

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



* 5 3 0 9 6 5 6 7 9 4 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

OBTENCIÓN, POR POLIMERIZACIÓN
CON DISPERSIÓN,
DE POLIOLÉTERES POLIMÉRICOS



Archivo

MEMORIA

que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
presenta

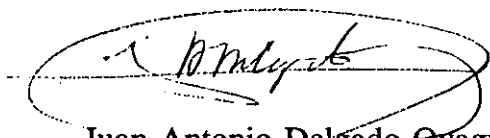
MARIANO MÁLAGA MELLADO

MADRID 1.996

JUAN ANTONIO DELGADO OYAGÜE, JEFE DE DEPARTAMENTO
DEL CENTRO DE INVESTIGACION DE REPSOL EN MADRID,

CERTIFICA: Que el presente trabajo de investigación titulado "Obtención,
por polimerización con dispersión, de polioléteres poliméricos", constituye la
memoria que presenta el Licenciado D. Mariano Málaga Mellado, con una
duración y extensión que considera satisfacen los requisitos necesarios como
Tesis Doctoral.

Para que conste, firma el presente en Madrid a 12 de Julio de 1996

A handwritten signature in black ink, enclosed within a hand-drawn oval. The signature is cursive and appears to read 'J. A. Delgado Oyagüe'.

Juan Antonio Delgado Oyagüe

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento:

A REPSOL S.A., por las facilidades prestadas para la realización del presente trabajo desarrollado en el Centro de Investigación de esta compañía.

Al Profesor Dr. D. Enrique Costa Novella y al Dr. D. Juan Antonio Delgado Oyagüe, por la orientación y la ayuda prestada en la elaboración de la presente investigación.

A D. Alberto Requejo Díaz de Espada, antiguo Director de Investigación de Repsol Química, por el apoyo mostrado desde el primer momento que se inicio esta Tesis.

A D. Carlos Barba, Director del Centro de Microscopía Electrónica, por su colaboración en la determinación de estructura mediante TEM.

A todos aquellos compañeros de los grupos de investigación de Repsol Química y Repsol Petróleo, que me han ayudado con sus trabajos y aliento.

Finalmente, a la Srta. Almudena Tornés por el tedioso trabajo llevado a cabo, en la mecanografía y elaboración de tablas de esta investigación.

A mi esposa, padres y hermano

INDICE

	<u>Página</u>
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	7
2.1. Métodos de polimerización	7
2.2. Estabilización estérica de monodispersiones de polímeros	10
2.2.1. Fuerzas de atracción entre partículas	10
2.2.2. Fuerzas de repulsión generadas por barreras de polímeros adsorbidos	12
2.2.3. Energía potencial de estabilización	19
2.3. Estabilizantes	22
2.3.1. Función	22
2.3.2. Naturaleza	24
2.3.3. Comportamiento	34
2.4. Polimerización con dispersión	35
2.4.1. Mecanismo	35
2.4.2. Cinética	38
2.5. Copolimerización con dispersión en medios no acuosos	40
2.5.1. Relación de monómeros	40
2.5.2. Medio de reacción	40
2.5.3. Estabilizante	42
2.5.4. Iniciador y temperatura	43
2.5.5. Entrecruzamiento superficial en las partículas	45
2.6. Alcance de la presente investigación	46
2.6.1. Objetivo	46
2.6.2. Optimación de las variables	48
2.6.3. Consideraciones teóricas	51
2.6.4. Consideraciones tecnológicas	52
3. EXPERIMENTACION	53
3.1. Síntesis	53
3.1.1. Polímero estabilizante	53
3.1.2. Poliéteres poliméricos	55
3.1.3. Síntesis industrial de poliéteres poliméricos	57
3.2. Caracterización	59
3.2.1. Índice de acidez	59
3.2.2. Contenido en agua	59
3.2.3. Índice de hidroxilo	59

3.2.4.	Densidad	60
3.2.5.	Viscosidad	60
3.2.6.	Contenido en estireno, acrilonitrilo, oxido de propileno y etileno	60
3.2.7.	Determinación de tamaño de partículas en polioléteres poliméricos por análisis de imagen	61
3.2.8.	Determinación de tamaño de partícula mediante difracción de radiación LASER	61
3.2.9.	Diafiltración mediante membranas	61
3.2.10.	Centrifugación	62
4.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	63
4.1.	Polímero estabilizante	63
4.2.	Selección del método de operación	64
4.3.	Selección de la temperatura	68
4.4.	Selección del iniciador de polimerización	73
4.5.	Selección del transferidor de cadena	75
4.6.	Selección del tipo de agitador y de la velocidad de agitación	78
4.7.	Diseño preliminar	80
4.8.	Influencia de la concentración de copolímero SAN	82
4.9.	Influencia de la concentración de estireno (relación estireno/ acrilonitrilo)	83
4.10.	Influencia de la concentración del polímero estabilizante	91
4.11.	Influencia de la concentración del iniciador de polimerización	97
4.12.	Influencia de la concentración del transferidor de cadena	104
4.13.	Cinética e influencia de las distintas variables sobre tamaños de partículas y viscosidad del polioléter polimérico	110
4.14.	Evolución de las partículas y morfología de las mismas	119
4.15.	Actuación del polímero estabilizante	125
4.16.	Espumación de polioléteres poliméricos	131
5.	DISCUSION DE RESULTADOS	133
5.1.	Polímero estabilizante	133
5.2.	Selección del método de operación	134
5.3.	Selección de la temperatura	137
5.4.	Selección del iniciador de polimerización	141
5.5.	Selección del transferidor de cadena	143
5.6.	Selección del tipo de agitador y de la velocidad de agitación	147
5.7.	Exploración previa	149
5.8.	Influencia de la concentración de copolímero SAN	151

5.9. Influencia de la concentración de estireno (relación estireno/ acrilonitrilo)	152
5.10. Influencia de la concentración del polímero estabilizante	157
5.11. Influencia de la concentración del iniciador de polimerización	160
5.12. Influencia de la concentración del transferidor de cadena	165
5.13. Cinética e influencia de las distintas variables sobre tamaños de partículas y viscosidad del polioléter polimérico	168
5.14. Evolución de las partículas y morfología de las mismas	180
5.15. Actuación del polímero estabilizante	186
5.16. Espumación de polioléteres poliméricos	201
6. CONCLUSIONES	205
7. RECOMENDACIONES	207
8. APENDICE	211
A-3.2. Caracterización: Normas seguidas	211
A-3.2.1. Índice de acidez	211
A-3.2.2. Contenido en agua	212
A-3.2.3. Índice de hidroxilo	213
A-3.2.4. Densidad	215
A-3.2.5. Viscosidad	216
A-3.2.6. Contenido en estireno, acrilonitrilo y óxidos de propileno y etileno	216
A-3.2.7. Determinación de tamaño de partícula en polioléteres poliméricos por análisis de imagen	218
A-3.2.8. Determinación de tamaño de partícula por Difracción de radiación LASER	220
A-4.7. Diseño ortogonal de experimentos (D.O.E.)	221
A-4.16. Método de espumación de polioléteres flexibles para bloque	224
9. BIBLIOGRAFIA	225

1. RESUMEN

Las espumas de poliuretano que resultan al reaccionar los polioléteres con los isocianatos han alcanzado una importancia capital en el mundo de los plásticos, sobre todo las espumas flexibles con estructuras de células abiertas permeables al aire y reversiblemente deformables.

La propiedad más importante de una espuma flexible es su dureza, que caracteriza la calidad de la misma, y cuyo aumento ha sido continuamente requerido por la industria para los asientos de automóviles y colchonería. De los varios métodos de aumentar tal dureza, el mejor es el basado en la sustitución de un polioléter convencional por un polioléter polimérico.

Los polioléteres poliméricos son los productos resultantes de efectuar una polimerización radicalica, principalmente de acrilonitrilo y estireno en el seno de un polioléter convencional que sirve como base de injerto.

Al acentuarse los requerimientos mecánicos de las espumas por parte de los fabricantes de automóviles, resultó necesario incrementar el contenido de sólidos de los polioléteres poliméricos hasta un 40 %, y utilizar una relación acrilonitrilo/estireno en la polimerización, inferior a la unidad con objeto, tanto de mejorar la coloración inicial y tras el uso de la espuma, como de reducir la combustibilidad de las mismas. Estas dos circunstancias aumentaban el peso molecular del copolímero resultante con su consiguiente insolubilización y precipitación en los polioléteres convencionales.

Se pensó que la polimerización con dispersión podría resolver tal problema, por lo que se planteó un programa de investigación cuyo objetivo concreto era:

"Obtención, por polimerización con dispersión, de distintos tipos de polioléteres poliméricos con buen balance de sus dos propiedades importantes viscosidad-tamaño de partícula, a partir de tres polioléteres fabricados en la Planta de Repsol Química en Puertollano: Alcupol F-148 para espumas de bloque, Alcupol F-154 para moldeo en caliente y Alcupol F-135 para moldeo en frío"

El programa planteado comprendió tres partes bien definidas:

Optimación de las variables
Consideraciones teóricas
Consideraciones tecnológicas

En la primer parte, dadas las características de los polioléteres poliméricos que se deseaba:

- Polioléter base
 - . Alcupol F.148
 - . Alcupol F-154
 - . Alcupol F-135
- Copolímeros disperso estireno/acrilonitrilo (SAN)
 - . Concentración del copolímeros 20-40 %
 - . Relación estireno/acrilonitrilo
- Partículas dispersas pequeñas
- Viscosidad moderada
- Método de desarrollo de la polimerización con dispersión

las variables del juego eran numerosas

- Método de desarrollo
- Concentración de copolímero SAN
- Concentración de monómeros: S y AN
- Polímero estabilizante; naturaleza, peso molecular, concentración
- Temperatura
- Iniciador de polimerización: Naturaleza, concentración
- Transferidor de cadena: Naturaleza, concentración
- Velocidad de agitación

Por tanto para sistematizar y simplificar la investigación se decidió subdividir esta parte en otras dos A y B. En la subparte A se desarrolló un amplio programa experimental y estudio teórico que permitió seleccionar y establecer métodos y compuestos o valores únicos de las siguientes variables:

Polímero estabilizante: El resultante de la esterificación de anhídrido maleico con polioléter convencional y óxido de propileno.

Método de desarrollo de la polimerización con dispersión: Resultó más ventajosa la adición del copolímero estabilizante al polioléter convencional cargado al reactor.

Temperatura: Se encontró como más conveniente 110 °C.

Iniciador de polimerización: Se seleccionó el ABIN (Azobisobutironitrilo).

Transferidor de cadena: Investigados los dos más habituales NDDM (n-dodecilmercaptano) y TCBM (triclorobromometano), ambos resultaron apropiados según el tipo de aplicación del polioléter polimérico.

Velocidad de agitación: Resultó más conveniente un agitador de paletas con 600 rpm.

Una vez establecidos los valores concretos de estas variables, en la subparte B se desarrollaron tres series de experimentos. La primera y más extensa se llevó a cabo con el Alcupol F-148 con el que se obtiene los productos más críticos y ampliamente utilizados. En ella se exploró aleatoriamente y con suficiente detalle la influencia sobre la viscosidad y el tamaño de partícula del polioléter polimérico de las variables restantes. Un diseño experimental previo estableció el siguiente orden de jerarquía en las mismas: concentración de copolímeros SAN, concentración de estireno (relación S/AN), concentración de polímero estabilizante, concentración de iniciador de polimerización y concentración de transferidor de cadena.

Concretamente los resultados alcanzados fueron:

Concentración de copolímero SAN: Prefijado por los requerimientos del mercado.

Concentración de estireno (relación S/AN): Relación óptima 2/1 en peso (1/1 molar)

Concentración de polímero estabilizante: Resultó función del polioléter polimérico deseado.

Concentración de iniciador de polimerización: También resultó función del polioléter polimérico deseado.

Concentración de transferidor de cadena: Asimismo resultó función del polioléter polimérico deseado.

En las dos series restantes con los Alcupoles F-154 y F-135 sólo se exploró someramente el efecto de las concentraciones indicadas, dada la similitud de su influencia en todos los casos.

La segunda parte referente a las consideraciones teóricas se subdividió también en otras tres.

Primeramente se investigó la **cinética de la polimerización con dispersión y la influencia de las distintas variables sobre el tamaño de las partículas y la viscosidad del polioléter polimérico**: La cinética se ajustó claramente a la correspondiente a una polimerización con dispersión. La viscosidad del polioléter convencional base ejercía lógicamente una influencia notable sobre la viscosidad del polioléter polimérico resultante, aumentando estas con la del primero. Una influencia análoga ejerce la viscosidad del polímero estabilizante cuyo aumento de concentración aumenta también la viscosidad del polioléter polimérico final y disminuye el tamaño de las partículas dispersas. La concentración de monómeros ejerce un efecto positivo tanto sobre la viscosidad como sobre el tamaño de partículas del polioléter polimérico resultante. Finalmente al aumentar la concentración de iniciador ABIN, disminuye el tamaño de las partículas dispersas y aumenta la viscosidad del polioléter polimérico.

En segundo lugar se investigó la **evolución y morfología de las partículas SAN dispersas**: Se comprueba que la nucleación se produce en un breve intervalo de tiempo a los 20-25 minutos del comienzo de la adición de la solución iniciadora, permaneciendo prácticamente constante el tamaño de las partículas. Estas son esféricas regulares con reducida rugosidad.

Finalmente se trató de interpretar la **actuación del polímero estabilizante**. Se dispuso de los siguientes métodos de análisis: espectroscopía IR y UV, resonancia magnética nuclear, cromatografía de permeabilidad de gel, análisis elemental y microscopía electrónica de transmisión. Puede concluirse que se produce una adsorción química del polímero estabilizante sobre las partículas de SAN, sin descartar

con ello la posible adsorción física simultánea del mismo, dada la dificultad de interpretación de los resultados en casi todos los casos por la similitud entre el poliéster convencional base y el polímero estabilizante.

La tercera parte de carácter tecnológico consistió en el desarrollo de sucesivas espumaciones, haciendo reaccionar toluendiisocianato (TDI) con un poliéster polimérico y con los poliésteres convencionales Alcupol P-529 y Alcupol F-148, variando las concentraciones relativas de los mismos: Se comprobó claramente que la dureza y restantes propiedades mecánicas aumentaban con el porcentaje de poliéster polimérico.

1. Resumen

2. INTRODUCCION

Las dispersiones de micropartículas poliméricas de tamaño uniforme (monodispersiones) han adquirido gran interés comercial y científico. Estas dispersiones, en medios no acuosos, son importantes en la tecnología de los recubrimientos (1) y en la de los polioléteres poliméricos para la producción de espumas de poliuretano con mejores propiedades físicas (2). Algunos nuevos tratamientos médicos y ensayos inmunológicos, así como la cromatografía de alta velocidad (3), se basan también en monodispersiones con micropartículas de 1 a 10 μm .

Son varios los métodos de preparación de dispersiones poliméricas, tanto los habituales de emulsificación como los basados en polimerizaciones conducentes directamente a las mismas (4), que son en los que aquí estamos interesados.

