

Universidad Nacional de Ingeniería

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA
Y MANUFACTURERA



“ Síntesis de una Macromolécula para Intercambio Iónico por Vía de Radicales Libres ”

T E S I S

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUIMICO

ENRIQUE F. NEIRA MONTOYA

LIMA • PERU • 1985

SINTESIS DE UNA MACROMOLECULA PARA INTERCAMBIO IONICO
POR VIA DE RADICALES LIBRES

Autor ENRIQUE F. NEIRA MONTOYA
Asesor Dr. JULIO SIERRA V.
Colaboración: Ing. MARCEL NAVARRO A.
Gráficos Ing. ARMANDO FELIPE AGUIRRE
Mecanografía: Sra. ISABEL VEGA VILLALOBOS

Lima-Perú

DEDICATORIA

Con mucho cariño, dedico esta obra a mi querida familia:

Mis Padres Don Aníbal
 Doña Emma

Mis Hermanos: Nazario, Aníbal, Julia,
 Carmela, María Elena y
 Ricardo

Enrique.

AGRADECIMIENTO

Principalmente a la UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA, por la formación profesional de la cual recibí, por la oportunidad de poder desarrollar un trabajo de Investigación como es la presente tesis; a quienes me prestaron apoyo, principalmente al Dr. Julio Sierra V. y al Ing. Marcel Navarro A. por sus enseñanzas y a la srta. Lupe Pizán por su valiosa colaboración.

"SINTESIS DE UNA MACROMOLECULA PARA INTERCAMBIO IONICO"

CAP. I.- INTRODUCCION

CAP. II.- ESTUDIO DE LA MATERIA PRIMA

2.1. Descripción y propiedades de Materia Prima

2.1.1. Estireno

2.1.2. Divinilbenceno

2.1.3. Dispersante

2.1.4. Iniciadores

2.1.5. Solventes

2.1.6. Acido Sulfúrico

2.1.7. Hidróxido de Sodio y Cloruro de Sodio

2.1.8. Agua

2.2. Disponibilidad de Materia Prima

2.2.1. Producción y Productores de Monómero

2.2.2. Importación de Monómeros

2.2.3. Disponibilidad de Otros Componentes

CAP. III.-ESTUDIO TEORICO DE LA POLIMERIZACION

3.1. Cinética de la polimerización por radicales libres

3.1.1. Iniciación

3.1.2. Propagación

3.1.3. Terminación

3.1.4. Reacciones de Transferencia

3.1.5. Reacciones de Inhibición

3.2. Estudio Cinético de la Polimerización de Estireno por Radicales Libres en Fase Homogénea

3.2.1. Elección de Constantes de velocidad

3.2.2. Masas Moleculares

3.3. Estudio Cinético de la Copolimerización

3.3.1. Velocidad de copolimerización

3.3.2. Evaluación de constantes de reactividad

3.3.3. Copolímeros estadísticos

CAP. IV.- DESARROLLO EXPERIMENTAL DE POLIMERIZACION

4.1. Polimerización de Estireno

4.1.1. Purificación de monómero

4.1.2. Procedimiento y condiciones de polimerización

4.2. Evaluación de Resultados de Polimerización de Estireno

4.2.1. Valoración Cualitativa de la Cinética

4.2.2. Influencia de la temperatura

4.2.3. Influencia de la concentración del iniciador

4.2.4. Otros resultados

4.3. Copolimerización estireno-divinilbenceno

4.4. Evaluación de Resultados en la Copolimerización Estireno-divinilbenceno

4.4.1. Valoración cualitativa de la cinética

4.4.2. Composición del copolímero

4.4.3. Masas moleculares

4.4.4. Efecto de temperatura

4.4.5. Efecto de concentración de iniciador

4.5. Polimerización en Suspensión

4.5.1. Equipo y procedimiento

4.5.2. Resultados cualitativos

4.5.3. Agitación y control de partícula

4.5.4. Agente dispersante y medio dispersante

4.6. Caracterización de la macromolécula

4.6.1. Viscosimetría

4.6.2. Propiedades y/o aspectos físicos

4.7. Conclusiones

CAP. V.- CONVERSION DEL COPOLIMERO A MOLECULA DE INTERCAMBIO IONICO

5.1. Sulfonación del copolímero estireno-divinilbenceno

5.2. Velocidad de Reacción de Sulfonación

- 5.3. Efectos de Temperatura
- 5.4. Efectos de Concentración
- 5.5. Evaluación de la Resina
 - 5.5.1. Hinchamiento
 - 5.5.2. Capacidad de la Resina
 - 5.5.3. Selectividad catiónica
- 5.6. Conclusiones

CAP. VI.- PRODUCTO

- 6.1. Características y Propiedades Generales
- 6.2. Composición
- 6.3. Estabilidad y Consideraciones de Manipulación
- 6.4. Aplicaciones Generales
- 6.5. Demanda en el Mercado Nacional

CAP. VII.-DISEÑO DE UNA PLANTA PILOTO DE USO EXPERIMENTAL

- 7.1. Balance de Masa
- 7.2. Balance de Energía
- 7.3. Diseño de Equipos

CAP.VIII.-COSTOS DE IMPLEMENTACION

- 8.1. Costos de Equipos
- 8.2. Costos de Materia Prima
- 8.3. Costos de Energía
- 8.4. Costo de Producción

CAP. IX.-CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES FINALES

Apéndice A. Referencias Termodinámicas para Intercambio Iónico

Apéndice B. Aspectos de la Ingeniería de los Procesos de Polimerización

Apéndice C. Algunos Cálculos

BIBLIOGRAFIA

CAPITULO I

INTRODUCCION

Los polímeros como una de las especialidades de la Ingeniería Química y Química presenta un auge cada vez mayor por las múltiples aplicaciones que cada día va alcanzando a través del desarrollo tecnológico. Por tal motivo volcamos nuestro interés en desarrollar investigaciones muy ligadas a este campo.

En el presente trabajo no se pretende sintetizar nuevas estructuras o realizar algunas modificaciones nunca hechas hasta la fecha, sino más bien el de especificar técnicas de proceso y parámetros necesarios para obtener el producto deseado, apoyándose en diversos trabajos realizados en diversos centros de investigación a nivel mundial.

Nuestro objetivo principal es llegar a sintetizar una macro molécula para intercambio iónico (catiónica) por la vía de radicales libres.

El fenómeno de intercambio iónico entre una fa-

se líquida y sólida en proceso natural fue reconocida por Thompson y Way en 1850 (Inglaterra), pero el uso comercial de reacciones de intercambio iónico no fue visto hasta 1905, en que el químico alemán Gans pudo remover iones calcio y magnesio de agua y reemplazarlos con sodio empleando silicatos de aluminio naturales y sintéticos. En U.S.A., se emplearon comercialmente las zeolitas (minerales complejos de silicatos-aluminio); su principal ventaja fue el bajo costo pero de poca capacidad y estabilidad en agua (6.5 - 8 pH). Las primeras resinas sintéticas se hizo en Inglaterra por Adams y Holmes (1935) y fueron a base de fenol-formaldehida con poca capacidad y estabilidad química y menor grado de insolubilidad en agua. En 1948 se introdujo las resinas de poliestireno y divinilbenceno en lo que se lograron mejores propiedades.

El estudio en general del presente trabajo, está constituido por un estudio de cálculos teóricos a base de datos recopilados para polimerización de estireno y divinilbenceno; el desarrollo experimental se compone de tres etapas:

1. Estudio de polimerización de estireno en masa y
2. Estudio de copolimerización de estireno con divinilbenceno en masa y suspensión.
3. Introducción de iones en el polímero.

Hacer un estudio previo como la primera etapa no implica que en el proceso de fabricación de la resina de intercambio iónico sea necesaria esta etapa, puesto que la copolimerización (2da. etapa) es en un sólo proceso.

El copolímero de estireno-divinilbenceno (DVB) es la base de muchas resinas de intercambio iónico ya sea de tipo catiónico (ácido fuerte ó ácido débil), aniónicas (base fuerte ó débil), algunas de las propiedades dependen de este copolímero base según sea el porcentaje de DVB empleado.

El tipo de iones introducidas caracteriza a cada tipo de resina; así como la presente consta de iones- SO_3H corresponde a resina ácido fuerte, este ión se introduce mediante sulfonación con ácido sulfúrico. Estos tipos de resina son bastante conocidos en el ámbito industrial con los nombres Amberlita, Dowex, Permutit, Duotita, etc.

Finalmente, se completa el estudio con el diseño de una pequeña planta piloto de uso experimental en polimerizaciones.

CAPITULO II

ESTUDIO DE LA MATERIA PRIMA

2.1. DESCRIPCION Y PROPIEDADES DE LA MATERIA PRIMA

2.1.1. ESTIRENO

Es el hidrocarburo aromático más sencillo en una cadena lateral no saturada. Es un líquido incoloro, inflamable de olor característico (fuerte) no desagradable y fácilmente polimerizable.

Es soluble en metanol, etanol, acetona, éter, sulfuro de carbono, hidrocarburos alifáticos, alicíclicos, aromáticos, hidrocarburos clorados, nitroalcanos, ácido acético y acetato de etilo. Es poco soluble en glicoles y polioles. El estireno es buen solvente del poliestireno y otros polímeros.

TABLA 2.1. Propiedades Físicas del Estireno(5)

Peso Molecular	104.14
Punto de Ebullición(normal)	145.2°C
Punto de Congelación(normal)	-30.62°C
Temperatura crítica	373.0°C
Presión Crítica	40.0 atm
Temperatura de Inflamación	31.0°C
Densidad a 20°C	0.90600
25°C	0.90122
Indice de Refracción 20°C	1.4569
25°C	1.5439
Refracción específica a 20°C	0.3500 ml/mg
25°C	0.3503 ml/mg
Momento dipolar 20°C	0.37 max
Calor específico liq. 20°C	0.404 cal/gr°C
25°C	0.416 cal/gr°C
Calor latente de vaporización	
25°C	10500±100cal/mol
Calor latente de fusión	2645 cal/mol
Tensión superficial 20°C	32.2 dy/cm
Viscosidad a 20°C	0.781 cP
Contracción de Volumen por Polimerización	17%

TABLA 2.2. Presiones de Vapor

T°C	PmmHg	T°C	PmmHg
-20.8	0.185	40	14.51
-13.6	0.380	60	39.07
- 1.5	1.03	80	91.73
10	2.34	100	192.91
20	4.53	120	370.67
30	8.31	140	661.90
		145,2	760

TABLA 2.3. Especificaciones para Estireno de Mosanto(5)

Pureza % en peso (mín)	99.3
Color Saybolt(max)	25
Aspecto	claro
Viscosidad máx. 25°C	0.8
Aldehídos % peso Benzaldehído	0.02 max
Peróxidos % peso H ₂ O ₂	0.01 max
Azufre total	0.02 max
Azufre libre	0.002 max
Cloro	0.015 max
Polímero	0.2 max
Solubilidad del Polímero en benceno	completa
Inhibidor 4-ter-butil pirocatecol	10-15 ppm

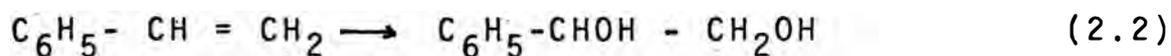
Reacciones Químicas

Oxidación:

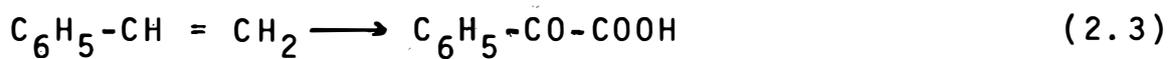
Con Acido Crómico:



Con agua oxigenada a 0°C y alcohol butílico terciario:

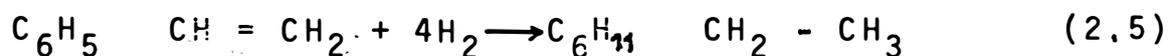
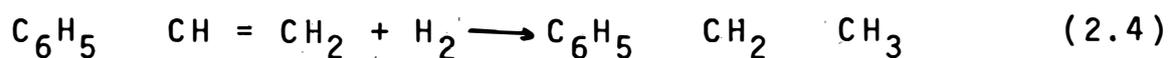


con permanganato de potasio en medio alcalino:

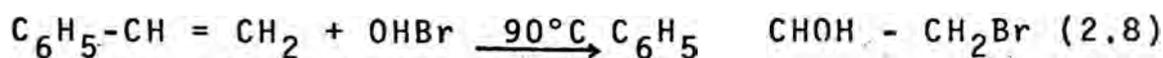
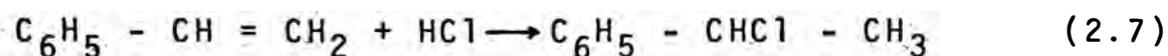
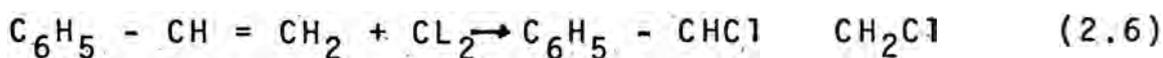


Reducción:

Con níquel y fase gaseosa:



Acción de Halógenos:



Precauciones de Uso

El estireno es inflamable y tóxico, aunque menos peligroso que el benceno. El líquido causa irritación a la piel, el vapor es irritante a los ojos y vías respiratorias. Lo recomendable es que la concentración en el aire sea menos 400 ppm para una exposición de 8 hrs. concentración de 1300 ppm causa extremada irritación. 2400 ppm por 8 hrs. ó 1000 ppm en 60 minutos puede ser muy peligroso por irritar los pulmones ó causar depresión en el sistema nervioso central. Se recomienda el uso de mascarillas y buena ventilación. El estireno no produce en la sangre los efectos del benceno.

Aunque no es catalogado como muy inflamable, debe mantenerse a bajas temperaturas alejado de descargas eléctricas (motores). El límite explosivo inferior en el aire a 29°C es 1.1% en volumen.

Debe evitarse mucha exposición al aire ú oxígeno, por formar peróxidos y el consumo del inhibidor.

El embalaje debe evitar el usar material de cobre por formar compuestos solubles de cobre y colorean éste.

2.1.2. DIVINILBENCENO

Es un homólogo del estireno en el cual el anillo bencénico tiene dos grupos vinílicos y se presenta bajo 3 isómeros; el orto-meta y para divinilbenceno.

Siendo éste compuesto muy similar al estireno, sus características presentan mucha similitud, su olor es más penetrante que el estireno. Copolimeriza fácilmente con el estireno y produce copolímeros insolubles desde 1% de divinil aproximadamente.

Comercialmente, este producto se expende como una mezcla de sus isómeros siendo en mayor proporción el orto-para, como además de etil estireno del cual parte su síntesis.

TABLA 2.4. Propiedades de Divinilbenceno (5)

Peso Molecular	130.08
Punto de Ebullición	199.5°C
Punto de Congelación	-66.9°C
Densidad 20°C	0.9289
28°C	0.9214
Índice de Refracción 25°C	1.5748
Tensión Superficial 20°C	34.08 dy/cm
Viscosidad 20°C	1.09 Cp

TABLA 2.5. Presión de Vapor de Divinilbenceno

T°C	PmmHg	T°C	PmmHg
30	0.9014	140	137.9448
60	4.9417	160	261.64
90	20.4510	180	469.00
120	66.1416	190	616.17
		199.5	760.00

2.1.3. DISPERSANTES

El dispersante es una sustancia que tiene la propiedad de evitar que las gotas suspendidas tiendan a coalescer cuando éstas chocan, su acción es proteger mediante una película que se adhiere a la gota.

El dispersante mejor empleado es el alcohol Polivinílico (hidrolizado).

El alcohol polivinílico es insoluble en la mayor parte de solventes orgánicos; pero algo soluble en ácido acético en caliente pero precipita al enfriarse. También soluble con glicerina y glicoles originando soluciones coloidales claras. Cuando se le evapora (alcohol polivinílico) se obtiene una capa muy sólida dura. No se hincha dentro del agua ó muy

poco. El alcohol polivinílico comprimido es menos soluble en glicerina, glicoles y agua y más soluble en aceite de lino y recino.

Su densidad es 1.58, es infusible a presión ordinaria, su calor de combustión es 5900 cal/gr. Tiene buenas propiedades adhesivas.

Desde el punto de vista químico, absorbe el bromo (hasta un 54%), por ebullición estos cuerpos se transforman en insolubles en agua. Con cloro (10%) se obtiene un cuerpo duro e insoluble en agua. El alcohol polivinílico también puede ser vulcanizado con azufre como el caucho.

Lo más característico es que el alcohol polivinílico no se obtiene a partir de su monómero ($\text{CH}_2=\text{CHOH}$) sino a partir de ésteres polivinílicos, los cuales son saponificados en medio ácido o básico.

2.1.4. INICIADORES

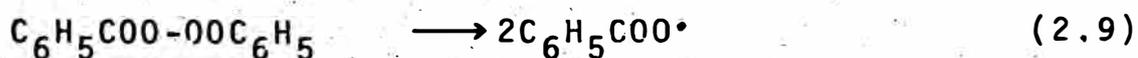
Los iniciadores son compuestos orgánicos o inorgánicos capaces de disociarse y generar grupos radicales, los cuales atacan los dobles enlaces de los monómeros e iniciar la polimerización. Para que haya diso

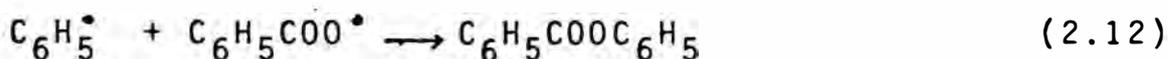
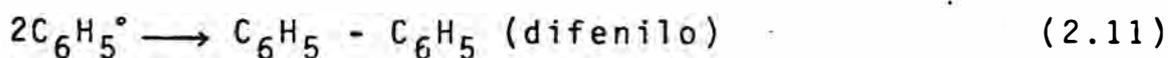
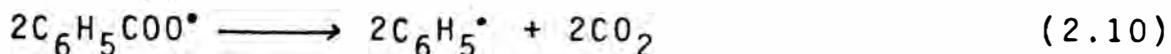
ciación se requiere que la molécula tenga un enlace débil en su estructura, tal como el caso de O-O en los peróxidos ó N-N en los azo-compuestos, cuyas energías de disociación son bajas a condiciones de trabajo.

El Peróxido de dibenzoilo (PDB), peso molecular 242.22 y punto de fusión 106-107°C; es el más comunmente utilizado y corresponde al grupo de los acil-peróxido. Se presenta como un sólido granulado seco (similar a los gránulos de detergente) de 96% de pureza y color blanco y olor característico, la humedad puede ser hasta un 20% aproximadamente.

Es un sólido inflamable que se descompone fácilmente por el calor, choque ó acción de muchos agentes químicos. La rapidez con la cual se quema revela su inflamabilidad, en muchos casos descompone sin llama pero sus vapores contienen difenilo altamente inflamable y pueden explotar bajo ciertas proporciones de aire.

Aunque es estable a temperatura ambiente, el aumento de éste es más susceptible su descomposición en forma compleja:





Mientras la ec. (2.9) es endotérmica; la ecuac. (2.10) es exotérmica haciendo que la descomposición global prosiga por sí sola aunque la ec. (2.12) sea de menor proporción. La variación de sólido a gas produce un aumento de 200 veces en volumen, de ocurrir rápidamente se hace explosiva; a pesar que no es explosivo muy fuerte (1/3 de la pólvora negra) detona fácilmente por choque ó ignición siendo peligrosa en grandes cantidades.

Las regulaciones de comercio exige no más de 500 gr. de PDB en bolsa de papel ó recipiente y cada embalaje no lleve más de 50 de tales recipientes. Una bolsa de 500 gr en bolsa de papel puede descomponerse entre otras sin que las demás lleguen a explotar.

Para polimerizar se disocia fácilmente en los monómeros vinílicos (acrilatos, metacrilatos, estireno, etc.) y muchos solventes (benceno, tolueno, acetona, ácido acético, etc.). Su disociación puede ser acelera

da por el empleo de teraminas e iniciar la polimerización a 0°C. Para disociaciones térmicas es muy efectiva entre 60-80°C (4).

PRECAUCIONES DE USO

Recomendaciones de la Chemical Safety Data Sheet SD 81 resume:

- 1) Emplear cantidades pequeñas, menos de 500 gr
- 2) Evitar calentamiento
- 3) Evitar fricción ó golpe sobre el material
- 4) Evitar foco de ignición
- 5) Evitar contaminación con otros agentes químicos
- 6) Manejar con cuidado y limpieza. Limpiar el PDB derramado.
- 7) Presencia de extinguidores a la mano. Aunque incendio del PDB es difícil de extinguir en caso de grandes volúmenes es mejor evacuar la zona.

2.1.5. SOLVENTES

Se emplearon el benceno como solvente del poli

estireno en las pruebas de viscosimetría y el etanol como no-solvente del poliestireno para precipitarlo.

A. BENCENO

Es el primer hidrocarburo aromático, líquido volátil, incoloro, inflamable de olor característico.

TABLA 2.6. Propiedades del Benceno

Peso molecular	78.108
Densidad 20°	0.879
Índice de Refracción 20°C	1.5011
Punto de fusión	5.50°
Punto de ebullición	80.10°C
Punto de inflamación(vaso cerrado)	-11.1°C
Temperatura crítica	48.3 atm
Calor específico	0,412 cal/gr°C
Calor de Fusión 5.5°C	30.100 cal/gr
Calor latente de vaporización 80°C	7,353 cal/grmol
Tensión superficial 20°C	28.88 dy/cm
Viscosidad 20°C	0.65 Cpo

El benceno se mezcla en todas proporciones con alcohol, éter y es soluble en la mayoría de los solventes orgánicos.

TABLA 2.7. Variación de la Viscosidad con la Temperatura

T°C	Viscosidad CP _o	T°C	Viscosidad CP _o
0	0.912	50	0.442
10	0.758	60	0.392
20	0.65	70	0.358
28	0.522	80	0.329
40	0.503		

Precauciones de Uso

La aspiración puede causar envenenamiento agudo ó crónico, según el tiempo y concentración de la exposición. Lo máximo tolerable es 100 ppm en volumen de aire durante 8 horas de trabajo. La inhalación de concentraciones elevadas produce depresión en el sistema nervioso central y en casos graves la parálisis del centro respiratorio y la muerte; los síntomas son rigidez de los músculos de las piernas, vértigos, excitación.

La exposición diaria a concentraciones nocivas produce envenenamiento crónico, disminución de glóbulos sanguíneos y debe evitarse el contacto con la piel.

Los límites explosivos con el aire están entre

1.5 - 8,0% en volumen.

B. ETANOL

Es el alcohol de mayor uso, de color cristalino, volátil y olor característico. Su empleo se restringe a las purificaciones del poliestireno puesto que este es insoluble en alcoholes y sirve para precipitarlo y lavarlo. Es común usar también metanol.

El etanol es soluble en otros alcoholes, éter y muchos líquidos orgánicos, con el agua forma un azeotropo a 95,6% en peso de alcohol.

El empleo de etanol no demanda ninguna precaución en especial. Los límites de explosividad en aire es 3,7 - 13,7%.

TABLA 2.8. Propiedades del Etanol Absoluto

Peso Molecular	46.07
Densidad 20°	0,7851
Indice de Refracción	1.3633
Punto de fusión	-112,3°C
Punto de Ebullición	78,4°C
Punto de Inflamación(vaso abierto)	18,3°C

Temperatura crítica	516.2
Presión crítica	63.0atm
Calor específico	0.589 cal/gr°C
Calor de fusión	24.9 cal/gr
Calor de evaporación 78°C	9,220 cal/gr-mol
Tensión Superficial 20°C	22.3 dy/cm
Viscosidad 20°C	1.22 CPo

2.1.6. ACIDO SULFURICO

Principal ácido de uso industrial, Su empleo es exclusivamente en la sulfonación.

TABLA 2.9. Propiedades del Acido Sulfúrico (de 95-98% de Pureza)

Peso Molecular	98.08
Densidad 18°	1.84
Índice de Refracción 20°C	1.4
Punto de Ebullición (100%)	280 °C
Punto de fusión (100%)	25 °C
Calor específico	0.33 cal/gr°C
Calor latente de fusión	2360 cal/mol
Viscosidad 25 °C	25 CPo
Conductividad eléctrica 18°C	0.001 ohm ⁻¹ cm ⁻¹

El oleum ó ácido sulfúrico fumante como también

se le conoce es el mejor empleado para la sulfonación por su contenido de SO_3 .

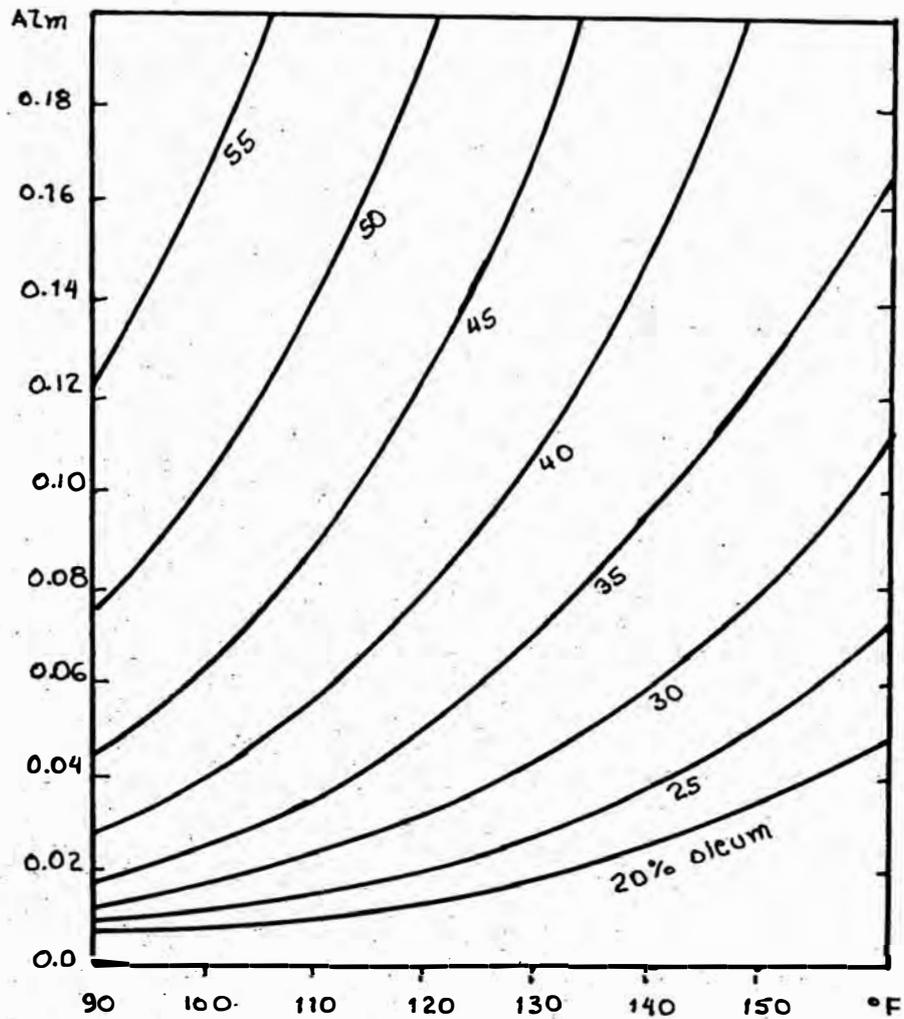
TABLA 2.10. Algunas Propiedades del Oleum

$\% \text{SO}_3$ libre	Calor específico cal/gr $^\circ\text{C}$	Viscosidad 65 $^\circ\text{C}$ poise	Densidad
10	0.32	0.12	1.8716
20	0.32	0.15	1.9056
30	0.325	0.18	1.9412
40	0.33	0.21	1.9737
50	0.35	0.17	1.9900
70	0.46	0.12	
90	0.67	0.09	
100	0.78	0.095	

Precauciones de Uso

Es nocivo para la piel, las mucosas y los ojos. Es agente energético de deshidratación. Los humos de SO_3 son muy tóxicos, extremadamente irritante e irrespirable, aunque la concentración máxima tolerable es de 2 - 10 ppm durante 8 hrs. Al contacto con la piel lavar con bastante agua. Es preferible usar trajes de neopreno ó caucho. Si derrama neutralizar con carbonato sódico ó cal.

FIGURA 2.1. Presiones del Vapor del Oleum a Diferentes Concentraciones de SO_3



2.1.7. HIDROXIDO DE SODIO Y CLORURO DE SODIO

El primero empleado en la neutralización de la resina sulfonada y el segundo para la regeneración.

El hidróxido de sodio (soda cáustica) tiene peso molecular 40.01 (deshidratado) en forma sólida se presenta como lentejas de color blanco, su punto de fusión 15.5°C y es bastante higroscópica, se humedece al ambiente. Química del Pacífico la produce a una concentración de 48-50% (líquido incoloro) de densidad 1.525 y a 73 - 75% en forma sólida,

El hidróxido es muy corrosivo a todo tipo de tejido animal. Si se inhala vapores concentrados puede causar daños en las vías respiratorias.

El cloruro de sodio (sal común) tiene peso molecular 58.45 en forma sólida tiene densidad 2.163(99% pureza), índice de refracción 1.544, punto de fusión 800.4°C y es soluble en agua hasta un 35.7%. Química del Pacífico lo produce con 99% de pureza e impurezas máximas de 0.15% insolubles, 0.15 de sulfatos; 0.2 calcio y exento de bario, arsénico, metales pesados, materia nitrogenadas, boratos, etc.

2.1.8. AGUA

El compuesto más conocido y de uso. Su empleo en el presente trabajo sirve de medio dispersante del sistema del sistema en suspensión y

para el lavado de la resina.

Sus propiedades son muy comunes, para usarlo como medio dispersante, puede usarse agua potable de baja dureza, porque los iones calcio y magnesio pueden contaminar el polímero, bajo contenido de cloro ó cloruros porque pueden actuar como agentes de transferencia; pero es preferible usar agua destilada, blanda ó mejor agua desionizada, además es necesario que exento de algún tenso activo (jabón ó detergente).

Para el uso de lavado si es necesario que sea agua desionizada principalmente exenta de metales pesados ó iones trivalentes; Fe, Mn y Al.

2.2. DISPONIBILIDAD DE LA MATERIA PRIMA

2.2.1. PRODUCCION Y PRODUCTORES DE MONOMEROS

El estireno es el monómero de mayor proporción en una resina de intercambio iónico. Este monómero no se produce en el país (al igual que todos los monómeros).

El principal productor en el mundo es la compañía MOSANTO/C.E. LUMMUS de los Estados Unidos, la cual

cuenta con ocho plantas que usan parte de la última tecnología; otras cinco de proyecto están en diversas etapas de ingeniería y emplean los más avanzados sistemas. Estas trece unidades se localizan en varias partes del mundo y en total tienen una capacidad de 2.9 millones de toneladas métricas al año. Individualmente cada una está en el rango de 60,000 a 680,000 toneladas métricas al año.

El costo aproximado es de 0.90 dólares/kg (datos 1984) importado su precio se eleva hasta 3 dólares/kg. El estireno traído de Holanda es algo más barato (0.88 \$/kg) y el alemán algo más caro.

En Sudamérica los únicos productores de estireno son Brasil y Argentina.

El divinil-benceno es producido generalmente por las mismas compañías productoras del estireno pero en menor proporción. Su costo es aproximadamente 5 veces del estireno para el p-divinil/benceno puro (96.1 dólares/kg datos MERCK) y para el divinilbenceno comercial su precio sólo llega a ser 3.5 veces del estireno (10.5 dólares/kg) importación directa.

2.2.2. IMPORTACION DE MONOMEROS

La importación del estireno está destinada generalmente como solvente de resinas de poliéster u otras (para fibra de vidrio) pero no para la producción de poliestireno de uso industrial.

TABLA 2.11. Datos de Importación de Estireno
(Anuario de Importaciones del Ministerio de Comercio)

AÑO	PROCEDENCIA	CANTIDAD (kg)	COSTO(\$)	PRECIO (\$/kg)
1984	Alemania Occ.	16,370	16,390	1.01
	Bélgica	5,346	4,218	0.78
	USA	234,925	199,277	0.84
	Países Bajos	14,436	11,815	0.81
		<u>271,077</u>	<u>231,700</u>	
1982	Alemania Occ.	23,579	21,679	0.91
	Bélgica	11,368	10,903	0.95
	USA	460,847	384,157	0.83
	Países Bajos	16,426	13,703	0.83
		<u>512,222</u>	<u>429,893</u>	
1981	Alemania Occ.	78,299	72,411	0.92
	USA	462,441	463,031	1.00
	Japón	200	295	1.47
	Países Bajos	11,131	12,421	1.11
		<u>552,071</u>	<u>948,158</u>	
1980	Alemania Occ.	98,233	99,013	1.00
	Bélgica	22,470	18,627	0.82
	USA	301,632	331,941	1.10
	Países Bajos	8,404	10,712	1.27
		<u>430,739</u>	<u>460,293</u>	
1979	Alemania Occ.	93,912	118,750	1.26
	Bélgica	10,094	13,878	1.37
	Canadá	16,102	21,426	1.33
	USA	340,568	317,340	0.93
	Países Bajos	2,842	3,927	1.38
		<u>463,518</u>	<u>475,321</u>	

Los datos de la Tabla 2.11. para 1984 sólo corresponden al primer semestre.

La importancia del divinilbenceno es cero. Este producto no es utilizado en la Industria.

2.2.3. DISPONIBILIDAD DE OTROS COMPONENTES

TABLA 2.12. Datos de Importación de Otros Productos Para el Año 1984 (Anuario de Importaciones del Ministerio de Comercio)

Producto	Procedencia	Cantidad (kg)	Costo (\$)	Precio (\$/kg)
Acido Sulfúrico Fumante	Alemania Occ.	947	1190	1.25
	USA	1499	1737	1.15
		<u>2499</u>	<u>2927</u>	
Hidróxido de Sodio	Alemania Occ.	331	1004	3.03
	USA	153	768	5.01
	Países Bajos	3285	15910	4.84
	Suecia	448	1008	2.25
		<u>4217</u>	<u>18690</u>	
Alcohol Polivinílico	Alemania Occ.	35553	66767	1.87
	USA	31914	40573	1.27
	Japón	56039	79358	1.41
		<u>123506</u>	<u>186698</u>	
Peróxido de Dibenzoilo	USA	585	2231	3.81

NOTA.- Estos datos corresponde sólo al primer semestre.

En cuanto al ácido sulfúrico este es producido

como subproducto en la refinación de Cajamarquilla por MINERO PERU; RAYON CELANESA, también produce ácido sulfúrico así como también el ácido sulfúrico fumante. El costo promedio es 0.45 \$/kg para el ácido sulfúrico y de 1.30 \$/kg para el ácido sulfúrico fumante.

El hidróxido de sodio es producido por QUIMICA DEL PACIFICO y cuenta con una capacidad de 29,200 TN/año tanto en la forma líquida al 50% y en la forma sólida al 23.75% en peso.

CAPITULO III

ESTUDIO TEORICO DE LA POLIMERIZACION

3.1. CINETICA DE LA POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES

La polimerización por vía de radicales libres es generalmente empleada para monómeros vinílicos, los cuales muchos de ellos se han estudiado detalladamente.

En la polimerización puede observarse tres etapas bien definidas y que son la iniciación, la propagación, y terminación; y entre ellas se encuentran reacciones de transferencia de cadena y reacciones de inhibición. En el proceso de polimerización todas estas etapas coexisten simultáneamente.

3.1.1. INICIACION

Es la primera etapa siempre y cuando el monómero se encuentra exento de inhibidor (3.1.5.) y se considera desde que el iniciador disociándose ataca los enlaces vinílicos del monómero aunque este ataque puede ser muy débil por la presencia de inhibidor ó la baja concentración de radicales generados por el iniciador. Cuan

do el sistema empleado es en solución es preferible disolver el iniciador primeramente en el disolvente.

La disociación de todos los iniciadores que generan dos radicales por molécula puede escribirse como:



R^\bullet representa el radical generado como puede verse en ec. (2.9), para el peróxido de dibenzoilo; k_d es la constante de disociación en un solvente en particular. Esta constante es también dependiente de la temperatura según la ecuación (3.2.).

$$k_d = A \cdot \exp.(-E_a/R.T) \quad (3.2)$$

donde A es una constante y E_a es la energía de activación.

La velocidad de disociación y de la iniciación son proporcionales a la concentración del iniciador y en el segundo caso se incluye la eficiencia.

$$V_d = - \frac{dI}{dt} = K_d \cdot I \quad (3.3)$$

$$I = I_0 \cdot \exp(-K_d.t) \quad (3.4)$$

$$V_i = - \frac{d}{dt} \frac{I}{I_0} = 2K_d.f I \quad (3.5)$$

La eficiencia incluida puede tomar diferentes valores para un iniciador a diferentes concentraciones de monómero ó solvente empleado. Esta eficiencia puede tener muchas explicaciones como la descomposición del iniciador por mecanismo que no producen radicales capaces de iniciar la polimerización o en caso contrario el radical generado de lugar a otras reacciones. Estas reacciones pueden ser:

- a) Interacción directa de radicales derivados del iniciador
- b) La etapa de terminación puede incluir un radical polímero y radical iniciador
- c) Reacción de los radicales con otros componentes del sistema

La directa interacción de los radicales se explica por el efecto de caja el cual considera a la molécula del iniciador situado en una estructura cristalina de la solución por lo que se encuentra rodeado por una cáscara o caja muy cercana a la molécula del solvente; por lo tanto los radicales generados se encuentran dentro de la caja y podrán difundirse al exterior (4).

Esta recombinación puede ocurrir en tres tipos diferentes:

- 1) **Recombinación Primaria.**- La cual ocurre casi inmediatamente después de la disociación cerca de 10^{-11} segundos, podría decirse que la molécula recién inicia su disociación y no llega a liberar completamente al radical.
- 2) **Recombinación Secundaria.**- Ocurrida dentro de 10^{-9} segundos. Los radicales liberados tienden a difundirse dentro de la cáscara del solvente y probablemente estos pueden encontrarse nuevamente antes de que puedan escapar.
- 3) **Recombinación Terciaria.**- Menos probable puesto que ocurre entre radicales que lograron escapar al cuerpo de la solución.

En general el comportamiento de la eficiencia de los iniciadores más utilizados se muestra en la Tabla (3.1.) y la fig. (3.1).

