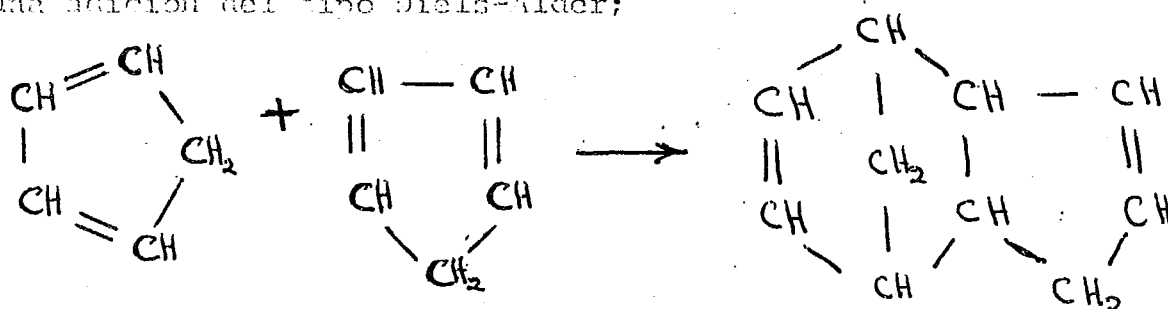
DISTRIBUCION TIPICA DE PESOS MOLECULARES DE UN POLIMERO (14)

(Fig.1 )

C A P I T U L O   I I I

## Dicicloentadieno:

El dicicloentadieno <sup>(15)</sup>, una de las materias primas en la fabricación del caucho sintético obtenido en el presente trabajo, es el producto de la dimerización de dos moléculas de cicloentadieno; el monómero del cicloentadieno se dimeriza espontáneamente a la temperatura ambiente y la reacción de dimerización comprende una adición del tipo Diels-Alder;



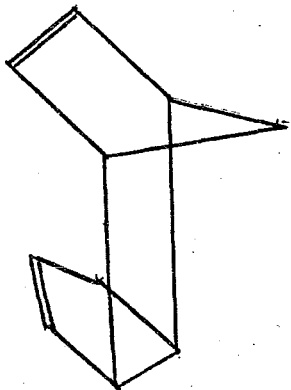
El dímero se presenta en forma de cristales incoloros los cuales funden a 32 - 33 °C y tienen olor alcanforado. A temperaturas mayores el líquido es de color amarillento.

## Estereoisómeros del dicicloentadieno:

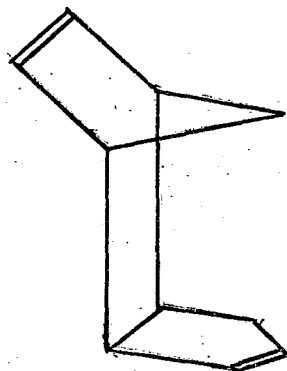
El dicicloentadieno presenta dos estereoisómeros: uno endo y otro exo.

La forma endo se presenta o se produce durante la dimerización a temperatura ambiente. Cuando la dimerización se realiza a unos 150 °C, se puede aislar el isómero exo. A 100 °C aproximadamente el monómero de dicicloentadieno se dimeriza en una mezcla de los dos estereoisómeros con preponderancia del isómero endo, la forma de presentación comercial del dicicloentadieno es precisamente una mezcla de ambas. El dicicloentadieno endo funde a 32°C y la forma exo a 10°C. El dicicloentadieno se desdobra a su forma monomérica a 170°C.

Endo



Exo



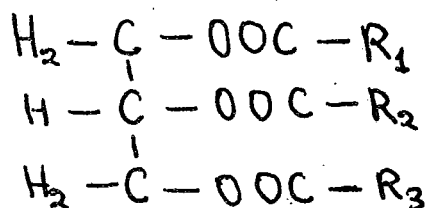
### Propiedades Físicas del Diciclo-pentadieno:

Estado Físico (temperatura ambiente). Cristales incoloros.

Olor . . . . .	Alcanforado
Peso específico . . . . .	0.977,35/4 °C
Punto de ebullición a 1 atm . . . . .	170°C
Punto de fusión . . . . .	32-33°C
Indice de refracción $n_D^{35}$ . . . . .	1.5061
Calor de combustión . . . . .	1378.4 Kcal/mol
Calor de vaporización . . . . .	9.2 Kcal/mol
Calor de fusión . . . . .	0.5 Kcal/mol

## ACEITES SECANTES.

Los aceites secantes (16) y semisecantes están químicamente constituidos por una mezcla de triglicéridos de ácidos grasos saturados y no saturados en los cuales la cadena de los ácidos pueden ser iguales o diferentes y sus propiedades dependerán de la clase y cantidad del ácido cuya existencia sea preponderante en el triglicérido. La estructura general de los triglicéridos es la siguiente:



donde  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  representan los ácidos grasos. Estos ácidos contienen generalmente 18 átomos de carbono.

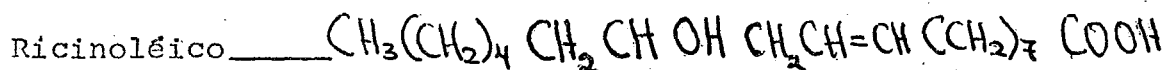
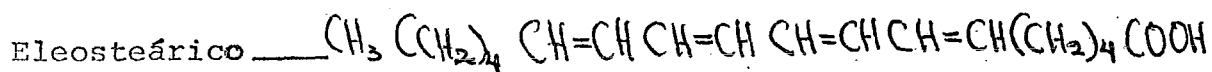
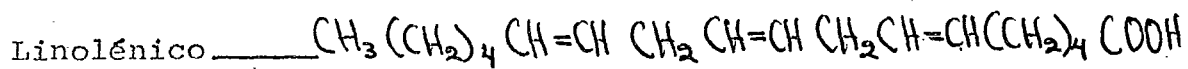
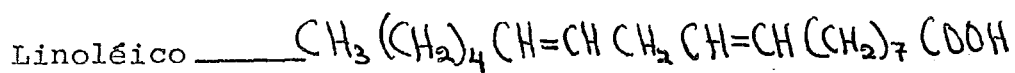
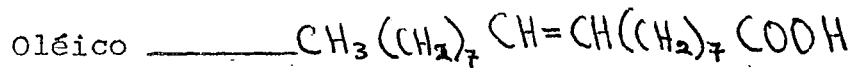
Principales ácidos presentes en un triglicérido:

Saturados:

Cábrico	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{18} \text{C O O H}$
Laúrico	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{20} \text{C O O H}$
Mirístico	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{22} \text{C O O H}$
Palmítico	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{24} \text{C O O H}$
Esteárico	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{26} \text{C O O H}$

Insaturados:

---







Respecto a los ácidos grasos no conjugados, se cree que por ejm. en la polimerización térmica, la reacción inicial, es una isomerización de las insaturaciones a posiciones conjugadas seguida de adición diénica. En las Tablas (1,2) representan algunas propiedades y características de aceites secantes.

La variación del grado de insaturación permite una graduación en las propiedades de la película ya polimerizada por ejm. las propiedades de aceite de ricino deshidroxilado, tales como tiempo de secado, velocidad de polimerización resistencia al agua y a los álcalis, son intermedias entre las del aceite de linaza y de tung, producen películas más blandas pero son sin embargo, superiores en lo que respecta a elasticidad y adhesión al sustrato. Por carecer de ácidos grasos con triple insaturación, su resistencia al amarilleo es sobresaliente. Por éstas ventajas, además de servir como plastificante en el producto terminado aun en minúsculas cantidades en su forma sin deshidroxilar, el aceite de ricino deshidroxilado se seleccionó como componente del copolímero a estudiar en el presente trabajo.

#### Aceite de Ricino Deshidroxilado (deshidratado).

La deshidratación del aceite de ricino se produce por extracción en el ácido ricinoleico de un grupo hidroxilo y un átomo de hidrógeno adyacente a él, para formar agua y el ácido 9:10, 11:12-octadecadienóico.

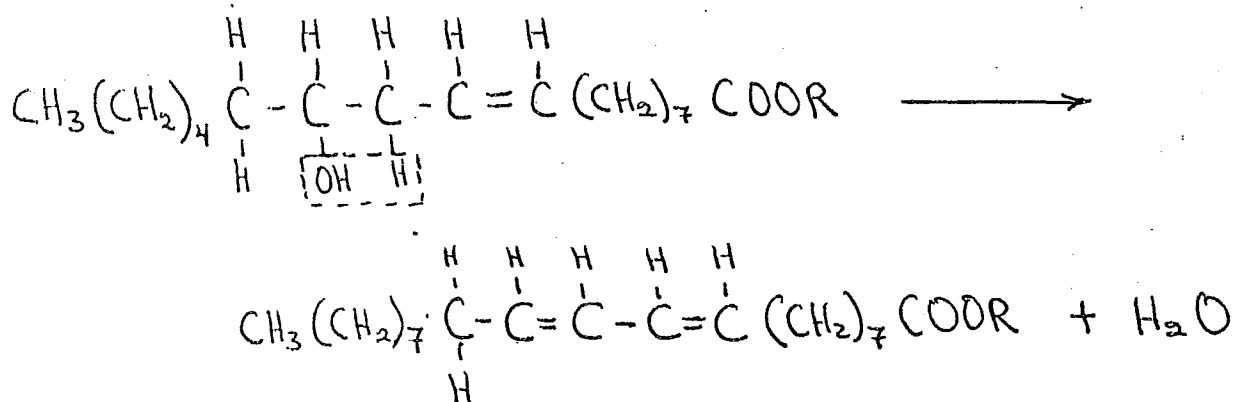


TABLA # 1.

COMPOSICION QUIMICA Y CONSTANTES QUIMICAS DE ALGUNOS ACEITES SECANTES

Acido	Formula	Linaza	Soya	Tung	Perilla
Saturado	$C_nH_{2n}O_2$	8.1	11.5	4.9	6.3
Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	5.0	32	13.6	3.7
Linoléico	$C_{18}H_{32}O_2$	48.5	49.3	—	41.9
Linolénico	$C_{18}H_{30}O_2$	34.1	2.2	—	41.7
Eleostéarico	$C_{18}H_{30}O_2$	--	--	72.8	----
Licanico	$C_{18}H_{28}O_3$	--	--	—	-----

CONSTANTES:

Indice de Iodo (wijs)	170-204	120-141	160-175	193-208
Gravedad Específica 15.5°C	0.931	0.923	0.941	0.931
Indice de Saponificación	188-196	189-195	189-195	188-197
Indice de Refracción 29°C	1.468	1.468	1.515	1.4815

TABLA # 2.

## ACIDOS NO SATURADOS PRESENTES EN LOS ACEITES SECANTES

ACIDO	No.de enlaces	Conjugación	Indice de Iodo	Acidez
Oleico	1	--	88.87	198.63
Linoléico	2	No (*)	181.03	200.06
Linolénico	3	No	273.51	201.51
Eleostéarico	3	Si	273.51	201.51
Ricinoleico	1	--	85.05	187.98
Licánico	3	Si	260.43	141.87

\* Su isomero (9,11 octadecadienoico) Si presenta Conjugación

Este ácido tiene los dobles enlaces conjugados.

También es posible llevar a cabo la deshidroxilación por medio de la extracción de un átomo de hidrógeno del carbono 13, en lugar del 11, para formar el ácido linoléico ordinario, insaturación en 9:10, 12:13. En realidad la deshidroxilación nunca es completa y la cantidad de ácido linoléico no conjugado es mayor que la forma conjugada (75:25).

Composición y propiedades de un aceite de ricino deshidratado comercial, en comparación con el original:

	<u>Aceite original.</u>	<u>Aceite deshidratado</u>
Hidroxiácidos	87.8	3-8
Acido oléico	7.2	7.5 -10.5
Acido linoléico 9:10,12,13	3.6	59-64
Acido linoléico 9:10,11,12	0	17-26
Acidos saturados	0.3	0.5-2.5

Especificaciones del aceite de ricino utilizado en este trabajo:

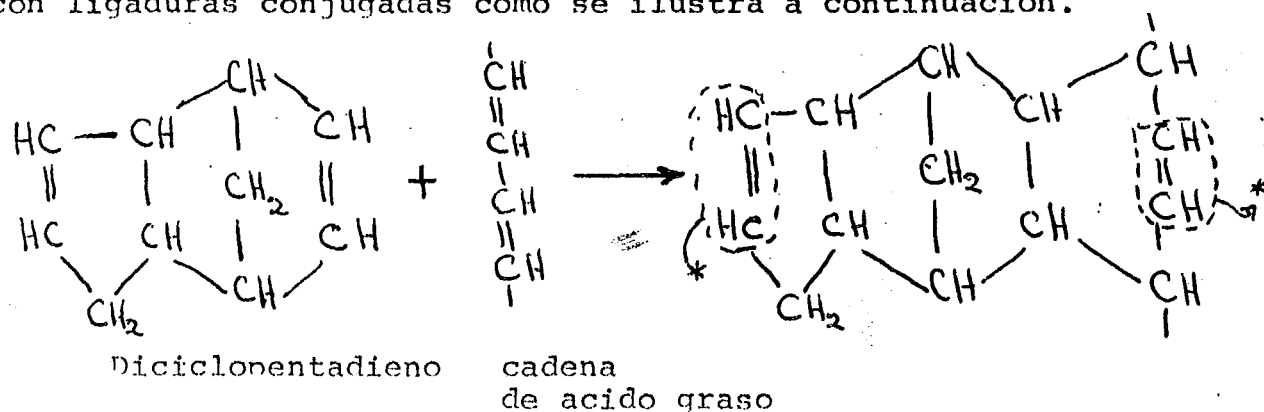
Viscosidad a 25°C	M + 1/4
Densidad a 20°C	0.9g/cc.
Indice de iodo (Wijs)	88
Indice de acidéz	2.54
Color Gardner	9

C A P I T U L O   I V

## REACCIONES PRINCIPALES

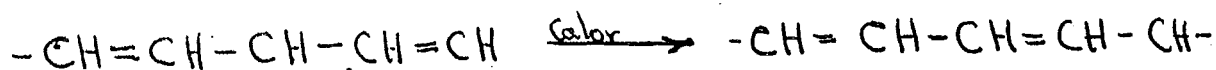
Los grupos funcionales presentes en los monómeros que se utilizan en nuestro estudio son exclusivamente dobles ligaduras. Las reacciones que se pueden llevar a cabo entre éstos dos monómeros tienen principalmente su explicación mediante el mecanismo de adición del tipo Diels-Alder.

Una de las principales reacciones es la que se lleva a cabo entre el dicitriclohexadieno y una cadena de un ácido graso con ligaduras conjugadas como se ilustra a continuación.



La reacción puede continuar en presencia de otro monómero ya que se tienen grupos funcionales disponibles para continuar la adición.

