

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERIA QUIMICA
Y MANUFACTURERA**



**ESTUDIO DE LA POLIMERIZACION EN
SOLUCION DEL ACRILATO DE ISOBUTILO**

TESIS PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE

Ingeniero Químico

Presentado por

**JUAN CARLOS ANGOLA VEGA
CARLOS ALBERTO LUZON BEJAR**

Lima - Perú

1984

A nuestros padres

INDICE

	Pág. N°
INTRODUCCION	1
CAPITULO I Definiciones	3
CAPITULO II Cinética de la Polimerización Iniciada por Radicales Libres	7
2.1 Asunciones, Reacciones y Nomenclatura	7
2.2 Expresión Matemática de la velocidad de reacción.	11
CAPITULO III Métodos de Polimerización	14
3.1 En Masa	15
3.2 En Suspensión	19
3.3 En Emulsión	25
3.4 En Solución	33
3.4.1 Aspectos Cinéticos de la Polimerización en Solución.	36

	3.42 Consideraciones en Plantas Industriales	38
	3.4.2.1 Almacenamiento y Reactores	38
	3.4.2.2 Relación Disolvente / Monómero y Viscosidad.	40
	3.4.2.3 Separación del Producto	42
	3.4.2.4 Materiales de Construcción para el Proceso	44
	3.4.3 Ventajas y Desventajas	45
CAPITULO IV	Caracterización de Polímeros	47
4.1	Introducción	47
4.2	Tipos de Pesos Moleculares	49
	4.2.1 Peso Molecular Promedio numérico M_n	51
	4.2.1.1 Métodos que dan M_n	51
	4.2.1.1.1 Propiedades Coligadas	51
	4.2.1.1.2 Análisis de Grupos Finales	52
	4.2.1.1.3 Microscopio Electrónico	53
	4.2.2 Peso Molecular promedio en peso M_w	53
	4.2.2.1 Métodos que dan M_w	54
	4.2.2.1.1 Dispersión de la Luz	54
	4.2.2.1.2 Otros Métodos	55
	4.2.3 Peso Molecular promedio Viscosimétrico M_v	55
	4.2.3.1 Método Viscosimétrico para la de- terminación del peso molecular	55
	4.2.3.2 Método de Chénai	59
	4.2.4 Peso Molecular Promedio zeta M_z	61
4.3	Peso Molecular Promedio	62
4.4	Técnicas de Fraccionamiento de Polímeros	65

		<u>Pág. N°</u>
CAPITULO V	Objeto del Presente Estudio	66
5.1	Abreviaciones	67
CAPITULO VI	Proceso Experimental	68
6.1	Ensayos Preliminares	68
6.2	Diseño del Experimento	72
6.2.1	Procedimiento de los ensayos	72
6.2.2	Medida del avance de la reacción	76
6.2.2.1	Principio del Método	76
6.2.2.2	Procedimiento	77
6.2.2.3	Correlación entre el porcentaje de conversión y el volúmen en el punto equivalente	79
6.2.3	Ecuaciones de Velocidad	80
6.2.4	Orden de reacción con respecto al Iniciador durante el periodo de Inducción	83
6.2.5	Energía de activación	84
6.2.6	Separación del Polimero	85
6.2.7	Medidas de Viscosidad	86
6.2.8	Determinación del Peso Molecular	87
CAPITULO VII	Resultados	89
7.1	Sistemas de Polimerización	90
7.2	Avance de las reacciones	91
7.3	Ecuaciones de Velocidad	93
7.4	Orden de reacción con respecto al Iniciador durante el periodo de Inducción.	94
7.5	Energía de activación	94
7.6	Efecto del tipo de disolvente	94

		<u>Pág. N°</u>
7.7	Efecto de la concentración de monómero	96
7.8	Efecto de la Temperatura	99
	7.8.1 Efecto de la temperatura sobre el peso molecular	102
7.9	Efecto de la concentración de Iniciador	102
	7.9.1 Efecto de la concentración de Iniciador sobre el peso molecular	105
7.10	Datos de Viscosidad	107
7.11	Pesos Moleculares	
CAPITULO VIII	Conclusiones y Recomendaciones	112
8.1	Concluslones	113
8.2	Recomendaciones Generales	116
8.3	Casos Particulares	117
Apéndice A	Reactivos	119
Apéndice B	Propiedades Fislcas del Acrilato de Isobutilo	120
Apéndice C	Ejemplo de Cálculo de Peso Molecular	122
Apéndice D	Ejemplo de Cálculo para la relación Conversión Volúmen Equivalente	125
Apéndice E	Relación lineal entre Peso Molecular y concentra- ción de Iniciador. Método de los mínimos cuadra- dos.	126
Apéndice F	Cambio de porcentajes de conversión a concen- tración en los datos cinéticos .	127

REFERENCIAS

INTRODUCCION

El presente trabajo tiene por finalidad presentar un estudio cinético de la polimerización en solución iniciada por radicales libres.

Se ha elegido el acrilato de isobutilo como monómero debido a su rápida y fácil disponibilidad en el Departamento de Procesos Industriales de la Universidad Nacional de Ingeniería, no existiendo razón alguna para no emplear cualquier otro monómero líquido. Debe remarcarse que para la realización de los ensayos no se ha hecho ninguna consideración acerca de la factibilidad económica para la producción del polímero y tampoco se ha evaluado el comportamiento de éste como producto final.

El tema se divide en dos partes; la primera de ellas comprende una revisión general de la literatura referente a los aspectos teóricos de la polimerización y de la caracterización de polímeros; la segunda parte

comprende el Proceso Experimental que a su vez se divide en tres partes :
Diseño del Experimento, Resultados y Conclusiones .

En general, el procedimiento en conjunto, ha sido implementado de acuerdo a las limitaciones encontradas en los laboratorios de la Universidad Nacional de Ingeniería constituyendo un elemento básico para el presente estudio, el método de control del avance de la reacción que utiliza un análisis volumétrico de las muestras extraídas del reactor. Es además, con algunos afinamientos y ligeras variantes un método general para el estudio de la polimerización en solución de monómeros vinílicos líquidos.

Parte de los ensayos pueden convertirse en prácticas de laboratorio para los estudiantes de Química y de Ingeniería Química interesados en la Ciencia y Tecnología de los Polímeros un campo que merece ser más estudiado y comprendido dado el creciente número de químicos e ingenieros químicos que trabajan en diversas industrias relacionadas con el mencionado campo .

CAPITULO I

DEFINICIONES

1.1 . Concentración crítica de Micela

Es la concentración agente tensoactivo a partir de la cual las moléculas del mismo se aglomeran formando micelas. A dicha concentración, el sistema presenta un cambio brusco en su tensión superficial, actividad iónica y fuerza electromotriz. El aumento de la concentración de tensoactivo hasta un valor más alto que su respectiva CMC, no causará variaciones significativas en las propiedades anteriores.

1.2. Elastómero

Grupo de sustancias o materiales caracterizadas por una gran elasticidad y excelente capacidad para la deformación plástica. Pueden ser naturales, por ejemplo el caucho, o sintéticas como algunas siliconas.

1.3. Grado de Polimerización

Relación entre el peso molecular del polímero y el peso molecular del monómero del cual se formó aquel.

1.4. Homopolímero

Polímero formado por la unión de las moléculas de un solo monómero.

1.5. Iniciador

Compuesto químico de origen orgánico o inorgánico, de estructura inestable, capaz de descomponerse en radicales.

1.6. Inhibidores de Polimerización

Agentes transferidores de cadena que forman un nuevo radical que no es suficientemente reactivo como para adicionar moléculas de monómero.

1.7. Macroradical

Cadena polimérica en crecimiento durante una reacción de polimerización y que en uno de sus extremos tiene un átomo con un electrón de sapareado.

1.8. Micela

Aglomeración de moléculas de tensoactivo que tiene la propiedad de atraer hacia su interior a las moléculas de monómero que, en una polimerización en Emulsión, se encuentran aisladas en forma de pequeñas gotas. Es en el interior de la micela donde se produce la polimerización.

1.9. Monómero

Sustancia cuyas moléculas son capaces de reaccionar entre sí o con moléculas diferentes para formar polímeros.

1.10. Oligómero

(Del griego Oligos, pocos). Sustancia formada por un número pequeño de moléculas de monómero.

1.11. Polidispersión

Es la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio numérico: M_w / M_n . El valor de su magnitud adimensional, es ≥ 1 . Los valores mayores indican poca uniformidad en la distribución del peso molecular.

1.12. Polímero

Sustancia compuesta de grandes moléculas, caracterizada por un el e

1.12. vado peso molecular y su repetición, sin tener en cuenta los extremos, uniones ramificadas y otras irregularidades, de uno o más tipos de unidades monoméricas.

1.13. Prepolímero

Polímero cuyo grado de polimerización es bajo comparando con el deseado para el producto final. Se obtiene al detener parcialmente la reacción y generalmente sirve como alimentación a otro reactor.

1.14. Radical Libre

Con un electrón desapareado que se utiliza para iniciar reacciones de polimerización.

1.15. Radical Primario

Radical libre que se ha formado directamente de la descomposición de un iniciador.

1.16. Temperatura vítrea

Para los polímeros no cristalinos (amorfos), es la temperatura a la cual se produce un cambio de la estructura de los mismos, pasando de un estado vítreo a uno gomoso. La transición de uno a otro estado no se realiza a una temperatura fija, sino a un ámbito más o menos amplio de temperaturas. La temperatura vítrea (T_g) puede ser determinada graficando la relación entre rigidez a la torsión y temperatura.

1.17. Tensoactivo

Sustancia o compuesto que añadido a un líquido disminuye la tensión superficial de éste. Presenta grupos hidrófilos y lipófilos y se dispone en la superficie, por ejemplo del monómero disperso en agua, recubriéndola de una capa que evita la reunión de las gotas y por lo tanto, estabiliza la suspensión o emulsión.

1.18. Transferidores de cadena

Compuestos que reaccionan con los macrorradicales, cediéndoles un radical hidrógeno y deteniendo así su crecimiento, pero al mismo tiempo, constituyéndose ellos mismos en otros tantos radicales de tal manera que si la reactividad de éste nuevo radical es aproximadamente la misma de aquél que terminó su crecimiento, entonces la velocidad de polimerización no es alterada.
Ejemplo.: Disulfuros, Mercaptano y compuestos polihalógenados.

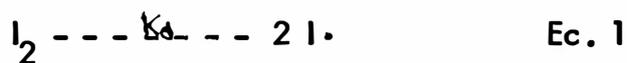
CAPITULO II

CINETICA DE LA POLIMERIZACION INICIADA POR RADICALES

LIBRES

2.1. Asunciones, reacciones, nomenclatura

Cuando se somete a las moléculas de iniciador presentes en un sistema de polimerización dado a los efectos de energía calorífica, etc., se produce una ruptura homolítica en los enlaces oxígeno-oxígeno (tipo peróxido) o en la unión nitrógeno-nitrógeno (tipo azo). La ruptura causa la división de una molécula en dos radicales :



en donde,

I_2 , es una molécula de iniciador

$I \cdot$, es un radical libre

k_d , es la constante de velocidad para la descomposición del iniciador I_2 .

La constante k_d , para una polimerización en solución, se ve afectada además de la temperatura y de la naturaleza del monómero, por el tipo de disolvente y su cantidad relativa con respecto al monómero (25, 36).

Los radicales pueden ser generados también por la combinación de 2 compuestos con transferencia de electrones generando un radical libre - a estos pares de compuestos se les llama iniciadores redox, por ejemplo cloruro férrico y peróxido de hidrógeno.

En general, los radicales primarios son menos estables y más reactivos que los secundarios, y éstos a su vez, son menos reactivos que los terciarios (5) . (Ver Nota 1)

Representaremos a las diversas especies del sistema reaccionante de la siguiente manera :

M_1 , molécula de monómero

M_2 , dímero

M_3 , trímero

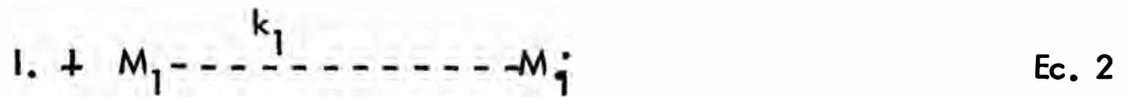
M_n , Polímero de grado de polimerización "n".

Del mismo modo :

M_1^\cdot , M_2^\cdot , M_3^\cdot , M_n^\cdot , representan las cadenas polímero-radicales en crecimiento.

Nota 1.- El electrón desapareado se encuentra unido a un carbono primario, secundario o terciario, entendiéndose esta afirmación en el sentido de la Química Orgánica Convencional .

El radical $I\cdot$ se combinará entonces con alguna de las moléculas del monómero presentes según :



k_1 , constante velocidad de reacción.

Las ecuaciones 1 y 2 constituyen la etapa de la iniciación. El radical monómero formado puede reaccionar entonces con :

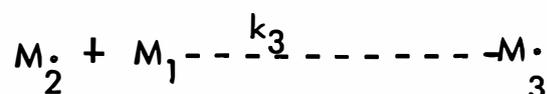
- Otro radical monómero generado por otro radical primario,
- Un radical primario. Ver Nota 2.
- Otra molécula del monómero.

Las 2 primeras opciones son descartadas debido a que la concentración de radicales en la masa reaccionante es sumamente baja. Además estamos asumiendo que no existen en el sistema agentes transferidores de cadena y una completa inercia química del disolvente.

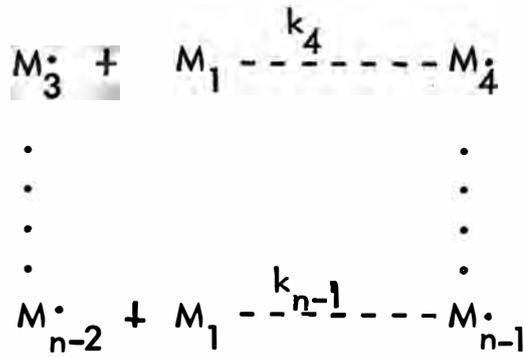
El radical monómero formado por la reacción 2, se combinará así con otra molécula del monómero según :



A su vez $M_2\cdot$ reaccionará mucho más probablemente con otra molécula de monómero y se tendrá la siguiente serie de reacciones :



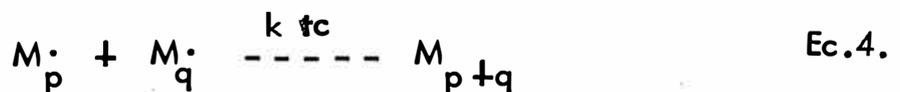
Nota 2.- Un radical formado directamente de la ruptura del iniciador.



Dos asunciones importantes, sustentadas por la experiencia y que simplifican el modelo matemático de la polimerización son las siguientes :

- a) En la etapa de iniciación, las velocidades de las reacciones 1 y 2 son iguales; entonces k_d es igual a k_i y la concentración de radicales primarios tiende a cero.
- b) Cada reacción de adición, en la etapa de propagación, tiene la misma velocidad, sin importar la longitud de la cadena polimérica radical. Así $k_2 = k_3 = k_4 = k_5 \dots \dots \dots = k_p$

Conforme avanza la reacción, aumenta el número de macro-radicales y con esto la probabilidad de un choque entre un par de ellos. Esta reacción la podemos representar como :



y se le llama terminación por combinación. Si de los 2 macroradicales, uno de ellos cede el electrón desapareado, entonces se tendrá una terminación por dismutación :



Un porcentaje mayor de terminación por combinación o por dismutación se

deberá principalmente a la estructura del monómero. En las referencias 35 y 47 se dan como ejemplos algunas terminaciones que bajo ciertas condiciones son totalmente por combinación o por dismutación. La información acerca del grado de terminación por una u otra forma puede ser obtenida usando iniciadores marcados (isótopos de algunos elementos). Si la terminación ocurriese exclusivamente por combinación, el polímero contendría dos fragmentos de iniciador por cadena.

Cuando se llegan a igualar las velocidades de iniciación y de terminación, la concentración de macroradicales se mantiene constante. El tiempo anterior a este hecho se conoce como tiempo de inducción. Para el acetato de vinilo este tiempo es de 1 a 3 minutos. (25). Se puede asumir que a partir de ese tiempo la reacción es, cinéticamente, estacionaria.

2.2. Expresión matemática de la velocidad de reacción

La velocidad de consumo de iniciador es :

$$\frac{d(I_2)}{dt} = -k_d(I_2)$$

$$\frac{d(I\cdot)}{dt} = \frac{-2d(I_2)}{dt}$$

$$\frac{d(I\cdot)}{dt} = 2k_d(I_2)$$

La última ecuación representa la velocidad de formación de radicales primarios. Sin embargo, no todos los radicales formados reaccionan con moléculas de monómero debido a que pueden quedar atrapados dentro de "jaulas"

formadas por moléculas de solvente o por reacciones laterales del iniciador - (Por ejemplo, la descomposición de los radicales benzoílo en fenilos y dióxido de carbono). Para tomar en cuenta éste hecho, se introduce el factor de corrección "f", $0 \leq f \leq 1$, que usualmente es independiente del tipo de monómero por lo que se simplifica el estudio cinético (21).

La ecuación corregida es :

$$\frac{d(I\cdot)}{dt} = 2fk_d(I_2) \quad \text{Ec. 6}$$

Entonces,

$$\frac{d(I\cdot)}{dt} = \frac{d(M_i)}{dt} = \frac{d(M\cdot)}{dt} \quad \text{Ec. 7}$$

ya que asumimos que las velocidades de reacción de los radicales primarios y de los macroradicales eran iguales sin importar su longitud.

Las dos velocidades de terminación pueden englobarse en una sola ecuación :

$$\frac{d(M_n)}{dt} = k_t (M\cdot)^2 \quad \text{Ec. 8}$$

donde k_t es igual a $k_{tc} + k_{td}$ y la ausencia de subíndices indica que todos los macroradicales son tratados como si fueran de la misma longitud.

La expresión del consumo de macroradicales es :

$$\frac{d(M\cdot)}{dt} = -2 \frac{d(M_n)}{dt} \quad \text{Ec. 9}$$

Reemplazando la Ec. N° 8 en la Ec. N° 9, tendremos :

$$\frac{d(M\cdot)}{dt} = -2 k_t M^2 \quad \text{Ec. 10}$$

Las ecuaciones 6 y 10 se podrán igualar cuando la velocidad de formación de nuevos radicales se iguala con la velocidad de consumo de los mismos.

Así:

$$2fk_d(I_2) = 2k_t(M\cdot)^2$$

de donde despejando $(M\cdot)$, tendremos:

$$(M\cdot) = \frac{\sqrt{fk_d(I_2)}}{k_t} \quad \text{Ec. 11}$$

de aquí se puede derivar una expresión para la velocidad de propagación V_p ,

$$V_p = \frac{-d(M)}{dt} = k_p(M)(M\cdot) \quad \text{Ec. 12}$$

Otra vez la ausencia de subíndices indica un tratamiento igual para cada macroradical en crecimiento.

Reemplazando $M\cdot$ de la ecuación 11 en la ecuación 12, se tiene:

$$V_p = k_p \sqrt{\frac{f \cdot k_d}{k_t}} (M)(I_2)^{1/2} \quad \text{Ec. 13}$$

que representa la velocidad de consumo de monómero para el modelo cinético asumido.

CAPITULO III

METODO DE POLIMERIZACION

La forma en que un monómero es polimerizado varía según la naturaleza, volúmen de polímero demandado y las propiedades requeridas para el producto final.

Los métodos de polimerización, clasificados según como se trata se al monómero, son básicamente cuatro: en Masa, en Suspensión, en Emulsión y en Solución .

La polimerización en masa se realiza en una sola fase formada prácticamente sólo por el monómero y mediante calentamiento. La polimerización en Suspensión se produce cuando el monómero se dispersa en forma de pequeñas gotas o burbujas en líquido inmiscible, generalmente agua. El iniciador debe ser disuelto por el monómero. En la polimerización en Emulsión el iniciador debe ser disuelto por el agua y la concentración del agente

emulsificante que se emplea supera un límite conocido como Concentración crítica de la micela (CMC). Puede usarse un mismo agente emulsificante (tensoactivo) en una polimerización en suspensión y en otra en emulsión - pero en el primer caso la concentración del emulsificante estará por debajo de su CMC.

La cuarta forma de polimerización considerada es la realizada en solución, donde el monómero e iniciador son disueltos generalmente por un líquido orgánico. Es posible, aunque no siempre económico, polimerizar un monómero por más de un método. En la Tabla 3.1. se muestran algunos ejemplos.

3.1. Polimerización en Masa

Se ha sostenido (49) que este método tiene muy poca aplicación en relación a los otros, sin embargo, es el método de polimerización más económico y por lo tanto su popularidad, en países donde es difícil implementar procesos continuos, debe ser importante.

La polimerización se inicia, cuando una vez bien mezclado el monómero y el iniciador, se alcanza la temperatura de descomposición del segundo. La formación de radicales en el monómero líquido causará una polimerización muy rápida por la abundancia de moléculas de monómero presente y el calor de reacción hará necesario un buen sistema de enfriamiento y agitación. La carga del reactor puede ser un monómero puro o una combinación de los mismos. Por ejemplo el estireno-acrilonitrilo (SAN) es un

TABLA 3.1.

3.1. Métodos de Polimerización para monómeros típicos

Monómero	Método de Polimerización
Etileno	Masa, Solución, Lecho Fluidizado (*)
Propileno	Solución, Lecho Fluidizado.
Estireno	Masa, Solución, Suspensión, Emulsión.
Cloruro de Vinilo	Suspensión, Emulsión.
Butadieno	Solución, Emulsión.
Isopreno	Solución, Emulsión.
Isobutileno	Solución
Acrilatos	Emulsión, Solución
Metil Metacrilato	Masa
Acrlonitrilo	Suspensión
SBR (**)	Solución, Emulsión.
Tetrafluor Etileno	Suspensión y Emulsión
Copolímero Etileno Propileno	Solución
Uretanos	Masa
Amidas	Masa

(*) Iniciador suspendido por monómero gaseoso

(**) Caucho Estireno-Butadieno.
De la referencia (27).

copolímero obtenido en masa. Para fines de regulación del peso molecular se pueden agregar agentes transferidores de cadena (47).

Al comenzar la reacción la masa homogénea puede perder dicha característica si el polímero formado no es soluble en su monómero. Por ejemplo el polimetil metacrilato se disuelve bien en su monómero mientras que el poliácridonitrilo y el policloruro de vinilo precipitan en sus monómeros.

Mientras la polimerización avanza, la viscosidad del medio aumenta y se hace difícil la transferencia de calor por convección desde la masa reaccionante hacia las paredes de enfriamiento. El calor generado por las reacciones de polimerización es generalmente alto (del orden de las decenas de Kcal/mol) y si no se disipa el calor en forma efectiva se originarán puntos calientes y zonas incontroladas localizadas. Si la viscosidad se hace muy elevada (miles de poises) la agitación podría ser impracticable.

Cuando se trata de producir polímeros en masa a nivel industrial, el mayor problema radica en las dificultades del transporte de la masa reaccionante a través de tuberías (24). Como la viscosidad del producto está estrechamente ligada a esas dificultades, ella no deberá exceder de cierto límite. Al mismo tiempo se limita el peso molecular y también las propiedades finales del producto.