3.1.2. PROPAGACION

Es la etapa en la que los radicales que ya atacaron los dobles enlaces del monómero continúan la po-

TABLA 3.1. Eficiencia del Peróxido de Dibenzoilo en Diferentes Solventes (4)

Solvente	Eficiencia (%)
Acetato de Etilo	85
Ciclohexano	84
Cloruro de Etilo	65
Benceno	50
Etilbenceno	45
Ciclohexeno	39
Tetracloruro de Etileno	35

En el estireno la eficiencia puede llegar hasta un 80% a 60°C de temperatura (4).

limerización añadiendo cada vez una molécula de monómero, el radical se convierte en un radical polímero. La ecuación de crecimiento puede escribirse en forma general:



La ecuación de la velocidad de propagación:

$$V_p = - \frac{dM}{dt} = k_p P_n \cdot M \quad (3.7)$$

FIGURA 3.1. Eficiencia del AIBN en Estireno a 60°C(4)

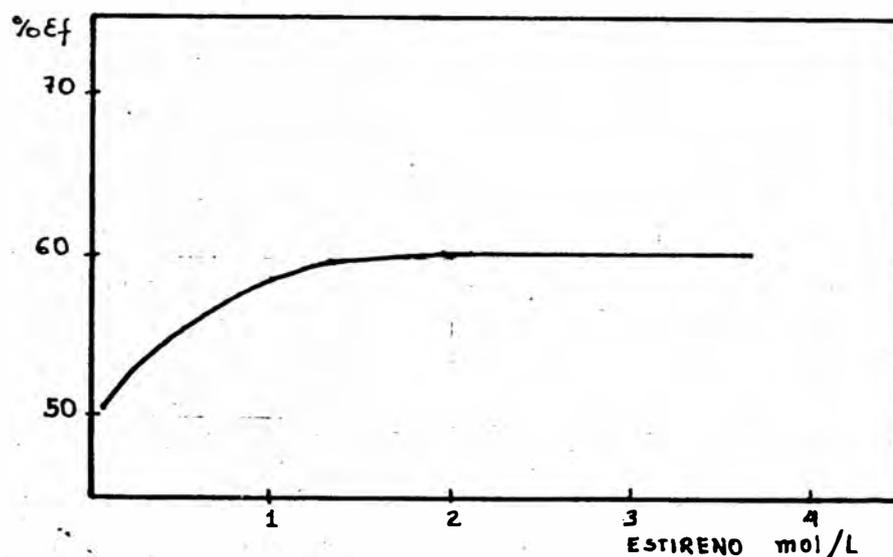


TABLA 3.2.- Velocidad de Iniciación de Polimerización de Estireno en Benceno a 60°C con PDB(2)

(M)mol/l	(I)10 ³ mol/l	Vel.Inic,mol/l,s
8.35	4.0	0.255
5.84	4.0	0.1734
3.33	4.0	0.0930
0.83	4.0	0.0185
0.41	4.0	0.0083

En este análisis cinético se hace la suposición que el valor de K_p es independiente del número de unidades de monómero que tenga el radical polímero; pero en un análisis detallado es de considerar que la reactividad varía con el tamaño molecular con el correspondiente cambio de K_p . En pequeños radicales (inicio) la reactividad también puede ser afectada por el grupo iniciador como por ejemplo los radicales a partir del PDB y el AIBN tienen diferentes estructuras. Por último puede considerarse la velocidad de producción de radicales es independiente de la concentración de monómero, los radicales activos todos atacan al monómero y la terminación de radicales sólo ocurre por interacción de radicales polímeros.

En vista de este proceso, la cinética de polimerización llega a ser de primer orden respecto al monómero, así como la dependencia de la velocidad de iniciación; y la concentración de radicales puede basarse siempre en que la recombinación de radicales primarios puede competir por la captura de monómero radicales ó si una apreciable fracción de radicales primarios conducen al proceso de terminación. En ambos casos la reducción de la concentración de monómero favorecerá la desaparición de radicales primarios y la velocidad de iniciación puede decrecer así como la con-

centración de radicales decrecerá y la velocidad de propagación será de mayor orden que la unidad.

La reacción de propagación envuelve dos reactantes; por eso no es posible tener valores únicos para k_p y decidir si la reactividad del radical polímero ó el monómero tienen la mayor influencia sobre la constante.

TABLA 3.3.- Velocidad de Propagación de Estireno con PDB en Benceno a 60°C(2)

M mol/l	I 10 ⁻³ mol/l	Rp I ^{0.5} M 10 ⁴
8.35	4.0	0.48
5.84	4.0	0.47
3.33	4.0	0.44
0.83	4.0	0.35
0.41	4.0	0.32)

Sobre el calor de polimerización es creado por la contribución de todas las reacciones elementales aunque en gran parte prevaleciendo las de propagación si las condiciones son tales que altos polímeros son producidos. Usualmente el crecimiento o propagación requiere de una energía de activación de solamente 5

kcal/mol y esta no varía grandemente con la temperatura. El calor de propagación está en el orden de 12 a 20 kcal/mol; para el poliestireno es de 16 kcal/mol.

También puede ocurrir que la ec.(3.6) tome sentido inverso, ec.(3.8) llamada reacción de despropagación la cual se incrementa rápidamente cuando la temperatura se convierte muy alta hasta llegar a que las velocidades de propagación y despropagación (degradación) sean iguales, este punto es llamado temperatura de techo (T_c):



así tenemos:

$$k_p [P^\circ] [M] = k(3.8) [P^\circ] \quad (3.9)$$

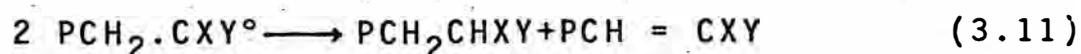
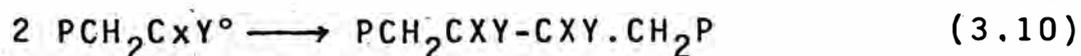
Altas viscosidades producidas por la conversión de monómero puede reducir la velocidad de propagación un cambio en la energía de propagación de 4-7 kcal/mol reduciría la constante de propagación a un factor tan bajo como 50, a altas conversiones hay significantes desviaciones de la dependencia de la velocidad de polimerización con la velocidad de iniciación.

La presión sobre la velocidad de reacción tiene

gran influencia cuando el proceso es acompañado por considerable cambio de volumen; para el estireno hay una reducción de volumen ó incremento de la densidad la velocidad de polimerización se incrementará al elevarse la presión a la vez que descende la producción de radicales desde el iniciador; esto es más significativo cuando el iniciador genera productos gaseosos.

3.1.3. TERMINACION

Ultima etapa en la formación de una molécula polimérica y esta puede tomar dos caminos, una por combinación ec.(3.10) y desproporción ec.(3.11).



En muchos casos como el estireno practicamente la terminación ocurre por combinación y la velocidad con que el radical polímero muere se expresa:

$$v_t = \frac{-d[\text{Pn}^\circ]}{dt} = 2K_t[\text{P}^\circ\eta]^2 \quad (3.12)$$

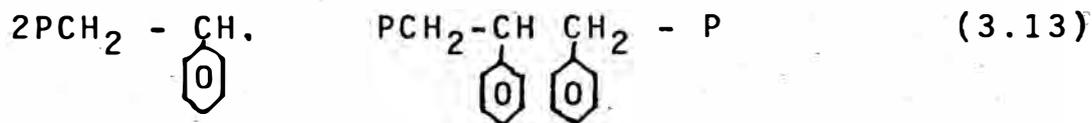
donde también se considera que la constante K_t no depende de la longitud de cadena; aunque tenga relativa im

portancia sobre los tipos de terminación mutua, la naturaleza de los radicales y la temperatura y la viscosidad principalmente.

En una copolimerización de monómeros puede darse un número de alternativas de $n(n+1)/2$ interacciones de radicales cada cual puede ser combinación ó desproporción; cada desproporción puede ocurrir por diferentes mecanismos como algunos de los radicales puede dar un átomo de hidrógeno al otro.

Para radicales pequeños la alternativa de reacción depende bastante con la estructura de estos y del iniciador el cual influirá sobre la reactividad de los radicales. La energía de activación para la combinación es casi cero y para la desproporción bastante pequeña.

El mecanismo de terminación del estireno es casi totalmente por combinación puesto que existen sólo dos átomos de hidrógeno que pueden reaccionar:



esto puede comprobarse con la distribución del peso

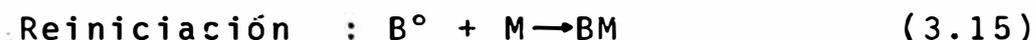
molecular para el poliestireno. Cuando se emplea AIBN como iniciador la desproporción se muestra con poca significancia entre 25 a 60°C.

La velocidad de terminación en polimerización por radicales en solución puede ser gobernado por la velocidad a la cual los radicales grandes pueden difundirse continuamente en la mezcla en reacción, este control de terminación por difusión da como consecuencia el efecto gel, el cual se detalla en secciones (4.2.1), este efecto gel produce un descontrol de las reacciones, generalmente puede decirse que para una conversión menor del 0.10 las velocidades de polimerización son uniformes. Altas conversiones las reacciones no se llevan en estado estacionario.

Este control por difusión puede ser demorado por reducción de la viscosidad de la mezcla reaccionante con un buen solvente para el polímero o reduciendo el peso molecular agregándole un poderoso agente de transferencia al sistema. El efecto gel puede incrementarse por un polímero preformado del sistema y así la viscosidad es alta antes de puesta en marcha o por adición de una pequeña cantidad de agente de reticulación como sucede en la copolimerización de estireno-divinilbenceno.

3.1.4. REACCIONES DE TRANSFERENCIA

Esta se manifiesta en dos etapas:



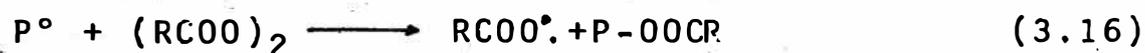
Normalmente A es un átomo de hidrógeno, halógeno ó un grupo de átomos. En la primera etapa la cadena en crecimiento atrapa el hidrógeno para generar un radical libre en la molécula del agente de transferencia y luego inicia la polimerización en otra molécula de monómero.

Si la probabilidad del radical B° para capturar un monómero es igual a que el radical polímero adquiere otra unidad más, la velocidad de polimerización es difícilmente afectada u el único efecto del proceso es reducción del peso molecular medio resultante. Otro efecto principal para pequeñas moléculas es la formación de mayor número de macromoléculas por cada radical iniciador y su diferencia con el proceso de disociación del iniciador es que éste genera pares de radicales mientras que el agente de transferencia genera radicales simples.

Generalmente, la transferencia requiere energía de activación; por lo que también se ve beneficiada con la temperatura. Las reacciones de transferencia podemos separarlas en:

A) Transferencia al Iniciador

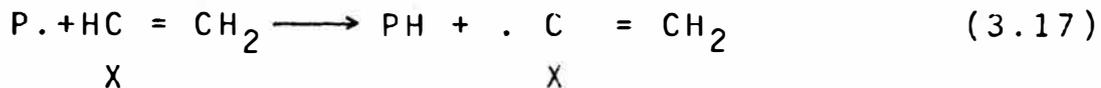
Puede considerarse como una disociación inducida del iniciador. Algunos diacil peróxidos son los más susceptibles de transferir y por ello cuando no se desea transferencia es preferible el uso de AIBN,



Generalmente, los radicales producidos en ec.(3.16) con la pérdida de CO_2 vuelven a iniciar la polimerización eficientemente.

Para una concentración fija de iniciadores la velocidad de polimerización puede ser modificada por la adición de un segundo iniciador. Esta forma de trabajo se aplica a reacciones de transferencia entre poliestireno y otros monómeros vinílicos.

C) Transferencia al monómero



X representa un grupo característica de algún monómero vinílico, como el anillo bencénico para el estireno.

Como puede apreciarse el radical activo generado mantiene el doble enlace, así de esta manera la molécula polimérica puede ser atendida por otro radical iniciador o radical polímero y continuar la polimerización por el otro lado de la molécula.

C) Transferencia al polímero

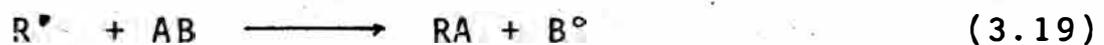
Esta origina principalmente ramificaciones, por ello la medición de estas reacciones lleva a establecer la proporción de transferencia al polímero. Cuando es deseadas las ramificaciones suele introducirse algunos grupos mercaptanos que incrementan la reactividad de un polímero a la transferencia.

Si esta formación de ramificaciones es muy frecuente y pares de radicales polímeros se combinan resultara polímeros reticulados (insolubles) aunque son raramente obtenidos con monómeros con un solo doble enlace. Para monóme -

ros con dos dobles enlaces es posible que radicales iniciadores ataquen a ambos; pero cuando sólo uno reacciona el otro queda pendiente en el cual puede haber transferencia y finalmente dar estructuras mucho más complejas.

D) Transferencia de Radicales Primario.-

Al existir agente de transferencia se produce una competencia del monómero y el agente por los radicales.



En la ec.(3.19) resulta que el grupo del iniciador no se incorpora a la molécula polímero y es cambiado por el grupo del agente de transferencia. En algunos casos, es posible encontrar la relación de competencia por simple comparación de la proporción de radicales generados y los incorporados al polímero.

Las reacciones de transferencia influyen enormemente en la longitud cinética de cadena y esta influencia se describe con la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n,0}} + C_x \frac{X}{M} \quad (3.20)$$

esta expresión esta limitada a casos donde $P_n,0$ es constante; en caso contrario cuando la terminación puede ocurrir por combinación y desproporción, la ecuación se convierte en:

$$\frac{1}{P_n} = A \frac{R_p}{M^2} + \sum C_x \frac{X}{M} \quad (3.21)$$

$$A = (K_{tc} + 2 K_{td}) / 2 K_p^2$$

$$\sum C_x = C_M + C_I \frac{I}{M} + C_S \frac{S}{M} + C_P \frac{P}{M}$$

P_n = es el peso molecular obtenido en presencia de agente de transferencia X

$P_n,0$ = peso molecular obtenido en ausencia de agente de transferencia

K_{td}, K_{tc} Constantes de terminación por desproporción y combinación respectivamente.

M, I, P, S Es la concentración de monómero, iniciador, polímero y solvente

C_M, C_I, C_P, C_S Son las siguientes constantes de transferencia

3.1.5. REACCIONES DE INHIBICION

Muchos monómeros son capaces de polimerizar sin la necesidad de un iniciador inclusive a tempera-

turas moderadamente bajas lo que hace dificultoso su almacenaje y transporte por períodos largos. Este problema se resuelve al adicionar pequeñas cantidades de inhibidores cuya función es capturar los radicales formados por períodos largos ya que son muy estables; una vez agotado este las reacciones de polimerización pueden seguir curso normal como si nunca hubiesen estado en el inhibidor.

La facultad de mantenerse como un radical estable puede permitir actuar con otro radical por combinación y eliminar los centros activos.



Por lo tanto antes de la polimerización habrá un período de inhibición y este será proporcional a la cantidad de inhibidor inicialmente presente, la velocidad de consumo es independiente de su concentración y por consiguiente es de orden cero.

$$- dZ/dt = K_Z \quad (3.23)$$

En algunos casos, la inhibición no será tan efectiva y no destruirá todos los centros activos y la polimerización tomará lugar a velocidad muy baja de la normal. De aquí surgen tres alternativas:

- 1° Todos los centros activos son destruidos y la polimerización no ocurre.
- 2° Los centros activos son parcialmente destruidos originando parcial polimerización.
- 3° Los centros activos no son destruidos. El inhibidor es consumido, la polimerización procede a ritmo normal.

Cuando los inhibidores son débiles se les llama retardadores cuya función solo interfiere en el crecimiento y terminación.

3.2. ESTUDIO CINETICO DE LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO POR RADICALES LIBRES EN FASE HOMOGNEA(masa)

Si bien es cierto que existe un modelo fundamental en el cual muchos autores (investigadores) se basan para los estudios de la polimerización; este modelo no reproduce exactamente el comportamiento de las reacciones, teniendo en cuenta cuando se formuló las etapas (iniciación, propagación y terminación) se hicieron algunas consideraciones hipotéticas. Por ello las limitaciones y correcciones solo pueden llevarse a cabo mediante la experimentación (cap. IV); además para cada sistema de polimerización (masa, solución, etc.) el desarrollo no es el mismo y en cada caso ha

brá desviaciones características al modelo.

En el presente trabajo el producto se obtiene por sistema heterogéneo (suspensión) el cual podemos considerarlo como si fuera en masa pero repartido en pequeños volúmenes; por esta razón se hará un previo estudio de un sistema en masa.

La aplicación de las ecuaciones del modelo para el estireno se delimitan para bajas conversiones que pueden estar entre 9 a 20% según sea la temperatura y concentración de iniciador empleado.

El modelo se basa fundamentalmente en que las ecuaciones escritas para cada una de las etapas con sus respectivas consideraciones son válidas y visto que las tres etapas se presentan simultáneamente en todo el desarrollo de la polimerización, se puede decir que hay un equilibrio en los que las velocidades de iniciación y de terminación se igualan para llegar a un estado estacionario de tal manera que así como radicales polímeros van muriendo, radicales iniciadores se van generando.

$$V_i = V_t \quad (3.24)$$

Reemplazando las ec.(3.5) y (3.12) se tiene:

$$2 K_d \cdot f \cdot I = 2 k_t P_n^2 \quad (3.25)$$

Por lo expuesto en (3.1.3) el tamaño del radical no tiene ninguna influencia y el comportamiento será igual que un radical naciente $P_n' = R'$; despenado de la ec. (3.25)

$$P_n' = R' = (K_d \cdot f / k_t)^{0.5} \cdot I^{0.5} \quad (3.26)$$

Reemplazando en las ec. (3.4) y (3.6) se tiene:

$$P_n' = (k_d \cdot f \cdot I_o / K_t)^{0.5} \exp(-K_d \cdot t / 2) \quad (3.27)$$

$$V_p = \frac{-dM}{dt} = K_p M \left(\frac{K_d \cdot f \cdot I_o}{K_t} \right)^{0.5} \exp(-K_d \cdot t / 2) \quad (3.28)$$

Integrando la ec.(3.28) se tiene:

$$M = M_0 \exp \left(2 K_p (f \cdot I_o / K_d \cdot K_t)^{0.5} \right. \\ \left. (\exp(-K_d \cdot t / 2) - 1) \right) \quad (3.29)$$

De esta manera se ha podido conseguir todas las variables en función del tiempo así mismo hacer cálculos teóricos de su variación mediante un programa de computadora.

3.2.1. ELECCION DE CONSTANTES DE VELOCIDAD

La diversidad de valores para las constantes de

velocidad de propagación del estireno encontrada por muchos autores es consecuencia de muchos factores que hacen diferentes cada experiencia, así tenemos:

- 1) El grado de conversión al cual se llega, aunque pueda parecer insignificante conseguir conversiones de 0.09 ó 0.20.
- 2) El sistema de polimerización empleada ya sea masa, solución emulsión y por cierto en suspensión uno de los más dificultosos ; se le trata como en masa
- 3) La pureza del monómero; cada fabricante produce estireno con diferentes contenidos de impurezas.
- 4) El iniciador empleado, su eficiencia, ó si la polimerización es netamente térmica (sólo por acción de la temperatura, sin iniciador).
- 5) El control de las variables, temperatura, presión etc. de las cuales depende el desarrollo de la polimerización, como fue tratado por el estireno presiones bajas cercanas a la atmósfera no se afecta grandemente.
- 6) Por último también puede mencionarse que es muy determinante el tipo de ensayo que se hace para dicha evaluación así como calor liberado, mediciones espectroscópicas, reducción de volumen, etc. los resultados arrojarán valores diferentes.

Una dificultad fuera de la experiencia consiste en que evaluar una constante implica haber calculado otro parámetro; así por ejemplo la constante de iniciación puede ser medida a partir del período de inhibición cuando se emplea un inhibidor.

$$\text{Longitud período de inhibición} = I / \text{veloc. de inic.}$$

Medir exactamente el período donde ocurre la inhibición es un problema puesto que cuando la concentración de inhibidor es bastante baja, tanto este como el monómero pueden competir por los radicales generados y convertirse en solo un retardador. Una regla (4) para ayudar a este cálculo específica que el verdadero período de inhibición es aquel tiempo necesario para que la velocidad de polimerización esté en un 64.8% de su valor final; lo que también implicaría un conocimiento de la velocidad de polimerización.

La tabla (3.4) muestra algunos datos para las constantes de propagación y terminación a diferentes temperaturas. Tres grupos que corresponden a diferentes ensayos no detallados por Bandrup (1).

Estos grupos de constantes se encuentran graficados en la fig.(3.2) y (3.3). El primer grupo co -

TABLA 3.4. Constantes de Propagación y Terminación para el Estireno.

Kp s/mol	Kt s/mol	$K_p/K_t \cdot 10^6$	T °C
.13.2	33.2	0.397	0
-	--	0.538	10
44.0	47.5	0.926	25
55.0	50.5	1.089	30
123.0	64.9	1.895	50
176.0	72.0	2.444	60
<hr/>			
63.	--	--	35
.96.0	00	00	40
151.0	--	--	50
223	--	--	50
270	--	--	55
376	--	--	60
<hr/>			
51.0	--	--	30.5
120.5	--	--	40.5
300(291)	--	--	50.2
357	--	--	70.9

responde a polimerización con fotoiniciación con muchos períodos de elevación y descenso de la concentración de radicales; los dos grupos restantes corresponden a sistemas en emulsión (1).

Para la disociación existe mayor uniformidad en la evaluación; datos sobre el particular se encuentran en la tabla (3.5) y graficados en la fig (3.4).

TABLA 3.5. Constantes de Disociación de PDB y AIBN en Estireno

Iniciador	T°C	Kd 1/s	E _a KJ/mol
P.D.B.	34.8	3.89×10^{-8}	136.5
	49.4	5.28×10^{-7}	
	61.0	2.58×10^{-6}	
	74.8	1.83×10^{-5}	
	100.0	4.58×10^{-4}	
AIBN	50.0	2.97×10^{-6}	127.6
	70.0	4.72×10^{-5}	

Estas constantes pueden correlacionarse a partir de la ec (3.2) $k_d = 6.148 \times 10^{15} \cdot \exp(-136.56/RT)$ para el peróxido (PDB)

$K_d = 1.29 \times 10^{15} \cdot \exp(-127.6/RT)$ para el AIBN

Las constantes de transferencia presentan una diversidad de valores puesto que su evaluación es mas dificultosa, en muchos casos se da un rango.

FIGURA 3.2. Constantes de Propagación para el Poliestireno

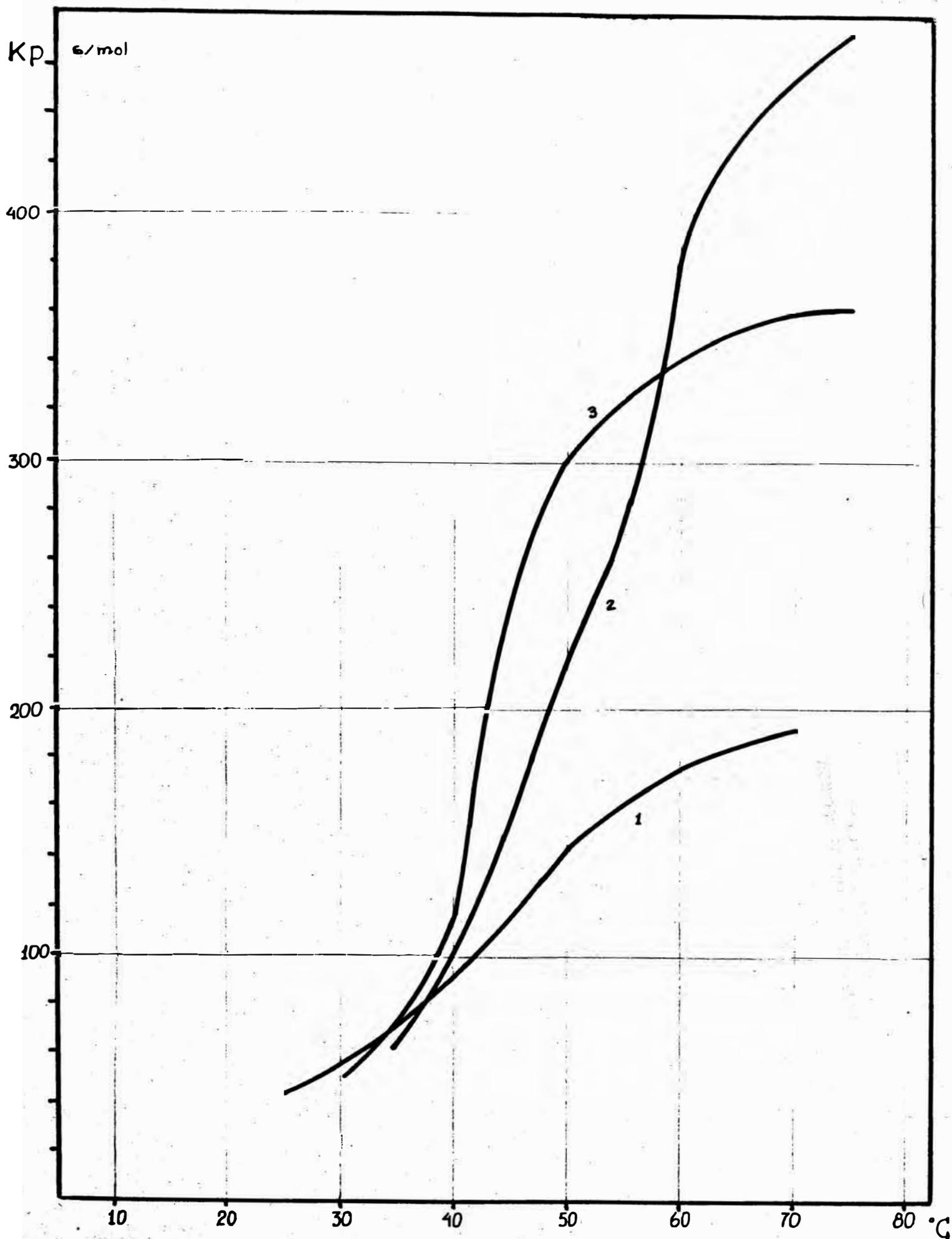


FIGURA 3.3. Constantes de Terminación para el Estireno
 $K_t \times 10^{-6}$

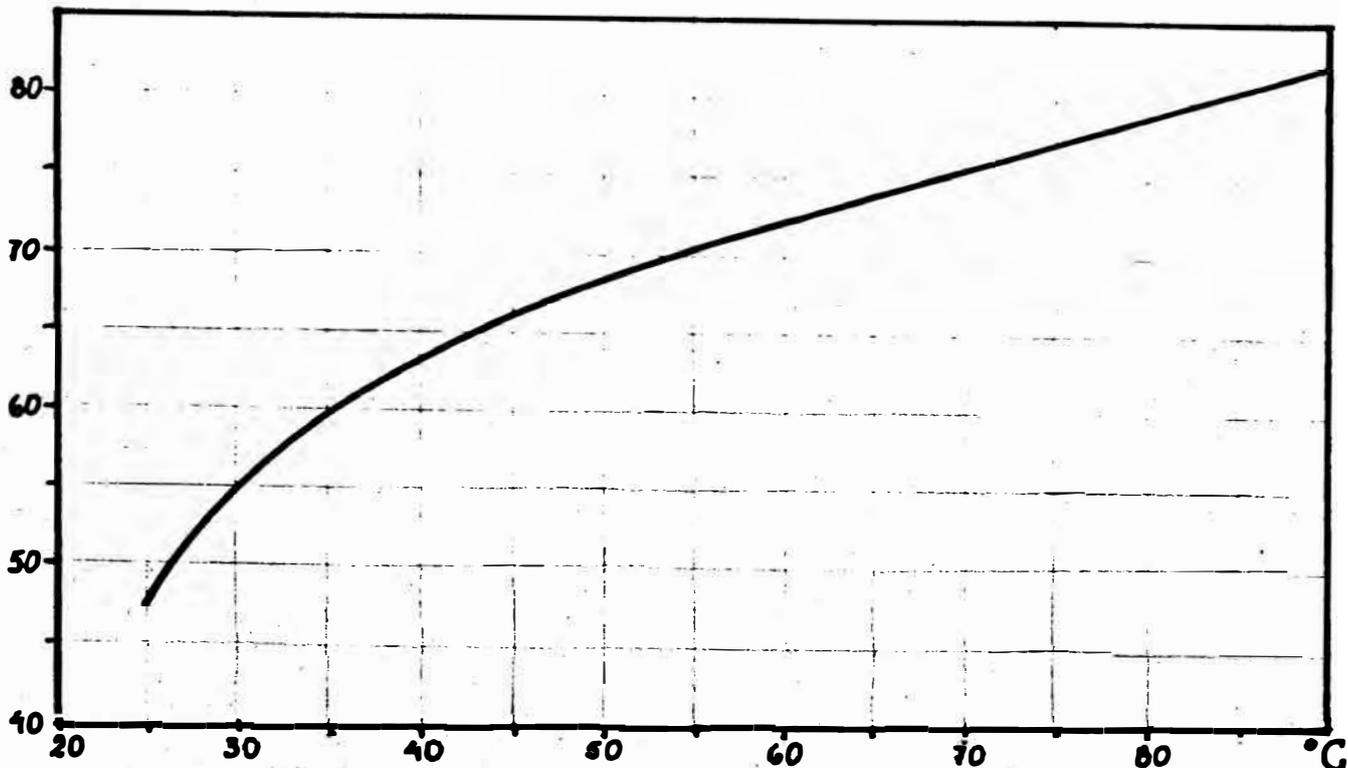


TABLA 3.6. Constantes de Transferencia de Radicales de Estireno

Transf. de Estireno	T°C	$C_x \cdot 10^4$	
al estireno	0	0.108	
	25	0.279-0.35	
	50	0.35 -0.65	
	60	0.6 -0.92	
	70	0.6 -1.16	
	80	0.7 -1.8	Hidroperóxido
	90	0.85 -1.5	peróxido
al poliestireno	100	1.72 -1.83	
	50	1.9 -4.5	
	60	0.8 -15.0	
	73	1.0	peróxido

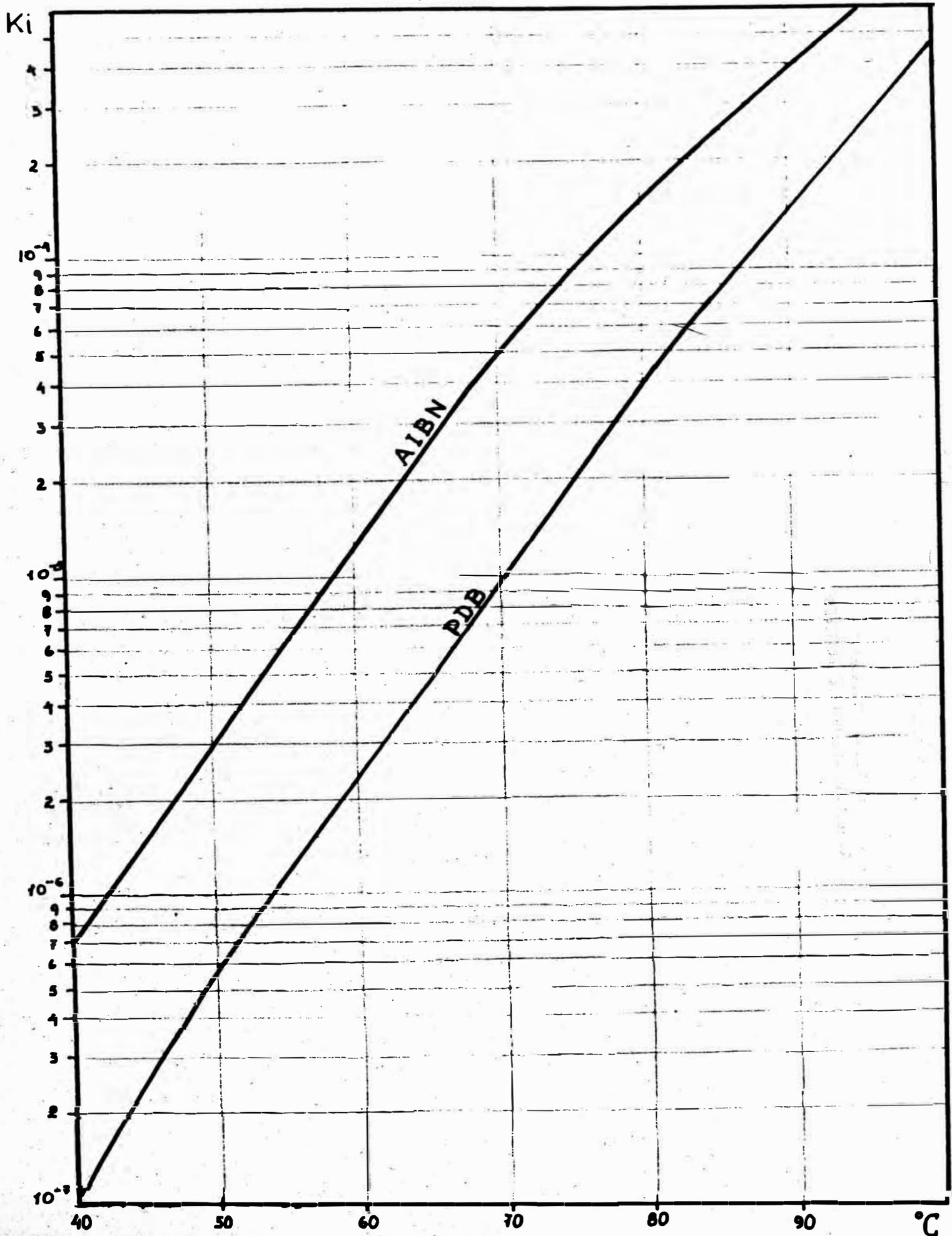
85.5	1.4
90	5.8
100	2.0 grupos medios
110	9-0

Nota.- Las constantes pueden ser algo más como 16×10^{-4} a cualquier temperatura.

al peróxido de dibenzoilo	22	0.1	foto iniciación
	50	0.13	
	60	0.048-0.10	
	70	0.12 -0.18	
	80	0.13	
al benceno	35	3.9	Solución
	40	5.8	solución
	60	0,029	termica
	70	5.50	peróxido
	75	6.67	peróxido
	80	1.21	peróxido
al CCl ₄	100	0.184	térmico
	60	69	telomerización
		98	Inic. peróxido
		122	Inic. térmica
	76	18	Inic. peróxido
	80	133	
	95	148	
100	185	Inic. Térmica	

Es claro notar que las constantes de transferencia son bastante bajas respecto a las que presenta un agente de transferencia muy empleado (CCl₄); por lo que puede decirse que la transferencia al monómero, polímero e iniciador es despreciable.

FIGURA 3.4. Constantes de Disociación de Peróxido de Dibenzoilo y AIBM en Estireno



Haciendo uso de las constantes de las fig.(3.2), (3.3) y (3.4) en las ecuaciones cinéticas se logra calcular la conversión respecto al tiempo graficados en las fig: (3.5), (3.6) y (3.7) con diferentes porcentaje de iniciador. La tabla (3.8) muestra las velocidades de reacciones que ocurren en la polimerización. Todos estos cálculos fueron para una conversión aproximada de 0.35.

TABLA 3.7. Equivalencias de % en peso de Iniciador y. Concentración Molar Disuelto en Estireno (M = 8.65 molar)

Iniciador	% peso	I molar
Peróxido de Dibenzoilo	0.5	0.01860
	1.0	0.03720
	1.5	0.05581
	2.0	0.07441
	2.5	0.09302
AIBN	1.35	0.07441
	1.45	0.08000
	2.0	0.10990

FIGURA 3.5. Conversión del Estireno a 50°C con Diferentes Porcentajes de PDB

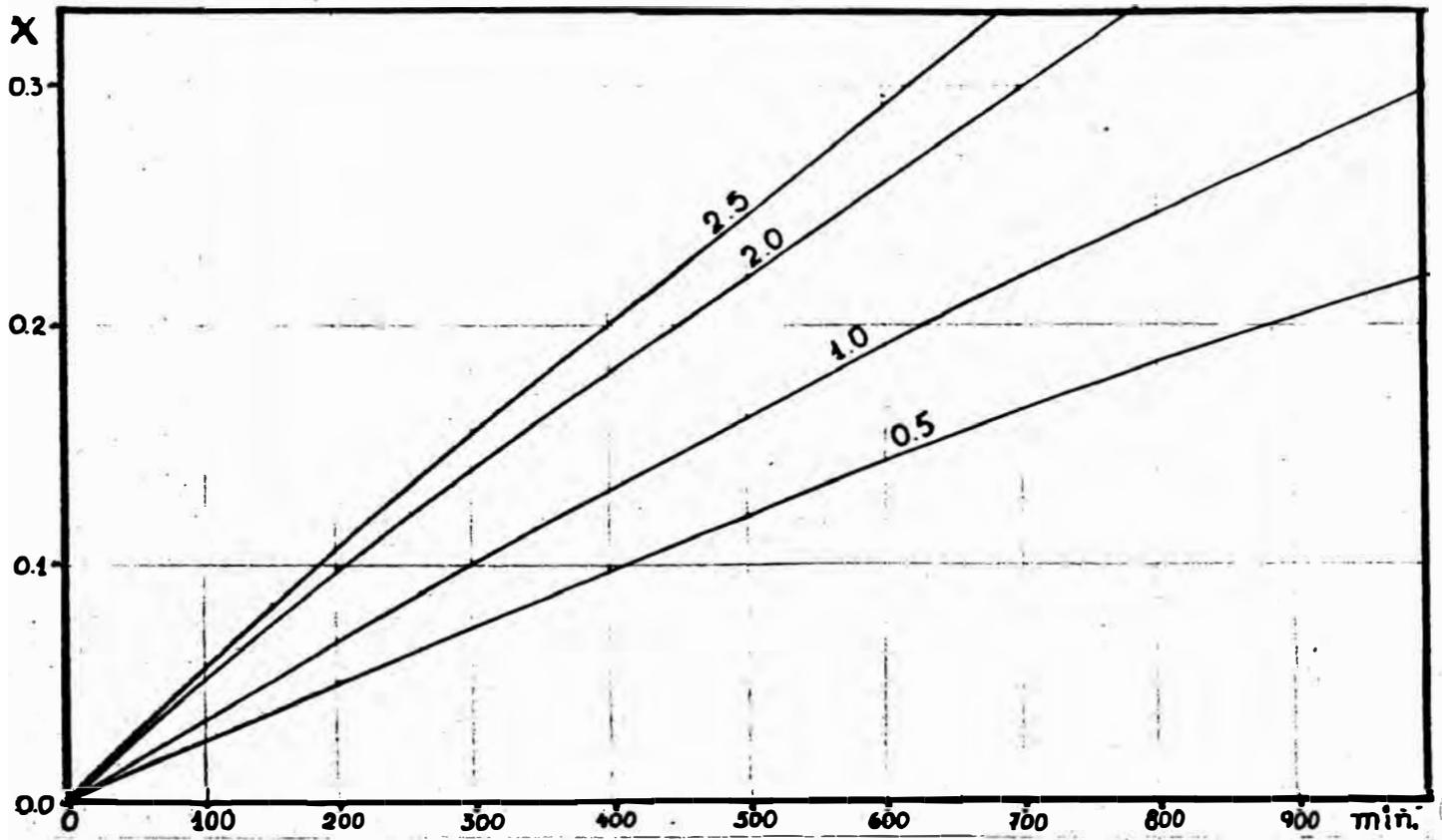


FIGURA 3.6. Conversión del Estireno a 60°C con Diferentes Porcentajes de PDB

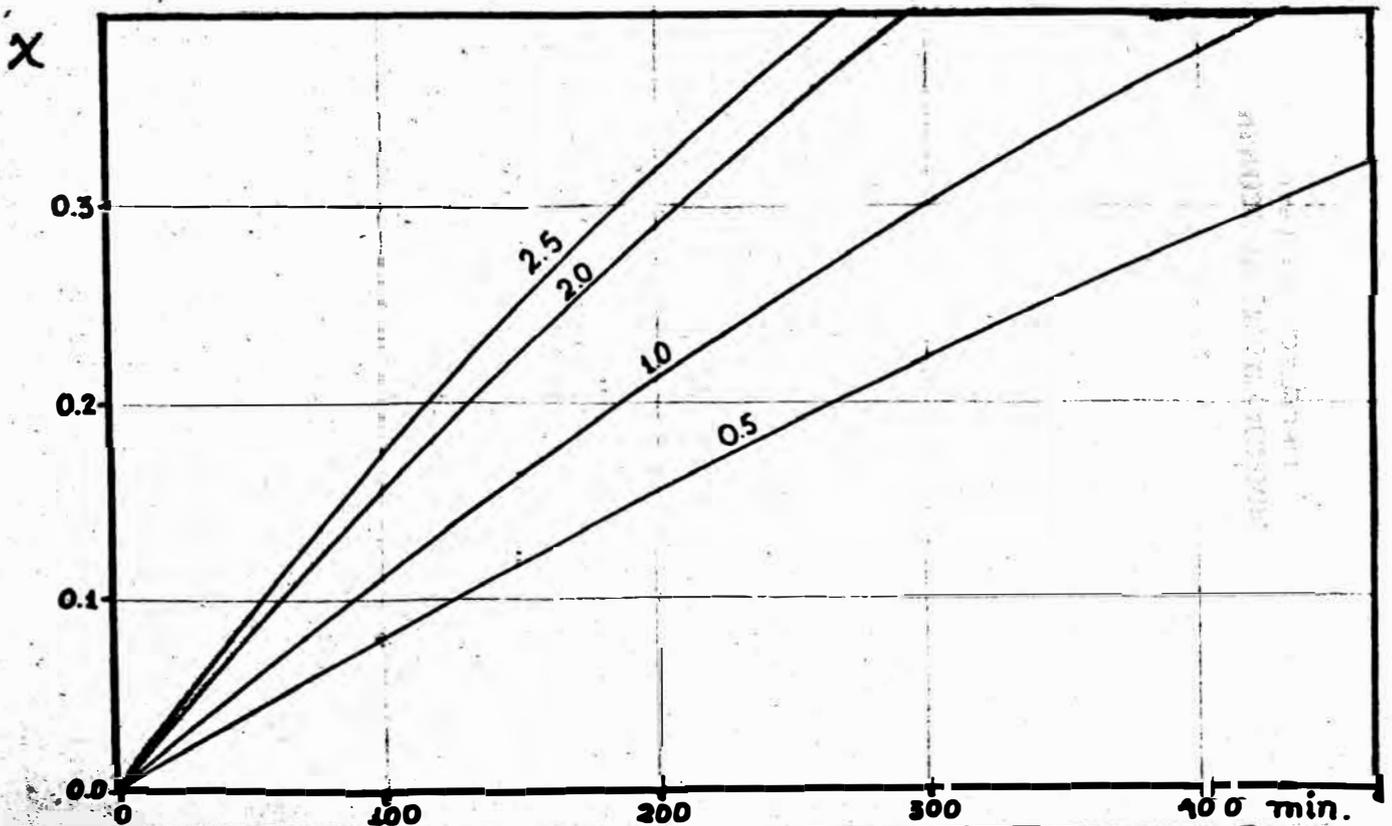


FIGURA 3.7. Conversión del Estireno a 70°C con diferentes porcentajes de PDB.