Los procesos de polimerización pueden desarrollarse en medios homogéneos o heterogéneos, e incluso en el primer caso pueden terminar siendo también heterogéneos si el polímero que se forma es insoluble en el medio. Recordemos los distintos métodos de polimerización en cuanto a este aspecto se refiere.

2.1. METODOS DE POLIMERIZACION

Polimerización en masa

Tiene las siguientes características:

- . Homogénea
- . Monómeros puros
- . Sencillez
- . Mínima contaminación del polímero
- . Rápido aumento de la viscosidad del medio
- . Dificultad de agitación
- . Dificil control de la temperatura dada la exotermicidad de la reacción y las dos características precedentes
- . Presencia de puntos calientes con la consiguiente degradación
- . Amplia distribución de pesos moleculares

Polimerización en disolución

Sus características son:

- . Homogénea
- . Monómeros en disolución
- . El disolvente actúa como diluyente disminuyendo la viscosidad del medio y facilitando la agitación
- . Fácil control de la temperatura dadas las características precedentes
- . Ausencia de puntos calientes
- . El disolvente puede participar en las reacciones de transferencia de cadena con lo que se reduce el peso molecular del polímero
- . Posible contaminación del polímero con el disolvente si la eliminación final de este último es difícil.

Polimerización en emulsión

Destacaremos estas características:

- . Heterogénea
- . Medio generalmente acuoso en el que los monómeros son prácticamente insolubles
- . Iniciador soluble en el medio con o sin agentes tensoactivos
- . Las distintas partículas de la emulsión aisladas entre sí con lo que el peso molecular del polímero crece rápidamente
- . Partículas de polímero con tamaño medio 0.1-0.3 μm
- . Ha sido ampliamente estudiada (5)

Polimerización en suspensión

Se trata de una polimerización en emulsión con las siguientes características diferenciales:

- . Iniciador soluble en los monómeros y no en el medio
- . Estabilización de las dispersiones de los monómeros con pequeñas cantidades de coloides protectores
- . Tamaño final de las partículas dispersas $> 5 \mu\text{m}$
- . Equiparable a una multitud de pequeñas polimerizaciones en masa: Polimerización multi-micro-másica (6)

Polimerización con precipitación

Sus características son:

- . Homogénea-heterogénea (7)
- . Monómeros disueltos en el medio
- . Polímero insoluble en el medio precipitando como aglomerado o papilla
- . Autoaceleración de la polimerización después de precipitar el polímero: Se restringe la terminación de los radicales poliméricos por su difícil movilidad en el medio de viscosidad creciente.

Polimerización con dispersión

Polimerización con precipitación con las siguientes características diferenciales:

- . Iniciador soluble en los monómeros
- . Incorporación de un estabilizante estérico que evita la floculación masiva del polímero que precipita, controlando el tamaño de sus partículas: 0.05-10 μm .

Esta última polimerización, que conduce directamente a dispersiones, es la que aquí nos interesa y concretamente la de naturaleza radicalica en un medio orgánico, aunque también se han estudiado las de este género de naturaleza iónica (10)

Nos ocuparemos a continuación de las bases teóricas de la estabilización estérica de las dispersiones poliméricas en medios orgánicos.

2.2. ESTABILIZACION ESTERICA DE MONODISPERSIONES DE POLIMEROS

La estabilidad de las dispersiones coloidales se consigue generando en las partículas de las mismas fuerzas repulsivas mayores que las electromagnéticas atractivas que se establecen al aproximarse aquellas entre si, ya que de no ser así las partículas se agrupan y coagulan rápidamente.

Como las fuerzas electrostáticas repulsivas que se establecen en medios acuosos faltan si se trata de medios orgánicos, en éstos habrá que generar fuerzas repulsivas por la interacción entre las cadenas de polímeros disueltos que se hayan adsorbido sobre las superficies de las partículas poliméricas dispersas originando su estabilización estérica.

2.2.1. Fuerzas de atracción entre partículas

Las fuerzas atractivas entre partículas adyacentes, denominadas fuerzas de van der Waals, se deben a las interacciones entre los átomos y moléculas que constituyen las mismas.

London (11), investigando las desviaciones del comportamiento ideal de los gases reales, puso de manifiesto que las fuerzas atractivas eran consecuencia de efectos mecanocuánticos entre sus átomos y moléculas independientemente de la presencia en ellas de dipolos permanentes o inducidos. Según el principio de la indeterminación de Heisenberg el campo eléctrico de cualquier átomo o molécula está sujeto a fluctuaciones que conducen a la formación de dipolos transitorios, capaces a su vez de inducir dipolos en otros átomos y moléculas.

Las fuerzas de atracción debidas al acoplamiento de los dipolos originados por las indicadas fluctuaciones al azar, motivan un efecto perturbador de segundo orden y por ello la energía potencial de atracción (V_A) entre dos átomos o moléculas disminuye con la distancia de separación entre ellos del siguiente modo:

$$V_A = - \lambda / r^6 \quad (1)$$

siendo λ la constante de interacción de London, función a su vez del número de electrones de la capa externa, de la frecuencia característica de las fluctuaciones y de la polarizabilidad; r , es la distancia de separación (11).

La teoría de London para sistemas gaseosos fue aplicada por Hamaker a cuerpos condensados en el vacío (12). Supuso que las ideas de London sobre la atracción entre átomos y moléculas de gases eran aplicables a la interacción entre átomos o moléculas de diferentes cuerpos condensados y que la atracción entre dos partículas, ambas con numerosos átomos y moléculas, es simplemente la suma de las interacciones entre todos los pares de unos y otras. Llegó así a una expresión de la forma

$$V_A = A.H \quad (2)$$

siendo H un factor geométrico y A la constante de Hamaker con dimensiones de energía:

$$A = \pi^2 q^2 \lambda \quad (3)$$

representando q , el número de elementos por unidad de volumen y λ , la ya citada constante de London.

En el caso de partículas esféricas de radio (a) y distancia entre sus superficies ($h \ll a$), el factor geométrico H es aproximadamente:

$$H = a/(12 h) \quad (4)$$

La suma o integración de Hamaker se basa en que aunque las interacciones de van der Waals entre dos átomos o moléculas se extienden solamente a cortas distancias del orden de unas decenas de nanómetros. En el caso de dos partículas coloidales cada átomo o molécula de una de ellas atrae a cada átomo o molécula de la otra y ambas tienen entre 10^6 y 10^{16} átomos. La suma de la miriada de posibles interacciones atómicas y moleculares constituye una fuerza de atracción de considerable magnitud entre partículas bastante distanciadas.

2. Introducción

Hamaker (13) extendió también a las partículas coloidales el tratamiento de London sobre las fuerzas dispersivas entre átomos (14), a fin de estimar la fuerza de atracción entre las mismas. El resultado para la energía potencial de atracción (V_A) entre dos esferas del mismo radio (a) fue:

$$V_A = - (A^*/6).G \quad (5)$$

siendo A^* la constante de Hamaker efectiva y G un factor geométrico de la siguiente naturaleza

$$G = 2/(S^2-4) + 2/S^2 + \ln ((S^2-4)/S^2) \quad (6)$$

siendo el parámetro S :

$$S = (H_0+2a)/a \quad (7)$$

donde H_0 es la mínima distancia de separación entre las superficies de las partículas.

Si H_0 es pequeño frente al radio (a) de las partículas al predominar el primer término de la expresión de G (6), la ecuación (5) se simplifica a:

$$V_A = - A^* \cdot a/12H_0 \quad (8)$$

Debe tenerse en cuenta que la aproximación de Hamaker se basa en las interacciones entre elementos microscópicos y está sujeta a errores al aplicarla a sistemas de partículas macroscópicas. En este último caso las fuerzas atractivas dependerán de la naturaleza de las partículas y tampoco la constante de Hamaker A^* será realmente constante sino más bien una función de la distancia entre las partículas y la temperatura (16), (17).

2.2.2. Fuerzas de repulsión generadas por barreras de polímeros adsorbidos

La estabilización electrostática de dispersiones coloidales se limita ordinariamente a sistemas acuosos y es bien explicada por la teoría DLVO (8).

Nos referimos aquí a la estabilización no electrostática sino estérica de dispersiones poliméricas en medios no acuosos. Cuando en uno de estos medios se aproximan dos partículas cuyas superficies están cubiertas por una capa de polímero adsorbido, a distancias inferiores a la suma de espesores de dichas capas, se produce una repulsión entre ellas. Esta repulsión, que es la base de la estabilización estérica, se debe a unas fuerzas de tal carácter entre las dos superficies y cuya naturaleza y magnitud han tratado de explicarse reiteradamente.

Ordinariamente la repulsión se expresa como el cambio de energía libre que se produce cuando las dos partículas con sus superficies cubiertas por el polímero adsorbido se aproximan desde el infinito hasta una pequeña distancia, inferior a la suma de los espesores de las capas del mismo:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

Si el cambio de energía libre (ΔG) fuera negativo, se produciría la floculación de las partículas, mientras que si resultase positivo se repelerían sin riesgo de coagulación.

Sin embargo el cambio de energía libre durante la aproximación de las partículas no aclara el mecanismo real de la repulsión. Las fuerzas repulsivas sólo pueden explicarse por los fenómenos que tienen lugar en la inmediatez de las superficies de las partículas. Las capas de polímero adsorbidas sobre las mismas están constituidas por numerosos segmentos de sus cadenas adheridas a las superficies por múltiples puntos. Los cambios de energía libre que acompañan a las diversas interacciones de tales segmentos, comprenden tanto las habidas entre ellos mismos, como con las moléculas del medio, con los segmentos ligados a las superficies de otras partículas e incluso las producidas con las propias superficies que los soportan. Todas ellas contribuyen a las fuerzas repulsivas responsables de la estabilización estérica.

La aplicación de la termodinámica estadística a las disoluciones de polímeros reales ha dado origen a numerosas teorías sobre su comportamiento (18), (19). Generalmente en estas teorías se calculan las contribuciones a las variaciones de energía libre, al interaccionar las moléculas de los polímeros con las del disolvente y con las de otros posibles polímeros

2. Introducción

disueltos. Todas ellas suelen implicar los parámetros (K_1) y (ψ_1) asociados con la entalpía y la entropía de mezcla respectivamente. Estos parámetros se relacionan en un tercero (χ_1) que representa la primera interacción de vecindad, mediante la expresión:

$$K_1 - \psi_1 = \chi_1 - 1/2 \quad (10)$$

cuyo primer miembro también suele expresarse así:

$$K_1 - \psi_1 = \psi_1 (1 - \theta/T) \quad (11)$$

siendo (θ) y T , las temperaturas teta (correspondiente al estado ideal) y absoluta respectivamente.

Las ecuaciones representativas de la energía libre de mezcla de los polímeros en disolución son expresiones del tipo de las (10) y (11) que se anulan cuando ($\theta = T$), ($K_1 = \psi_1$) y ($\chi_1 = 1/2$). En tales condiciones se dice que las disoluciones de polímero son ideales o que están a temperatura teta, o lo que es lo mismo, la única contribución a la energía libre de mezcla es la procedente de todas las moléculas de polímero consideradas como puntos sin volumen alguno y que el segundo coeficiente del virial de la expresión de la presión osmótica es cero, lo que equivale, puesto que la entalpía y la entropía de disolución son iguales, a que dos moléculas de polímero pueden interpenetrarse independiente y libremente.

Aunque algunas de estas teorías se han utilizado para representar la repulsión estérica, no hay que olvidar su origen para disoluciones diluidas de polímeros, ya que dicha repulsión tiene lugar en condiciones bien diferentes. aunque la magnitud de los potenciales repulsivos predichos por aquellas han resultado comparar razonablemente bien con algunas determinaciones experimentales.

Para explicar la repulsión entre las capas de polímero adsorbidas sobre las superficies de las partículas se consideran dos clases de interacciones entre las mismas: las interacciones volumétricas o entrópicas y las interacciones de mezcla o entálpicas. Las primeras se deben a la pérdida de libertad configuracional de los segmentos del polímero adsorbido al comprimirse

mutuamente y reducirse el volumen correspondiente a cada uno de ellos y por consiguiente también su entropía, lo que supone un aumento de la energía libre. La interacción de mezcla o entálpica se debe a la mutua interpenetración de las capas de polímero adsorbido al chocar las partículas, que se traduce en un aumento de la concentración de segmentos poliméricos en la zona de interacción, con el consiguiente aumento de la presión osmótica local y con ello también de la entalpia y por tanto de la energía libre. Estos dos cambios de energía libre se representan por (ΔG_V) y (ΔG_M) respectivamente.

En cuanto a la existencia o no de equilibrio físico entre el polímero adsorbido y el disuelto en el medio, es posible que si lo haya si se trata de polímeros débilmente adsorbidos y fácilmente desorbibles, pero no si se trata de polímeros químicamente adsorbidos para los que la concentración adsorbida será prácticamente constante al ser la adsorción irreversible.

Como durante el contacto de las partículas parte de los segmentos de los polímeros adsorbidos penetran en el medio y pueden redistribuirse sobre las superficies de aquellas, se plantea establecer la importancia relativa de la interpenetración y de la compresión de las capas poliméricas. La interpenetración exclusivamente sólo será importante para distancias entre partículas superiores al espesor de una de las capas adsorbidas. A distancias entre partículas menores predominará claramente la compresión. Ahora bien, además de la distancia entre partículas, serán las concentraciones de segmentos poliméricos en las capas adsorbidas las que determinen la importancia relativa de los dos fenómenos. Así, para concentraciones elevadas y uniformes se producirá compresión preferentemente a interpenetración. Esto sucede normalmente con polímeros de bajo peso molecular o poco ramificados. Sin embargo con polímeros de alto peso molecular, con pequeña densidad de segmentos en la periferia de la capa adsorbida, la interpenetración predomina. Lo habitual es que ambos fenómenos sean importantes.

a) **Interacciones volumétricas o entrópicas (ΔG_V)**

Consideremos una primera superficie plana con una capa de polímero adsorbido de espesor δ y una segunda superficie plana limpia que se aproxima paralelamente a la primera hasta una distancia $h < \delta$. La capa de polímero se comprimirá, reduciéndose el número de

posibles configuraciones de los segmentos que la forman y produciéndose con ello una disminución de entropía. Mediante los principios termodinámicos puede calcularse la variación de energía libre que corresponde. Para llegar a la estimación de ΔG_v en función de h , se supuso primeramente que los segmentos del polímero adsorbido eran a modo de varillas rígidas, fijas por uno de sus extremos a la superficie y con todas las orientaciones posibles de sus extremos libres. Se llegó a la siguiente sencilla expresión:

$$\Delta G_v = kTN(1 - h/b) \quad (12)$$

en la que: N = número de segmentos (varillas) por unidad de superficie, $b = \delta$ = longitud de las varillas (20). Sin embargo este modelo escasamente representa los numerosos segmentos flexibles de las cadenas poliméricas adsorbidas. Con parecidas hipótesis básicas y mejores símiles del polímero adsorbido se propusieron otras expresiones que se encuentran en la bibliografía (21), (22), (23).

b) Interacciones de mezcla o entálpicas (ΔG_M)

En la primitiva y clásica teoría de Flory sobre disoluciones poliméricas (24), ya se introdujo el concepto termodinámico de volumen propio de una cadena de polímero que permitía la deducción termodinámica de la presión osmótica y la energía libre de mezcla.