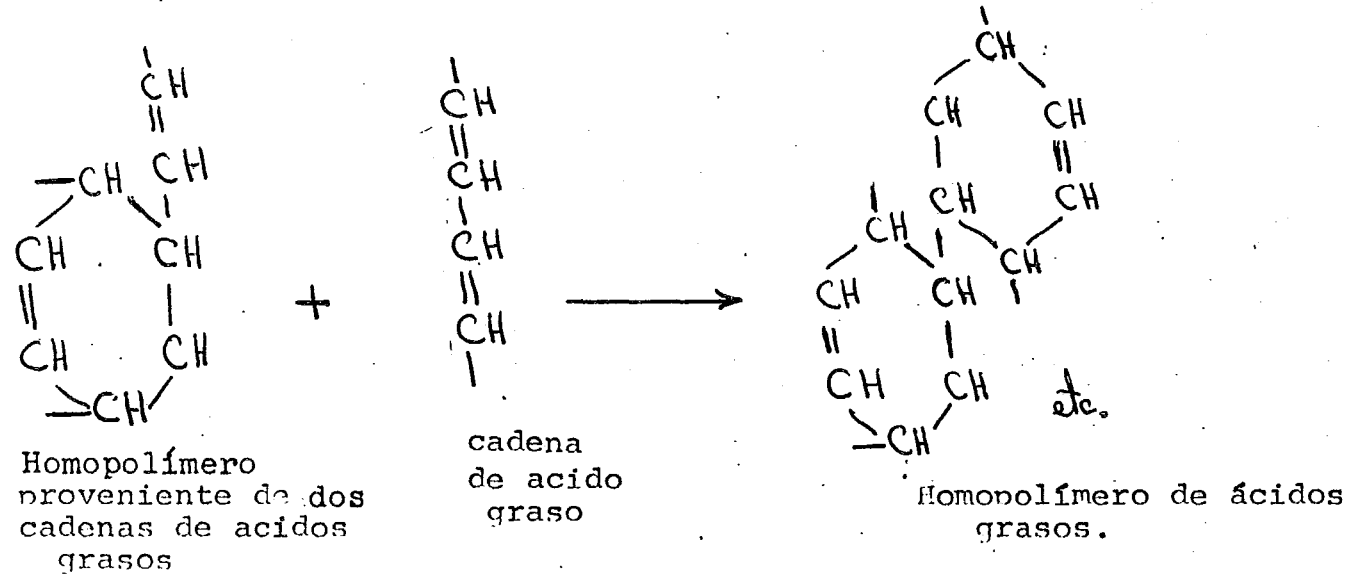
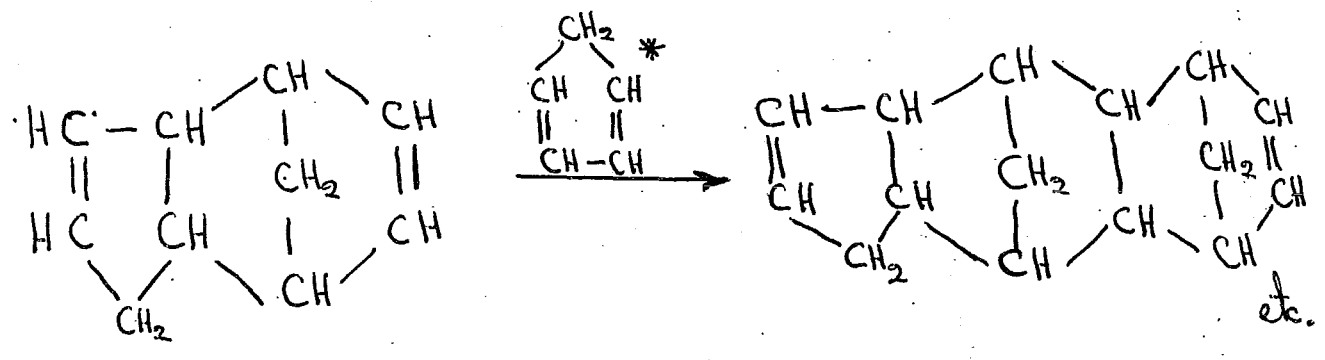
La reacción entre el dicitriclohexadieno y una cadena del ácido con ligadura no conjugada es la misma que la anterior, más como se mencionó anteriormente, la primera parte de la reacción consiste en pasar a la forma conjugada.



\* Sitio potencialmente reactivo en adiciones Diels-Alder posteriores:

Los dos monómeros también pueden homopolimerizar por lo que el copolímero puede ocurrir entre una cadena de homopolímero y un monómero o entre un bloque de homopolímeros de diferentes - longitudes.

HOMOPOLIMERACION DE DICICLOPENTADIENO-CICLOPENTADIENO



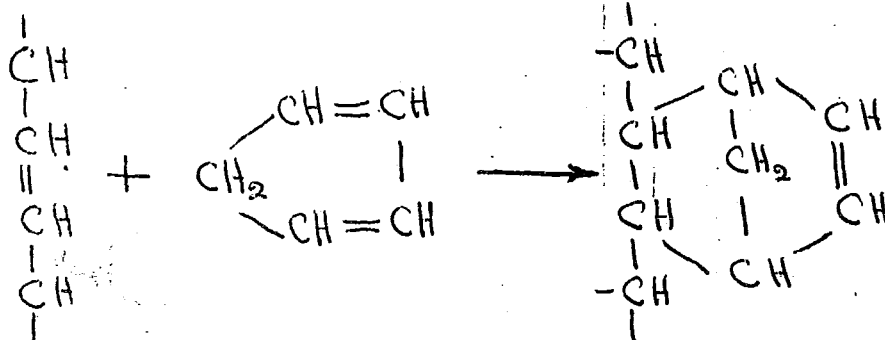
Otras reacciones que se puede presentar, aunque poco probables es el desdoblamiento del dicyclopentadieno a su monómero ( si calentamos a ebullición el dicyclopentadieno), éste puede reaccionar con el aceite de una manera análoga al dímero. Se presentan dos formas posibles de adición.

\*Proviniente de la reacción reversible dicyclopentadieno-ciclopentadieno.



POSIBLES FORMAS DE ADICION DEL CICLOPENTADIENO  
CON EL ACEITE:

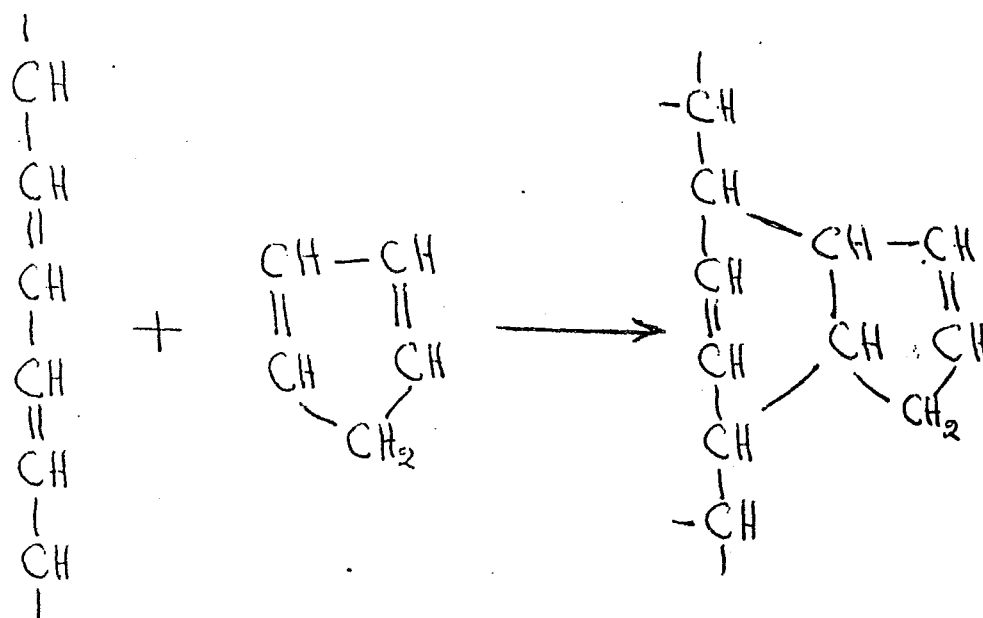
1)-



Cadena de ácido  
graso no conjugado.

Porción de  
copolímero

2)-



Cadena de ácido  
graso conjugado

Porción de  
copolímero

C A P I T U L O V

## PARTE EXPERIMENTAL

## Selección del equipo utilizado en el laboratorio.

La selección del material de laboratorio para la experimentación con éste tipo de copolímeros, se basó principalmente en el equipo -- usado en la fabricación de resinas sintéticas de manera de hacer posible el paso de una situación de laboratorio a equipo con dimensiones mayores (ver fig. # 2).

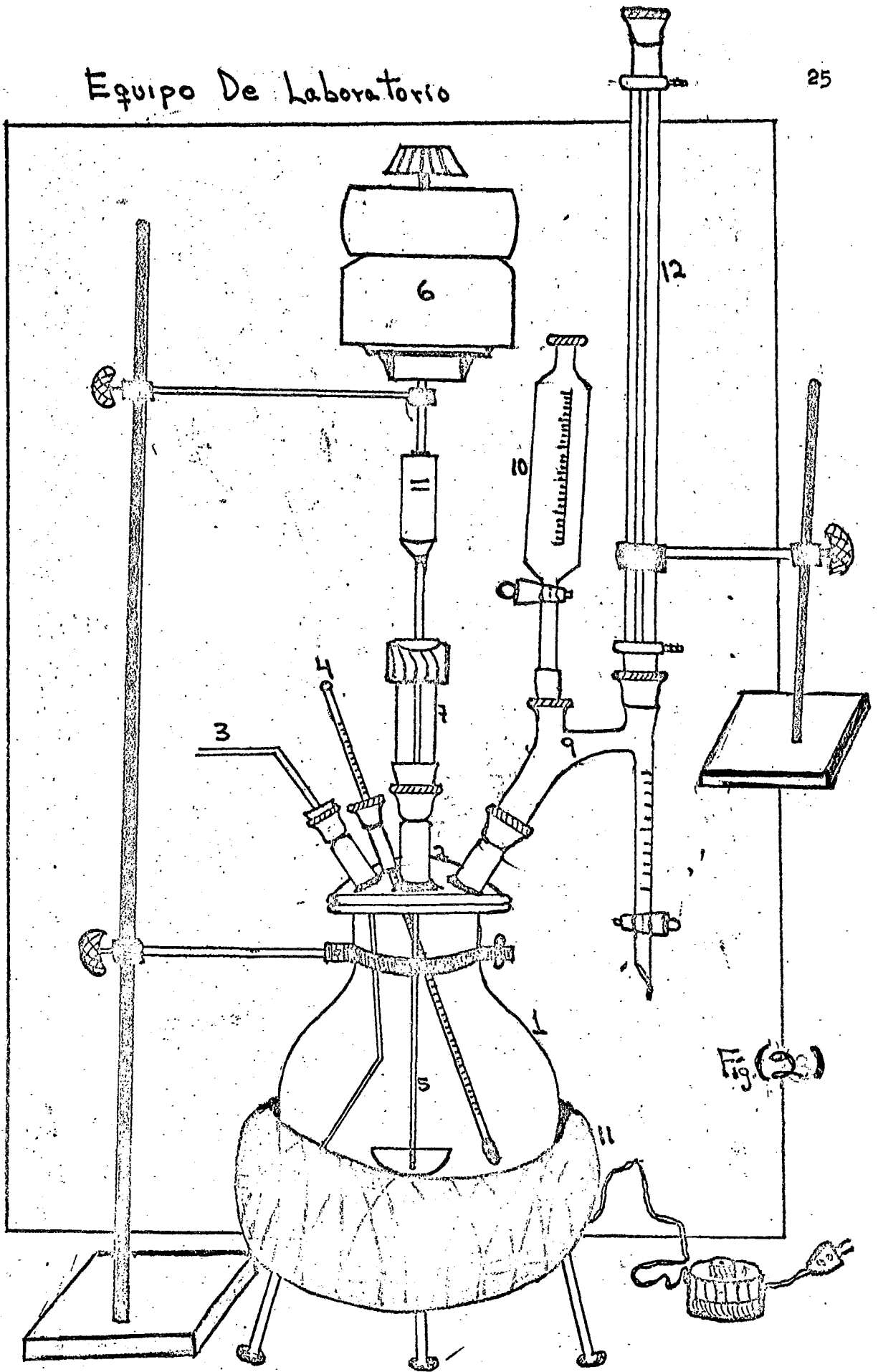
## Material requerido:

- 1).- Matraz.- Con capacidad para 3 litros, tapa de junta esmerilada.
- 2).- Tapa para el matr az.- De cuatro entradas, juntas tipo esmerilado..
- 3).- Entrada de gas inerte.- Un tubo de vidrio lo suficientemente largo para sumergirse hasta el fondo del matr az.
- 4). Termómetro.- Un termómetro con escala de (-10°C a 360°C
- 5) Agitador.- Tipo medio círculo (media luna) de acero -- inoxidable.
- 6) Motor.- De velocidad variable.
- 7).- Soporte de vidrio.- Se usará para dirigir la flecha del agitador.
- 8).- Conexiones de vidrio.- Las conexiones necesarias (con junta esmerilada). Se muestran en la figura 2.
- 9).- Trampa de agua.- Debe tener graduación con intervalos de lectura de un ml. y acoplamiento para junta esmerilada; se usará para recibir vapores condensados.
- 10).- Embudo de separación.- Con acoplamiento para junta - esmerilada, de 400 ml de capacidad.
- 11).- Chaqueta de calentamiento.- Semiesf rica, adecuada - al tamaño del matr az; se conecta a un transformador de voltaje variable para controlar el calor que se suministre.
- 12).- Condensador.- Refrigerante recto con enfriamiento de agua, de 60 cm de longitud.
- 13).- Gas inerte.- CO<sub>2</sub>   N<sub>2</sub>.
- 14).- Pipeta para muestreo.- De 10 ml, con bombilla de hule para succión de muestras.

15).- Ampolletas de vidrio.- De 10 ml de capacidad, (para guardar las muestras después de sellarse).

16).- Balanza

# Equipo De Laboratorio



## DISEÑO Y SELECCION DEL PROCESO.

Al estudiar los procedimientos reportados para elaboración de copolímeros de dicitlopentadieno — aceites secantes se encuentra que estos requieren altas temperaturas y presiones. Sin embargo se encuentran reportados en la literatura <sup>(7)</sup> algunos catalizadores para reacciones del dicitlopentadieno con compuestos vinílicos. Tales catalizadores pueden ser  $H_2O_2$ ,  $PbO_2$ , y ácidos de Lewis como  $AlCl_3$  ó  $BF_3$ . Basados en esto, se efectuaron varios experimentos para seleccionar el proceso y catalizador más adecuado que permitiera abatir temperatura y presión.

## Experimento # 1

Carga total	700 g.
Dicicloentadieno	50%
Aceite de ricino "deshidratado"	50%
Solvente	10%/carga total
Catalizador ( $AlCl_3$ )	0.1%/diciclop.
Temperatura inicial	25 °C
Temperatura final	170 °C

## Procedimiento.

El aceite de ricino y el diclopentadieno se mezclan junto con el xileno en el matraz, al inicio de la reacción.

La agitación debe ser rápida y constante (100 RPM).

El catalizador se agrega cuando la mezcla es homogénea.

La temperatura se aumenta gradualmente.

## Observaciones:

Hubo un cambio en el color (de amarillo a café oscuro) al agregar el catalizador.

Se tiene poco cambio en la viscosidad.

Duración del experimento : 2 horas.

## Experimento # 2

Carga total	800 g.
Diciclopentadieno	50%
Aceite de ricino deshidratado	50%
Solvente	10%/ carga total
Catalizador ( $BaO_2$ )	0.15%/diciclop.
Temperatura inicial	22°C
Temperatura final	165°C

## Procedimiento:

El diciclopentadieno y el aceite se mezclan junto con el xileno en el matr az, al inicio de la reacción.

La agitación es rápida y constante.

El catalizador se agrega cuando la mezcla está perfectamente homogénea.

La temperatura se aumenta gradualmente.

## Observaciones:

No hubo cambio de color apreciable.

No hubo cambio en la viscosidad.

Duración del experimento : 2 horas.



## Experimento # 3

Carga total	600 g.
Diciclopentadieno	50%
Aceite de ricino Deshidratado	50%
Solvente	10 %/ carga total
Catalizador ( $PbO_2$ )	0.1%/ diciclop.
temperatura inicial	23°C
Temperatura final	165°C

## Procedimiento:

El dicilopentadieno y el aceite se mezclan conjuntamente en el matr az con el xileno, al inicio de la reacción.

La agitación es rápida y constante.

El catalizador se agrega cuando la mezcla está perfectamente homogénea.

La temperatura se aumenta gradualmente.

## Observaciones:

Cambio apreciable de color acompañado de gran turbidez.

No hubo cambio aparente en la viscosidad.

Duración del experimento : 2 horas.

## Experimento # 4

Carga total	500 g.
Diciclo-pentadieno	50 %
Aceite de ricino Deshidratado	50 %
Solvente	10 %/ carga total
Catalizador ( $H_2O_2$ )	1 %/diciclop.
Temperatura inicial	23° C
Temperatura final	165 °C

## Procedimiento:

El diciclo-pentadieno y el aceite se mezclan conjuntamente con el xileno en el matraz, al inicio de la reacción.

La agitación es rápida y constante.

El catalizador se agrega cuando la mezcla está perfectamente homogénea.

La temperatura se aumentó gradualmente.