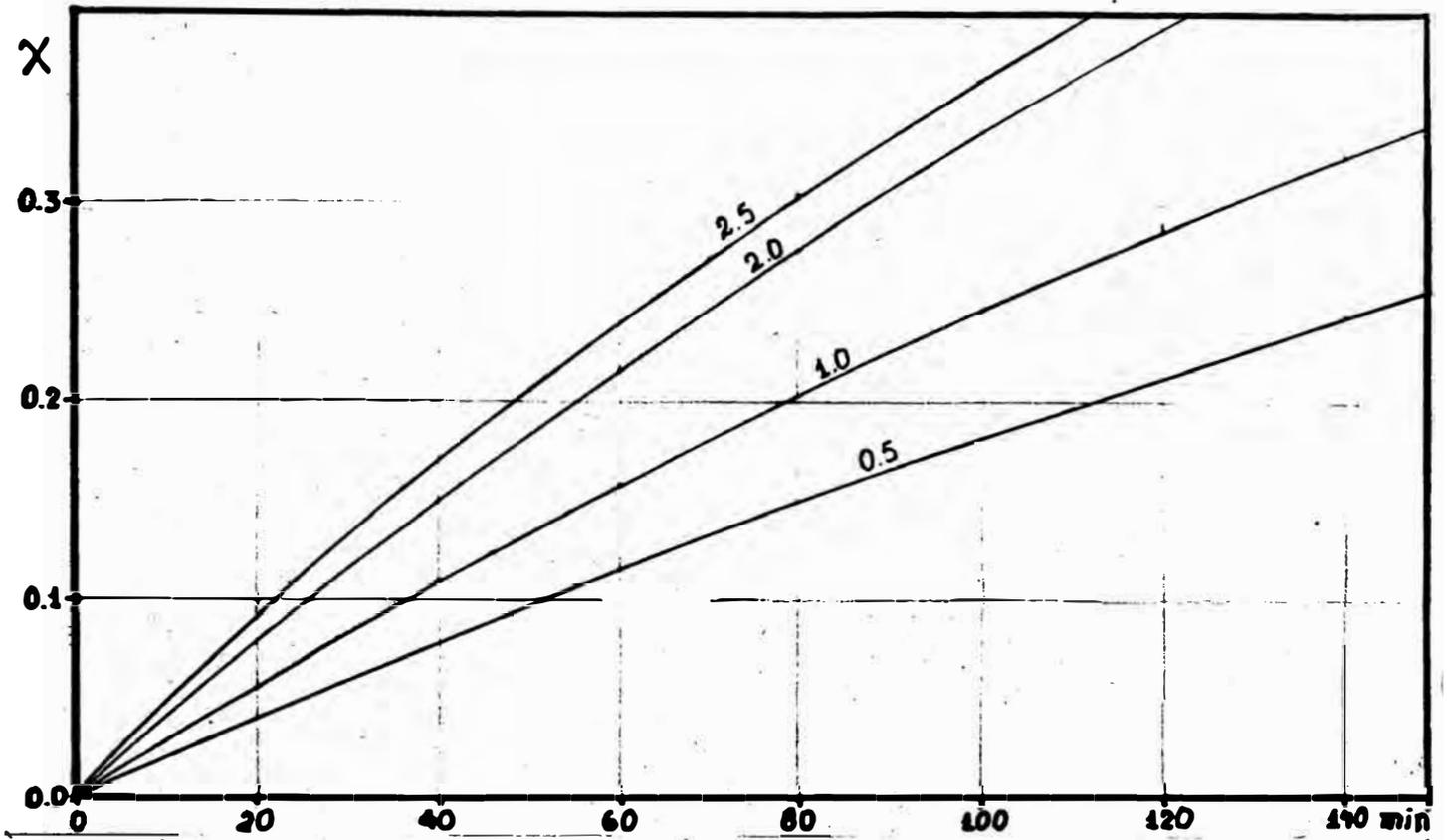


TABLA 3.8. Rango de Velocidades de Propagación, Iniciación y Concentración de Radicales en Estado Estacionario entre 0 y 0.35 de Conversión.

T °C	%I	$V_p \cdot 10^5$	$V_i \cdot 10^8$	$R' \cdot 10^3$
Con Peróxido				
50	0.5	1.84 - 1.23	1.27 - 1.23	0.96 - 0.93
	1.0	2.60 - 1.79	2.54 - 2.45	1.36 - 1.34
	1.5	3.18 - 2.02	3.81 - 3.68	1.67 - 1.64
	2.0	3.68 - 2.30	5.09 - 4.92	1.93 - 1.91
	2.5	4.11 - 2.58	6.36 - 6.19	2.16 - 2.13
60	0.5	6.21 - 3.95	5.24 - 4.33	1.90 - 1.84
	1.0	8.78 - 5.31	10.4 - 9.91	2.69 - 2.62

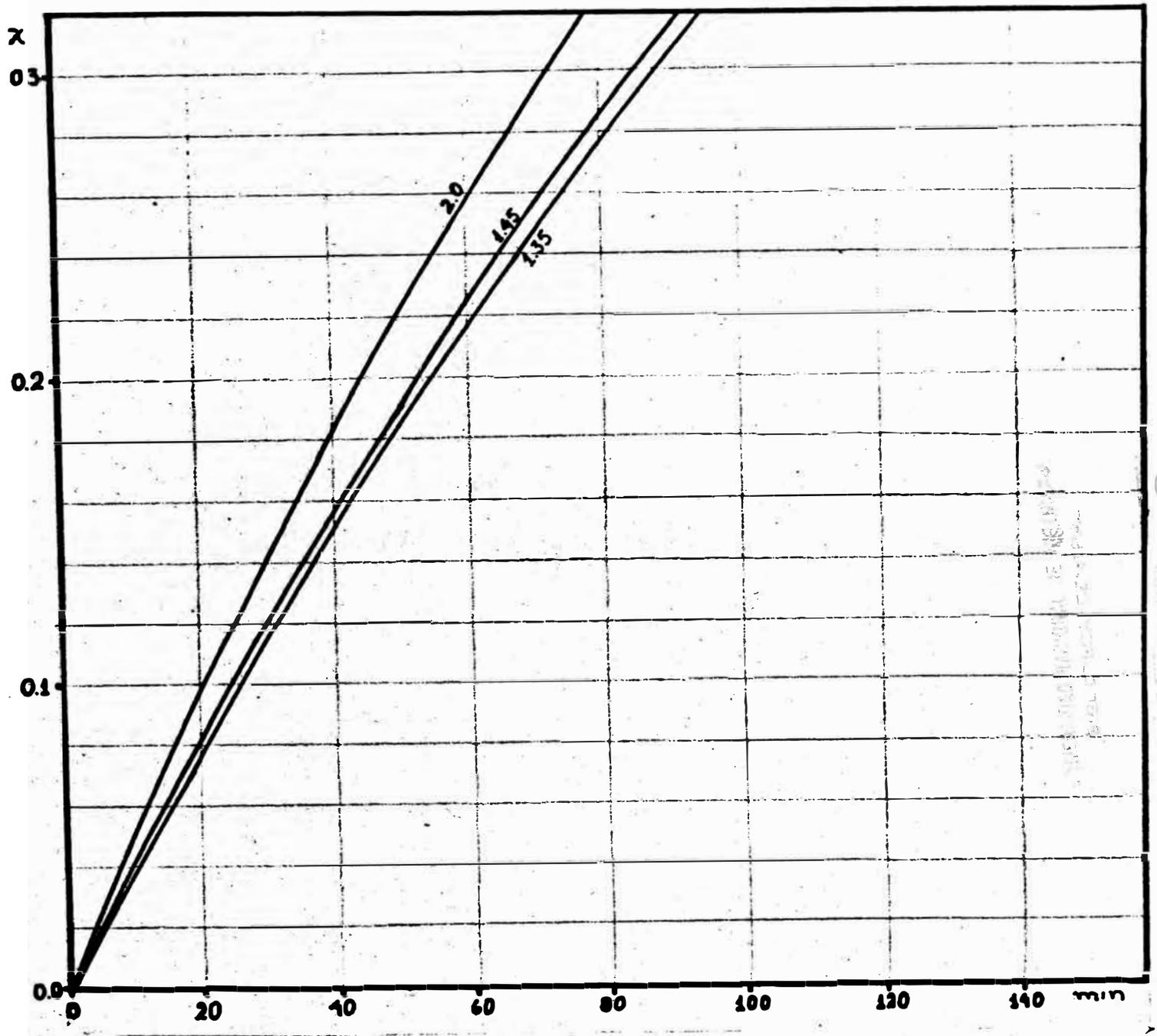
	$V_p \times 10^4$	$V_i \times 10^7$	$R \cdot 10^8$	
	1.5	1.07 - 0.67	1.57 - 1.50	3.30 - 3.23
	2.0	1.24 - 0.77	2.09 - 2.02	3.81 - 3.74
	2.5	1.38 - 0.86	2.63 - 2.53	4.26 - 4.19
70	0.5	1.49 - 0.95	2.23 - 1.98	3.83 - 3.60
	1.0	2.11 - 1.28	4.46 - 4.05	5.41 - 5.16
	1.5	2.59 - 1.64	6.69 - 6.23	6.63 - 6.40
	2.0	2.99 - 1.80	8.93 - 8.41	7.66 - 7.40
	2.5	3.34 - 2.06	11.1 - 10.5	8.56 - 8.31
Con	AIBN			
60	1.35	3.03 - 1.86	12.5 - 11.3	9.31 - 8.89
	1.45	3.14 - 1.89	13.4 - 12.2	9.66 - 9.22
	2.0	3.68 - 2.27	18.4 - 17.1	11.3 - 10.9

Como puede apreciarse claramente la velocidad de propagación e iniciación descienden a medida que transcurren la polimerización, siendo la velocidad de polimerización mucho más grande que la de iniciación (más de 1000 veces). La concentración de radicales sufre menos variación estando alrededor de 10^{-8} .

3.2.2. MASAS MOLECULARES

Uno de los fenómenos en la polimerización es que el producto no tiene peso molecular uniforme por lo que suele hablarse de la polidispersidad del polímero en el

FIGURA 3.8. Conversión de Estireno a 60°C con Diferentes Porcentajes de AIBN



cual existe un rango de peso molecular obtenido. El peso molecular medio en número (M_n) o peso molecular medio en peso (\bar{M}_w) están referidos al promedio ya sea en número de moles o el peso de cada una de las fracciones. Esta polideispersidad es consecuencia de que en cada instante no se produce el mismo grado de polimerización (DP_n : número de unidades de monómero por macromolécula); este a su vez es determinado por la relación de cuan rápido ocurre la adición de unidades con respecto a la terminación y se le conoce como longitud cinética de cadena (ν)

ν = veloc. de polím/veloc.de term.

$$\nu = V_p/V_t = V_p/V_t \quad (3.30)$$

Según las formas de terminación se tiene el grado de polimerización:

$$D_{pn} = \nu \quad \text{por desproporción} \quad (3.31)$$

$$D_{pn} = 2\nu \quad \text{por combinación} \quad (3.32)$$

para el estireno solo ocurre la combinación; ordenado las ec, (3.5), (3.7) y (3.32) se tiene:

$$D_{pn} = \frac{K_p}{(K_d \cdot f \cdot K_t)^{0.5}} \cdot \frac{M}{I}^{0.5} \quad (3.33)$$

Sabiendo que el peso molecular del estireno es 104.14 y despreciando los grupos radicales incluido en el po-

límero; el peso molecular de este será:

$$\text{peso molecular} = 104.14 DP_n \quad (3.34)$$

Los pesos moleculares medios en número o en peso pueden ser tan diferentes entre sí; así como también la distribución obtenida a partir de cálculos teóricos poco se asemeja a lo que puede ocurrir experimentalmente.

FIGURA 3.9. Grados de Polimerización de Estireno a 50°C a Diferentes Porcentajes de PDB.

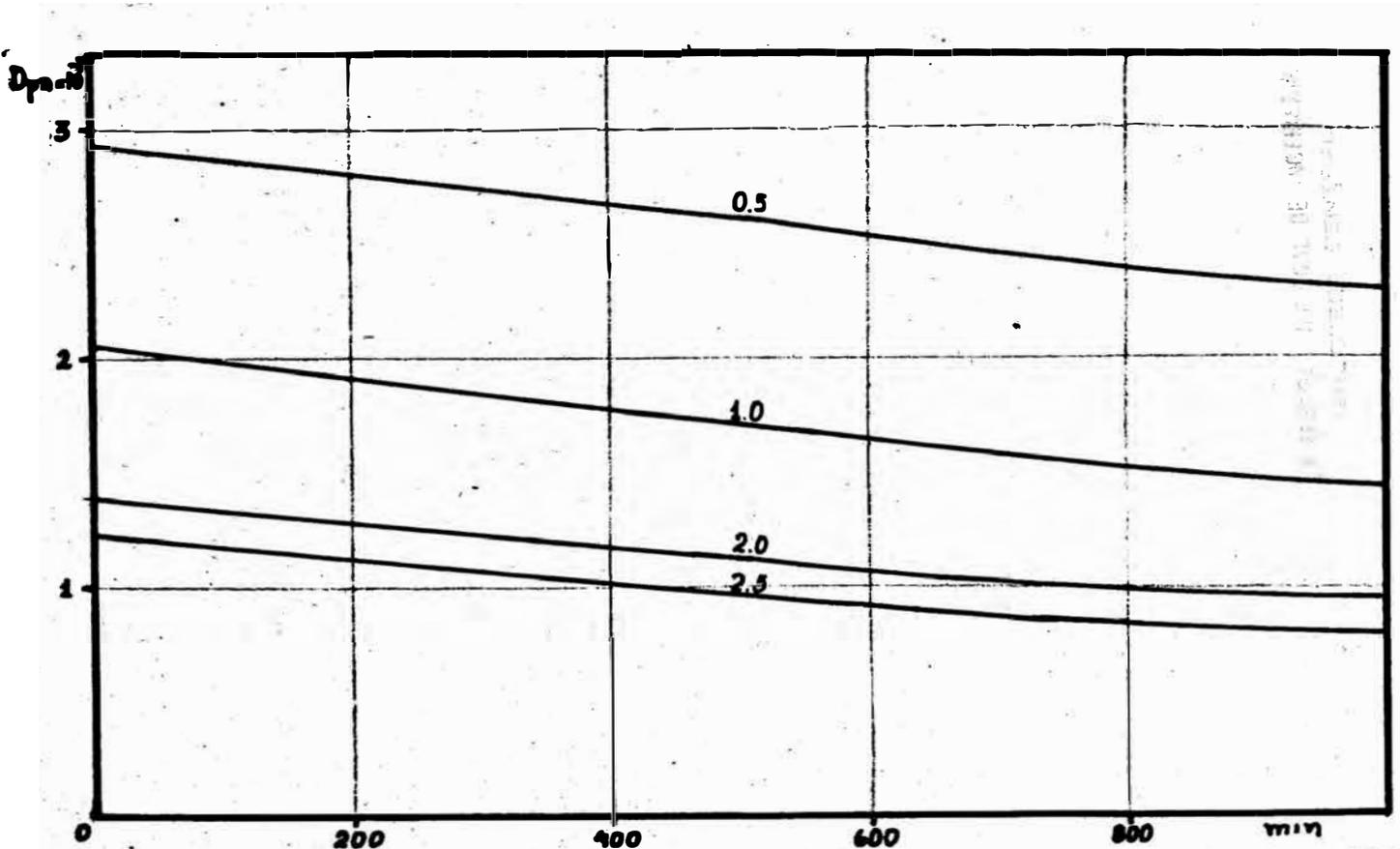


FIGURA 3.10.- Grados de Polimerización de Estireno a 60°C
Diferentes Porcentajes de PDB.

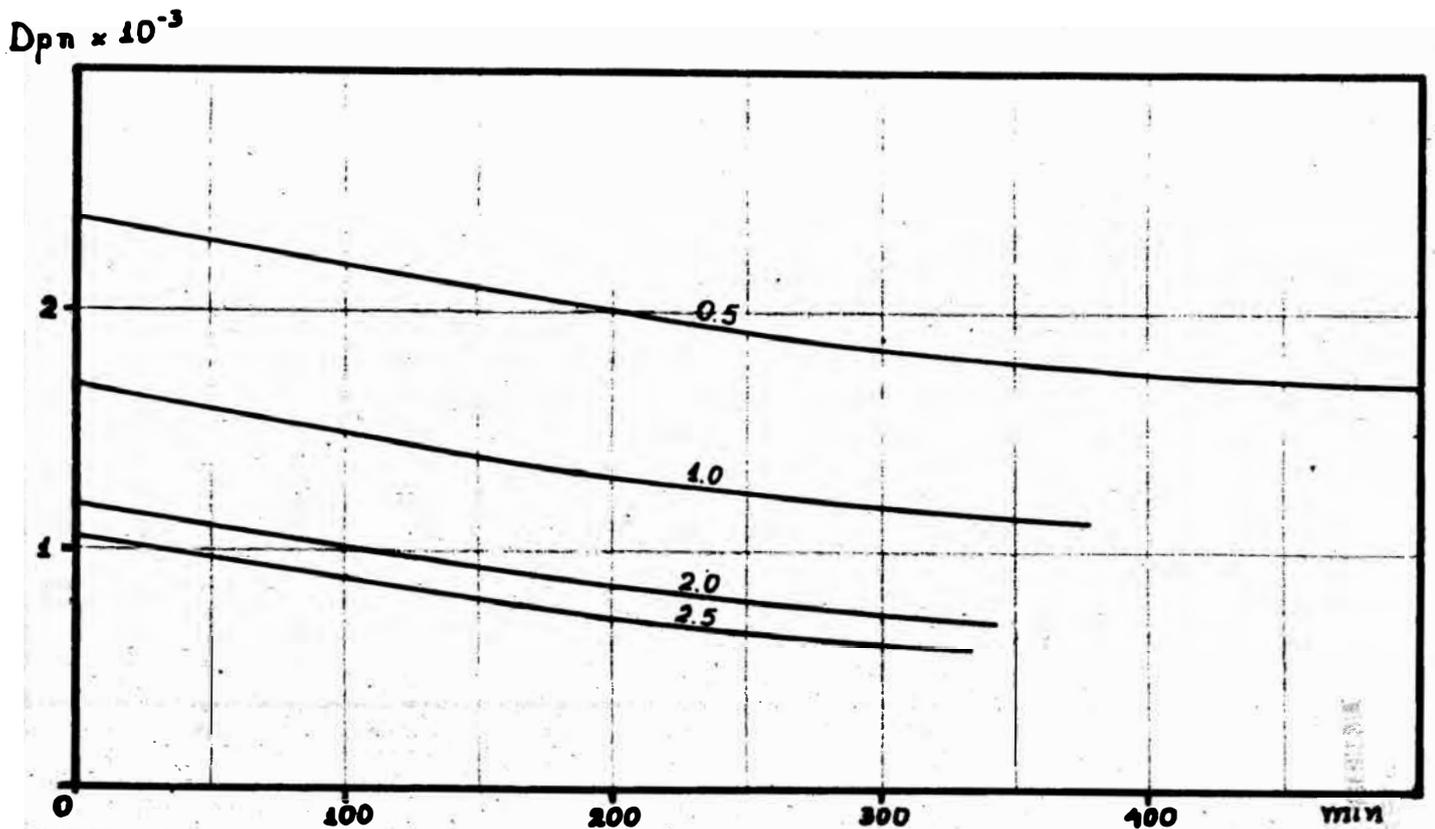


TABLA 3.9.- Pesos Moleculares medios (Teóricos) de Poliestireno Empleando Peróxido de Dibenzoilo

T °C	% I	Conversión	\bar{M}_n	\bar{M}_w
50	0.5	0.3497	241,254	252,857
	1.0	0.3717	172,262	175,051
	1.5	0.3732	140,210	142,555
	2.0	0.3690	121,593	123,587
	2.5	0.3613	109,247	110,957

FIGURA 3.11. Grado de Polimerización de Estireno a 70°C a diferentes Porcentajes de PDB.

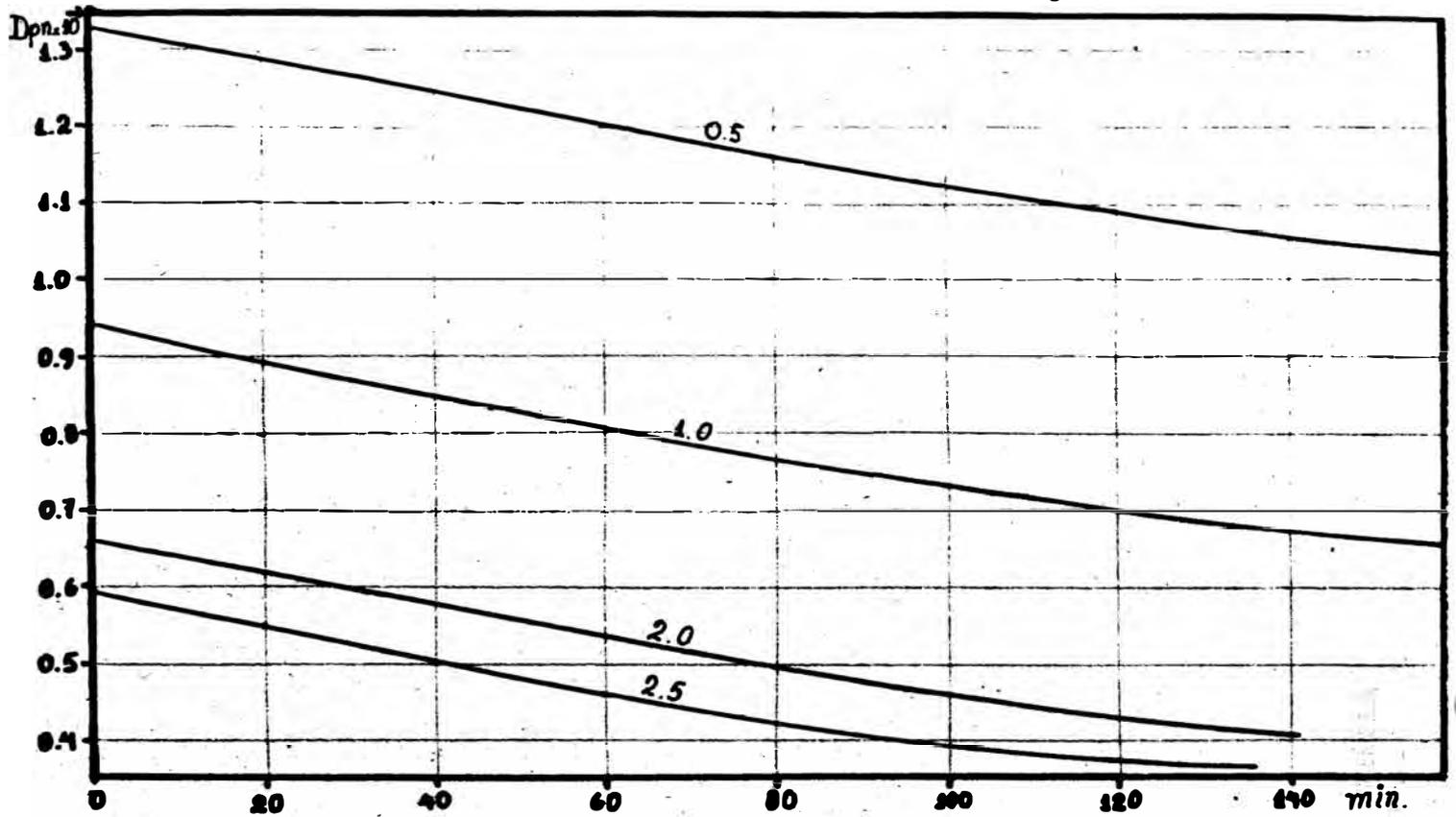
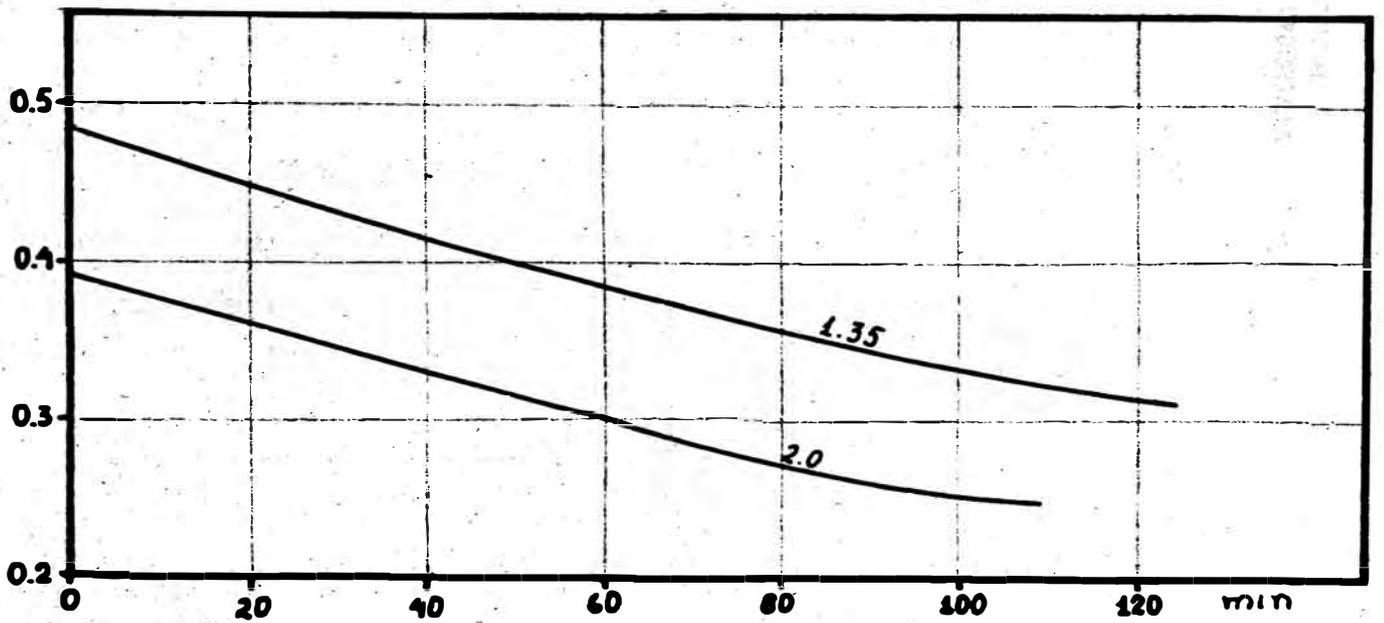


FIGURA 3.12. Grados de Polimerización de Estireno a 60°C a Diferentes Porcentajes de AIBN.



60	0.5	0.3337	204,771	208,401
	1.0	0.3744	140,731	143,030
	1.5	0.3510	116,441	118,070
	2.0	0.2587	106,846	107,568
		0.3514	100,629	102,058
	2.5	0.3604	89,429	90,775
70	0.5	0.3664	115,668	117,064
	1.0	0.3539	81,472	82,460
	1.5	0.350	66,122	67,012
	2.0	0.3519	57,362	58,124
	2.5	0.3568	51,027	51,757

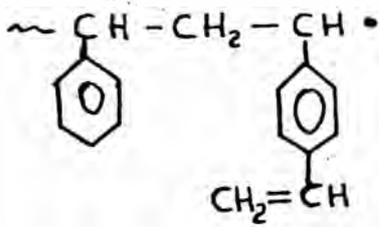
3.3. ESTUDIO CINETICO DE LA COPOLIMERIZACION

El estireno y divinilbenceno son monómeros que copolimerizan fácilmente generando estructuras reticuladas. Aunque el DVB es más reactivo ambos dobles enlaces no necesariamente reaccionan simultáneamente pudiendo quedar alguno pendiente para su posterior polimerización. La Fig.(3.13) muestra la estructura del copolimero.

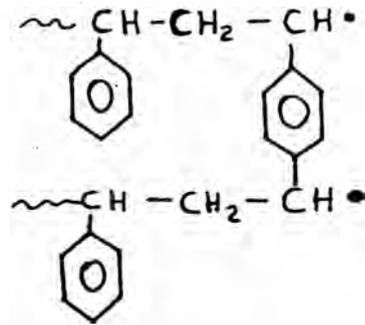
3.3.1. VELOCIDAD DE COPOLIMERIZACION

Las etapas del proceso son las mismas pero algo más complejas por tratarse de dos monómeros (9).

FIGURA 3.13.- Estructura de Copolimero Estireno-Divinil Benceno



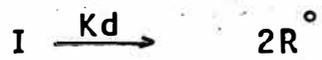
(a)



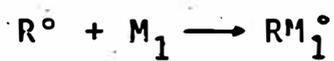
(b)

Iniciación

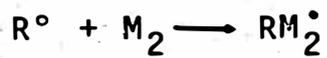
(3.35)



(a)



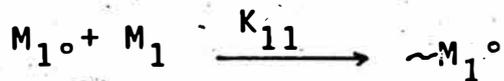
(b)



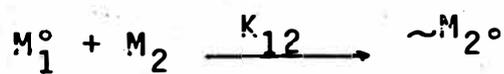
(c)

Propagación

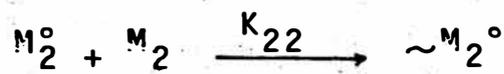
(3.36)



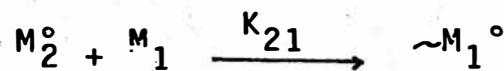
(a)



(b)

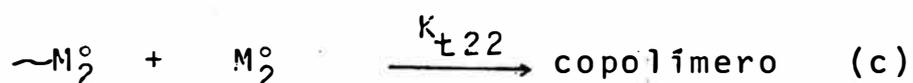
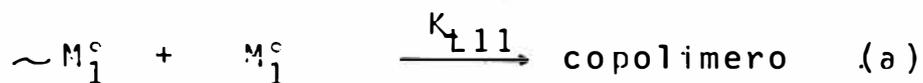


(c)



(d)

Terminación (3.37)



Considerando estas como reacciones principales que describen la copolimerización; la velocidad con la que desaparece cada monómero se da:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = K_{11} [M_1] [M_1^{\circ}] + K_{21} [M_1] [M_2^{\circ}] \quad (3.38)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = K_{22} [M_2] [M_2^{\circ}] + K_{12} [M_2] [M_1^{\circ}] \quad (3.39)$$

donde (M_1) , (M_2) son las concentraciones de cada monómero y (M_1°) , (M_2°) las de radicales.

Para el estado estacionario en la etapa de propagación se tiene ciertas consideraciones: (9).

- 1) Las cadenas son suficientemente largas
- 2) El consumo de monómero en la iniciación es despreciable en comparación a la propagación
- 3) La velocidad de ataque cruzada es igual en ambos casos:

$$K_{21} [M_1] [M_2^{\circ}] = K_{12} [M_2] [M_1^{\circ}] \quad (3.40)$$

- 4) Todas las etapas parciales son irreversibles
- 5) No hay influencia del penúltimo o antepenúltimo grupo molecular en la cadena sobre las velocidades de propagación y terminación.

De las ecuaciones (3.38), (3.39) y (3.40) se deduce:

$$\frac{d [M_1]}{d [M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]} = \frac{m_1}{m_2} \quad (3.41)$$

Conocida como la ecuación de Mayo donde $d [M_1]/d [M_2] = m_1/m_2$ es proporción del monómero en el copolímero y $[M_1]/[M_2]$ en la solución $r_1 = K_{11}/K_{12}$, $r_2 = K_{22}/K_{21}$ razón de reactividades.

De no tener las consideraciones anteriores el tratamiento sería más complejo. La ec(3.41) no lleva la variable tiempo pero al menos muestra la proporción de un monómero respecto al otro, y si alguno de ellos va en mayor concentración puede considerarse como el principal promotor del proceso como el caso del presente trabajo (estireno-DVB). Para concentraciones similares es posible hacer correlaciones (9).

3.3.2. EVALUACION DE CONSTANTES DE REACTIVIDAD

A pesar que el modelo tiene una validez muy restringida aún es de aceptación por muchos años; lo preocupante son los métodos empleados para la evaluación de r_1 y r_2 con la mayor veracidad. Mayo-Lewis fueron los primeros en usar métodos gráficos empleando la forma integrada de la ec. (3.41) siendo válida sólo para bajas conversiones.

FINEMAN ROSS (10) arregla la ec. de Mayo como sigue, para obtener finalmente la ecuación de una recta.

$$f = m_1/m_2$$

$$F = M_1 / M_2$$

entonces:

$$f = F (\gamma_1 F + 1) / (\gamma_2 + F)$$

$$\text{donde: } (f - 1)F/f = \gamma_1 F^2/f - \gamma_2 \quad (3.42)$$

$$(1 - f)/F = \gamma_2 f/F^2 - \gamma_1 \quad (3.43)$$

Las ventajas que ofrece son:

- 1) El empleo de los mínimos cuadrados para ajustar los datos experimentales
- 2) El método analítico elimina la subjetividad de e-

lección de puntos más acordes a la recta.

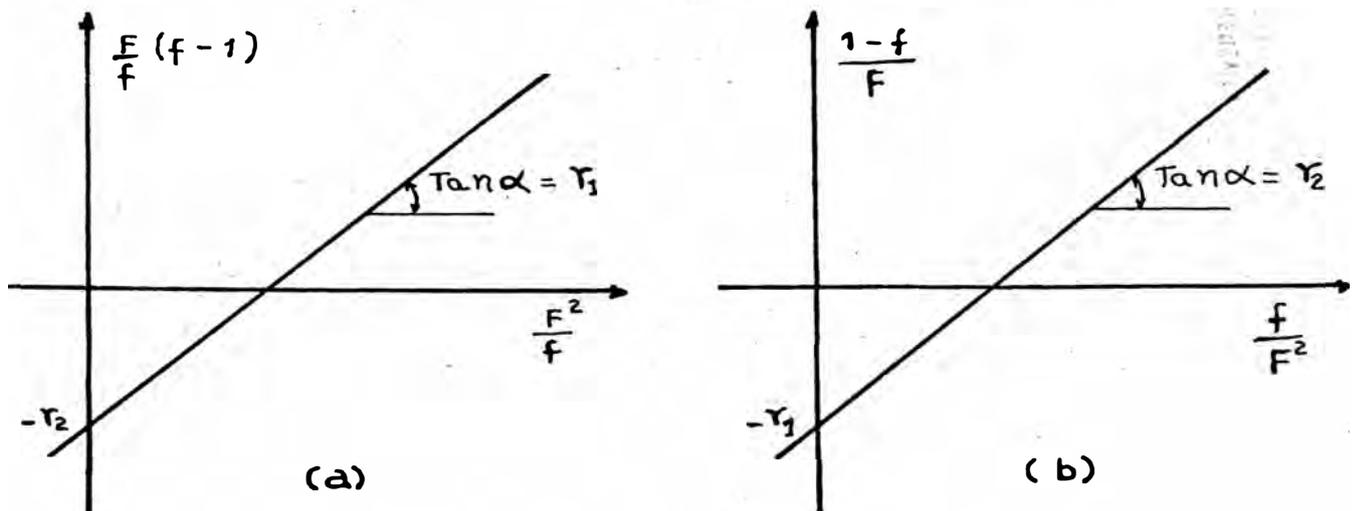
- 3) Facilidad de cálculo sin hacer iteraciones (como método de Mayo-Lewis)
- 4) Es posible calcular el error alcanzado.