En el tratamiento de la estabilización estérica, se sugiere que la repulsión entre las barreras estéricas se produce por el solapamiento de las capas poliméricas adsorbidas. Se evaluó la repulsión suponiendo que la capa adsorbida tenía un espesor definido y que la concentración de segmentos de polímero era uniforme en el interior de la capa. Cuando dos de estas superficies se aproximaban entre sí, sus capas poliméricas se solapaban, suponiéndose en principio sin redistribución de sus cadenas, duplicándose así la concentración de segmentos en el volumen de solapamiento. Partiendo de la geometría del sistema y mediante los parámetros termodinámicos de la teoría de Flory se calculaba ΔG_M en función del grado de solapamiento. Esta interacción

de mezcla, en el caso de partículas esféricas, se expresó de varias formas (25),(26),(27):

$$\Delta G_M = A' \cdot B \quad (13)$$

$$\Delta G_M = A' \cdot (\psi_1 - K_1) / V_1 \quad (14)$$

$$\Delta G_M = A' \cdot (1 - \theta/T) \psi_1 / (V_1) \quad (15)$$

siendo:

$$A' = 4/3 \pi kT C^2 (\delta - h/2)^2 (3a + 2b + h/2) \quad (16)$$

C = Concentración de polímero en la capa adsorbida

a = Radio de las partículas

h = Separación entre las dos superficies

δ = Espesor de la capa adsorbida

ψ_1 = Parámetro entrópico

K_1 = Parámetro entálpico

V_1 = Volumen molar parcial del disolvente

θ = Temperatura teta

B = Segundo coeficiente del virial

Las tres expresiones contienen el factor geométrico común A' y un término termodinámico equivalente que depende de la naturaleza del disolvente y que puede ser positivo, cero o negativo. Así, en un buen disolvente, al tener que aportar energía para el solapamiento de las capas adsorbidas, la energía libre de mezcla será positiva, con la consiguiente repulsión. En un disolvente teta, no habría variación de energía libre durante el solapamiento. En un disolvente termodinámicamente malo, al tener que aportar energía para separar dos capas solapadas, la energía libre de mezcla será negativa con la consiguiente atracción

Sin embargo el modelo representado por las ecuaciones anteriores tiene dos defectos importantes que motivan la sobreestimación de las fuerzas repulsivas generadas, particularmente en las primeras etapas de la interacción. El primero es la hipótesis de que la concentración de segmentos de polímero en las capas adsorbidas es uniforme y el segundo el no tener en cuenta la redistribución de segmentos en la zona de solapamiento

Corregidos estos defectos se llegó (28) a una expresión igual a la (14) pero con un factor geométrico más complejo:

$$A' = (2kT) C_o^2 (V_H + V_R)(V_R/V_H) \quad (17)$$

siendo:

C_o = Concentración media inicial de polímero en la capa adsorbida

$$V_H = (\pi/3)(\delta-h/2)(a+h/2)(2a+\delta+h/2)-[2a^3/(a+\delta)]$$

$$V_R = (\pi/3)(\delta-h/2)^2(3a+2\delta+h/2)$$

c) **Interacción estérica global**

La acertada estimación cuantitativa, mediante termodinámica estadística, de las fuerzas repulsivas que determinan la estabilidad estérica de las dispersiones depende de la validez de los modelos planteados para tratar de interpretar las distintas interacciones. Algunos autores ignoran las interacciones de mezcla, otros no consideran las volumétricas e incluso unos terceros sugieren la necesidad de considerar unas interacciones adicionales debidas a la elasticidad de las capas poliméricas adsorbidas (29).

Aun considerando las interacciones volumétricas y de mezcla, se han tratado las mismas como fenómenos independientes y diferentes, sumándolas simplemente para estimar la fuerza repulsiva total (21),(22) y ésto probablemente tampoco es correcto. En efecto, para dispersiones estéricamente estabilizadas en medios no acuosos de baja polaridad, las causas principales de la repulsión son variaciones entrópicas debidas a la pérdida de posibles configuraciones de las cadenas de polímero, pues la contribución a la repulsión de las variaciones entálpicas a causa de la redistribución de las moléculas de disolvente es mucho menos importante en medios no polares que en los polares. Podría pues suponerse que en los sistemas atérmicos la fuerza

de repulsión es calculable simplemente a partir de la diferencia entre las configuraciones posibles de las cadenas poliméricas de volumen finito antes y después de la interacción entre partículas. Ahora bien, esta perturbación es debida exclusivamente a la presencia de segmentos de volumen finito del contrapolímero, sólo hasta que la distancia entre partículas es inferior a δ , a partir de ese momento se debe, tanto a los mismos cómo a la superficie impenetrable de la segunda partícula sobre la que están adsorbidos. Por consiguiente, en un análisis riguroso no está claro como las perturbaciones simultáneas pueden considerarse separadamente y caso de hacerlo si simplemente su adición es el mejor modo de combinarlas.

No obstante, a falta de mejor método de combinación, supondremos que la interacción estérica total (ΔG) es suma de las dos consideradas por separado:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_M \quad (18)$$

2.2.3. Energía potencial de estabilización

La energía potencial neta (V) entre dos partículas cubiertas por capas de polímero adsorbido puede expresarse así:

$$V = V_A + V_R + \Delta G \quad (19)$$

siendo V_A y V_R las energías potenciales atractiva y repulsiva respectivamente e ΔG la interacción estérica total, ecuación (18).

La variación de la energía potencial neta (V) de dos partículas de una dispersión estabilizada estéricamente (supuestas esféricas) frente a la distancia entre ellas (h) se representa en la Figura 2.1.

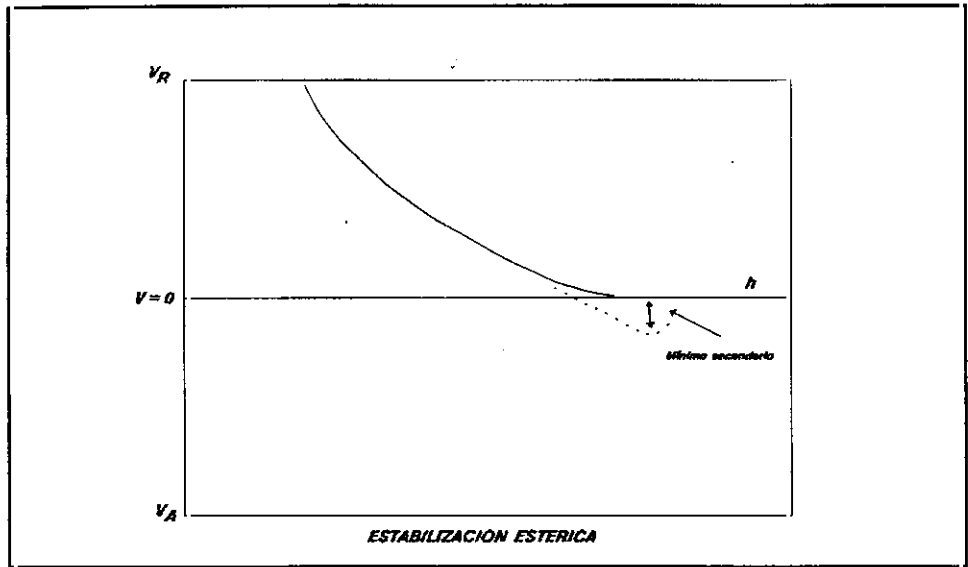


Figura 2.1. Energía potencial neta (V) de dos partículas frente a distancia (h) entre las mismas

La energía potencial de repulsión (V_R) supera siempre a la energía potencial de atracción (V_A), sobre todo a medida que las partículas se aproximan. Por tanto, la interacción resultante es siempre repulsiva, aumentando rápidamente de magnitud al disminuir la distancia de separación entre las partículas. Así pues, supuesta una barrera completa de polímero adsorbido irreversiblemente sobre las superficies de las partículas se tendrá un sistema disperso estable.

Las fuerzas atractivas generadas en dispersiones de polímeros en medios orgánicos son pequeñas comparadas con las que se producen en dispersiones de sustancias más polarizables, no contribuyendo prácticamente a la curva de energía potencial resultante, supuesto que persiste la estabilización estérica, pudiendo despreciarse (30).

Contrariamente al caso de los sistemas estabilizados electrostáticamente, en los estabilizados estéricamente, la barrera estérica es de magnitud finita por lo que la elevada energía repulsiva generada por los polímeros adsorbidos desciende hasta cero más allá de un intervalo efectivo de interacción entre los polímeros, Figura 2.1. Por ello es concebible que para ciertas combinaciones de espesor de capa polimérica y tamaño de partícula

pueda existir una atracción significativa, produciéndose un débil mínimo en la curva de potencial, Figura 2.1. En estas circunstancias se produciría una débil floculación que aun no ha sido demostrada claramente en sistemas estéricamente estabilizados en medios no acuosos aunque si para los que lo están en medios acuosos, como por ejemplo en el caso de la dispersión acuosa de poli(estireno) estabilizada con poli(óxido de etileno) (31).

Resumiendo, puede decirse que el comportamiento de las dispersiones de polímeros en medios orgánicos estabilizadas estéricamente, está bien representado por el sistema esencialmente estable que se presenta en la Figura 2.1. No obstante para que ésto sea así es esencial que las intensas fuerzas repulsivas implicadas no sean contrarrestadas por otras que pudieran surgir en el choque de partículas, como ocurriría por desorción del polímero desde la superficie de las mismas. Por consiguiente la energía de adsorción del polímero estabilizante debe ser elevada. Asimismo, la concentración y dimensiones de las cadenas de los polímeros sobre las superficies de las partículas deben ser también suficientemente grandes para proporcionar una completa capa protectora durante las colisiones de las partículas, de modo que se evite cualquier eventual contacto entre partes no protegidas de sus superficies. Finalmente, para que la estabilización estérica sea de la máxima eficacia, el medio utilizado en una polimerización con dispersión debe ser un disolvente termodinámicamente bueno para el polímero estabilizante.

2.3. ESTABILIZANTES

Sucesivamente se tratará de su función, de su naturaleza y de su comportamiento.

2.3.1. Función

La función del estabilizante en una dispersión estéricamente estabilizada es proporcionar una capa polimérica solvatada por el medio dispersante sobre la superficie de todas las partículas. De tal forma, cada una de ellas queda envuelta por una tenue nube de cadenas poliméricas, con plena libertad de movimientos, que a su vez está disuelta en la fase continua. Esta envoltura impide que las partículas entren en contacto y es causa de que a la mínima distancia a que pueden aproximarse, las inherentes fuerzas de atracción entre ellas sean suficientemente pequeñas para que la energía térmica asegure la reversibilidad del contacto. La estabilización estérica de dispersiones es aplicable a cualquier tipo de partículas y viene siendo empleada en la fabricación de pinturas, tintas, etc (32).

Ya previamente nos hemos referido a la causa de la estabilidad. Cuando dos partículas con segmentos poliméricos firmemente fijados a sus superficies se aproximan en un medio en el que tales segmentos son solubles, se produce un cambio de energía libre (ΔG), al interpenetrarse o comprimirse dichos segmentos de ambas partículas. El consiguiente aumento de la concentración de segmentos en las capas adsorbidas, genera una presión osmótica positiva. Para contrarrestar este efecto el disolvente se difunde hacia las regiones de mayor concentración de segmentos, separando las partículas hasta que sus barreras estéricas pierdan contacto. Por tanto una estabilización eficaz debe ser capaz de facilitar un completo recubrimiento de las superficies de las partículas, debiendo ser además la nube solvatada que envuelve las mismas lo bastante concentrada para que genere suficiente presión osmótica, a fin de que puedan superarse las fuerzas atractivas sin tendencia alguna a formar fases separadas.

Puesto que es necesario un valor positivo de ΔG ($\Delta H - T\Delta S$), para alcanzar la estabilidad, el mismo puede conseguirse por la contribución

de cualquiera de sus dos componentes, entálpico (ΔH) o entrópico ($T\Delta S$). Por ello se han clasificado las contribuciones a la estabilidad estérica como se indica en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Contribuciones a la estabilidad estérica

Entálpica	Entrópica	Entálpica - Entrópica
$\Delta H, \Delta S$ positiva	$\Delta H, \Delta S$ negativa	ΔH positiva
$\Delta H > T\Delta S$	$T\Delta S > \Delta H$	ΔS negativa
Dispersiones floculan por calefacción	Dispersiones floculan por enfriamiento	Dispersión estable en un intervalo normal de temperatura

En medios no acuosos, la estabilización entrópica es muy importante, puesto que el calor de disolución de un polímero es generalmente positivo y por tanto ΔH negativo. No obstante en tales medios se dan también casos de estabilización entálpica si el polímero estabilizante se mantiene disuelto por formación de enlaces hidrógeno o por interacción ácido-base con componentes del disolvente.

Ordinariamente el espesor de la envoltura solvatada sobre las superficies de las partículas no constituye un factor crítico. Contrariamente a lo que se creyó en un principio, bastan cadenas solvatadas de unos 18 carbonos para evitar la floculación.

Los segmentos poliméricos de la capa solvatada deben estar firmemente anclados sobre la superficie de las partículas, para que no puedan desorberse de la misma, ni ser desplazados lateralmente cuando chocan, particularmente en el caso de dispersiones a elevadas temperaturas y con disolventes enérgicos. Estos requisitos excluyen el empleo como estabilizantes de homopolímeros y copolímeros al azar.

Los homopolímeros solubles en el medio dispersante son adsorbidos demasiado débil y reversiblemente sobre la superficie de las partículas de polímero y son estabilizantes ineficaces. Sin embargo, el anclaje

de un homopolímero puede mejorar si dicha superficie presenta lugares específicos para ello, pero aun en tales casos las capas adsorbidas suelen ser muy delgadas. Por todo ello, los intentos de dispersar partículas de polímeros en hidrocarburos alifáticos en presencia de homopolímeros han fracasado (8). No obstante, con estos últimos se han estabilizado dispersiones de compuestos inorgánicos (33).

En copolímeros al azar, el componente soluble se presenta normalmente en breves secuencias, que no permiten la formación de ondas de las cadenas lo bastante amplias para poder formar barreras estabilizantes de suficiente espesor. El componente de anclaje del copolímero puede hacerlo químicamente si se le incorporan grupos funcionales idóneos capaces de reaccionar con grupos funcionales complementarios sobre las superficies de las partículas. En estos casos suelen requerirse grandes cantidades de estabilizante y a veces la fijación del mismo sobre la superficie de varias partículas crea puentes entre ellas con la consiguiente mala estabilización.

2.3.2. Naturaleza

Se han propuesto numerosos estabilizantes estéricos para las polimerizaciones con dispersión en medios orgánicos, constituidos tanto por copolímeros de injerto como por copolímeros de bloque (1),(8). Estos copolímeros contienen segmentos que son solubles en el medio de polimerización junto a segmentos de composición similar a la de las partículas de polímero que precipitan. Se admite que estos últimos actúan como anclas sobre las partículas mientras que los primeros lo hacen como componente dispersante.

En principio se creyó que en la polimerización con dispersión era esencial la preparación del copolímero de injerto o de bloque estabilizante previamente a la precipitación de las partículas durante la polimerización (8). En investigaciones posteriores, tanto en medios polares como no polares, se llevó a cabo la generación "in situ" del polímero estabilizante durante la polimerización con dispersión (34).