La reacción puede ser dividida en 2 etapas con el fin de que cuando la masa reaccionante aún sea suficientemente fluida pueda ser trasladada a un segundo recipiente donde además de completarse la reacción se le da la

forma final al producto. La corriente de salida del primer reactor recibe el nombre de prepolimerizado. Este sistema ha sido empleado para producir planchas de metil metacrilato (52).

Debido a que las polimerizaciones por condensación brindan altas conversiones, y al mismo tiempo relativamente bajos pesos moleculares, se ha utilizado más reacciones de condensación que de adición para polimerizaciones en masa. La elaboración del tereftalato de polietileno es un ejemplo (52).

3.1.1. Ventajas del Método

A modo de resumen podemos considerar que las principales ventajas de método son :

- Gran simpleza en el material que se carga al reactor.
- El único proceso de separación que se requiere es el del monómero no reaccionado.
- El producto final se obtiene rápidamente, ya que generalmente el bloque resultante, una plancha acrílica por ejemplo, no requiere tratamiento adicional para su uso.
- Las propiedades ópticas y eléctricas del producto son excelentes.
- La polimerización puede controlarse, en caso de compatibilidad, midiendo la viscosidad, el punto de congelamiento, el índice de refracción, a partir del espectro de absorción o empleando cualquier método químico para determinar el porcentaje del monómero libre en una muestra

3.1.2. Desventajas del Método

- Difícil transferencia de calor y elevada potencia de agitación debido a la excesiva viscosidad de la masa reaccionante .
- Generalmente la polidispersión del producto es muy alta y por lo tanto las propiedades físico-mecánicas resultan irregulares.
- El centro de la masa en reacción podría sobrecalentarse hasta producir una explosión por lo que generalmente los reactores son pequeños y/o de forma aplanada.
- Debido a la naturaleza del medio reaccionante, la eliminación de burbujas producidas por un gas disuelto, se hace muy difícil. Si no se eliminan las mismas, el producto presentará en su interior cavidades indeseables. La formación de burbujas puede deberse a reacciones de descomposición del iniciador, por ejemplo el peróxido de benzoílo se puede descomponer en dióxido de carbono, o también cuando se trate de reacciones de condensación y el "condensado" se desprenda en estado de vapor.

3.2. Polimerización en Suspensión

Cuando se polimeriza en suspensión, el monómero debe disolver al iniciador y ser dispersado por otro líquido, inmiscible con él, que generalmente es agua.

También se ha empleado como fase dispersante soluciones de sales alcalinas, etilen glicol y glicerina (23).

El sistema de suspensión formado por el agua y agentes tensoactivos debe mantener la "gota" de monómero en suspensión durante todo el tiempo que dure su transformación a polímero y su importancia se debe no sólo a su influencia sobre el tamaño de partícula, sino también por su relación con el sistema de agitación a emplear durante la reacción. El sistema de agitación es vital para un buen control del proceso y para la uniformidad del producto.

Algunos de los tensoactivos más importantes en polimerizaciones en Suspensión son : Metil, etil y carboximetil celulosa, ácidos poliacrílicos y sus sales, y alcohol polivinílico (4, 11).

Otro factor importante es la total pureza que se requiere en todos los reactivos si se desea alcanzar altos grados de polimerización (39).

La división de la masa inicial del monómero, en miles de partículas brinda la posibilidad de trabajar bajo condiciones menos severas que en la polimerización en masa, sin alterar el mecanismo de reacción. Cuanto mayor es la relación agua/monómero, mayor será la disipación de calor de reacción y menor la posibilidad de coalescencia.

La relación de monomero a medio dispersante (agua) está generalmente entre 0.1 y 0.4, en peso (11), aunque Goldberg (23), menciona relaciones desde 1 a 1, hasta 1 a 10, según el grado de disipación del que sea necesario. La polimerización de Estireno emplea una relación

de 1 a 2, mientras que el acrilato de etilo - que al pasar de monómero a polímero se vuelve muy pegajoso- requiere relaciones de 1 a 10 para evitar la coalescencia.

Debido a la buena disipación térmica que realiza el agua, la temperatura típica de polimerización está entre 50 y 80°C, sin embargo, no debe tomarse ésto como una regla infalible. La polimerización del LDPE, exige temperaturas entre 170 y 190°C y una presión de 800 atm.(11).

Aunque generalmente la reacción es líquido-líquido, también se han reportado reacciones líquido-gas. En estos casos el iniciador se disuelve en el agua. Ejemplos de polímeros obtenidos por polimerización en suspensión gaseosa son el polietileno y el polipropileno (11).

Las partículas de monómero en suspensión tienen un diámetro de 50 a 2000 μm (30). Idealmente la dimensión de la partícula debería permanecer constante, pero debido a que el tensoactivo nunca llega a aislarla perfectamente, se producen aglomeraciones que causan varianzas elevadas en las distribuciones de tamaño de partícula. Para tener en cuenta este factor, se han establecido varios tipos promedios de tamaño de partícula (7).

En la Tabla 3.2. se muestran varias distribuciones de tamaño de partícula para la polimerización del Estireno en suspensión .

TABLA 3.2.

Distribución de Tamaño de Partícula por Tamizado para polimerización en suspensión del estireno.

Experimento N° :		115-46	115-49	116-2	116-9
Iniciador (%)		0,067	0,33	1,00	1,00
Temperatura °C.		60	80	80	60
Abertura de Malla	Diámetro Promedio μm	Distribución del Tamaño (*)			
14	1168	0,108	0,028	0,047	0,062
- 14 25	935	0,575	0,426	0,187	0,447
- 25 40	526	0,170	0,325	0,238	0,298
- 40 60	297	0,090	0,114	0,298	0,131
- 60 80	211	0,025	0,057	0,191	0,026
- 80 120	150	0,018	0,037	0,033	0,017
-120 170	107	0,009	0,011	0,005	0,012
- 170	89	0,005	0,002	0,001	0,007
Total		1,000	1,000	1,000	1,000

(*) Fracción en masa de partículas de diámetro promedio indicado.

Datos tomados de la referencia (29)

Se debe tomar nota que aunque en la polimerización en Suspensión - los tamaños de partícula son relativamente elevados, los pesos moleculares que se obtienen, en general, son menores que aquellos obtenidos, bajo condiciones similares, por el método en Emulsión. Uno de los factores de este hecho es el gran número de moléculas del iniciador que se encuentran en cada partícula.

El iniciador a emplear, así como su cantidad depende de la reactividad del monómero, del grado de polimerización deseado, y de su temperatura de descomposición en radicales. Aproximadamente su concentración es de 0.1 a 0.5% (porcentaje en masa con respecto al monómero). Mayores concentraciones pueden causar pesos moleculares muy bajos y poca estabilidad térmica del producto (11).

La inmiscibilidad entre la fase acuosa y la fase monómera debe ser completa. Si el monómero es soluble en el medio de suspensión, la polimerización ocurrirá en ambas fases y se tendrán 2 distribuciones del tamaño de partícula lo que no es recomendable porque quita uniformidad a las propiedades del producto final, tales como porosidad, densidad y peso molecular (24). Para disminuir la solubilidad pueden emplearse pre-polimerizados (11).

Para separar el polímero de la suspensión, se puede emplear la filtración y/o centrifugación. La pasta resultante es secada con aire caliente en tambores rotatorios y brinda así el producto final. Debido a que el tamaño de partícula de este producto lo hace muy difícil de manipular y para hacerlo más trabajable cuando se elaboran artículos plásticos, se le somete

a un proceso de aglomeración para obtener partículas en forma de perdigones o gránulos.

Kaghan (29) estudió la variación del pH durante la polimerización del estireno con peróxido de benzoilo como iniciador y encontró que el pH decrece continuamente a través de la reacción.

Así fue demostrado que en esta polimerización ocurren reacciones laterales que desprenden compuestos ácidos.

La variación del pH no es conveniente porque afecta no sólo a la velocidad de polimerización sino también al tamaño de partícula del producto. El empleo de sistemas amortiguadores inorgánicos ha solucionado este problema (11). Por otro lado, Biehn y Ernsberger (4) determinaron que a valores de pH menores que 7 sólo ciertos tipos de alcohol polivinílico daban emulsiones estables, mientras que, otros tensoactivos tales como la metil celulosa y dodecil sulfato de sodio eran ineficientes.

3.2.1. Ventajas

- La reacción es rápida y a moderadas temperaturas pueden obtenerse polímeros con peso molecular más alto que en el caso de una polimerización en Solución.
- Al ser agua el medio de polimerización y al no añadirse ningún otro aditivo además del sistema de suspensión, es el método de polimerización continuo, más económico que se conoce.
- La calidad del producto es muy buena. La contaminación del mismo es mínima, por las bajas concentraciones de agente de...

suspensión e iniciador que se usan .

- El problema de transferencia de calor queda minimizado por la abundante presencia de agua. Por la misma razón, el control de temperatura se facilita y el índice de polidispersión es bajo.
- Permite un mejor control del tamaño de partícula que el que se puede hacer en una polimerización en Emulsión.

3.2.2. Desventajas

- La agitación del sistema reaccionante es un factor crítico. Un descenso indeseado en el grado de agitación, provocará que las partículas coalezcan.
- No es apropiado para aquellos polímeros cuyo punto de fusión o punto vitreo sean muy bajos (líquidos o temperatura ambiente), ni para los que tengan propiedades adhesivas.

3.3. Polimerización en Emulsión

Consiste en la polimerización de un monómero emulsionado en agua, utilizando un iniciador soluble en agua.

Los agentes emulsionantes son básicamente los mismos que los agentes de suspensión mencionados antes. La diferencia que se establece entre ellos puede enunciarse desde dos puntos de vista. Wohl (52), utiliza el concepto de concentración crítica de micela. Si se trabaja con agentes tensioactivos a concentraciones menores que CMC respectiva, se tendrá una

suspensión. La ausencia de micelas en un sistema origina que las cadenas polímeras se formen en el interior de las gotas de monómero. Cuando se trabaja a una concentración de agente tensoactivo mayor que la respectiva CMC, se tendrá una emulsión y el exceso sobre dicha CMC será inversamente proporcional al tamaño de la partícula.

El segundo enfoque (30), enuncia que una polimerización en suspensión utiliza agentes tensoactivos, solubles en agua y de elevado peso molecular que bajan la tensión superficial del agua en una forma gradual y moderada. Por otro lado la polimerización en emulsión será aquella que use un agente tensoactivo de peso molecular relativamente bajo, pero que baja considerablemente la tensión superficial, por ejemplo un alquil-aril sulfonato.

El primero de los enfoques anteriores ha obtenido aceptación general. Justamente a partir del punto en que se excede la CMC, se ha observado un brusco descenso de la tensión superficial. No es pues el peso molecular del tensoactivo el motivo para el descenso brusco de la tensión superficial.

La poca capacidad para bajar la tensión superficial que se atribuye a los agentes tensoactivos usados en la polimerización en suspensión es solo cierta cuando se trabaja a concentraciones más bajas que la CMC de dicho agente tensoactivo. Superada dicha concentración entonces dicho agente muy bien puede servir para una polimerización en emulsión, aunque sería quizás inconveniente de ser muy alta la CMC.

En la Tabla 3.3. se muestran algunos valores de CMC para agentes tensoactivos seleccionados.

Además del tensoactivo se emplean : amortiguadores de pH y coloides protectores. Los primeros son útiles cuando se espera la hidrólisis de ciertos componentes del sistema, los coloides, aunque no influyen sobre la tensión superficial del agua, evitan la coalescencia de las gotas ya formadas adhiriéndose sobre la superficie de las mismas, por ejm. carboximetilcelulosa .

La concentración del monómero en la emulsión está generalmente - entre 30 y 60% en peso (49). Esta concentración tiene gran influencia - sobre la velocidad de reacción. Se ha informado (47), de una variación en rendimiento de polímero de 36% a 85% cuando el contenido de monómero se incrementó de 20% a 45% manteniendo todos los otros factores constantes . El límite superior de la concentración de monómero está dado por la viscosidad resultante, que de ser excesiva, complicaría el control de la polimerización .

Al comenzar la reacción se requiere una vigorosa agitación para - distribuir uniformemente las gotas de monómero, sin embargo, el tamaño final de la partícula no es influenciada por la agitación, sino más bien por el tipo de agente emulsionante empleado (22, 30). El tamaño de partícula obtenido está generalmente entre 0,01 y 0,1 μm (7, 14). (Ver tabla 3.4)

La presencia de micelas en el sistema permite una solubilización - del monómero hacia el interior de las mismas por lo que se constituyen en

TABLA 3.3.

Concentración Crítica de Micela de Tensoactivos

Tensoactivo	Temperatura (°C)	CMC (mol/l)
<u>Sales de Na y K de Acidos grasos Saturados</u>		
$C_5H_9O_2Na$	20	3,0
$C_6H_{11}O_2K$	25	1,5
$C_7H_{13}O_2Na$	20	$7,7 \times 10^{-1}$
$C_8H_{15}O_2K$	25	$3,9 \times 10^{-1}$
<u>Sulfatos de n-alkil-Na</u>		
$C_8H_{17}SO_4Na$	25-20	$1,3 \times 10^{-1}$
$C_9H_{19}SO_4Na$	20-25	$6,5 \times 10^{-2}$
$C_{10}H_{21}SO_4Na$	25-20	$3,4 \times 10^{-2}$
$C_{11}H_{23}SO_4Na$	25	$1,7 \times 10^{-2}$
<u>Sulfatos de n-alkil-Na</u>		
$C_6H_{13}SO_3Na$	--	$6,2 \times 10^{-1}$
$C_8H_{17}SO_3Na$	25	$1,6 \times 10^{-1}$
$C_{10}H_{21}SO_3Na$	25-80	$4,3 \times 10^{-2}$

Datos tomados de: " Critical Micelle Concentration ", por H. Gerrens y G. Hirsch. In: Handbook of Polymers, 2da. Edición.- 1975 .

TABLA 3.4.

Características Típicas de Polímeros en Emulsión (Densidad 1,0)

Diámetro μm	Peso Molecular	Nº de Partículas por cm^3 .	Superficie específica (cm^2/g)
1	3×10^{11}	2×10^{12}	6×10^4
0,1	3×10^8	2×10^{15}	6×10^5
0,01	3×10^5	2×10^{18}	6×10^6
0,001	3×10^2	2×10^{21}	6×10^7

Tabla extraída de la referencia (8)

el foco de propagación durante la etapa inicial de la polimerización (22) y en promedio solo una cadena polímera se encuentra en crecimiento en una micela, para un instante cualquiera (25). La cadena polímera podrá crecer hasta agotar las moléculas del monómero en el interior de la micela o hasta alcanzar un tamaño determinada que cause su expulsión de la micela. Expulsadas al medio acuoso las cadenas detendrán su crecimiento por reacción mútua o por reacción con algún radical primario. Se ha demostrado (22) que aunque se agote el monómero en una micela, la velocidad de reacción puede ser sostenida por difusión del monómero desde las gotas del monómero emulsionado y desde otras micelas hacia la mencionada micela sin monómero. Como la velocidad de propagación es muy alta, se debe entender que también deberá ser alta la velocidad de difusión pa-

ra poder sostener dicha etapa de la polimerización.

La presencia de micelas sirve pues, para proteger a las cadenas polímeras crecientes contra una terminación por reacción, ya sea con otra cadena creciente o con un radical primario. Por esta razón el peso molecular obtenido en una polimerización en emulsión puede ser mucho mayor (del orden de 10^6) que el que se obtiene por otros métodos de polimerización.

Strepikheyev (49), ha señalado que cuando se mantiene constante la concentración de agente emulsionante en el sistema y se aumenta la relación agua/monómero, la velocidad de la reacción en lugar de disminuir según la referencia (47) se verá incrementada. La causa: un mayor número de micelas en el sistema.

Aparentemente las observaciones de Starweather no fueron sobre sistemas que trabajaran con agentes emulsionantes en concentración mayor a su CMC.

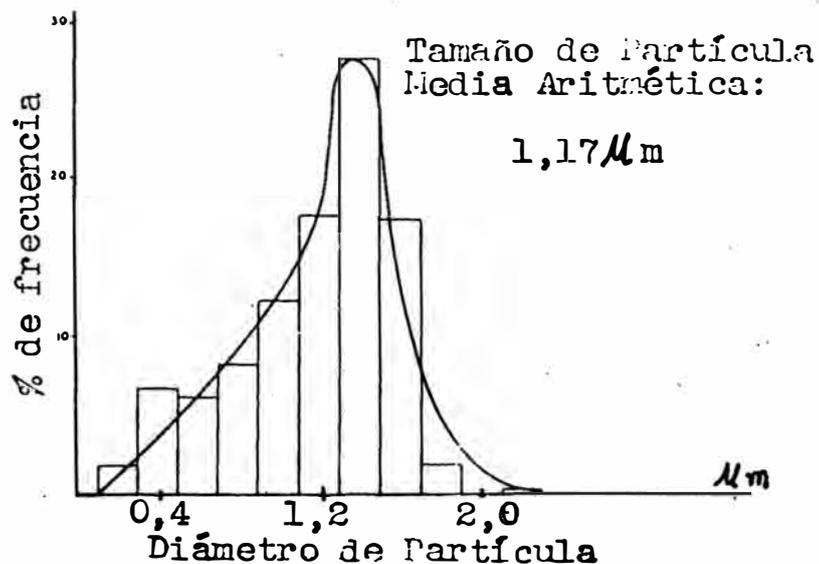
La polimerización en emulsión de compuestos acrílicos es de gran aplicación industrial para la elaboración de ceras para pisos de madera y cerámicos, aprestos para telas, adhesivos, pulidores, recubrimientos superficiales para papel, madera y mejoradores de adherencia en pinturas, especialmente en el caso de pinturas al agua.

La propiedad de formar películas adecuadas para los fines de recubrimiento, así como la adhesividad se incrementan cuando el tamaño de la partícula del producto decrece (8). Sin embargo, no es posible una disminu -

ilimitada del tamaño de partícula porque éste está estrechamente ligado con el peso molecular del polímero. El utilizar por ejemplo, un emulsificante de muy baja CMC para obtener tamaño de partícula lo menor posible y así mejorar el poder recubridor, involucraría el riesgo de obtener un polímero con muy bajo peso molecular lo que podría ser perjudicial desde el punto de vista de viscosidad del producto.

El tamaño de partícula es necesario para describir una emulsión pues afecta tanto al poder recubridor como a la viscosidad de la emulsión. Como en el caso del peso molecular de un polímero, no basta saber el tamaño de partícula de una de ellas sino que es necesario obtener la distribución de dichos tamaños (7). En la Figura 3.1. se muestra un ejemplo de tal distribución.

FIGURA 3.1. Histograma de frecuencia del diámetro de partícula del polimetil metacrilato en Emulsión.



Reproducido de la referencia (7)

3.3.1. Ventajas

- Alta velocidad de reacción a baja temperatura manteniendo un peso molecular alto.
- Excelente transferencia de calor al usar agua como fase dispersante.
- A igualdad de otras condiciones la viscosidad de las emulsiones es mas baja que las soluciones de polímeros.
- El método es adecuado para producir polímeros con temperatura vítrea - muy baja, y para aquellos que tienen tendencia a aglomerarse por ser pegajosos.
- El proceso puede ser continuo, empleando reactores tubulares, torres o series de reactores agitados.

3.3.2. Desventajas

- Es muy poco práctico, desde el punto de vista comercial, remover completamente los agentes emulsificantes y por dicha causa los polímeros - producidos son pobres en lo que se refiere a transparencia, color, estabilidad térmica y propiedades eléctricas. Es por esto que no es muy empleado en la producción de termoplásticos.
- Los iniciadores solubles en agua forman cadenas polímeras con extremos finales inestables ante la presencia de humedad.
- El costo de secado es mucho mayor que en el caso de una polimerización en suspensión y uno de los motivos es que el agua no se encuentra en la superficie del polímero sino en su interior y debe difundirse a través del

mismo, haciendo el proceso lento y costoso.

- Como sólo pueden usarse iniciadores del tipo radical libre, es imposible producir polímeros estereoregulares.

3.4. Polimerización en Solución

Este método de polimerización requiere la presencia del disolvente para el monómero, de tal manera que la reacción se inicie en una sola fase, homogénea, en la que el iniciador sea soluble. El disolvente del monómero puede también disolver el polímero que se va formando conforme transcurre la reacción; en éste caso la polimerización puede ser llamada con toda propiedad polimerización en solución. En otros casos el polímero sólo tiene una solubilidad parcial en el medio reaccionante, precipitando al formarse y dando lugar a la polimerización en solución-precipitación (44).

El disolvente puede ser seleccionado para que todas las cadenas polímeras cuyo peso molecular esté por encima de uno predeterminado sean las que precipiten (24).

El iniciador puede ser del tipo radical o iónico (3), y

su selección implica un profundo estudio del sistema de polimerización. Además de la temperatura de descomposición y el monómero a reaccionar se debe tener en cuenta la naturaleza del disolvente a utilizar.

Las reacciones pueden ser del tipo de adición y el mé-

todo ha encontrado gran aplicación en los casos en que se quiere obtener - soluciones limpias, en las que el producto al final del proceso esté todavía disuelto.

Existen otros tipos de polimerización muy parecidos a la que se realiza en solución. Se presentan cuando dos o más monómeros por ejemplo : A y B son polimerizados juntos, existiendo solubilidad entre ellos.

Según la estructura del polímero resultante se clasifican en Transplante y Bloque. La polimerización por transplante se realiza cuando se desea modificar una cadena macromolecular lineal con ramificaciones de otro polímero, por lo que la estructura del polímero resultante es ramificada. Los polímeros en bloque, - por el contrario, conservan una estructura lineal.

Algunos autores prefieren considerar los casos arriba mencionados - como copolimerizaciones (44). Al respecto, se ha informado (31), de la polimerización de un caucho sintético butadieno-estireno al 5 y 10% en estireno, con peróxido de benzóilo como iniciador.

La polimerización en Solución es más utilizada en procesos de mediana o pequeña escala, discontinuos y en trabajos de investigación. En general, la necesidad de trabajar con solventes hace que el método no sea tan aplicado industrialmente como lo son los de Emulsión y Suspensión.

Además de los costos corrientes, se agregan los de recuperación de

Tabla 3.5. Ejemplos de Polimerización en Solución

Monómero	Producto	Disolvente	Iniciador	(Psig.) Presión	°F Temperatura	Separación
Dieno conjugado	Caucho sintético	Hexano, Benceno	Alquil-Litio	40	50	Coagulación con vapor, suspensión en agua ca- liente, evaporación del solvente y secado en - tambor rotatorio.
Isobutileno e Isopreno	Caucho butílico	Cloruro de Metilo	Tricloruro de Aluminio	Atm	-140	Suspensión en agua ca- liente.
Etileno	Polietileno	Etileno	Compuesto Peróxido	500-2000	210-480	--
Dimetil-Terefta- lato y Etilen - Glicol	Resina Poliéster	Etilen- Glicol	Metales Alcalinos	--	320-570	Destilación del di sol- vente y recuperación del polímero al fundir- se.
Resorcinol y Formaldehído	Látex adhesivo para llantas	Agua	Hidróxido de sodio	Atm.	Ambiente	No aislado, usado co- mo solución.
Ester Acrílico excepto (metil acrilato)	Recubrimiento adhesivo	Acetato de Etilo, Tolueno, Xileno	Iniciador de Radicales libres	Atm.	Temp. de Reflujo	No aislado, usado co- mo solución
Propileno	Polipropileno	Hexano	De coordina- ción	175	150-170	El polímero precipi- ta al formarse

solvente y los gastos de seguridad contra explosiones, incendios, etc.