Entre las desventajas se tiene:

- 1) Sólo aplicable a bajas conversiones
- 2) Su indefinidez; a pesar que las constantes obtenidas a partir de las ec(3.42) y (3.43) son igualmente validas, presentan diferentes valores. Esto se le conoce como la asimetría.

De resultados experimentales, la magnitud de validez puede depender de la ecuación empleada; así por ejemplo cuando $F \gg 1$ los mejores valores de r_1 y r_2 se obtienen de la ec. (3.42) y para $F \ll 1$ será con la ec. (3.43)

FIGURA 3.14.



El cálculo analítico con los mínimos cuadrados se tiene:

$$P(r_1, r_2) = \left[r_1 F^2 / f - r_2 - \frac{F}{f} (f-1) \right]^2 \quad (3.44)$$

$P(r_1, r_2)$ es la función de la diferencia de valores para el copolímero con $r_1 r_2$ y los datos experimentales al cuadrado. Derivando respecto a r_1 y r_2 y luego arreglando los términos se tiene:

$$r_1 \sum_{i=1}^n \left(\frac{F^2}{f} \right)_i^2 - r_2 \sum_{i=1}^n \left(\frac{F^2}{f} \right)_i = \sum_{i=1}^n \frac{F^3}{f^2} (f-1)_i \quad (3.45)$$

$$r_1 \sum_{i=1}^n \left(\frac{F^2}{f} \right)_i - r_2 n = \sum_{i=1}^n \frac{F}{f} (f-1)_i \quad (3.46)$$

si:

$$A_1 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{F^2}{f} \right)_i^2 \quad C_1 = \sum_{i=1}^n \frac{F^3}{f} (f-1)_i$$

$$A_2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{F^2}{f} \right)_i \quad C_2 = \sum_{i=1}^n \frac{F}{f} (f-1)_i$$

n = número de datos

resolviendo el sistema de ecuaciones (3.45) y (3.46)

$$r_1 = \frac{n C_1 - C_2 A_2}{A_1 n - A_2^2} \quad (3.47)$$

$$r_2 = \frac{C_1 A_2 - C_2 A_1}{A_1^n - A_2^2} \quad (3.48)$$

El error total se calcula reemplazando las constantes r_1 y r_2 calculadas en las ecuaciones (3.47) y (3.48) en el (3.42)

$$\Delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta_i^2}{n - 2} \quad (3.49)$$

$$\Delta_i^2 = \left[r_1 \left(\frac{F}{f}\right)_i^2 - r_2 - \left(\frac{F}{f} (f-1)\right)_i \right] \quad (3.50)$$

$$\Delta r_1 = \pm \left[\frac{\Delta^2 n}{A_1^n - A_2^2} \right]^{0.5} \quad (3.51)$$

$$\Delta r_2 = \pm \left[\frac{2 A_1}{A_1^n - A_2^2} \right]^{0.5} \quad (3.52)$$

Una característica de estas ecuaciones es que al hacer la reindicación ($M_1 \rightarrow M_2$ y $M_2 \rightarrow M_1$) la ec.(3.42) se convierte ec. (3.43) y viceversa o al multiplicarla por $- f/F^2$ ó por $- F^2/f$ para ec.(3.43).

A.I. YEZRIELEV:; E.L. BROKHINA y Y.E. ROSKIN(YBR) (11) resolvieron la asimetría, en orden que las contribuciones de datos experimentales a los valores r_1 y r_2 tengan igual validez; para lo cual la ecuación de

Fineman-Ross la convirtieron en ecuación simétrica al multiplicarla por \sqrt{f}/F ó a la ec. (3.43) por F/\sqrt{f} en ambos casos la ecuación resultante es:

$$\sqrt{f} - 1/\sqrt{f} = F/\sqrt{f} r_1 - \frac{\sqrt{f}}{F} r_2 \quad (3.53)$$

La ecuación tiene las mismas virtudes de los mínimos cuadrados.

$$r_1 = \frac{B_2 D_1 + n D_2}{B_1 B_2 - n^2} \quad (3.54)$$

$$r_2 = \frac{B_1 D_2 + n D_1}{B_1 B_2 - n^2} \quad (3.55)$$

$$B_1 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{F^2}{f}\right)_i \quad B_2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{f}{F^2}\right)_i$$

$$D_1 = \sum_{i=1}^n \left[(f-1) \frac{F}{f} \right]_i \quad D_2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{1-f}{F}\right)_i$$

El error es calculado de igual modo que el anterior.

Para el estireno y divinilbenceno algunos investigadores han calculado los parámetros r_1 y r_2 por diferentes métodos empleando como iniciador peróxido, la tabla (3.10) nos dá referencia (1).

TABLA 3.10. Parámetros r_1 y r_2 para Estireno y DVB

Monómero (1)	Monómero (2)	r_1	r_2	T°C
Estireno	m.DVB	0.60	0.88	80
		0.65	0.60	60
	o.DVB	0.92	1.0	80
	p.DVB	0.77	1.46	70
		0.77	2.03	80
		0.14	0.5	30

Las fuentes de error da lugar a tener diferentes resultados para un gran número de sistemas de copolimerización e incluso para un mismo conjunto de datos, lo cual puede atribuirse a:

1) Los datos se evalúan sobre las bases de la ec. (3.41) adecuado solo para el más simple mecanismo de copolimerización.

No se examina el criterio si los resultados experimentales pueden ser tratados por esta ecuación. Los casos en que dicha ecuación no sería válida es:

- a) Existe el efecto del grupo penúltimo o donde más de 4 radicales tienen que ser considerados, esto no sucede en comonómeros de similar estructura.
- b) Uno o ambos monómeros son capaces de asociarse debido a una secundaria fuerza de enlace (donador de

electrones, puentes de hidrógeno).

- c) El caso de dieno la propagación puede seguir varias formas, ambos enlaces pueden propagarse simultáneamente o puede quedar reservado uno de ellos.
- d) Tendencia de algunos monómeros a despolimerizar
- e) Si la reactividad de ambos radicales es marcadamente diferente entonces la Ec.(3.40) no es válida.
- f) Las constantes de propagación dependen de la concentración de monómero, solvente, etc.

2. En general factores irrelevantes tales como presencia de inhibidor no separado, agentes precipitantes, dispersantes. Lo que hace siempre un experimento diferente a otro.

3. El empleo de cada ecuación, método no adecuado es la principal causa analítica de error, para cada uno de ellos se dan recomendaciones.

3.3.3. COPOLIMEROS ESTADISTICOS

El orden con el cual dos monómeros se acomodan para reaccionar y poder formar copolímeros depende de muchos factores entre los cuales se puede citar.

- 1. Estructura de los monómeros (efectos esteéricos)
- 2. Mecanismo sobre el cual ocurre la reacción (radical o iónica)

3. La temperatura; que puede hacer más reactivo a un monomero (caso de DVB) o la despolimerización de un monómero.
4. La concentración de cada monómero.
5. La presión si es que el proceso es muy afecto a un monómero.
6. Solubilidad de ambos monómeros entre si y el copolímero en solución.
7. Entre otro se tiene la agitación, sistema de polimerización, etc.

De acuerdo a estas situaciones generalmente hay pares de monómeros que presentan cierto ordenamiento característico como copolímeros alternados, en bloque y al azar. Aunque predecir exactamente con que frecuencia se ordenan corresponden a un sofisticado cálculo probabilístico y más aún en este sistema estireno-DVB por ser de ordenamiento al azar (random), por lo cual nos limitaremos predecir la fracción con la cual cada monómero interviene, esto puede obtenerse empleando los datos de la tabla 3.10, en la ec.(3.41) e integrando por el método de Euler, así obtendremos la composición que va adquiriendo el copolímero en diferentes puntos de su conversión.

alternados

-A-B-A-B-A-B-A-B-A

bloque

-A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B-

azar

-A-B-B-A-B-B-B-A-A-B-A-A-A-B

TABLA 3.11. Relación Fracción Molar y Concentración para el Estireno-DVB

x	estireno	y	DVB
0.95	8.1313	0.05	0.4276
0.94	8.0281	0.06	0.5121
0.93	7.9784	0.07	0.5999
0.92	7.8232	0.08	0.6798
0.91	7.7209	0.09	0.7636
0.90	7.6195	0.10	0.8466

TABLA 3.12. Composición del copolímero Estireno(1) y p-DVB(2) con 6% Molar de DVB a 70°C

M ₁	M ₂	X ₁	X ₂	% peso (a)	% molar DVB
8.0281	0.5121	0.0	0.0	0.0	0.0
7.7273	0.4871	0.0374	0.0488	4.05	7.675
7.4229	0.4621	0.0753	0.0976	4.09	7.588
7.1145	0.4371	0.1137	0.1464	4.14	7.498
6.8019	0.4121	0.1527	0.1952	4.19	7.404
6.4847	0.3871	0.1922	0.2440	4.25	7.305
6.1625	0.3621	0.2323	0.2929	4.31	7.201
5.8350	0.3371	0.2731	0.3417	4.37	7.092
5.5017	0.3121	0.3146	0.3905	4.44	6.976
5.1619	0.2871	0.3570	0.4393	4.52	6.853
4.815	0.2621	0.4002	0.4881	4.61	6.721
4.4601	0.2371	0.444	0.5370	4.71	6.580

4.0961	0.2121	0.4897	0.5853	4.82	6.427
3.7219	0.1871	0.5363	0.6346	4.94	6.261
3.3355	0.1621	0.5845	0.6834	5.09	6.076
2.9346	0.1371	0.6344	0.7322	5.27	5.870
2.5159	0.1121	0.6866	0.7810	5.48	5.634
2.0743	0.0871	0.7416	0.8299	5.76	5.357
1.6012	0.0621	0.8005	0.8787	6.15	5.019
1.0794	0.0371	0.8655	0.9275	6.74	4.572
0.4576	0.0121	0.9429	0.9763	7.96	3.864

- a) El porcentaje en peso corresponde a la cantidad de la masa total que tiene el respectivo porcentaje molar de DVB en la molécula polimérica. Aunque la media global es de 6% de DVB.

FIGURA 3.15. Conversión x_1 vs x_2 calculados a Partir de la ec.(3.41). (1) 6% DVB 70°C, (2) 9% DVB a 70°C (3) 6% DVB a 80°C.

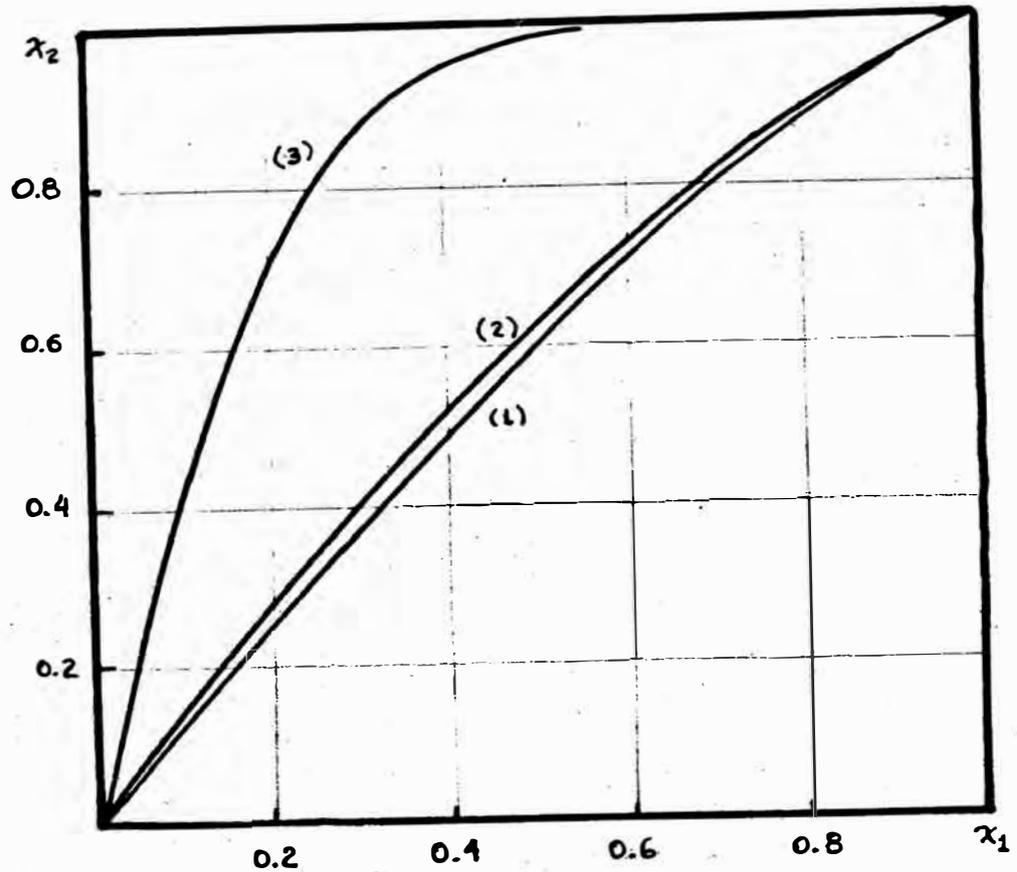
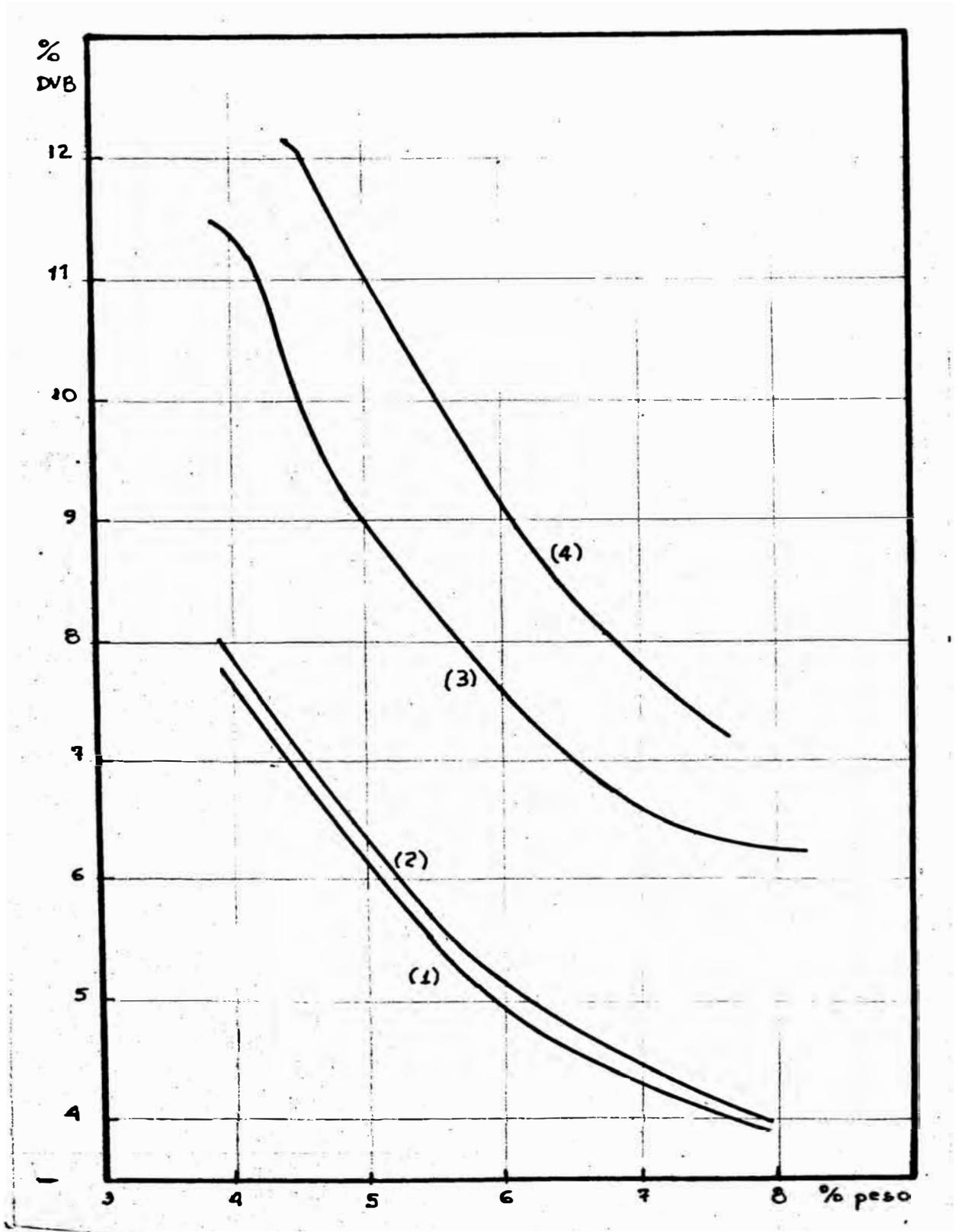


FIGURA 3.16. Porcentaje de Reticulado vs. Porcentaje en Peso (1) 6% DVB inicial 70°C; (2) 6% DVB inicial 80°C; (3) 9% DVB inicial 70°C (4) 9% DVB inicial 80°C



CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LA POLIMERIZACION

En el capítulo 1 se dividió el trabajo en tres etapas de las cuales las dos primeras corresponden al presente capítulo aunque industrialmente, sólo se puede mencionar dos:

- 1) Síntesis de la base de estireno-DVB en suspensión
- 2) Introducción de los iones (tratado en el capítulo V).

Muchos son los parámetros que caracterizan el proceso convirtiéndose todos juntos inclusive dependientes unos de otros, los cuales se mencionará en su debido momento, de esta manera para poder controlar el proceso y obtener una descripción de los parámetros y obtener una cuantificación adecuada para el proceso, se ve la necesidad de partir desde la polimerización de estireno y posteriormente la copolimerización con el divinilbenceno en fase homogénea (masa) y heterogénea (suspensión) este último viene a ser la base de la resina de intercambio iónico.

4.1. POLIMERIZACION DE ESTIRENO

4.1.1. PURIFICACION DE MONOMERO

Aunque esta operación corresponde al fabricante de monómero para obtener su producto con cierto grado de pureza, esto no excluye la posibilidad que aún puede arrastrar impurezas que influirán sobre la cinética de polimerización, especialmente iones metálicos, oxidantes ó agentes que puedan contribuir la degradación. Uno de los principales acompañantes es el inhibidor que son agregados para evitar su polimerización en el almacenaje y transporte.

Para el caso en que los monómeros tengan impurezas el tratamiento debe consistir en un lavado con solución de potasa caústica y secado sobre hidruro de litio fraccionándose luego con un inhibidor.

El estireno comercial empleado solo es necesario destilar para la remoción del inhibidor. El punto normal de ebullición de estireno es de 145°C y tratar de destilarlo a presión atmosférica es prácticamente imposible para remover el inhibidor, puesto que antes de llegar a 100°C se generan radicales y polimeriza espontáneamente. Fue entonces necesario emplear una destilación al vacío de 590 mmHg para lograr destilar aproxima

damente a 95°C con mucho cuidado que el vacío puede mantenerse constante para evitar que una caída de este produzca aumento de temperatura o un aumento de vacío genera ebullición brusca, el logro alcanzado solo fue una destilación lenta que industrialmente requiere de equipos muy adecuados por que sin ello no resultaría nada favorable y demandaría mucho tiempo.

Después de 2 destilaciones analisis cualitativos de RMN dio como resultado que el estireno destilado y comercial presentan las mismas bandas características a los hidrógenos; pero para $\delta < 4$ aparecían pequeñas bandas difícil de identificar que podrían ser el inhibidor lo cual indica que destilar para removerlo no fue tan efectivo.

4.1.2. PROCEDIMIENTO Y CONDICIONES DE POLIMERIZACION

Se llevará a cabo en fase homogénea(masa) variando los parámetros de temperatura y concentración de iniciador (con estireno no destilado) para la observación de la conversión respecto al tiempo y el respectivo peso molecular obtenido.

Los cálculos teóricos realizados en sección 3.2. sólo dan referencia del proceso de polimerización y

las condiciones a emplearse para el análisis experimental.

Estas pruebas se llevaron a cabo en tubos de ensayo a temperaturas de 50, 60 y 70°C, en cada caso se preparó la siguiente formulación:

- 50 ml de estireno comercial (45.61 gr corresponde al estireno a 8°C a la cual se almacena)
- Peróxido de dibenzoilo 0.228 gr (0.5%); 0.4561 gr (1.0%) 0.6841 gr (1.5%); 0.9122 gr (2.0%) y 1.140 gr (2.5%) (porcentajes en peso respecto al estireno).

La disolución de PDB en estireno es rápida pero cuando hay trazas de agua se hace dificultosa permaneciendo algunas partículas bastante tiempo y es recomendable la ausencia de humedad. La mezcla se reparte en 7 tubos de ensayo para su evaluación a diferentes tiempos. Es importante tener una disolución muy uniforme para que cada tubo siga el mismo camino con igual concentración de iniciador.

La evaluación se realiza en dos formas:

- 1) Para conversiones mayores de 0.1 se emplea gravimetría precipitando el polímero con etanol y secándolo. Para conversiones menores la precipitación se

produce en menor proporción y la pequeña cantidad es difícil separar. La detención de la reacción es automática a la precipitación.

- 2) Para conversiones menores a 0.1 se emplea mediciones de viscosidad, para lo cual es necesario relacionar la viscosidad y fracción de polímero disuelto en cada caso. La detención de la reacción se hace enfriando bruscamente por 10 minutos y para las mediciones dejarlo tomar la temperatura de ambiente.

Para la experiencia cada tubo no debe contener más de la tercera parte de su volumen (10ml) y tapados para evitar escape de vapores de monómero resultando como consecuencia la concentración del iniciador; la tapa no debe ser a presión para evitar el incremento de ésta pequeños detalles pueden causar otros efectos como ha ocurrido con reacciones descontroladas para el sistema en masa.

4.2. EVALUACION DE RESULTADOS DE POLIMERIZACION DE ESTIRENO

4.2.1. VALORACION CUALITATIVA DE LA CINETICA

Del estudio realizado en sección (3.2.) el comportamiento de la conversión respecto al tiempo tiene

característica de una exponencial; pero experimentalmente esto no se da exactamente si se observa en las figs.(4.1), (4.2) y (4.3) las desviaciones al modelo es muy notorio en ciertos casos como sucede a 60 y 70°C; a 50°C no es tan perfecto al modelo, en ambos casos puede apreciarse un acercamiento al modelo a bajas conversiones.

Quizás las causas sean muchas, hay que tener en cuenta que cuando se enunció el modelo en cada una de las etapas hubo ciertas consideraciones que no se cumplirán exactamente; pues son estas las que implican sobre las desviaciones.

Lo primero que es de mencionar es el desplazamiento que se observa; en los primeros minutos se nota que no hay conversión, la causa es la presencia del inhibidor y durante ese lapso los radicales generados son consumidos por el inhibidor convirtiéndose este en el período de inhibición en el cual prácticamente ninguna molécula de monómero puede competir por un radical, la concentración de radicales es tan baja en el orden de 10^{-8} a 10^{-7} molar que casi no existen. La generación de una macromolécula es controlada por la iniciación; por ser su velocidad tan lenta respecto a la propagación y terminación. Esta inhibición se ob-

FIGURA 4.1. Conversión de Estireno respecto al Tiempo con PDB a 50°C

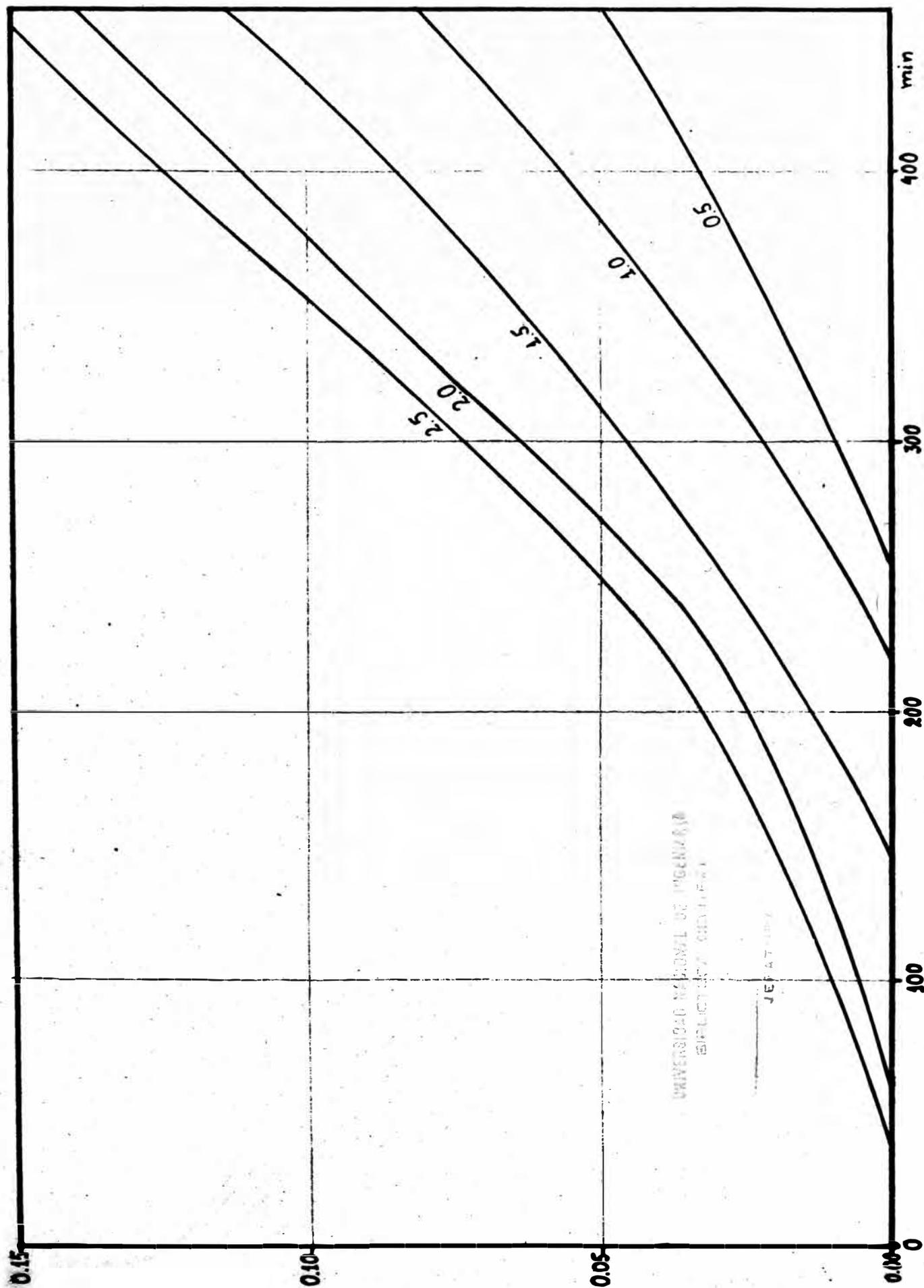


FIGURA 4.2. Conversión de Estireno Respecto al Tiempo con PDB a 60°C

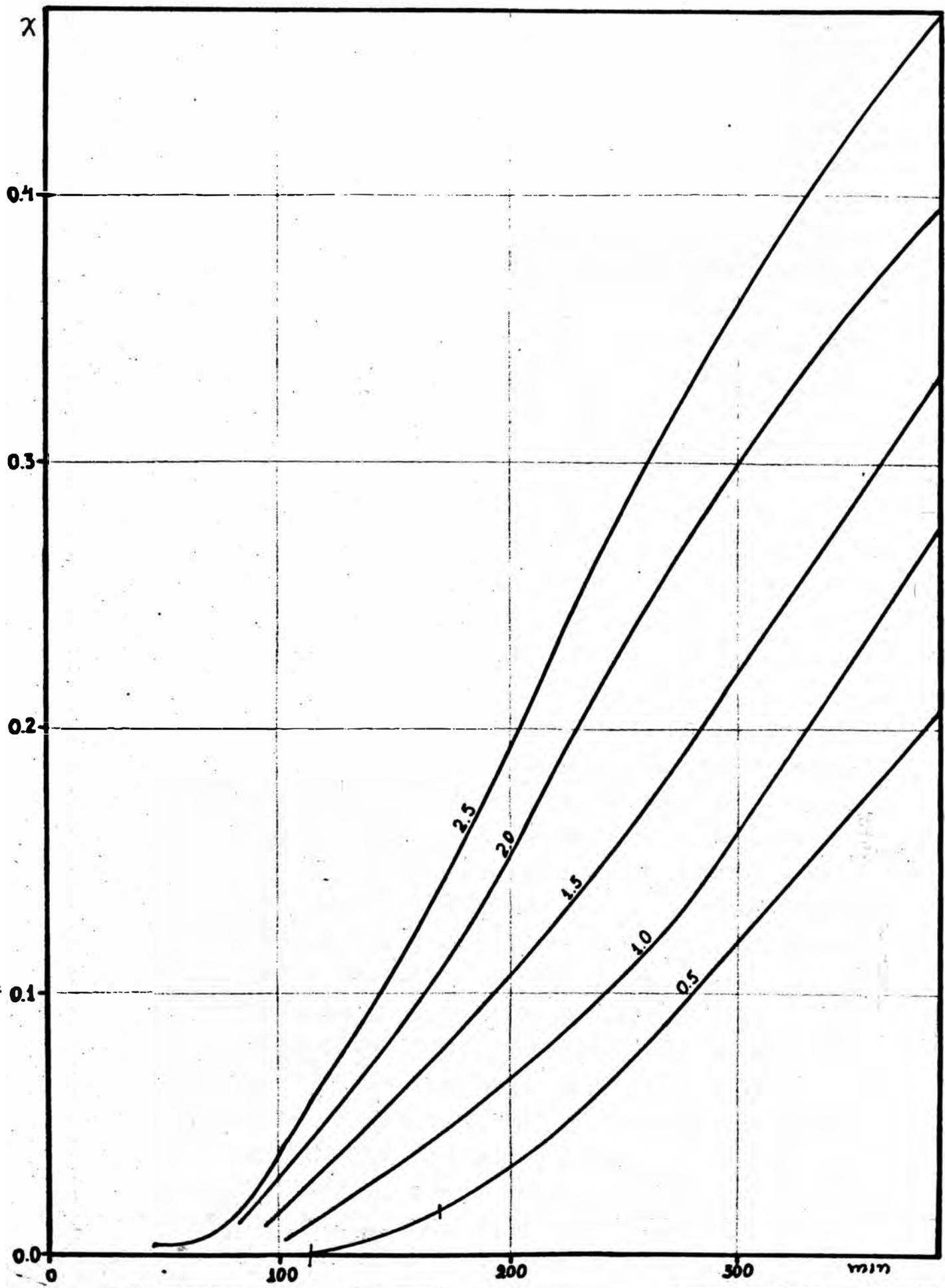
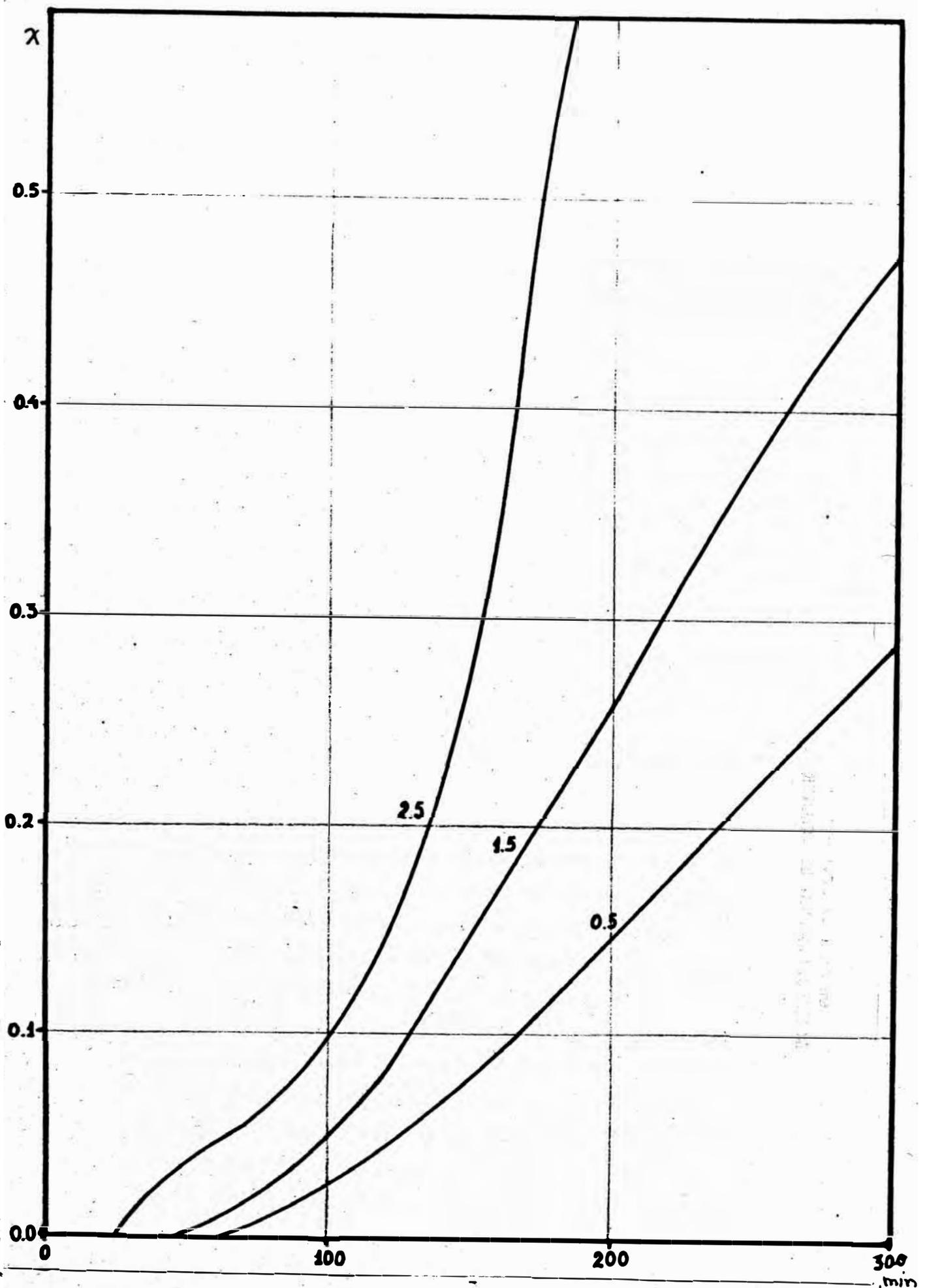


FIGURA 4.3. Conversión de Estireno Respecto al Tiempo con PDB a 70°C.



serva físicamente porque la masa en reacción presenta una coloración amarillenta que aparece muy lentamente hasta fuerte coloración y finalmente la decoloración es rápida.

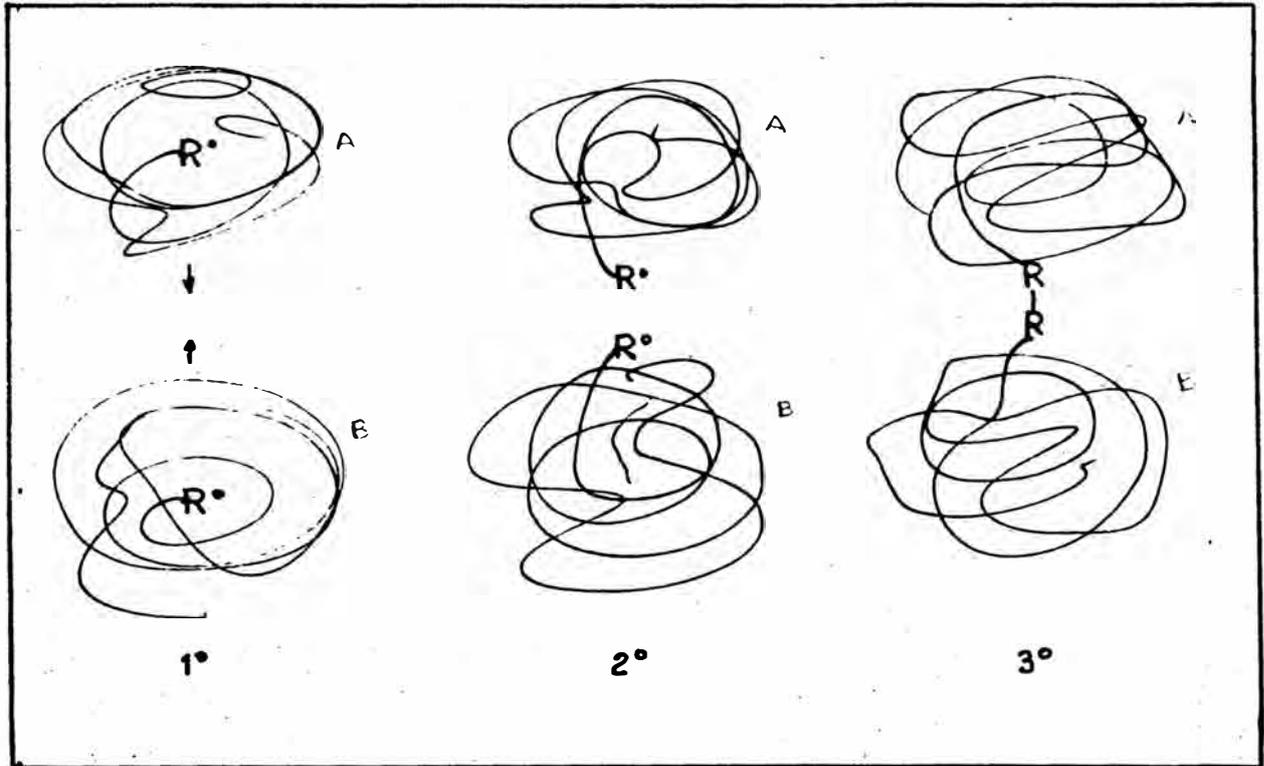
Observando la fig.(4.2) la curva que corresponde al 0.5% de iniciador se aprecia una etapa intermedia entre la inhibición (ausencia total de polimerización) y la polimerización entre 115-160 minutos aproximadamente, este período corresponde a retardación en el cual coexisten radicales que son inhibidos y algunos radicales poliméricos que han podido generarse por la caída de la concentración del inhibidor a tal punto que el monómero ya compite por radicales libres. Poder diferenciar ambas etapas cuantitativamente es algo difícil y subjetivo; primero porque evaluar la concentración de inhibidor en el instante es complicado y solo es efectivo los métodos espectrométricos y segundo porque cada autor hace la diferenciación de las etapas aún llevándose a cabo la propagación. A temperaturas altas esta retardación no es detectable porque el proceso puede ser tan rápido y el intervalo de tiempo se reduce mucho como en la fig.(4.3) al igual cuando se emplea alta concentración de iniciador o en casos contrarios la propagación aumenta muy lentamente que se confunde con la retardación y es poco observable co

mo en la fig. (4.1).