La dispersión estable se consigue siempre que un segmento del estabilizante sea soluble en el medio, tanto en presencia como en ausencia de monómero y que el propio estabilizante pueda anclarse sobre la superficie de las partículas. Se ha sugerido que los estabilizantes más eficaces deben tener una relación entre sus componentes de anclaje y solubles en el intervalo 0.33 a 3 (9). En la Tabla 2.2 se dan algunos ejemplos de estabilizantes para polimerizaciones con dispersión en medios no polares (35).

Tabla 2.2. Ejemplos de estabilizantes para polimerizaciones con dispersión en medios no polares

- Poli(isobutilen-co-isopreno)
- Poli(metacrilato de laurilo)
- Poli(estearato de vinilo)
- Poli(metacrilato de butilo)
- Poli(estireno)-b-poli(butadieno hidrogenado)

Recientes investigaciones con copolímeros bloque demostraron que bastaba un 10 % de componente de anclaje para conseguir un buen estabilizante, debiendo ser el mismo compatible con el núcleo de las partículas. Sin embargo no es necesario que un copolímero estabilizante sea de idéntica composición que las partículas precipitadas en la polimerización con dispersión. Por ejemplo, el poli(acetato de vinilo) puede constituir el componente de anclaje del estabilizante en la polimerización con dispersión de un monómero acrílico (27). El principal requisito del grupo de anclaje es que sea insoluble en el medio dispersante, pero su eficacia puede aumentar grandemente si además tiene alguna afinidad específica con el polímero dispersado.

Los copolímeros de injerto estabilizantes pueden formar agregados o micelas en el medio dispersante a consecuencia de la autoreacción de los componentes de anclaje. La extensión de esta asociación micelar depende del grado de insolubilidad del grupo de anclaje en el medio y también de los tamaños relativos de los grupos soluble e insoluble del estabilizante. Para que un polímero sea suficientemente insoluble en el medio dispersante, su peso molecular debe ser igual o mayor que 1000. La cadena soluble unida a una cadena anclante de tal peso molecular, debe tener también un peso molecular

similar pues en otro caso el estabilizante no sería soluble en el medio y precipitaría. Así pues, el mínimo peso molecular del componente soluble debe ser de 500 a 1000, bastante superior al mínimo requerido para formar una barrera estérica eficaz.

Las funciones de los componentes solubles y de anclaje de los copolímeros de injerto o de bloque, estabilizantes de las dispersiones, son tan distintas que se consideraran por separado ante de tratar la configuración de los mismos.

a) Componente soluble

El componente soluble, al proporcionar una capa de disolución diluida de polímero sobre la superficie de cada partícula, es responsable de la estabilización de la dispersión frente a la coagulación. La naturaleza química de las partículas dispersas tiene poca importancia ya que la barrera estérica formada sobre ellas es tan efectiva que la distinta magnitud de las fuerzas atractivas entre las partículas carece de importancia.

El principal requisito que debe cumplir el componente soluble del estabilizante es lógicamente su completa solubilidad con el medio dispersante. Se comprobó que para alcanzar una estabilidad indefinida en una dispersión se requería que su medio dispersante fuera mejor disolvente que un disolvente teta respecto del componente soluble del estabilizante (27)

Para poner de manifiesto la importancia de tal condición en la práctica de la estabilización estérica consideraremos brevemente las propiedades de los polímeros en disolución. Para dispersiones estabilizadas estéricamente en un disolvente orgánico de bajo peso molecular, la energía libre de repulsión, ΔG_R , resulta principalmente del comportamiento no ideal del polímero soluble en la capa estabilizante. Los segmentos de una molécula de polímero en disolución interaccionan con otros segmentos de la cadena, excluyendo otras posibles configuraciones y motivan la expansión de su molécula como un todo. Este efecto volumétrico en un buen disolvente se traduce en la desviación

positiva de la presión osmótica respecto de la idealidad. Este efecto es comparable, en ciertos aspectos, al comportamiento no ideal de los gases y tiene su análogo en el covolumen, b , de la ecuación de van der Waals (36).

Para las moléculas de un polímero de peso molecular M_n , la relación de la presión osmótica π y la concentración en peso del mismo c_s , como en el caso de un gas no ideal, puede expresarse así:

$$\pi/c_s = A + Bc_s + \dots \quad (20)$$

donde $A=RT/M_n$ y B es el segundo coeficiente del virial para la disolución del polímero.

Para un buen disolvente, con un gran efecto volumétrico, B es grande y positivo. Sin embargo, con disolventes progresivamente menos buenos, el efecto volumétrico puede llegar a ser compensado por la atracción entre los segmentos de la cadena. En tal caso, debido a esta compensación, B se anula, alcanzándose el punto teta de la disolución polimérica, análogo al punto Boyle para un gas. En dicho punto la presión osmótica de la disolución obedece la ecuación de van't Hoff ($\pi/c_s = RT/M_n$). En condiciones peores que las del punto teta se producirán desviaciones negativas de la presión osmótica ideal e, ΔG_R , se hará negativo, con la consiguiente floculación de la dispersión.

Experimentalmente se comprobó con diversas dispersiones de polímeros en hidrocarburos y en mezclas de alcohol e hidrocarburos, estabilizadas con copolímeros de injerto, que se observaba la floculación incipiente al aproximarse al punto teta (27).

En la teoría sobre las disoluciones de polímeros elevados, se dedujo que el punto teta y las consecuentes condiciones de floculación crítica debían ser independientes del peso molecular del polímero (30).

Hay una estrecha relación entre la superficie total de las partículas de una dispersión estéricamente estabilizada y la cantidad de componente soluble del estabilizante adsorbida sobre aquella. Para

explicar esta relación hay que considerar la formación y crecimiento de las partículas.

Al comenzar una polimerización con dispersión el número inicial de partículas de polímero precipitadas está determinado por diversos factores: cantidad de polímero estabilizante disuelto en el medio, tendencia del grupo de anclaje del mismo a asociarse con el polímero que precipita, insolubilidad relativa de este último y la velocidad a la cual se forma el mismo. Sin embargo, una vez el grupo de partículas iniciales precipita, ordinariamente las condiciones del proceso pueden controlarse de modo que las partículas ya formadas crezcan establemente sin nueva nucleación. La presencia de un exceso de estabilizante en cualquier etapa de la polimerización puede provocar nueva nucleación, mientras que un defecto del mismo conduce, bien a la floculación o a la coalescencia de partículas, dependiendo de la naturaleza de las mismas. Por consiguiente es importante que una vez ajustadas las condiciones de la precipitación inicial con el fin de producir el número correcto de partículas para obtener el tamaño final de las mismas que se desea, la cantidad de copolímero estabilizante debe ser solamente suficiente para cubrir la superficie adicional que se produzca durante el crecimiento de aquellas, sin exceso significativo alguno.

Experimentalmente se encontró que la superficie cubierta por el estabilizante era independiente del diámetro de las partículas en un amplio intervalo y que la distancia entre puntos de anclaje del estabilizante, incluso para pequeños recubrimientos, era algo menor que la raíz cuadrada media de la distancia extremo-extremo de las moléculas no adsorbidas, calculada por medidas de viscosidades intrínsecas. Esto sugiere que los grupos solubles del estabilizante están estrechamente empaquetados

Los copolímeros de injerto originan capas superficiales mucho más concentradas en polímero soluble que el medio circundante.

b) Componente de anclaje

En el Apartado anterior se ha considerado el criterio de *selección del componente soluble de un estabilizante*, habiéndose visto que para un cierto medio dispersante es posible, mediante parámetros de solubilidad u otros relacionados con los mismos, seleccionar un grupo de polímeros que pueden actuar como componentes solubles de los estabilizantes.

Se trata ahora de saber como anclar tales componentes solubles sobre la superficie de las partículas del polímero disperso. Es esencial para que la estabilización sea eficaz que los componentes solubles no se desplacen o desorban fácilmente de dicha superficie, tanto durante la preparación de las dispersiones como durante su aplicación posterior.

Como quiera que los polímeros solubles aislados muchas veces no son adsorbidos con suficiente fuerza sobre la superficie de las partículas dispersas, se requiere proporcionarles un segundo componente en el estabilizante que actúe como ancla. El método habitual ha sido aportar un segundo componente polimérico insoluble en el medio que se adicione al componente soluble en forma de copolímero de bloque o de injerto. Las fuerzas de atracción entre los componentes insolubles de los estabilizantes y las partículas de polímero, son prácticamente análogas a las que originan la agrupación de las partículas de polímero en un medio sin estabilizante.

Resulta interesante comparar el fenómeno del anclaje en medios no acuosos con el comportamiento de los tensoactivos utilizados en la preparación de dispersiones coloidales acuosas. En estas últimas las asociaciones entre los grupos de anclaje de un tensoactivo y la superficie sobre la cual se adsorbe son frecuentemente muy débiles, pudiendo ser tales grupos y las partículas dispersas de composición muy diferente. Esto se debe al incremento de energía debido a la reyección del tensoactivo por el agua a causa de su estructura de enlaces hidrógeno. En la mayoría de los disolventes orgánicos la energía de reyección del

estabilizante es mucho menor y por tanto en este caso se requiere gran energía de asociación entre la partícula y el grupo de anclaje.

Del grado de irreversibilidad de la unión entre el grupo de anclaje del estabilizante y las partículas dependerá la solidez de la misma. A la elevada temperatura de los procesos de polimerización con dispersión, las partículas embebidas por los monómeros se comportan como un medio semilíquido viscoso en el que el desplazamiento lateral del estabilizante es más probable que su real desorción.

En algunas aplicaciones de las dispersiones, el tipo de adsorción para el anclaje no ha resultado adecuado, particularmente cuando la dispersión obtenida debe resistir la subsiguiente adición de disolventes enérgicos y el estabilizante puede ser desorbido. En tales casos el anclaje debe reforzarse consiguiendo el establecimiento de enlaces covalentes entre las partículas del polímero disperso y el componente de anclaje del estabilizante. Alternativamente, las moléculas del estabilizante pueden entretorsearse químicamente, después de ser adsorbidas, formando una red entrecruzada incluyendo la superficie de la partícula.

Un distinto tipo de anclaje, que no implica copolímeros de injerto, se consigue incorporando grupos ácidos y básicos complementarios en las partículas dispersas y en el estabilizante respectivamente.

Ordinariamente, en los procesos de estabilización estérica de las dispersiones en medios no acuosos que resultan en las polimerizaciones con dispersión, el estabilizante es un copolímero de bloque o de injerto que, o bien se forma simultáneamente con el polímero que precipita por una reacción de injerto con un polímero disuelto en el medio, o bien se ha preparado separadamente y añadido al medio.

En el primer caso, al iniciarse la polimerización con dispersión, ya se ha incorporado al medio el polímero soluble precursor del estabilizante. Este precursor es el componente soluble del

estabilizante, modificado de tal forma que contenga uno o más grupos que participen por copolimerización o reacciones de transferencia en la polimerización con dispersión.

En un proceso de este tipo, poco después de iniciada la polimerización, el medio reaccionante contiene: polímero disperso, copolímero de injerto y polímero disuelto. Al producirse la precipitación de polímero, el copolímero de injerto se asocia con el polímero disperso y resulta la dispersión estable de las partículas iniciales. Su número y tamaño vienen determinados por una combinación de la relación, polímero disperso/polímero estabilizante, con la fortaleza de la adsorción del segundo sobre el primero y su insolubilidad en el medio continuo.

En el proceso de injerto que se desarrolla durante la polimerización con dispersión, el grupo de anclaje debe ser inevitablemente de composición análoga si no idéntico al polímero disperso ya que se forman simultáneamente. Asimismo como el grupo de anclaje se produce principalmente por polimerización en disolución, ordinariamente será de menor peso molecular que el polímero principal de las partículas. Por consiguiente, relativamente poco control podrá ejercerse sobre el grupo de anclaje en este proceso, sin al mismo tiempo cambiar la composición o peso molecular del polímero disperso. Esto no constituye un inconveniente sino más bien una ventaja. Por ejemplo, la adición de una pequeña proporción de un monómero muy polar al comienzo de la polimerización con dispersión, reduce la solubilidad tanto del polímero disperso como del grupo de anclaje y aumenta también la atracción entre ellos, por lo que el polímero precipita más rápidamente favoreciéndose también la fuerte adsorción y coprecipitación del grupo de anclaje del estabilizante. Se consigue así que se forme un polímero disperso mucho más fino. De este modo puede conseguirse un control muy eficaz del tamaño de las partículas, solamente con pequeñas variaciones de la concentración inicial de monómero.

Inversamente el tamaño de las partículas puede aumentarse por adición de pequeñas cantidades de disolventes enérgicos, o en los casos en que el monómero sea disolvente de su propio polímero,

aumentando su concentración al comienzo de la polimerización con dispersión.

La gama de grupos de anclaje utilizables en la preparación de polímeros de injerto o de bloque estabilizantes es muy amplia. La mayoría de los polímeros y copolímeros no cristalinos, particularmente de adición, adsorben o coprecipitan con casi cualquier grupo de anclaje de relativamente bajo peso molecular en una polimerización con dispersión (27),(37).

Los grupos de anclaje de los estabilizantes deben tener un peso molecular superior a un mínimo para ser eficaces. Este mínimo es aproximadamente 500 dependiendo de la naturaleza e insolubilidad del grupo (8).

Si los estabilizantes adsorbidos físicamente tienden a desorberse por la acción de disolventes enérgicos u otra causas, se recurre a la adsorción química, mucho más fuerte e irreversible para evitar tal circunstancia. Uno de los métodos consiste en incorporar grupos complementarios reactivos al estabilizante y al polímero disperso. Una vez que la polimerización se complete, se mantiene la dispersión formada a elevada temperatura (o en presencia de un catalizador) para asegurar la subsiguiente funcionalización del estabilizante y del polímero disperso y su ulterior reacción. Así por ejemplo, pueden funcionalizarse las partículas con anhídrido maleico y el estabilizante con metacrilato de hidroxietilo; también se ha utilizado la combinación de metacrilato de glicidilo y ácido acrílico en presencia de una amina terciaria como catalizador. El diisocianato enlaza grupos hidroxilo de las partículas con grupos hidroxilo del estabilizante (8),(38).

Otro método general se basa en enlazar grupos polimerizables al grupo de anclaje del estabilizante y en copolimerizar la agrupación resultante con el monómero que forma el polímero disperso. Si se enlaza más de un grupo polimerizable al grupo de anclaje, en la copolimerización ulterior se forma una red entrecruzada sobre la superficie de las partículas, con lo que se reduce la movilidad

del estabilizante durante la polimerización con dispersión, resultando más eficaz (39).

Como ya se ha indicado anteriormente, también se consigue una adsorción química incorporando grupos ácido y básicos complementarios a las partículas dispersas y al estabilizante respectivamente (8).

c) Configuración

Son muchos los modos de ensamblaje de los grupos insolubles de anclaje y los grupos solubles de los estabilizantes.