## Observaciones:

No hubo cambio en el color.

No hubo cambio en la viscosidad.

Duración del experimento : 2 horas.

## Experimento # 5

Carga total	500 g.
Diciclopentadieno	50%
Aceite de ricino deshidratado	50%
Solvente	10 % /carga total
Catalizador ( $\text{BF}_3$ )	1.5% / diciclop.
Temperatura inicial	24 °C
Temperatura final	162 °C

## Procedimiento:

El diciclopentadieno y el aceite se mezclan junto con el xileno en el matr az, al inicio de la reacci on.

La agitaci on es rápida y constante.

El catalizador se agrega cuando la mezcla está homogénea

La temperatura se aumenta gradualmente.

## Observaciones:

Hay cambio de color instantáneo al agregar el catalizador; color bastante oscuro.

Se tiene un aumento en la viscosidad.

Duraci on del experimento : 2 horas.

## Experimento # 6

Carga total	500 g.
Diciclopentadieno	50 %
Aceite de ricino Deshidratado	50 %
Solvente	10% /carga total
Catalizador ( $AlCl_3$ )	1.5% /diciclop.
Temperatura inicial	22 °C
Temperatura final	165 °C

## Procedimiento:

El diciclopentadieno mezclado con el xileno se agrega poco a poco ( 8ml/min) al matr az que contine al aceite de ricino mezclado con el catalizador.

La agitación es rápida y constante

La temperatura se aumenta gradualmente.

## Observaciones:

Hay cambio de color y se enturbia la solución.

Existe poco cambio en la viscosidad

Duración del experimento : 2 horas.

## Experimento # 7

Carga total	500 g.
Diciclopentadieno	50 %
Aceite de ricino Deshidratado	50 %
Solvente	10 % /carga total
Catalizador ( $BaO_2$ )	1.5 % /diciclop.
Temperatura inicial	23 °C
Temperatura final	165 °C

## Procedimiento:

El diciclopentadieno mezclado con el xileno se agrega poco a poco (15 ml/min) al matr az que contiene el aceite de ricino con el catalizador completamente mezclado.

La agitación es rápida y constante

La temperatura se aumenta gradualmente

## Observaciones:

No se aprecia un notable cambio de color.

Hay poco cambio en la viscosidad.

Duración del experimento : 2 horas.

## Experimento # 8

Carga total	500 g.
Diciclo-pentadieno	50 %
Aceite de ricino Deshidratado	50 %
Solvente	10 %/carga total
Catalizador ( $\text{BF}_3$ )	1.5 %/diciclop.
Temperatura inicial	24 °C
Temperatura final	165 °C

## Procedimiento:

El diciclo-pentadieno mezclado con el xileno se agrega poco a poco (12 ml/min) al matr az que contiene el aceite de ricino con el catalizador completamente mezclado.

La agitación es rápida y constante

LA temperatura se aumenta gradualmente

## Observaciones:

Cambio instantáneo de color al agregar el catalizador (ver de oscuro).

Aumento notable en la viscosidad

Duración del experimento : 2 horas.

## Experimento # 9

Carga total	500 g.
Diciclopentadieno	40%
Aceite de ricino Deshidratado	60%
Solvente	10% / carga total
Catalizador ( $AlCl_3$ )	1%/dicilop.
Temperatura inicial	24 °C
Temperatura final	165 °C

## Procedimiento

El diciclopentadieno mezclado con el xileno se agrega poco a poco (15ml/min) al matr az que contiene el aceite con el catalizador.

La agitación es rápida y vigorosa.

Se aumenta la temperatura gradualmente.

## Observaciones:

Cambi  el color y la solución se enturbia.

Poco aumento en la viscosidad.

Duración del experimento : 2 horas.

## Experimento # 10

Carga total	500 g.
Deciclopentadieno	40 %
Aceite de ricino deshidratado	60 %
Solvente	10% /carga total
Catalizador ( $\text{BF}_3$ )	2 %/d ciclop.
Temperatura inicial	25 °C
Temperatura Final	165 °C

## Procedimiento:

El diciclopentadieno mezclado con el xileno se agrega poco a poco (10 ml/min.) al matraz que contiene el aceite de ricino y el catalizador se agrega al alcanzar la temperatura de 50°C.

La agitación es rápida y constante.

La temperatura se aumenta gradualmente.

## Observaciones:

Cambio instantáneo de color al agregar el catalizador y la solución se enturbia.

Aumento notable en la viscosidad.

Duración del experimento : 2 horas.



## Experimento # 11

Carga total	500 g.
Diciclohexadieno	50 %
Aceite de ricino deshidratado	40 %
Solvente	10 % / carga total
Catalizador ( $\text{BF}_3$ )	2 % / diciclop.
Temperatura inicial	24°C
Temperatura final	165°C

## Procedimiento:

El diciclohexadieno mezclado con el xileno se agrega poco a poco ( 10 ml/min.) al matraz que contiene el aceite y el catalizador se agrega al alcanzar la temperatura de 50°C.

La agitación es rápida y constante.

La temperatura se aumenta gradualmente.

## Observaciones:

Cambio instantáneo de color al agregar el catalizador y la solución se enturbia.

Poco cambio en la viscosidad.

Duración del experimento: 2 horas.

## Experimento # 12

Carga total	500 g.
Diciclopendadieno	40 %
Aceite de ricino deshidratado	60%
Solvente	10 %/carga total
Catalizador ( $\text{BF}_3$ )	3 %/diciclop.
Temperatura inicial	25°C
Temperatura final	140°C

## Procedimiento.

El diciclopendadieno mezclado con el xileno se agrega poco a poco (10 ml/min) al matraz que contiene el aceite, al catalizador se agrega en dos porciones una al inicio y otra a la mitad del experimento.

La agitación es rápida y vigorosa,

Se aumenta gradualmente la temperatura.

## Observaciones:

Cambio instantáneo de color al agregar el catalizador  
Aumento notable en la viscosidad, mayor de la que observó en el experimento # 10.

Duración del experimento : 2 horas.

## Experimento # 13

Carga total	500 g.
Diciclo-pentadieno	40 %
Aceite de ricino deshidratado	60 %
Solvente	10 % /carga total
Catalizador ( $\text{BF}_3$ )	3 % diciclop.
Temperatura inicial	24 °C
Temperatura final	120°C

## Procedimiento:

El diciclo-pentadieno mezclado con el xileno se agrega poco a poco ( 10 ml/min.) al matraz que contiene el aceite, el catalizador se agrega en dos porciones una al inicio y otra a la mitad del experimento.

La agitación es rápida y constante.

La temperatura se aumenta gradualmente.

Cambio instantáneo de color al agregar el catalizador.

Aumento en la viscosidad pero menor que en el experimento 12.

Duración del experimento : 2 horas.

Experimento # 14

40

Carga total	500 g.
Diciclopentadieno	40 %
Aceite de ricino deshidratado	60 %
Solvente	10% / Carga total
Catalizador ( $\text{BF}_3$ )	3 % /diciclop.
Temperatura inicial	24°C
Temperatura final	130°C.

Procedimiento:

El diciclopentadieno mezclado con el xileno se agrega gota a gota (10 ml/min) al matraz que contiene el aceite; el catalizador se agrega en dos porciones, una al inicio de la reacción y otra a la mitad.

La agitación es rápida y constante.

Se aumenta la temperatura gradualmente.

Observaciones:

Cambio instantáneo de color al agregar el catalizador.

Se tiene un aumento en la viscosidad mayor que la del experimento # 12.

Tiempo de reacción : 2 horas.

### Conclusiones de los experimentos.

Por los experimentos realizados se encontró que las condiciones óptimas para llevar a cabo la copolimerización son las del experimento # 14 para la carga: 40% de dicitopentadieno; 60% de -- aceite de ricino; 10% de xileno sobre la carga total; 3% de catalizador sobre el dicitopentadieno. El catalizador seleccionado fué el  $\text{BF}_3$ , la temperatura más adecuada  $130^\circ\text{C}$ , y el tiempo de reacción suficiente dos horas. En base a los resultados anteriores los experimentos siguientes se realizaron bajo éstas mismas condiciones - y sirvieron para hacer una exploración de la cinética de la reacción.

### Recomendaciones para procesar lotes de laboratorio.

Para introducir el gas inerte es preferible un barboteador ~~largo cuyo extremo tenga pequeños orificios para presentar una~~ mayor área de contacto. Debe sumergirse a una profundidad tal que las burbujas sean pequeñas pero muy frecuentes.

La agitación deberá ser constante y bastante rápida para mezclar los ingredientes completamente; debe evitarse salpicaduras y un vórtice muy pronunciado.

Las paletas del agitador deberán estar colocadas lo más bajo posible, de 1 a 2 cm. del fondo, evitando chochar con el tubo del gas inerte y el termómetro.

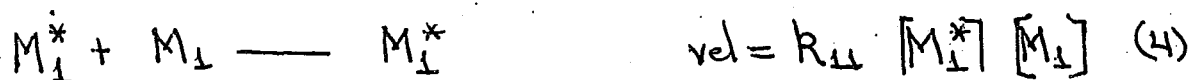
La adición del dicitopentadieno se hará junto con el solvente, es decir; ambos están mezclados en el embudo de separación y se añadirán lentamente a razón de 10 ml. por minuto.

El número de acidez del aceite debe ser lo suficientemente bajo, que evite la inhibición de la acción del catalizador.

C A P I T U L O VI

## TEORIA DEL DISEÑO DE COPOLIMEROS POR RELACIONES DE REACTIVIDAD

Dostal<sup>(18)</sup> estudió el mecanismo de la copolimerización asumiendo que la relación de adición de el monómero al extremo reactivo de la cadena depende solamente de la naturaleza de los grupos finales al final de la cadena. Así los monómeros  $M_1$  y  $M_2$  conducen a radicales de los tipos  $M_1^*$  y  $M_2^*$ . Existen cuatro posibles maneras de añadir un monómero:



Si se alcanza instantáneamente un sistema de equilibrio dinámico después de haberse iniciado la polimerización, las concentraciones totales de  $M_1^*$  y  $M_2^*$ , permanecerán constantes y la velocidad de conversión de  $M_1^*$  a  $M_2^*$  será igual a la velocidad de conversión de  $M_2^*$  a  $M_1^*$ .

$$k_{21} [M_2^*] [M_1] = k_{12} [M_1^*] [M_2] \quad (8)$$

La velocidad de desaparición de los dos diferentes tipos de monómeros se expresa:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1] \quad (9)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2] \quad (10)$$

por definición:

$$r_1 = \frac{R_{11}}{R_{12}} \quad r_2 = \frac{R_{22}}{R_{21}} \quad (11)$$

combinando las ecuaciones anteriores se puede demostrar que la composición del copolímero en cualquier instante está dada por:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \quad (12)$$

que es la ecuación de copolimerización.

Las relaciones de reactividad  $r_1$  y  $r_2$  de los monómeros son una medida de la preferencia para su propia clase de monómero sobre la del otro. Por ejemplo, si  $r_1 > 1$ , el extremo reactivo  $M_1^*$  en el extremo creciente de la cadena prefiere aumentar  $M_1$ .

Si  $r_1 < 1$  el radical  $M_1^*$  prefiere aumentar  $M_2$ . Cuando  $r_1 r_2 = 1$ , se produce la situación ideal en que dos unidades monómeras se arreglan a lo largo de la cadena en las cantidades relativas de terminadas por las reactividades y concentraciones del monómero. Cuando  $r_1 = r_2 = 0$  se forma un copolímero alternado en el que la composición será 1:1. Este copolímero se forma independientemente de las concentraciones monoméricas. El caso en que  $r_1$  y  $r_2$  son mayores que 1, los monómeros polimerizan simultáneamente. La mayor parte de los monómeros se polimeriza de acuerdo a la expresión:

$$0 < r_1 r_2 < 1$$

Experimentalmente  $r_1$  y  $r_2$  pueden determinarse por medio de la variación de  $M_1$  y  $M_2$  en varias polimerizaciones que se llevan a una conversión baja, de manera que las concentraciones monoméricas no cambien apreciablemente y determinando la composición del polímero formado.

Por no ser el objetivo de éste trabajo no se realizó tal estudio, aunque se utilizó una proporción de los monómeros encontrada experimentalmente.



C A P I T U L O VII

## ESTUDIO CINÉTICO DE LA COPOLIMERIZACIÓN

## Polimerización por adición iónica:

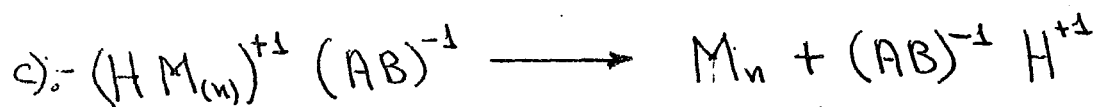
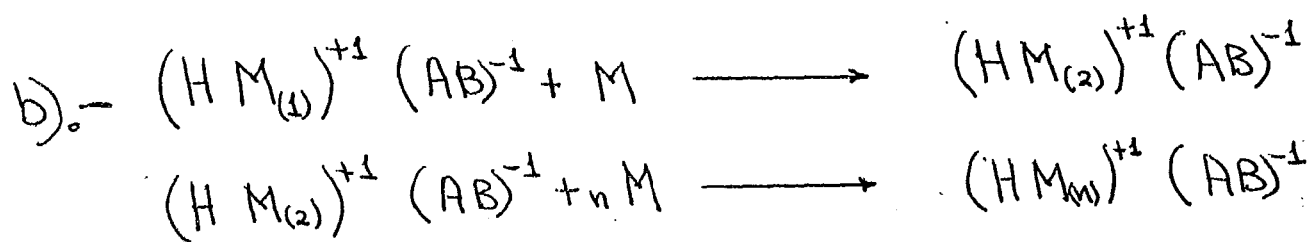
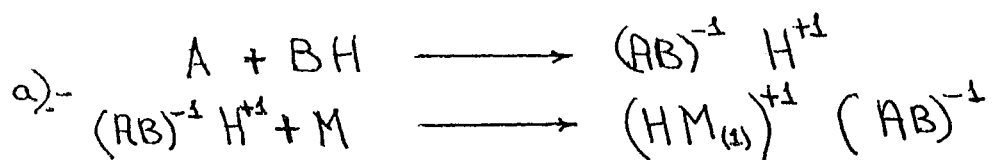
Los polímeros vinílicos pueden obtenerse a partir de una variedad de etilenos sustituidos ya sea con iniciadores iónicos o con radicales libres. Para la polimerización catiónica, los iniciadores (de una cadena polimérica) incluyen la mayor parte de los ácidos de Lewis más fuertes.\*

Las relaciones de reactividad observadas en la copolimerización por radicales libres son, generalmente, bastante diferentes de las de polimerización iónica.

El mecanismo y cinética que sigue una polimerización catiónica (19) pueda generalizarse de la siguiente manera:

Designaremos:	para:
$\Lambda$ _ _ _ _ _	iniciador (catalizador),
BH _ _ _ _ _	cocatalizador o coiniciador.
$(AB)^{-1} H^{+1}$ _ _ _ _ _	complejo formado por ambos.
$(HM)_n^{+1} (AB)^{-1}$ _ _ _ _ _	par iónico con una molécula de monómero.
$M_n$ _ _ _ _ _	polímero resultante.
M _ _ _ _ _	monómero

\* Se observó que la reacción se realiza tan rápidamente, que la exotermicidad se convierte en un problema y por lo tanto - hay necesidad de utilizar un diluyente de bajo punto de ebullición para disipar el calor de reacción a través de su vaporización y posterior condensación.



a.- Etapa de iniciación

A + BH reaccionan para formar un complejo iónico iniciador, el cual ataca a una unidad monomérica mediante un mecanismo de ión carbonio (Cationico).

b.- Etapa de propagación

Un monómero se adhiere a un ión carbonio terminal y pasa a formar un nuevo ión carbonio; este proceso se repite sucesivamente hasta la formación de una cadena con un extremo reactivo (ión carbonio).

c.- Etapa de terminación

En esta etapa se llega a consumir todo el monómero reactivo y un método por el cual se estabiliza la cadena reactiva es, por un rearrreglo de el ión carbonio por la eyección de un protón - regenerándose el catalizador. El protón que se eyecta es un protón vecino al ión carbonio, con la consiguiente formación de una doble ligadura.