El segundo fenómeno es el repentino incremento de la conversión respecto al tiempo, el cual constituye una autoaceleración de la polimerización y comunmente suele llamarse "efecto-gel" ó también "Tromsdorff"; muy claramente se nota a 70°C con 2.5% de iniciador y siendo menos a menores porcentajes de iniciador. La explicación es la siguiente; si se recuerda las etapas de polimerización la iniciación es una etapa lenta mientras que la propagación es muy rápida y la terminación según las suposiciones en estado estacionario es igual que la iniciación; pero el mecanismo de terminación se encuentra gobernado por la naturaleza difusiva de los radicales para encontrarse y reaccionar la cual sigue tres etapas; 1°) Difusión de traslación de dos macroradicales a distancias suficientemente próximas. 2°) Difusión de segmentos finales ($\sim R^\circ$) de cadena que orienten los centros activos para facilitar la colisión y 3°) Producción de reacción química.

La fig.(4.4) muestra dos moléculas radicales A y B, la primera etapa ambas se acercan, en la segunda los radicales salen del ovillamiento y se orientan uno con otro, finalmente se ve el polímero muerto.

FIGURA 4.4. Ovillamiento de las Macromoléculas



A medida que transcurre la polimerización se manifiesta un incremento de la viscosidad lo cual permite que la movilidad de las moléculas sea más dificultosa y además que esta orientación radical-radical sea más difícil, lo más fácil para el radical es seguir a trapando moléculas monoméricas dando lugar a un incremento rápido de la conversión y del grado de polimerización, como consecuencia se produce un efecto simultáneo de incremento de temperatura.

Si analizamos un poco cuantitativamente para la experiencia a 70°C y 2.5% de iniciador en el intervalo 100-114 minutos donde ya se aprecia este incremento (experiencia en tubos de ensayo con 10 ml de monómero) se puede calcular:

TABLA 4.1.- Datos para la Experiencia a 70°C y 2.5% de PDB

Calor de Reacción (-ΔH)	16 Kcal/mol
Conductividad de calor de solución (K)	5×10^{-4} cal/cm ² .s.°C
Volumen(V)	10 ml
Concentración Inicial (Co)	8.65 molar
Cambio de conversión (ΔX)	0.04 (0.085 a 0.125)
Area de Transferencia(A)	24.74 cm ²
Intervalo de Tiempo(s)	840.s

Haciendo un balance de energía:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{ent} + \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{gener} = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{sal} + \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{acc} \quad (4.1)$$

$$0 + (-\Delta H_r)C_o \left(\frac{dX}{dt}\right) = -K.A. \Delta T + \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{acc}$$

Reemplazando valores:

$$0.659 \frac{\text{cal}}{\text{s}} = 0.01237 \frac{\text{cal}}{\text{s}^\circ\text{C}} \Delta T + \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{acc}$$

En un comienzo practicamente ΔT es cero porque el

medio exterior así como la solución se encuentran a igual temperatura entonces dQ/dt (acumulación) empieza a ser diferente de cero ya que la transferencia de calor al exterior es menor que el calor generado, por consiguiente el aumento de temperatura es inevitable convirtiéndose el proceso en una secuencia de reacciones incontrolables.

Muchos investigadores han tratado de cuantificar este fenómeno; porque definir el efecto gel cualitativamente obedece a cierto criterio subjetivo; por ejemplo Schultz y Herborth definen como "la concentración de polímero a la que se observa desviación de la cinética de primer orden"; Statnert como "el comienzo de la autoaceleración donde se produce la desviación de la linealidad en una representación del porcentaje de conversión frente al tiempo"; Abuin-Lissi "porcentaje de conversión en que el aumento de velocidad se observa claramente" (muy subjetivo) y Turner "porcentaje de conversión que resulta en el punto de cruce de la curva experimental frente al tiempo con una recta paralela al tramo lineal de dicha representación desplazada en 2%" (menos subjetiva), (14).

Para la experiencia a 70°C y 2.5% de iniciador subjetivamente el punto gel sería a 0.085 de conversión

pero para la definición de turner este resultará a 0.15. En otros casos no es apreciable el efecto gel aunque es innegable el incremento de la viscosidad.

El comienzo del efecto gel y la desviación de la cinética clásica de polimerización por radical está relacionada con el cambio de carácter de las propiedades en solución del polímero o también se basa en observaciones experimentales relacionando expresiones empíricas que incluyen la constante de terminación K_t con el peso molecular, la viscosidad y conversión. Cardenas y O'Driscoll consideran que la constante de terminación se puede expresar como:

$$\frac{1}{K_t} = \frac{1}{K_T} + \frac{1}{K_S} + \frac{1}{K_R} \quad (4.2)$$

donde K_T , K_S , K_R son las constantes efectivas para la difusión de traslación, difusión de segmentos y reacción química, se sabe que esta es rápida y por lo tanto no controla la terminación entonces se reduce a:

$$\frac{1}{K_t} = \frac{1}{K_T} + \frac{1}{K_S} \quad (4.3)$$

por consiguiente el efecto gel puede interpretarse como consecuencia de que el proceso de terminación pasa a ser gobernado por la difusión de segmentos a ser go-

bernados por la traslación y el comienzo del efecto se produce cuando $K_S = K_T$.

Las constantes para la difusión de segmentos K_S aumenta linealmente con la conversión porque aumenta la concentración de polímero y disminución del tamaño de ovillo, por el contrario K_T la constante para la difusión de traslación disminuye cuando aumenta la conversión puesto que el medio es más viscoso y aumenta las cadenas del polímero (14).

F.L. Marten y A.E. Hamielec (16) han logrado correlacionar tanto el K_t y K_p para el estireno basado en el volumen libre.

$$\frac{K_t}{K_{t_0}} = \left(\frac{\bar{M}_{wcr}}{\bar{M}_w} \right)^{1.75} \exp -A \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_{Fcr}} \right) \quad (4.4)$$

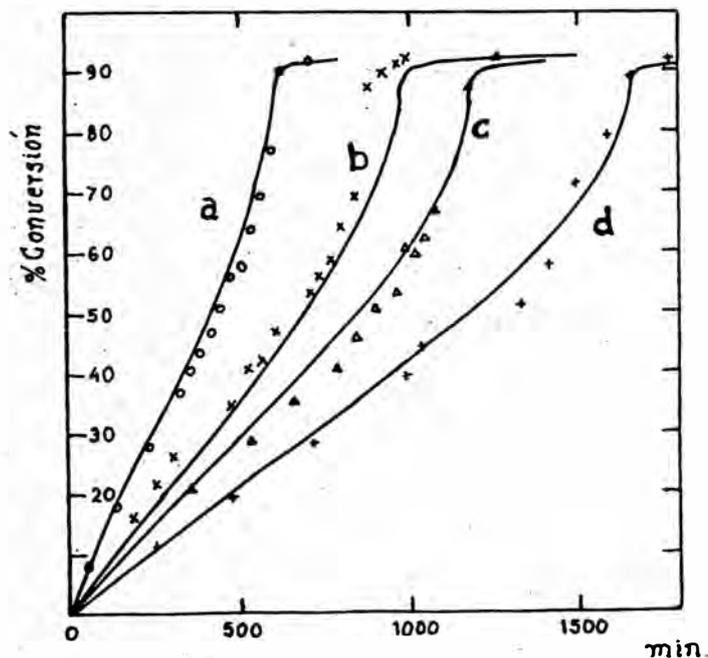
$$K_p = K_{p_0} \exp -B \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_{Fcr}} \right) \quad (4.5)$$

donde A y B son constantes; K_{p_0} , K_{t_0} constantes de propagación y terminación a conversiones cero; \bar{M}_w , \bar{M}_{wcr} son pesos moleculares obtenidos y el correspondiente al inicio de efecto gel; V_F , V_{Fcr} son los volúmenes libre y el correspondiente al inicio del efecto gel.

Estas ecuaciones fueron reemplazadas en la ecuación clásica y logra cuantificar con gran exactitud la conversión. Las fig. (4.5) y (4.6) comparan las curvas experimentales con las curvas correlacionadas de polimerización en masa.

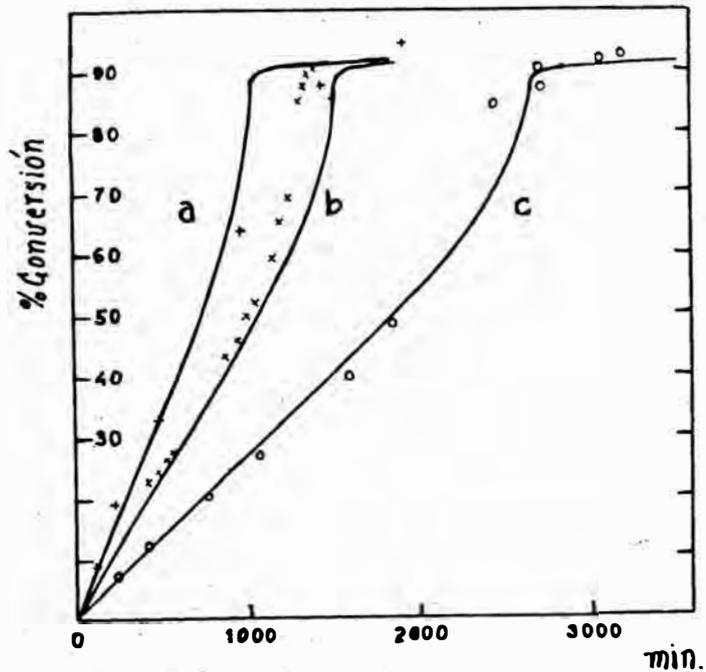
Este efecto también ayuda a explicar el porque se produce una distribución de pesos moleculares algo mayores de lo que puede calcularse al inicio de la polimerización; esto es debido a que la mayor conversión se produce en el efecto gel, la misma referencia (16) muestra las masas moleculares a diferentes grados de conversión, fig (4.7) y 4.8).

FIGURA 4.5. Polimerización de Estireno en Masa a 60°C con Diferentes Concentraciones de AIBN



(a) 0.0992; (b) 0.024; (c) 0.0164; (d) 0.00858; molar de AIBN la línea continua corresponde a la teórica, los puntos a datos experimentales, datos de Arai, Saito, Braks y Nishimura.

FIGURA 4.6. Polimerización de Estireno en Masa a 60°C con Diferentes Concentraciones de AIBN



(a) 0.0216; (b) 0.01; (c) 0.0036; molar de AIBN datos de Tobolsky, Braks y Nishimura.

FIGURA 4.7. Efecto de Conversión sobre el Peso Molecular para Estireno a 60°C, en masa con 0.024 molar de AIBN

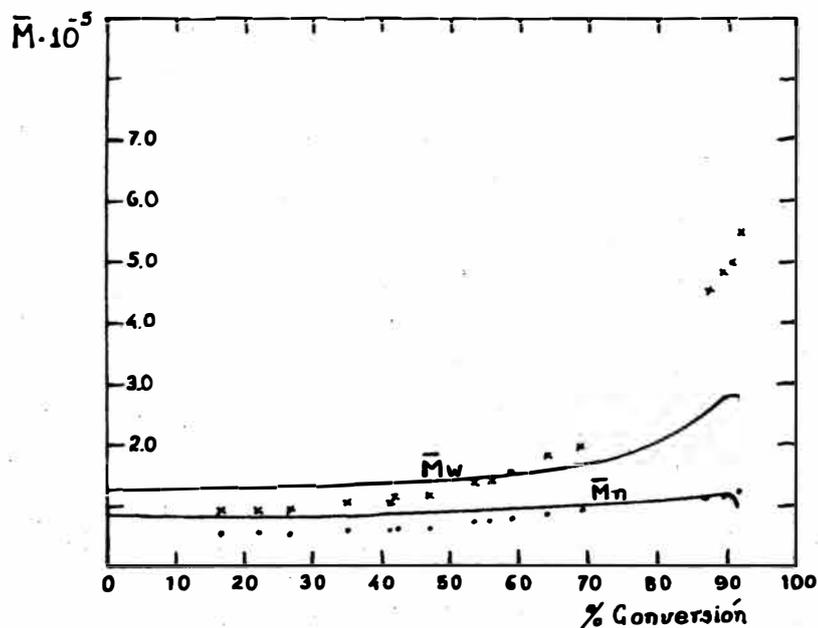
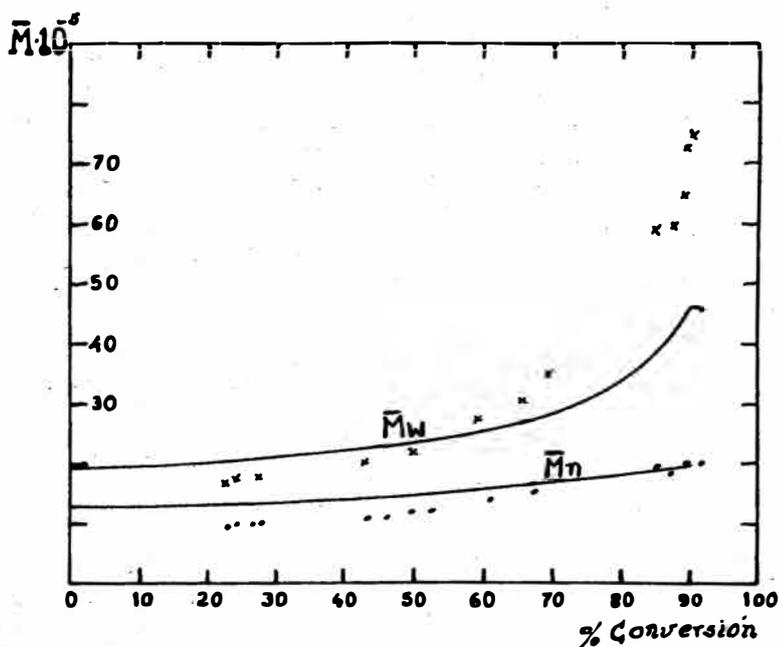


FIGURA 4.8. Efecto de Conversión sobre el Peso Molecular para Estireno a 60°C en Masa con 0.010 Molar de AIBN



La línea continua corresponde al teórico y los puntos a datos de Braks.

4.2.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

La temperatura es un factor importante y su control permite llegar a resultados deseados. Iniciar la polimerización a altas temperaturas como más de 70°C es problemático si no hay un control adecuado puesto que es posible llegar al punto gel muy rápidamente con elevación de la temperatura mucho más de lo supuesto que incluso llegaron entre 130-140°C e hicieron hervir el estireno y como consecuencia hay pérdida de monómero, aumento de la concentración de iniciador y al final la masa gelificada queda llena de burbujas. Es importante resaltar esto ya que el control de temperatura se hace en el medio calefactor más no en la solución reaccionante y debe ser muy tomado en cuenta para el diseño de reactores en los cuales es mayor el efecto. Considerando la relación de área de transferencia al volumen de la masa reaccionante, esta es cada vez menor a medida que un reactor aumenta de tamaño.

TABLA 4.2. Relación Área de Transferencia de Calor al Volumen de la Masa Reaccionantes

Vol	Area	Area/Vol.
10 cc	24.74	247.4 m ⁻¹ tubo ensayo
7.5m ³	17.0m ²	2.26 m ⁻¹
11.0	23.0	2.09
14.0	27.0	1.92
24.0	36.0	1.50
63.0	70.0	1.11

A pesar que en la experiencia se emplea alta relación Area/volumen puede suceder este inconveniente, podríamos imaginar lo que puede suceder en un reactor de escala industrial, la alta viscosidad generada taparía los equipos.

El peso molecular medio es disminuído al aumentar la temperatura; no hay que confundir que el efecto-gel produce un incremento del grado de polimerización y un incremento de la temperatura; pero este incremento de temperatura no genera el incremento del grado de polimerización sino más bien es consecuencia del aumento de la velocidad de conversión por causa de la alta viscosidad. Tal es así que para el control se pueda jugar con el parámetro viscosidad-temperatura y que el efecto-gel sea controlable.

Por último, los tiempos de inhibición se hacen menores al aumentar la temperatura, debido a que el iniciador aumenta su velocidad de disociación y por consiguiente resultará el consumo de inhibidor más rápido.

4.2.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR

La cantidad de iniciador empleado tiene influencia sobre la conversión respecto al tiempo; cuando ma-

yor es la concentración de iniciador para un mismo tiempo, la conversión será mayor; puesto que la velocidad de iniciación se incrementa. Esta influencia es más notoria cuando se trabaja a bajas concentraciones y bajas temperaturas, si observamos la fig. (4.2) a 50°C las curvas correspondientes a altas concentraciones (2.0 y 2.5%) son más próximas entre sí pero según más baje la concentración las curvas se alejan más a pesar que la disminución de la concentración es constante. En las curvas teóricas fig (3.5, 3.6 y 3.7) se aprecia el mismo comportamiento.

El período de inhibición-retardación varía en proporción inversa a la concentración de iniciador por ejemplo a 50°C con 2.5% el período es aproximadamente de 80 a 100 minutos (difícil de precisar) mientras que con 0.5% este tiempo se prolonga hasta 260-280 minutos.

El peso molecular medio se ve afectado en proporción inversa de la concentración de iniciador, en la Tabla (4.16) se aprecia que mientras la concentración de iniciador aumenta el peso molecular decrece para cualquier temperatura. Esto se explica que al aumentar la cantidad de iniciador, la velocidad de iniciación aumente, si vemos la ec. (3.30) la longitud cinética de cadena es inversa a esta velocidad.

De las curvas teóricas fig. (3.9), (3.10), (3.11) y (3.12) el efecto de la concentración de iniciador es más claro cuando su concentración es menor; pues las curvas se separan más de las restantes, tal es el caso cuando la polimerización se lleva a cabo en ausencia de iniciador (polimerización térmica) se obtienen los pesos moleculares más altos (tabla 4.17) ya que la velocidad de iniciación es menor.

4.2.4. OTROS RESULTADOS

A parte de manipular la temperatura, concentración de iniciador cuando se quiere controlar el peso molecular, el empleo de agentes de transferencia como lo muestra la ec(3.20) es recomendable para el estireno tanto el iniciador, el polímero, el solvente que pueda emplearse, la tendencia a transferir es despreciable por lo que cuando se desea transferencia se recurre a agentes de transferencia.

Los resultados de emplear tetracloruro de carbono como agente de transferencia nos muestra R. Okasha (19) en las tablas (4.3) y (4.4) para el cual utiliza difusión de la luz (DDL) osmometría (osm) y cromatografía de fase líquida (GPC) para la evaluación de los pesos moleculares medios.

TABLA 4.3. Polimerización de Estireno (4 mol/l en benceno) con AIBN (0.01 mol/l) y CCl₄ a 60°C. 2 horas de Reacción.

(CCl ₄) mol/L	(CCl ₄) (EST)	\bar{M}_{DDL}	$\bar{M}_{n,osm}$	$\bar{M}_{w,GPC}$	$\bar{M}_{n,GPC}$
4	1	20000	----	16880	10500
2	0.50	30000	19000	25800	14000
0.8	0.20	45300	30000	44000	22300
0.2	0.05	58000	39000	62500	33000
0	0	66400	48600	75000	41000

De estos resultados puede notarse claramente la disminución del peso molecular medio al aumentar la concentración del CCl₄ correspondiendo el mayor grado de polimerización cuando el agente de transferencia es cero. Haciendo las comparaciones con cálculos teóricos se reafirma que la reacción de terminación es por combinación de radicales y además el incremento de la inversa del grado de polimerización cuando la eficiencia del iniciador aumenta. Esta eficiencia del iniciador puede resultar ser la unidad en algunos casos (19).

4.3. COPOLIMERIZACION DE ESTIRENO-DIVINILBENCENO

Para estudio de la copolimerización se prosigue en forma similar al proceso de la homopolimerización de estireno, en fase homogénea (masa) las variables son

TABLA 4.4. Polimerización de Estireno (4 mol/l en Benceno) con AIBN (0.08 mol/l) y CCl_4 a 60°C durante 4 horas

(CCl_4) mol/L	$\frac{(\text{CCl}_4)}{(\text{Est})}$	\bar{M}_{DDL}	$\bar{M}_{\text{w,GPC}}$	$\bar{M}_{\text{n,GPC}}$
4	1	12000	11600	8300
2	0.50	12400	15800	11000
0.8	0.20	18200	19000	12600
0.2	0.05	19600	21300	14200
0	0	30900	22500	15400
0	0	76100	66200	41200 (1)

(1) AIBN 0.01 mol/L en lugar de 0.08

temperatura (60 y 70°C), concentración de iniciador y fracción de DVB empleado entre 10 y 6 % molar respecto al estireno.

La formulación a emplearse es igual a la mencionada en la sección (4.1.2) pero agregando la respectiva cantidad de DVB. Como el monómero es almacenado a baja temperatura es recomendable al hacer la disolución del iniciador mantener el recipiente cerrado para evitar que la humedad del ambiente condense dentro del recipiente.

4.4. EVALUACION DE RESULTADOS EN LA COPOLIMERIZACION DE ESTIRENO-DIVINILBENCENO

4.4.1. VALORACION CUALITATIVA DE LA CINETICA

Visto el reporte de las fig.(4.9) y (4.10) aunque se emplea igual condición que la homopolimerización de estireno los períodos de inhibición son menores en la copolimerización, esto no implica que las moléculas de inhibidor se agoten antes, ni tampoco ninguna molécula polímero se genera; sino que entre las escasas moléculas poliméricas en esta se incluye moléculas DVB en las que hay dos dobles enlaces y la que hace más reactiva a la molécula, ello hace suponer que es capaz de llegar a competir con el inhibidor por radicales libres mucho antes que en el caso de homopolimerización de estireno.

El proceso de conversión es estudiada en forma limitada por dos motivos; primero por la dificultad de separar ambos monómeros entre sí y segundo por la baja conversión. Esto último se debe principalmente al efecto gel que llega aproximadamente a 0.1 de conversión total el cual concuerda satisfactoriamente con D. Chung (17) para experiencias empleando un diluyente y calcula el efecto-gel entre 0.10 y 0.15 de conversión, la tabla (4.5) y la fig(4.11) dan referencia de su trabajo. Conversiones mayores la reticulación de toda la masa polimerizada atrapa cada vez más a los monómeros no reaccionados impidiendo su separación del gel.

Es claro observar que la reactividad de los componentes del DVB comercial sea en el orden de mayor a menor p-DVB, m-DVB p-EVB, m-EVB y estireno; al avance de la reacción, el orden de agotamiento será el mismo hasta el momento en que no haya monóme

FIGURA 4.9. Copolimerización de Estireno con 10% molar de DVB a 60°C y Diferentes Porcentajes de PDB

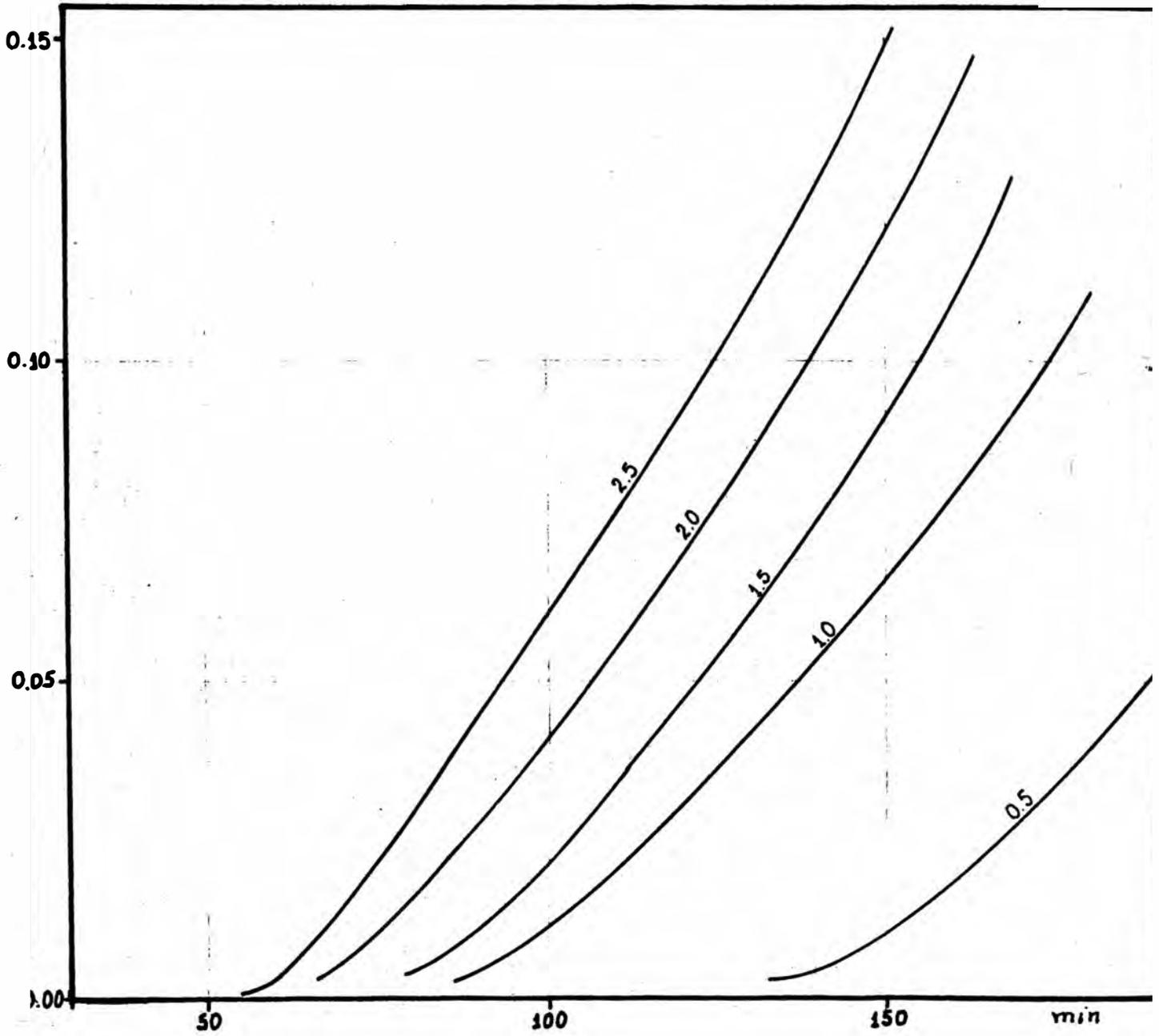


FIGURA 4.10. Copolimerización de Estireno con 10% molar de DVB a 70°C y Diferentes Porcentajes de PDB.

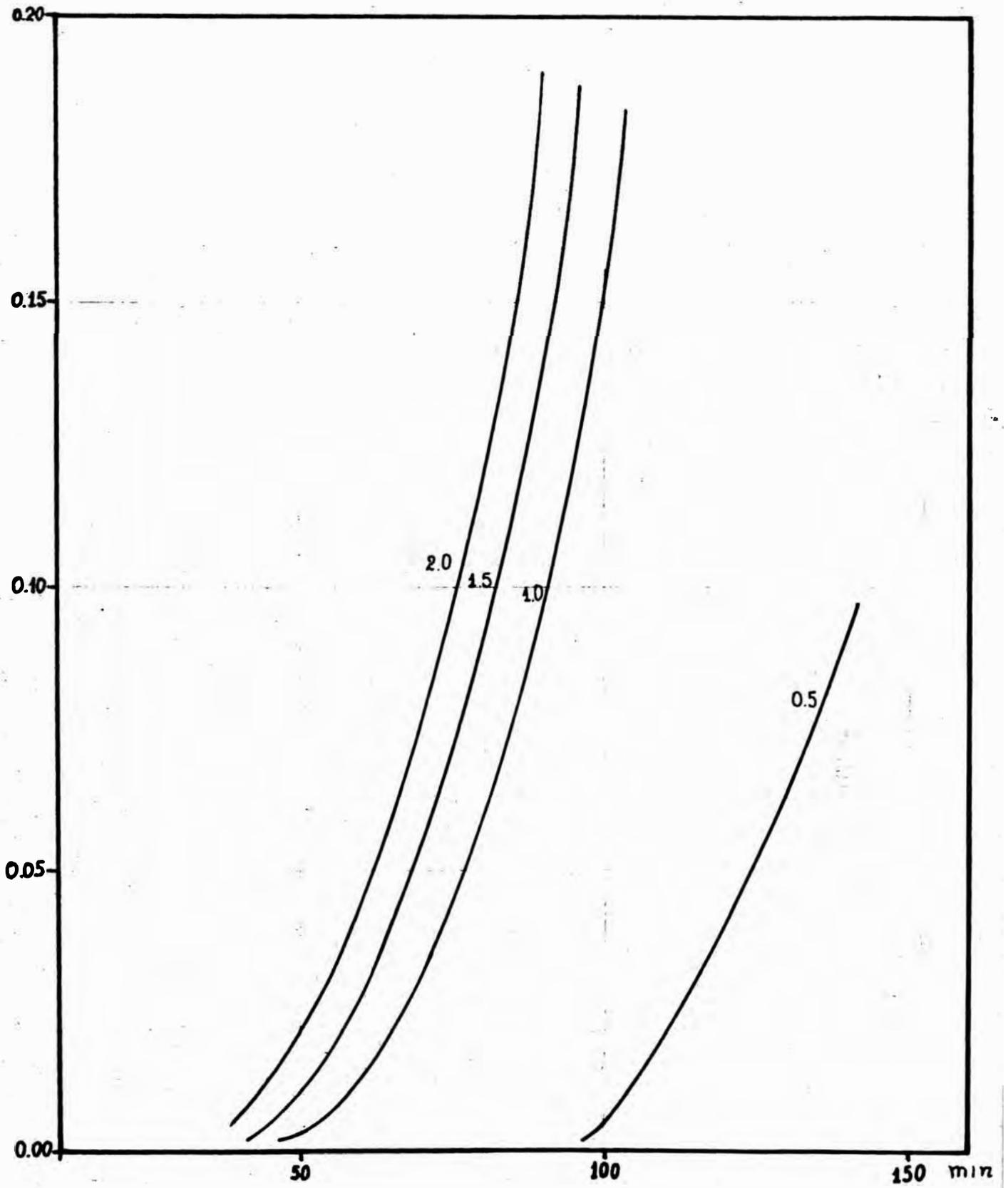


FIGURA 4.11. Conversión de la Copolimerización de Estireno con DVB Comercial (a) p-DVB, (b) m-DVB, (c) Estireno (o) p-EVB, (x) m-EVB(17)

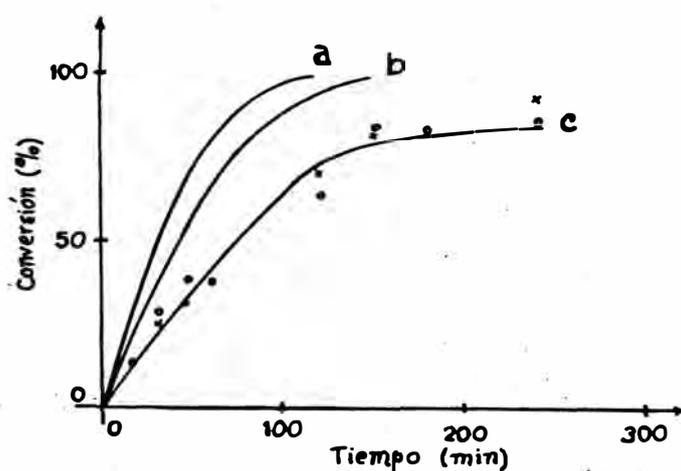


TABLA 4.6. Cinética de Copolimerización de Estireno DVB(5% molar) con AIBN y Benceno como Solvente (19)

Tiempo hr	% Conversión			
	Estireno	m-DVB	p-DVB	DVB Total
0	--	--	--	--
0.5	4.5	9.6	15.4	11.4
1.0	7.7	17.0	27.2	20.1
2.0	13.1	27.4	43.6	32.6
3.0	20.6	41.3	60.4	47.2
4.0	26.4	48.7	68.8	54.9
5.0	31.2	57.0	75.0	62.6

4.4.2. COMPOSICION DEL COPOLIMERO

De cálculos previos en la Tabla (3.12) es prede_cible que la composición del copolímero no corresponde a la composición de la mezcla en reacción, esto pudo comprobarse por el hecho que el copolímero es insoluble en benceno y en estireno y al tratar de disolverlo durante dos días en benceno y luego secarlo por un prolongado tiempo se observa disminución de peso lo cual revela que parte logro disolverse o sea moléculas de bajo grado de reticulación (aproximadamente menores de 1% molar), poliestireno formado por la ausencia de divinilbenceno.

TABLA 4.7. Fracciones Solubles del Copolímero obtenido a 60°C

Composición DVB % molar	Pêrdua en Peso %
10	0,20
8	0,62
6	0,95
3	2,56

Esta disminución en peso corresponde a fracciones que reaccionaron último y pasan al rango de los solubles. Es posible que puedan ser algo mayor puesto que cabe la posibilidad que en las muestras secas aún

se encuentre benceno porque es difícil retirarlo completamente.

El control para que la composición del DVB sea lo más uniforme posible es de suma importancia pues ello es quien determina la propiedad macroporosa de gran interés para las resinas de intercambio iónico y su facultad de hinchamiento uniforme.

Finalmente Okasha (19) con análisis cromatográficos nos da referencia experimentales en la tabla (4.8).

TABLA 4.8. Composición del Copolímero Estireno-DVB

Tiempo hr	Compos. Instantánea Solución (%)		Composic. Instantánea Copolímero (%)	
	Estireno	DVB _T	Estireno	DVB _T
0	98.33	1.67	---	---
0.5	98.45	1.55	95.87	4.13
1.0	98.55	1.45	95.50	4.50
2.0	98.70	1.30	96.27	3.73
3.0	98.88	1.17	96.76	3.24
4.0	98.97	1.03	97.80	2.20
5.0	99.08	0.92	97.36	2.64

4.4.3. MASAS MOLECULARES

La viscosimetría (sec. 4.6.1) se hace imposible para evaluar el peso molecular; puesto que el copolí

mero desde bajas conversiones y para composiciones de trabajo es insoluble en benceno. De emplearse las fracciones solubles (que son muy pocas) no representaría en gran parte el peso molecular de toda la masa de copolímero y más aún estas fracciones también pueden estar constituidas de poliestireno formadas cuando se consumió de DVB. Por ello nos hace recurrir a cálculos indirectos en base a los datos de Okasha (19) quien para su trabajo encuentra una relación entre el peso molecular de poliestireno y su copolímero con DVB.

Para el presente trabajo la relación a emplearse es de $\bar{M}_c/\bar{M}_h = 3.11$ obtenida de la tabla (4.9) en ausencia de agente de transferencia. Esta relación se aplica a los resultados obtenidos para el poliestireno por viscosimetría de la tabla (4.16), y se obtiene pesos moleculares para el copolímero en la Tabla 4.10.

TABLA 4.9. Relación de Pesos Moleculares entre Poliestireno y su Copolímero con DVB

$\frac{(CCl_4)}{(Est)}$	\bar{M}_h	\bar{M}_c	$\bar{M}_c - \bar{M}_h$	$\frac{\bar{M}_c}{\bar{M}_h}$
1	11600	24000	12000	2.07
0.5	15800	29000	13200	1.83
0.2	19000	42500	23500	2.23
0.05	21300	55700	34400	2.62
0	22500	69000	46500	3.11

\bar{M}_h peso molecular medio en peso de poliestireno
 \bar{M}_c Peso molecular medio en peso de copolímero

TABLA 4.10. Pesos Moleculares Aproximados de Copolímero Estireno-DVB

T °C	% I	\bar{M}_h	\bar{M}_c
60	0.5	218217	676472
	1.0	142300	441130
	1.5	130520	404612
	2.0	116183	360167
	2.5	102301	317133
	2.0	61295	190000(susp.1)
	2.0	68552	212511(susp.2)

TABLA 4.11. Copolimero Estireno DVB(1% Molar) Iniciado con AIBN a 60°C en Benceno. Okasha(19)

CCl ₄ mol/L	$\frac{CCl_4}{(est)}$	\bar{M}_{DDL}	\bar{M}_{wGPC}	\bar{M}_{nGPC}
4	1	18500	29400	16000
2	0.5	32000	53000	20000
0.8	0.2	40200	63000	28000
0.2	0.05	113000	140000	46600
0	0	14000	178000	61000

4.4.4. EFFECTOS DE TEMPERATURA

Aparte de resultar las mismas consecuencias que la homopolimerización de estireno se acompaña el

hecho que al iniciar la copolimerización a temperaturas superiores (como 80°C) ocurre una rápida conversión del DVB pudiendo generar hasta un 25% molar de reticulación calculados a partir de los datos expuestos por Bandrup (1). Por ello es recomendable para conseguir una uniformidad en la molécula iniciar la copolimerización entre 60 y 70°C (25,27,28,29,30) para luego gradualmente ir incrementando la temperatura. Estos incrementos permiten además conseguir tiempos menores de conversión.

4.4.5. EFFECTOS DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR

Como en el caso del estireno disminuye el período de inhibición al incrementarse la concentración del iniciador y sobre el peso molecular ocurre en forma similar.

No es recomendable que en el producto final se encuentre exceso de peróxido pues atenta con la estabilidad térmica del polímero y procedería una degradación de la molécula.

4.5. POLIMERIZACION EN SUSPENSION(SISTEMA HETEROGENEO)

El proceso consiste en dispersar los monómeros

(estireno y DVB) en forma de gotas muy pequeñas (luego pasarán a ser partículas esféricas) en el líquido que sirve de medio, en este caso agua que generalmente se emplea; pues casi todos los monómeros son insolubles en él. Estas gotas formadas tienen la tendencia a coalescer por lo que es necesario añadir un agente estabilizador como el alcohol polivinílico hidrolizado.

El mecanismo cinético puede considerarse que es el mismo que la polimerización en masa el cual se realiza en volúmenes diferenciales y hace aprovechar los resultados del trabajo en masa. Entre lo que puede diferenciar al sistema en suspensión y tener cierta influencia en la polimerización se debe mencionar:

- 1) Composición del sistema en suspensión tipo y cantidad de agente dispersante.
- 2) Grado de agitación (mejor transferencia de calor)
- 3) Proporción de monómero (dispersado) al volumen de agua
- 4) La naturaleza del agua (presencia de iones, cloro, etc)
- 5) Características del equipo.

4.5.1. EQUIPO Y PROCEDIMIENTO

El equipo utilizado para la suspensión tuvo

las características (fig.4.12).

- 1) Reactor de vidrio 0.8 litros de capacidad, 10 cm de diámetro
- 2) Fondo esférico
- 3) Agitador de hélice 4 palas, diámetro 5 cm
- 4) Sin deflectores
- 5) Chaqueta de calentamiento con agua (resistencia eléctrica)
- 6) Termostato (control de temperatura)

El procedimiento a seguir:

- 1) Se prepara 50 ml de mezcla estireno con 6% molar de DVB
- 2) Disolver el iniciador en la mezcla de monómero
- 3) 500 ml de agua en el reactor llevarlo a 60°C
- 4) Verter la mezcla de monómero (pre-polimerizado) al reactor y agitar
- 5) Agregar el agente dispersante
- 6) Mantener la temperatura por un período de tiempo para luego hacer incrementos hasta llegar a 90 ó 100°C.