En la Figura 2.2 se presentan algunas de las configuraciones más frecuentes

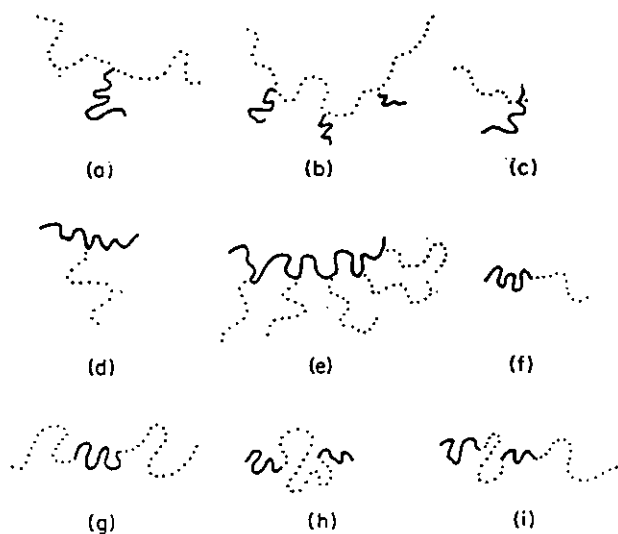


Figura 2.2. Posibles configuraciones de los copolímeros estabilizantes: Copolímeros de injerto (a)-(e); copolímeros de bloque (f)-(i)

(----) Cadena soluble

(—) Cadena insoluble

En la estabilización de dispersiones de polímeros acrílicos, primero se utilizaron ampliamente estabilizantes con las configuraciones

de injerto (a),(b) y (c), posteriormente lo fueron los del mismo tipo (d) y (e) que por diversos motivos resultaban más fáciles de controlar y contenían menos subproductos que podían interferir en las polimerizaciones con dispersión.

Los copolímeros de bloque con las configuraciones (f),(g),(h) e (i) que constituyen importantes productos, no han sido demasiado utilizados como estabilizantes en polimerizaciones con dispersión, pero parecen ser extraordinariamente eficaces para tal fin.

En la bibliografía se encuentra amplia información sobre la síntesis de todos ellos (8).

2.3.3. Comportamiento

En las polimerizaciones con dispersión, las concentraciones que se utilizan de copolímero estabilizante son muy pequeñas, del orden de unas pocas unidades por cien en peso. A estas bajas concentraciones las moléculas del estabilizante se agrupan para formar micelas, cuyo núcleo está constituido por el componente menos soluble y cuyo tamaño depende de la relación, componente de anclaje/componente soluble. Generalmente cuando esta relación es próxima a la unidad, las micelas formadas están en equilibrio con las moléculas aisladas del estabilizante.

Cuanto mayor es la temperatura vítrea del componente de anclaje del estabilizante (o más fuertemente asociado consigo mismo, por puentes de hidrógeno, etc), más elevada es la temperatura que se requiere para que resulte eficaz. Por ello, la temperatura de la polimerización con dispersión o la solubilidad del medio en que se desarrolla deben ser suficientemente elevadas para permitir que las micelas del estabilizante se disocien fácilmente. Por otra parte, si la temperatura o la solubilidad son excesivas, el estabilizante puede adsorberse demasiado débilmente sobre la superficie de las partículas y por ello que el tamaño de estas últimas sea grande o que se inestabilice la dispersión, influyendo también la naturaleza química de las propias partículas (8).

2.4. POLIMERIZACION CON DISPERSION

2.4.1. Mecanismo

Como ya se indicó, en una polimerización radicalica de este género, el medio reaccionante inicial es una disolución del monómero, del iniciador y del estabilizante o su precursor.

Se han propuesto tres desarrollos posibles de estas polimerizaciones (15):

- La polimerización tiene lugar en disolución, seguida de la precipitación del polímero sobre las partículas preexistentes del mismo.
- Se produce la polimerización del monómero adsorbido sobre la superficie de las partículas de polímero preexistentes.
- Se produce la polimerización del monómero retenido en el interior de las partículas de polímero preexistentes

Al investigar la polimerización con dispersión del metacrilato de metilo en n-dodecano (40), se llegó a las siguientes conclusiones:

- La mayor velocidad en una polimerización con dispersión respecto a la velocidad de una polimerización en disolución equivalente indicaba que las partículas de polímero constituían la localización principal de la polimerización.
- La velocidad de la polimerización con dispersión era independiente del tamaño de las partículas de polímero en un amplio intervalo, señal de que era improbable un mecanismo de polimerización superficial.
- La velocidad de la polimerización con dispersión era independiente del número de partículas de polímero presentes y proporcional a la potencia $1/2$ de la concentración de iniciador. Por tanto, no se producía el

2. Introducción

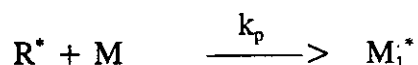
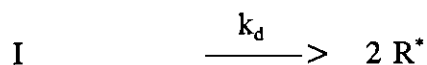
aislamiento de los radicales como en el caso de la polimerización en emulsión.

- Las partículas de polímero formadas estaban claramente embebidas e hinchadas por el monómero durante la polimerización, lo que comportaba la forma esférica de las mismas y la suavidad de su superficie. De haberse formado por deposición desde la disolución, serían asimétricas y de superficie rugosa y granular.

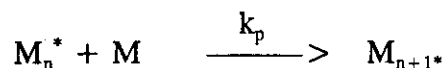
De estas cuatro conclusiones parece deducirse que de los tres mecanismos propuestos es el tercero el más probable.

La polimerización radicalica conduce a la formación de cadenas crecientes por las consabidas etapas de iniciación, propagación y terminación:

Iniciación:

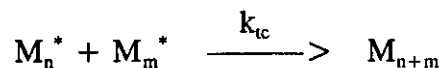


Propagación:



suponiéndose que la reactividad de los radicales es independiente de su longitud

Terminación:



Las cadenas oligoméricas crecen así en el medio hasta alcanzar una masa molecular crítica, en cuyo momento condensan y forman núcleos de partículas.

Se han propuesto tres modelos de nucleación:

Autonucleación

Cada una de las cadenas inicialmente formadas condensa en un núcleo independiente al alcanzar su masa crítica, a menos que antes hubiera sido captada por otra partícula ya existente. La masa crítica a la que cada cadena condensa para convertirse en núcleo de una nueva partícula depende de la capacidad disolvente del medio de reacción (41).

Nucleación asociativa

Varias cadenas oligoméricas crecientes tienden a asociarse progresivamente a medida que su masa molecular y concentración aumenta. Estas asociaciones, por debajo de un tamaño crítico son inestables, pero por encima del mismo, son estables y crecientes hasta alcanzar su masa crítica y condensar, de no ser captadas antes por una partícula ya existente, constituyendo el núcleo de una nueva partícula. La velocidad de nucleación depende en este caso de la energía de activación requerida para llegar al tamaño crítico (42)

Nucleación micelar

Como ya se ha indicado (Apartado 2.3.3) los estabilizantes en las polimerizaciones con dispersión forman micelas. Se ha sugerido que las cadenas crecen en el interior de estas micelas embebidas de monómero hasta alcanzar la masa crítica y condensar como núcleos de nuevas partículas. Sin embargo, este modelo propuesto para polimerización en emulsión acuosa en la que se considera que el núcleo de la partícula se forma por crecimiento de las cadenas oligoméricas iniciadas en el monómero emulsionado con tensoactivos (43), parece debe descartarse en las polimerizaciones con dispersión con los monómeros solubles en el medio (15).

Tanto la autonucleación como la nucleación asociativa pueden producirse en los sistemas reales, predominando una u otra según la solubilidad del polímero, su masa molecular y la velocidad de polimerización. En ausencia de procesos competitivos, es de esperar que la nucleación continúe durante toda la polimerización hasta agotarse el monómero. Sin embargo en la práctica, la velocidad de nucleación se hace despreciable muy pronto durante la misma.

Puede explicarse este hecho porque los oligómeros en crecimiento son captados por las partículas existentes antes de llegar a alcanzar su masa crítica de condensación.

Los modelos de nucleación a que nos acabamos de referir se propusieron para sistemas sin agente estabilizante. En presencia de éste, los procesos de nucleación se favorecen, formándose más núcleos. Ello se debe a que el copolímero estabilizante se asocia con los oligómeros que crecen, aumentando la probabilidad de llegar a formarse núcleos y disminuyendo la de que sean captados por las partículas existentes. Como consecuencia de todo esto se reduce el tamaño de las partículas en la dispersión final.

2.4.2. Cinética

Teniendo en cuenta las etapas de iniciación, propagación y terminación de la polimerización, se dedujo la siguiente ecuación general de velocidad para la polimerización con dispersión, así como dos simplificadas para dos casos extremos (40):

$$R_p = \alpha [M_d]k_p (VR_i/k_t)^{1/2} \quad (21)$$

siendo:

α = Coeficiente de reparto del monómero entre el polímero y el medio dispersante

$[M_d]$ = Concentración de monómero en el medio dispersante

k_p = Constante de velocidad de propagación

V = Fracción de volumen ocupado por las partículas de polímero

R_i = Velocidad de iniciación

k_t = Constante de velocidad de terminación

En dos casos extremos la ecuación (21) se simplifica:

α y V pequeños :

$$R_p = \alpha [M_o]x^{1/2}(1-x)\{[M_o]/R_i V_p\}^{1/2} k_p/k_t^{1/2} \quad (22)$$

siendo:

$[M_o]$ = Concentración inicial de monómero

x = Fracción de conversión

V_p = Volumen de polímero por mol de monómero

α grande y mayoría de monómero en interior de las partículas

$$R_p = (1-x)([M_o]R_i/V_m)^{1/2} k_p/k_t^{1/2} \quad (23)$$

siendo:

V_m = Volumen molar del monómero

2.5. COPOLIMERIZACION CON DISPERSION EN MEDIOS NO ACUOSOS

En la bibliografía apenas se encuentra información sobre estos procesos, probablemente debido a su compleja naturaleza, ya que incluso mezclas de dos monómeros con diferentes relaciones de los mismos, constituyen sistemas de polimerización distintos. La complejidad aumenta si los monómeros polimerizan con diferentes velocidades o se reparten desigualmente en el sistema después de la nucleación.

Veamos a continuación la influencia de algunas variables sobre el tamaño de las partículas y la distribución de las mismas en una copolimerización radicalica con dispersión (35),(44).

2.5.1. Relación de los monómeros

En la copolimerización del estireno con n-metacrilato de butilo en un medio acuo-alcohólico, con poli(ácido acrílico) como estabilizante estérico, se consiguieron monodispersiones (1-10 μm) muy similares con relaciones de monómeros bastante diferentes (45).

2.5.2. Medio de reacción

Ya se ha indicado que en las polimerizaciones radicalicas con dispersión, el medio debe disolver los monómeros y el iniciador y no el polímero que se forme. Por ello hay que preparar la mezcla reaccionante específicamente para el monómero o los monómeros que deban polimerizarse.

a) Homopolimerizaciones

Unas de las primeras polimerizaciones con dispersión de que se informa en la bibliografía fueron las radicalicas llevadas a cabo con diversos metacrilatos en el seno de hidrocarburos, obteniéndose monodispersiones con partículas de 3 μm de tamaño como máximo (11).

Posteriormente se desarrollaron polimerizaciones de este género en medios polares, particularmente de estireno en el seno de etanol y otros alcoholes alifáticos, advirtiéndose que la polaridad del medio ejercía una apreciable influencia sobre el tamaño de las partículas y su distribución, existiendo una correlación entre el volumen de las mismas y el parámetro de solubilidad, $((\text{cal}/\text{m}^3)^{1/2})$, del medio de reacción inicial (34),(35) y (44) a (48).

Utilizando mezclas de disolventes, con lo que la polaridad del medio de reacción podía graduarse más finamente y concretamente en el caso de la polimerización de estireno con hidroxipropilcelulosa como estabilizante, se observó que el diámetro de las partículas aumentaba al disminuir la polaridad del medio (34),(35) y (44) a (48).

Experimentando con diferentes sistemas de reacción, que conducían a monodispersiones, se observó también que el volumen de las partículas crecía linealmente con la conversión (35). Esta circunstancia indicaba la concurrencia de varios factores clave en estas polimerizaciones:

- La nucleación se iniciaba muy pronto siendo su duración muy breve.
- Los núcleos crecen linealmente con el polímero formado.
- La coalescencia de partículas de tamaño similar es mínima.

La concentración de monómeros, al afectar a la polaridad del medio, influye también sobre el tamaño de las partículas. Se producen mayores tamaños y una distribución más amplia de los mismos cuando aumenta la concentración de monómeros debido al cambio de polaridad del medio a medida que se consumen los mismos, (34),(45),(47) y (49) a (51).

b) Copolimerizaciones

En la Tabla 2.3 se detallan algunos de los sistemas de copolimerización investigados (35).

Tabla 2.3. Algunos sistemas de copolimerización investigados

Comonómeros	Iniciador	Estabilizante	Medio
S - MMA	BPO	Kraton G-1701	Isopar G/Tolueno
S - EA	BPO ó AIBN	Kraton G-1701	Isopar G/Tolueno
MMA - EA	BPO ó AIBN	Kaleno	Isopar G/Tolueno
S - BMA	BPO	Poli(ácido acrílico)	C ₂ H ₅ OH / H ₂ O

S = Estireno

MMA = Metacrilato de metilo

EA = Acrilato de etilo

BMA = Metacrilato de butilo

BPO = Peróxido de benzoilo

AIBN = 2,2'-Azoisobutironitrilo

Kraton G-170 = Poli(estireno-b-butadieno hidrogenado)

Kaleno = Poli(isobutileno-isopreno)

Isopar G = Hidrocarburo de alta temperatura de ebullición

En el sistema S-BMA, ambos monómeros se consumían con igual velocidad. A medida que aumentaba la concentración de estireno (componente no polar) en la mezcla, disminuía el tamaño de las partículas de copolímero si no se alteraban las concentraciones de los demás componentes (45).

Los tres sistemas restantes de la Tabla 2.3 se desarrollaron en disolventes hidrocarbonados, alcanzándose tamaños de partículas próximos a los 5 μm . En los tres, si se aumentaba el contenido del monómero más polar se añadía también un codisolvente polar (tolueno) para mantener el tamaño de las partículas. El efecto de la composición del medio reaccionante sobre este último en estos medios no polares fue enteramente consistente con el acabado de indicar para el sistema S-BMA.

2.5.3. Estabilizante

Después de habernos ocupado bastante detalladamente de los estabilizantes en el Apartado 2.3, aquí solo añadiremos algunas observaciones

respecto a su influencia sobre el tamaño de las partículas en las copolimerizaciones.

En las llevadas a cabo para obtener dispersiones del copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de etilo se utilizaron como estabilizantes mezclas de metacrilato de laurilo e hidroxietilo o bien los polímeros de injerto que resultaban al reaccionar los mismos con cloruro de metacrilato. En el primer caso resultaron polidispersiones de partículas cuyos tamaños variaban entre 1 y 5 μm , mientras que en el segundo se consiguieron monodispersiones de 3 μm (35).