De cualquier forma, en algunos campos es de principal importancia, por ejemplo en la manufactura de polibutadieno (14), adhesivos y barnices. En la Tabla 3.5 se dan algunos ejemplos de polimerización en solución en la industria.

3.4.1. Aspectos Cinéticos de la Polimerización en Solución

Tanto para la homopolimerización como para la copolimerización se usan iniciadores tipo radical, iónicos ó los del tipo Ziegler (14).

El mecanismo de la reacción es el mismo que en los casos de polimerización en suspensión o en masa, pero existen algunas complicaciones por el efecto de "celda" que puede formar el disolvente y que causa que el iniciador altere su régimen de descomposición a pesar de trabajar a una misma temperatura y con el mismo monómero.

La constante de descomposición del peróxido de benzoflona se muestra en la Tabla 2.6 para diferentes temperaturas y disolventes. Asimismo, la Tabla 2.7 muestra el efecto del tipo de disolvente sobre el porcentaje de descomposición del mismo iniciador al cabo de 4 horas de reflujo.

El disolvente no debe participar en la reacción. Su papel es el de aumentar la distancia media entre las moléculas del monómero, disminuyendo la velocidad de reacción y adicionalmente aumentando la fluidez del sistema. Enipero, la función más importante que cumple es la disipación del

Tabla 3.6.

Constante cinética de descomposición del Peróxido de Benzilo

Disolvente	Temperatura (°C)	K_d (s^{-1})
Benceno	78	$1,67 \times 10^{-5}$
	80	$4,8 \times 10^{-5}$
	78	$3,77 \times 10^{-5}$
	80	$4,39 \times 10^{-5}$
	70	$1,48 \times 10^{-5}$
	70	$1,03 \times 10^{-5}$
	70	$1,18 \times 10^{-5}$
	100	$4,96 \times 10^{-4}$
	100	$2,28 \times 10^{-4}$
	Butanol	80
CCl_4	75	$1,07 \times 10^{-5}$
Ciclohexano	80	$7,72 \times 10^{-5}$
n-Heptano	80	$3,11 \times 10^{-5}$
n-Pentanol	80	$1,48 \times 10^{-4}$
Iso-propil Benceno	80	$3,34 \times 10^{-5}$
Fenol	80	$6,25 \times 10^{-4}$
Tolueno	30	$4,94 \times 10^{-8}$
	49	$6,0 \times 10^{-7}$
	55,1	$1,31 \times 10^{-6}$
	60,2	$2,83 \times 10^{-6}$
	70,3	$1,1 \times 10^{-5}$

Extraído de la referencia 36.

calor de reacción.

Si el disolvente del monómero no disuelve al polímero, la cinética de la reacción se complica por la heterogeneidad del sistema y la velocidad de reacción es diferente a la observada cuando el disolvente es adecuado también para el polímero (5).

3.4.2. Consideraciones en Plantas Industriales (3)

3.4.2.1. Almacenamiento y Reactores

En general, se debe evitar el contacto prolongado del monómero con aire u oxígeno. La humedad del ambiente de almacenamiento no debe sobrepasar un límite, y debe eliminarse cualquier iniciador potencial: Compuestos peroxigenados, ácidos, bases y sales metálicas.

Los tanques de almacenamiento suelen estar bajo techo, provistos de sistemas de rociado de agua de enfriamiento y pintados de color blanco. Todo esto con el fin de impedir que el monómero polimerice en masa antes de ser llevado al proceso.

El monómero es despojado de su inhibidor generalmente poco tiempo antes de ser polimerizado. Se ha reportado la eliminación de un inhibidor fenólico del 1-3 butadieno mediante una extracción con solución de soda cáustica en una columna empacada. Una vez que se ha retirado el inhibidor, el monómero debe ser usado lo más pronto posible, de lo contrario sería preferible volver a añadirsele.

TABLA 3.7.

Efecto del tipo de solvente sobre el porcentaje de descomposición de Peróxido de Benzoílo

Disolvente a temperatura de reflujo, 4 horas	Porcentaje de descomposición
Acetato de Etilo	85
Ciclohexano	84
Cloruro de Etilo	65
Benceno	50
Etil-benceno	45
CCl ₄	40
Ciclohexeno	39
Tetracloroetileno	35

Datos tomados de la referencia (44)

El monómero y el disolvente pueden ser cargados al reactor individualmente o premezclados. El iniciador es añadido por un sistema de bombeo o por nitrógeno a presión y su flujo es cuidadosamente controlado para que guarde proporcionalidad con el solvente y el monómero que también ingresan al reactor.

El sistema de reactores puede ser montado de tal manera que el disolvente evaporado del primer reactor condense en un recipiente separado que sirva como alimentación de disolvente a un segundo reactor. A su vez el condensado de este segundo reactor alimentará a un tercero y

así sucesivamente hasta completar unos 10 reactores. La polimerización no tiene, desde luego, porque ser necesariamente a la temperatura de reflujo del disolvente empleado; sin embargo esto facilita el control de la temperatura y mejora la disipación de calor.

Cuando el proceso es discontinuo, el término de la reacción se determinará al cumplirse el tiempo prefijado por ensayos previos. Generalmente el tiempo de reacción estará en función de la viscosidad alcanzada por el sistema reaccionante.

Si se trabaja a presiones superiores a la atmosférica, en recipientes cerrados y con monómeros altamente volátiles, un descenso de la presión hasta un valor prefijado podría servir también como indicador del punto final de una reacción. El reactor debe, en todo caso, tener la suficiente capacidad de enfriamiento para sobrellevar sin elevación de temperatura el "pico" de evolución de calor que se presenta durante la reacción. Debe, asimismo, estar revestido internamente con vidrio o metal pulido cuando se trabaje con soluciones pegajosas. Se deben instalar conexiones para la entrada de flúidos limpiadores y/o vapor que sean diferentes a las entradas de reactivos para evitar contaminaciones que suelen presentarse cuando se utiliza la misma línea para añadir reactivos y para la limpieza del reactor.

3.4.2.2. Relación solvente/monómero y viscosidad

Se ha establecido que a mayor porcentaje de disolvente en el

sistema reaccionante, menor será la velocidad de reacción. Cuando la conversión aumenta, también aumenta la viscosidad del sistema, por este motivo los reactores poseen agitadores de velocidad variable.

En la Figura 3.2. se puede apreciar el porcentaje de conversión en función del tiempo, para diversos porcentajes de metil metacrilato - en benceno.

Es muy importante el control anticipado por medio de ensayos en laboratorio o plantas piloto, de la viscosidad de las soluciones monómero-solvente-polímero para diferentes velocidades de corte. Se ha observado un cambio de viscosidad de 4000 a 250000 cP para esfuerzos de corte de 1000 y 1 s^{-1} respectivamente, lo cual indica un fuerte carácter pseudoplástico (3). Estos cambios radicales en la viscosidad y los elevados valores de la misma, exigen mayor potencia en los motores de las bombas y de los agitadores y por consecuencia, elevación de costos fijos. Las bombas son generalmente del tipo de desplazamiento-positivo, aunque eventualmente podrían emplearse las del tipo rotatorio si la viscosidad no es excesivamente elevada.

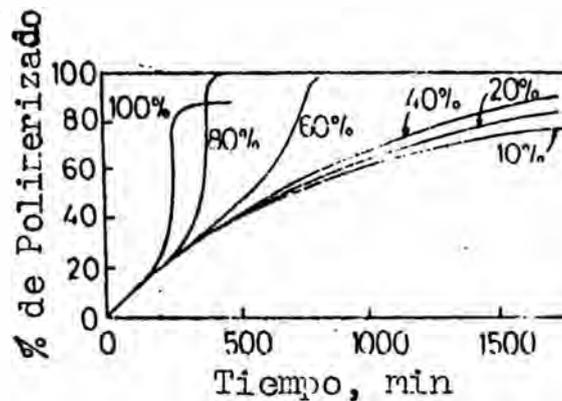
El caucho poli(etileno-propileno) necesita una relación de monómero a solvente como máximo de uno a 10 (1/10) para evitar una viscosidad intrabajable (14). En el caso de cauchos obtenidos a partir de dienos el límite de concentración de polímero en la solución es de 25%.

En algunos pocos casos, el comportamiento de la solución no

es un pseudoplástico sino más bien tixotrópico. Es decir, aumentan su viscosidad al aumentar las fuerza de corte sobre ella.

FIGURA 3.2

Curso de la polimerización del metilmetacrilato a 50°C con iniciador - Peróxido de benzoilo con varias concentraciones del monómero en Benceno



Reproducido de la referencia (25)

3.4.2.2. Separación del Producto

La separación del polímero de su solución, cuando se requiere, - puede ser mediante coagulación, precipitación, destilación del solvente, secado y extrusión .

La coagulación se lleva a cabo por adición de agua o vapor de agua al sistema ternario monómero-solvente-polímero, el polímero coagula y el monómero y solvente pueden ser evaporados.

El equipo para esta separación es similar a áquel que se utiliza para una evaporación súbita o "instantánea". La alimentación al eva

porador o separador es al mismo tiempo un punto de mezclado de la solución polímera con el agua o vapor. Los coágulos de polímero son arrastrados por el agua caliente hacia el fondo mientras que el monómero residual y el solvente se vaporizan.

La precipitación puede producirse en 2 formas (No se considera la polimerización solución-precipitación), en la primera el polímero es precipitado sólo por una disminución de la temperatura, y en la segunda por la adición de un compuesto orgánico que no sea solvente del polímero. La presencia de este no solvente (que puede ser metanol para el estireno polimerizado con tetrahidrofurano . . .) causará la precipitación de fracciones de polímero de peso molecular elevado y dejará en solución a las de bajo peso molecular. La relación de solvente a no solvente para la separación es importante porque determina qué intervalo de peso molecular precipita y qué intervalo permanece en solución. A mayor cantidad de no solvente, menor será el peso molecular de los polímeros que queden en solución. Se debe preferir a las apreciaciones cualitativas, otra que involucre un diagrama ternario de equilibrio: Polímero-solvente-no solvente. (5)

Una vez separados el disolvente y el monómero se procede al secado, que puede ser en cilindros rotatorios o en secadores por rociado. Si se trata de una suspensión agua-polímero, se tendrá que usar zarandas vibratorias, centrifugas, o filtros antes del secado. Una de

las ventajas de emplear el método de coagulación con agua es que se elimina el posible iniciador remanente de la solución.

El método de extrusión se ha utilizado para la separación de una solución de caucho de unos 500 000 cP de viscosidad. La solución es forzada a pasar a través de agujeros, formándose hileras o tiras de polímero que se introducen a un recipiente con agua caliente. Posteriormente, las tiras de polímero formadas se reúnen para formar una lámina o cinturón mientras que el solvente y el monómero son evaporados por efecto del agua caliente.

Para los efectos del proceso industrial el solvente y el monómero remanente deben ser recuperados y purificados antes de su reutilización. Se debe preferir desechar las fracciones más ligeras y las más pesadas de la destilación porque pueden contener oligómeros, así como algo de polímero arrastrado por algún motivo.

3.4.2.4. Materiales de Construcción para el proceso.

La primera orientación debe ser dada por los fabricantes de materias primas a utilizar, de todas maneras se debería realizar trabajos de laboratorio y/o de planta piloto, previos para el ensayo de los materiales adecuados. Los objetivos deben ser evitar la corrosión y no permitir que el producto tenga una coloración indeseada.

Desde que los solventes y en general las sustancias orgánicas son menos corrosivas que las inorgánicas, se ha empleado con bastante éxito

acero inoxidable como material de construcción de los equipos de polimerización. Esto no excluye el peligro de ataque de ácidos hidrácidos originados por reacción de disolventes halogenados y agua durante el proceso. Además los solventes y monómeros que contuvieran cloro podrían causar rotura por esfuerzo en el acero.

Los metales que tienen propiedades colorantes como el cobre y el manganeso deben ser excluidos del sistema. Otro factor a considerar es la contaminación de las corrientes por efecto de la disolución del material de las empaquetaduras de las válvulas. Se han presentado casos - en los que a pesar que un par de solventes no atacan por separado a una empaquetadura sí lo hacen cuando se mezclan en una proporción determinada. En el caso de que no sea posible emplear un acero inoxidable se puede emplear materiales revestidos con vidrio o con polímeros epóxicos o fenólicos.

3.4.3. Ventajas y desventajas

Las principales ventajas de este tipo de polimerización son las siguientes :

- El producto es obtenido en soluciones limpias, directamente utilizables, lo que es de gran importancia en la industria de barnices y lacas.
- Por la homogeneidad del sistema, se puede seguir la reacción convenientemente, empleando instrumentos de análisis directamente con

la muestra extraída del reactor, lo cual es imposible para la polimerización en emulsión y en suspensión.

- El control de la temperatura, transferencia de calor y velocidad de reacción son más simples al trabajar con soluciones que cuando se trabaja con sistemas de 2 o más fases.

Las desventajas de este método son :

- La presencia de un solvente orgánico siempre conlleva riesgo de contaminación ambiental, así como peligros de incendios y explosiones. Por otro lado el disolvente debe recuperarse y el costo de esta operación frecuentemente resulta elevado.
- La solubilidad del polímero, cuando es muy baja en el disolvente de trabajo, puede requerir grandes relaciones disolvente-monómero lo que a su vez implica recipientes de almacenamiento y reactores de mayor volumen.

CAPITULO IV

CARACTERIZACION DE POLIMEROS

4.1. Introducción

Si podemos determinar una o más propiedades de cualquier compuesto o sustancia, podemos entonces decir que ésta se halla caracterizada por estas propiedades. Los compuestos macromoleculares de alto peso molecular, presentan dificultades para su caracterización debido tanto al tamaño de sus moléculas como a la heterogeneidad química (9, 13, 46).

Los métodos de caracterización especializados para los polímeros son muy numerosos, evaluándose las propiedades térmicas, mecánicas, peso molecular, grado de carácter cristalino, análisis químico elemental, etc. y propiedades ambientales y de uso final (46).

Con respecto al peso molecular, la caracterización no es suficiente si se da sólo el peso molecular medio o el grado de polimerización medio; aunque por razones de tiempo esto es una práctica común (35). Las propiedades de los polímeros dependen además de la distribución de peso molecular y de la forma de la macromolécula. Como la forma tampoco es única es correcto hablar también de una distribución de formas. Las diferencias de distribución de peso molecular y forma dan origen a diferencias en las características del producto final.

Es conveniente, para su caracterización separar el estudio de las propiedades en solución y en estado sólido. Las propiedades en solución son importantes porque a través de ellas se puede conocer acerca de las propiedades del polímero aislado. Así, el estudio de las macromoléculas en disolución ha permitido conocer más cerca la forma y tamaño de éstas (13).

Los polímeros, están constituidos por moléculas de diferentes tamaño, presentan diferencias en su estructura interna (grupos de carácter químico distintos) y en casos como el PS y PVC distinto grado de ramificación, además gracias a la flexibilidad inherente de sus moléculas, éstas pueden cambiar de forma. Así se habla de cadenas rígidas (casos de los derivados de celulosa en buenos solventes), por donde el solvente se mueve libremente y por otro lado de cadenas muy flexibles donde el solvente puede ser atrapado por éstas "partículas enredadas" (caso de los polímeros cauchosos). (13)

A consecuencia de su gran tamaño, las macromoléculas pueden, estando en disolución, juntarse en un contacto transitorio unas con otras. - Esta "agregación" hace falsear los resultados del peso molecular. Una manera de corregir esto es trabajando con soluciones bastante diluidas (13).

Del estudio de las propiedades coligadas de las soluciones (Por ejemplo, aumento del punto de ebullición) se puede determinar el peso molecular medio (39), mientras que propiedades tales como esfuerzo, elasticidad, cristalinidad y otras se evalúan sobre el polímero no disuelto (rígido).

4.2. Tipos de Pesos Moleculares

Al estar constituidos por macromoléculas de distinto tamaño, el peso molecular de los polímeros siempre será un promedio de los respectivos pesos moleculares de los constituyentes. El tipo promedio que se utilice y su significado son muy importantes y se tratará de explicar esto a través del siguiente ejemplo, presentado por Rodríguez en la referencia (41).

"Si alguien le pidiera dejar caer sobre sus manos, desde una altura de un pie, una serie de 1000 bolas de acero de 2,4 pulgadas de diámetro medio, Ud. aceptaría ayudarlo. Después de todo una de esas bolas de 2,4 " pesa sólo alrededor de 2 libras. Sin embargo, si le dijese que el diámetro medio es de 23,6 " , su actitud sería menos cooperativa, ya que una bola de acero de 25 " de diámetro pesa alrededor de una tonelada. No obstante ambos promedios se refieren a la misma serie de bolas; la diferencia está

en la forma de promediar los diámetros. Suponiendo que la distribución sea la siguiente, se tendrán diversos promedios de acuerdo a las dimensiones consideradas :

Número de bolas	Diámetro D_i , pulg.	Longitud $N_i D_i$	$(1/\pi)$ Área $N_i D_i^2$	$(6/\pi)$ Volumen $N_i D_i^3$
900	1	900	900	900
50	5	250	1250	6250
<u>50</u>	25	<u>1250</u>	<u>31 250</u>	<u>781 250</u>
1000		2400	33 400	788 400

Así el diámetro medio basado en la longitud :

$$D_L = \sum N_i D_i / \sum N_i = 2400/1000 = 2,4$$

El diámetro basado en el área :

$$D_a = \sum N_i D_i^2 / \sum N_i D_i = 33\,400/2400 = 13,9$$

El diámetro basado en el volumen :

$$D_v = \sum N_i D_i^3 / \sum N_i D_i^2 = 788\,400/33\,400 = 23,6$$

A pesar de que D_L refleja el número preponderante de pequeñas bolas, la bola de 1 pulgada representa sólo alrededor del 0,1% del volumen total. D_v refleja la importancia de las pocas bolas grandes que representan el 99% del volumen y peso del sistema ".

Del ejemplo presentado podemos notar la importancia de saber diferenciar y escoger un tipo de promedio determinado.

4.2.1. Peso Molecular Promedio Numérico

Para determinar éste promedio, sólo es necesario "contar" con el número de macromoléculas presentes en un peso dado de polímero. Los métodos experimentales miden efectos proporcionales sólo al número de partículas presentes, por ejemplo : Presión Osmótica y análisis de Grupos Finales (28, 34, 35, 46).

Matemáticamente se define como :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad \text{donde, } n_i \text{ es el número de moléculas con peso molecular } M_i$$

4.2.1.1. Métodos que dan peso Molecular promedio numérico.

4.2.1.1. Propiedades Coligadas

Dentro de este conjunto de métodos se encuentran la disminución del punto de fusión (crioscopia), aumento del punto de ebullición (ebulloscopia), disminución de la presión de vapor (osmometría de fase vapor), y la presión osmótica (osmometría de membrana). De todos estos métodos, el de la presión osmótica es el más ampliamente usado para polímeros en solución. Todas estas propiedades dependen en forma inversa del

peso molecular (5, 35, 39), así que a medida que éste se hace mayor, aumenta la dificultad para determinar con precisión sus valores. La Tabla 4.1. da una idea más clara al respecto .

TABLA 4.1.

M _n	Disminución del punto de fusión °C	Aumento del punto de Ebullición °C	Disminución de la Presión de vapor (mm Hg)	Variación de la Presión Osmótica
500	0,0120	0,00600	0,01700	50,50
20000	0,0030	0,00150	0,00430	12,60
50000	0,0012	0,00060	0,00170	5,05
100000	0,0006	0,00030	0,00086	2,52
500000	0,0001	0,00006	0,00017	0,51

Referencia (25)

Los tres primeros métodos no son muy usados en polímeros,

sin embargo son útiles cuando se trata de moléculas relativamente pequeñas (35). Es indispensable el uso de soluciones diluidas (41).

4.2.1.1.2. Análisis de Grupos Finales

Este es un método más usado para polímeros de bajo peso molecular. Puede ser efectuado por métodos físicos o químicos y es aplicable tanto a

polímeros de condensación como a los de adición, requiere el conocimiento previo de la constitución de la macromolécula (35, 5, 34). Se determinan los grupos funcionales sin reaccionar (condensación) y los fragmentos del iniciador en la cadena (adición) (39). El método puede ser más sofisticado, como en el uso del infrarrojo o el análisis isotópico (41).

4.2.1.1.3. Microscopio electrónico

Con un microscopio de 100,000 aumentos, se hacen visibles partículas de peso molecular superiores a 6×10^5 reconociendo su tamaño y forma. Se realiza el conteo directo de las partículas. Los resultados son concordantes con los obtenidos en otros métodos (35).

4.2.2. Peso Molecular Promedio en Peso

Aquí se toma en consideración el peso de las partículas (macromoléculas) presentes y el promedio obtenido es particularmente sensible a la concentración de especies de alto peso molecular. Matemáticamente se define como :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

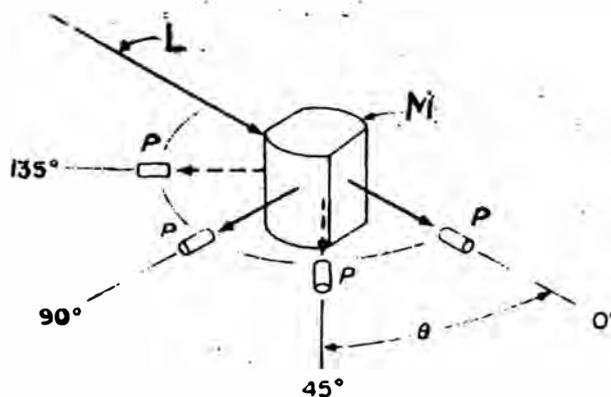
donde, $w_i = n_i M_i$ y w_i es el peso global de las moléculas de peso molecular M_i . Este tipo de peso molecular es más usado que \bar{M}_n (5,41).

4.2.2.1. Métodos que dan Peso Molecular promedio en peso

4.2.2.1.1. Dispersión de la Luz

Este es uno de los métodos absolutos más usados en la determinación del peso molecular debido a su amplio rango de aplicación. El método se basa en que al atravesar un haz de luz monocromática una solución diluida de un polímero, las moléculas de éste causan la dispersión del haz original en diversas direcciones, con intensidad menor que la intensidad del haz incidente. El tratamiento matemático es complicado y depende de la razón entre la longitud de onda del haz incidente y la longitud de la macromolécula. Mayor información puede obtenerse de las referencias (28 34 y 49)

Fig. 4.1. Esquema de la dispersión de un haz de luz por una solución polímera.



L, haz de luz monocromática
M, recipiente cilíndrico de vidrio con la solución de polímero
P, celda fotoamplificadora móvil

4.2.2.1.2. Otros Métodos

Existen otros métodos absolutos que dan pesos moleculares peso promedio, algo menos importantes que el anterior. Así tenemos el de Difusión (35, 28), Doble Refracción, Ultracentrifugación (equilibrio y velocidad de sedimentación) (5,35,28).

4.2.3. Peso Molecular Promedio Viscosimétrico

Se define como :

$$\bar{M}_v = \frac{\sum n_i M_i^{a+1}}{\sum n_i M_i}$$

donde n_i es el número de moléculas de peso molecular M_i y "a" es el exponente del peso p molecular en la Ecuación de Mark -Houwink :

$$[M] = K M^a$$

4.2.3.1. Método Viscosimétrico para la determinación del Peso Molecular

A pesar de no ser un método absoluto, es ampliamente usado por su simplicidad, precisión y ámbito de aplicabilidad. No requiere de equipos ni de instrumentos sofisticados y el método es solo válido para polímeros lineales (5,43).