4.5.2. RESULTADOS CUALITATIVOS

No es necesario comenzar la polimerización en suspensión; primeramente porque hay un período de inhi

bición y segundo por que hay un incremento de la viscosidad que posteriormente permite la dispersión (conversión sin llegar al punto gel), por lo tanto es factible llevar a cabo la reacción en masa y de esta manera se ahorra energía en agitación, menor tiempo de contacto de monómero con el agua (el estireno no es insoluble totalmente).

La homopolimerización de estireno iniciada con 2.0% de PDB a 60°C, puede pasar al reactor de suspensión a las 3 horas mientras que en la copolimerización no debe demorarse de 1.5 horas, después de este tiempo el punto de gelificación esta cerca y dispersarlo en partículas pequeñas es imposible pues todo se aglomera o en caso contrario la viscosidad es tan alta que las gotas formadas son muy deformes por estar en un estado transitorio líquido-gel.

La conversión casi total (o al menos más del 90% por ser difícil de precisar) puede conseguirse después de 15 horas para el mismo caso en estireno y 8 horas para el copolímero.

El peso molecular observado resulta ser menor que el obtenido en masa para el poliestireno; el motivo principal es que el efecto-gel no se presenta tan -

pronunciado, se dijo que este principalmente se debía a la alta viscosidad y automáticamente originaba incremento de la temperatura, haciendo simultáneo; pero en este caso el calor generado es mejor transferido al exterior y no se produce este incremento de la temperatura. Como consecuencia el grado de polimerización también no se vé muy elevado.

4.5.3. AGITACION Y CONTROL DE PARTICULA

La fuerte agitación es quien determina el tamaño de la gota que posteriormente será la partícula sólida, la posición del agitador al medio del reactor da buenos resultados cuando no se usa deflectores y además, porque las gotas al ser de menor densidad que el agua tiende a subir a la superficie. Esta posición del agitador también contribuye a más uniformidad en el tamaño de las partículas. La Tabla (4.12) muestra la distribución de tamaños obtenidos en el producto cuando la agitación es aproximadamente de 700 rpm. Velocidades menores como 200 rpm conducen a fracciones superiores a 2mm, por el contrario altas velocidades como 1300 rpm generan partículas tan pequeñas como 0.10 mm (similar al polvo) incluso las gotas tan pequeñas podría parecer una emulsión.

TABLA 4.12. Caracterización de las Partículas (Porcentaje en peso)

Malla mm	Poliestireno		Copolimero	
	queda	pasa	queda	masa
2.0	Trazas	99.981	Trazas	99.980
1.0	4.424	95.557	3.144	96.854
0.5	62.858	32.699	40.151	56.703
0.25	26.485	6.214	50.076	6.627
Recuperación de Partículas	92.96%		89.46%	

Quando la partícula consigue gelar y tiene suficiente consistencia para no coalescer la agitación puede disminuir lo suficientemente para mantener las partículas en el medio.

La recuperación del material como partícula esférica o semiesférica corresponde entre 88 y 95%, el resto no logra formar partícula debido a que se adhiere a la pared del reactor o al eje del agitador, la pérdida por evaporación es despreciable. Las partículas utilizables corresponden a diámetros menores a 1.0 mm y mayores a 0.25 mm (estas constituyen casi el 90% de las partículas). Las partículas menores también sirven, pero no es recomendable grandes diferencias de tamaño para la sulfonación, puesto que las condiciones son algo diferente, lo más recomendable es acumular

para cuando haya buena cantidad y se sulfone adecuadamente. Las partículas de mayor tamaño son menos apropiadas para la resina de intercambio (por su menor área) lo más recomendable es acumularlo como un subproducto para moldeo.

Con esta distribución de partícula se consigue $85\text{cm}^2/\text{gr}$ de superficie externa, la superficie interna depende del uso de un diluyente (puede ser alcohol benecílico), su importancia radica en la mayor porosidad creada y mayor superficie.

4.5.4. AGENTE DISPERSANTE Y MEDIO DISPERSANTE

La estabilización de las gotas y su conservación durante toda la reacción depende exclusivamente del agente estabilizador y la cantidad del medio (agua). Emplear la mínima cantidad posible de estabilizador es más recomendable para tener menos contaminación posible del polímero en ambos casos para el poliestireno y el copolímero más óptimo es 0.6% de alcohol polivinílico hidrolizado con respecto al monómero, agregado en agitación.

La proporción de agua hace posible mantenerse las gotas suficientemente separadas y disminuir la probabilidad de chocar entre ellas, lo más óptimo sería

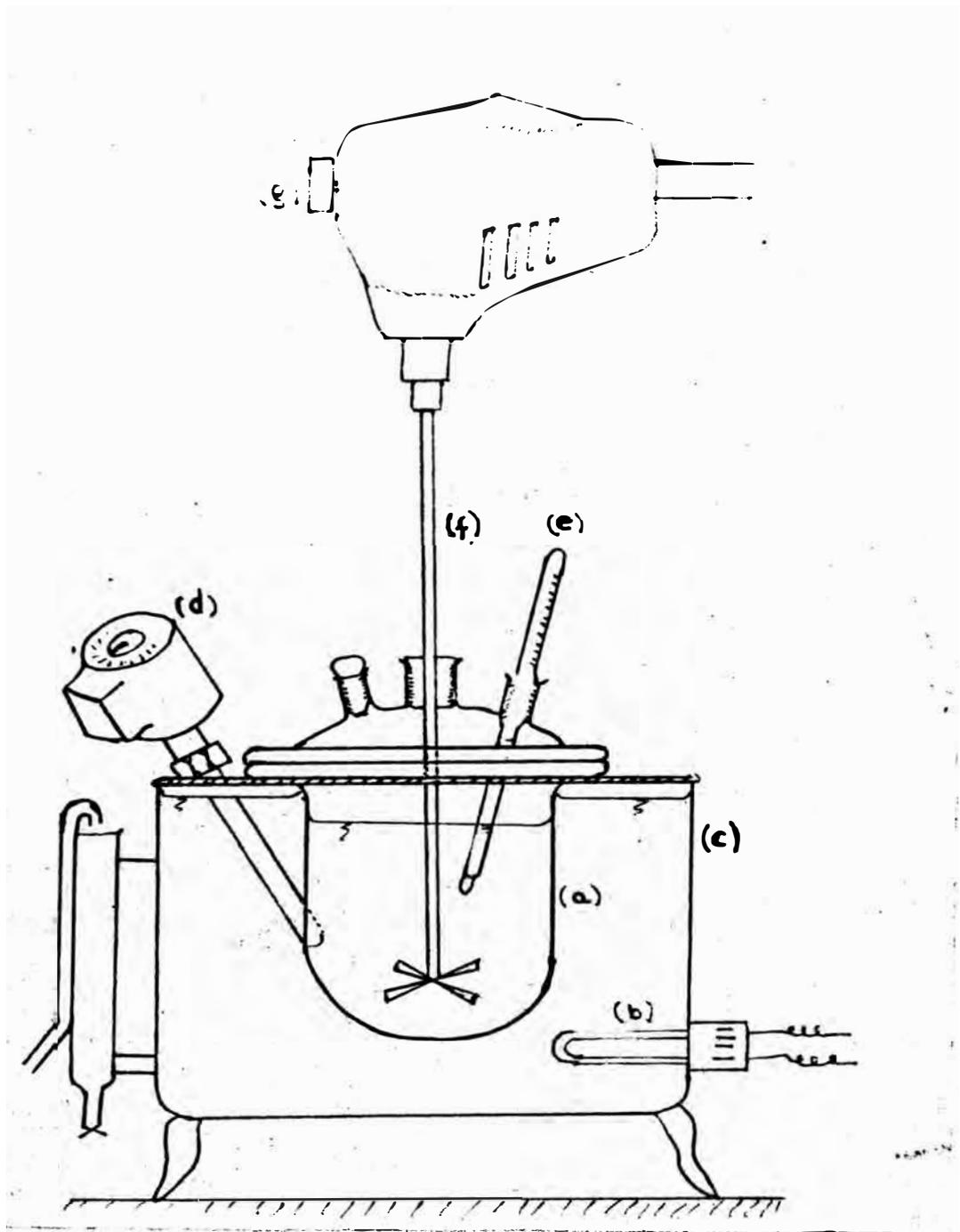


FIGURA 4.12. Equipo de Polimerización en Suspensión.
(a) Reactor de vidrio, (b) Resistencia de calentamiento, (c) Recipiente de calefacción
(d) Termostato para control de temperatura
(e) termómetro, (f) Agitador, (g) Regula -
dor de velocidad de agitación.

emplear la menor cantidad de agua por volumen de monómero; la relación de 10 a 1 en volumen respecto al monómero es adecuado para el sistema. Emplear proporciones menores para obtener mayor volumen de polímero por unidad de volumen de agua implica mayor uso de dispersante y mayor contaminación con este, como también mayor agitación.

4.6. CARACTERIZACION DE LA MACROMOLECULA

4.6.1. VISCOSIMETRIA

La viscosimetría es uno de los métodos más prácticos y de uso común para la medición de peso molecular. Este método no es absoluto por lo que debe ser calibrado mediante otros métodos (osmometría, dispersión de la luz, métodos ópticos) y da resultados satisfactorios para polímeros de más de 25000 de peso molecular hasta el millón.

El principio se basa en la propiedad de las moléculas de polímero a incrementar la viscosidad de un solvente para el cual este es un buen disolvente del polímero. En una disolución se define:

- 1) Viscosidad relativa (η_r) relación de viscosidades de la solución al solvente puro.

$$\eta_r = \eta / \eta_0 \quad (4.6)$$

- 2) Viscosidad específica (η_{sp}) incremento de la viscosidad atribuida al polímero.

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad (4.7)$$

- 3) Viscosidad reducida (η_{red}) ó índice de viscosidad; capacidad del polímero a incrementar la viscosidad específica por unidad de concentración.

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c \quad (4.8)$$

- 4) Viscosidad inherente (η_{inh}) ó índice de viscosidad logarítmica

$$\eta_{inh} = \ln \eta_r / c \quad (4.9)$$

- 5) Viscosidad intrínseca ($[\eta]$) es el límite de η_{red} ó η_{inh} a dilución infinita. (c tiende a cero)

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (4.10)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_r}{c} \right) \quad (4.11)$$

Para bajas concentraciones y viscosidades relativas menores que 2, el ploteo de la viscosidad reducida

o inherente contra la concentración se acerca a una recta y en ambos casos se le puede aproximar como una variación del cuadrado de la viscosidad intrínseca. Huygens propuso la ecuación:

$$\eta_{red} = [\eta] + K' [\eta]^2 c \quad (4.12)$$

$$\eta_{inh} = [\eta] + K'' [\eta]^2 c \quad (4.13)$$

La primera es una recta de pendiente positiva mientras que la segunda tiene pendiente negativa, ambas convergen a $C = 0$ (viscosidad intrínseca). Las constantes K' y K'' guardan relación aproximada:

$$K' - K'' = 0.5 \quad (4.14)$$

La ecuación de staudinger nos dá la relación de la viscosidad intrínseca y el peso molecular el cual para un polímero polidisperso se escribe de dos maneras:

$$[\eta] = K_n \bar{M}_n^a \quad (4.15)$$

$$[\eta] = K_w \bar{M}_w^a \quad (4.16)$$

Para pesos moleculares medios en número y peso, respectivamente, Bandrup (1) muestra las constantes para el poliestireno.

TABLA 4.13. Constantes de la Ecuación de Staudinger para Poliestireno

Solvente	T°C	K 10 ³ ml/gr	a	No Muestras		Rango M 10 ⁻⁴
				Fr	Wp	
Poliestireno atáctico						
Benceno	10	6.3	0.78	18	--	1 - 300(SD)
	20	12.3	0.72	7	--	0.6- 520(SD)
	25	22.7	0.72	-	7	0.2- 0.8(CR)
	25	41.7	0.60	9	--	0.1- 1.0(CR)
	25	9.52	0.744	6	--	3 - 61(OS)
	25	9.18	0.734	6	--	3 - 70(LS)
	25	11.30	0.73	10	--	7 - 18(OS)
	34	9.80	0.737	10	--	8 - 80(DV)
Butanona	25	39.0	0.58	16	--	1 - 80(LS)
Tolueno	20	4.16	0.788	10	--	4 - 137(LS)
	25	7.5	0.75	8	--	12 - 280(LS)
	25	17.5	0.69	9	--	1 - 160(LS)
	25	7.54	0.783	9	--	5 - 80(OS)
	30	9.2	0.72	9	--	4 - 146(LS)
	34	9.7	0.753	10	--	8 - 80(DV)
Poliestireno isotáctico						
Benceno	25	9.79	0.744			(OS)
	30	9.5	0.77	6	--	4 - 75(OS)
	30	10.6	0.735	7	--	4 - 37(OS)
Tolueno	30	11.0	0.725	7	--	3 - 37(OS)
	30	9.3	0.72	5	--	15 - 71(LS)

Las indicaciones en paréntesis corresponde a los métodos de verificación, Sedimentación y Difusión (SD); Crioscopia (CR), Osmometría (OS); Dispersión de la Luz (LS) y difusión y viscosidad (DV).

Procedimiento de Evaluación

La evaluación de la viscosidad intrínseca es hecha generalmente por gráfico ya especificado, la otra alternativa es el empleo de los mínimos cuadrados para el ajuste de la recta a partir de los datos, su desventaja es que no se visualiza datos que puedan estar errados.

El viscosímetro empleado es de Ostwald modificado para líquidos transparentes de Cannon-Fenske Routine estandarizado bajo la norma ANS/ASTM D446-74 (reaprobado 1979).

Tabla 4.14. Estandarización del viscosímetro Cannon - Fenske

No tamaño	Const. cSt/s	Visc. Cinem cSt	Diám. Capilar mm(+ 2%)
25	0.002	0.5 - 2	0.30
50	0.004	0.8 - 4	0.44
75	0.008	1.6 - 8	0.54
100	0.015	3 - 15	0.63
150	0.035	7 - 35	0.78
200	0.1	20 - 100	1.01
300	0.25	50 - 250	1.27
350	0.50	100 - 500	1.52
100-A96	0.01601	3 - 12	

La misma norma indica el modo de operar correctamente el viscosímetro; en lo que hay que destacar para asegurar una buena medición, la indicación sobre el rango para el cual está destinado cada viscosímetro, la medida de los tiempos no deben ser menores de 200s ni mayores de 1000s; la temperatura debe estar controlada en $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, por cierto este solo depende del medio ambiente y de alguna manera hay que conservarlo.

La preparación de la solución de poliestireno consiste en purificarlo, primeramente disolviéndolo en benceno y precipitándolo en etanol, en caso de tener partículas insolubles hay que filtrar. Se separa el poliestireno de la mezcla etanol-benceno y se vuelve a lavar con alcohol. La precipitación debe hacerse de tal forma que parezca algodón o hilos (agitar el recipiente sin bagueta) de esta manera el secado se hace más rápido y más eficiente (no quedará residuos de etanol atrapado), 60°C por una a dos horas será suficiente.

Las muestras de solución polímero-benceno debe ser suficientemente diluidas (aproximadamente 0.1 gr/ml) y mantenerla en reposo por lo menos 24 horas para que las moléculas ovilladas puedan desenrollarse y la solución sea lo más uniforme. La cantidad que debe ir

al viscosímetro es 10 ml la cual debe mantenerse uniformemente para las diferentes mediciones a diferentes concentraciones y el efecto de la energía mecánica sea el mismo en todos los casos.

Las disoluciones posteriores a la primera (para concentraciones menores) solo se necesita agitar unos 10 minutos. El número de disoluciones deben ser al menos cinco, esta última debe llegar hasta un décimo de la concentración inicial.

El primer paso de la solución por el viscosímetro debe ser para mojar el capilar y asegurar que todo el instrumento lleve la misma concentración de polímero. Hacer 2 o 3 mediciones de los tiempos de caída, y si estos difieren mucho entre sí repetir el procedimiento porque pequeños detalles pueden perturbar la uniformidad como por ejemplo cambios de temperatura, ligera inclinación del viscosímetro. La limpieza del viscosímetro es indispensable (ausencia de partículas) así como humedad para las primeras pruebas.

Ejemplo de Cálculo:

La tabla (4.15) muestra datos obtenidos para el poliestireno preparado a temperatura de 60°C con 2.0%

Tabla 4.15. Viscosidades de poliestireno en benceno a 28°C.

	C _o	0.6C _o	0.4C _o	0.2C _o	0.1C _o
C (gr/ml)	0.0646	0.03876	0.0258	0.0129	0.0064
Viscosímetro	160-A96	100-A96	100-A96	25	25
t (S)	358	188.5	130.5	556	422
ν (cSt)	5.7315	3.0178	2.0893	1.1126	0.8446
η (cP _o)	4.9979	2.6315	1.8218	0.9701	0.7364
η_{red}	132.97	104.48	96.59	66.69	63.96
η_{inh}	34.996	41.778	48.436	48.102	53.542

Los datos de benceno proviene de la sección (2.1.5) densidad 0.870 y viscosidad 0.522 cpo.

La densidad de la solución se supone constante (0.8720) y la conversión de viscosidad cinemática (ν) es inmediata. Graficado los datos en la fig.(4.13). La viscosidad reducida e inherente tienden a cortarse en el mismo punto.

$$[\eta] = 56 \text{ ml/gr}$$

Aplicando esta viscosidad intrínseca en la ec. (4.15) para los datos $K = 10.6 \times 10^{-3} \text{ ml/gr}$ y $a=0.735$
 $a = 30^\circ\text{C}$.

$$\bar{M}_w = 116,831$$

Empleando los mínimos cuadrados para las rectas se tiene:

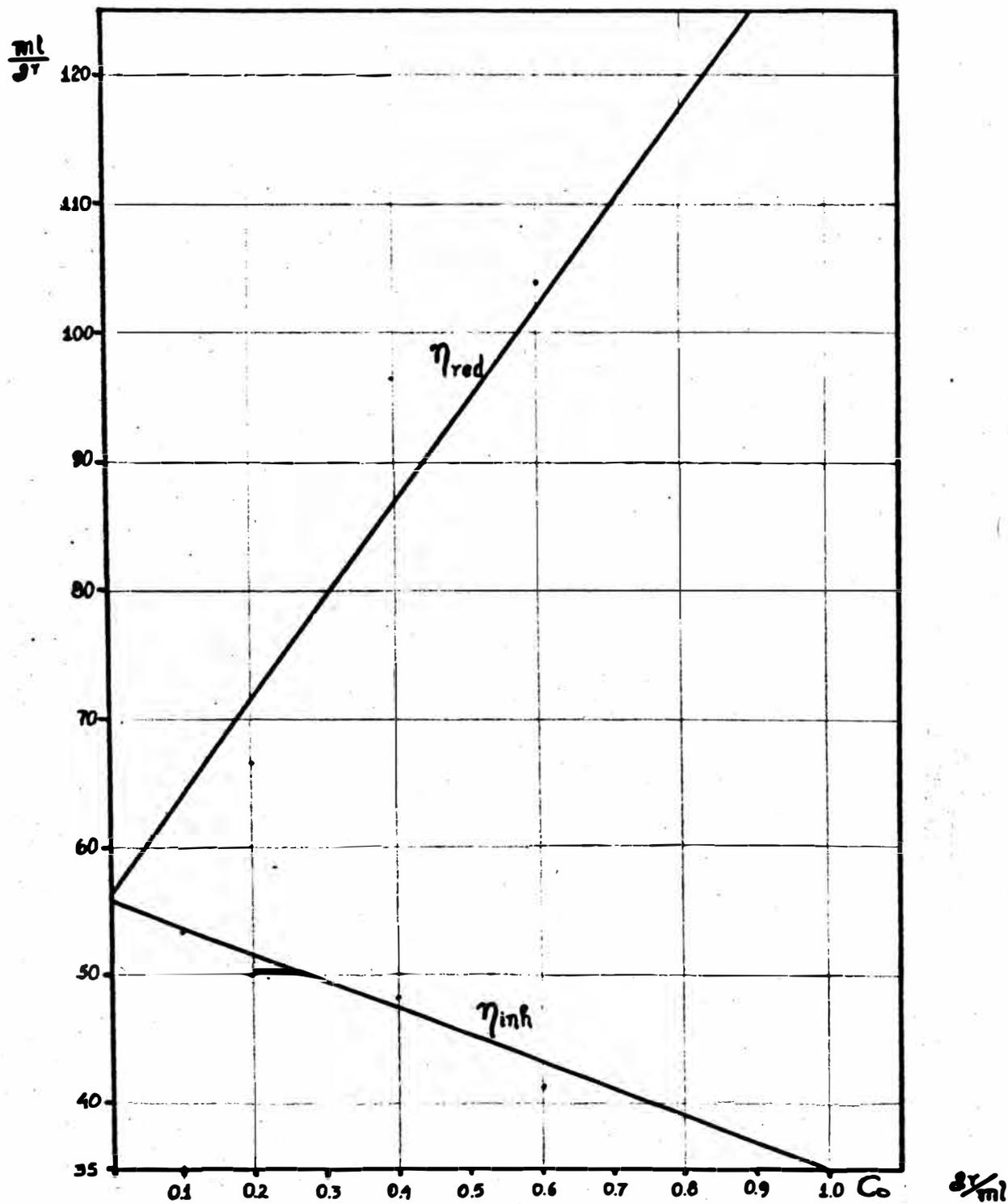
Viscosidad reducida con concentración = 56.1
 Viscosidad inherente con concentración = 54.2.

Ambos cálculos presentan una diferencia de 2 ml/gr lo que implica una diferencia de pesomolecular medio de 5447 gr/mol o sea un error de 4.6% respecto al método gráfico.

TABLA 4.16. Pesos Moleculares de Poliestireno Obtenido a Diferentes Condiciones; Calculados Por Viscosimetría.

T °C	% I	gr/ml	\bar{M}_w
50	1.0	79	185551
	1.5	67	148290
	2.5	54	110575
60	0.5	89	218217
	1.0	65	142300
	1.5	61	130520
	2.0	56	116183
	2.5	45	102301
70	0.5	67	148290
	1.0	55	113370
	1.5	50	99582
	2.0	40	73507
	2.5	30	49698
Susp 1		35	61295
susp 2		38	68552

FIGURA 4.13. Viscosidad Reducida e Inherente con Concentración para Poliestireno Obtenido a 60°C con 2.0% de PDB



Susp 1 corresponde a temperatura constante(60°C)

Susp 2 corresponde con incremento de temperatura.

Todos estos resultados corresponde a pesos moleculares medios en peso.

TABLA 4.17. Resultados Obtenidos por J.L. Acosta para Poliestireno (Polimerización Térmica)

T°C	$[\eta]$ dl/gr	$M_n \times 10^{-6}$	$1/p \times 10^4$
40	10.9	6.542	0.158
60	4.36	6.542	0.548
80	3.25	1.300	0.800
100	2.11	0.706	1.473

4.6.2. PROPIEDADES Y ASPECTOS FISICOS

TABLA 4.18. Propiedades del Poliestireno Mosanto(5)

Calidad	Norma ASTM	
<u>Propiedades Mecánicas:</u>		
Resistencia a la tracción(Kg/cm ²)	450-560	D638-49T
Ruptura a la elongación(%)	1.8-2.4	D638-49T
Modelo de Elasticidad(kg/cm ²)	28000-35000	D638-49T
Resistencia a la Flexión(kg/cm ²)	650-910	D790-49T
Dureza(Rockwell)	M65-M80	D785-48%

Resistencia al choque:

(12x12mm)	kg/m	0.19-0.22	D256-47T
(12x3.17mm)		0.42-0.49	

Propiedades Físicas y Químicas:

Peso específico		1.05	D792-48T
Absorción de Humedad(%)		0.03-0.04	D570-42
Velocidad de Combustión (espesor 1.3)(cm/m)		2.5	D635-44
Efecto de la luz solar		débil	

Propiedades Térmicas:

Coefficientes de Dilatación (cm/cm°C)		$6-8 \times 10^{-5}$	D696-44
Resistencia al Calor(°C)		80-86	D648-45T
Calor específico(cal/gr°C)		0.32	
Inflamabilidad		débil	

Propiedades Ópticas

Transmisión de luz(espesor 1.3mm%)	88-90	D1003-49T
Índice de Refracción	1.59	D542-42
Posibilidad de Coloración	ilimitado	

Propiedades Eléctricas:

Factor de Potencia en 1Mc/s	$(1-5) \times 10^{-4}$	D150-47T
Constante Dieléctrica a 1Mc/s	2.45-2.65	D150-47T
Tensión de (Kv/mm)	22-25	
Resistividad en volumen(ohm.cm)	10^8-10^{19}	D257-49T

<u>Propiedades de Moldeo</u>	excelentes
Temperatura de inyección (°C)	150-370
Presión de Inyección(kg/cm ²)	799-1260
Contracción de Moldeo(cm/cm)	(2-8)x10 ⁻³
Densidad Aparente(granulos)	0.5-0.6
Efectos de Metales Apresionados	Nulo

TABLA 4.19. Otras Propiedades Generales para el Poliestireno (1)

Coeficiente de Fricción	0.515	20-80°C
	0.744	100°C
	2	120°C
Temperatura de Transición vitrea		80-90°C
Calor de combustión(Kj/mol)	04.33x10 ³	(por mol de monómero)
Calor de Fusión(Kj/mol)	8.37	(por mol de monómero)
	Cristalino 9.00	(por mol de monómero)
Calor de solución(Kj/mol)	-3.60	
Punto de fusión (°C)	240(250)	
Relación de peso molecular y viscosidad de fundido.		

$$\ln \eta_T = 3.4 \log M - K$$

	T°C	M rango	K
atactico	217	38000	13.04
isotáctico	281	(1a6)x10 ⁵	14.42
Conductividad Térmica(w/m°K)		0.105	0°C
		0.116	50°C
		0.128	100°C

Solventes : Ciclo hexano, metilciclo hexano, acetona, dietil oxalato, benceno, tolueno, etilbenceno, estireno. Menos soluble en hidrocarburos alifáticos clorados, fenol-acetona, tetra hidrofurano (THF), dimetil THF, dioxano, metiletol cetona, di isopropilcetona, ciclohexanona, acetato de etilo, acetato de butilo, disulfuro de carbono.

No Solventes: Hidrocarburos saturados, alcoholes, fenoles, olios per fluor benceno, 1,2,3,4, tetra fluor benceno, dietil eter. A menos de 10°C glicol éter, acetona, ácido acético, ftalato de isobutil.

Para el copolímero estireno DVB a emplearse en resinas de intercambio iónico, la propiedad que más importancia tiene es la insolubilidad y la porosidad intramolecular que va a permitir el hinchamiento de las partículas. La insolubilidad es fácilmente corregida por el agente reticulante que es el DVB, según el grado de insolubilidad que se desee se emplea una cantidad suficiente de DVB esta puede estar entre 1 a 50% molar (nuestro caso sólo es de 6% molar). La porosidad requiere de procedimientos adecuados para desarrollarse. La obtenida experimentalmente aunque no evaluada exac-

tamente, no presenta aún características las más óptimas posibles el motivo es que al someterla a solventes (benceno ó estireno) la penetración de éstos produce ligeros fraccionamientos de las partículas esféricas, lo más óptimo sería que el hinchamiento no produzca estos efectos.

Las Tablas (4.20) y (4.21) muestran resultados obtenidos por Wieczorek, Ilavsky, Kalarz, Dusek (18) y Chung, Bertholen, Buyot (17) para el copolímero estireno-DVB.

TABLA 4.20. Fracciones en Volumen de Copolímero (v_2) en Fase Gel (Hinchado)

Muestras	d_0 gr/cc	P	v_2			
			Tolueno	Acetona	Metanol	Agua
1	1.05		0.598	0.758	0.347	0.885
2	1.05		0.758	0.813	0.840	0.901
3	1.05	0.010	0.575	0.637	0.667	0.855
4	1.04		0.581	0.667	0.690	0.855

Las muestras 1 y 2 fueron preparadas con 10 y 20 en peso de DVB; las 3 y 4 de igual manera pero además con una mezcla de hexano-tolueno de 1 a 9 y 0.5 de fracción en volumen de los monómeros (estireno-DVB).

($P=1-d_0/d_2$ donde d_2 es densidad del polímero)

TABLA 4.21. Porosidad y superficie del copolímero Obtenido con Alcohol Bencilico como Diluyente

T(min)	Superficie(m ² /g)	Porosidad(cm ³ /gr)
45	20.3	0.53
60	17.7	0.49
90	105.5	0.55
120	--	0.86
150	112.9	0.73
180	114.1	0.61
240	91.3	0.70

4.7. CONCLUSIONES

Los resultados en la suspensión son satisfactorios en cuanto a la agitación, volumen de agua, agente dispersante, etc., se puede pensar solamente en una pequeña variación como es el uso de pequeños deflectores en el reactor para contribuir al mantenimiento de la turbulencia.

El hinchamiento propiedad principal para nuestro producto final se convierte en problema por lo que volucamos nuestro análisis sobre el.

- 1) El grado de hinchamiento exhibe dependencia en la concentración de DVB y la calidad del solvente. A mayor cantidad de DVB menor grado de hinchamiento.

- 2) El fraccionamiento de las partículas a la acción de un buen solvente (benceno y CCl_4) para hinchar lo se debe exclusivamente a la baja porosidad permanente.
- 3) La porosidad permanente es debido a la fase de separación de las cadenas reticuladas como moléculas de DVB muy cercanas en la macromolécula o enrollamiento de segmentos no reticulados.
- 4) El empleo de un diluyente contribuye a la formación de porosidad permanente. Su función es ocupar espacios dentro de la macromolécula para que al secarse (eliminación del diluyente) quede un poro.
- 5) La homogeneidad de los macroporos varía con la concentración de DVB y la composición del diluyente.
- 6) El inconveniente del empleo de diluyentes en el proceso es la limitación de temperatura puesto que un exceso produciría la ebullición de estos.
- 7) Considerar que un buen diluyente no se disuelva en la fase acuosa. Puede emplearse con buenos resultados (17,18) alcohol bencílico, mezcla de hexano-tolueno, octano, gasolina, etc.
- 8) La matriz seca se convierte en rígida con la disminución de su porosidad; pero recupera a la acción de un solvente. Cambios apreciables ocurre al cambio de solvente. Por ejemplo una muestra con 10% de DVB preparado con 50% de octano, la porosidad alcanza a 0.4 pero secado e hinchado en tolueno es solamente de 0.25.

CAPITULO V

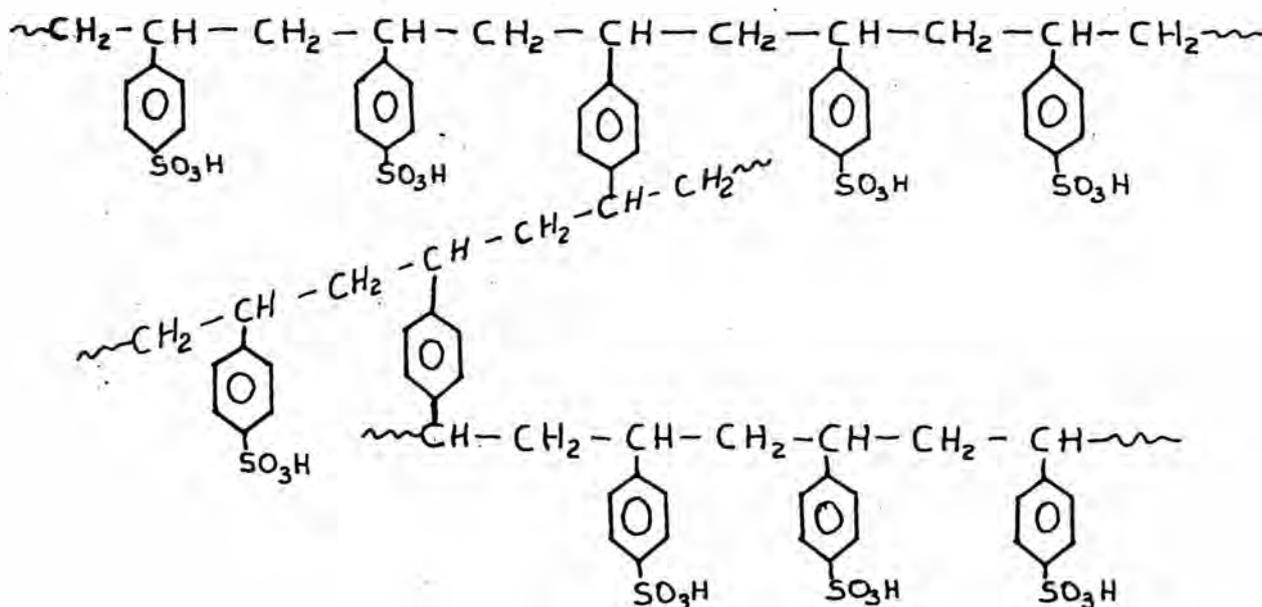
CONVERSION DEL COPOLIMERO A RESINA DE INTERCAMBIO

IONICO

5.1 SULFONACION DEL COPOLIMERO ESTIRENO-DIVINILBENCENO

La base de la resina es el copolimero estireno-BVB cuya estructura corresponde a mallas tridimensionales. Los iones que usualmente se introducen son sulfónicos y se consigue por sulfonación con ácido sulfúrico concentrado para obtener una estructura como el de la figura (5.1).

Figura 5.1: Estructura de la resina de intercambio iónico (ácido fuerte)



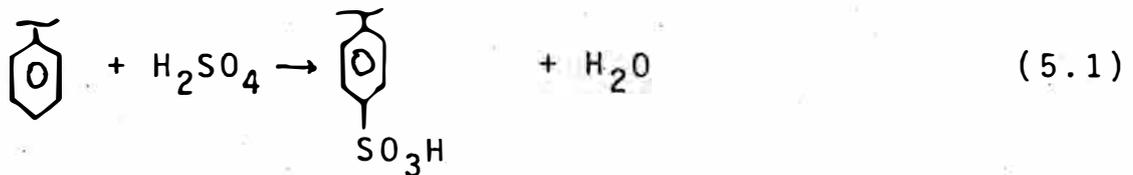
Para obtener resultados satisfactorios de sulfonación a la macromolécula (estireno -DVB) fue necesario seguir el siguiente procedimiento:

- 1° Hinchar 15 gr de copolímero con 30 ml de benceno por no más de 30 minutos. Visto que la porosidad desarrollada no es muy satisfactoria, tratar de hincharlo mas sólo conduciría a la disgregación de las partículas esféricas. Luego se filtra y seca el benceno que no logró penetrar en los retículos.
- 2° 60 ml de mezcla sulfonante se agrega al reactor con el copolímero. La mezcla consiste en 70% en volumen de oleum (ácido sulfúrico fumante) y 30% de ácido sulfúrico concentrado.
- 3° La reacción se lleva a cabo durante 4 horas a 70°C en reactor agitado para mantener las partículas inmersas en la mezcla de lo contrario flotarían por ser de menor densidad que del ácido, el agitador en U (ancona) con mínima velocidad (120 rpm) para evitar el fraccionamiento de las partículas.
- 4° Terminada la reacción se deja enfriar la mezcla y se vierte a un litro de agua fría para lavar y retirar el ácido sobrante, se repite 4 lavados mas con 250 ml cada vez hasta que la concentración de ácido sea mínima en agua de lavado. Luego se neutraliza los grupos ácidos con 100 ml de solución de hidróxido de sodio 1N y se lava posteriormente con agua

hasta llegar a un litro.

5° Se produce el secado a baja temperatura (50°C) hasta que no experimente variaciones de peso por humedad aproximadamente 2 horas) para finalmente guardarlo en frascos bien cerrados.

Las reacciones que ocurren en el proceso son:



5.2 VELOCIDAD DE REACCION DE SULFONACION

La reacción de sulfonación puede suceder muy rápida como también muy lenta, todo depende de la naturaleza del agente sulfonante (ácido sulfúrico o anhídrido) y a la facilidad que ofrezca el copolimero para la penetración de estos a la red macromolecular y ocupar las posiciones "para", "orto" o "meta" del anillo bencénico.

Así tenemos para muestras de 6% molar de DVB sin previo hinchamiento y con ácido sulfúrico concentrado a 60°C la sulfonación es bastante lenta, después de 120 horas de reacción solo se nota trazas de conversión (indicado por la coloración amarilla que toma las partículas); si la sulfonación se hace a temperatura ambiente la sulfonación es prácticamente imposible solo sucederá en una pe-

lícula exterior. Esto se debe a algunos factores por ejemplo:

- 1) La naturaleza del ácido sulfúrico de no ser un agente sulfonante rápido a bajas temperaturas.
- 2) La dificultad del ácido sulfúrico para penetrar en la red que no presenta porosidad suficiente y llegar al interior de la malla.
- 3) La desconcentración del ácido; puesto que al ir reaccionando se genera moléculas de agua.

Contrariamente a la lentitud del ácido sulfúrico emplear oleum en las mismas condiciones anteriores, éste produce un grado de sustitución de 125% (medidos por gravimetría) respecto a la sustitución de la posición "para" en menos de 4 horas de reacción. Esto hace notar que la posición "orto" o "meta" también han sido reemplazadas al menos en un 25% (no es fácil especificar que todas las posiciones "para" hayan sido sustituidas). Los factores principales son:

- 1) La naturaleza del trióxido de azufre (SO_3) disuelto en el ácido sulfúrico de presentar una reacción de adición rápida.
- 2) El SO_3 tiene menos dificultad de penetración en la red macromolecular por ser molécula más chica que el ácido sulfúrico.

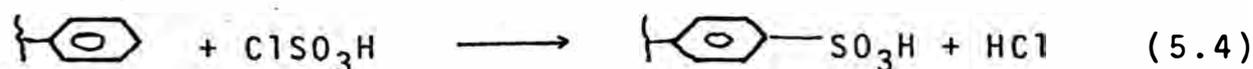
- 3) La desconcentración se produce en menor grado puesto que originalmente no hay generación de agua (ec. 5.2) mientras el ácido no reacciona.

Empleando mezclas de ácido sulfúrico 50% en volumen con oleum se puede obtener una conversión de 62% en 16 horas a 60°C y con mezclas de 70% de oleum y 30% de ácido a 80°C se puede obtener una conversión de 127% molar respecto a la posición "para" en 5.5 horas. En todos los casos empleando exceso de mezcla sulfonante en una proporción de 7 a 1 en peso de copolímero empleado.