Con el fin de preparar monodispersiones ($> 5 \mu\text{m}$) en medios polares, se utilizaron varios estabilizantes estéricos: poli(1-vinil-2-pirrolidona), poli(ácido acrílico), poli(vinilbutiral), poli(2-vinilpiridina) e hidroxipropilcelulosa. Siempre que el peso molecular de los mismos fue superior a 50000, no se observaron grandes diferencias entre las monodispersiones conseguidas con todos ellos (34), aunque lógicamente la naturaleza de la superficie de las partículas dependía de los mismos (49).

El empleo de compuestos de bajo peso molecular como el cloruro de metiltricaprilamonio y el sulfovecinato bis (2-etilhexil) sódico como co-estabilizantes de los estabilizantes estéricos mejoraron la monodispersidad (47),(50),(51). También el uso de tensoactivos catiónicos en conjunción con los estabilizantes poliméricos, claramente disminuyeron la polidispersidad (47).

2.5.4. Iniciador y temperatura

Según algunos investigadores la concentración de iniciador tiene poca influencia en el tamaño global de las partículas, especialmente si se emplea también un agente tensoactivo (47),(50),(51). Sin embargo, la concentración de iniciador y la temperatura de reacción se ha demostrado que tienen una gran influencia sobre el tamaño de las partículas y su distribución cuando el estabilizante se genera "in situ" por una polimerización de injerto (46).

Utilizando peróxido de benzoilo como iniciador, su concentración tuvo un extraordinario efecto, tanto sobre el tamaño de las partículas como sobre su distribución. Sólo para un estrecho intervalo de concentraciones de iniciador a una temperatura dada se consiguió la monodispersidad. El tamaño de las partículas aumentó al crecer la concentración de iniciador, disminuyendo simultáneamente el peso molecular de las mismas. Experimentalmente se comprobó que se produce un pequeño efecto gel a bajas concentraciones de iniciador pero que la disminución de peso molecular se mantenía durante toda la polimerización. Claramente ambos efectos están relacionados y se manifiestan a varias temperaturas.

Tanto la concentración de iniciador como la temperatura controlan la velocidad de formación de radicales, que influyen tanto en la formación del polímero como en la del estabilizante. Una explicación de la estrecha ventana de la monodispersidad es que a las pequeñas velocidades iniciales, la reacción de formación del estabilizante es de poco rendimiento y conduce a núcleos pobremente estabilizados que coalescen. A mayores velocidades iniciales la reducción de peso molecular que se produce provoca un sostenido período de nucleación y con él una amplia distribución de tamaños. Solo cuando coinciden una buena estabilización y un breve período de nucleación se consigue la monodispersidad.

Se exploró el reparto de monómeros durante la polimerización, observándose que la mayoría de los mismos se encuentra en el medio dispersante y solo una pequeña cantidad se localiza en las partículas precipitadas. Al disminuir la indicada mayoría durante la polimerización, la cantidad localizada en las partículas permanece constante (51),(52).

Valores equilibrados de las velocidades de polimerización, de generación del estabilizante y de nucleación son esenciales para conseguir la monodispersidad. Tal equilibrio muy distinto de unos sistemas a otros puede mejorarse variando la concentración de iniciador y la temperatura (46).

2.5.5. Entrecruzamiento superficial en las partículas

La copolimerización del estireno con monómeros bifuncionales como el divinilbenceno (DVB) originaba dispersiones con partículas de formas extrañas. En la copolimerización con dispersión del estireno, o de S-BMA, con DVB a concentraciones menores del 0.5 % en peso, las partículas resultaban esféricas. Al aumentar la concentración de DVB, los índices de fusión de las partículas disminuían y la viscosidad del medio aumentaba, clara señal de la incorporación del DVB a las partículas, cuyo diagrama de distribución de tamaños se ampliaba. Cuando la concentración de DVB llegaba a superar el 0.7 %, las partículas cambiaban de forma alargándose como "manos de mortero", señal de que sólo en la superficie de las mismas se producía entrecruzamiento (36),(50),(53).

Un método alternativo de preparación de partículas con superficies entrecruzadas, es la preparación de copolímeros con monómeros reactivos entrecruzables. Se evita así la formación de partículas con formas raras y se amplía la distribución de tamaños ya que las reacciones de entrecruzamiento no tienen lugar durante la formación de las mismas. Se prepararon así el copolímero de estireno y acrilato de glicidilo y el terpolímero estireno-BMA con acrilato de glicidilo y se facilitó el entrecruzamiento de sus superficies con distintas aminas (36).

2.6. ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

2.6.1. Objetivo

Desde que se publicó la primera patente relativa a los poliuretanos en 1937, basada en las investigaciones llevadas a cabo por la I.G. Farben Industrie en Leverkusen, estos compuestos han alcanzado una importancia capital en el área de los materiales plásticos.

Los poliuretanos encuentran aplicación en una gama muy variada de productos como las espumas flexibles o rígidas, recubrimientos de superficies, adhesivos, fibras, suelas para calzado, mobiliario, equipamiento deportivo, etc.

Sin embargo, el campo de aplicación más importante de los productos de poliuretanos, lo constituyen las espumas flexibles y rígidas que consumen más del 75 % de la producción mundial, sobre todo las primeras a las que corresponde el 50 % de esta última.

Se entiende por espuma flexible, un compuesto que presenta una resistencia limitada a una carga aplicada, posee una estructura de células abiertas, resulta permeable al aire y es reversiblemente deformable. Las espumas poseen un conjunto de propiedades mecánicas que las convierten en productos muy estimables para su aplicación práctica. Entre tales propiedades pueden destacarse, la dureza por compresión e indentación, resistencia a la tracción y al desgarro, elongación, módulo de elasticidad, etc. No obstante, la propiedad más característica de la espuma flexible es su dureza que caracteriza la calidad de la misma. Por esta razón, tanto los fabricantes de espuma de bloque para colchonería, como los de espuma de moldeo para asientos de automóvil han ido aumentando paulatinamente sus requerimientos de dureza de las espumas.

Existen tres posibilidades para mejorar la dureza de las espumas flexibles: Utilización de cargas minerales o plásticas, polioléteres con poliurea y polioléteres poliméricos.

La utilización de cargas consiste en mezclar un polioléter convencional con plásticos o cargas minerales finamente pulverizados. Debido a la falta de unión química con el polioléter, las suspensiones resultantes suelen ser muy poco estables y sedimentan fácilmente. Entre las cargas utilizadas se encuentran, carbonatos, silicatos, fibras de vidrio, etc.

Los polioléteres con poliurea son aquellos en los que se ha desarrollado "in situ" la reacción de diisocianatos y diaminas, que conducen a ureas por poliadicción. En este caso también se produce una combinación con los grupos hidroxilo de la cadena polimérica del polioléter. Los productos resultantes se denominan polioléteres PHD y poseen en su estructura el agrupamiento químico $-R-NH-CO-NH-(R')_n-NH-CO-NH-R-$. Se requieren unas condiciones de reacción adecuadas para garantizar la estabilidad de la dispersión de poliureas. La concentración de sólidos se encuentra limitada por la viscosidad final del producto. No obstante se pueden alcanzar contenidos de sólidos que oscilan entre 20 y 40 %.

Los polioléteres poliméricos son los productos resultantes al efectuar una polimerización radicalica, principalmente de acrilonitrilo y estireno, en el seno de un polioléter convencional que sirve como base de injerto. Las cadenas laterales del copolímero se injertan mediante una transferencia de radicales desde las cadenas en crecimiento al polioléter. Debido a su elevada polaridad, el acrilonitrilo es el monómero preferido para esta reacción, pero el estireno y preferentemente mezclas de ambos monómeros son los utilizados en la práctica. También se pueden utilizar otros monómeros como el acetato de vinilo, el cloruro de vinilo o los ésteres del ácido acrílico. La reacción se lleva a cabo mediante un iniciador de radicales libres de naturaleza peroxídica o azocompuestos.

Los polioléteres poliméricos de primera generación desarrollados a principios de la década de los ochenta, respondían a las características citadas, es decir el monómero mayoritario era el acrilonitrilo. El parámetro de solubilidad del poli(acrilonitrilo) es de $12.35-12.75 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$, frente al del poliestireno, que es de $8.1-9.9 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$, siendo el contenido de sólidos (suma de monómeros polimerizados) de un 20 %. En estas condiciones, los polioléteres convencionales, con parámetros de solubilidad próximos a 12

$(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ pueden comportarse como disolventes del copolímero formado y transcurrir la polimerización como "cuasi" en disolución.

Ahora bien, al acentuarse los requerimientos mecánicos de las espumas por parte de los fabricantes de automóviles, fue necesario, por un lado incrementar el contenido de sólidos de los poliéteres poliméricos desde 20 a 40 % y por otro invertir la relación acrilonitrilo/estireno, de ser igual o mayor que la unidad a ser menor que esta última, con objeto tanto de mejorar la coloración inicial y tras el uso de las espumas como de reducir la combustibilidad de las mismas (54).

Al coincidir ambas circunstancias, aumentaba el peso molecular del copolímero formado al duplicarse las concentraciones de los monómeros reaccionantes y se insolubilizaba el mismo en los poliéteres convencionales, al ser el estireno el monómero mayoritario, con lo que precipitaba con la consiguiente inestabilidad del poliéter polimérico resultante

Se pensó que la polimerización con dispersión podía resolver tal problema. Por consiguiente se planteó como objetivo concreto de esta investigación:

" Obtención, por polimerización con dispersión, de distintos tipos de poliéteres poliméricos con buen balance de sus dos propiedades importantes, viscosidad-tamaño de partículas, a partir de tres poliéteres fabricados en la Planta de Repsol Química en Puertollano: Alcupol F.148 para espumas de bloque, Alcupol F.154 para moldeo en caliente y Alcupol F.135 para moldeo en frío."

2.6.2. Optimación de las variables

Las características de los poliéteres poliméricos, cuya obtención se ha planteado como objetivo en el Apartado precedente son:

· Poliéter base

Alcupol F.148, para espumas de bloque

Alcupol F.154, para moldeo en caliente

Alcupol F.135, para moldeo en frío

- Copolímero disperso, SAN
- Concentración de copolímero SAN, 20 - 40 %
- Relación S/AN
- Partículas dispersas pequeñas
- Viscosidad moderada

Dos son los métodos habituales de obtención de los poliésteres poliméricos, según el modo de incorporar el polímero estabilizante al medio de reacción:

- (1) Adición del polímero estabilizante al poliéster base cargado en el reactor.
- (2) Adición del polímero estabilizante, posterior y conjuntamente con la mezcla de monómero, iniciador de la polimerización y transferidor de cadena, disuelta en poliéster.

Las variables en juego son numerosas:

- Método de obtención

Método 1

Método 2

- Poliéster base

Alcupol F.148

Alcupol F.154

Alcupol F.135

- Concentración de copolímero SAN

- Concentraciones de monómeros

Estireno

Relación S/AN

- Polímero estabilizante

Naturaleza

Peso molecular
Concentración

- Temperatura

- Iniciador de la polimerización
Naturaleza
Concentración

- Transferidor de cadena limitante de la viscosidad
Naturaleza
Concentración

- Velocidad de agitación

A fin de sistematizar y simplificar la investigación, se decidió dividirla en dos partes A y B

A. Fijación de los valores de determinadas variables

Se desarrollaría un amplio programa experimental y estudio teórico que permitiera seleccionar y establecer método, compuestos o valores únicos de las siguientes variables:

- Polímero estabilizante
- Método de obtención 1) o 2)
- Temperatura
- Iniciador de la polimerización
- Transferidor de cadena
- Velocidad de agitación

B. Optimación de las restantes variables

Con los valores únicos de las variables establecidos en la parte A, se desarrollarían tres series de experimentos:

La primera y más extensa se llevaría a cabo con el Alcupol F.148 que es con el que se obtienen los productos más críticos y ampliamente utilizados. En ella, se exploraría aleatoriamente y con suficiente detalle la influencia sobre la viscosidad y el tamaño de partículas del polioléter polimérico resultante, de las variables restantes: Concentraciones de :

- Copolímero SAN
- Estireno (Relación S/AN)
- Polímero estabilizante
- Compuesto iniciador de la polimerización
- Agente transferidor de cadena

Dado que la influencia de las variables es muy parecida, cualquiera sea el polioléter base, en las dos series restantes con los Alcupoles F.154 y F.135 respectivamente, se exploraría más someramente el efecto de las concentraciones indicadas, particularmente las que presumiblemente pudieran afectar de modo más pronunciado y diferente a las indicadas características.

2.6.3. Consideraciones teóricas

- Tipo de copolimerización del SAN
 - Evolución de las partículas del SAN
 - Actuación del polímero estabilizante
-
- Tipo de copolimerización del SAN

Se plantearon copolimerizaciones del estireno y acrilonitrilo en disolución, con precipitación y con dispersión a fin de comprobar la coincidencia de muestras copolimerizaciones con este último tipo e investigar la influencia de las variables más importantes en las mismas.

- Evolución de las partículas del SAN

Se intentaría seguir la nucleación, con generación de núcleos inestables y estables, la velocidad de crecimiento de estos últimos y el mecanismo de formación de partículas estables, mediante la medida instantánea y continua de sus tamaños por difracción de la luz ("light scattering") en el medio de reacción, durante la polimerización con dispersión.

- Actuación del polímero estabilizante

En "muestras congeladas" tomadas con cierta frecuencia del medio de reacción, durante la polimerización con dispersión, se separarían las fases sólida y líquida por centrifugación. En la fase líquida se analizaría tanto el polímero estabilizante como su posible asociación con el SAN disueltos. La fase sólida se lavaría reiteradamente con un buen disolvente (vg. metanol) hasta separar completamente el polímero estabilizante o su asociación con el SAN adsorbidos físicamente, que se analizarían cuantitativamente por separado en todo el disolvente de lavado. El posible polímero estabilizante anclado químicamente sobre la superficie de las partículas se analizaría en las mismas, bien lavadas con el disolvente, mediante espectroscopía infrarroja.

2.6.4. Consideraciones tecnológicas

Se llevaría a cabo una serie de espumaciones con isocianato, para obtener espumas de bloque, en las cuales se sustituiría el poliéster convencional Alcupol F-148, por poliéster polimérico con un 40 % de sólidos a diversas concentraciones con objeto de estudiar las posibles modificaciones en las propiedades físicas de las espumas.

3. EXPERIMENTACION

3.1. SINTESIS

3.1.1. Polímero estabilizante

La síntesis del polímero estabilizante, éster de un polioléter y anhídrido maleíco, se llevó a cabo en un reactor como el esquematizado en la Figura 3.1.

Sucesivamente se cargan al reactor las adecuadas cantidades del polioléter (Alcupol F-135), el catalizador de esterificación (naftenato de calcio ó tetrabutóxido de titanio) y anhídrido maleíco. Cerrado el reactor se purgó el aire del mismo con nitrógeno, cinco veces, con presión manométrica de éste de 2 Kg/cm². A continuación, con una ligera sobrepresión de nitrógeno, se inició la agitación y se calentó hasta 145°C, temperatura que se mantuvo durante 1 hora, transcurrida la cual se eliminó la humedad existente en el medio de reacción, conectando la bomba de vacío y manteniendo su evaporación durante 1 hora a 10 mm de Hg.

Posteriormente se adicionó la cantidad requerida de óxido de propileno durante treinta minutos y terminada esta adición se mantuvo la temperatura de 145°C durante seis horas. Tomando muestras cada hora para seguir el curso de la reacción mediante cromatografía de permeabilidad de gel.