La velocidad de reacción para cada etapa se expresa como:

$$r_i = k_i [A] \quad \text{---(13)}$$

$$r_p = k_p [(HM)^{+1} (AB)^{-1}] [M] \quad \text{---(14)}$$

$$r_t = k_t [(HM_n)^{+1} (AB)^{-1}] \quad \text{---(15)}$$

donde  $r_i$  = velocidad de descomposición del iniciador  
 $k_i$  = constante de velocidad para la etapa de iniciación  
 $[A]$  = concentración del catalizador o iniciador  
 $r_p$  = velocidad de construcción de la cadena  
 $k_p$  = constante de velocidad para la etapa de propagación  
 $[M]$  = concentración del monómero  
 $[(HM)^{+1} (AB)^{-1}]$  = concentración de ión carbonio  
 $r_t$  = velocidad de terminación del ión carbonio  
 $k_t$  = constante de velocidad para la etapa de terminación

Podemos considerar que para un estado de equilibrio dinámico la velocidad de iniciación es igual a la de terminación:

$$r_i = r_t \quad (16)$$

Sustituyendo valores de las ecuaciones (13) y (14) en la (16):

$$k_i [A] = k_t [(HM)^{+1} (AB)^{-1}] \quad (17)$$

Despejando  $(HM)^{+1} (AB)^{-1}$  y sustituyéndolos en la ecuación

(14)

$$r_p = \frac{k_p k_i}{k_t} [A] [M] \quad (18)$$

Se aprecia que la mayor parte de los monómeros se consumen en la etapa de propagación y la velocidad de reacción estará dada por el decremento de concentración de un monómero con respecto al tiempo, además, la velocidad de iniciación y terminación están en un equilibrio dinámico; se propone un mecanismo y tomando en cuenta que existe una contribución de las tres etapas, se obtiene una pseudoconstante en la que están involucradas las constantes de cada etapa, la denominamos  $k'$ .

$$k' = \frac{k_p k_i}{k_t} \quad (19)$$

## ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN.

## Técnica Experimental

La técnica preliminar utilizada en el estudio cinético llevado a cabo en éste trabajo consistió en: se efectúa una corrida de la copolimerización extrayendo muestras conforme al progreso de la reacción a intervalos de tiempos iguales, hasta el término de la reacción. A medida que progresa la reacción, existe un mayor grado de polimerización que se determina evaporando hasta peso constante -- muestras de peso inicial conocido, en estufa con vacío.

La muestra evaporada a peso constante contendrá únicamente el copolímero y el aceite de ricino que, a la temperatura de evaporación, no es volátil.

Al analizar las diferentes muestras después de tratarlas en la estufa de vacío, se observó que la primera muestra, al pasarla, solo conserva el monómero menos volátil ( aceite de ricino deshidratado), no así la segunda que además de conservar el monómero menos volátil, presenta un aumento de peso debido a la copolimerización del aceite de ricino deshidratado con el dicitlopentadieno ( que si es un monómero volátil en las condiciones de evaporación) u homopolimerización del dicitlopentadieno ( que forma mezclas estables con el aceite de ricino deshidratado ó el copolímero ).

Datos para el estudio de la cinética

Carga inicial*	600 g.
Diciclopendadieno	240 g (40%)
Aceite de ricino	360 g. (60%)
Xileno.	60 g. (10%/carga total)

Los porcentajes para la carga total son:

Diciclopendadieno	34.7%
Aceite de ricino	56.0%
Xileno	9.4%

<u>Peso utilizado de muestra.</u>	<u>Peso de muestra después de evaporar</u>	<u>Diferencia</u>
1.- 1.0356 g 100%	0.6890 g 66.5%	0.3466g 33.5%
2.- 1.1810 g 100%	0.8085 g 58.1%	0.3727g 3.5%
3.- 0.7110 g 100%	0.5154 g 72.4%	0.1956g 27.6%
4.- 1.0312 g 100%	0.9283 g 90.0%	0.1029g 10%
5.- 1.0610 g 100%	0.9491g 90.5%	0.1119g 9.5%
6.- 0.7063 100%	0.6284 89%	0.0779g 11%

\* Se realizaron 3 corridas y de los datos obtenidos se obtuvo un promedio y con estos datos se trabajó.

Composición de las muestras después de evaporar:

g. Aceite de ricino	g. dicitlopentadieno que se fijaron al aceite como copolímero. (o como mezcla de copolímero y homopolímero)	% de dicitlopentadieno que reaccionó.
1.- 56	2.4	6.9 *
2.- 56	12.0	34.6
3.- 56	16.4	47.2
4.- 56	34.0	98.0
5.- 56	34.5	99.5
6.- 56	33.0	95.0

\*En la primera muestra no se había agregado todo el dicitlopentadieno y la composición en el matraz al extraerse ésta era de 28.5% para dicitlopentadieno, 63.1% para Aceite de ricino y 7.9% para xileno.

$$C_{p_0} = \frac{\frac{206 \text{ g}}{132 \text{ g/mol}}}{595.5 \text{ g sol.} \times \frac{1 \text{ ml sol.}}{0.97 \text{ g. sol.}} \times \frac{1 \text{ lt}}{1000 \text{ lt}}} \quad (22)$$

$$C_{p_0} = 2.62 \frac{\text{g mol}}{\text{lt sol.}}$$

$$C_{b_0} = 0.0 \quad (23)$$

De la reacción considerada:



y que corresponde a la ecuación de velocidad:

$$-r_t = -r_p = -\frac{dC_p}{dt} = -\frac{dC_t}{dt} \quad (24)$$

Vemos que:

$$C_{t_0} X_t = C_{p_0} X_p \quad (25)$$

En forma diferencial

$$dC_p = C_{p_0} dX \quad (26)$$

Donde:

$C_t$  - Concentración del aceite a un tiempo de reacción  $t$ .

$C_p$  = Concentración del dicitlopentadieno a un tiempo de reacción  $t$ .

$X_t$  = Fracción mol de aceite de ricino que ha reaccionado.



$C_b$  = Concentración de xileno a un tiempo de reacción  $t$ .

$X_p$  = Fracción mol del dicitlopentadieno que ha reaccionado.

efectuando un balance para conocer las concentraciones a cualquier tiempo se tiene que:

$$C_b = C_{p_0} X_p \quad \text{---(27)}$$

$$C_t = C_{t_0} - C_b \quad \text{---(28)}$$

$$C_p = C_{p_0} - C_b \quad \text{---(29)}$$

$$C_t = C_{t_0} - C_{p_0} X_p \quad \text{---(30)}$$

$$C_p = C_{p_0} - C_{p_0} X_p \quad \text{---(31)}$$

Si  $M$  es la relación de las concentraciones iniciales:

$$M = \frac{C_{t_0}}{C_{p_0}} \quad \text{---(32)}$$

y se sustituye (32) en (30)

$$C_t = C_{p_0} (M - X) \quad \text{---(33)}$$

se reorganiza la ecuación (31)

$$C_p = C_{p_0} (1 - X) \quad \text{---(34)}$$

se sustituye la ecuación (33) y (34) en la ecuación (24)

$$-r_p = C_{p_0} \frac{dX}{dt} = k' (C_{t_0} - C_{p_0} X_p) (C_{p_0} - C_{p_0} X_p) \quad \text{---(35)}$$

$$-r_p = C_{p_0} \frac{dX}{dt} = k' C_{p_0}^2 (M - X) (1 - X) \quad \text{---(36)}$$

Se separa y se reorganiza:

$$\frac{dX_0}{(1 - X_p) (M - X_p)} = C_{p_0} k' dt \quad \text{---(37)}$$

Se integra por fracciones parciales y se reacomoda, el resultado final de la integración será:

$$\ln \frac{1 - X_p}{1 - X_t} = \ln \frac{M - X_p}{M(1 - X_p)} = (C_{p_0} - C_{t_0}) R' t \quad (38)$$

Al trazar los datos de  $\ln \frac{M - X_p}{M(1 - X_p)}$  contra el tiempo (fig # 3), se obtendrá la pendiente "m" fig (3) que es igual a:

$$m = (C_{p_0} - C_{t_0}) R' \times 2.3 \quad (39)$$

Con el valor de la pendiente, se substituye en la ecuación (39) y se despeja  $k'$  para obtener su valor (la recta que representa el comportamiento cinético de la reacción se obtuvo correlacionando los datos experimentales por el método de mínimos cuadrados).

En la Tabla # 5, que resume los datos experimentales.

$$A = \frac{M - X_p}{M(1 - X_p)}$$

$\Theta$  = Tiempo en segundos.

$$B = \log \frac{M - X_p}{M(1 - X_p)}$$

m = pendiente m de la gráfica

Figure No. 3

$$\ln \frac{(Q_1 - X_0)}{(Q_1 - X_1)}$$

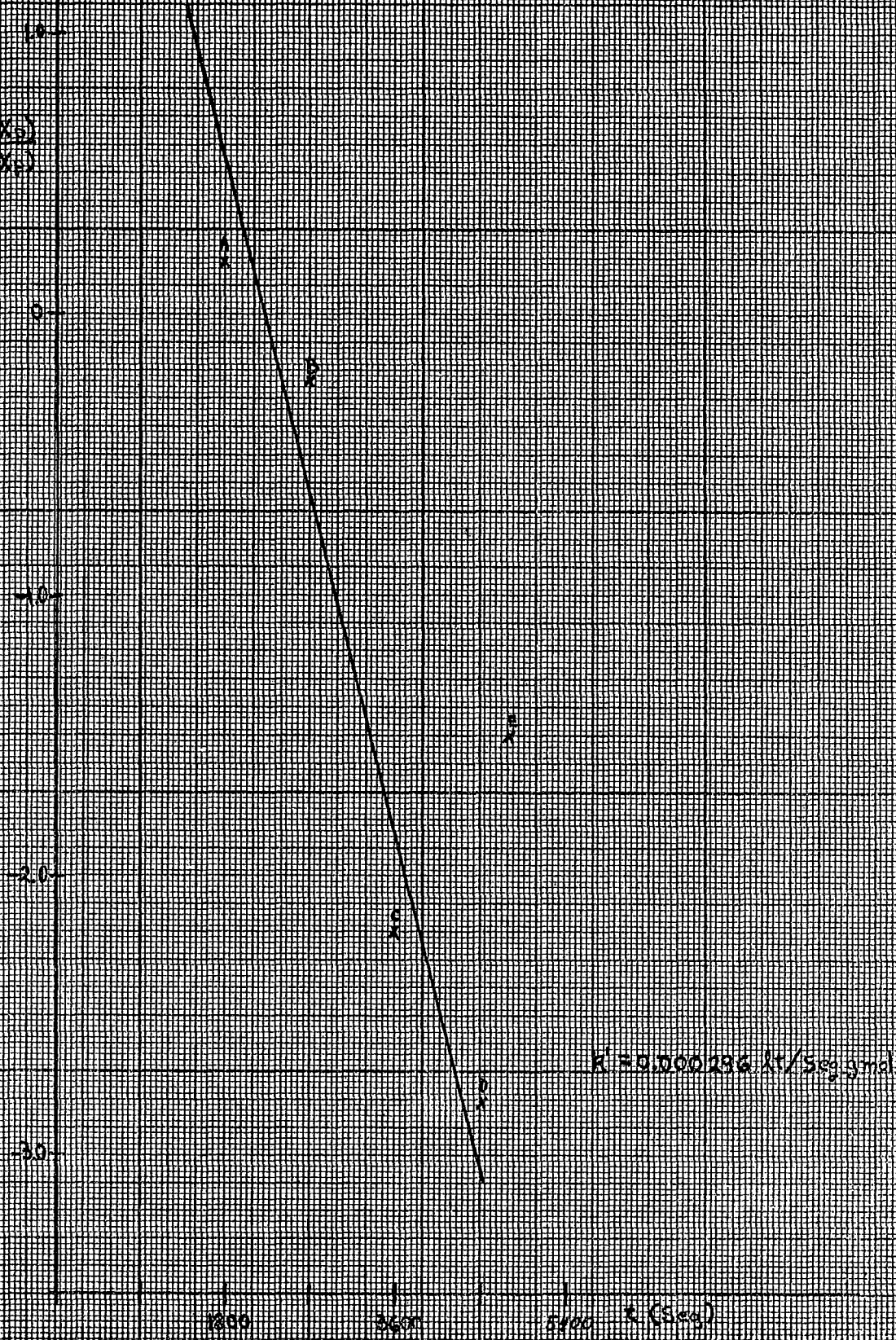


TABLA # 5.

Muestra	A	$\theta$	B	m
2	-0.641	1800	0.1931	$1.35 \times 10^{-3}$
3	-1.83	2700	-0.2635	$1.35 \times 10^{-3}$
4	-150.9	3600	-2.1786	$1.35 \times 10^{-3}$
5	-615.6	4500	-2.7893	$1.35 \times 10^{-3}$
6	-61.56	5400	-1.7893	$1.35 \times 10^{-3}$

Entonces :

$$m = \frac{6.62 - (-5.42)}{900} = 0.00135$$

$$m = (C_{P_0} - C_{t_0}) R' \times 2.3 \quad \text{---(40)}$$

$$R' = \frac{0.00135}{1.98 \times 2.3}$$

$$R' = 0.000296 \frac{\text{lt}}{\text{seg g mol}}$$

C A P I T U L O VIII

## CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO

Todas las moléculas poliméricas en cualquier muestra al azar, no contienen el mismo número de unidades de monómero en una determinada cadena sin embargo, existe un valor del peso molecular para una muestra dada del polímero que se denomina peso molecular promedio y del cual se habló anteriormente. El peso molecular promedio que se determinó en las muestras de copolímero fue por "cromatografía por permeación en gel (G.P.C.)" y se asigna como un peso molecular numeral promedio debido a que el estándar con el cual se calibró el aparato <sup>(21)</sup> se había caracterizado por un método de peso molecular por osmometría.