Aunque conocer la cinética presente algunos inconvenientes como ser demasiado lenta o rápida Freeman (24) - encuentra que la reacción es de segundo orden a 23°C empleando ácido sulfúrico y conversiones menores a 0.60 - donde la constante decrece para conversiones mayores.

$$-\frac{d(H_2SO_4)}{dt} = K(H_2SO_4)^2 \quad (5.3)$$

La velocidad de sulfonación también puede ser rápida cuando se emplea ácido clorosulfónico (ClSO₃H)



Aunque es inusual el trióxido de azufre (SO₃) líquido para sulfonar también puede emplearse a bajas temperaturas (menores de 44°C). La tabla (5.1) nos da referencias cuantitativas de lo que puede ser una sulfonación con ácido sulfúrico y trióxido de azufre.

Tabla 5.1: Características de Sulfonación.

Factor	H ₂ SO ₄	SO ₃
Veloc. de reacción	lenta	rápida
Calor de reacción	requiere para <u>com</u> pletar	fuertemente exo- témica
Extensión de reac- ción	parcial	completa
Disponibilidad	universal	menos disponible
Acido agotado	buena cantidad	nada
Subproductos	ligera (agua)	extensa en cier- tos casos
Capacidad de reac- tor	moderado	mínimo

Estas referencias dan idea de la importancia que tiene la velocidad de reacción en el producto deseado. Con seguir una reacción rápida puede no dar resultados favo- rables, así como degradación del polimero o excesiva - sustitución y por el contrario reacciones lentas no esna da práctico.

5.3 EFEECTO DE TEMPERATURA

La sulfonación se ve muy favorecida con el incremento de la temperatura especialmente cuando se trata de ácido sulfúrico a pesar de ser exotérmica esta necesita calor para completarla, inclusive es muy favorable em- plear temperatura mayores de 90°C para evaporar el agua formada y evitar la desconcentración del ácido. El otro

factor favorable es que los anillos bencénicos tienen comportamiento similar al benceno alquilado en el cual las sustituciones van orientadas a posiciones "orto" "para" y en los casos de sulfonación la mayor temperatura produce una mayor orientación a la posición "para"; además de éllo la posición "orto" es menos beneficiada por los efectos estéricos.

Contrariamente a los beneficios que presenta la temperatura viene el inconveniente que la degradación puede ocurrir para grados de conversión avanzados.

5.4. EFEECTO DE LA CONCENTRACION

Visto que el ácido sulfúrico concentrado es lento en la sulfonación es obvio que al emplearlo diluido debe ser más lento o en todo caso imposible.

Principalmente se resaltaré la concentración del oleum en las mezclas sulfonantes. Cuando este se emplea puro la reacción es muy rápida tanto así que puede dar lugar a:

- 1) La carbonización de parte del material (copolimero)
- 2) La velocidad de penetración es menor que la velocidad de reacción y por consiguiente la sustitución se lleva a cabo en todas las posiciones del anillo bencénico más próximo.
- 3) Esto último permite altos grados de sulfonación en la superficie de las partículas generando una pelí-

cula desgosable. Si un elevado grado de sulfonación es producido la agitación puede dividir las partículas o llegar a pulverizarlas.

- 4) Entre otros aspectos el oleum concentrado al ser agitado se produce la evaporación del SO_3 hacia el exterior. Es necesario guardar las medidas de seguridad.

En gran parte el uso de concentraciones de oleum en la mezcla dependerá de la facilidad que este pueda llegar al anillo bencénico, así por ejemplo, para una base (estireno-DVB) bastante porosa es factible emplear menos oleum.

5.5 EVALUACION DE LA RESINA

5.5.1 HINCHAMIENTO

Así como para la sulfonación también para el intercambio iónico es de suma importancia. La resina sulfonada en su forma hidrógeno tiene la característica de ácido poliprótico, aunque este no sea soluble en agua tiene la facultad de hincharse en ella. La afinidad por el agua (higroscópica) permite la absorción del agua por sus poros. La presente resina fue capaz de llegar a un 20% en peso de humedad absorbida en una atmósfera bastante humedecida (a 26°C -).

La facultad de hincharse como en el caso anterior está sujeta a la porosidad pero en este caso el agua co-

mo portador de iones intercambiables es quién va a ocupar los poros.

Efectos del reticulado

La insolubilidad del copolimero es bastante satisfactoria, pues ni el benceno pudo disolverlo aún a bajos contenido de DVB (1%). Para mayores grados de reticulación la resina se hace menos hinchable. La molécula cada vez se hace más cerrada y la facilidad de sulfonación decrece.

Tabla 5.1: Proporción de hinchamiento en agua para resina sulfonada (29)

% DVB molar	Proporción de hinchamiento				
	C-DVB	p-DVB	m-DVB	m.p.-DVB	Dowex 50 W
1	17.8	15.14	16.79	12.82	
2	7.45	5.98	6.13	6.56	4.55
4	3.58	3.13	3.17	3.23	3.79
8	2.16	1.90	2.01	2.09	2.17

Tabla 5.2: Proporción de hinchamiento de la resina en forma sodio e hidrógeno (29)

% DVB molar	Proporción de hinchamiento					
	C-DVB		p-DVB		m.p.-DVB	
	Na ⁺	H ⁺	Na ⁺	H ⁺	Na ⁺	H ⁺
2	5.78	5.45	3.06	3.36	4.68	5.24
4	3.22	3.74	2.53	2.59	2.68	3.10
8	1.94	2.26	1.47	1.73	1.56	2.04

Divinilbenceno comercial (c-DVB), para-DVB (p-DVB), meta-DVB (m-DVB), mezcla 2:1 de meta para DVB (m,p-DVB).

Las tablas (5.1) y (5.2) muestra el hinchamiento medido por R. Wiley (29) como la razón de los cubos de los diámetros de partícula antes y después de hinchado. - La base corresponde al copolímero iniciado con 2.0% y de 0.5% de PDB sulfonado por 2 horas para la tabla (5.2).

Grado de Sulfonación

El grado de sulfonación y el hinchamiento tienen influencia mutua mostrando dos efectos:

- 1) El pre-hinchamiento de la base (estireno-DVB) permite un fácil acceso del agente sulfonante.
- 2) Siendo los iones SO_3H los que dan la característica hidrofílica, mientras mayor sea el número de grupos sulfónicos esta facultad se incrementa. Esto no quiere decir que todos los iones logran intercambiar.

5.5.2 CAPACIDAD DE LA RESINA

La capacidad de intercambio depende del proceso en conjunto y específicamente de los reactivos incluidos. Así Wiley (29) encuentra para condiciones comparables, valores de 5.25 á 5.49 meq/gr de resina seca (bajo reticulado), para contenidos de 8 á 16% molar de DVB obtiene de 4.87 á 5.39 meq/gr. Al usar m-DVB las capacidades pueden estar entre 4.60 á 5.19 meq/gr, ésto es conseguido por sulfonación de 2 horas para bases de bajo reticulado y para llegar a la misma capacidad en aquellas de 8 á 16% de DVB fue necesario unas 600 hrs.

La capacidad para la resina obtenida se midió en sistema batch (lote). El procedimiento empleó 15 gr. de resina seca en forma de sodio y se agrega a 100 ml de solución de 1.000 N de CaCl_2 por 0.5 horas para permitir la penetración del agua (hinchamiento) y el correspondiente intercambio.

La valoración del calcio residual se hizo con EDTA 0.1212 N empleando negro de ericromo T como indicador y solución amortiguadora de amoníaco-cloruro de amonio. Los resultados fueron:

muestra de CaCl_2 residual	2 ml
EDTA consumido	10.1 ml
Concentración de CaCl_2 residual	$\frac{10.1 \times 0.12121}{2} = 0.6121.N$
Eq-gr consumido	$(1.00-0.6121) \times 0.10 = 0.0387$

$$\text{mequi-gr/gr de resina seca} \quad \frac{0.0387 \times 1000}{15} = 2.5857$$

La regeneración se hizo con solución de cloruro de sodio 1.0 N consiguiéndose un 70% de regeneración en 50 minutos. No siempre la primera regeneración logra el 100%.

5.5.3 SELECTIVIDAD CATIONICA

La afinidad de una resina por atrapar iones y liberar otros depende de muchos factores y principalmente se puede citar:

- 1) La estructura del polímero como el grado de reticulación y el hinchamiento del mismo.
- 2) La naturaleza de los grupos funcionales.
- 3) La fracción molar del cation intercambiable en la fase del polímero.

en base a muchos estudios experimentales Michalson (21) resume algunas reglas prácticas.

- 1) A bajas concentraciones acuosas y temperaturas ordinarias el potencial de cambio aumenta con el incremento de la valencia del ión. Así tenemos $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{+2} < \text{Al}^{+3} < \text{Th}^{+4}$. Esto hace que algunos casos iones - como Fe^{+3} o Al^{+3} sean difíciles de remover en la etapa de regeneración.

- 2) A bajas concentraciones acuosas y temperaturas ordinarias con valencia constante el potencial de intercambio aumenta con el número atómico. Así tenemos $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs$; $Mg^{+2} < Ca^{+2} < Sr^{+2} < Ba^{+2}$. Cuando la resina no tiene gran hinchamiento, esto no sería tan válido puesto que mientras mayor es el número atómico, mayor radio y mayor dificultad en penetrar en el interior de la resina.
- 3) En concentraciones elevadas, medios acuosos o temperaturas elevadas los potenciales de intercambio entre iones de diferente valencia disminuyen e incluso llegar a invertirse en el orden de la primera regla.
- 4) Los potenciales relativos de intercambio iones puede obtenerse aproximadamente partiendo de los coeficientes de actividad.
- 5) Los potenciales de intercambio de los iones hidrógeno y oxidrilo varía considerablemente con la naturaleza de los grupos funcionales. Los ácidos o base fuerte, baja los potenciales de intercambio.
- 6) Iones orgánicos de alto peso molecular y complejos metálicos usualmente tienen alto potencial de intercambio.

5.6 CONCLUSIONES

Muchos problemas se presentan en esta etapa de sulfo

nación, lo que trajo como consecuencia algunos resultados no deseados y lleva a la conclusión:

- 1) El proceso de sulfonación determina en gran parte las propiedades de la resina de intercambio iónico, y debe hacerse con mucha cautela.
- 2) No es recomendable el uso de SO_3 puro por las reacciones rápidas y resulta una sulfonación no conforme.
- 3) Aunque el benceno es capaz de hinchar el copolímero base no es tan recomendable porque la sulfonación también procede en él (producción del ácido benceno sulfónico). Más recomendable es el dicloroetano.
- 4) La consistencia de la partícula (fragilidad) es muy sensible a este proceso. La resistencia a la ruptura es muy baja, motrado por la sulfonación drástica, necesaria para conseguir resultados de capacidad que están dentro del rango de otras resinas comercialmente producidas.
- 5) El secado no debe hacerse sin neutralizar la resina pues aún puede contener ácido libre, y deteriorar la resina.
- 6) La manipulación (transferencia a recipiente, agitación) debe ser con cuidado por la delicadeza de la resina.

- 7) No tamizar para separar las partículas fracturadas.
- 8) La reproducibilidad de todo el proceso demanda un minucioso control de todos los parámetros, no siempre puede conseguirse estos resultados.

CAPITULO VI

EL PRODUCTO

6.1 CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES GENERALES

- 1) Color: varía desde el color amarillo hasta un marrón-rojizo según el grado de sulfonación.
- 2) Forma: las partículas conservan la forma esférica semiesférica aunque algunas de ellas se parten irregularmente.
- 3) Tamaño de partículas: antes de la sulfonación el tamaño está entre 0.25 - 1.0 (tabla 4.12) pero después los tamaños se uniformizan hacia los más pequeños.
- 4) Densidad: generalmente las resinas comerciales oscilan entre 0.65 a 0.85 gr/cc de densidad aparente dependiendo del porcentaje de reticulado y su facultad de hincharse.
- 5) La insolubilidad de un intercambiador es el primer requerimiento para que sea re-usable. Sin embargo, el mejor entendimiento se da por considerar que la partícula hinchada es una solución concentrada de polielectrolito envuelto por una membrana permeable (23).

- 6) La resina se hincha en líquidos polares en forma de una estructura de gel con una cantidad de líquido de finida.
- 7) Las reacciones de cambio iónico son reversibles. Cuando la constante de equilibrio es grande la reacción inversa es menos eficiente, lo que hace necesario un gran exceso de regenerante; aunque no siempre se consigue el 100% y provoque el envejecimiento de la resina.
- 8) Presenta limitaciones físicas y químicas para ser empleadas en casos donde no es práctico operar, como presencia de agentes oxidantes, altas temperaturas, altas presiones o velocidades de flujo.
- 9) Puede trabajar en un amplio rango de pH.

6.2 COMPOSICION

Sobre la base de 100 unidades de monómeros en una macromolécula, una media global de 94 son de estireno y 6 de divinilbenceno. No todas las moléculas tendrán esta composición, la tabla (3.11) nos dió indicaciones sobre el particular.

Los terminales de la molécula (copolímero) son ocupados por grupos $C_6H_5 \cdot COO^-$ y en mayor proporción por $C_6H_5^-$ (fenilo) provenientes del iniciador.

Los grupos iónicos introducidos corresponde a $-SO_3H$

que supera el 100% molar respecto a las posiciones "para" del anillo bencénico.

La partícula de la resina en general puede presentar trazas de poliestireno sulfonado no más de 1% en peso. - Trazas de CO_2 atrapado como consecuencia de la disociación del peróxido, alcohol polivinílico no más de 0.6%.

6.3 ESTABILIDAD Y CONSIDERACIONES DE MANIPULACION

Las resinas sulfónicas de base poli-estireno-DVB son capaces de resistir hasta 120°C en los casos más exigentes y para operaciones con soluciones muy alcalinas es recomendable no pasar de temperaturas mayores de 60°C . Químicamente es resistente a los ácidos y soluciones alcalinas, así como la presencia de agentes oxidantes, cuando se encuentra en soluciones diluidas; pero agentes como el ácido nítrico o mezclas de nítrico y crómico degradan la matriz del polímero muy rápidamente.

El cloro y los hipocloritos son muy oxidantes pero cuando el cloro se encuentra en concentraciones corrientes en agua no es perjudicial.

Es insoluble a todos los solventes orgánicos.

El proceso de fabricación y la función a la cual está destinada impide la adición de antioxidantes; pero para el embalaje es posible agregarle si es necesario.

La estabilidad de la partícula es limitada por lo que es muy recomendable evitar esfuerzos mecánicos y abrasión.

Los empaques no deben exceder de 80 cm, así como evitar altas presiones.

Debe evitarse sucesivos hinchamientos y deshinchamientos porque puede afectar la estabilidad del grano, por lo que se recomienda cuando está puesta en servicio mantenerla en agua.

Para su empleo se recomienda sistemas continuos de lecho fijo, así se evita mucha manipulación de las partículas.

6.4 APLICACIONES GENERALES

Desde la aparición de las resinas sintéticas (1930-35) las aplicaciones han ido aumentando en gran proporción, así tenemos:

1. Intercambio de iones

Es muy usual el ablandamiento de agua, el cual cambia los iones calcio y magnesio por iones sodio. Igualmente, conseguir bajar la concentración de iones calcio en la leche para consumo humano y el incremento de iones sodio que hacen más tóxico en especial para dietas infantiles.

Sales de número de ácidos orgánicos son convertidos

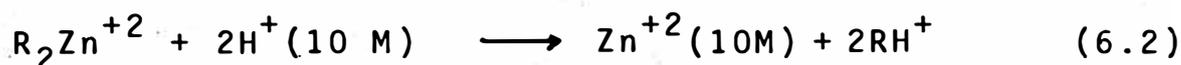
en ácidos libres cuando la proporción de sales ácido es bajo en la solución. La industria del vino presenta el problema de precipitación del tartrato de potasio después de embotellado, ésto se evita cambiando el ión potasio por el de sodio o librarse el ácido.

2. Remoción de iones

La desionización del agua es usual. Para ello es necesario pasar el agua por una resina de ciclo hidrógeno seguida por una resina aniónica de base débil - en forma alcalina. Todos los iones son removidos excepto pequeñas ppm de sodio, ácidos débiles, dióxido de carbono hasta conseguir una concentración tan baja como 0.5 ppm y una conductividad de 1 microhmio (21).

3. Concentración

Material iónico a baja concentración puede ser absorbida en una resina y posteriormente eluido a una concentración alta de regenerante. Ejm..



La recuperación de plata o cianuro de plata, sodio o potasio de agua de lavado es una aplicación interesante. El agua conteniendo los iones se pasa a tra

vés de la resina catiónica y aniónica (base fuerte). El complejo cianuro de plata precipita en la resina catiónica, la resina aniónica retiene el cianuro. El eluente conteniendo cianuro de sodio e hidróxido de sodio es pasado a través de la resina catiónica exhausta liberando la plata como cianuro de sodio plata. La plata es precipitado como cloruro de plata y el cianuro destruido por solución de hipoclorito de sodio.

El uranio es también recuperable mediante el empleo de resinas de intercambio iónico.

4. Fraccionamiento (cromatografía de intercambio iónico)

De gran aplicación en mezclas multicomponentes para la separación en cada una de sus partes. Se fundamenta en la selectividad o el proceso inverso. Una mezcla de iones retenidos en el intercambiador puede ser eluido por un regenerante e irá desplazando primero al menos fuertemente retenido.

La purificación de las tierras raras alcanza pureza cercana al 99.9 (2). La separación es acompañada por elución con solución 0.4% de etiledianina tetraacetato de amonio aunque ácido cítrico o ácidos glicólicos también han sido usados como solución eluente.

5. Resina como catalizador

Generalmente en la industria de refinación de petróleo en procesos de refinación y cráqueo. Ha sido

de gran importancia en el craqueo de hidrocarburos olefínicos porque elimina la necesidad del proceso a temperaturas y presiones altas. Su estabilidad térmica y química han limitado su uso.

La purificación de un catalizador en la industria petrolera es usado comercialmente. Así cuando el sílica-alumina se envenena con metales (aluminio) ellos pueden ser removidos por contacto del catalizador con una resina de intercambio catiónico de la forma H.

6 Retardación de iones

Para ello se emplea resinas bifuncionales (aniónica y catiónica) de esta manera absorberá los aniones y cationes desde una solución de alimentación. Los iones débilmente retenidos pueden ser desplazados por un enjuague con agua. Así es posible separar sulfato ferroso desde sulfato de zinc, hidróxido de sodio desde cloruro de sodio, cloruro de amonio desde cloruro de zinc (21).

7. Uso farmacéutico

Mezclas de amino-ácidos pueden ser separadas de impurezas no iónicas, por absorción en una resina sulfónica ciclo H. Comercialmente hay resinas usadas como adsorbentes de medicinas, en algunos casos tiene el propósito de eliminar características gustativas.

8 Quelatos

Resinas hechas por Dow Chemical Co. contiene grupos reactivos comparables a agentes quelato solubles como el EDTA. Esta resina quelato tiene la capacidad de remover ciertos iones metálicos desde mezclas con teniendo altas concentraciones de otros iones. Por ejemplo, se puede separar calcio, magnesio, níquel, cobre.

9. Otros

Entre otras aplicaciones se tiene remoción de aldehidos, concentración de fenol sobre una resina aniónica, remoción de ácido fórmico de formaldehida. Desionización de glicerina.

Elaboración de membranas con las mismas propiedades e incluso más eficientes. Estas son sintetizadas so bre películas plásticas inerte como polietileno o PVC.

6.5 DEMANDA EN EL MERCADO NACIONAL

La referencia está dada por el volumen de importación registrado por el Ministerio de Comercio para Resinas de intercambio iónico (partida 3901.28.00.00 KB), las cuáles incluye de todo tipo cationicas y aniónicas y en su mayoría específicamente para tratamiento de agua.

Tabla 6.1: Volumen de importación de resinas de intercambio iónico (Anuario de importaciones del Ministerio de Comercio)

Año	Procedencia	Cantidad. (kg)	Costo (\$)
1984	Alemania Occ.	2	47
	USA	20	3
	Italia	48	86
	Japón	<u>29,314</u>	<u>68,373</u>
		29,384	68,511
	Alemania Occ.	5,040	10,939
	USA	1,909	4,353
	Francia	<u>7,325</u>	<u>7,169</u>
		13,575	23,462
	1982	Italia	1,081
Reino Unido		12	309
Suecia		5	44
Suiza		<u>5</u>	<u>116</u>
		1,103	14,609
1981	Alemania Occ.	4,431	16,664
	USA	11,801	25,312
	Italia	12	19
	Japón	<u>87,759</u>	<u>211,646</u>
		104,003	253,641

Año	Procedencia	Cantidad (kg)	Costo (\$)
1980	Alemania Occ.	11	656
	USA	21,038	33,546
	Italia	9	28
	Japón	<u>40</u>	<u>87</u>
		21,098	34,317
1979	USA	11,088	23,966
	Japón	<u>39,200</u>	<u>89,868</u>
		50,288	113,834

CAPITULO VII

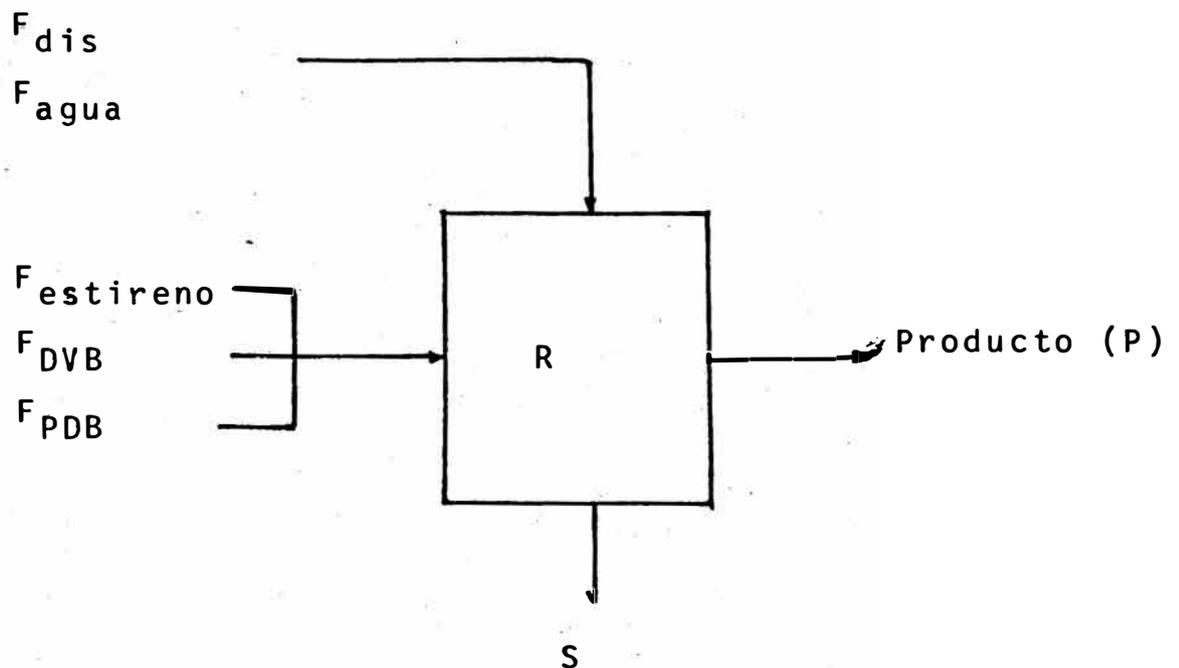
DISEÑO DE UNA PLANTA PILOTO DE USO EXPERIMENTAL

La figura (7.1) nos muestra el diagrama de flujo del proceso de síntesis; sobre éllo se hace el diseño de los equipos, los cuales trabajan por lotes, así mismo dichos equipos han de servir para cualquier otro sistema de polimerización (emulsión, solución o en masa).

7.1 BALANCE DE MASA

La Base tomada es para 3 kg. de estireno.

1) Balance en el Reactor



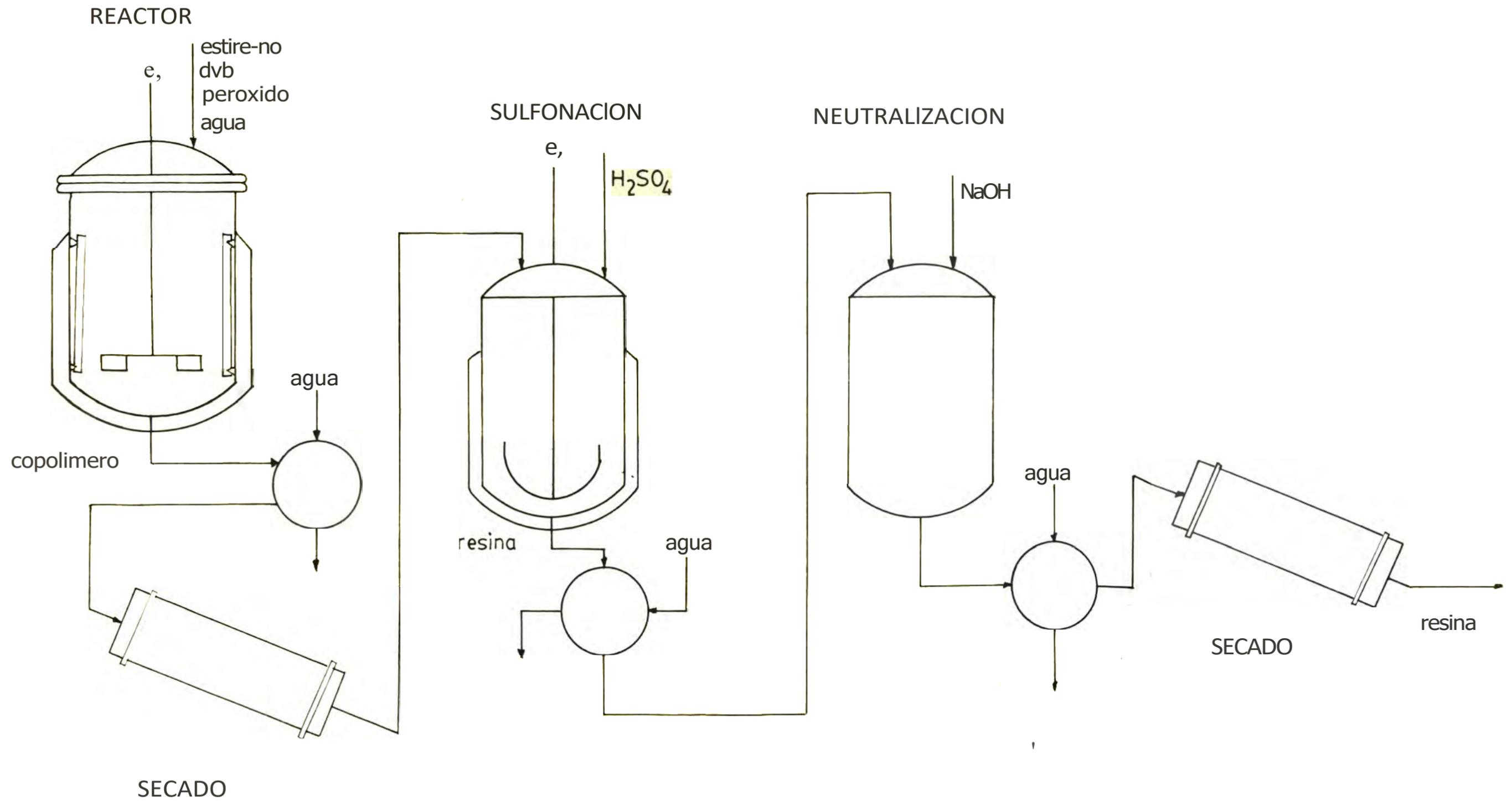
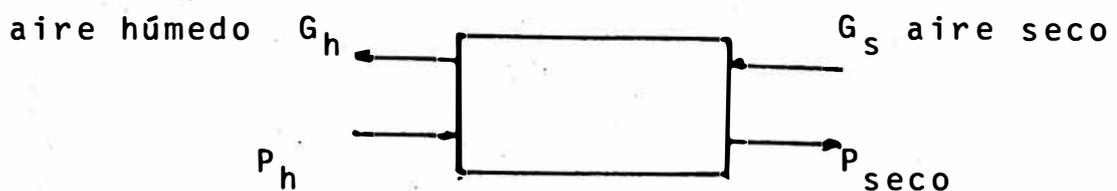


FIG 7.1 DIAGRAMA DE FLUJO

SINTESIS DE UNA RESINA DE
INTERCAMBIO IONJCO

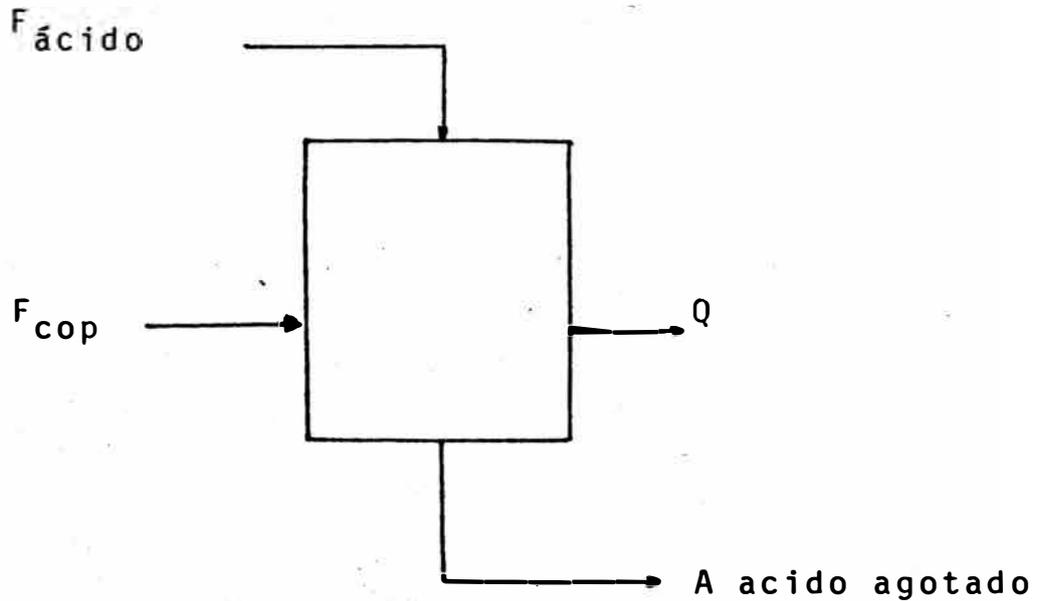
- Alimentación de estireno (F_{est}): 3.0 kg
- Alimentación de DVB (F_{DVB}) : 0.239 kg
(6% molar)
- Alimentación de PDB (F_{PDB}) : 0.06 kg
(2% en peso de estireno)
- Alimentación de agua (F_{agua}) : 35.88 kg
(10 veces el volumen de monomero)
- Alimentación de alcohol polivinilico (F_{dis})
(0.6% en peso de estireno) : 0.018 kg
- Producto (copolimero seco, P_{seco}): 2.968 kg
(Recuperación 89.46% de monomeros)
- Agua en el producto : 1.484 kg
(50% en peso de humedad)
- Producto húmedo (P_h) : 4,452 kg
- Agua libre (filtrado S) : 34.396 kg
- Residuos en el reactor (R) : 0.349 kg
- Agua adicional de lavado (L) : 5.0 kg
(hasta ausencia de turbidez)

2) Balance en el Secador



- Eliminación de agua ($G_h - G_s$) : 1.484 kg

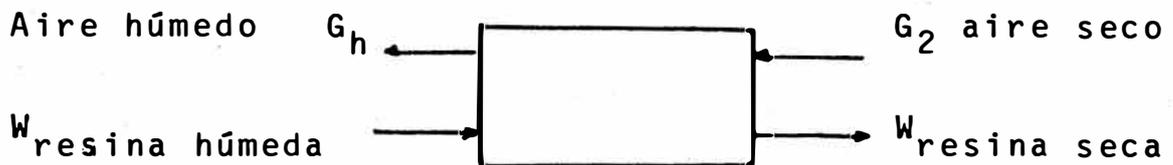
3) Balace en el Tanque de Sulfonación



- Alimentación de copolimero : 2.772 kg
(partículas aptas 93.38%)
- Alimentación de mezcla sulfonante: 19.404 kg
(7 veces el peso de copolimero)
- Composición de mezcla sulfonante:
30% volumen ácido sulfúrico concentrado: 5.506 kg
70% volumen ácido sulfúrico fumante: 13.898 kg
- Producto bruto (Q) : 8.316 kg
- Acido agotado (A) : 13.860 kg
- Agua de lavado del producto (W_{agua}): 184.2 kg
- Solución de neutralización : 18.48 lit.
(hidróxido de Sodio 1N)

- Hidróxido de Sodio en la solución: 0.740 kg
- Agua de lavado (después de neutralización): 92.10 kg
- Producto neutralizado ($W_{\text{resina seca}}$) : 6.098 kg
- Humedad en la resina : 3.049 kg
- Peso de resina húmeda ($W_{\text{resina húmeda}}$) : 9.147 kg

4) Balance en el Secado de la Resina



- Eliminación de agua en el secador ($G_h - G_s$): 3.049 kg

7.2 BALANCE DE ENERGIA

1) Balance en el Reactor

- Entalpía de polimerización (ΔH_r) : 16 Kcal/mol
- Coeficiente de transmisión de calor (U) : 15 cal/m²h°C
- Area media de transferencia (A) : 0.8183 m²
- Tiempo de reacción (t) : 8 h
- Temperatura media en el reactor (T) : 70°C
- Temperatura media de ambiente (T_0) : 25°C

$$Q_{\text{ingresa}} + Q_{\text{generado}} = Q_{\text{perdido}} + Q_{\text{almacenado}}$$

- Calor generado en la reacción (Q_{generado}): 497.63 Kcal
- Calor perdido (Q_{perdido}) : 4419.19 Kcal
- Calor almacenado ($Q_{\text{almacenado}}$) : 1811.97 Kcal
(necesario para elevar la temperatura de T_0 a T °C)
- Calor que ingresa (Q_{ing}) : 5733.53 Kcal
- Energía para el batch : 8.944 KW.h

2) Energía del Agitador (Reactor)

Para agitación de polímeros se sigue las correlaciones recopiladas para agitadores de turbina por J. Alemán (33). Calculado en apéndice C.

- Potencia de agitador : 195.54 vatios
- Energía de agitación : 1.565 KW-h
(para 8 h de trabajo)

La potencia requerida es un promedio del proceso puesto que ésta se va incrementando según las gotas líquidas suspendidas se solidifiquen.

3) Energía del Secador

Secado del copolimero

- Energía de secado : 840 Kcal/kg humedad
 - Rendimiento térmico : 53%
- (Datos tomados para el poliestireno (32))
- Energía de secado : 2.728 KW-h

Secado de la resina:

Calculado en base a la dificultad es el doble que del copolimero (referencia experimental)

- Energía de secado de resina : 11.211 KW-h

4) Energía en el Tanque de Sulfonación

A pesar que la sulfonación también es exotérmica, ésta requiere energía para completar la reacción y reponer el calor perdido.

$$Q_{\text{necesario}} = Q_{\text{almacenado}} + Q_{\text{reposición}}$$

- Calor almacenado : 356.13 Kcal

(Para elevar la temperatura de $T_0 - T$)

- Calor de reposición : 56105.28 Kcal

(basado en datos experimentales)

- Energía necesaria para sulfonación : 65.49 KW-h

5) Energía del Agitador (Sulfonación)

La potencia requerida también es calculada de igual manera (según apéndice C), así mismo ésta es variable respecto al tiempo y es tomada como un promedio.

- Potencia del agitador : 17.90 vatios

- Energía de agitación : 0.0716 KW-h

Tabla 7.1: Resumen de la energía consumida por cada lote de producción

Operación	Tiempo (m)	Energía (KW-h)
Polimerización (reactor)	8	8.944
Agitación (reactor)	8	1.565
Secado (copolímero)	1	2.728
Sulfonación	4	65.49
Agitación (sulfonación)	4	0.0716
Secado (resina)	2	<u>11,211</u>
Energía total		90.009

7.3 DISEÑO DE EQUIPOS

1) Diseño del Reactor

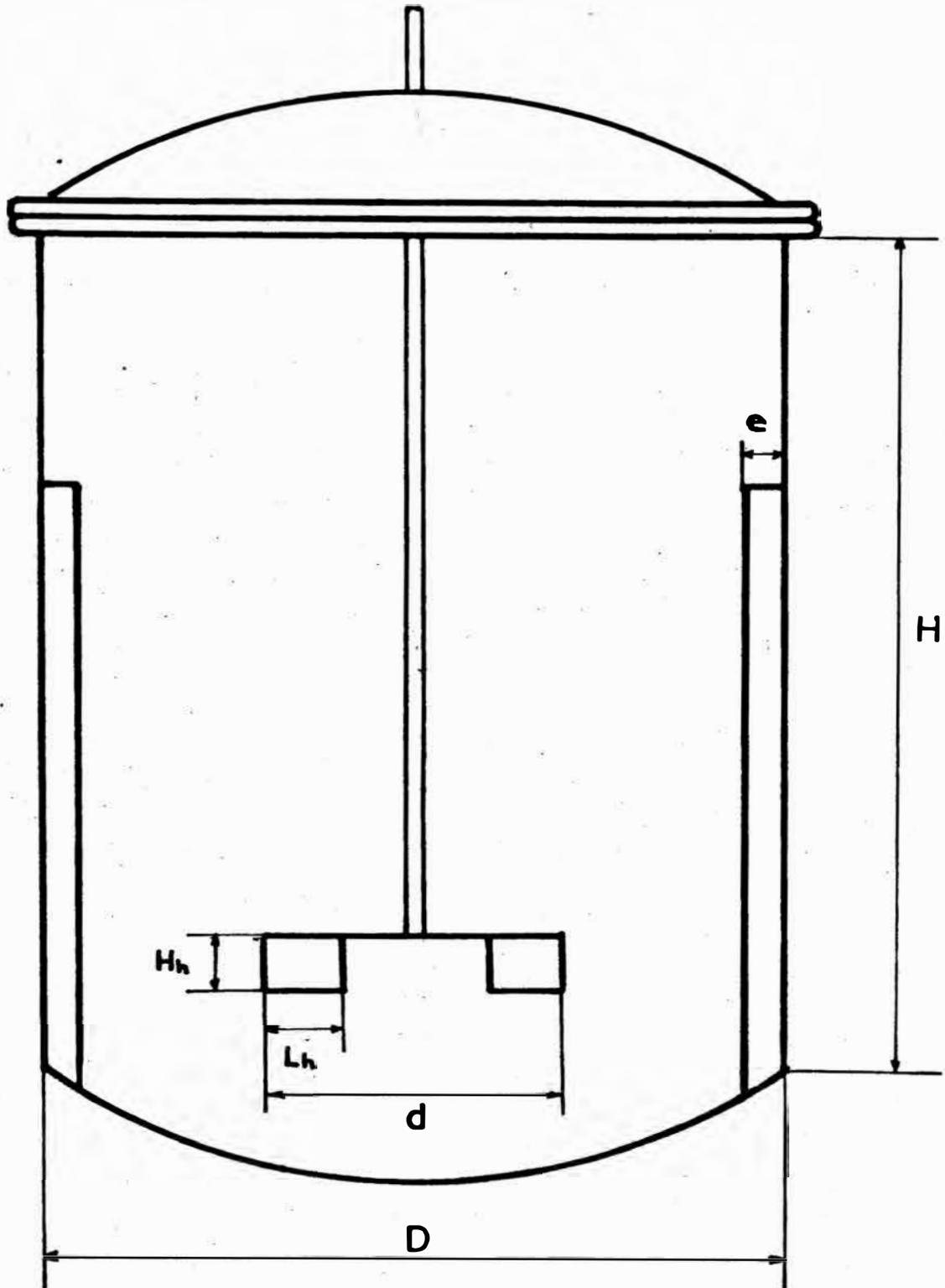
Volumen del reactor (V_R)	56.40 lit
Diámetro de reactor (D)	38.60 cm
Altura de reactor (H)	48.30 cm
Espesor de pared (h)	0.3175 cm

Características:

Fondo y tapa en casquete esférico

Material: acero stainless

Fig. 7.2: Dimensionado del Reactor de Polimerización y Agitador.