En el estudio de este método se encuentran las siguientes magnitudes :

- viscosidad relativa $\eta_{rel} = \eta/\eta_0 = t/t_0$
- viscosidad específica $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0$
- viscosidad reducida $\eta_{red} = \eta_{sp}/c$
- viscosidad inherente $\eta_{inh} = (\ln \eta_{rel})/c$
- viscosidad intrínseca $[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c=0} = (\ln \eta_{rel}/c)_{c=0}$

La magnitud más importante en este método es la llamada "viscosidad intrínseca", que se obtiene por la extrapolación a concentración - cero de la viscosidad reducida. η y η_0 son la viscosidad de la solución y solvente puro respectivamente; t y t_0 son los tiempos de flujo en un viscosímetro tipo Ostwald de la solución y del disolvente puro respectivamente, C , es la concentración de la solución de polímero en g/dl. La viscosidad relativa varía con la concentración del polímero disuelto de acuerdo a la siguiente relación:

$$\eta/\eta_0 = 1 + [\eta]c + kc^2 + \dots$$

donde $[\eta]$ y k son constantes. Considerando sólo los tres primeros términos y reordenando la ecuación anterior se obtiene:

$$\frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0 c} = \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) = [\eta] + kc$$

$[\eta]$ y k son constantes para un sistema polímero solvente a una temperatura dada y varían proporcionalmente con el peso molecular. Esto se muestra en la Tabla 4.2.

TABLA 4.2.

\bar{M}_n	$(\text{ml/g}) [\eta]$	$10^{-3} k$ (ml^2/g^2)
76 000	38,2	0,45
135 000	59,2	1,17
163 000	69,6	1,58
336 000	105,4	3,90
440 000	129,2	5,65
556 000	165,0	8,40
850 000	221,0	15,0

Poliestireno-tolueno a 30°C

De la referencia (34)

Estas tres cantidades están relacionadas por las siguientes relaciones :

$$[\eta] = K M^a \quad \text{Ec. de Mark-Houwink : 1}$$

$$y; \quad k = k' [\eta]^2 \dots 2 \quad \text{Ec. de Schulz Huggins : 2}$$

Donde

K , a y k' son constantes independientes de \bar{M} .

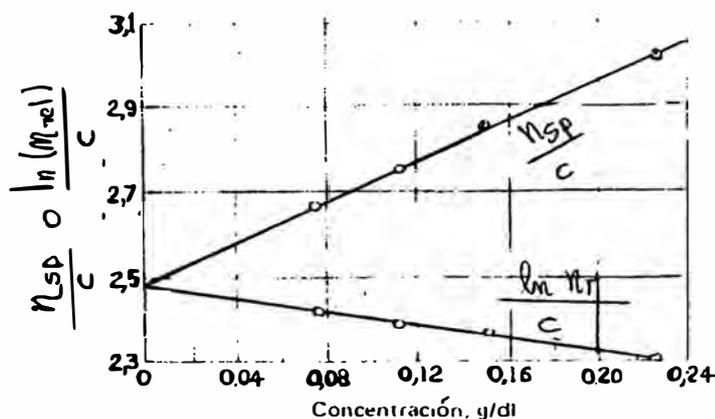
La relación fundamental de este método es la Ec. de Mark Houwink

Los valores de estas constantes se encuentran en diversos manuales (27). De no encontrárselas, se las puede determinar, hallando la viscosidad intrínseca de fracciones de pesos moleculares conocidos por otros métodos - absolutos (35); ya que en polímeros fraccionados se tiene $\bar{M}_n \approx \bar{M}_v \approx \bar{M}_w$. Sin embargo, se prefiere para el calibrado el \bar{M}_w ya que \bar{M}_v está más próximo a \bar{M}_w que a \bar{M}_n . Así se tiene fracciones de la misma distribución que las empleadas en las calibraciones, se puede determinar el peso molecular de éstas (34). Para muchos sistemas "a" varía de 0.6 a 0.8 y K de $0,5 \times 10^{-4}$ a 5×10^{-4} .

El procedimiento consiste en determinar para diferentes concentraciones diluidas los valores correspondientes de sus viscosidades reducidas (o viscosidad inherente) y graficarlas (Fig. 4.2). Seguidamente extrapolar a $c = 0$ obteniendo el valor del intercepto que es la viscosidad intrínseca.

FIG. 4.2

Curvas de viscosidad reducida e inherente frente a la concentración para un poliestireno en benceno. De la referencia (5)



El viscosímetro puede ser del tipo "Ostwald" o "Ubbelohde" - (5, 34, 46). Por otro lado el tiempo de flujo está recomendado en alrededor de 150 seg. para 2 ml de solvente (34). La temperatura debe controlarse con una exactitud de $\pm 0,02$ °C (5)

4.2.3.2 . Método de Chinai (10)

En las mediciones viscosimétricas para la determinación del peso molecular mediante la relación de Mark-Houwink, se requiere el conocimiento de las constantes K y a .

Cuando no son conocidas - caso de polímeros nuevos o poco comunes - y no se puedan realizar calibraciones para la determinación de dichas constantes mediante métodos absolutos; entonces se puede hacer uso de la relación de Chinai.

La relación propuesta combina observaciones y relaciones anteriormente derivadas por otros investigadores. Básicamente se señala que en la relación de Schulz-Huggins (Ec.2) $k = k' [\eta]^2$; el término $k' [\eta]^2$ es aproximadamente constante para un polímero simple en diferentes solventes (Las rectas $\eta_{red}-c$ serían paralelas).

Se asume que la pendiente de la gráfica η_{red} vs. c puede relacionarse con la forma de las macromoléculas dispersas. Esto es que existe una relación funcional entre un "parámetro de configuración" (pe. el tamaño $(\bar{h}^2)^{1/2}$ de la molécula) y el "parámetro de interac-

acción de la viscosidad que es la pendiente de esta gráfica (k). Matemáticamente lo expresaremos como :

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = f(k) \quad \dots (a)$$

según Flory:

$$(5,34,10) [\eta] = \frac{\phi (\bar{h}^2)^{3/2}}{M}$$

donde ϕ es una constante cuando la forma de los polímeros es del tipo lineal flexible.

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = f(M [\eta])^{1/3} \quad \dots (b)$$

igualando (a) con (b) tendremos \bar{N} :

$$(M [\eta])^{1/3} = f(k)$$

Haciendo uso de 110 datos de $M, [\eta]$ y k de fracciones de diversos polímeros en solventes también distintos, Chirai obtuvo la siguiente correlación :

$$(M [\eta])^{1/3} = 107 k^{1/3}$$

elevando al cubo :

$$(M [\eta]) = 107^3 k$$

$$k = \frac{M [\eta]}{\Omega}$$

donde :

$$\Omega = 1,23 \times 10^6$$

Sustituyendo esta última relación en la Ec. n_{rel} en función de

c, se obtiene la ecuación de Chini :

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c = [\eta] + \frac{M[\eta]^2}{\Omega} c$$

La precisión de esta relación ha sido verificada al someter los datos a un riguroso análisis estadístico (10). Obteniéndose distribuciones normales con intervalos de confianza de 95%.

4.2.4. Peso Molecular Promedio Z

Se define como :

$$\bar{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i}$$

Es obtenido cuando se trabaja con datos de equilibrio de sedimentación y en lugar de estudiar incremento de concentraciones (lo cual conduciría a un promedio en peso) se estudia la variación en el índice de refracción (5).

Además existen otros tipos de promedios como el Promedio Z + 1 pero son mucho menos usados y se basan en propiedades dependientes del peso molecular en forma mucho mas compleja (28, 41). Siempre se cumple que :

$$\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w < \bar{M}_z < \bar{M}_{z+1}$$

TABLA 4.3.

Límites de Peso Molecular para los diversos Métodos de determinación

Método	Tipo de p.m. medio	Límites de aplicación
Criosc. y Ebulloc.	M_n	$< 2 \cdot 10^4$
Grupos Finales	M_n	$5 \cdot 10^4$
Osmometría	M_n	$10^4 - 10^6$
Microscopio Electrón.	M_n	$> 10^6$
Difusión	M_w	$> 10^5$
Dispersión de la luz	M	$10^4 - 10^6$
Viscosimetría	M	ilimitado
Velocidad de sediment.	M_w	$10^4 - 10^7$
Equilibrio de sediment.	M	$< 10^5$

Tomado de la referencia (35)

4.3. Distribución del Peso Molecular

Cuanto más polimolecular es una sustancia - lo que se refleja en la amplitud de su curva de distribución de peso molecular - más se diferencian entre sí los distintos valores medios (35). Por ejemplo en el caso

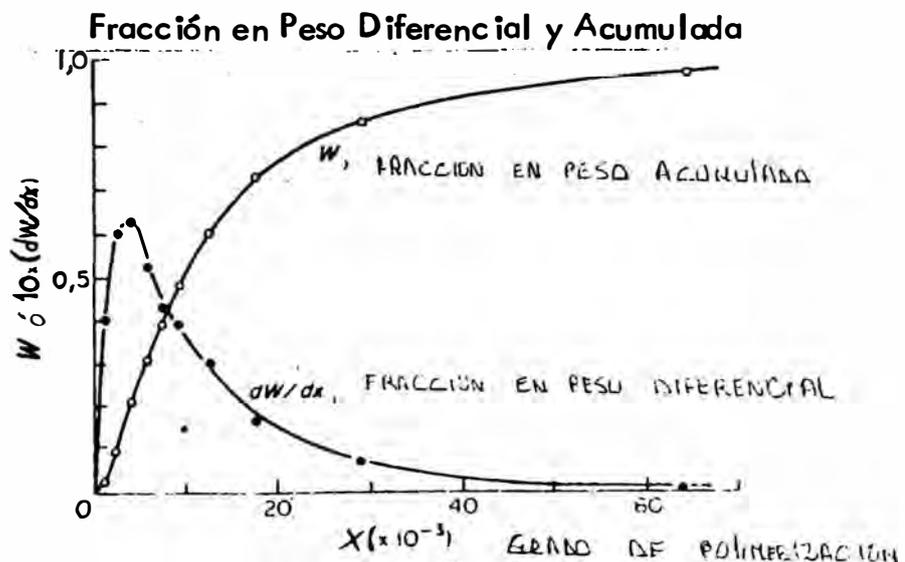
de los polímeros de condensación preparados bajo condiciones de equilibrio a altos grados de polimerización, la relación \bar{M}_w/\bar{M}_n alcanza un valor constante igual a 2, mientras que en condiciones de no equilibrio aumenta hasta valores mucho mayores (50).

Tres formas de expresar la distribución de peso molecular son :

- Representación Gráfica
- Funciones de Distribución
- Índice de Distribución

La primera de ellas muestra básicamente dos tipos de curvas. La "curva de distribución diferencial" en peso o en número y la "curva de distribución integral". En la primera se grafica la fracción en peso por cambio unitario de peso molecular como se muestra en la Fig. 4.3 Otra forma es graficando las fracciones en peso acumuladas frente al peso molecular o grado de polimerización como se muestra en la misma figura .

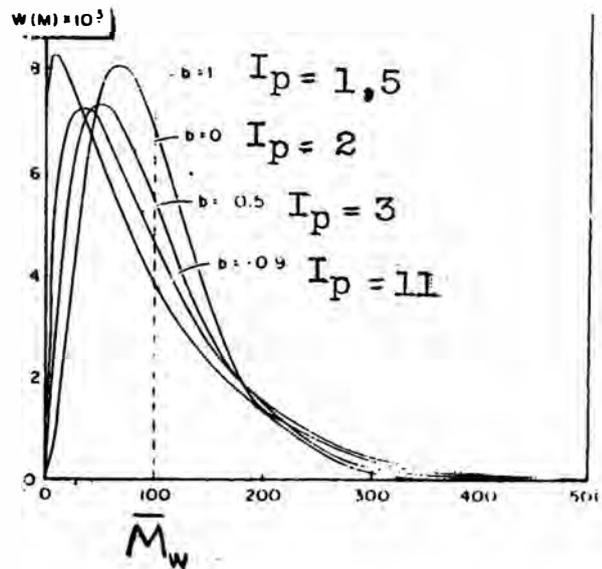
FIG. 4.3.



Las distribuciones de pesos moleculares pueden también ser descritas por funciones analíticas de dos o más parámetros. Entre las más importantes están las ecuaciones de Schulz, las de Tung, y las de Weslau. (34).

Si se conoce que la distribución de un polímero sigue una función con dos parámetros, la distribución completa de pesos moleculares puede ser calculada de la medición de dos pesos moleculares medios (9). La Fig. 4.4 muestra la representación gráfica de una distribución de Schulz, $I_p = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ y b es un parámetro inversamente proporcional al índice de polidispersión.

FIG. 4.4
Distribución de Pesos Moleculares



El índice de distribución más usado es el índice de polidispersión : M_w/M_n . Este toma el valor unitario para un hipotético, polímero mono disperso. Un valor cercano a la unidad indica que el peso molecular de la mayoría de las moléculas poliméricas son similares. Por ejemplo, en las

polimerizaciones de adición iniciadas con butil-litio que tienen una distribución de Poisson (41) se tiene :

$$M_w / M_n = x_w / x_n = 1 + (x_n - 1) / x_n^2 = 1,1$$

donde x_n indica un grado de polimerización n.

El tratamiento de datos para la obtención de la distribución de pesos moleculares es explicado detalladamente por Cantow . (9)

4.4. Técnicas de Fraccionamiento de Polímeros

El fraccionamiento es la operación de separación del polímero en grupos de peso molecular cercanos para reducir la polidispersión de éste. - El fraccionamiento es realizado con el propósito, ya sea de determinar la distribución de PM o para la preparación de fracciones que tengan una menor polidispersión que la muestra inicial.

Los principales métodos de fraccionamiento son los siguientes (9, 34, 41) :

1. Precipitación fraccionada
2. Solución fraccionada
3. Fraccionamiento Cromatográfico
4. Cromatografía de Permeación Gel
5. Titulación Turbidimétrica
6. Sedimentación
7. Fraccionamiento acumulativo
8. Reológicos .

CAPITULO V

OBJETO DEL PRESENTE ESTUDIO

El presente trabajo tiene dos objetivos principales; el primero es estudiar la influencia de variables tales como concentración de monómero, concentración de iniciador, temperatura y tipo de disolvente en la polimerización en Solución del Acrilato de Isobutilo iniciada por radicales libres.

El segundo objetivo es determinar aproximadamente los pesos moleculares y

comprobar lo previsto por la teoría cuando cambian tanto la temperatura como la concentración de iniciador.

5.1. Abreviaciones

Para el presente estudio se han utilizado las siguientes abreviaciones :

AIB	Acrilato de Isobutilo
CCl_4	Tetracloruro de Carbono
DDM	Dodecil Mercaptano
Disol.	Disolvente
DMF	N-N di metil formamida
DOP	Di-octil ftalato.
HQ	Hidroquinona
M	Concentración de acrilato de isobutilo en mol/l.
MEC	Metil-etil cetona
PBO	Peróxido de Benzoilo
[PBO]	Concentración de peróxido de benzoilo en porcentaje en peso con respecto al acrilato de isobutilo
T	Temperatura
v/v	Relación de volúmen a volúmen.

CAPITULO VI

PROCESO EXPERIMENTAL

6.1. Ensayos Preliminares

Como ensayos preliminares se realizaron polimerizaciones en masa, - en suspensión y en solución, encontrándose que el tercer método era el más adecuado desde el punto de vista del seguimiento del avance de la reacción. Elegido el método de solución se realizaron polimerizaciones completas sin extraer muestras para, entre otras cosas, tener una apreciación cualitativa del avance de la reacción. Posteriormente se trato de medir el avance de la reacción mediante destilaciones al vacío y finalmente se midió la viscosidad del producto en solución cuando la conversión era de aproximadamente 90%.

A continuación se explican brevemente los mencionados ensayos.

- 6.1.1. En un tubo de prueba de 20 ml. se calentó el monómero con y sin iniciador en pruebas separadas. La polimerización apreciada por el cambio de viscosidad de la masa reaccionante comenzó aproximadamente a los 80°C y 100°C respectivamente. El monómero no se separó del inhibidor para éstos ensayos.
- 6.1.2. Se realizaron unas 5 polimerizaciones en suspensión utilizándose como agente tensoactivo un derivado de la celulosa. Se comprobó la dificultad para el mantenimiento de una suspensión estable debido a las características adhesivas del polímero. Apenas se iniciaba la polimerización, el producto se adhería al impelente del agitador al punto de impedir su movimiento. La masa extraída del reactor presentaba un aspecto gomoso y se encontraba hinchada por la penetración de agua.
- 6.1.3. En las primeras polimerizaciones en Solución, no se tomaron muestras para apreciar todo el curso de la reacción así como para detectar alguna elevación brusca en la temperatura. Se consideró necesario asegurar la completa condensación del solvente- cuando se trabajaba a reflujo- por lo que se colocó otro condensador en serie con el primero .
- 6.1.4. La viscosidad del producto en solución fué medida utilizando un viscosímetro del tipo de torsión sobre un alambre sumergido en la solución. Dicho aparato se encuentra en el Laboratorio de Investiga -

ción Aplicada de la Universidad Nacional de Ingeniería. La medición se realizó con el fin de tener una idea del valor aproximado de la viscosidad del producto, encontrándose que ésta era de unos 10 000 cP.

6.1.5. Para el control del avance de la reacción se probó inicialmente un método de destilación de probada eficiencia para el aislamiento de resinas sólidas a la temperatura ambiente (37) un resumen de dicho método se presenta a continuación :

6.1.5.1. Determinación de los Sólidos Totales en Solución (37)

En erlenmeyers de 50 ml. que contenían 10 ml. de di-octilftalato DOP los cuales eran pesados en una balanza analítica de precisión 0,1 mg. se adicionaban 3 ml. de la muestra respectiva pesándose nuevamente los frascos. Luego los erlenmeyers eran calentados hasta 150°C y sometidos al vacío. Debido a la gran cantidad de DOP se aseguraba el detenimiento de la polimerización. Se introdujeron esferas de acero de 0,77 cm de diámetro para mejorar la transferencia de masa y calor; realizándose una agitación manual. El tipo de calentamiento fue de 20 a 60 minutos. Luego se retiraban los frascos, se enfriaban y se pesaban. Por diferencias de peso era obtenida la masa que quedaba remanente, asumiéndose que consistía de macromoléculas a partir de los oligómeros. Un esquema del equipo usado se muestra en la Fig.6.1.

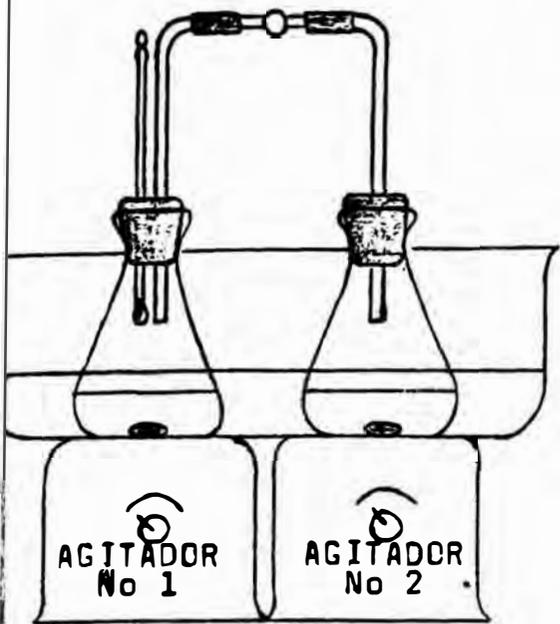
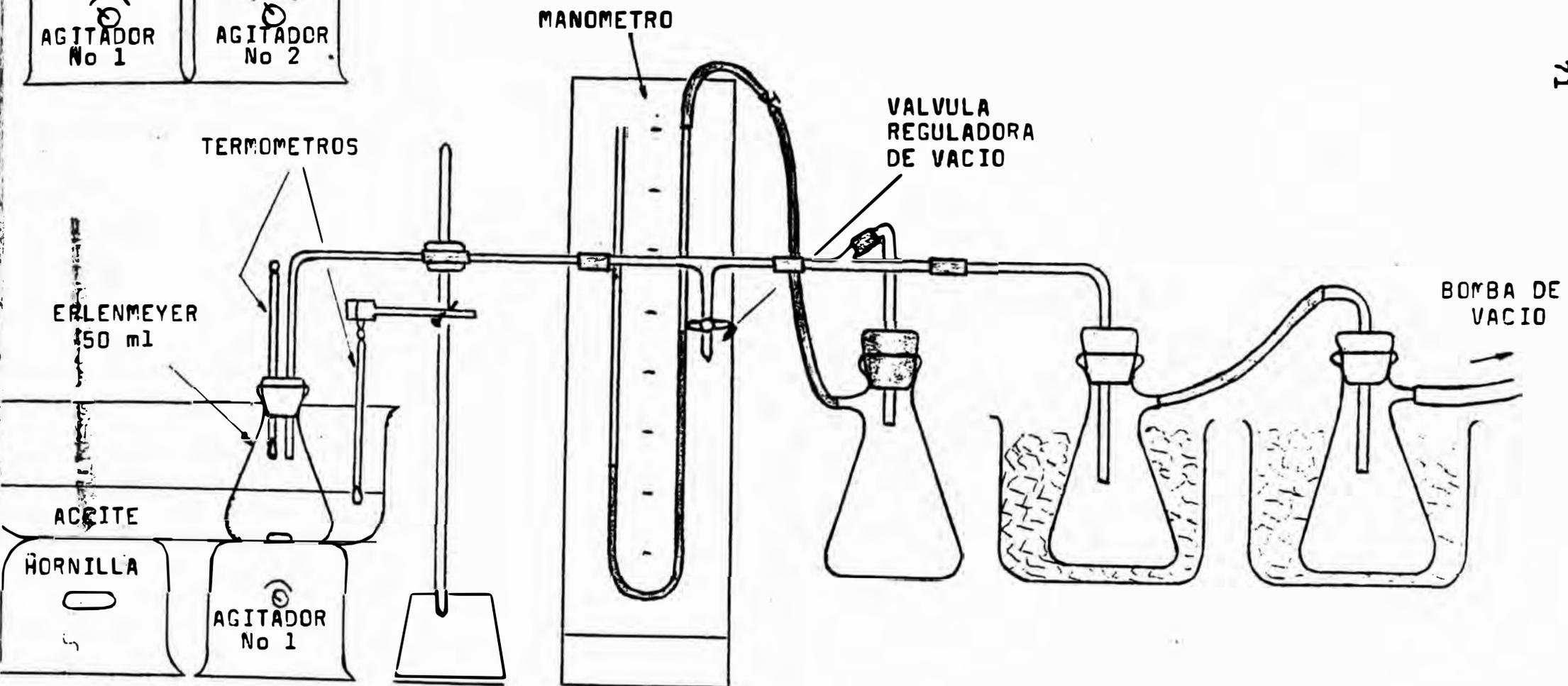


Fig. 6.1 ESQUEMA DEL METODO DE SOLIDOS TOTALES



Este método ha demostrado eficiencia para ciertos poliésteres (37) trabajando a presiones menores o iguales a 5 mm de Hg y a temperaturas - alrededor de 100°C. Probado con los polímetros acrílicos y con bombas de vacío que difícilmente llegaban a los 50 mm no se han obtenido resultados reproducibles.

6.2. Diseño del Experimento

El diseño del experimento comprende tres partes principales :

- Método de polimerización y muestreo .
- Medida del avance de la reacción.
- Determinación del peso molecular .