En las gráficas de cromatografía por permeación en gel (figs. 4, 5, 6) se observa la distribución del peso molecular del copolímero de las muestras 3, 4, 5 y 6, así como también de los monómeros. El máximo de la curva proporciona el peso molecular numeral promedio  $PM_n$ . Los resultados se resumen a continuación:

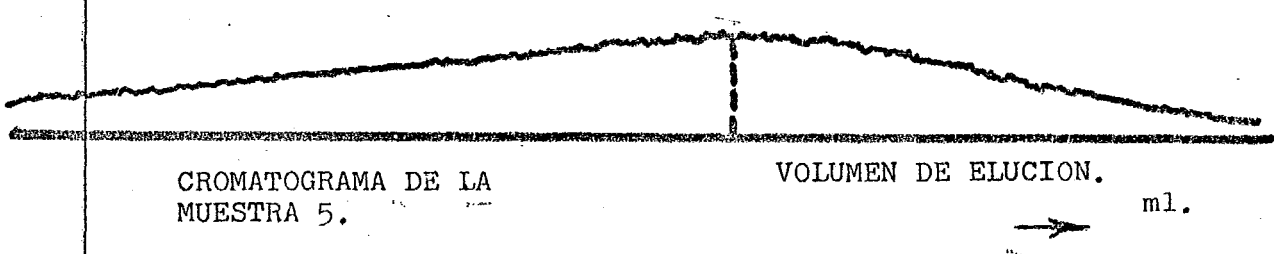
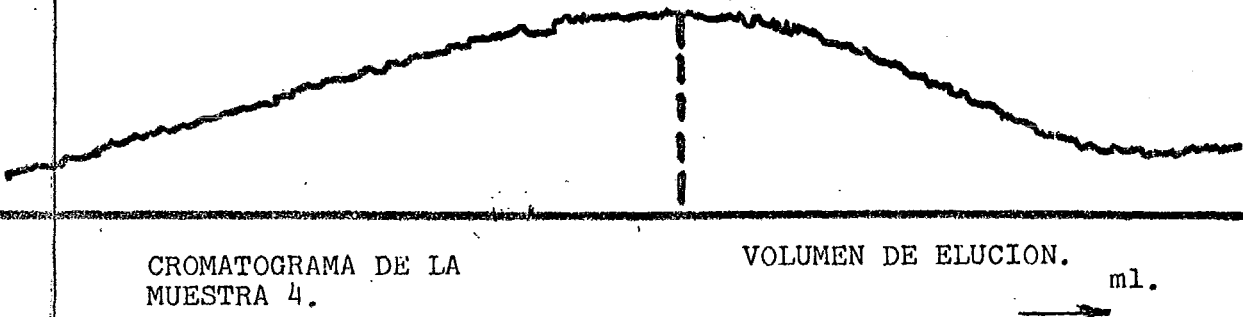
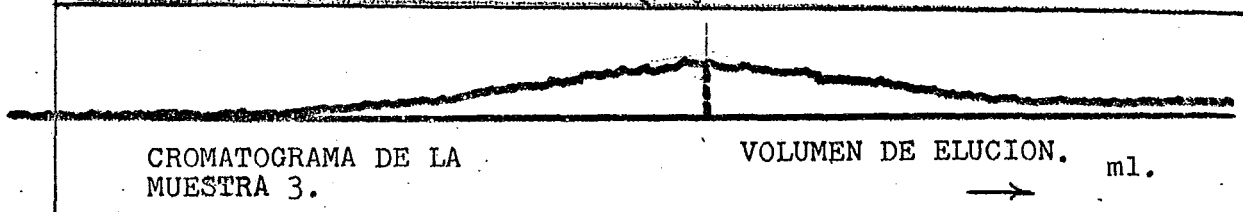
No. de muestra	$PM_n$	% de conversión de dicitlopentadieno
1, 2	---- *	----*
3	12,800	47.2
4	13,000	97.0
5	14,000	99.5
6	14,000	96.0

\*No se incluyen estos valores porque en la reacción de copolimerización aún no se terminaba la adición del dicitlopentadieno

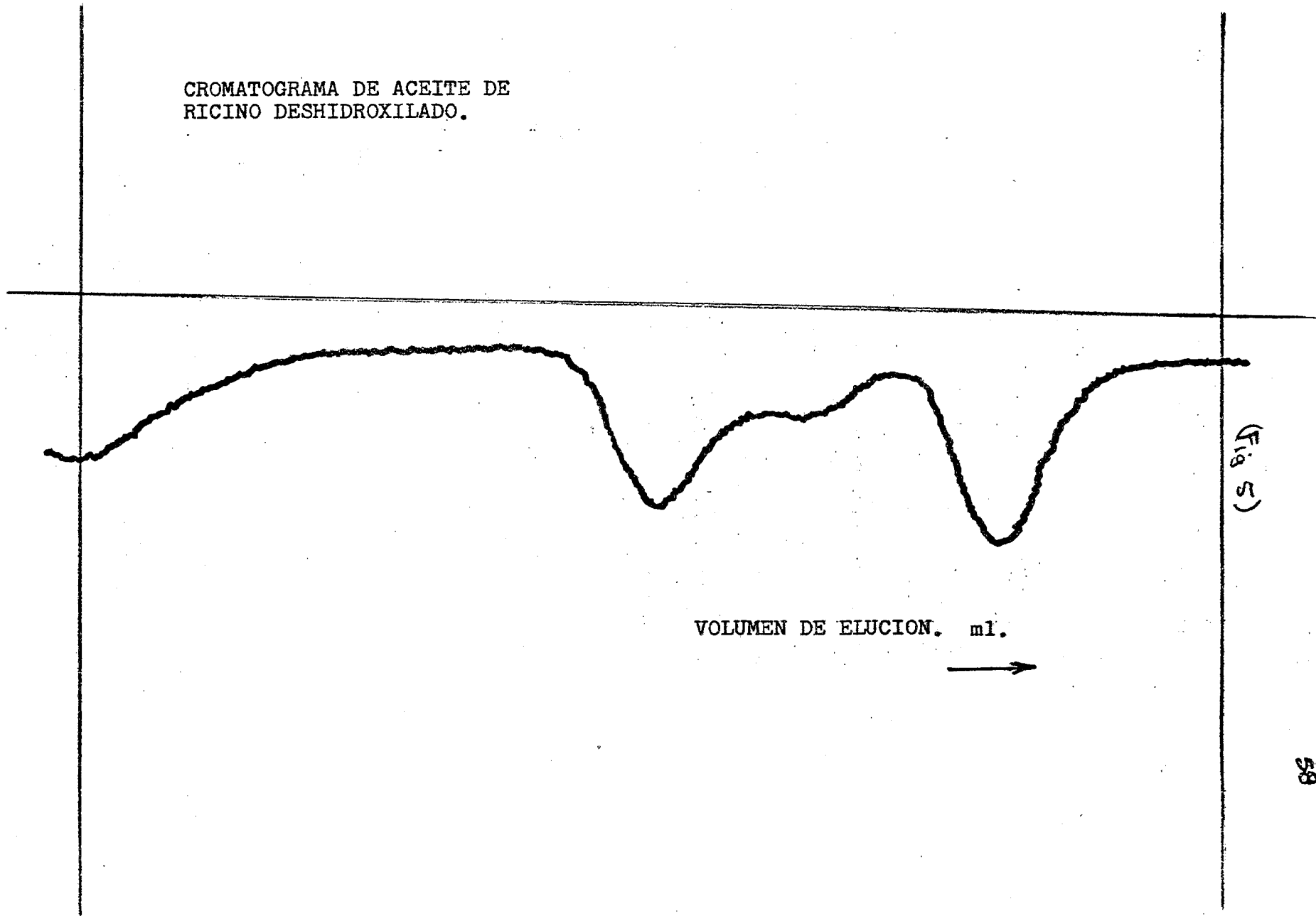
En la muestra 6 se observa aumento en el peso molecular, asociado a una baja en el porcentaje de conversión del dicitlopentadieno, atribuido a una reticulación del copolímero (posteriormente se comprueba esta proposición por medio de caracterizaciones viscosimétricas ( ver figuras 7 y 8 ).

La viscosidad relativa aumenta con el progreso de la reacción. Esto significa con respecto a las muestras 5 y 6 que presentan el mismo peso molecular ( $PM_n = 14,000$ ) que a pesar de la degradación química de la muestra 6 en la cual baja el % de conversión del dicitlopentadieno con respecto a la 5, existe el mismo peso molecular para

(Fig 4)

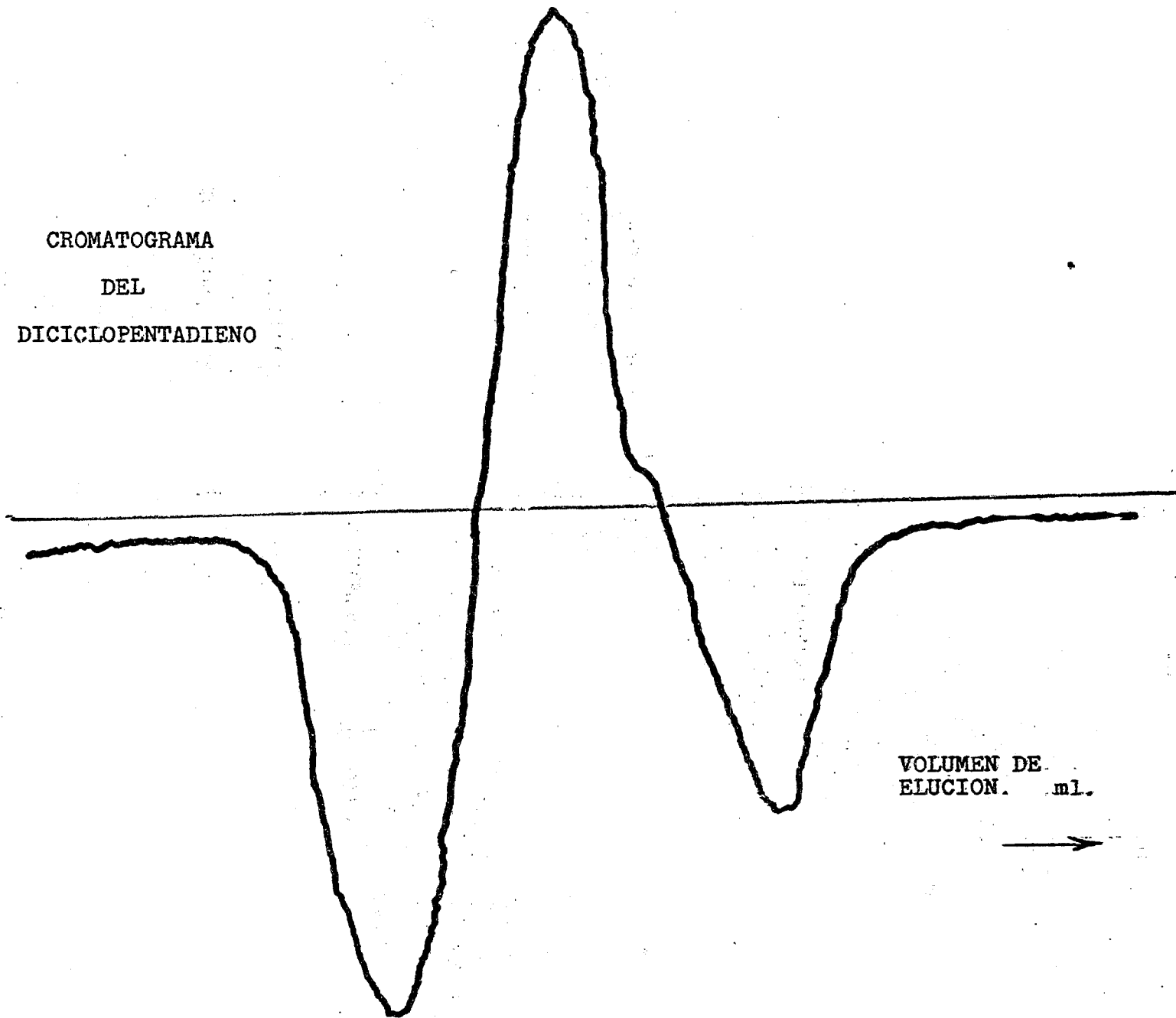


CROMATOGRAMA DE ACEITE DE  
RICINO DESHIDROXILADO.

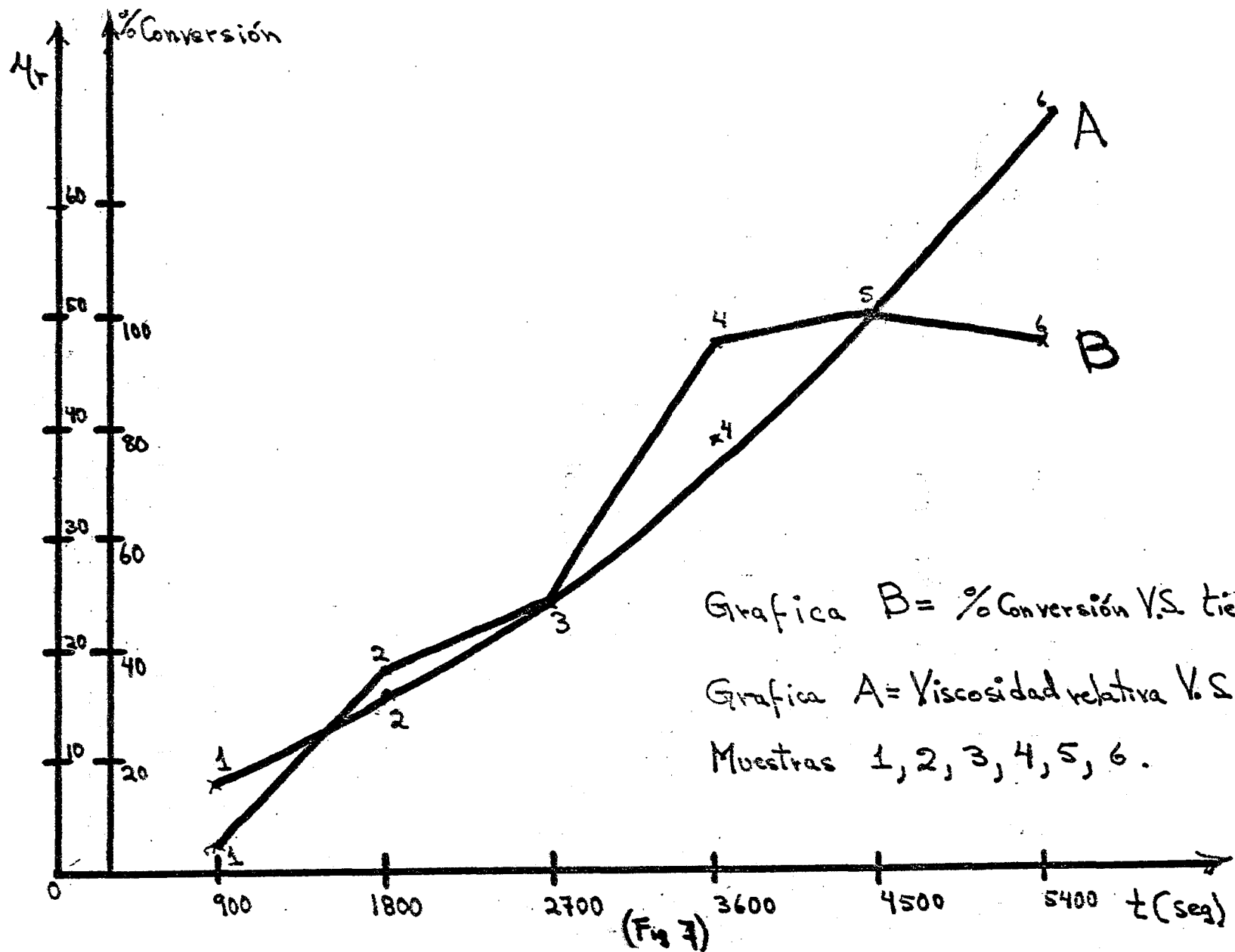


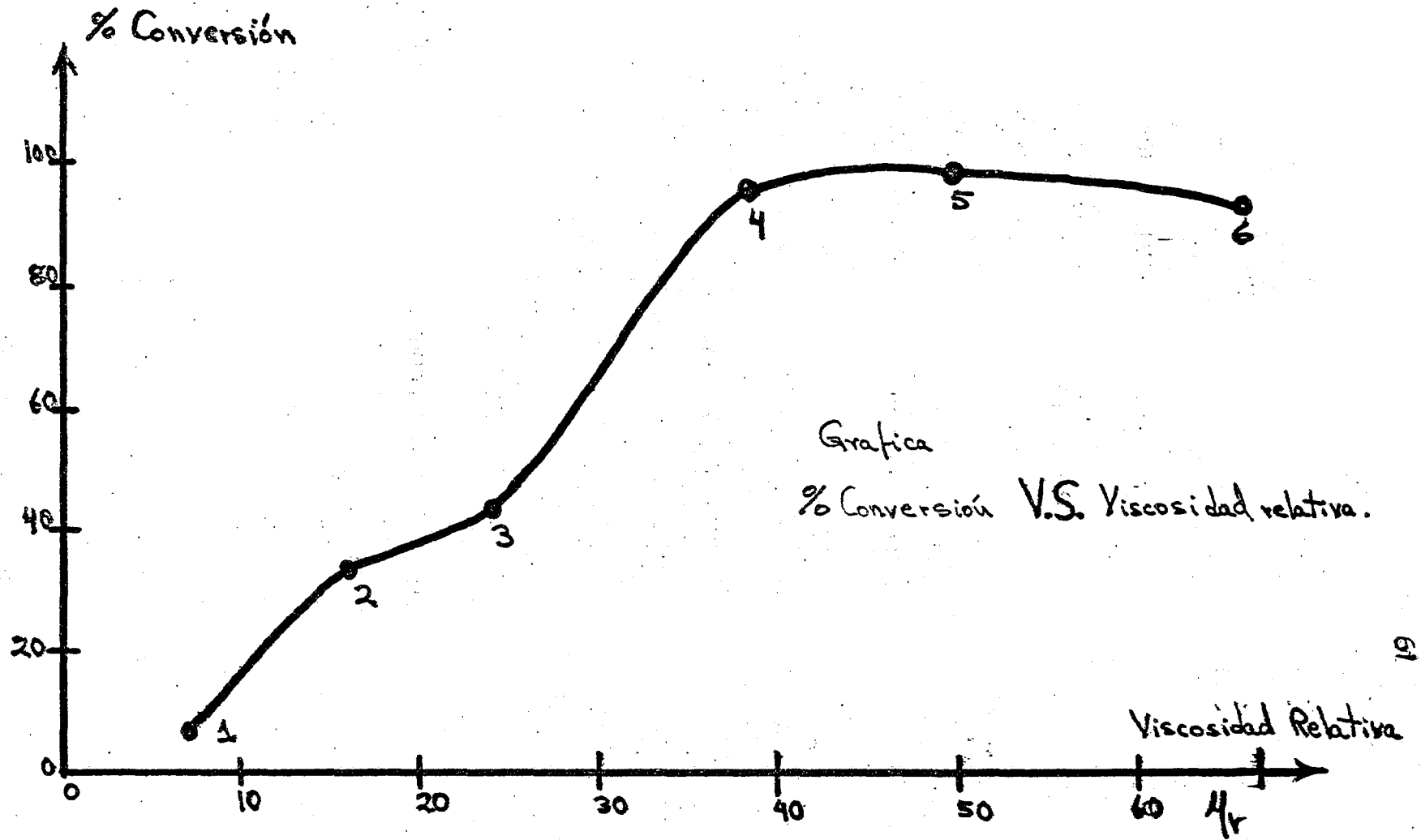


CROMATOGRAMA  
DEL  
DICICLOPENTADIENO



(Fig 6)





Grafica  
% Conversión V.S. Viscosidad relativa.