2) Diseño del Agitador (Reactor)

La elección del tipo de agitador se basa en que los agitadores de turbina actúan como bombas centrífugas sin carcasa. Estos son los agitadores más versátiles para líquidos debido a su gran velocidad, producen corrientes rápidas, turbulencia elevada y cizalla intensa.

Los agitadores de hélice son mezcladores de gran velocidad para líquidos poco viscosos. Actúan cortando y cizallando (33).

La preparación de la suspensión se hace por cizallamiento de una fase a través de la otra, durante el cual las fuerzas dinámicas del flujo anula las fuerzas estáticas de la tensión superficial que tienden a conservar la esfericidad de las partículas y prevenir su distorsión y ruptura. La dispersión ocurre en la región de cizalla turbulenta en los extremos del agitador, el área de la hoja determina el flujo del líquido y la mayor potencia requerida por el agitador. La obtención de una velocidad de circulación adecuada dependerá de la velocidad de coalescencia y sedimentación (o flotación) que la suspensión pueda experimentar (33).

Las dimensiones para el agitador de turbina (33)

Diámetro de turbina (d) 13.0 cm

Longitud de hoja (L_h)	3.5 cm
Altura de la hoja (H_h)	3.0 cm
Número de hojas	4
Número de deflectores	4
Espesor de deflectores (e)	2 cm

3) Diseño del Secador

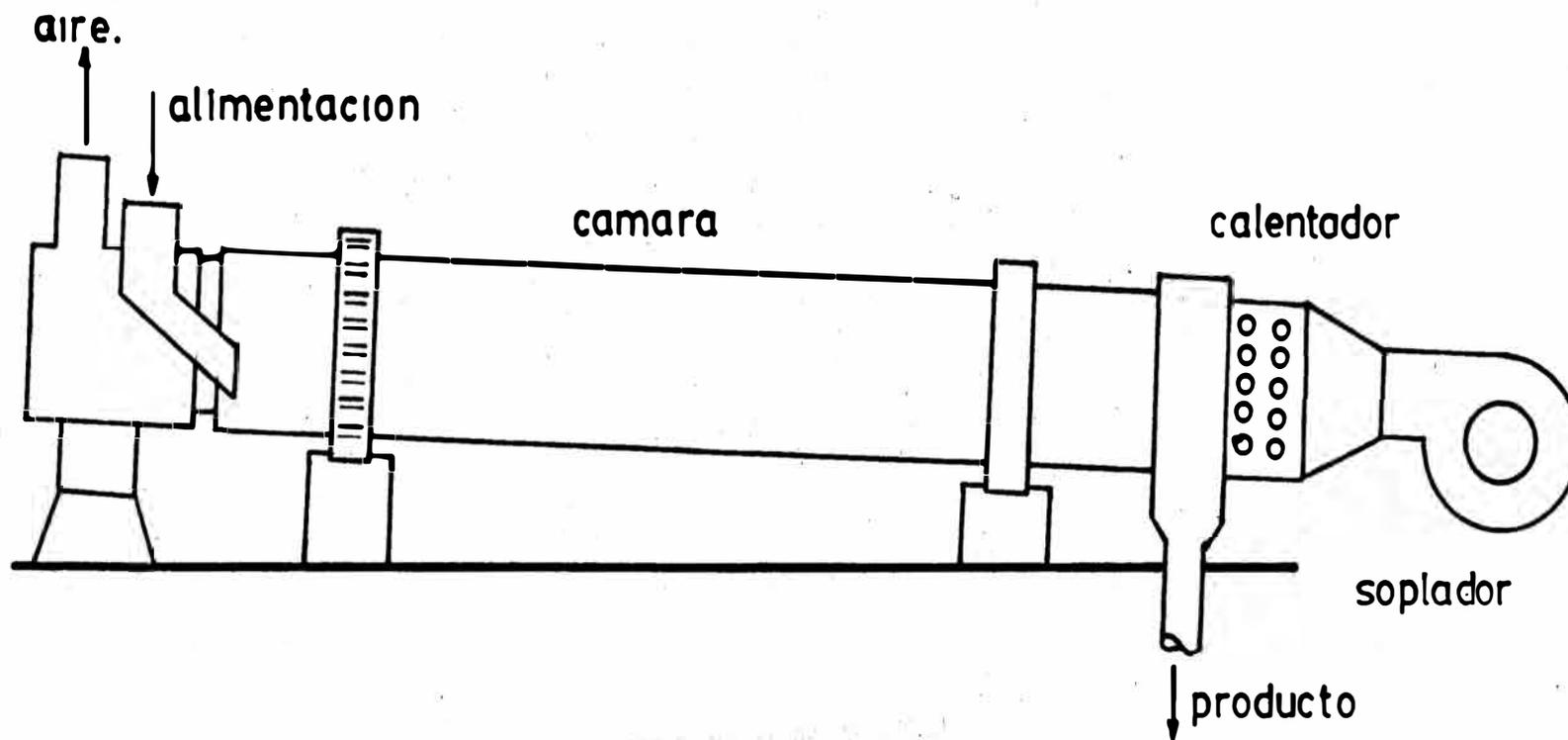
El Secador a emplearse ha de servir para el secado - del copolimero y de la resina de intercambio iónico.

Correlaciones o curvas de secado específicos para un polímero son escasos; generalmente en un principio - tienen velocidad de secado constante, así como el po - límero que está entre 20-25 kg/m²h cuando la humedad está entre 5-100% en peso.

El secador más adecuado para el producto es el Seca dor Rotatorio por las ventajas que presenta:

- a) Permite secado continuo
- b) Variación de parámetros de secado (temperatura y velocidad de aire) para cada uno de los productos a secar.
- c) Sencillez del equipo
- d) Amplio contacto entre aire caliente y el producto a secar.

Fig. 7.3: Secador Rotatorio



El secador rotario está constituido por una cámara cilíndrica ligeramente inclinada respecto a la horizontal y girando por medio de cojinetes. La acción rotatoria sirve para desplazar el producto húmedo a la vez que lo pone en contacto con el aire caliente; este contacto mejora con placas aspersoras. El aire es alimentado por un soplador y calentado con una resistencia eléctrica (32).

Las características para el secador son:

- Longitud de cámara	150 cm
- Diámetro de cámara	20 cm
- Inclinación de cámara	0.031 radian
- Temperatura de operación	60-150°C
- Velocidad de rotación	3.35 rev/min
- Número de placas aspersoras	4 (radiales)
- Velocidad de aire	graduabie

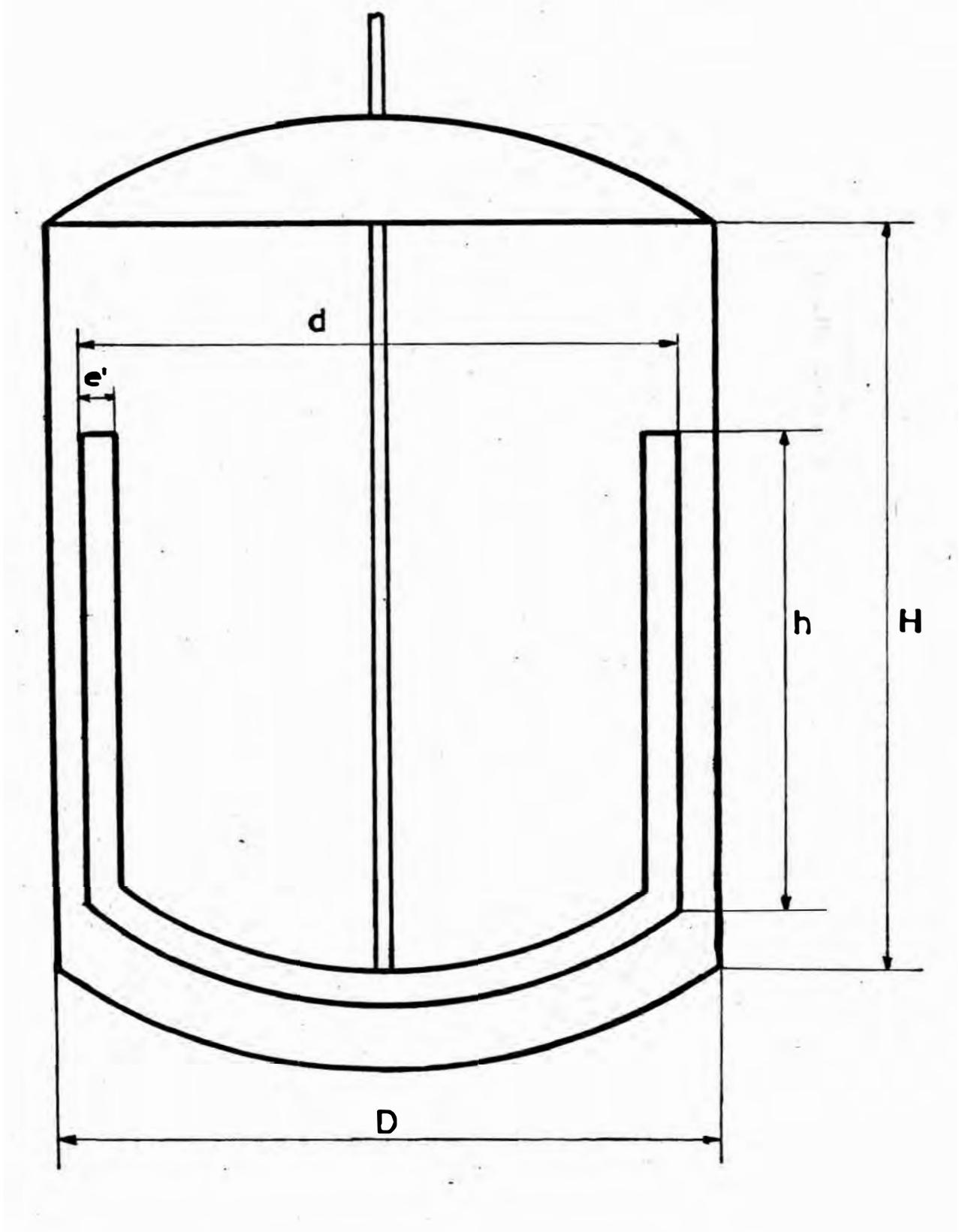
4) Diseño del Tanque de Sulfonación

- Volumen del tanque	24.55 lit
- Diámetro de tanque	29.24 cm
- Altura de tanque	36.55 cm

Características:

- Fondo y tapa en casquete esférico
- Vitrificado interiormente (resistente al ácido sulfúrico)

Figura 7.4: Dimensionado del Tanque de sulfonación, agitador.



- Enchaquetado para empleo de vapor (o agua)

5) Diseño de Agitador (Sulfonación)

El agitador más adecuado es el de ancora para baja velocidad. Este agitador evita el fraccionamiento de las partículas. La figura (7.4) muestra su diseño (33).

- Distancia entre los brazos 26.30 cm
- Espesor de los brazos 3.0 cm
- Altura de cada brazo 23.0 cm

6) Equipos Auxiliares

Un colador para filtrar el agua al copolimero:

- Diámetro 36.0 cm
- Altura 20.0 cm
- Diámetro de orificio 2.0 mm

Un tanque auxiliar para lavado y neutralización de la resina.

- Diámetro 38.40 cm
- Altura 48.30 cm

CAPITULO VIII

COSTOS DE IMPLEMENTACION

8.1. COSTOS DE EQUIPOS

Los costos para los equipos son recopilados del COLE-PARMER INTERNATIONAL (7425-Nort Oak Park-Avenue, Chicago, Illinois, 60648 U.S.A.)

A. IMPLEMENTOS DEL REACTOR

Un tanque Acero Stainless de 15 galones (aproximadamente 56.38L al diseñado)	\$ 155.0
Un motor de 0.5Hp provisto de Turbina de agitación (según diseño)	318.0
Un equipo de calefacción provisto de re <u>sistencia eléctrica</u> de 1.5Kw, control <u>au</u> tomático de temperatura y termómetro in- dicador. Hasta 150°C.	375.0

B. IMPLEMENTOS DEL TANQUE DE SULFONACION

Un reactor vitrificado(resistencia al ácido sulfúrico) enchaquetado	424.0
Un motor de 0.5HP provisto de agitador Tipo ancora(según diseño)	318.0

C) SECADOR ROTATORIO

Tubo con placas aspersoras; soplador
de aire caliente \$ 110.0

D) AUXILIARES

Un colador para filtro 77.0

Un tanque auxiliar (igual al tanque
reactor) 155.0

COSTO TOTAL DE EQUIPOS \$ 1,932.0

Este costo no incluye material de laboratorio que pueda necesitarse para el desarrollo de algunos ensayos así como viscosímetro, vasos pipetas, etc. El costo es exclusivamente para la implementación de una pequeña unidad de planta piloto.

8.2. COSTOS DE MATERIA PRIMA 6.80 \$/m²

Se estimará el costo de los reactivos para un lote de producción según los requerimientos de los respectivos balance de masa.

3 kg de estireno	\$ 9.00
0.239 kg de Divinilbenceno	2.50
0.06 Kg de PDB	0.23
0.018 kg de dispersante	0.035
0.74 kg de NaOH (neutralización)	2.24
5.506 kg de ácido sulfúrico concentrado	1.98
13.898 kg de ácido sulfúrico fumante	17.37

345.66 kg de agua deionizada (0.91\$/m ³)	17.37
	<hr/>
COSTO TOTAL	\$ 33.675

8.3. COSTOS DE ENERGIA

Los requerimientos de energía dados por el Balance de Energía se aproximan a un costo de 0.05 \$/kw.h.

La tabla (7.1) nos da la energía total consumida para un lote de producción.

$$\text{Costo de Energía} = 90.09 \text{ kw.h} \times 0.05 \text{ \$/kw.h}$$

$$\text{COSTO DE ENERGIA} = 4.504 \$$$

8.4. COSTO DE PRODUCCION

En base al costo de materia prima y de energía podemos calcular el costo del producto.

$$\text{COSTO DE PRODUCTO} = \text{Costo Materia Prima} + \text{Gasto energía}$$

Costo de producto por lote	\$38.179
Producción de Resina	6.098
Costo/kg de resina	6.26\$/kg.

Los costos no incluyen costos de Mano de Obra, además los costos de materia prima son un promedio de los puestos en mercado (en algunos casos sobre estimado).

CAPITULO IX

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES FINALES

Si bien es cierto que se ha logrado la síntesis de la macromolécula para intercambio iónico, no podemos afirmar que el producto resultó con la más óptima calidad pues solo un año de investigación para todo un proceso no es comparable a los muchos años que tienen las resinas intercambiadoras comerciales; pero si nos cabe resaltar que el proceso ejecutado como una base fundamental de la síntesis abre el camino para el desarrollo de cada una de las fases y llegar a la mejora de la calidad y su optimización.

La virtud más importante lograda es su propiedad de intercambio pero aún hay mucho camino por recorrer y debe ser motivo de otras investigaciones (u otras tésis) en base a la referencia establecida en el presente trabajo, dentro del cual podemos separar algunos temas:

1° Investigación de Copolimerización de Estireno y DVB

Que debe partirse desde la cinética puesto que el

estudio alcanzado solo se limita a conversiones bajas (0.1) y es necesario conocer cual es el comportamiento de la copolimerización a conversiones mayores, el cual encuentra su etapa importante en el punto-gel. Para esto es necesario el empleo de otras técnicas así como los métodos ópticos (UV, IR).

La caracterización del copolímero incluye la evaluación del peso molecular, el cual puede realizarse muy bien por OSMOMETRIA en forma directa (para bajos contenidos de DVB), así mismo evaluar la polidispersidad del copolímero puesto que la calidad depende de este factor (M_w/M_n) mientras más se acerque a la unidad, la calidad se incrementa. Por último la composición del copolímero mediante análisis (UV).

2° Desarrollo de la Propiedad Macroporosa

Esta propiedad fundamental no se llega a resultados muy satisfactorios en la síntesis del copolímero. Es necesario la existencia de dichos poros intramoleculares para que los iones intercambiables puedan llegar al grupo iónico; para su mejora puede emplearse diluyentes en proporciones adecuadas así como gasolina, octano, etc., cuidando también la propiedad de insolubilidad del copolímero pues esta es además de importancia.

3° Sulfonación del Copolímero (Estireno DVC) con Acido Sulfúrico

El ácido sulfúrico fumante aún presenta inconvenientes como el producir reacciones rápidas (mencionado en el capítulo V). Sus mejoras consisten en emplear ácido sulfúrico concentrado, pero con las partículas del copolímero suficientemente hinchadas y ello debe hacerse con algún solvente que no reaccione con el ácido y cuyo tamaño molecular le permita penetrar en la porosidad; uno de estos solventes se puede mencionar al dicloro etano.

Su optimización ha de consistir el menor empleo de ácido sulfúrico.

4° Síntesis de la Resina a Nivel de Planta Piloto

A este nivel se verificará o corregirá los parámetros evaluados a nivel de Laboratorio, El capítulo VII muestra el diseño de una planta piloto los cuales pueden reajustarse para equipos que ya se puedan disponer. Ante esto, podemos predecir que los cambios esperados se volcarán específicamente en la suspensión de copolimerización ya que esta depende grandemente de las proporciones de monómero a agua, cantidad de dispersante y principalmente la agitación y mediante éstos hay que buscar que el tamaño de partícula deseado se encuentre lo más uniforme posible.

APENDICE A

REFERENCIAS TERMODINAMICAS PARA INTERCAMBIO IONICO

Esta establecida las relaciones fundamentales termodinámicas que existe entre la selectividad de cambio de iones y sus propiedades así como el contenido de agua el cual es bien determinado por la composición iónica y el grado de reticulación. El rol de la interacción electrostática de ión hidratado y la estructura de agua de un polímero no polar y su efecto sobre el solvente e interacciones iónicas específicas no han sido bien identificadas (31).

Las figuras A.1-4 muestran los calores diferenciales de cambio para ciertos pares de iones en resinas Dowex-50 a varios porcentajes de reticulado(31).

Las entalpías, energía libre y entropía para intercambio iónico fueron estimadas por proceso hipotético.



La integral:

$$\Delta H = \int_0^1 \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial x_{M^+}} \right) dx_{M^+} \quad \text{A.1.}$$

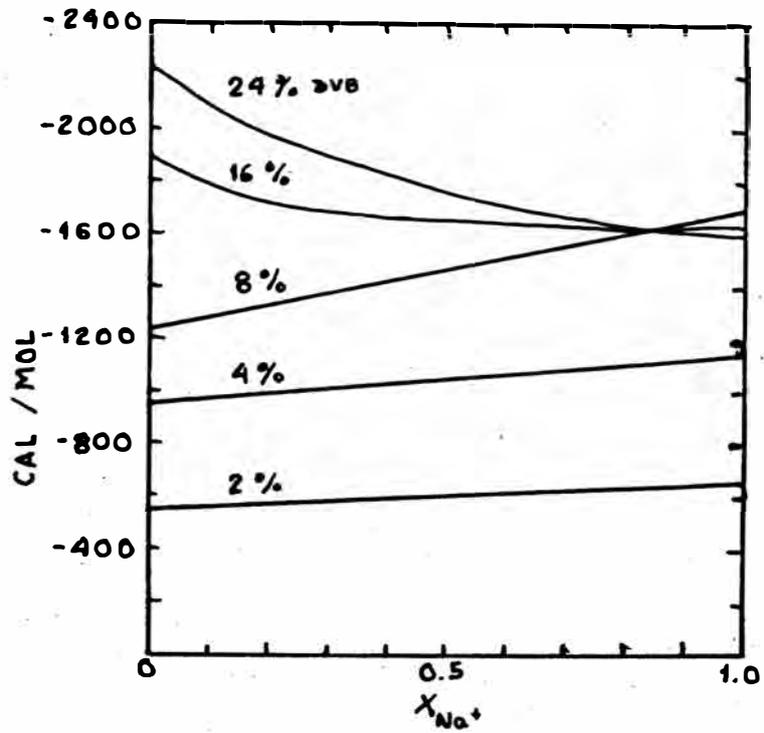


FIG. A.1. Sodio con Hidrógeno

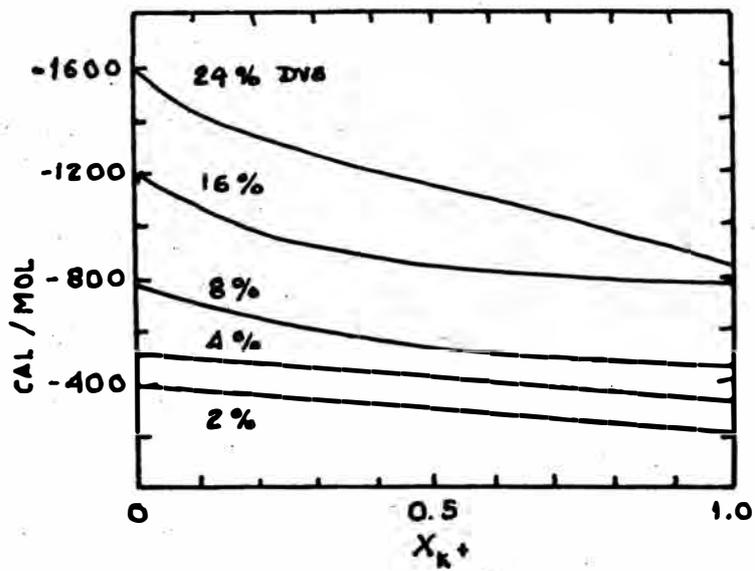


FIG. A.2. Potasio con Sodio

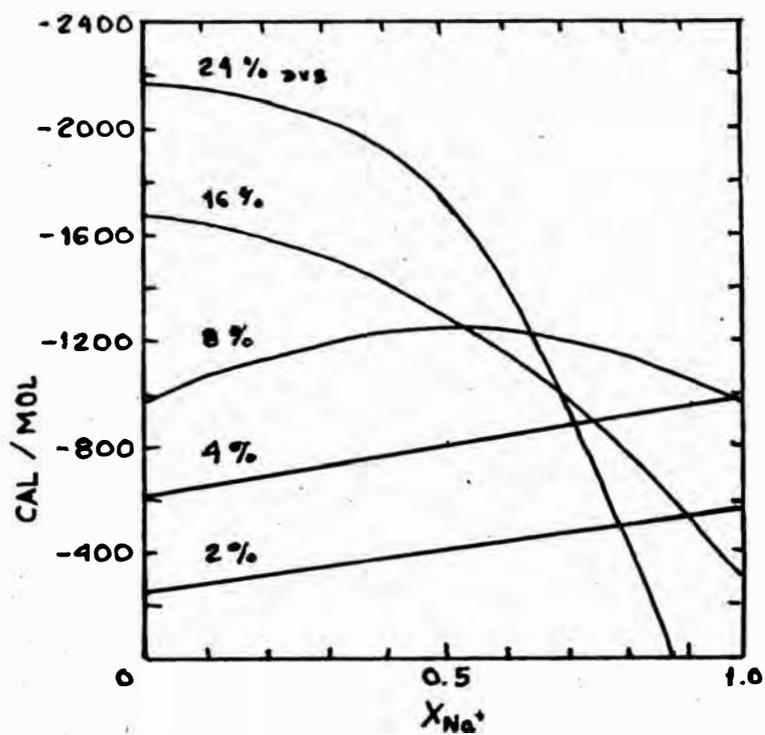


FIG. A.3. Sodio con Litio

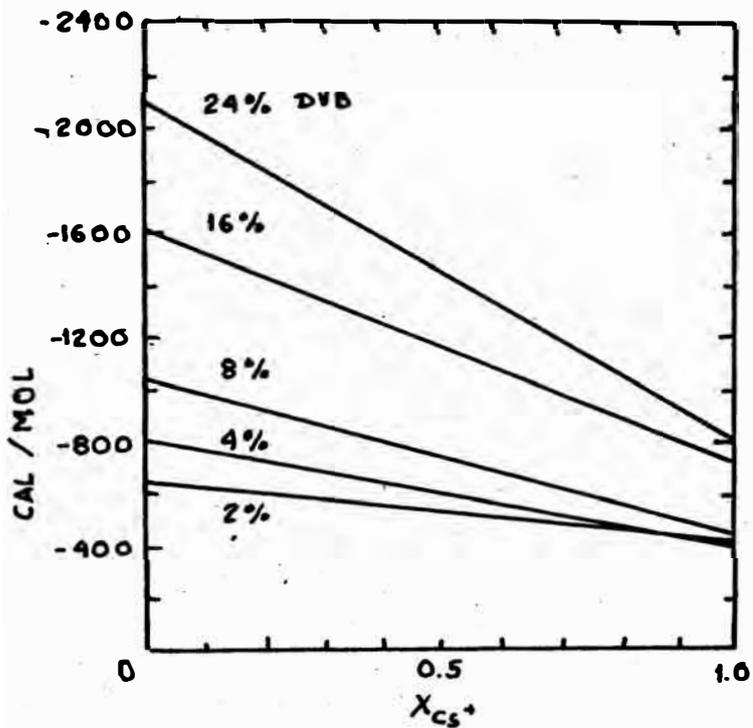


FIG. A.4. Cesio con Sodio

TABLA A.1. Calores, Energía Libre y Entropía de Cambio Iónico a 298°K para Resina Dowex 50 (31)

% DVB	Na ⁺ /H ⁺			Na ⁺ /Li ⁺		
	- ΔF°	-ΔH°	- ΔS°	- ΔF°	- ΔH°	- ΔS°
0.5	5	264	0.9	26	--	---
2.0	51	460	1.4	68	650	1.9
4.	135	860	2.4	225	1080	2.8
8	230	1180	3.0	360	1460	3.6
12	315	--	---	425	1560	3.8
16	280	1250	3.3	460	1700	4.0

% DVB	K ⁺ /Na ⁺			Cs ⁺ /Na ³		
0.5	93	--		225	---	---
2.	165	90	0.4	250	560	1.0
4.	200	410	0.7	285	620	1.1
8	255	550	1.0	325	770	1.5
12	325	--	--	365	--	--
16	360	880	1.8	370	1190	2.7

En general ΔH° parece ser una función de la diferencia de la hidratación de los cationes cambiables y fue pequeña para iones de similar número de hidratación y grande para iones de amplia diferencia de número de hidratación. La entropía estandar fue pequeña y negativa y se convierte más negativa con el incremento de porcentaje de reticulación del intercambiador. Los valores

de ΔH° y ΔF° no solamente fueron del mismo signo, sino que aparece una relación lineal aproximada entre ellos (31).

APENDICE B

ASPECTOS DE LA INGENIERIA DE LOS PROCESOS
DE POLIMERIZACION (36)

Los ingenieros especializados en polimerización tienen la principal función de investigar, desarrollar, diseñar, construir, poner en marcha y mantener en producción procesos industriales, y así asegurar que las dimensiones de los aparatos, diagramas de fabricación, materiales de construcción y condiciones de operación sean tales que proporcionen la máxima economía, mejor calidad de los productos y seguridad durante la construcción y funcionamiento de la planta.

Desde este punto de vista de ingeniería puede resaltarse dos tipos de procesos:

- A) Los procesos físicos (operaciones unitarias) con los que se diseñan los aparatos de uso más corriente en la industria química.
- B) Los procesos químicos (reacciones) los cuales son más complejos ya que junto con los procesos químicos ocurren simultáneamente los procesos físicos. Este proceso químico es casi siempre el componente esencial del proceso industrial.

B.1. FACTORES BASICOS DE LA PRODUCCION

1) Fuentes de Monomero y Pureza

La disponibilidad de monómero al alcance de la industria así como también su aspecto físico teniendo en cuenta que la mayoría son volátiles, inflamables, se oxidan, forman peróxidos, se autopolimerizan y presentan influencias sobre las características de almacenamiento, manipulación y transporte.

2) Equilibrio y Velocidad de Reacción

La velocidad de Reacción visto en cap. IV depende de algunos factores como cantidad de iniciador, temperatura, etc. y su influencia es tanto en el polímero obtenido como en el aspecto económico-comercial. No necesariamente el 100% de conversión es el más óptimo, en caso de no ser así; para procesos que alcanzan menores grados de conversión implica hacer una etapa de reciclado de monómero no polimerizado.

3) Métodos de Polimerizar

Se tienen cuatro métodos distintos, en masa, en solución, en emulación y suspensión. Estos últimos pueden ser los más económicos para ciertos tipos de polímero como por ejemplo estireno-butadieno (en emulsión) pero para ciertos polímeros no es recomendable como a-

crílicos para planchas. Cada uno de estos métodos tiene sus propias variables de proceso que hacen diferenciar a los polímeros obtenidos.

4) Métodos de Operar

Dependiendo del tipo de reactor empleado podemos encontrar tres modos de operar:

Reactores discontinuos

Reactores continuos

Reactor continuo tubular con flujo pistón

Establecidas las características cinéticas de la polimerización se hace un análisis, diseño, optimización y control del sistema de polimerización y de aquí resulta el tipo de reactor óptimo a emplearse.

Hay casos que no son tan prácticos como la suspensión en reactores continuos o tubulares pero en base a estos tres tipos de reactores se hacen variaciones como sistemas de reactores en cascadas para polimerización a diferentes temperaturas ó reactores discontinuos primero en masa y luego en suspensión, etc.

5) Termoquímica

Todas las polimerizaciones son exotérmicas por lo que el sistema de polimerización debe precaver un

incremento de la temperatura cuando la velocidad de conversión crece repentinamente; para este caso debe disponerse de un buen sistema de refrigeración.

6) Presión

Solamente de importancia en el caso de monómeros gaseosos como etileno, etc.

7) Calidad del Polímero

Básicamente especificado por la distribución de peso molecular; esta es más amplia en reactores continuos y algo menor en reactores discontinuos. Para suspensión se adiciona también el tamaño de la partícula sea uniforme y para copolímeros, la composición sea más uniforme posible.

B.2. DISEÑO DEL PROCESO COMERCIAL

En todo proceso industrial se precisan de las operaciones:

- 1) Almacenamiento y Transporte de los Monómeros
- 2) Purificación de Monómero antes de Reacción
- 3) Preparación y Carga de los Ingredientes de una formulación
- 4) Reacción propiamente dicha (polimerización)

- 5) Detención de Reacción y descarga
- 6) Recuperación de Monómero no reaccionado en caso de que el proceso más óptimo no alcance el 100%.
- 7) Reciclado de Monómero en caso necesario
- 8) Purificación del polímero (lavado, secado, etc)
- 9) Agregados al polímero como antioxidantes, u otros ingredientes.
- 10) Embalaje, almacenamiento y distribución al consumidor.

B.3. OPTIMIZACION DEL PROCESO INDUSTRIAL

Consiste en seleccionar los aparatos y condiciones de operación que conducen a los máximos beneficios económicos.

Los procesos homogéneos en reactor discontinuo tienen la mayor atención debido a la simplicidad de su formulación matemática y a su importancia comercial. Estos mismos procesos en reactor continuo agitado le sigue en importancia y el reactor tubular es el menos popular comercialmente.

La polimerización continua es preferible porque es más fácil su instrumentación, control y mejor uso eficiente del equipo con el consiguiente ahorro de ca-

pital invertido. La optimización se realiza tomando como pautas:

- 1° El tamaño (volumen mínimo); su importancia económica suele ser pequeña)
- 2° La velocidad de producción (tiempo mínimo, suele proporcionar mejores beneficios)
- 3° La calidad del polímero obtenido (la menor varianza de la distribución de peso molecular es la de mayor beneficio económico).

APENDICE C

ALGUNOS CALCULOS

1) Potencia de agitación (Reactor)

Densidad (ρ) : 0.9778 gr/cm³

Viscosidad (η) : 0.004 gr/cm.S.

Velocidad (N) : 700 rpm

Número Reynold : Re

$$\begin{aligned} Re &= \frac{\rho N \cdot d}{\eta} \\ &= \frac{0.9778 \text{ gr/cm}^3 \cdot 700/605 \times (13 \text{ cm})^2}{0.004 \text{ gr/cm.S.}} \\ &= 481973 \end{aligned}$$

Para este número de Reynold se tiene (33)

$$N_{Po} = 4.5$$

$$N_{Po} = \frac{P_o}{\rho N^3 d^5}$$

$$P_o = 4.5 \times 0.9778 \text{ gr/cm}^3 (700/605)^3 \cdot (13 \text{ cm})^5$$

$$P_o = 195.54 \text{ vat (0.26 hp)}$$

Energía necesaria para 8 hr de reacción:

$$E = 195.54 \times 10^{-3} \times 8$$

$$E = 1.565 \text{ Kw.h}$$

2) Volumen del Reactor.

$$V_R = V_{\text{monómero}} + V_{\text{agua}} + V_{\text{libre}}$$

$$V_{\text{monómero}} = \frac{3\text{Kg}}{0.90122\text{kg/L}} + \frac{0.239\text{kg}}{0.9214\text{kg/L}}$$

$$= 3.588 \text{ L}$$

$$V_{\text{agua}} = 10 \times 3.588$$

$$= 35.88$$

$$V_{\text{libre}} = 30\% \text{ del total}$$

$$V_{\text{libre}} = (35.88 + 3.58) \times \frac{0.3}{0.7}$$

$$= 16.91 \text{ L}$$

$$V_R = 56.38 \text{ L}$$

Dimensiones:

$$\frac{H}{D} = \frac{5}{4}$$

$$V_R = \frac{D^3}{4} \times \frac{5}{4}$$

$$D = 38.5 \text{ cm}$$

$$H = 48.3 \text{ cm}$$

BIBLIOGRAFIA

- 1) Bandrup "Polymer Handbook", 2da. Edición, Ed. John Wiley y Sons, New York, 1975.
- 2) Flory Paul: "Polymer Chemistry", 4ta. edición, Ed. Cornell University Press, Nueva York, 1964.
- 3) Brague Golding: "Polymer and Resins", 1ra. Ed., D. Van Nostrand Company INC. Princenton New Jersey, 1959.
- 4) Bevington J.C.: "Polymerization for Free Radicals", 1ra. Ed. Academic Press INC., Birmingham, England.
- 5) H. Gibello, "Le Styrene et ses Polymères", Dunod, Paris 1956
- 6) L. Sadivan "Resinas Cambiadoras de Iones", 1ra. Ed. Alambra S.A., Madrid 1967.
- 7) Martín H. Wöh, "Chemical Engineering", Agosto 1; 70 (1966)
- 8) James m. Church, "Chemical Engineering", Agosto 1, 79 (1966)
- 9) Paul Wittmer, Makromol Chem. Suppl. 3, 129-156(1979)
- 10) M. Fineman; S.D. Ross, "Journal of Polymer Science" Vol. 5, N° 2-259-265(1950).
- 11) A.I. Yezrielev, E.L. Brokhina, Y.E.S. Roskin, Vyso komol Soy, ed. A11, N° 8 1670-80(1969).
- 12) R.M. Joshi, J. Macromol Sc. Chem. A 7(6) 1231-45 (1973).

- 13) T.Kelen; F. Tudos, J. Macromol. Sc. Chem. A 9(1)
1-27 (1975)
- 14) E.L. Madruga; J. San Román, Plásticos Modernos N°
336, 337 (1984)
- 15) E.L. Madruga; J. San Román, Plásticos Modernos N°
299, 547 (1981)
- 16) F. L. Marten; A.E. Hamielec, Journal of Applied Po
lymer Science, Vol. 27 487-505 (1982)
- 17) David Y.D. Chung; Michel Bartholin; Alain Buyot,
Die Angewandte Madromolekulare Chemie 103, 109-123
(1982)
- 18) P.P. Wieczorek; M. Ilavsky; B.N. Kolarz; K. Dusek,
Journal of Applied Polymer Science, Vol, 27, 277-
288 (1982)
- 19). Rouzi Okasha, "Etude du Mecanisme de Formation ét
des Properties mecanique de Reticulats Prepares par
Copolymerisation Radicalaire Du Styrene Et Du Divi-
nylbenzene", Université Lous Pasteur de Strabourg
(1978).
- 20) G. Martin Guzmán, Plásticos Modernos Vol. 104, 81
1965); Vol. 105 1 161 (1965).
- 21) A.W. Michalson; Chemical Engineering, Marzo 18,163
181(1983)
- 22) Eugene Guccione, Chemical Engineering, Abril 15,
138-140 (1963)
- 23) A.H. Seamster; R.M. Wheaton, Chemical Engineering
Agosto 22, 115-160(1960).

- 24) David. H. Freeman; A.S. Aiyar, Chemical Abstract
Vol. 68-2 (1968)
- 25) Paul Grammot; Louis Werotle, Chemical Abstract,
Vol. 68-2 (1968)
- 26) Srejber Josef; Klec Vadav, Chemical Abstract, Vol.
96-26, 46 (1982)
- 27) Poinescu Ignat; Petrariu Toan; Luca Cornelia, Che_
mical Abstract, Vol. 96-4, 28 (1982)
- 28) Polymers and Resins Private Ltd., Chemical Abstract
Vol. 96-20, 36-37 (1982)
- 29) Richard H. Wiley; J.K. Allen; S.P. Chang; K.E.
Musselman; T.K. Venkatachalam, Journal of Physical
Chemistry Vol. 68-7, 1776-1779 (1964)
- 30) Stanley Butaka; Jacob A. Marinsky, Journal of Phy
sical Chemistry, Vol 68-5, 994-100 (1964).
- 31) G.E. Boyd; F, Vaslow; S. Lindenbaum; Journal of
Physical Chemistry Vol 68-3, 590-597 (1964)
- 32) José Aleman Vega, Plásticos Modernos N° 175,67-75
(1971); N° 232,509-517(1975); N°233,655-662(1975)
- 33) José Aleman Vega, Plásticos Modernos, N°190, 505-
513(1972; N° 191, 695-707 (1972)
- 34) Norbert Platzer, Plásticos Modernos N° 198, 927-
935(1972); N°199, 95-111(1973)
- 35) José Aleman Vega, Plásticos Modernos N°154,255-264
(1969)
- 36) José Aleman Vega, Plásticos Modernos N°155,349-356
(1969); N° 226, 513-522(1975).