En la primera de ellas se explica detalladamente el procedimiento seguido para realizar las polimerizaciones, la forma de obtención de las muestras y la conservación de las mismas.

En lo referente a la medida del avance de la reacción, se explica - el método del análisis para la determinación del monómero remanente en la masa reaccionante .

El peso molecular se determinó empleando el método de Chinai (10), obteniéndose 4 pesos moleculares para polimerizaciones con hexano y 3 para polimerizaciones con tolueno .

6.2.1. Método de Polimerización y muestreo

Todas las polimerizaciones fueron realizadas en un baño de tres bo-

cas de 1000 ml. El balón fue colocado en un baño de aceite de temperatura constante. En la Figura 6.2. se puede apreciar el equipo de polimerización completo.

El monómero fue destilado 2 veces antes de su utilización pero los solventes fueron empleados directamente sin realizar ninguna operación previa.

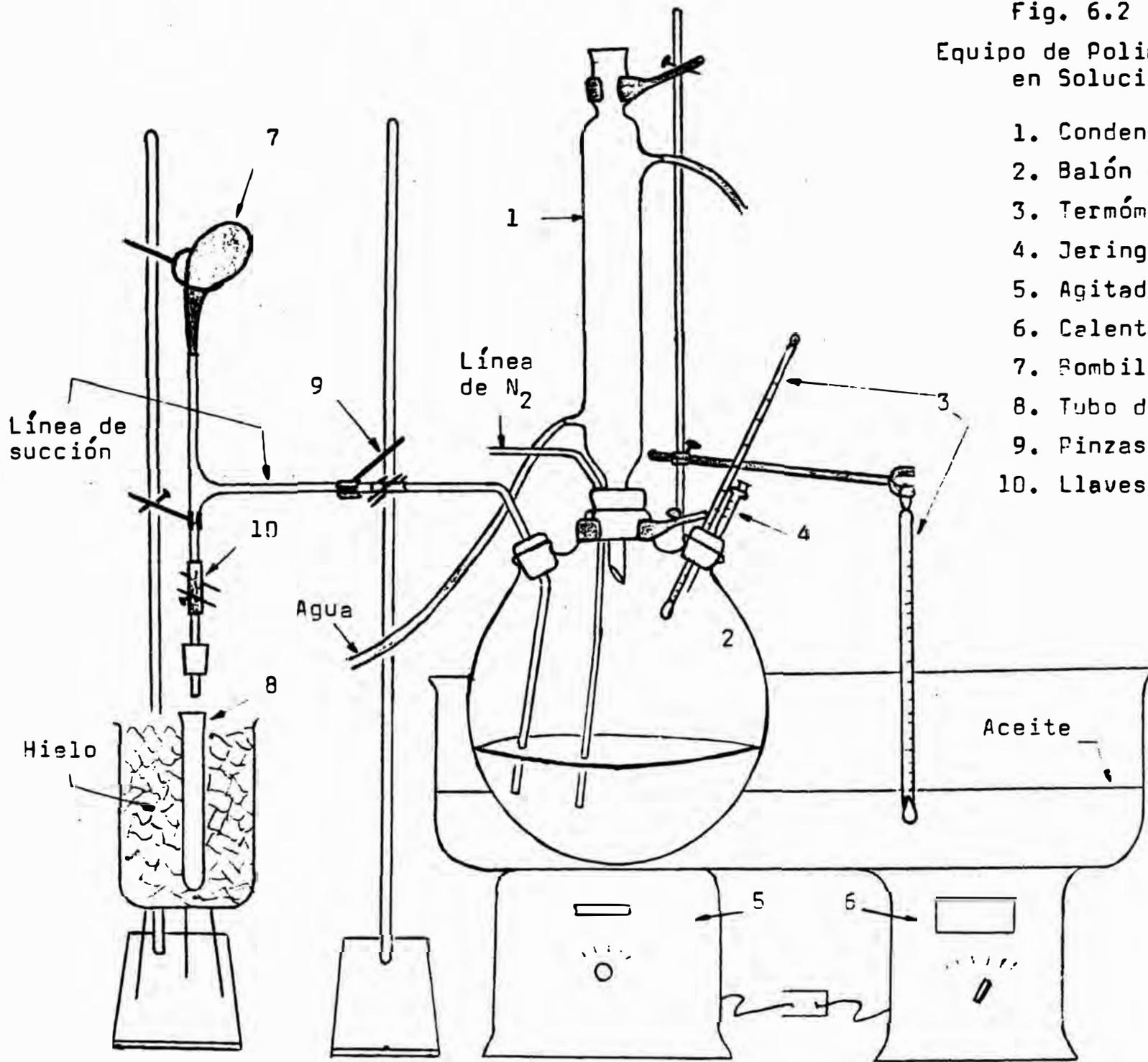
La forma de añadir el monómero, disolvente e iniciador fue variable. En principio los tres fueron colocados al mismo tiempo en el reactor; posteriormente se calentaba el solvente a la temperatura de reacción y se adicionaban monómero e iniciador al mismo tiempo, pero en forma separada. El

AIB por el cuello central y el PBO por medio de una jeringa. Finalmente se optó por calentar monómero y solvente juntos y luego adicionar el iniciador.

La primera forma tenía el inconveniente de que el PBO se iba descomponiendo antes de alcanzar la temperatura deseada. La segunda formahacía que baje la temperatura del sistema cuando se adicionaba el monómero. La última forma hacía posible controlar la temperatura de reacción; la pequeña cantidad del PBO disuelto no modificaba la temperatura.

Antes de adicionar el iniciador se hace burbujear Nitrógeno o Dióxido de Carbono, de esta manera se asegura que la polimerización procederá en un medio libre de oxígeno. De no ser así, la masa reaccionante tornará en una coloración dorada, dando indicios de que están procedien

Fig. 6.2
Equipo de Polimerización
en Solución



1. Condensador espiral
2. Balón de 3 bocas
3. Termómetros
4. Jeringa
5. Agitador magnético
6. Calentador
7. Bombilla
8. Tubo de prueba
9. Pinzas
10. Llaves Hossman

do otro tipo de reacciones laterales donde interviene el oxígeno presente .

Las temperaturas de operación fueron menores o iguales a las temperaturas de ebullición de los solventes. Cuando se trabajaba a temperatura de reflujo no se presentaba mayor dificultad para controlar la temperatura, por cuanto la generación de calor debida a la descomposición del iniciador era retirado al aumentar el reflujo. Por otro lado cuando la temperatura de operación era menor a la del reflujo se hacía uso de un serpentín refrigerante el cual era colocado bajo el sistema de reacción. Posteriormente se optó por fijar el resto del iniciador para menores temperaturas y alcanzando el estado estacionario térmico se procedía a adicionar el iniciador.

Las reacciones monómero/solvente variaron desde 1/2 a 1/8 . Las concentraciones del iniciador fueron de 0.05 - 0.5%. Los tiempos de polimerización estuvieron entre 1 a 5 horas.

Una vez fijadas las condiciones de operación se da inicio a la reacción mediante la adición del iniciador ($t = 0$). A partir de este momento se comienzan a extraer muestras cada cierto tiempo según plan. Las muestras extraídas son recibidas en tubos de prueba, enfriados con un baño de hielo y se asegura la desactivación de las cadenas agregando hidroquinona (HQ) a cada tubo.

El iniciador era adicionado en una solución preparada con el sol-

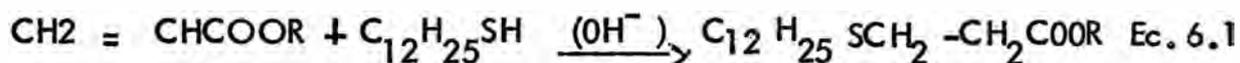
vente en uso. A las muestras reogidas se les determinaba la densidad a 25°C. midiendo un volúmen determinado con una pipeta de 1 ml. graduada y pesando en una balanza analítica.

Finalmente se tomó una última muestra para determinar el peso molecular alcanzado antes de proceder a terminar la reacción .

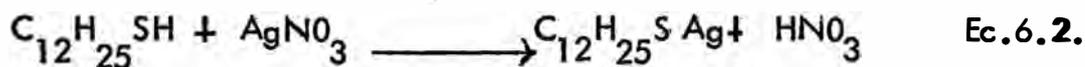
6.2.2. Medida del Avance de la Reacción

6.2.2.1. Principio del Método

El porcentaje de monómero libre no reaccionado, se determina añadiendo a la muestra un volúmen conocido de dodecil mecaptano $C_{12}H_{25}SH$. La reacción entre el monómero y el dodecil mecaptano, en medio alca - lino, es la siguiente :



El mercaptano es añadido en una cantidad mayor que la indicada por la estequiometría y el exceso es titulado con solución diluída de Nitrato - de Plata en un medio neutro (51).



Para efectuar el análisis es necesario un disolvente polar, aprótico, - que pueda disolver tanto a compuestos orgánicos como inorgánicos y que

permita el uso de un titulador potenciométrico. Tal disolvente es la N-N dimetil formamida ($(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$) y fue utilizada, como todos los otros reactivos, en su grado analítico de pureza.

6.2.2.2. Procedimiento

Se prepararon las siguientes soluciones :

- Dodecil mercaptano en isopropanol, 0,08 N
- Hidróxido de Potasio al 5%, en masa
- Nitrato de Plata acuoso, 0,05 N.

Se tuvo especial cuidado en el almacenamiento de la solución de dodecil mecaptano, debido a su inestabilidad química al ataque de la luz, calor y oxígeno. La solución de nitrato de plata fue valorada con cloruro de sodio.

De cada uno de los tubos de prueba que contenían las muestras se toman de 0.20 a 0.50 ml. y se añaden a un erlenmeyer conteniendo de 2 a 5 ml de N-N dimetil formamida. Seguidamente se agregan de 12 a 15 ml. de etanol, depositándose el polímero en el fondo del erlenmeyer y se adiciona la solución de DDM en un volúmen que está entre 4 y 10 ml. dependiendo de la máxima cantidad de monómero posible en cada muestra. Para que pueda proceder la reacción en medio alcalino, se agrega 1 ml. de KOH al 5%. Se agita la mezcla y se le deja reposar durante 10 minutos. Finalmente se lleva a medio neutro por la adición de 1 ml. de

ácido acético glacial para poder titular con la solución de nitrato de plata. La titulación se lleva a cabo usando un electrodo de plata conectado a través de un puente salino a un electrodo de calomel inmerso en una solución saturada de nitrato de potasio.

Esto es realizado para cada una de las muestras de cada polimerización. Es necesario realizar una prueba en blanco; esto es sin polímero disuelto, para determinar la concentración del DDM en el momento del análisis. Se recomienda realizar los análisis en el mismo orden del muestreo, terminando con el blanco. Se requirió de un agitador magnético con un imán recubierto con teflón.

6.2.3. Ecuaciones de Velocidad

Los porcentajes de conversión para cada ensayo se obtienen siguiendo el procedimiento indicado en 6.2.2.2 y utilizando la ecuación 6.12 para el caso del ensayo PS16, un ejemplo de cálculo se muestra en el Apéndice D.

Las relaciones de conversión-tiempo para todos los ensayos se muestran en la Tabla 7.2. Los gráficos correspondientes ($X-t$) se muestran también en el Cap. VII.

De cada gráfico $X-t$ se toman las pendientes a diferentes tiempos y se construyen tablas con (dX/dt) y X . Luego estas magnitudes se cambian a unidades de concentración.

En el Apéndice F se muestra el cambio de unidades. Se buscó ecuaciones de velocidad de polimerización de la forma :

$$\frac{dM}{dt} = k M^n \quad \text{Ec. 6.13}$$

El iniciador no es considerado en la expresión de velocidad, debido a que no se pudo medir su concentración durante el curso de la polimerización. Esta ecuación es válida si la concentración de radicales (de cualquier origen) es constante durante la reacción, es decir cuando es posible aplicar la aproximación al estado estacionario (25, 48), - así la constante K contiene el valor de $(PBO)^{1/2}$.

Saando logaritmos a la ecuación 6.13 :

$$\log \frac{dM}{dt} = \log k + n \log M$$

aplicando una correlación lineal (método de los mínimos cuadrados) se obtiene para PS16 :

$$\log \left(\frac{dM}{dt} \right) = 0,6162 + 2,23 \log M$$

$$\text{Por lo tanto : } \frac{dM}{dt} = 0,242 M^{2,23}$$

En forma análoga se obtienen las ecuaciones de velocidad para los otros ensayos.

Tomando como ejemplo el Ensayo N° PS16, los resultados se muestran en la Tabla 6.1.

TABLA 6.1

Datos de velocidad de reacción

t (min)	dX/dt (% /min)	X (%)	10 ² dM/dt (mol/lit.min)	M (mol/lit)
7,5	4,1	54	5,478	0,615
12,5	2,4	69,5	3,206	0,407
17,5	1,3	78,5	1,737	0,287
22,5	0,9	84,0	1,202	0,214
27,5	0,4	87,3	0,534	0,170
32,5	0,3	89,0	0,401	0,147
37,5	0,2	90,0	0,267	0,134
45,0	0,15	91,0	0,200	0,120
55,0	0,1	92,5	0,134	0,100
70,0	0,1	93,7	0,134	0,084
100,0	0,025	95,0	0,033	0,067

6.2.2.3. Correlación entre el porcentaje de conversión y el volumen en el punto equivalente

El avance de la reacción, en porcentaje en peso X se define -

como :

$$X = \frac{100 (m_o - m_{sr})}{m_o} \quad \text{Ec. 6.3}$$

donde: m_o , es el peso inicial del AIB

m_{sr} , es el peso del monómero sin reaccionar en la polimerización.

se tiene que : $m_{sr} = n_{sr} \cdot PM$ Ec.6.4

donde n_{sr} es el número de moles de AIB sin reaccionar en la polimerización PM , es el peso molecular del AIB (128,2)

Reemplazando 6.4 en 6.3

$$X = \frac{100 (m_o - 128,2 n_{sr})}{m_o} \quad \text{Ec.6.5}$$

El número de moles de DDM consumidos por la ecuación 6.1

(n_{ddmr}) debe ser igual a m_{sr} .

Por lo tanto $n_{sr} = n_{ddmr}$ Ec. 6.6.

además $n_{ddmr} = n_{ddmi} - n_{ddml}$ Ec. 6.7

donde n_{ddmi} , es el número de moles de DDM inicial.

n_{ddml} , es el número de moles de DDM libre.

También $n_{ddmi} = M_{ddm} V_{ddm}$ E.6.8

donde M_{ddm} es la molaridad de la solución de DDM

V_{ddm} es el volumen de solución de DDM agregados a la muestra.

El número de moles de DDM libre se determina por la titulación con la solución de nitrato de plata. Si el volumen en el punto equivalente es V_{eq} entonces :

$$n_{ddmi} = n_{AgNO_3} = M_{AgNO_3} \cdot V_{eq} \quad E. 6.9$$

donde n_{AgNO_3} es el número de moles de nitrato de plata reaccionados.

M_{AgNO_3} es la molaridad de la solución de nitrato de plata.

Reemplazando 6.8 y 6.9 en 6.7. se tiene :

$$n_{ddmr} = M_{ddm} \cdot V_{ddm} - M_{AgNO_3} \cdot V_{eq} \quad Ec.6.10$$

De 6.6. : $n_{sr} = M_{ddm} \cdot V_{ddm} - M_{AgNO_3} \cdot V_{eq} \quad Ec.6.11$

Reemplazando 6.11 en 6.5 se tiene

$$X = \frac{100 [m_o - 128.2 (M_{ddm} V_{ddm} - M_{AgNO_3} \cdot V_{eq})]}{m_o} \quad E.6.12$$

$$\text{y donde } m_o = x \cdot \rho_m \cdot V_m$$

siendo x : la fracción en peso de monómero en la mezcla reaccionante.

ρ_m : densidad (a 25°C) de la muestra

V_m : volúmen de la muestra

Para el caso del ensayo PS16, el Apéndice D muestra un ejemplo completo de cálculo .

6.2.4. Orden de Reacción con respecto al iniciador durante el Periodo de Inducción

Se midió la pendiente de la curva que relaciona el porcentaje de conversión X , con el tiempo, en los primeros minutos de la reacción (Se consideraron tiempos menores o iguales a 5 min.) para evaluar el orden de reacción con respecto al iniciador para las 4 polimerizaciones con hexano. a 69,5°C. Los resultados se muestran en la Tabla 7.4

Con la información de la Tabla 7.4. se graficó en un papel logarítmico la velocidad inicial de polimerización en función de la concentración del peróxido de benzoílo. La Fig. 7.1. muestra el mencionado gráfico. Aplicando el método de los mínimos cuadrados, se obtuvo la ecuación de la recta :

$$\log. (dX/dt) = 0,48 + 0,53 \cdot \log [PBO]$$

Puede observarse que el orden de la reacción con respecto al iniciador durante el período de inducción es prácticamente igual a 1/2.

6.2.5. Energía de Activación

Los exponentes del monómero en las ecuaciones de velocidad de polimerización de la Tabla 7.3 no son iguales y por lo tanto las constantes de velocidad son sólo particulares para cada caso, no pudiendo ser comparadas en un sentido estricto. Sin embargo, se ha tomado para calcular un valor aproximado de las constantes cinéticas de PS17 y PS18, cuyos exponentes del monómero son 1,55 y 1,52 respectivamente, se tiene :

$$8,8 \times 10^{-2} = A \cdot \exp(-E/375R)$$

$$1,1 \times 10^{-2} = A \cdot \exp(-E/356R)$$

Resolviendo el sistema, con R igual a 1,987 cal/mol.°K, se obtiene E = 29 Kcal/mol.

Para el caso del par PS16 y PS28, cuyos exponentes del monómero son 2,23 y 2,19, se resuelve el sistema :

$$0,24 = A \cdot \exp(-E/375R)$$

$$0,12 = A \cdot \exp(-E/353R)$$

y se obtiene E = 8,3 Kcal/mol.

Para el caso de PS19 y PS35 cuyos exponentes del monómero son 2,05 y 2,11 respectivamente:

$$0,110 = A. \exp. (-E/383 R)$$

$$0,094 = A. \exp. (-E/375 R)$$

y se obtiene $E = 5,6 \text{ Kcal/mol.}$

Para PS25 y PS29 con exponentes 0,98 y 1,25 respectivamente se tiene :

$$0,029 = A. \exp (-E/342,5 R)$$

$$0,038 = A. \exp (- E/353 R)$$

resolviendo se tiene : $E = 6,2 \text{ Kcal/mol.}$

Los resultados se resumen en la tabla 7.5.

6.2.6. Separación del Polímero

A un erlenmeyer se añaden de 2 a 5 ml. de muestra de solución del polímero. Seguidamente se adicionan de 10 a 15 ml. de etanol, formando un precipitado lechoso. La cantidad de etanol a utilizar depende de la cantidad de disolvente utilizado en la polimerización y de la concentración esperada de polímero en la muestra .

Las partículas de polímero se asientan en el fondo del erlenmeyer en un tiempo que varía entre pocos minutos y 16 horas. La fase sobrenadante es separada y las partículas de polímero mojadas por el disolvente y monómero remanente forma una especie de coágulo que es redi -

suelto y precipitado otra vez. Algunas veces se repitió esta operación - hasta tres veces para asegurar la máxima separación de monómero.

Los coágulos son llevados a un sistema de secado al vacío, sin ser trasvasados del erlenmeyer, las condiciones generales fueron de 70° C, una hora, con un vacío aproximado de 50 mm de mercurio. Secado el producto, se extrae el producto con la ayuda de pinzas o baguetas y se le coloca sobre una luna de reloj. La elevada estabilidad química y ambiental (45) del poliacrilato de isobutilo, aseguró que el posterior ensayo de medidas de viscosidad era factible.

6.2.7. Medidas de Viscosidad (2,45)

En un erlenmeyer de 50 ml. fueron colocados de 20 a 50 mg. de polímero. Mediante una balanza analítica con aproximación hasta la décima de mg., se determina el peso exacto. Seguidamente se prepara la solución añadiendo un volumen medido de solvente (en un caso, acetona, endos, tolueno; y en tres dietilen glicol) y se agita el recipiente por el tiempo necesario para permitir la completa disolución de polímero. En caso de que la solución presente partículas extrañas, o también por razones de precaución, se le hace pasar a través de un filtro de vidrio de alta porosidad.

Un viscosímetro Ostwald N° 100, es colocado en un baño isotérmico de agua sujetándosele con una pinza y se le coloca por su brazo más delgado, una bombilla de succión.

Por el brazo más ancho se adiciona, con una pipeta, unos 10 ml. de disolvente (10 ml es el volúmen mínimo necesario) se espera unos 10 minutos hasta que se alcance un equilibrio térmico y entonces, con la ayuda de la bombilla, se eleva el líquido hasta un nivel por encima del bulbo del viscosímetro. Se mide el tiempo necesario para que el líquido pase a través de todo el bulbo. Dicho tiempo debe oscilar entre 100 y 200 segundos, la precisión debe llegar hasta la décima de segundo.

Registrado el tiempo del disolvente puro; se procede análogamente con la solución preparada anteriormente y una vez obtenido el tiempo - para la misma se le diluye añadiéndole más disolvente hasta realizar 6 mediciones. Es importante que las adiciones de disolvente sean medidas cuidadosamente y que se eviten pérdidas por evaporación especialmente cuando se trabaja con acetona.

6.2.8. Determinación del Peso Molecular

El peso molecular aproximado de los polímeros obtenidos se determinó utilizando el método de Chini (10).

Para tales determinaciones solo son necesarias medidas de viscosidad, y por lo tanto el presente método es muy útil cuando las constantes k y a de las ecuaciones $[\eta] = KM^a$ son desconocidos.

Las Tablas del numeral 7.10 presentan un resumen de los ensayos viscosimétricos realizados y contienen la información necesaria para la ob-

tención del Peso Molecular según el método antes mencionado.

De las tablas anteriores se determina la viscosidad específica η_{sp} y la viscosidad reducida $\frac{\eta_{sp}}{c}$ luego se correlaciona linealmente η_{sp}/c y c utilizando el método de los mínimos cuadrados, obteniéndose la viscosidad intrínseca $[\eta]$ y la pendiente de la recta m . Los resultados para los 7 ensayos se muestran en la Tabla del numeral 7.11. En el Apéndice C se muestra un ejemplo de cálculo.

CAPITULO VII

RESULTADOS

7.1. Sistemas de Polimerización

Los diversos sistemas de polimerización estudiados se muestran en la Tabla 7.1. El hecho de que se comience por PS11 significa que se realizaron 10 polimerizaciones preliminares antes de poder controlar efectivamente todo el curso de las polimerizaciones. Los ensayos PS 12, PS 14 y PS22, PS 26 y PS 27, por diversos motivos no rindieron resultados de conversión .

TABLA 7.1.