(Fig 8)

ambas, pero mayor viscosidad relativa para la muestra 6. Este fenómeno se atribuye a una mayor reticulación en el copolímero que se obtiene de la muestra 6.

La viscosidad relativa se muestra en la tabla # 6.

TABLA # 6.

No. de la muestra	$\overline{PM}_n$ **	Viscosidad relativa*
1	----	7.65
2	----	15,8
3	12,800	24.3
4	13,000	38.5
5	14,000	49.3
6	14,000	66.5

\*La viscosidad relativa se determinó en un viscosímetro Ostwald a 25°C en una solución de xileno (5.g/lt) y xileno como solvente de referencia.

\*\* En la figura 5 se observa que los cromatogramas son distintos aún para iguales pesos moleculares de polímero, esto es debido a que los flujos con que se corrieron las muestras fueron diferentes.

PESO MOLECULAR CALCULADO A PARTIR DE LOS CENTROS ACTIVOS  
DE CRECIMIENTO

Se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$PM_t = \frac{M}{m}$$

en donde:

M = Gramos de monómero.

m = Moles de iniciador.

$PM_t$  = Peso molecular teórico del polímero.

cálculo de los moles de iniciador.

El peso molecular de aducto  $PM_a$  eter-trifloruro de boro:

$PM_a$  = Peso molecular de  $BF_3$  = 68 g/gmol.

$PM_{eter}$  = Peso molecular del eter = 74 g/gmol.

$X_{BF_3}$  y  $X_{eter}$ , fracciones mol del  $BF_3$  y eter respectivamente.

$X_{BF_3} = 0.5$   $X_{eter} = 0.5$ , por estar en igual proporción molar.

Sustituyendo valores:

$$PM_a = 68 \times 0.5 + 74 \times 0.5 = 34 + 37$$

$$PM_a = 71 \text{ g/gmol.}$$

Densidad de la mezcla (determinada experimentalmente):

$$\rho_m = 1.13 \text{ g/cm}^3.$$

de donde el volumen molar del aducto es:

$$\rho_m = \frac{PM_a}{V_m} = \frac{71}{1.13} = 69 \frac{\text{cm}^3}{\text{g mol}}$$

Volumen molar de la mezcla ( $V_m$ ):

$$V_m = \frac{PM_a}{\rho_m} = \frac{71}{1.13} = 69 \frac{\text{cm}^3}{\text{g mol}}$$

Volumen de aducto  $BF_3$ - $Et_2O$  utilizado: 2 ml.

Gramos mol. de aducto.

$$g \text{ mol}_a = \frac{2 \text{ cm}^3}{69 \text{ cm}^3/\text{g mol}} = 0.028 \text{ g mol}$$

Gramos de  $\text{BF}_3$  empleados

$$M_{\text{BF}_3} = 0.028 \text{ g mol} \times 34 \text{ g/g mol} = 0.958 \text{ g}$$

Moles de iniciador ( $m_{\text{BF}_3}$ ) empleados:

$$m_{\text{BF}_3} = \frac{M_{\text{BF}_3}}{PM_{\text{BF}_3}} = \frac{0.958}{68} = 0.114 \text{ g mol}$$

Suponiendo que el iniciador ataque unicamente al dicitlopentadieno:

$$PM_{\text{t}} = \frac{200}{0.114} = 13,820 \text{ g/g mol}$$

Este peso molecular calculado, sensiblemente se aproxima al determinado experimentalmente.

C A P I T U L O IX

El principal equipo con que se cuenta en una planta de resinas sintéticas, básicamente es el siguiente:

Reactor  
Tanque de dilución  
Unidades de condensación  
Instalación de tubería  
Tanque de almacenamiento  
Instalación de bombas  
Torre de enfriamiento  
Caldera  
Planta de luz  
Homogeneizadora.

El equipo necesario para la elaboración de un copolímero dicitolopentadieno-aceite de ricino se encuentra ilustrado en la figura # 9 y consiste en:

Reactor.- Fabricado de acero inoxidable, que permita obtener un máximo de 4500 Kg. de producto.

Accesorios del reactor:

a).- Registro: Permite la entrada de una persona para limpieza y mantenimiento.

b) Mirilla de vidrio pyrex.

c) Manómetro de 0 a 10 Kg/cm<sup>2</sup>

d) Alimentación de gas inerte.

e) Agitador: La selección del agitador, se basa en las propiedades de la solución y en las dimensiones del reactor. Su diseño debe proporcionar: buena distribución de temperatura, evitando sobrecalentamientos de algunas zonas y suficiente potencia para mezclar líquidos viscosos sin salpicar demasiado. En el diseño del agitador debe tomarse en cuenta que es indispensable tener una buena transferencia de calor y por consiguiente un mejor control en la velocidad de reacción.

f) Tubo de muestreo. Este tubo se encuentra en la parte inferior del reactor.



g). Estopero: Su diseño estará en función del diámetro de la flecha del agitador.

#### Sistemas de Calentamiento.

Se hará una breve descripción de las posibles sistemas de calentamiento antes de efectuar la selección final.

a) Calentamiento eléctrico por resistencias con aislamiento eléctrico en una chaqueta envolvente.

b) Calentamiento por vapor. Es poco aconsejable por requerir un equipo complejo, la principal desventaja es que, con este tipo de calentamiento (por medio de chaqueta), la placa de metal que forma la pared del reactor trabaja a presión externa y no a presión interna, lo que abate mucho su resistencia y la presión que es capaz de soportar sea baja.

c) El método indirecto. El que más se utiliza es el de serpentines de acero inoxidable, los cuales proporcionan una gran superficie de transmisión de calor.

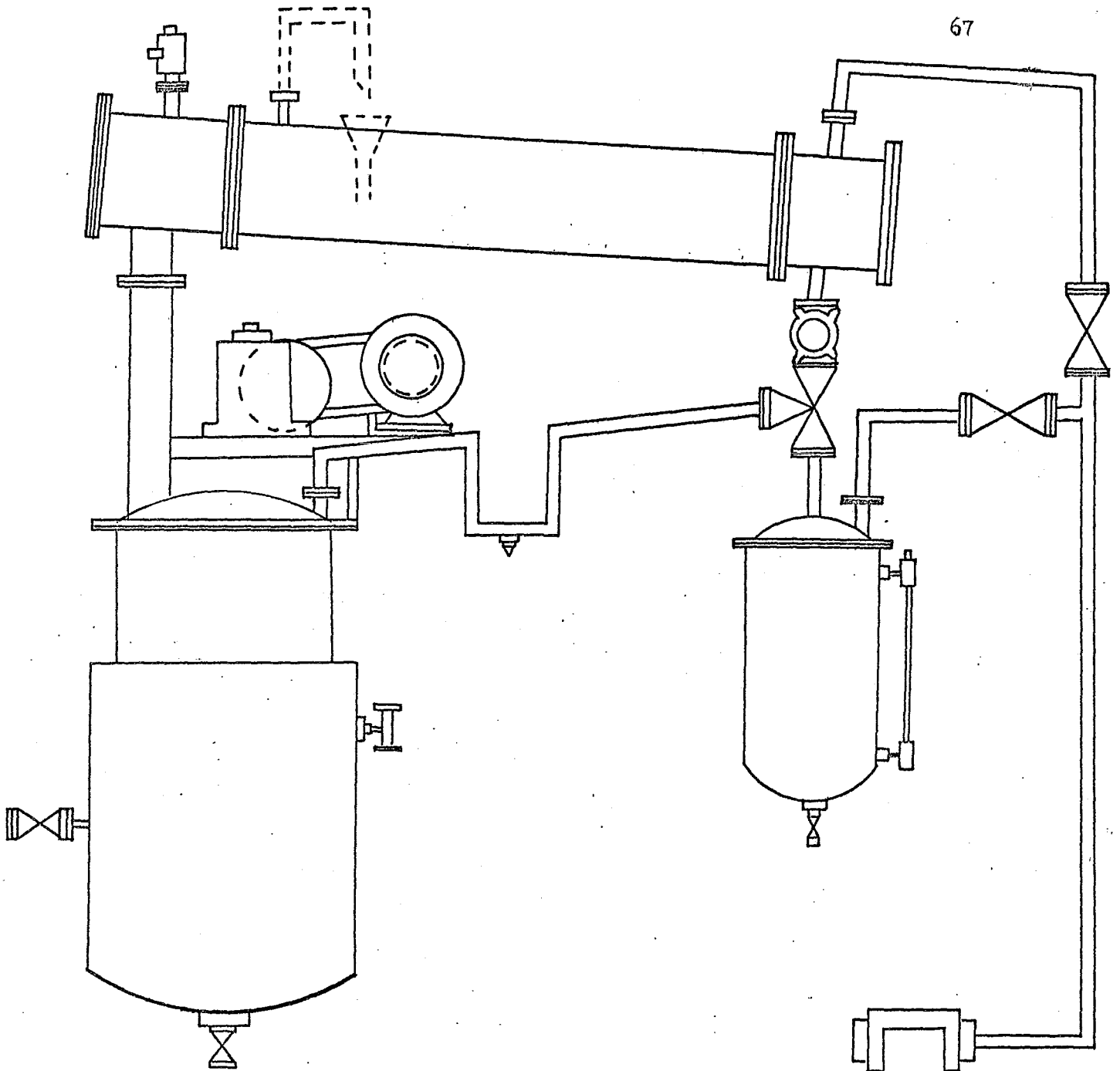
En la práctica se utiliza una combinación de chaqueta y serpentines como el sistema más aconsejable. El calentamiento eléctrico es el método más efectivo, pero también el más caro.

Como fluido de transferencia se utilizan en general, aceites aromáticos de alto peso molecular; se calientan en una caldera y se recirculan continuamente.

#### Sistemas de Enfriamiento.

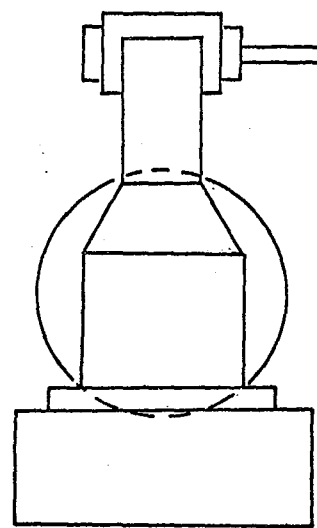
El enfriamiento de la resina se hace circulando therminol frío\* o agua en los serpentines. En ocasiones los serpentines se sustituyen por una chaqueta que envuelve al reactor, a través de la cual circula el fluido frío.

\*Therminol (29)



(Fig 7)

UNAM	FAC. QUIMICA
TESIS PROFESIONAL	
EQUIPO DE PROCESO	
ALBERTO GARCIA	1973
JAVIER RIVERA	



## Sistema de Condensación

Dependiendo del tipo de reacción de polimerización los vapores se pueden condensar parcialmente, ya sea para eliminar productos indeseables o desplazar el equilibrio de la reacción.

### Instrumentación.

a).- Controles de temperatura para los sistemas de calentamiento directo (gas, petróleo, resistencias) o calentamiento indirecto (therminol).

b).- Controles automáticos de temperatura, presión y flujo de gas inerte.

### Instalaciones accesorias de la planta:

a).- Tanque de almacenamiento, para materia prima.

b).- Bodega de almacenamiento.

c).- Tanque bascular o aparatos para medir las materias primas utilizadas en la reacción.

d).- Equipo de filtración

e).- Bodega de almacenamiento para el producto terminado.

f).- Laboratorio para control de calidad.

## ESTIMACION Y CALCULO DEL REACTOR.

El diagrama del reactor se presenta en la fig. # 10.

Estimación de días laborables 251/año.

Para conocer el volumen de éste reactor intermitente debe tomarse en cuenta el peso de los lotes seleccionados. En este caso es de 3400 Kg. de resina/ día o sea 853.4 Ton/año

Cálculo del volúmen del reactor.

$$V_m = \frac{P_m}{D_m} \quad \text{---(41)}$$

donde:

$V_m$  = Volume. de la mezcla en lts.

$P_m$  = Peso de la mezcla en Kg. (3400)

$DM$  = Densidad de la mezcla en Kg/lt (0.977)

Sustituyendo valores:

$$V_m = \frac{3400}{0.977} = 3500 \text{ lt.}$$

Por razones de seguridad, debido a que existen reacciones con formación de espuma y para evitar derrames, se requiere un volumen adicional que vamos a llamar volumen espacio-vapor <sup>(22)</sup>. Entonces el volumen total será:

$$V_t = V_m + V_{e-v} \quad \text{---(42)}$$

El volumen espacio-vapor recomendado es de 1/3 del volumen de la mezcla:

$$V_{e-v} = \frac{3500}{3} = 1160 \text{ lt.}$$

Substituyendo valores en la ecuación (42) :

$$V_2 = 1160 + 3600 = 4660 \text{ lt.}$$

Se recomienda las siguientes dimensiones para un reactor que procese a las cargas de resina que se requieren. (23) :

Diámetro: 1.35 m ( 1' 6" )

Altura: 2.17 m ( 7' 3" )

El material seleccionado para la fabricación del reactor es acero inoxidable # 316. (24) ; las especificaciones que se recomiendan para ramales y conexiones de reactivos (25) son:

Registro de hombre de 14 x 18" de cierre rápido.

Boquilla para venteo de vapores de 9" de diámetro.

Mirilla de vidrio (pyrex) de 6" de diámetro.

Boquilla de entrada de alimentación de 6".

Boquilla para retorno de condensado de 2.5" .

Boquilla para entrada de gas inerte de 1/2".

Cople para termopozo de 3/4".

Disco de ruptura de 2" de diámetro.

Manómetro de 0 - 6 Kg/cm<sup>2</sup>.

Válvula de seguridad de 6 Kg/cm<sup>2</sup>.

En la parte inferior del reactor se colocarán una válvula de muestreo y una válvula de descarga.

El reactor será de forma cilíndrica con casquetes o tapas semielípticas; el volumen debido a las tapas (26) se calcula:

$$V_t = 1.05 H^2 (3D_r - H) \quad (43)$$

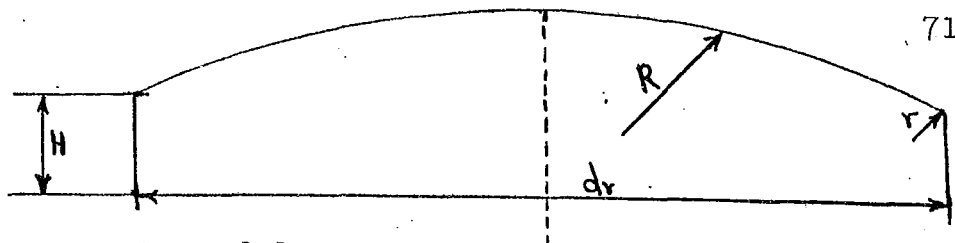
donde:

$V_t$  = Volumen debido a las tapas.