Finalmente, transcurridas las 6 horas, se disminuyó la temperatura a 110°C y se conectó de nuevo la bomba de vacío, a fin de eliminar el óxido de propileno no reaccionado, durante otras 2 horas, tras las cuales se enfrió el producto de reacción a 50°C y se extrajo del reactor.

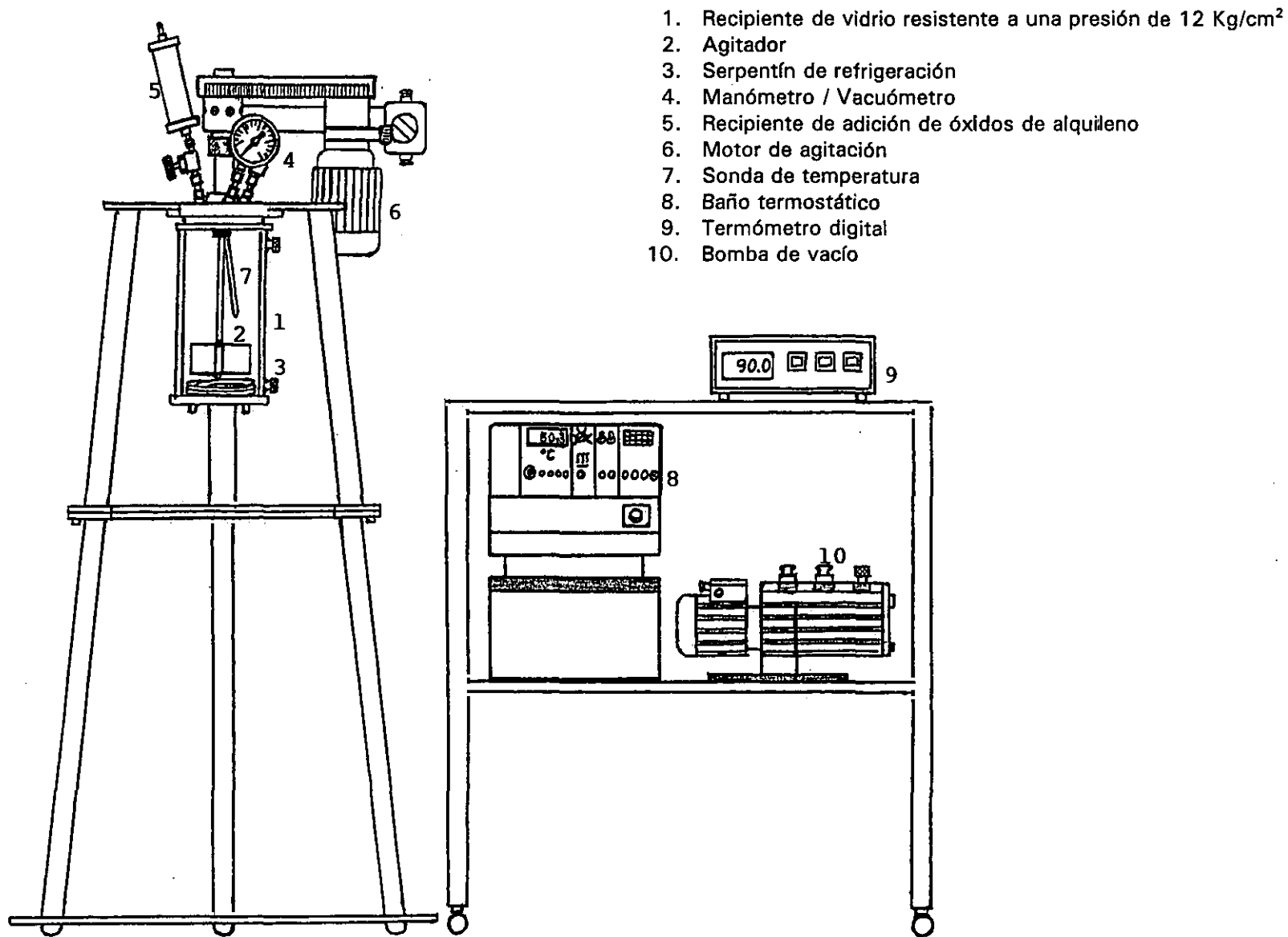


Figura 3.1. Instalación para la síntesis de polímero estabilizante

3.1.2. Poliéteres poliméricos

Estas síntesis se desarrollaron en un reactor como el esquematizado en la Figura 3.2.

Se cargó el reactor con 400 g de poliéter base y la adecuada cantidad de polímero estabilizante. Cerrado el reactor se purgó el aire del mismo mediante una corriente de nitrógeno. Con ligera sobrepresión de éste último, se inició la agitación y se calentó hasta la temperatura de polimerización. Una vez alcanzada esta última, mediante una bomba dosificadora se añadió una disolución en el poliéter flexible base restante de los monómeros, el iniciador de polimerización y el transferidor de cadena en las proporciones debidas en cada caso. Este período de adición dosificado duró 3 horas durante las que se reguló cuidadosamente la temperatura de polimerización.

A continuación se dejó un período de post-reacción de 1 hora a la misma temperatura y se conectó la bomba de vacío para eliminar los monómeros residuales no reaccionados a una temperatura de 110°C durante 2 horas.

Finalmente se enfrió el polímero formado que se extrajo del reactor para su caracterización.

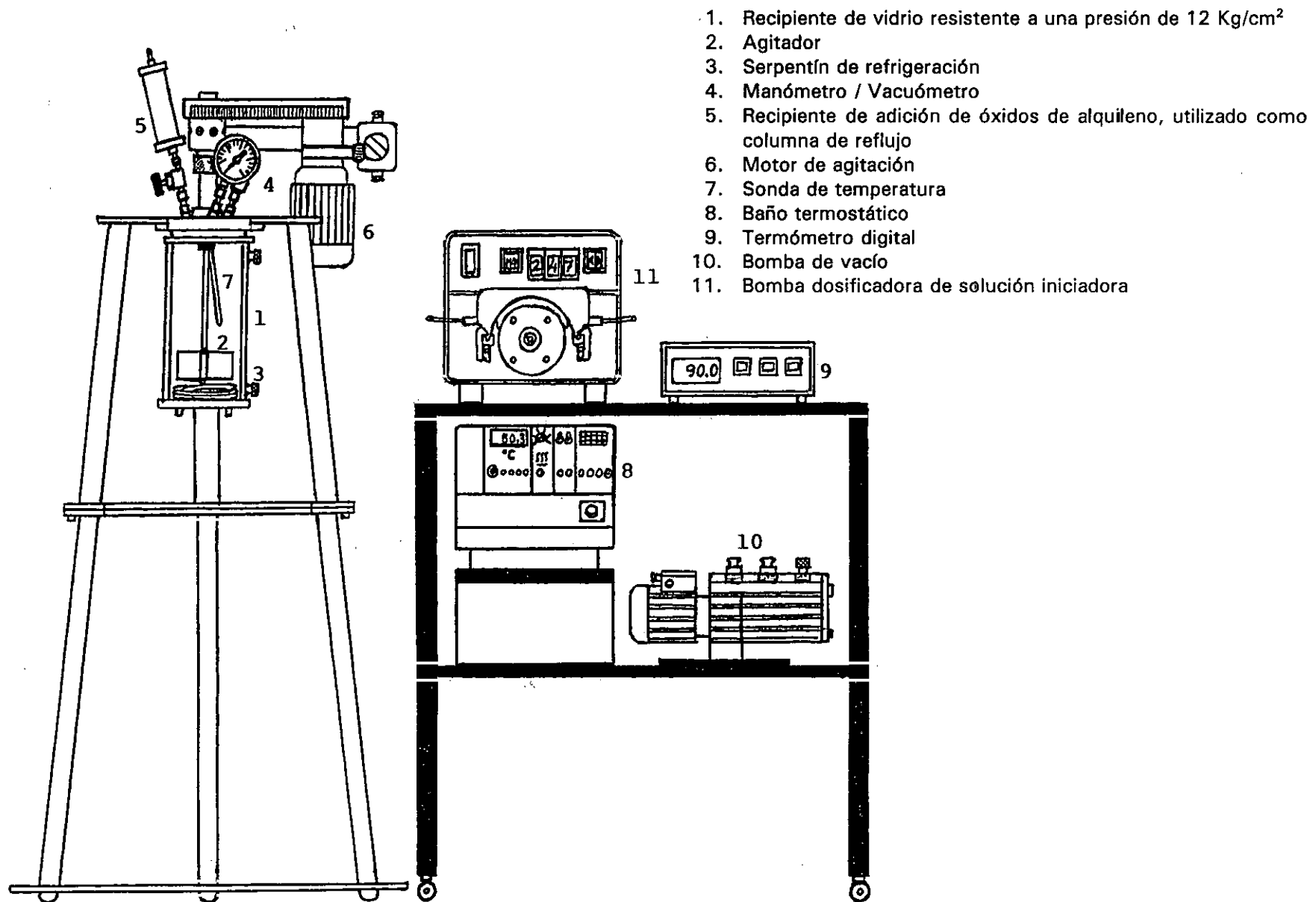


Figura 3.2. Instalación para la síntesis de poliésteres poliméricos

3.1.3. Síntesis industrial de polioléteres poliméricos

Las síntesis se llevan a cabo en una instalación como la descrita en la Figura 3.3.

En el mezclador de la solución iniciadora, se añaden las cantidades correspondientes a cada receta de cada una de las materias primas en el siguiente orden, acrilonitrilo, estireno, transferidor de cadena e iniciador de polimerización. Posteriormente se homogeneiza la mezcla por agitación durante treinta minutos. A continuación, se añade al mezclador la cantidad que procede de la receta del polioléter flexible correspondiente.

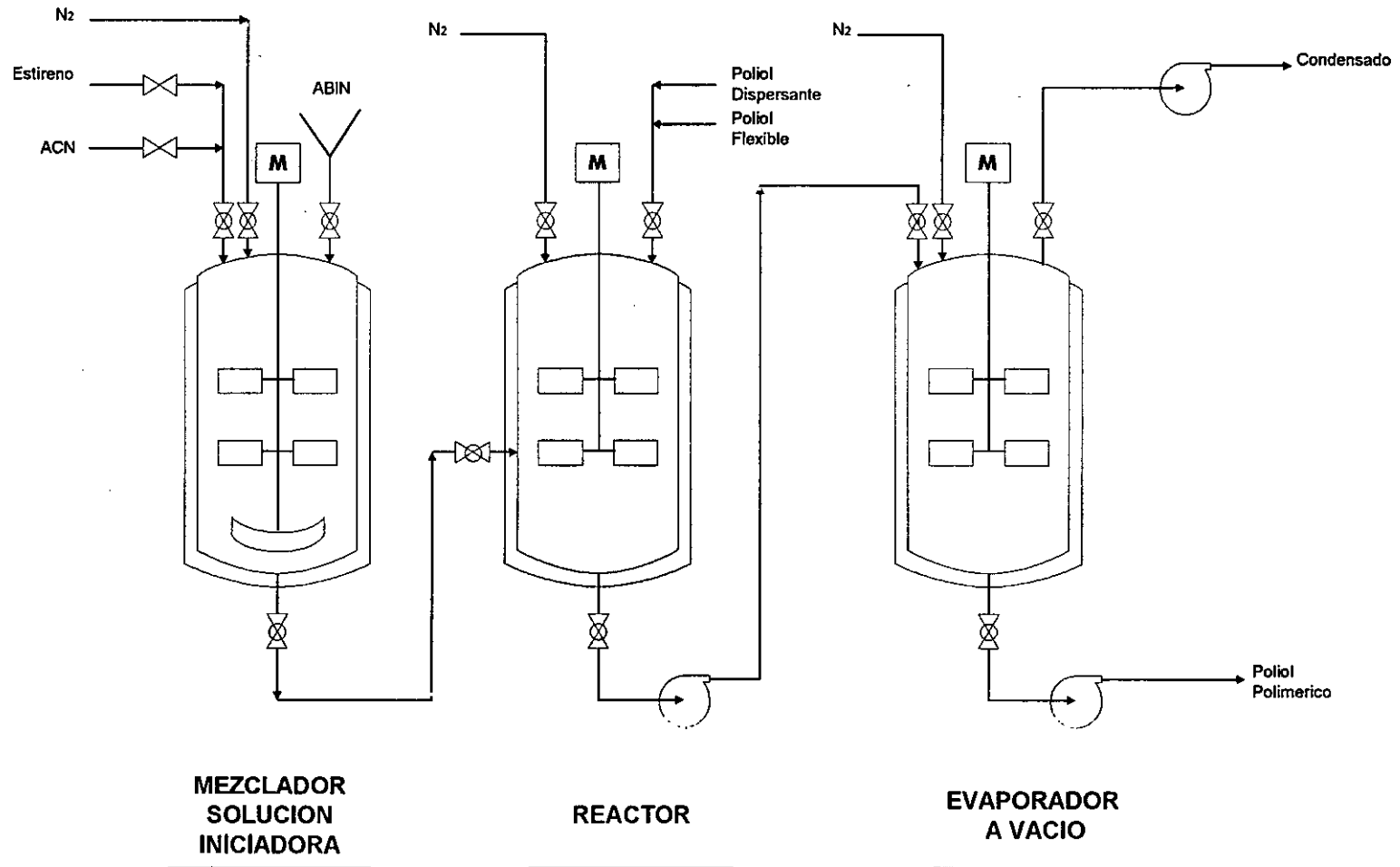
Simultáneamente, se cargan al reactor el polímero estabilizante y el polioléter flexible según la receta. A continuación, se calienta la mezcla de ambos componentes a la temperatura de operación y se presuriza con nitrógeno.

Una vez alcanzada la temperatura de polimerización, se añade la solución iniciadora en un intervalo de cinco horas controlando cuidadosamente la temperatura de reacción. Finalizada la polimerización, se mantiene un período de post-reacción de una hora con objeto de agotar los radicales libres del iniciador y aumentar al máximo la conversión de los monómeros.

Finalmente, se trasvasa el polioléter polimérico resultante al evaporador mediante una bomba, sometándose el mismo a la eliminación de monómeros residuales a una presión de 10 mm de Hg durante dos horas, terminándose con borboteo de nitrógeno hasta que analizados los monómeros por cromatografía de gases, éstos quedan reducidos a la especificación requerida. Las dos últimas operaciones se realizan a la misma temperatura de polimerización.

Figura 3.3

PLANTA DE POLIOLES POLIMERICOS



3.2. CARACTERIZACION

La caracterización tanto de los polímeros estabilizantes como de los polioléteres poliméricos se llevó a cabo mediante las siguientes determinaciones analíticas:

3.2.1 Indice de acidez

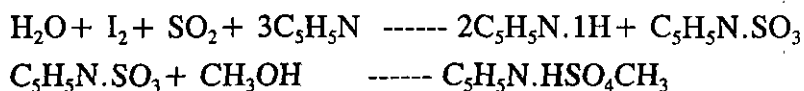
Representa los miligramos de hidróxido potásico que se requieren para neutralizar los compuestos en un gramo de polioléter.