Sistemas de Polimerización

Número de ensayo	Disolvente	$\left(\frac{\text{Disol.}}{\text{AIB}}\right)_{V/V}$	M mol/l	$\left(\frac{\text{Disol.}}{\text{AIB}}\right)_{\text{molar}}$	[PBo] %	T °C
PS 11	Tolueno	2/1	2,287	2,8/1	0,09	92
PS 13	Tolueno	2/1	2,270	2,8/1	0,50	83
PS 15	Isobutanol	2/1	2,288	3,2/1	0,50	102
PS 16	Isobutanol	4/1	1,335	6,4/1	0,50	102
PS 17	Isobutanol	6/1	0,975	3,6/1	0,50	102
PS 18	Tolueno	2/1	2,246	2,8/1	0,25	83
PS 19	Isobutanol	8/1	0,744	12,8/1	0,50	102
PS 20	Tolueno	2/1	2,252	2,8/1	0,11	83
PS 21	Hexano	2/1	2,262	2,3/1	0,50	69,5
PS 23	Hexano	2/1	2,262	2,3/1	0,30	69,5
PS 24	Hexano	2/1	2,262	2,3/1	0,10	69,5
PS 25	Hexano	2/1	2,262	2,3/1	0,05	69,5
PS 28	MEC	3/1	1,700	1,9/1	0,30	80
PS 29	Ciclohexano	3/1	1,701	4,1/1	0,30	80
PS 30	MEC	3/1	1,722	2,9/1	0,30	69
PS 31	CCl ₄	2/1	2,234	3,1/1	0,50	70
PS 32	CCl ₄	2/1	2,234	3,1/1	0,50	77
PS 33	Tolueno	3/1	1,722	4,1/1	0,50	70
PS 34	Tolueno	3/1	1,722	4,1/1	0,50	91
PS 35	Tolueno	3/1	1,722	4,1/1	0,50	110

7.2 Avance de la ReacciónTabla 7.2 : Relaciones Conversión - tiempo para los diversos ensayos

Número de Ensayo		X, % de Conversión ; t, Tiempo en min									
P S 11	X	14,3	16,2	18,0	18,9	20,8	21,7	-	-	-	-
	t	2	8	10	18	24	45				
P S 13	X	18,1	19	53,6	54,5	63,6	64,5	65,4	68,2		
	t	5	10	20	32	40	52	73	100		
P S 15	X	23,9	46,2	74,3	86,9	88,7	89,6	-	-	-	-
	t	1	7	12	17	20,5	25	-	-	-	-
P S 16	X	40,2	47	64,2	74,7	80	86,7	88,2	94,2	95,7	95,7
	t	3	7	10	15	20	25	30	75	105	120
P S 17	X	17,1	32,4	36,7	47,6	54,2	62,9	73,8	-	-	-
	t	1	4	6	9	12	16	20			
P S 18	X	3	4,3	10,5	14,4	34	47,5	60,9	-	-	-
	t	11	14	18	23	40	60	85	-	-	-
P S 19	X	29,6	38	51,3	60,4	64,6	68,8	75,8	84,2	85,6	87
	t	5,5	9,5	15	20	25	30	45	75	105	130
P S 20	X	6,9	7,8	8,7	8,7	9,7	9,2	11,5	10,6	-	-
	t	1	6	17	33	60	90	110	130	-	-
P S 21	X	21	22,7	34,1	37,6	43,7	47,2	47,8	67	-	-
	t	1	4	8	12	17	22	37	67	-	-
P S 23	X	7,2	16,1	29,6	31,8	32,5	37,7	49,3	60,7	59,2	-
	t	1	6	11	16	20	26	33	48	55	-
P S 24	X	1,1	6,4	8,1	17,3	23,5	-	-	-	-	-
	t	4	9	14	26	33	-	-	-	-	-
P S 25	X	3,4	9,9	11,7	14,5	21,8	31	40,2	-	-	-
	t	2	15	25	30	45	60	90	-	-	-

Tabla 7.2 : (Continuación)

Número de Ensayo		X : % de Conversión ,					T : Tiempo en min.				
P S 28	X	12,1	42,3	56,6	74,1	77,3	-	-	-	-	-
	t	15	30	50	70	95	-	-	-	-	-
P S 29	X	6,1	33	58,2	78,8	86,7	-	-	-	-	-
	t	6	14	29	44	63	-	-	-	-	-
P S 30	X	6,3	3,1	3,1	6,3	3,1	-	-	-	-	-
	t	1	6	21	49	119	-	-	-	-	-
P S 31	X	9	6	4,5	9	-	-	-	-	-	-
	t	2	34	114	144	-	-	-	-	-	-
P S 32	X	34,5	38,9	41,1	-	-	-	-	-	-	-
	t	30	60	90	-	-	-	-	-	-	-
P S 33	X	6	2	6	6	6	-	-	-	-	-
	t	10	60	180	240	300	-	-	-	-	-
P S 34	X	10,5	7,6	13,4	10,7	-	-	-	-	-	-
	t	5	25	75	100	-	-	-	-	-	-
P S 35	X	39,3	56,7	82,5	89,7	89,7	-	-	-	-	-
	t	4	13	25	55	123	-	-	-	-	-

7.3. Ecuaciones de Velocidad

La Tabla 7.3 muestra las ecuaciones de velocidad de polimerización ordenadas en forma descendente con respecto al exponente del monómero para los ensayos donde el tipo de ecuación mostrado era aplicable

TABLA 7.3

Nº. de ensayo	Disolvente -	dM/dt	% de conversión final	Disolvente / Monómero	\bar{P}_n , %
PS13 ^s	Tolueno	0,010 M ^{3,42}	68	2:1	97
PS21	Hexano	0,011 M ^{2,80}	67	2:1	99
PS23	Hexano	0,009 M ^{2,69}	59	2:1	95
PS24	Hexano	0,003 M ^{2,56}	<u>24</u>	2:1	100
Promedio 55%					
PS16	Isobutanol	0,240 M ^{2,23}	96	4:1	98
PS28	MEC	0,120 M ^{2,19}	77	3:1	99
PS35	Tolueno	0,110 M ^{2,11}	90	3:1	--
PS19	Isobutanol	0,094 M ^{2,05}	<u>87</u>	8:1	98
Promedio 88%					
PS15	Isobutanol	0,110 M ^{1,69}	90	2:1	97
PS17	Isobutanol	0,088 M ^{1,55}	74	6:1	94
PS18	Tolueno	0,011 M ^{1,52}	61	2:1	95
PS29	Ciclohexano	0,038 M ^{1,25}	87	3:1	94
PS25	Hexano	0,029 M ^{0,98}	<u>40</u>	2:1	94
Promedio: 70%					

7.4. Orden de reacción con respecto al iniciador durante el período de Inducción

TABLA 7.4

Reacción	Pendiente Inicial (%/min.)	PBO, % en masa
PS21	1,9	0,50
PS23	1,8	0,30
PS24	0,9	0,10
PS25	0,6	0,05

En la Fig. 7.1 observa la relación lineal de estos valores cuando se grafican en papel logarítmico.

7.5. Energías de Activación

TABLA 7.5.

Número de Ensayo	Ea, K cal/mol
PS17, PS18	29,0
PS16, PS28	8,3
PS19, PS35	5,6
PS25, PS29	6,2

7.6 Efecto del tipo de disolvente

En la fig. 7.2 se observa el cambio en la velocidad de reacción al utilizar MEC (PS28) y Ciclohexano(PS29).

Pendiente Inicial

%/min.

10

1.1

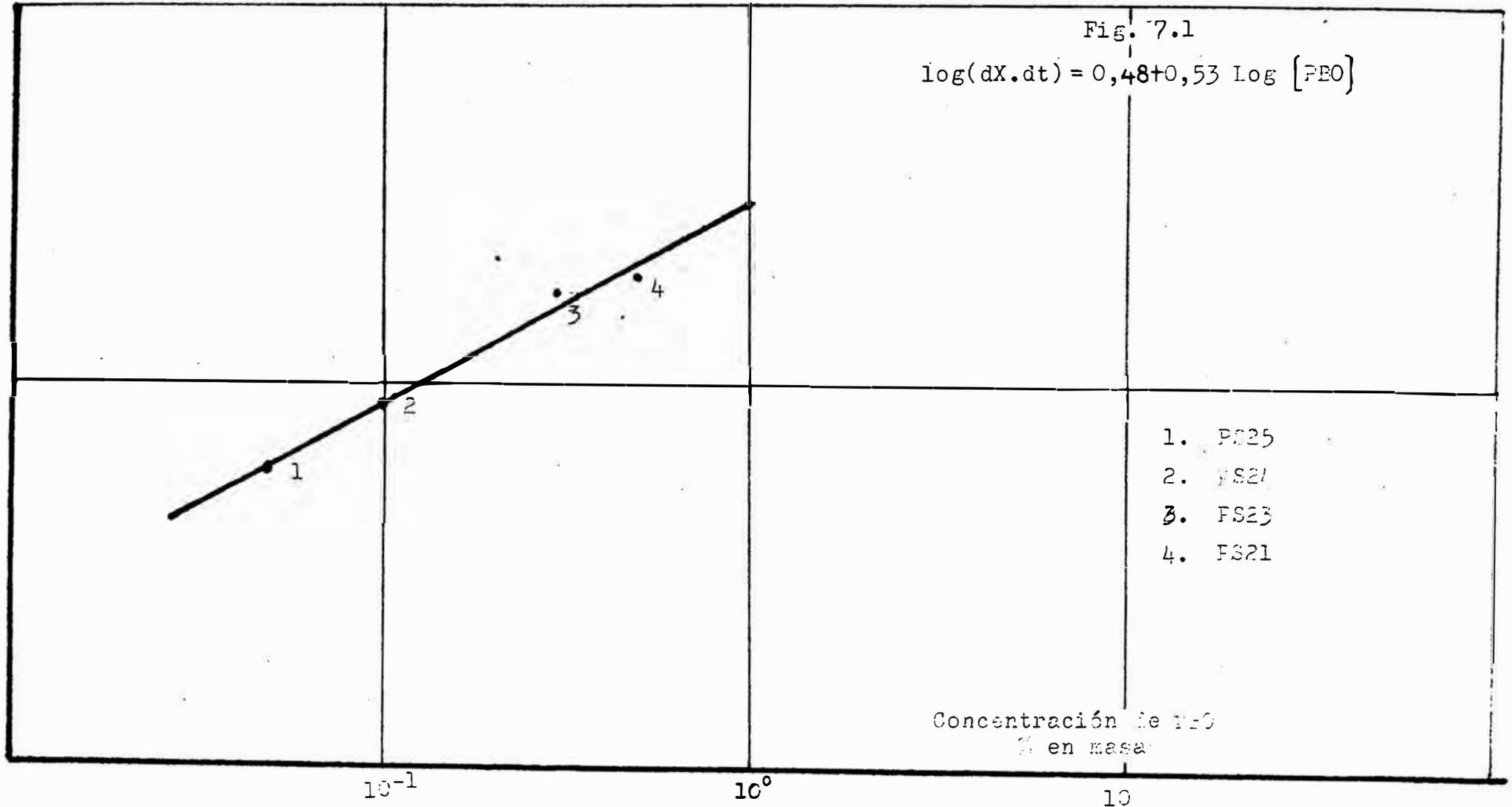


TABLA 7.6

Comparación de las velocidades de Polimerización con Tolueno y con Isobutanol

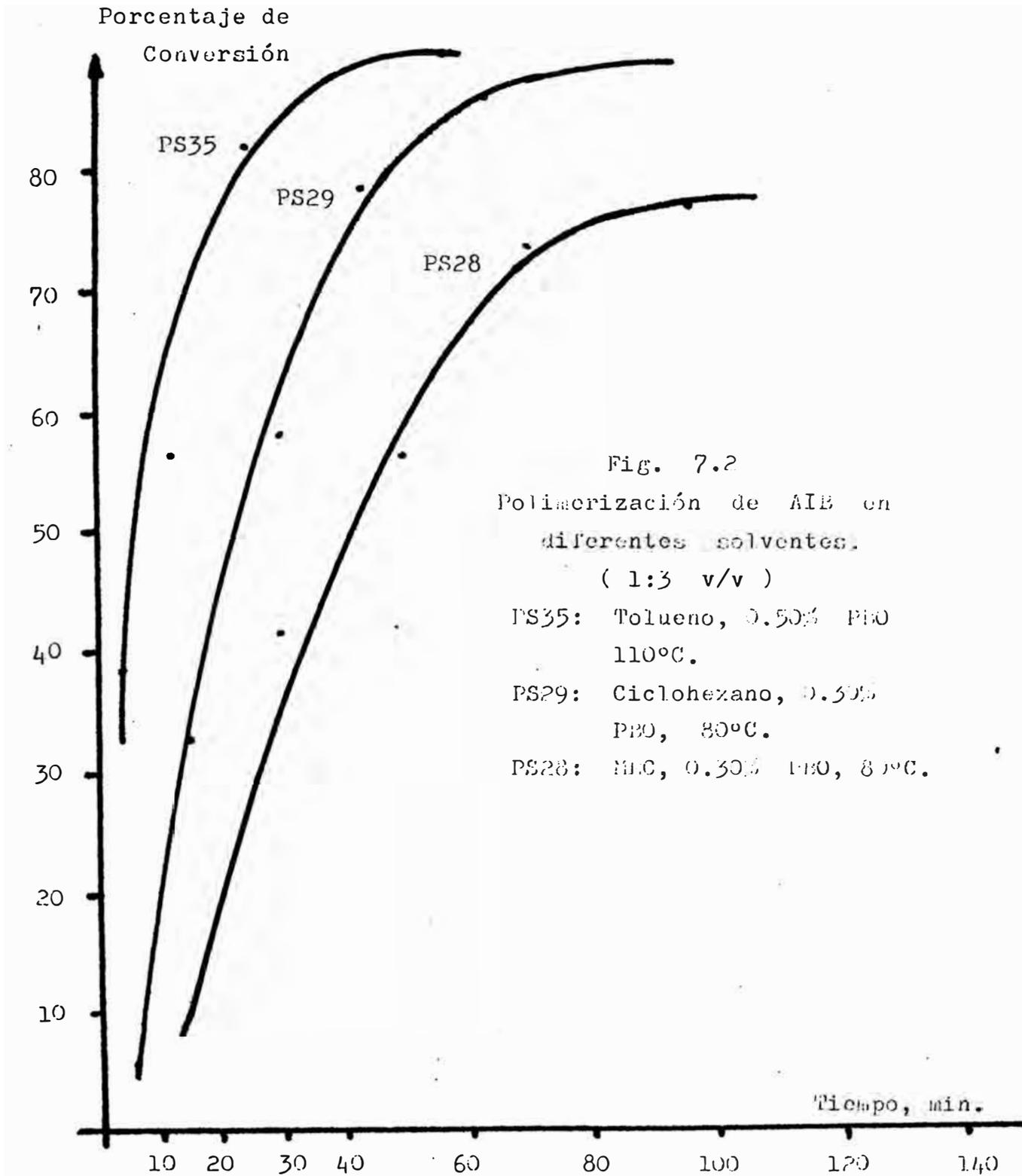
Tiempo mínimo	PS 35 Tolueno	PS 16 Isobutanol
	% Conversión 3:1 disolv/AIB, 110°C	% Conversión 4:1 disolv/AIB, 102°C
10	61	69
30	84	91
50	90	94

7.7. Efecto de la concentración del Monómero

El efecto de emplear diferentes relaciones de monómero a disolvente sobre la velocidad de polimerización fue estudiada utilizando isobutanol y 0,5% PBO. La temperatura fue la de reflujo del disolvente (102°C) y el tiempo necesario para alcanzar 80% de la conversión se muestra en la Tabla 7.7 para las diferentes relaciones de AIB. Los datos de dicha tabla fueron obtenidos de la Fig. 7.3 .

TABLA 7.7

Número de ensayo	Tiempo (min.)	AIB: Isobutanol (v/v)	M mol/lit
PS15	14	1:2	2,29
PS16	19	1:4	1,34
PS17	27	1:6	0,98
PS19	60	1:8	0,74



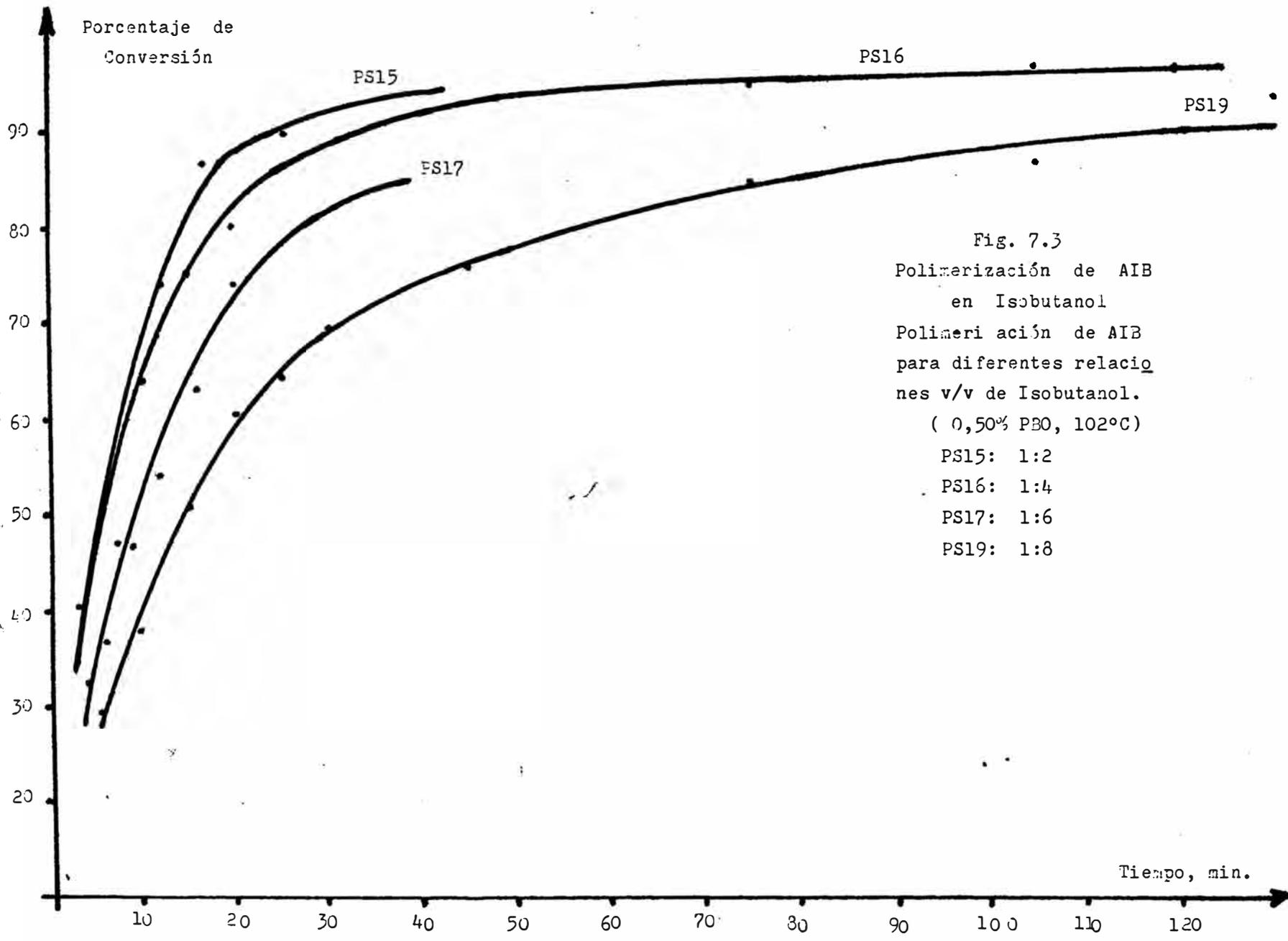


Fig. 7.3
 Polimerización de AIB
 en Isobutanol
 Polimerización de AIB
 para diferentes relaciones v/v de Isobutanol.
 (0,50% PBO, 102°C)
 PS15: 1:2
 PS16: 1:4
 PS17: 1:6
 PS19: 1:8

7.8. Efecto de la Temperatura

Resultados

El efecto de la elevación de la temperatura se analiza utilizando los siguientes casos :

- Las dos polimerizaciones con Tolueno, PS11 y PS20, con aproximadamente la misma concentración de iniciador (0,09% y 0,11%) y la misma concentración de monómero. Para este caso a 83°C (PS20) se llega al 10% de conversión en una hora, mientras que a 92°C la misma conversión se obtiene en unos 2 minutos. Este es uno de los cambios más acentuados en la velocidad de reacción por el cambio en una variable y se puede apreciar en la Fig. 7.4.
- Para los casos de los ensayos PS33 y PS34 en las que se trabajó a relaciones de 3:1 de Tolueno o Monómero la velocidad de polimerización fue muy baja, tanto a 70°C como a 91 °C, sin embargo a 110°C (ensayo PS35) se alcanzó 90% de conversión en aproximadamente 50 min.
- En el caso de las polimerizaciones con Tetracloruro de carbono cuando la temperatura de reacción fue de 70°C la conversión no llegó al 10% en 150 min. Sin embargo, al elevar la temperatura a 77°C se alcanzó 40% de conversión en 60 min. En las Fig . 7.5 se muestra el efecto de la elevación de la temperatura para éste caso .