$H$  = Altura de la tapa.

$D_r$  = Diámetro del reactor.

En el siguiente dibujo que representa una tapa., se muestran las variables que afectan su diseño:



donde:

- R = Radio de curvatura del casquete.
- r = Radio de curvatura de la esquina.

Las condiciones más severas se tienen cuando  $R = D_r$  por lo que el reactor se diseña para estas condiciones. Cuando  $R = D_r$ ,  $r = 0.1 H/D_r = 0.2$ ,

por lo tanto:

$$H = 0.2 \times 1.35 = 0.27 \text{ m.}$$

substituyendo valores en la ecuación (43):

$$V_t = 1.05 \times (0.27)^2 [(3 \times 135) - 0.27]$$

$$V_t = 334 \text{ lt.}$$

Cálculo de la altura total del reactor (27):

$$H_{to} = H_r + 2 \times (H) \text{ -----(44)}$$

donde:

- $H_{to}$  = Altura total del reactor.
- $H_r$  = Altura de la parte recta.
- H = Altura de la tapa.

Substituyendo valores :

$$H_{to} = 2.17 + 2 \times (0.27) = 2.71 \text{ m.}$$

Cálculo del espesor de la pared del reactor (28):

$$t = \frac{(P_w)(D_i)}{[2f_w(J)] - P_w} + c \text{ -----(45)}$$

Para recipientes sometidos a presión interna.

donde:

$D_i$  = Diámetro interno del recipiente.

$t$  = Espesor de la pared del recipiente.

$P_w$  = Presión de diseño,  $6.5 \text{ Kg/cm}^2$ .

$T_w$  = Temperatura de diseño,  $300^\circ\text{C}$

$f_w$  = Esfuerzo a la tensión, obtenido a  $T_w$  ( $1738 \text{ Kg/cm}^2$ )

$J$  = Eficiencia de la soldadura =  $0.9$  (taller)

$c$  = Factor de seguridad por corrosión =  $0.15 \text{ cm}$ .

sustituyendo valores: 
$$t = \frac{(6.5)(1.35)}{[2 \times 1738 \times 0.9] - 6.5} + 0.15 = 0.5 \text{ cm}$$

Cálculo del espesor de las tapas:

Para recipientes sometidos a presión interna:

$$t_e = \frac{(D_o)(P_w)(K_1)(K_2)}{2 \times 1.5(f_w)(J)(K_3)} + c \quad (46)$$

donde:

$t_e$  = Espesor de la tapa.

$D_o$  = Diámetro externo =  $1.35 + 2(0.5) = 1.36 \text{ m}$

$K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$  = Constantes que dependen del tipo de

tapa seleccionada. En este caso:  $K_1 = 2.1$ ,  $K_2 = 1.2$  y

$K_3 = 1.0$

Sustituyendo valores:

$$t_e = \frac{(1.36)(6.5)(2.1)(1.2)}{2 \times 1.5(1738)(0.9)(1)} + 0.15 = 0.623 \text{ cm}$$

Se toma el valor más alto del espesor,  $t=0.623\text{cm}$ , aproximadamente  $1/4"$ . Este será el espesor de pared para todo el reactor.

Cálculo de la potencia del agitador (29).

$$HP = \alpha (L)^{4.7} (N)^{2.85} (D)^{0.85} (\mu)^{0.15} \quad (47)$$

donde:

HP = Potencia del motor.

$\alpha$  = Constante que varía de acuerdo al tipo de agitador. Para un agitador tipo Paddles, que es el que se seleccionó, su valores de 0.00017.

L = Diámetro de las aspas del agitador

$$L = (2/3)D_r = (2/3)(1.35) = 0.9m = 2.95 \text{ ft.}$$

N = Velocidad del agitador = 80 r.p.m. =  $\frac{80}{60}$  r.p.s.

D = Densidad de la mezcla = 0.997 g/cm<sup>3</sup> (60.99 lb/ft<sup>3</sup>)

$\mu$  = Viscosidad de la mezcla = 68 poises = 4.62 lb-ft/seg.

substituyendo valores:

$$HP = 0.00017 (2.95)^{4.7} (80/60)^{2.85} (60.99)^{0.85} (4.62)^{0.15}$$

$$HP = 25^*$$

Se recomienda (30) un motor cerrado, a prueba de explosión, con aditamento para velocidad variable.

Cálculo del Diámetro de la Flecha.

$$d = \sqrt{\frac{T \times 16}{3.1416 \times S}} \quad \text{---(48)}$$

donde:

d = Diámetro de la flecha.

S = Fatiga del material (120 Kg/cm<sup>2</sup>)

T = Momento de torsión.

$$T = 71620 \frac{HP}{N} = 71620 \times \frac{25}{80} = 22202 \text{ Kg-cm} \quad \text{--- (49)}$$

\*Posiblemente éste alto valor se debe a que la viscosidad del copolímero es muy alta y las temperaturas de trabajo relativamente bajas, no facilitando un abatimiento considerable de la viscosidad por incremento de temperatura durante la operación del reactor. También es de hacerse notar que la viscosidad del copolímero se determinó a 25°C y no a 130°C que es la temperatura de operación. La potencia del motor requiere de un estudio más detallado del comportamiento de viscosidad contra temperatura.



substituyendo valores:

$$d = \sqrt{\frac{22202 \times 16}{3.1416 \times 120}}$$

$$d = 4.88 \text{ cm.}$$

Cálculo de la altura de la chaqueta de calentamiento.

Esta altura quedará determinada por la que alcance el volumen de la carga. Debe considerarse el cilindro y el casquete inferior:

$$V = (\pi) (D_r^2/4) (h_c) + H^2 (R - H/3) \quad \text{--- (50)}$$

donde:

V = Volumen de la carga.

$D_r$  = Diámetro del reactor.

H = Altura del casquete

R = Radio del casquete.

$h_c$  = Altura de la camisa.

despejando  $h_c$  ;

$$h_c = V - [\pi (H)^2 (R - H/3)] / (\pi/4) (D_r)^2 \quad \text{--- (51)}$$

Sustituyendo valores:

$$h_c = 3.5 - [3.1416 (0.27)^2 (1.35 - 0.27/3)] / (3.1416/4) (1.35)^2 = 2.22 \text{ m}$$

Cálculo del diámetro de la chaqueta.

$$D_{ch} = D_r + 2(t) + e_o \quad \text{--- (52)}$$

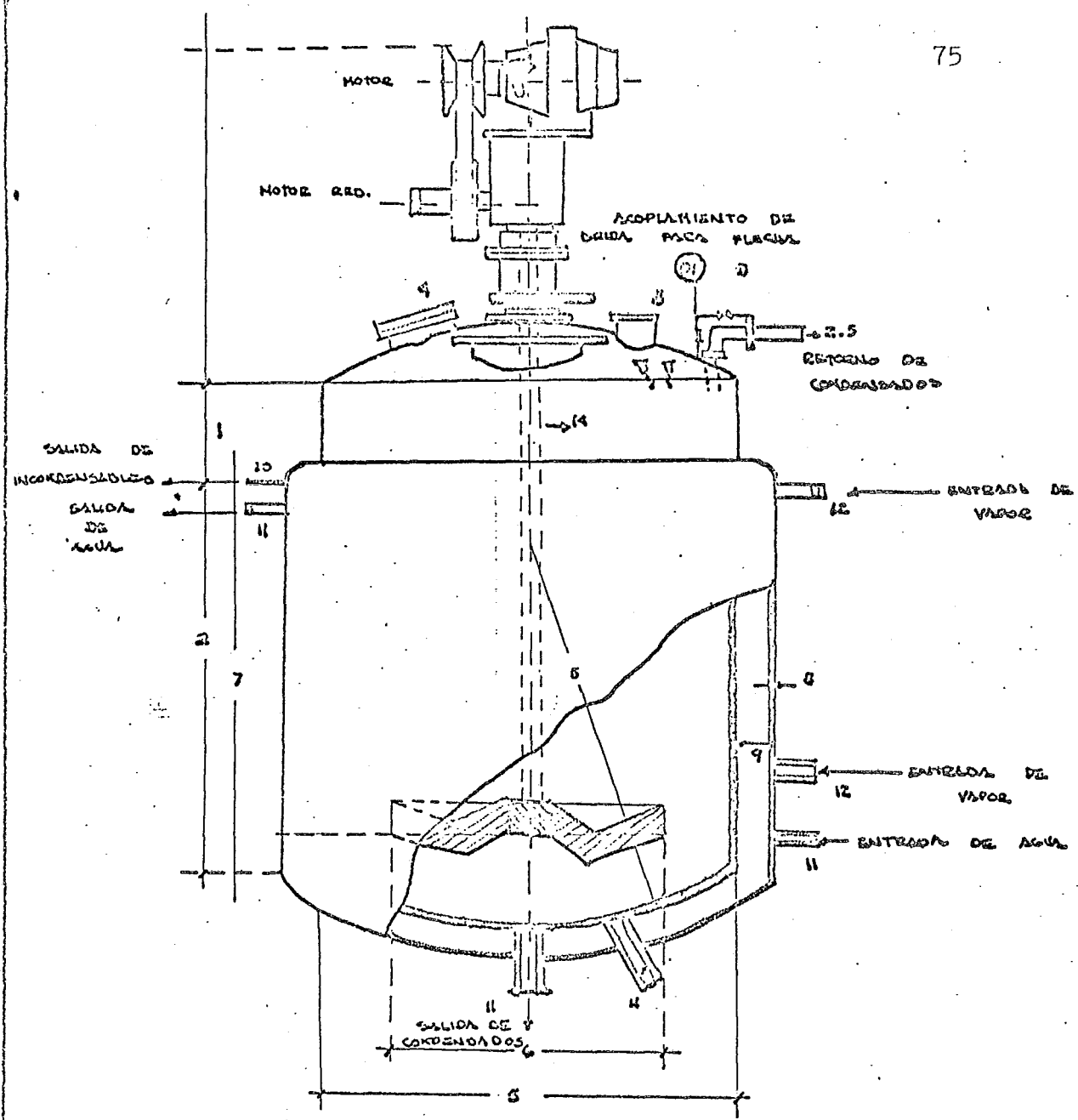
donde:

$D_{ch}$  = Diámetro de la chaqueta

t = Espesor de recipiente.

$e_o$  = Espacio entre las paredes del reactor y la chaqueta.

El valor recomendado para éste reactor es de 0.10 m.



UNAM FAC. QUIMICA	
TESIS PROFESIONAL	
CUERPO DEL REACTOR	
ESC. 1:15	JUNIER RIVERA O.
ACOT. CM	ALBERTO GARCÍA S.
1973	

- |              |             |                           |
|--------------|-------------|---------------------------|
| 1. 27 cm     | 6. 90 cm    | 11. 3.34 cm               |
| 2. 217 cm    | 7. 194 cm   | 12. 6.03 cm               |
| 3. 22.5 cm   | 8. 0.625 cm | 13. 0-6 $\frac{kg}{cm^2}$ |
| 4. 14" x 13" | 9. 10 cm    | 14. FLECHA .              |
| 5. 135 cm    | 10. 2.15 cm | 15. AGITADOR .            |

Sustituyendo valores:

$$D_{ch} = 1.675 \text{ m}$$

Cálculo del área de calentamiento.

Para éste cálculo se toma en cuenta el área de la chaqueta del casquete inferior más la cilíndrica (unicamente hasta la altura).

$$A = (3.14) (D_r) (h_c) + (3.14) (R) (H) \quad \text{--- (53)}$$

donde:

A = Área de calentamiento.

Sustituyendo valores:

$$A = (3.14) \times (1.35) \times (2.22) + (3.14) \times (1.35) \times (0.27)$$

$$A = 9.88 \text{ m}^2$$

#### TRANSFERENCIA DE CALOR

Cálculo del calor necesario para llevar la mezcla de la temperatura ambiente a la máxima de calentamiento.

$$Q = M_r C_{p_r} (T_f - T_i) \quad \text{--- (54)}$$

donde:

Q = Calor necesario

$M_r$  = Masa de los reactivos (3400 Kg)

$C_{p_r}$  = Calor específico de la mezcla.

$T_f$  = Temperatura final. (135°C)

$T_i$  = Temperatura inicial (25°C)

Estimación del calor específico: de la mezcla de reactivos:

$$C_{p_r} = \sum_{i=1}^3 X_i C_{p_i} \quad \text{--- (55)}$$

$X_i$  = Fracción mol del componente i en la mezcla

$C_{p_i}$  = Calor específico del componente i.

Componente	X	$c_p$ (kcal/kg°C)
Xileno	0.2	0.402
Diciclohexadieno	0.65	0.423
Aceite de ricino	0.15	0.581

$$C_{p_r} = (0.65)(0.423) + (0.15)(0.581) + (0.20)(0.402)$$

$$C_{p_r} = 0.50728 \text{ Kal/Kg}^\circ\text{C}$$

Sustituyendo valores:

$$Q = 3400 \times 0.500 \times (135-25)$$

$$Q = 190,000 \text{ Kcal.}$$

El calor necesario para llevar la temperatura del área de calentamiento de la temperatura inicial a la temperatura de reacción se calcula de la siguiente manera: por cada  $m^2$  de lámina de acero 316 con espesor de 1/4" deben suministrar 1.930 Kcal (31), luego, para nuestra área de calentamiento ( $10 m^2$ ) el calor necesario es:

$$Q' = 10 \times 1.930 = 19,300 \text{ kcal.}$$

Las pérdidas por radiación se estiman en un 10% del calor requerido total:

$$Q_r = Q + Q' + 0.1(Q + Q') \quad \text{---(56)}$$

De donde el calor requerido  $Q_r$  es:

$$Q_r = 190,000 + 19,300 + 0.1(209,300)$$

$$Q_r = 230,230 \text{ kcal.}$$

Sistema de calentamiento.

El calentamiento con aceite therminol es el más efectivo, proporciona ventajas tales como un fácil control automático de temperatura, resinas de mejor color debido a ausencia de sobrecalentamientos locales y, sobre todo proporciona un grado de seguridad mayor.

Esta última razón obliga a seleccionar este tipo de calentamiento, ya que debe tenerse en cuenta que se trabaja en una fábrica de pinturas donde existe gran cantidad de disolventes inflamables.

El calor que puede transmitirse a la masa reaccionante es:

$$Q_s = U \cdot A \cdot \Delta T_{mlog}. \quad \text{---(57)}$$

donde:

$Q_s$  Calor transmitido .

$U$  = Coeficiente total de transmisión de calor.

$A$  = Area total de transmisión de calor ( $9.88 \text{ m}^2$ )

$\Delta T_{mlog}$  = Media logarítmica de la diferencia de temperatura.

Cálculo de coeficiente total de calor.

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_1} + \frac{t}{k_a} + \frac{1}{h_2}} \quad \text{---(58)}$$

donde:

$h_1$  = Coeficiente de transmisión de calor del lado del therminol.

$h_2$  = Coeficiente de transmisión de calor del lado de la mezcla.

$t$  = Espesor de la pared del reactor ( $0.00625\text{m}$ ).

$k_a$  = Constante de conductividad térmica del acero.

$$K = 16.6 \text{ Kcal/hr m}^2 \text{ }^\circ\text{C/m.}$$

Cálculo de  $h_1$

$$h_1 = 0.943 \left[ \frac{\lambda_t \rho^2 K_1^3 g}{h_c \mu (t_v - t_s)} \right]^{0.25} \quad \text{---(59)}$$

donde

$\lambda_t$  = Calor latente de condensación del therminol a  $t_v$

$t_v$  = Temperatura de saturación del vapor =  $300^\circ\text{C}$

$K_1$  = Constante de conductividad térmica del therminol a  $t_v$ .

$$K_1 = 0.902 \text{ Kcal/hr m}^2 \text{ }^\circ\text{C/m}$$

$g$  = Aceleración de la gravedad ( $1.27 \times 10^8 \text{ m/hr}^2$ )

$h_c$  = Altura de la chaqueta (2.22 m)

$\mu$  = Viscosidad del therminol a  $t_v = 2.92$  Kg/m hr.