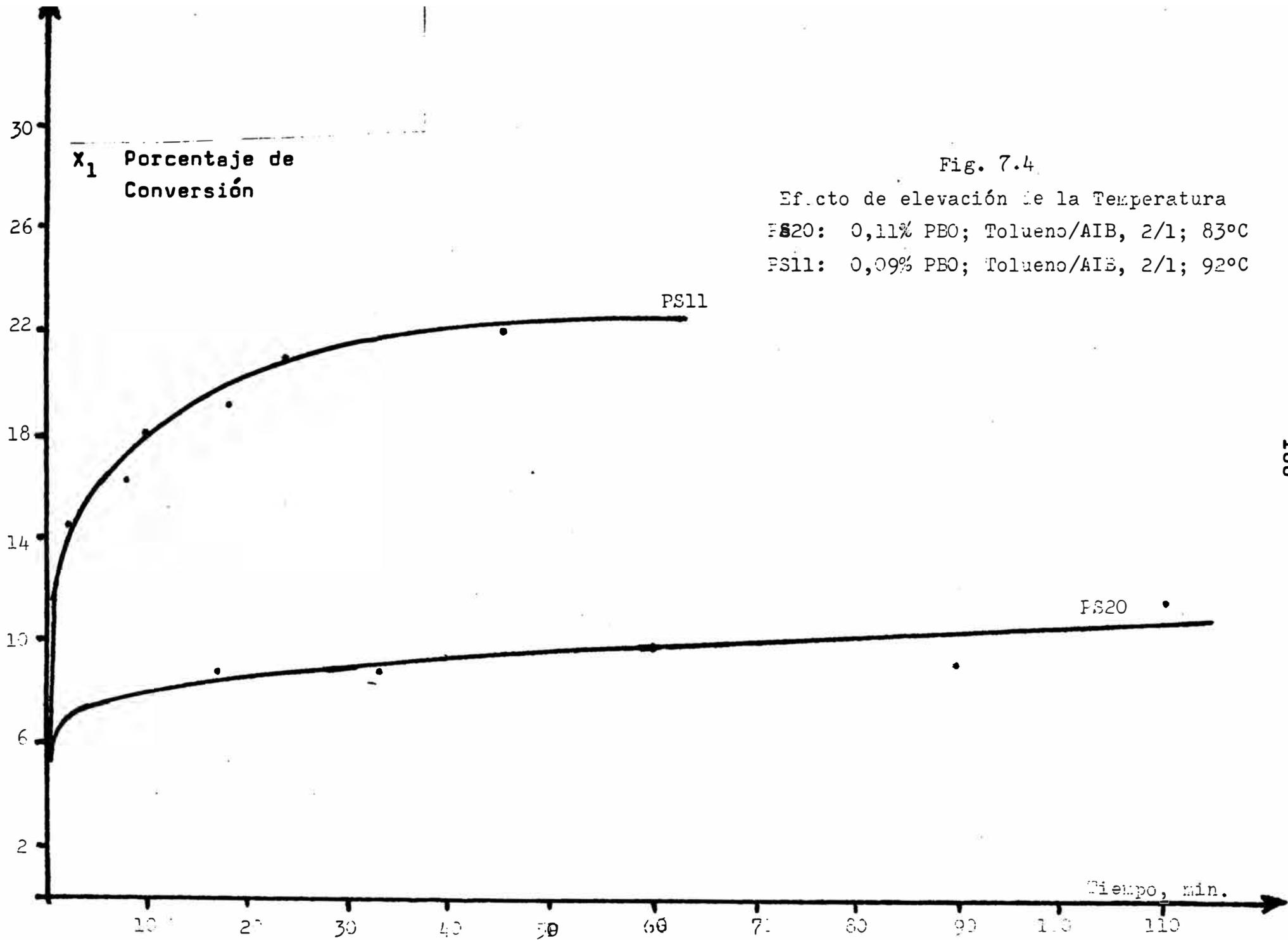
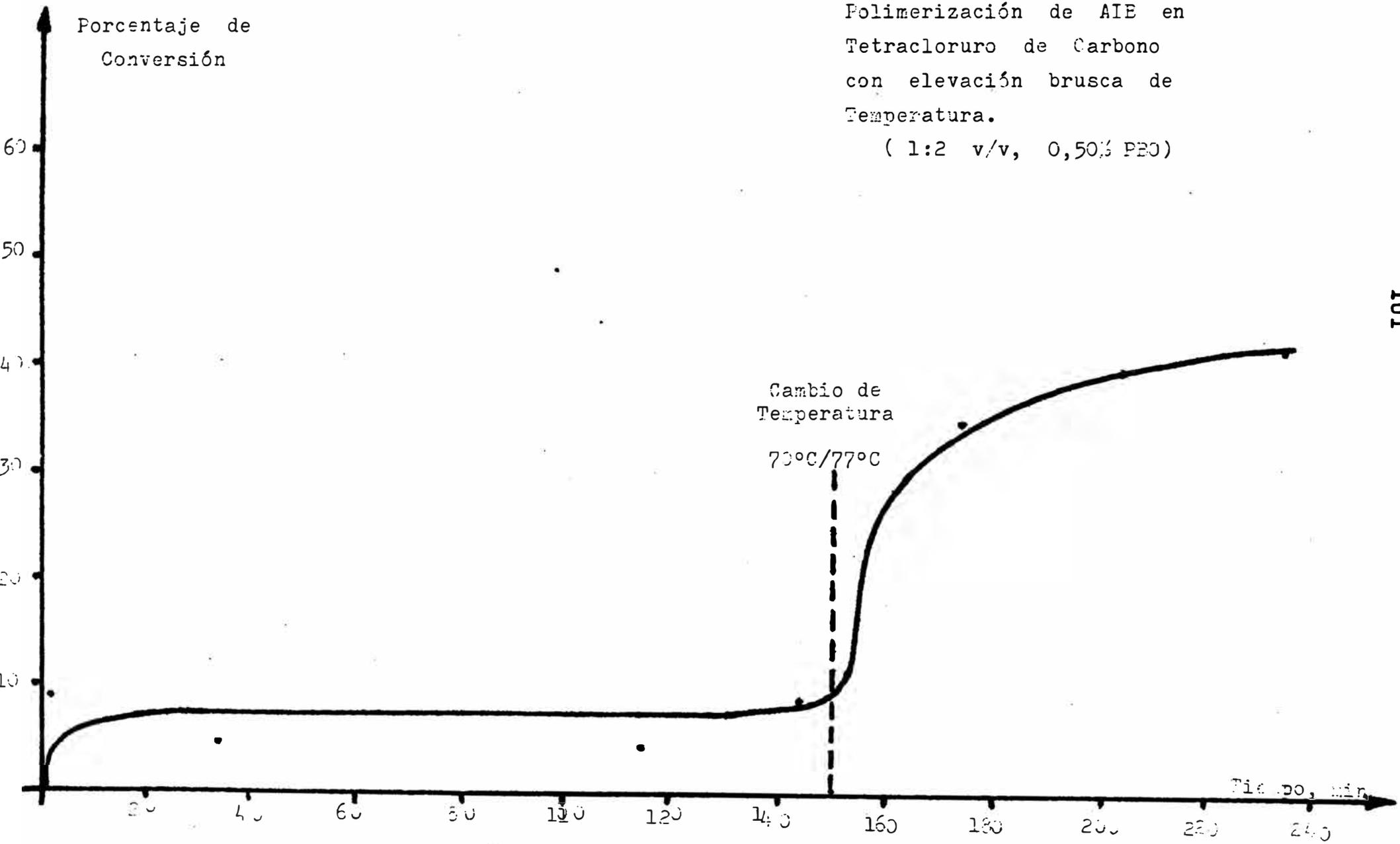


Fig. 7.5
Polimerización de AIE en
Tetracloruro de Carbono
con elevación brusca de
Temperatura.
(1:2 v/v, 0,50% PEO)



7.8.1. Efecto de la Temperatura sobre el Peso Molecular

El peso molecular tiende a ser más bajo cuando la temperatura de polimerización es mayor a concentraciones similares de iniciador como se muestra en la Tabla 7.8 .

TABLA 7.8

No.de Ensayo	Disolvente	Peso Molecular	T °C	[PBO] % en peso
PS02	Tolueno	160 000	110	0,56
PS03	Tolueno	360 000	92	0,52
PS21	Hexano	517 000	69,5	0,50

7.9. Efecto de la Concentración de Iniciador

TABLA 7.9.

Tiempo necesario para 40% de conversión

Número de ensayo	Tiempo (min)	PBO % en peso
PS21	14	0,50
PS23	23	0,30
PS24	70	0,10
PS25	90	0,05

Estos datos se tomaron de la Figura 7.6.

Para el caso de PS13 (0,50% PBO) y PS18 (0,25% PBO) los tiempos necesarios para alcanzar 40% de la conversión fueron 10 min. y 50 min. res

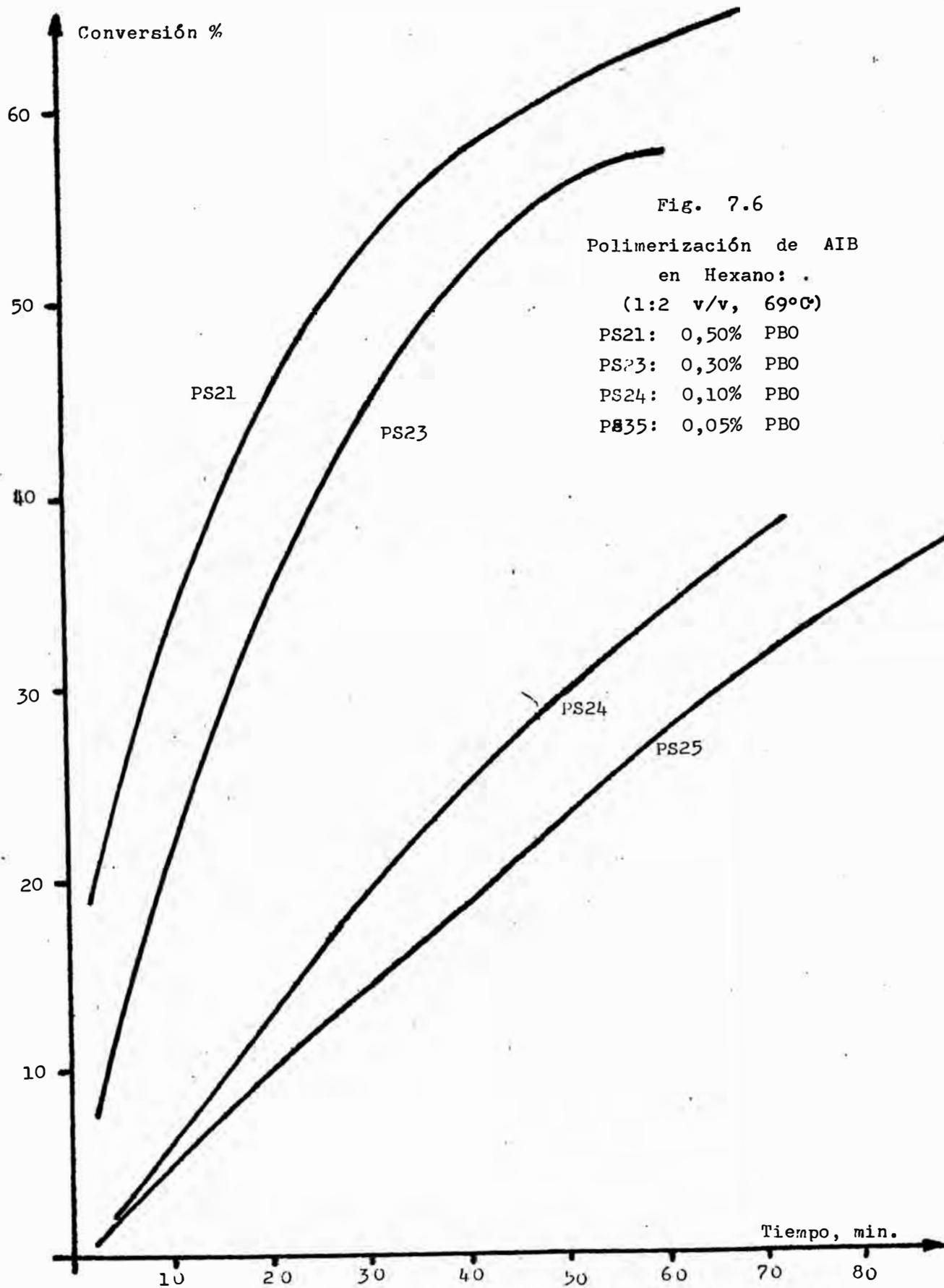


Fig. 7.6

Polimerización de AIB
en Hexano:

(1:2 v/v, 69°C)

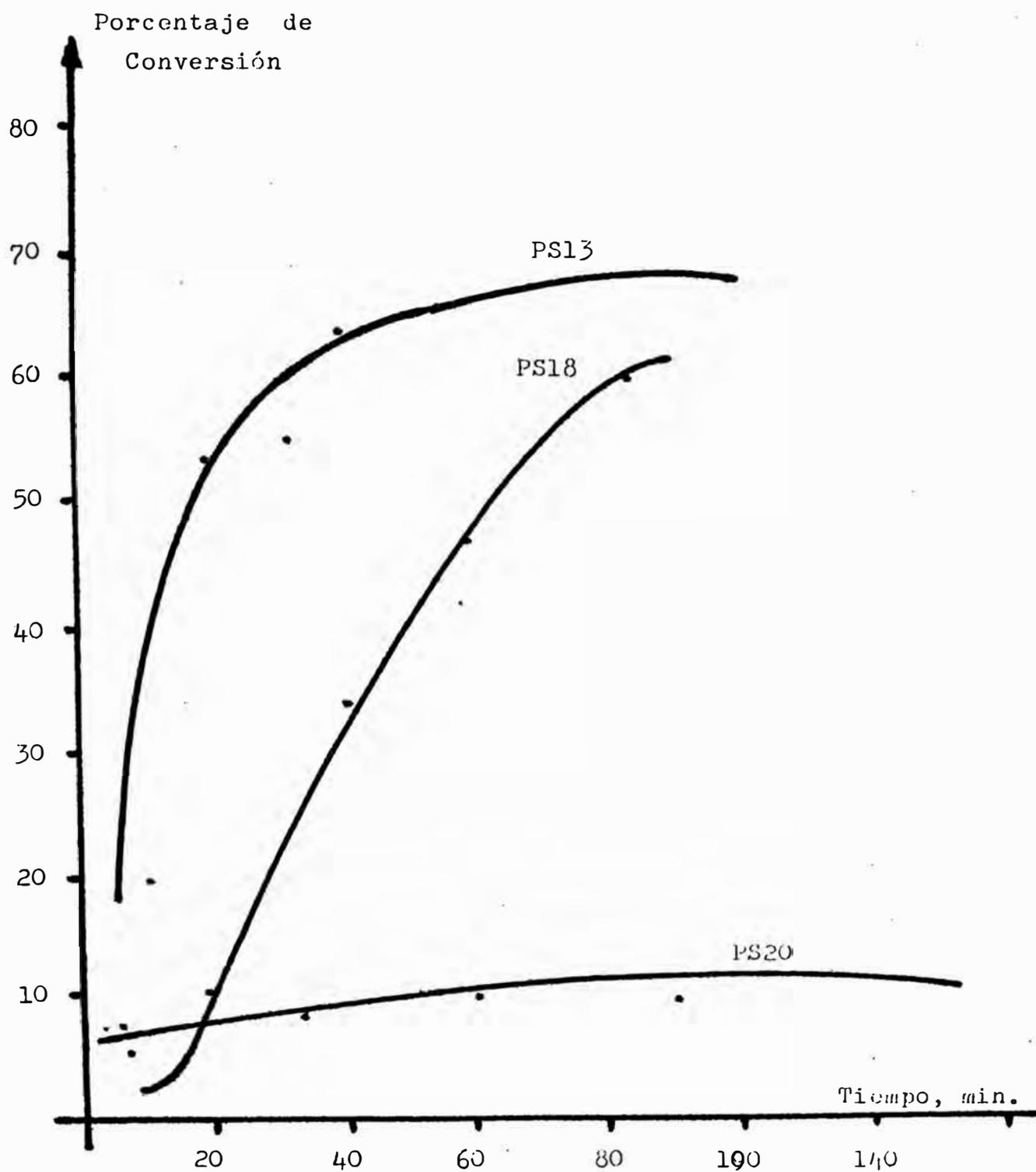
PS21: 0,50% PBO

PS23: 0,30% PBO

PS24: 0,10% PBO

PS25: 0,05% PBO

Fig. 7.7
Polimerización de AIB
en Tolueno :
(1:2 v/v, 83°C)
PS13: 0,50% PBO
PS18: 0,25% PBO
PS20: 0,11% PBO



pectivamente, tal como se aprecia en la figura 7.7.

7.9.1. Efecto de la concentración de iniciador sobre el Peso Molecular

Se encontró que el peso molecular disminuye al elevar la concentración de iniciador tal como lo muestra la Tabla 7.10. Los pesos moleculares obtenidos provienen de polimerizaciones en las que se utilizó hexano a temperatura de reflujo (69,5°C) como medio de reacción.

TABLA 7.10

Pesos Moleculares

No. de ensayo	$[M]$ $\frac{\text{mol}}{\text{lt}}$	$[PBO]$ % en peso	Peso molecular gr/mol
PS21	2,31	0,50	517,000
PS23	2,31	0,30	2'080,000
PS24	2,31	0,10	2'660,000
PS25	2,31	0,05	3'180,000

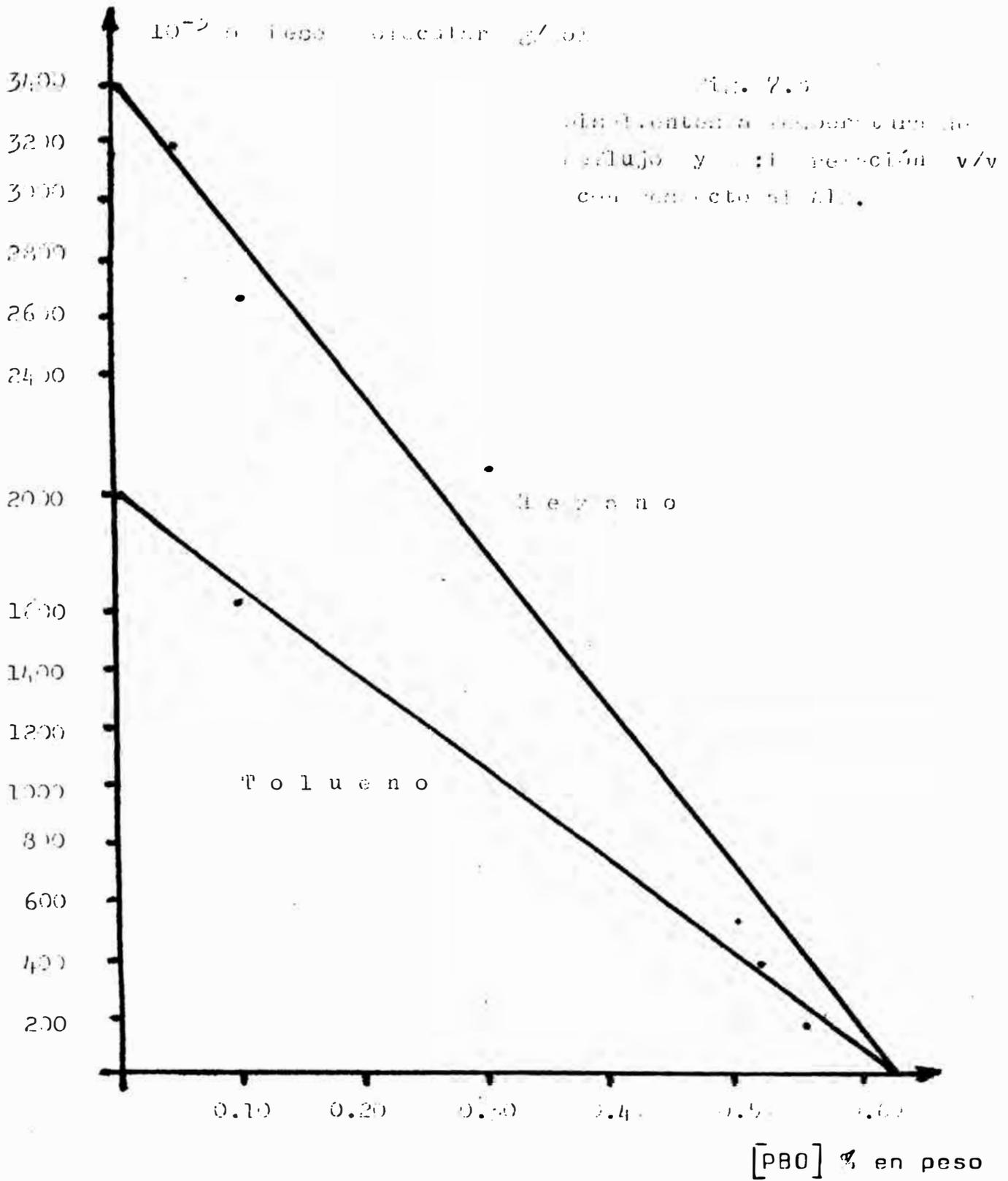
Los datos anteriores pueden correlacionarse para obtener una relación entre la $[PBO]$ y el peso molecular. Se obtiene la ecuación de la recta:

$$PM = 3412 - 5487 [PBO]$$

donde PM es el peso molecular en miles

$[PBO]$ es la concentración de PBO en % en peso con respecto al monómero.

En la Fig. 7.8 se muestra la recta $PM - [PBO]$ y el detalle del



cálculo se muestra en el apéndice E.

7.10. Datos de Viscosidad

TABLA 7.11

Muestra	PS02
Peso	0,088 g
Disolvente	Acetona
Co	0,88 g/dl
Temperatura	29°C.

C, g/dl	Tiempo, s	η_{rel}
0	88	-. -
0,88	106	1,205
0,58	100	1,136
0,43	95	1,080
0,29	92,6	1,052
0,22	91	1,034

TABLA 7.12

Muestra	PS03
Peso	0,0436 g
Disolvente	Tolueno
Co	0,436 g/dl
Temperatura	29°C

C, g/dl	Tiempo, s	η_{rel}
0	141	-. -
0,436	152,4	1,206
0,327	144,7	1,152
0,218	136,8	1,096
0,145	132,1	1,064

TABLA 7.13

		C, g/dl	Tiempo, s	η_{rel}
Muestra	PS4	0	135	-. -
Peso	0,0735 g	0,735	157,9	1,170
Disolvente	Tolueno	0,590	157,2	1,164
Co	0,735 g/dl	0,440	149,5	1,107
Temperatura	30°C	0,365	144,2	1,068
		0,290	137,5	1,019

TABLA 7.14

		C, g/dl	Tiempo, s	η_{rel}
Muestra	PS21	0	79,1	-. -
Peso	0,0544 g	0,544	105,1	1,329
Disolvente	Dietilen glicol	0,457	100,4	1,269
Concentración inicial (Co)	0,544 g/dl	0,378	96,2	1,216
Temperatura	26,5°C	0,248	89,8	1,135
		0,109	84,0	1,062

TABLA 7.15

		$C, \text{g/dl}$	Tiempo, s	η_{rel}
Muestra	PS23	0	75,0	-. -
Disolvente	Dietilen glicol	0,575	97,5	1,300
		0,483	92,3	1,231
Concentración inicial Co.	0,575 g/dl	0,400	87,8	1,171
Temperatura	30°C	0,262	82,5	1,100
		0,115	79,2	1,056

TABLA 7.16

		$C, \text{g/dl}$	Tiempo, s	η_{rel}
Muestra	PS24	0	75,0	-
Peso	0,0414 g	0,414	89,4	1,192
Disolvente	Dietilen glicol	0,348	86,2	1,149
Concentración Inicial Co.	0,414 g/dl	0,288	83,4	1,112
		0,188	79,9	1,065
Temperatura	30°C	0,083	77,3	1,031

TABLA 7.17

		C, g/dl	Tiempo, s	η_{rel}
Muestra	PS25	0	76,3	-
Peso	0,0351 g	0,351	99,9	1,309
Disolvente	Dietilen glicol	0,295	95,3	1,249
Concentración		0,244	89,9	1,178
Inicial(C ₀)	0,351 g/dl	0,160	84,5	1,107
Temperatura	29°C	0,070	82,1	1,076

TABLA 7.18

Datos para el cálculo de los Pesos Moleculares

Número de ensayo	PBO % en peso	T _{rxn} °C	$[\eta]$ dl/g	$\frac{m}{dl^2/g^2}$
PS02	0,56	110	0,196	0,025
PS03	0,52	92	0,420	0,122
PS04	0,10	110	0,116	0,152
PS21	0,50	69,5	0,493	0,207
PS23	0,30	69,5	0,257	0,435
PS24	0,10	69,5	0,244	0,528
PS25	0,05	69,5	0,471	1,218

TABLA 7.19

PESOS MOLECULARES

No. de ensayo	Disolvente	Peso molecular	T°C	[PBO] % en peso
PS02	Tolueno	160 000	110	0,56
PS03	Tolueno	360 000	92	0,52
PS21	Hexano	517 000	69,5	0,50
PS04	Tolueno	1'610 000	110	0,10
PS23	Hexano	2'080 000	69,5	0,30
PS24	Hexano	2'660 000	69,5	0,10
PS25	Hexano	3'180 000	69,5	0,05

CAPITULO VIII

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

8.1. Conclusiones .

8.1.1. Al aumentar la concentración de monómero, la velocidad de polimerización es mayor y éste efecto es más notorio cuando las concentraciones de monómero son bajas (menor de 1 M). La predicción de la velocidad de polimerización con el aumento de la concentración puede realizarse gráficamente trazando curvas simétricas a las mostradas en la fig. 7.3.

8.1.2 El aumento en la velocidad de polimerización cuando se aumenta la concentración de monómero se debe fundamentalmente a la mayor probabilidad de choque entre un macroradical y una molécula

de monómero.

- 8.1.3. El tipo de disolvente así como la pureza del mismo afectan significativamente el grado de polimerización. Es posible, como se observó en el caso de la comparación entre tolueno e isobutanol, que, que un cambio de disolvente reduzca simultáneamente las exigencias de temperatura y concentración de iniciador y, al mismo tiempo, aumente la velocidad de la reacción.
- 8.1.4. El ciclohexano es más eficiente que la MEC si se trata de obtener polimerizaciones rápidas. A su vez el isobutanol es mejor que el tolueno si se persigue el mismo fin. La comparación entre el isobutanol y el ciclohexano no es posible por las diferentes temperaturas de trabajo y por no contar con las constantes de transferencias de cadena respectivas en el medio reactivo.
- 8.1.5. El tipo de disolvente afecta también al peso molecular del producto final. En nuestro caso no se puede afirmar cual solvente (tolueno o hexano) permite obtener pesos moleculares mayores debido a que se trabajó a diferentes temperaturas y no se midió la tendencia a la transferencia de cadena de los disolventes.
- 8.1.6. En algunos casos la velocidad de polimerización se eleva brusca-

mente al llegar a ciertas temperaturas (por ejemplo 77°C en el caso del C_4). Si se les conoce de antemano , ésto puede ser aprovechado para realizar las polimerizaciones a dichas temperaturas. Una elevada velocidad de polimerización puede, sin embargo , ser perjudicial cuando se deseen polímeros con alto peso molecular.

- 8.1.7. El efecto del incremento de temperatura sobre la velocidad de reacción no es igual para todas las temperaturas de reacción. Es de interés el investigar acerca de las temperaturas a las cuales el incremento de la misma dan un máximo aumento en la velocidad de polimerización.
- 8.1.8. Se ha confirmado que el peso molecular disminuye al aumentar la temperatura de reacción, según indica la tabla 7.19 aunque debe reconocerse la posibilidad de que las pequeñas diferencias en la concentración del iniciador hayan influido en las diferencias entre los pesos moleculares.
- 8.1.9. La elevación de la concentración del iniciador aumenta la velocidad de polimerización debido a la mayor cantidad de centros activos para el consumo del monómero.

Por otro lado es más notoria la influencia sobre la velocidad de

polimerización debido a la mayor cantidad de centros activos para el consumo del monómero.

Por otro lado es más notoria la influencia sobre la velocidad de polimerización de la disminución de la temperatura que de la disminución de concentración de iniciador.

Sin embargo, es más fácil el control de la velocidad de reacción cuando se cambia la concentración de iniciador que cuando se cambia la temperatura debido a que en el primer caso los cambios en la velocidad son más previsible.

- 8.1.10. Se ha encontrado una relación lineal aproximada entre el peso molecular y la concentración de iniciador para las polimerizaciones con hexano a $69,5^{\circ}\text{C}$.
- 8.1.11. Los resultados obtenidos respecto a la Energía de Activación sólo pueden ser considerados como una referencia del orden de los miles de calonias por mol que presenta la energía de activación para la polimerización del AIB.
- Si se promedian los tres últimos valores de la tabla. 7.5 se obtiene un valor promedio de $6,7$, Kcal/mol. Debe indicarse que el Handbook of Polymers (New York, Wiley Interscience, 1975) reporta para el n-butilacrilato, energías de activación tan dispares como $2,1$, y $12,5$ Kcal/mol .

8.2. Recomendaciones Generales

Los resultados de los ensayos experimentales permiten sugerir las siguientes recomendaciones :

- 8.2.1. Repetir algunas de las pruebas que hemos realizado siguiendo el mismo procedimiento general pero tratando de enfatizar el cuidado en mantener una temperatura constante durante la polimerización empleando por ejemplo una manta eléctrica con termocupla.
- 8.2.2. Realizar una comparación de la velocidad de reacción en presencia de oxígeno con la velocidad en una atmósfera de nitrógeno para cuantificar la influencia de la atmósfera de polimerización.
- 8.2.3. Encontrar la relación entre peso molecular y las propiedades adhesivas del acrilato de isobutilo.
- 8.2.4. Cambiar los disolventes empleados en el presente trabajo por otros recomendados específicamente para adhesivos : Dioxano, Ciclohexano, Acetona, Acetato de Etilo, Xilenos. Además probar combinaciones binarias o ternarias de estos disolventes .
- 8.2.5. Hacer estudios sobre la influencia de uno solo de los factores, por ejemplo sólo ver la influencia del tipo de disolvente o de la temperatura. De esta forma los resultados serán más específicos.
- 8.2.6 Encontrar las temperaturas de polimerización mínimas necesarias para obtener un peso molecular determinado cuando el resto de variables

esté fijado.

8.2.7. Realizar ensayos de medidas de la viscosidad de la masa reactante centrándose sólo en el objetivo de obtener curvas patrón de viscosidad y peso molecular para un sistema de polimerización fijado.

8.2.8. Cambiar el peróxido de benzoilo por el azo-disobutironitrilo (AIBN) y comprobar así como cuantificar el aumento en la velocidad de reacción debido a dicho cambio.

8.2.9. Implementar un ambiente en el Departamento de Procesos Industriales para realizar prácticas de medida de velocidad de polimerización siguiendo el mismo procedimiento del presente trabajo. El grupo de polimerizaciones con Isobutanol puede servir como práctica modelo debido a la casi perfecta forma de las curvas y a la simetría del conjunto

8.3. Casos Particulares (referirse a la Fig. 7.8)

8.3.1. Primer Caso

Si se desea un peso molecular de 50 000, lo cual es frecuente en la industria de adhesivos, la concentración de PBO puede ser 0,6% y el solvente Hexano o Tolueno llevando la polimerización hasta conversiones mayores de 50%. Cuando no se mencione temperatura se debe asumir la temperatura de

reflujo del solvente. En todos los casos la relación de solvente a monómero es de 2: 1 y al mencionar al iniciador se entiende que es PBO.

8.3.2. Segundo Caso

Si se trabaja con 0,2% de iniciador y con hexano, el peso molecular debería ser aproximadamente de 2'300 000 si se quisiera tener polímeros de menor peso molecular, lo más recomendable sería trabajar a menor concentración de monómero.

8.3.3. Tercer Caso

Suponiendo que no sea posible reducir el peso molecular hasta el nivel deseado, al disminuir la concentración de monómero y/o aumentar la PBO el empleo de disolventes con altas constantes de transferencia de cadena (Tetracloruro de carbono, Isopropil benceno) puede lograr este objetivo.

8.3.4. Cuarto Caso

Si se desean pesos moleculares de un millón, se puede elegir entre utilizar Tolueno con 0,30% de iniciador a 110°C ó hexano con 0,45% de iniciador a 69,5°C.

APENDICE A

Reactivos

El acrilato de Isobutilo (A I B) fue destilado al vacío debido a su alto punto de ebullición (136° C) y almacenado bajo sombra. Se hizo burbujear nitrógeno para desplazar la mayor cantidad posible de oxígeno en el recipiente de almacenamiento.

Todos los disolventes empleados fueron de grado reactivo de pureza y se utilizaron sin tratamiento previo.

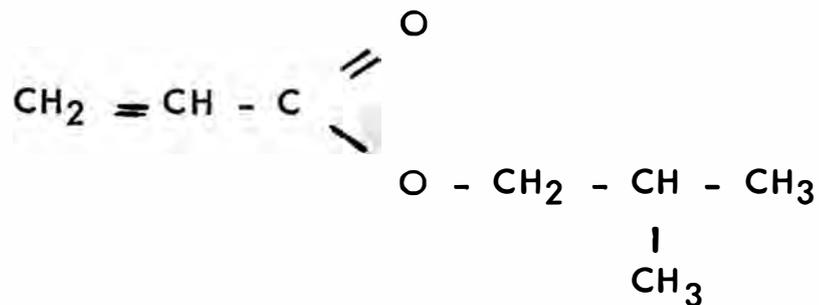
El peróxido de Benzoilo (P B O) suministrado en forma de "Perdigones " fue molido en un mortero común de laboratorio para acelerar la disolución en los disolventes. No se le hizo un análisis de tamizado .

Como inhibidor de la polimerización además de bajar la temperatura se añadieron pequeñas cantidades hidroquinona .

APENDICE B

Propiedades Físicas del A I B

Fórmula Semidesarrollada :



Peso Molecular : 128,2 g/mol.

Densidad Relativa 20° C : 0.8896

Densidad Relativa 25° C : 0.8840

Índice de Refracción (20° C) : 1.4150

Punto de Ebullición Normal : 136 ° C

Presión de Vapor : La tabla B 1 fue construida a partir del conocimiento de la temperatura de ebullición a 50 m. m. Hg. (16) y de la información dada en la referencia (19).

Tabla B 1 Presión de Vapor del A I B

Presión de Vapor, m. m. Hg.	T, °C
10	28

Presión de Vapor, m. m. Hg.	T, °C
20	43
30	50
40	56
50	62
60	65
70	68
80	72
100	77
200	95
300	107
400	115
500	124
600	130
700	133
760	136

APENDICE C

Cálculo del Peso Molecular

Para la determinación del PM se toman de las tablas presentadas en los valores de la concentración "c" y la viscosidad relativa " η_{REL} ". A continuación se presenta el cálculo detallado para el caso PS - 2 .

1. Determinamos los valores de la concentración. Puesto que $C_0 = 0,414$ gr/dl, entonces $0,84 C_0 = 0,457$, y así sucesivamente para los otros 4 puntos.
2. De los datos de la viscosidad relativa (t/t_d) hallamos la viscosidad-específica ($\eta_{REL} - 1$). Así para el segundo punto será : 0,269.
3. Luego calculamos la viscosidad reducida (η_{RED} ; que es la ($\eta_{SP/C}$) Para el segundo punto será : ($0,269/0,457$) dl/gr 0,589 dl/gr.
4. Tabulamos luego estos resultados, teniendo presente que se graficará ($\eta_{SP/C}$) en función de δ .

Punto	Conc. "c" (X)	($\eta_{REL} - 1$)	($\eta_{SP/C}$) (Y)
1	0,544	0,329	0,605
2	0,457	0,269	0,589

Punto	Conc. "c" (X)	($\eta_{REL} - 1$)	($\eta_{SP/C}$) (Y)
3	0,378	0,216	0,571
4	0,248	0,135	0,544
5	0,109	0,062	0,569

5. Podemos luego graficar la viscosidad reducida en función de la concentración y extrapolar la recta para determinar el intercepto (viscosidad intrínseca $[\eta]$) o sino hacer uso de la regresión lineal, lo cual es necesario calcular los siguientes parámetros: $n, \sum x, \sum x^2, \sum y, \sum xy$; y reemplazarlas en las ecs.

$$S = (n \sum xy - \sum x \sum y) / (n \sum x^2 - (\sum x)^2)$$

$$[\eta] = (\sum y - S \sum x) / n$$

En éste caso se hizo uso de una calculadora que ya tenía incorporado este programa.

6. El valor obtenido de la $[\eta]$ fué de 0,541, con un índice de correlación "r" de 0,749 considerando los 5 puntos; y de $[\eta] = 0,493$ con un índice de correlación "r" de 0,999 tomando los cuatro primeros puntos. Gráficamente se observa que el último punto se encuentra fuera de línea, por tal motivo se decidió considerar sólo los cuatro primeros puntos. Esta situación también se presenta en o -

tres casos en que se utilizó dietilenglicol.

7. De la ecuación de Chinai $(\eta_{SP}/C) = [\eta] + \bar{M} [\eta] C / \Omega$ -
donde; $\Omega = 1,23 \times 10^6$, despejamos \bar{M} : $\bar{M} = (\eta_{SP}/C - [\eta]) \Omega / ([\eta] C)$. Luego calculamos el valor de M para cada punto. Así para el punto 2: $M_2 = (0,589 - 0,493)$.

$1,23 \times 10^6 / (0,493 \times 0,457)$ dando $M_2 = 524,000$. Del mismo modo se procede con los otros puntos.

8. Obtenidos los pesos moleculares para cada punto, se toma el promedio de estos. Así en este caso se obtiene:

$$\bar{M}_v = \frac{514,000 + 524,000 + 515,000 + 513,000}{4} = 517,000$$

$$\bar{M}_v = 517,000$$

APENDICE D

Ejemplo del Cálculo para la Relación Conversión - Volúmen Equivalente

Para PS - 16 se tuvieron los siguientes datos :

$$M_o = 42,1 \text{ mg}$$

$$V_{DDM} = 5,5 \text{ ml.}$$

$$M_{AgNO_3} = 0,0493 \text{ gr/mol}$$

$$M_{DDM} = 0,0705 \text{ gr/mol}$$

$$\text{Luego : } X = \frac{100}{42,1} \left[42,1 - 128,2 (5,5 \cdot 0,0705 - 0,0493 V_{eq}) \right]$$

$$X = 15 V_{eq} - 18,3$$

Ecuación D - 1

En la Tabla D - 1 se tabulan los volúmenes equivalentes obtenidos en las tabulaciones junto a los valores de la conversión X y el tiempo t .

Tabla D - 1

t (min)	3	7	10	15	20	25	30	75	105
V (ml)	3,9	4,35	5,50	6,20	6,55	7,0	7,10	7,50	7,60
X (%)	40,2	47	64,2	74,7	80	86,7	88,2	94,2	95,7

Los valores de la pendiente y del intercepto de esta ecuación D - 1 lineal - varían de acuerdo a cada sistema de polimerización y a las cantidades y características de los reactivos usados en los análisis .

APENDICE E

Relación lineal entre Peso Molecular y Concentración de Iniciador.

Método de los Mínimos Cuadrados.

PM		
Peso Molecular miles	%	P B O
517		0,50
2080		0,30
2660		0,10
3180		0,05
$\Sigma PM = 8437$		$\Sigma [P B O] = 0,95$

$$\Sigma [P B O]^2 = 0,3525 \quad m = 4$$

$$\Sigma (PM) [P B O] = 1307,5$$

$$8437 = 49 a_0 + 0,95 a_1$$

$$13075 = 0,95 a_0 + 0,3525 a_1$$

Donde a_0 = Intercepto con el eje de los Pesos Moleculares

y a_1 = Pendiente de la recta .

Resolviendo el sistema : $a_0 = 3412$

$$a_1 = - 5487$$

Por lo tanto : $PM = 3412 - 5487 [P B O]$

APENDICE F

Cambio de Porcentajes de Conversión a Concentración en los Datos

Cinéticos

La relación entre concentración de monómero M , y porcentajes de la conversión X , está dada por :

Derivando, $M = M_0 (1 - X)$

$$\frac{dM}{dt} = - M_0 \left(\frac{dX}{dt} \right)$$

Los valores de X y de dX/dt pueden ser fácilmente obtenidos de la Fig. 4 por ejemplo, para $t = 45$, $X = 0,91$, $dX/dt = 0,0015$.

El cálculo de M_0 requiere solo el conocimiento de la relación inicial de monómero a disolvente (Isobutanol). Para éste caso dicha relación fue de 1 : 4 y el volúmen de monómero fue de 25 ml. Por lo tanto :

Volúmen Total : 125 ml.

El peso del monómero (medido) fue : 21,4 g

Peso molecular del Monómero : 128,2 g/mol

Número de moles del Monómero : 0,167 mol

Concentración Inicial, M_0 : 0,167 mol/ 0,125 litros

M_0 , mol/l : 1,336

Así, para $X = 0,91$; $M = 1,336 (1 - 0,91) = 0,12$ y siendo
 $dX/dt = 0,0015$; $dM/dt = - 1,336 (0,0015) = - 0,002$.

El procedimiento para el resto de puntos es idéntico al del ejemplo mostrado.

REFERENCIAS

1. Ali, Daud; Mark, Herman; Mesrobian, Robert - Creep behavior of plasticized polyvinyl chloride. Industrial and Engineering Chemistry. 42(1) : 484-486, - mar, 1950.
2. A.S.T.M. D 2857 : Viscosity of Polymers, dilute solution test. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, part 35, 1981 .
3. Back, A - Solution Polymerization . Chemical Engineering. p. 65-73. aug. 1, 1966.
4. Biehn, G. ; Ernsberger, M. - Polyvinyl alcohol as an emulsifying agent. Industrial and Engineering Chemistry. 40(8) : 1449-1452. aug. 1948
5. Billmeyer, Fred - Ciencia de los polímeros . Barcelona, Ed. Reverté, 1978 (Original Ingles : Textbook of Polymer Science)
6. Blevins T. y otros - Translucent films of acrylic acid esters-acrylonitrile copolymers. Industrial and Engineering Chemistry 43(11): 2500-2502, 1951 .
7. Brodnyan, John ; Zdanowski, Richard - Particle size technology of polymer emulsions. Rohm and Haas Company proceedings of the 47th Annual Meeting, - Chemical Specialties Manufacturers Association, Inc, Hollywood, Florida, p.177-181, dec. 1960.
8. Brown, George ; Zdanowski, Richard - "Film forming characteristics of emulsion polymers". Rohm and Haas Company proceedings of the 44th Mid Year-Meeting of the Chemical Specialties Manufacturers Association Inc. Cincinnati, Ohio, may. 1958.
9. Cantow, Manfred - Polymer Fractionation . New York, Academic Press. 1967

10. Chinai, Suresh - Calculation of molecular weight and dimensions of polymers from viscosity interaction parameter. Industrial and Engineering Chemistry 49(8) : 303-304, feb. 1957.
11. Church, James - Suspension Polymerization. Chemical Engineering 79-82, aug. 1, 1966.
12. Defries, M. y otros - Reinforced Acrylic Elastomers Cast from Latex. Industrial and Engineering Chemistry - p 1992, 1954.
13. Doty, P ; Mark, H.- Size and shape of macromolecules in solution. Industrial and Engineering Chemistry. 38 (7) : 682-686, jul. 1946.
14. Duck, Edward - Plastics and Rubbers. London, Ed. Butterworths, 1971
15. Fabelinski, Immanuel - Molecular Scattering of Light. New York, Plenum - Press, 1968.
16. Faucerte, C.W.P. Fisher, C.; Reheberg, C - Preparation and Properties of Secondary and Branched Chain Alkyl Acrylates. Journal of the American Chemical Society . 66 () : 1573.
17. Fisher, C. ; Mast, W. - Emulsion Polymerization of acrylic esters and other vinyl monomers. Industrial and Engineering Chemistry. 41(4): 790-796. - apr. 1949.
18. Fisher, C.; Mast W., Smith, L. - Emulsion polymerization of acrylic esters. Industrial and Engineering Chemistry 37(4): 365-369. . apr. 1945
19. Fisher, C. ; Reheberg, C - Properties of monomeric and polymeric alkyl acrylates and methacrylates. Industrial and Engineering Chemistry - 40(8):1429-1432. aug. 1948.

20. Fisher, C.' Reheberg, C- Preparation and Properties of the n-alkyl acrilates. Journal of the American Chemical Society • 66 (): 123- 7.
21. Flory, Paul - Principles of Polymer Chemistry. New York, Cornell University Press, 1964 (Cuarta Edición).
22. Gellner, Otto- Emulsión Polimerización. Chemical Engineering p. 74-78. aug. 1966.
- 23 Goldberg, A. - Preparation of high molecular weight addition polymers. Industrial and Engineering Chemistry, 39 (12): 1570-1573, - dec. 1974.
24. Golding, Brage- Polymer and Resins. -Their chemistry and Chemical engineering. Princeton, D. Van Nostrand Company Inc. ,1959.
25. Gupta, Santosh; Kumar, Anil - "Radical Polymerization. In: Fundamentals of Polymer Science and Engineering. New Delhi, McGraw Hill, 1974, cap 2, p. 51-57, 62-67 y 84-91.
26. International Agency for Research on Cancer- "Acrylate de Etilo. In: Some monomers. plastics and Synthetic elastomers, v.19, p.62- 71 192-195, apr.1982.
27. Iwama, M; Kamada, K; Kurata, M.; Tsunashima, Y- "Viscosity - Molecular Weight Relationships and Unperturbed Dimensions of Linear Chain Molecules "-In: Handbook of Polymers-N. Y., Wiley Interscience, 1975 (2da. Edición)

28. Jen Yuan, Ch'ien- Determination of Molecular Weight of High Polymers, Jerusalem, Israel Program for Scientific Translation. 1963.
29. Kagan, Walter; Shreve, Norris - Suspensión Polymerization of Styrene. Industrial and Engineering Chemistry 45(2);292-297, feb.1953.
30. Kent James, Jones Robert- "Synthetic Plastics" : In: Riegel's Industrial Chemistry- New York, Reinhold Publishing Corp.- 1962.
31. Khanukaeva, I; Kolesnikiv, G- Kinetics of the formation of styrene-rubber graft polymers. Industrial Chemical Engineering. 8(4): 698-701, oct.1968.
32. Krause., Lange.- Introducción al Análisis Químico de los Plásticos. Madrid. Ed. Blume 1970.
33. Lewis, F. Mayo, F.- Precise Method for isolation of high polymers. Industrial and Engineering Chemistry, 17(3)" 134-
34. Margerison, D.- Introduction to Polymer Chemistry, East Oxford, Pergamon Press. 1967.
35. Martinez de las Marías, P. - Físico Química de los Altos Polímeros. Madrid, Ed. Alhambra, 1972

36. Masson, J.C. - Descomposition Rates of Organic Free Radical Initiators". In Handbook of Polymers. N.Y. ,Wiley Interscience, 1975.(2da. Edición).
37. Mckinney, Dana y otros - Determination of Total Solids in Resin Solutions. Industrial and Engineering Chemistry. 18(1): 14-16-Jan,1946 (Edic.Analítica)
38. Modern Plastics International -U.S.plastics sales data: Jan,76 47-48; Jan 77, p.43-46; Jan.78,p.43-55; Jan.70, p.37-53, Jan 81, p.34-41.
39. O'Driscoll, K- The nature and chemistry of high polymers, N.Y., Reinhold Publishing Corp., 1964.
40. Reheberg, C; Siciliano, J.- Liquid Polymers of Acrylic Esters. Ind. and Eng. Chemistry, 18(1): 14-16, 1946.
41. Rodríguez, Ferdinand- Principles of Polymer Science. New Delhi Tata Mc.Graw Hill Publishing Co,1974.
42. Rohm and Haas Company.- Material Safety Data Sheet for Butyl Acrylate, Philadelphia, oct.1978.
43. Saini, Guido; Trossarelli, Luigi- Ricerche sui polimeri del 1' acrilato di n-butile. Atti,accad,sci,Torino,Clase sci., fis., - mat. e nat. 90. 410-418(1955-56)

44. Seymour, Raymond- Introduction to Polymer Chemistry-Tokio
Mc Graw Hill Kogakusha Ltd., 1971.
45. Skeist Irving- Adhesives Handbook-New York, Van Nostrand Co.
Inc . , 1976.
46. Sorenson, Wayne; Campbell, Tod- Preparativa methods of Polymer Chemistry. New York- Interscience Publishers, 1968.
47. Starweather, H; Bare, P.O y otros- Emul si3n pol imerization of Diene Hydrocarbons. Industrial and Engineering Chemistry -
37(2): 210-215.feb.1947
48. Stevens Malcolm-Polymer Chemistry an introduction, Reading
49. Strepikheyev y otros - A first course in Polymer Chemistry. Mos-
cu. Ed. MIR. 1971.
50. Sweeting, Orville- The Science and Technology of Polymers.
New York, Interscience Publishers, 1968.
51. Urbanski, J. Analysis of Synthetic Polymers and Plastics. New
York, John Wil ey and sons Inc., 1977.
52. Wohl, Martin-Bulk Pol imerization. Chemical Engineering p.
59-64, aug. 1966.