$\rho$  = Densidad del therminol a  $t_v = 900$  Kg/m<sup>3</sup>

$t_s$  = Temperatura de pared en °C

Como no se conoce el valor de la temperatura de la pared. se procede a hacer el cálculo por prueba y error o sea, se supone el valor de  $t_s$ , el cual se verificará con la siguiente ecuación:

$$t_s = \frac{(h_1 \times t_v) + (h_2 \times t_L)}{h_1 + h_2} \quad \text{--- (59)'}$$

donde:

$t_L$  = Temperatura de la mezcla líquida (135°C)

Se encuentra que la temperatura de pared es 288°C.

de donde:

$$h_1 = 1720 \text{ Kcal/hr m}^2 \text{ °C/m}$$

Cálculo de  $h_2$ :

$$\frac{h_2 D}{k_2} = 0.40 \left( \frac{D_a^2 n D_1}{\mu} \right)^{0.66} \left( \frac{C_p \mu}{k} \right)^{0.33} \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14} \quad \text{--- (60)}$$

donde:

$D_a$  = Diámetro de las aspás del agitador en m.

$$D_a = 0.9 \text{ m.}$$

$n$  = Velocidad del agitador en r.p.m. (4800 r.p. h.)

$\mu_w$  = Viscosidad de la mezcla a la temperatura de la pared (1400 Kg/hr-m)

$C_p$  = Calor específico de la mezcla (0.59728  $\frac{\text{Kcal}}{\text{Kg °C}}$ )

$K_m$  = Conductividad térmica de la mezcla:

$$K_m = 1 / \sum_{i=1}^3 \frac{x_i}{k_i} \quad \text{--- (61)}$$

donde:



$X_i$  = Fracción del componente en la mezcla.

	X	K (BTU/ft <sup>2</sup> hr°F/ft)
Xileno	0.20	0.05
Diciclohexadieno	0.65	0.52
Aceite de ricino	0.15	0.104

Sustituyendo valores:

$$K_m = \frac{1}{\frac{0.20}{0.05} + \frac{0.65}{0.05} + \frac{0.15}{0.104}}$$

$$K_m = 0.054 \text{ BTU/ft}^2 \text{ hr } ^\circ\text{F/ft}$$

$$K_m = 0.8^\circ \text{ Kcal/hr m}^2 \text{ } ^\circ\text{C/m}$$

Ahora sustituimos valores en la ecuación (60)

$$\frac{1.35 h_2}{0.120} = 0.40 \left[ \frac{(0.9)^2 \times 600 \times 900}{1500} \right]^{0.66} \left[ \frac{0.507 \times 1500}{0.08} \right]^{0.33} \left[ \frac{1500}{1400} \right]^{0.14}$$

$$h_2 = 119 \text{ Kcal/hr m}^2 \text{ } ^\circ\text{C/m}$$

Con los valores obtenidos podemos calcular U:

$$U = \frac{1}{1/1720 + 0.00625/16.6 + 1/119}$$

$$U = 109 \text{ Kcal/hr m}^2 \text{ } ^\circ\text{C/m}$$

Cálculo de la temperatura media logarítmica.

$$\Delta T_{m \log} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{2.3 \log \Delta T_1 / \Delta T_2} \quad \text{--- (62)}$$

donde:

$t_1$  = Temperatura inicial de la mezcla (25°C)

$t_2$  = Temperatura final de la reacción (130°C)

$T_v$  = Temperatura de saturación del vapor =  $300^\circ\text{C}$ .

$T_c$  = Temperatura de condensación del vapor =  $300^\circ\text{C}$

$T_1 = (T_v - t_1) = 300 - 25 = 275^\circ\text{C}$

$T_2 = (T_c - t_2) = 300 - 135 = 165^\circ\text{C}$

substituyendo valores:

$$\Delta T_{m\log} = \frac{275 - 165}{2.3 \log 275/165} = 225^\circ\text{C}$$

entonces el calor que puede transmitirse es:

$$Q_s = UA \Delta T_{m\log} = 109 \times 9.88 \times 225$$

$$Q_s = 236,000 \text{ Kcal}$$

El calor que se transmite con el therminol satisface los requerimientos de proceso ya que es mayor al calor requerido (calculado con anterioridad).

#### CALCULO DEL CONDENSADOR

La presión de vapor del aceite de ricino deshidratado a  $130^\circ\text{C}$  o sea la temperatura de trabajo, es tan pequeña que se desprecia, por lo que los cálculos se hacen para condensar -- vapores de xileno-diciclopentadieno.

La cantidad de vapor que refluja por hora se estimó durante la experimentación del orden de 0.540 lt.

"El condensador se diseña para la máxima cantidad que puede reflujar".

La cantidad de xileno que refluja por hora está dada por:

Calor necesario para llevar el xileno de temperatura ambiente a temperatura de reflujo Kcal/hrs.

$$M_x = \text{Calor latente de vaporización del xileno (Kcal/Kg)}$$

63

Calor latente de vaporización del xileno:  $83.4 \text{ kcal/kg}$

Calor necesario:  $190,000 \text{ Kcal/hr.}$

sustituyendo valores:

$$M_x = \frac{190,000}{83.4} = 2300 \text{ kg/hr}$$



el volumen  $V_x$  de xileno es:

$$V_x = \frac{M_x}{\rho_x} = \frac{2300}{0.86} = 2675 \text{ lt/hr}$$

el volumen  $V_D$  de dicitlopentadieno que refluja por hora:

$$V_D = V_{\text{tot}} - V_x \quad \text{---(64)}$$

Para la carga de reactivos en consideración, el volumen total  $V_{\text{tot}}$  que refluja, es de 3,167 lt/hr.

substituyendo valores:

$$V_D = 3,167 - 2,675 = 492 \text{ lt/hr.}$$

la masa  $M_D$  de dicitlopentadieno es

$$M_D = V_D \times \rho_D = 492 \times 0.97 = 478 \text{ Kg/hr}$$

El calor cedido por estos vapores al condensar está dado por la expresión:

$$Q_c = m \lambda \quad \text{---(65)}$$

donde:

$Q_c$  = Calor de condensación del vapor

$m$  = Masa del vapor

$\lambda$  = Calor latente de condensación del vapor.

Componente:  $\lambda$  ( kcal/kg)

Xileno 82.5

Dicitlopentadieno 78

substituyendo valores, para el xileno:

$$Q_{cX} = 2300 \times 82.5 = 190,000 \text{ kcal/hr.}$$

para el dicitlopentadieno:

$$Q_{cD} = 478 \times 78 = 37,284 \text{ kcal/hr.}$$

El calor total de condensación es;

$$Q_{ct} = 190,000 + 37,284 = 227,284 \text{ kcal/hr.}$$

El calor de condensación cedido por los vapores deberá ser igual al calor que recibe el agua de enfriamiento del condensador:

$$Q_{ct} = Q_{\text{agua}} = 227,284 \text{ Kcal/hr.}$$

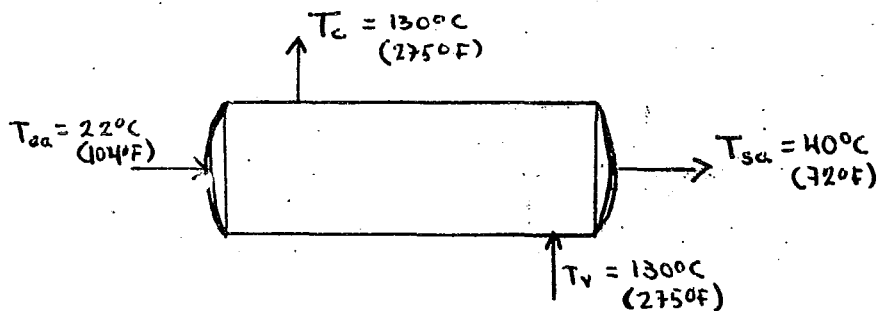
El calor que recibe el agua es:

$$Q_{\text{agua}} = w_{\text{agua}} C_{p\text{agua}} (T_{\text{sa}} - T_{\text{ea}}) \quad \text{---(66)}$$

Despejando, la masa de agua,  $w_{\text{agua}}$  necesaria para eliminar ese calor:

$$w_{\text{agua}} = \frac{Q_{\text{agua}}}{C_{p\text{agua}} (T_{\text{sa}} - T_{\text{es}})} \quad \text{---(67)}$$

Las temperaturas en el condensador se muestran en el siguiente esquema:



Substituyendo valores:

$$W_{\text{agua}} = \frac{227,284}{1(40 - 22)} = 12,600 \text{ kg/hr.}$$

El condensador funciona a contracorriente, el fluido caliente circula por la coraza y el fluido frío por los tubos.

Cálculo del área de enfriamiento:

$$Q = U A \Delta T_{\text{mlog}} \quad \text{---(68)}$$

donde:

$Q$  = Calor absorbido

$U$  = Coeficiente total de transmisión de calor

$\Delta T_{\text{mlog}}$  = Diferencia media logarítmica.

Cálculo de  $\Delta T_{\text{mlog}}$ :

Fluido caliente, xileno-diciclopentadieno

$$T_v = 275^\circ\text{F}$$

$$T_c = 275^\circ\text{F}$$

Fluido frío: agua.

$$T_{ea} = 72^\circ\text{F}$$

$$T_{sa} = 104^\circ\text{F}$$

Diferencia

$$\Delta T_2 = 203^\circ\text{F}$$

$$\Delta T_1 = 171^\circ\text{F}$$

sustituyendo valores:

$$\Delta T_{m\log} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{2.3 \log \Delta T_2 / \Delta T_1} = \frac{203 - 171}{2.3 \log 203/171} = 180^\circ\text{F}$$

El coeficiente de transmisión de calor,  $U$  que se recomienda para un condensador horizontal (32), varía entre 75 y 200 BTU/hr ft<sup>2</sup> °F. Utilizando una  $U$  mínima:

$$U = 75 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{ }^\circ\text{F.}$$

Despejando el área de enfriamiento  $A$ , de la ecuación (68):

$$A = \frac{Q}{U \Delta T_{m\log}} \quad \text{---(69)}$$

de donde:

$$A = \frac{900,000}{75 \times 80} = 67 \text{ ft}^2$$

Se utilizarán tubos de 1" de diámetro exterior 16 BWG, arreglados en pitch triangular de 1 1/4" y 4 ft de longitud.

calculando el número de tubos ( $N_t$ ).

$$N_t = A / L \times S \quad \text{---(70)}$$

$A$  = Área de enfriamiento.

$L$  = Longitud de los tubos.

$S$  = Superficie exterior por pie lineal.

entonces:

El número de tubos más cercano para este tipo de arreglo según Kern (33), es de 66 tubos en una coraza de 13 1/4" de diámetro externo, 2 pasos por los tubos y uno por la coraza; el área de enfriamiento corregida es de 69.5 ft<sup>2</sup> y el coeficiente de diseño

calculado es de  $72 \text{ BTU/ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$ .

## C O N C L U S I O N E S .

De la parte experimental realizada en éste trabajo se concluye que la manufactura del polímero propuesto es factible por un método catalítico a presión atmosférica.

Un estudio más profundo de estos copolímeros, permitiría una evaluación exacta de las proporciones más adecuadas de los monómeros.

El uso de  $\text{BF}_3$  como catalizador presenta el inconveniente de oscurecer el producto final, lo que puede eliminarse haciendo burbujear amoníaco en el copolímero hasta obtener un producto de color aceptable.

Al estudiar las relaciones de  $\overline{M}_n$  y viscosidad relativa del copolímero, se observa que en la gráfica de viscosidad relativa contra % de conversión es posible obtener productos con el mismo grado de conversión pero diferentes viscosidades relativas lo cual resulta sumamente útil por su aplicación para diferentes usos.

El cálculo y diseño del equipo tal y como se planteó en los objetivos de este trabajo, se realizó con base al equipo de uso común ya existente en la industria de pinturas y resinas, dándole mayor versatilidad para llevar a cabo la fabricación de copolímeros de dicitlopentadieno-aceites secantes y además otros productos poliméricos como por ejemplo las resinas alquidales.

Este trabajo es además una base de partida para el estudio de éstos copolímeros que, por su bajo costo de fabricación y por estar prácticamente inexplorados en su uso, presentan un alto potencial para la industria de pinturas y barnices en donde tienen su mayor aplicación.

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- U.S. Pat. 2 361 018 ( Octubre , 24, 1944 ) H.L. Gerhart
- 2.- U.S. Pat. 2 392 732 ( Enero, 8, 1946 ) H.L. Gerhart.
- 3.- U.S. Pat. 2 423 234 ( Julio, 1, 1947 ) H.L. Gerhart y L.M. Adams ( Pittsburgh Plate Glass Co.)
- 4.- Properties of Films from ciclopentadiene trated linseed Oil J. Oil Colour Chemists Assoc. 39, 775, 6 ( 1956 ).
- 5.- C.A. ( 50, 3776g ).
- 6.- C.A. ( 53, 11893d).
- 7.- Redkaup E.F.. The Reactions of Drying Oils with Hidrocarbons J. Oil Colour Chemist's Assoc. 43, 260-75 (1960).
- 8.- Billmeyer, F.W. "Test Book of Polymer Science" 2 th. Ed. - Interscience, Div. John Wiley and Sons, New York, (1971) - ( 328, 351).
- 9.- Groggins P.H. "Unit Processes in Organic Synthesis" 5 th. Ed. ( 1958 ) ( 860-870 ).
- 10.- Idem 8, pags. ( 255, 312 ).
- 11.- Idem 8, pags. ( 293-303 ).
- 12.- Idem 8, pags. ( 64-75 ).
- 13.- Idem 8, pags. ( 90-75 ).
- 14.- Mc-Intyre D. "Curso de Caracterización de Macromoléculas".
- 15.- Wells, T.H. y Wilson , P.T., Chem. Revs. , 34, 1, (1944).
- 16.- Matiello "Protective and Decorative Coatings" Vol. I John Wiley and Sons.
- 17.- Idem 7, pags. ( 270 ).
- 18.- Idem 8, pags. ( 329-337 ).
- 19.- Ander P. y Sonnesa A. J., "Principles of Chemistry", Collier Mc-Millan Co., 1a. Ed. New York , ( 1966 ) ( 617-647 ).
- 20.- Levenspiel O. "Chemical Reaction Engineering John Wiley - and Sons, New York ( 1962 ) (11,12, 35-47, 48, 49, 50, 51, 52).
- 21.- Topics in Chemical Instrumentation ; Reprinted from Journal of Chem. Educ. , Vol. 43, 7, Julio 1966, 8, August 1966.
- 22.- Chatfield H;W: "The Science of Surface Coatings" , Ernest - Benn, London (1962) ( 104 ).
- 23.- Idem 22, pags. ( 99, 104, 108, 117, 129, 130 ).
- 24.- British Standar 1500, "Design of Vessels". Section 3, London 44, (1949). (16-74).

- 25.- Idem 23, pags. (117-129).
- 26.- Idem 24, pags. (20).
- 27.- Idem 24, pags. (30-38).
- 28.- Idem 24, pags. (61-65).
- 29.- Perry J.H. "Chemical Engineers Handbook".  
Mc. Graw Hill 3a. Ed. (1869-1924 ).
- 30.- Idem 29, pags. (382).
- 31.- Kern D.Q. "Procesos de Transferencia de Calor"  
2a. Ed. Mc. Graw Hill (1969) Cap. XII.
- 32.- Idem 31, pags. (301-326).
- 33.- Idem 31, pags. (369-379).

#### BIBLIOGRAFIA GENERAL

- Schmidt y Marlies " Principles of High Polymer Theory and Practice  
Mc Graw Hill Co. New York ( 1948 ).
- Fleck H.R. "Plastic Scientific and Technological"  
Temples Press, Limited , London ( 1959 ).
- Smith J.M. " Chemical Engineering Kinetics"  
2a. Ed. Mc Graw Hill(1968) (53-77).
- Morrison R.T. y Boyd R.N. " Organic Chemistry ".  
2a. Ed. Allyn and Bacon (1966) ( 376-377 - 203-260-267).
- Flory, P.J., "Principles of Polymer Chemistry".  
Cornell Univ. Press, Ithaca, New York , (1953).