Se mide disolviendo la muestra de polioléter en una mezcla de tolueno y etanol y valorándola con disolución alcohólica de hidróxido potásico en presencia de fenolftaleína o azul de bromotimol como indicador.

En el apéndice A-3.2.1 se detalla el método.

3.2.2. Contenido en agua

Esta determinación se lleva a cabo por el método de Karl-Fischer, basado en la reducción de Iodo por anhídrido sulfuroso en presencia de agua, piridina y metanol:



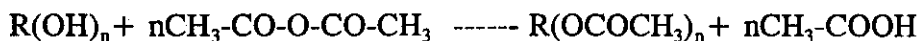
En el apéndice A-3.2.2 se detalla el método.

3.2.3. Indice de hidroxilo

Representa los miligramos de hidróxido potásico equivalentes a los hidroxilos en un gramo de polioléter. Este índice es necesario para formular posteriormente la obtención de los poliuretanos.

3. Experimentación

La determinación se basa en la reacción del polioléter con anhídrido acético



valorándose el ácido acético formado con disolución alcohólica de hidróxido potásico.

En el apéndice A-3.2.3 se detalla el método.

3.2.4. Densidad

Se mide mediante un conjunto de anemómetros.

En el apéndice A-3.2.4 se detalla el método.

3.2.5. Viscosidad

Se determina midiendo el tiempo necesario para que un volumen determinado de polioléter fluya por gravedad a temperatura constante a través de un viscosímetro.

En el apéndice 3.2.5 se detalla el método.

3.2.6 Contenido en estireno, acrilonitrilo, óxido de propileno y etileno

El análisis se lleva a cabo mediante resonancia magnética nuclear (RMN).

En el apéndice A-3.2.6 se detalla el método.

3.2.7. Determinación de tamaño de partículas en polioléteres poliméricos por análisis de imagen

La determinación del tamaño de las partículas del copolímero estireno-acrilonitrilo en los polioléteres poliméricos, se realiza del siguiente modo:

La muestra se suspende en etanol y por sucesivas centrifugaciones se van separando las partículas de copolímero del polioléter restante. Las partículas separadas se sitúan en portamuestras convencionales de microscopía y se analizan mediante un microscopio electrónico por el método de barrido (SEM).

En el apéndice A-3.2.7 se detalla el método.

3.2.8. Determinación de tamaños de partículas mediante difracción de radiación LASER

Este método se basa en la medición de los tamaños de las partículas mediante difracción de rayos LASER.

La muestra se sitúa en una cubeta con alcohol etílico que sirve de medio dispersante, atravesando la dispersión por un rayo Laser.

En el apéndice A-3.2.8 se detalla el método.

3.2.9. Diafiltración mediante membranas

Se empleó una membrana de Fibra de carbono/TiO₂ con un límite de paso de 10.000 Daltons y un área de 0,023 m². El procedimiento operatorio empleado fue el siguiente: "Se diluyó un Kg de Alcupol P-529 en un Kg de THF y mediante una bomba se hizo pasar a través de la membrana, facilitando este paso añadiendo 400 gr de THF y 2718 gr de Acetona. En las distintas fracciones de permeado que resultaban se determinaba la presencia del polioléter flexible por secado mediante una termobalanza hasta peso constante".

3.2.10. Centrifugación

Se utilizó una centrífuga Beckman modelo J2-21, operándose del siguiente modo:

"En cada uno de los cuatro recipientes de la centrífuga se pesaron las siguientes cantidades de polioléter polimérico con un 40 % teórico de copolímero SAN:

Recipiente 1: 7,9 gr de polioléter polimérico y 60 gr de metanol (R.A).

Recipiente 2: 8,2 gr de polioléter polimérico y 64 gr de metanol (R.A).

Recipiente 3: 9,4 gr de polioléter polimérico y 73 gr de metanol (R.A).

Recipiente 4: 9,1 gr de polioléter polimérico y 67,5 gr de metanol (R.A).

La pequeña diferencia entre las diversas pesadas de las mezclas de polioléter y metanol se debían a la necesidad de equilibrar los cuatro recipientes hasta un peso común de 1000 gr. Se centrifugó a 5.000 r.p.m. durante dos horas y media a una temperatura de 10°C, para evitar pérdidas de metanol. A continuación se separaron por decantación el metanol y polioléter flexible del sólido precipitado, lavándose este último tres veces con metanol.

Finalizada la centrifugación y los sucesivos lavados se eliminó el metanol residual de los precipitados calentando en una termobalanza Sartorius MA-30 hasta pesada constante.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Optimación de variables

A. Fijación de los valores de determinadas variables

4.1 POLÍMERO ESTABILIZANTE

En la Tabla 4.1 se resumen los resultados alcanzados con los 15 polímeros estabilizantes investigados: 6 sin dobles enlaces en sus moléculas y 9 con ellos.

4.2. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE OPERACIÓN

Debe seleccionarse uno de estos dos métodos:

- (1) Adición del polímero estabilizante al polioléer cargado en el reactor.
- (2) Adición del polímero estabilizante posterior y conjuntamente con la mezcla: monómero, iniciador de polimerización y el transferidor de cadena disueltos en polioléer.

Las Tablas 4.2 y 4.3 corresponden a los experimentos realizados con Alcupol F-148 como base, con contenido de sólidos de 20 y 40 % y los valores de las variables más importantes: relación E/ACN, porcentajes de polímero estabilizante, de transferidor de cadena (N-dodecilmercaptano: NDDM o triclorobromometano: TCBM) e iniciador de polimerización (Azobisisobutironitrilo: ABIN) y temperaturas que se detallan en las mismas.

TABLA 4.2
SELECCION DEL METODO (DIVERSAS TEMPERATURAS Y TRANSFERIDORES DE CADENA)

A-F.148	% SOLIDOS = 20 RELACION E/ACN = 4,33/1			TRANSFERIDOR = NDDM		
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5	6
ALCUPOL F-148	73,125%	73,125%	73,125%	73,125%	73,125%	73,125%
ESTABILIZANTE TIPO (MET.1)	6,00%	6,00%	6,00%	***	***	***
ESTABILIZANTE TIPO (MET.2)	***	***	***	6,00%	6,00%	6,00%
ESTIRENO	16,25%	16,25%	16,25%	16,25%	16,25%	16,25%
ACRILONITRILO	3,75%	3,75%	3,75%	3,75%	3,75%	3,75%
NDDM	0,375%	0,375%	0,375%	0,375%	0,375%	0,375%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA (°C)	110	100	90	110	100	90

POLIMERO						
VISCOSIDAD A 25° C	1655	1670	1710	1815	1820	1975
DENSIDAD A 25° C	1,026	1,026	1,026	1,026	1,026	1,026
HUMEDAD	0,019	0,030	0,034	0,028	0,030	0,030
RENDIMIENTO	96,15	95,98	96,86	95,35	96,41	96,29
DIAMET. MAX. PART.	0,35643	0,38265	0,47782	0,59261	0,71595	0,63117
DIAMETRO MIN. PART.	0,33046	0,31828	0,28173	0,53956	0,60665	0,48942
DESVIACION TIPICA	0,04197	0,03789	0,03111	0,07844	0,07951	0,07633
MODA	0,18725	0,16013	0,18725	0,29396	0,29396	0,27332

TABLA 4.2 (Continuación)
SELECCION DEL METODO (DIVERSAS TEMPERATURAS Y TRANSFERIDORES DE CADENA)

A-F.148 % SOLIDOS = 20 RELACION E/ACN = 4,33/1 TRANSFERIDOR = TCBM

MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5	6
ALCUPOL F-148	73,125%	73,125%	73,125%	73,125%	73,125%	73,125%
ESTABILIZANTE TIPO (MET.1)	6,00%	6,00%	6,00%	***	***	***
ESTABILIZANTE TIPO (MET.2)	***	***	***	6,00%	6,00%	6,00%
ESTIRENO	16,25%	16,25%	16,25%	16,25%	16,25%	16,25%
ACRILONITRILO	3,75%	3,75%	3,75%	3,75%	3,75%	3,75%
TCBM	0,375%	0,375%	0,375%	0,375%	0,375%	0,375%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA (°C)	110	100	90	110	100	90
POLIMERO						
VISCOSIDAD A 25° C	1555	1600	1630	1600	1725	2100
DENSIDAD A 25° C	1,028	1,028	1,028	1,028	1,028	1,029
HUMEDAD	0,038	0,044	0,024	0,030	0,026	0,026
RENDIMIENTO	95,90	95,84	96,25	93,83	95,30	95,58
DIAMETRO MAX. PARTICULA	0,66336	0,54516	0,42207	2,64978	0,89163	0,72475
DIAMETRO MIN. PARTICULA	0,61703	0,47666	0,33046	1,14341	0,62662	0,54939
DESVIACION TIPICA	0,05863	0,03908	0,04886	0,23118	0,09301	0,11290
MODA	0,18725	0,18725	0,24811	0,32478	0,25675	0,30024

4. Resultados Experimentales

TABLA 4.3
SELECCION DEL METODO (VARIAS CONCENTRACIONES DE ESTABILIZANTE)

A-F.148	% SOLIDOS = 40 RELACION E/ACN = 2/1 TEMPERATURA: 90°C					
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5	6
ALCUPOL F-148	56,50%	55,50%	54,50%	56,50%	55,50%	54,50%
ESTABILIZANTE TIPO (MET.1)	3,00%	4,00%	5,00%	***	***	***
ESTABILIZANTE TIPO (MET.2)	***	***	***	3,00%	4,00%	5,00%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILO	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
POLIMERO						
VISCOSIDAD A 25° C	4880	4995	5720	5460	5505	6320
DENSIDAD A 25° C	1,040	1,040	1,040	1,040	1,040	1,040
HUMEDAD	0,027	0,027	0,034	0,015	0,014	0,018
RENDIMIENTO	95,60	95,98	95,86	95,55	95,18	95,19
DIAMETRO MAX. PARTICULA	0,80019	0,71877	0,67334	1,26170	1,13082	0,92367
DIAMETRO MIN. PARTICULA	0,61123	0,51255	0,48247	0,74264	0,87505	0,67375
DESVIACION TIPICA	0,08764	0,06926	0,05321	0,11603	0,11655	0,08645
MODA	0,50211	0,41662	0,38575	0,62651	0,58556	0,59267

Las Tablas 4.4 y 4.5 se refieren a los experimentos realizados con los Alcupoles F-154 (26 % de sólidos) y F-135 (20 % de sólidos) respectivamente con los valores de las restantes variables que se detallan en ellas.

TABLA 4.4
SELECCION DEL METODO (VARIAS CONCENTRACIONES DE ESTABILIZANTE)

A-F.154	% SOLIDOS = 26 RELACION E/ACN = 1/1 TEMPERATURA: 90°C					
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5	6
ALCUPOL F-154	56,50%	55,50%	54,50%	69,00%	68,00%	67,00%
ESTABILIZANTE TIPO (MET.1)	4,00%	5,00%	6,00%	***	***	***
ESTABILIZANTE TIPO (MET.2)	***	***	***	4,00%	5,00%	6,00%
ESTIRENO	13,00%	13,00%	13,00%	13,00%	13,00%	13,00%
ACRILONITRILO	13,00%	13,00%	13,00%	13,00%	13,00%	13,00%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

POLIMERO						
VISCOSIDAD A 25° C	2365	2412	2510	2525	2350	2240
DENSIDAD A 25° C	1,042	1,042	1,042	1,041	1,042	1,042
HUMEDAD	0,027	0,027	0,034	0,040	0,019	0,025
RENDIMIENTO	95,60	95,98	95,86	95,70	95,90	95,95
DIAMETRO MAX. PARTICULA	0,62237	0,53458	0,45443	0,88681	0,86394	0,65932
DIAMETRO MIN. PARTICULA	0,51972	0,43677	0,34265	0,68892	0,69859	0,55442
DESVIACION TIPICA	0,05312	0,05213	0,04033	0,07499	0,07808	0,06933
MODA	0,39721	0,31823	0,25239	0,67069	0,54222	0,54222

TABLA 4.5
SELECCION DEL METODO (VARIAS CONCENTRACIONES DE ESTABILIZANTE)

A-F.135 % SOLIDOS = 20 RELACION E/ACN = 2,33/11/1 TEMPERATURA: 90°C

MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5	6
ALCUPOL F-135	71,125%	70,125%	69,125%	74,125%	73,125%	72,125%
ESTABILIZANTE TIPO (MET.1)	5,00%	6,00%	7,00%	***	***	***
ESTABILIZANTE TIPO (MET.2)	***	***	***	5,00%	6,00%	7,00%
ESTIRENO	14,00%	14,00%	14,00%	14,00%	14,00%	14,00%
ACRILONITRILO	6,00%	6,00%	6,00%	6,00%	6,00%	6,00%
NDDM	0,375%	0,375%	0,375%	0,375%	0,375%	0,375%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
POLIMERO						
VISCOSIDAD A 25° C	2385	2780	2820	2180	2255	2485
DENSIDAD A 25° C	1,033	1,033	1,033	1,033	1,033	1,033
HUMEDAD	0,027	0,024	0,027	0,030	0,028	0,023
E POR R.M.N.	15,25	15,23	15,19	15,10	14,63	14,76
RENDIMIENTO	96,61	96,15	96,43	93,88	94,25	94,73
DIAMETRO MAX. PARTICULA	0,38272	0,32341	0,29670	0,84367	0,71872	0,75388
DIAMETRO MIN. PARTICULA	0,31723	0,29671	0,27213	0,67375	0,64820	0,69611
DESVIACION TIPICA	0,03672	0,04213	0,03013	0,09365	0,08500	0,07032
MODA	0,22371	0,03013	0,19607	0,40539	0,37457	0,35560

4.3. SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA

En la bibliografía se aconsejan como iniciadores más importantes para este tipo de polimerización:

- Azobisisobutironitrilo (ABIN)
- Terc-butil peroxi-2-etil-hexanoato (Trigonox 21 S)
- Bis (terc-amil)-3,3 butirato de etilo (Luperox 533-M-65)

con tiempo de vida media de 1 hora a 82°C, a 90°C y 132°C respectivamente. Dadas estas temperaturas se estimó que el intervalo de las mismas a explorar para la polimerización con dispersión era de 90-110°C

Las Tablas 4.6 a 4.10 corresponden a los experimentos realizados con Alcupol F-148 como base, con contenidos de sólidos de 20 y 40 % y los valores de las variables más importantes: relación E/ACN, porcentajes de polímero estabilizante, de transferidor de cadena (NDDM ó TCBM) e iniciador de polimerización (ABIN) y temperaturas que se detallan en las mismas.

TABLA 4.6
SELECCION DE LA TEMPERATURA

A-F.148	% SOLIDOS = 20		RELACION E/ACN=4,33/1
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-148	74,125%	74,125%	74,125%
ESTABILIZANTE TIPO	5,00%	5,00%	5,00%
ESTIRENO	16,25%	16,25%	16,25%
ACRILONITRILO	3,75%	3,75%	3,75%
NDDM	0,375%	0,375%	0,375%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	90	100	110
POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	1685	1680	1590
DENSIDAD A 25° C	1,026	1,027	1,026
HUMEDAD	0,011	0,013	0,015
RENDIMIENTO	96,03	96,13	95,71
DIAMETRO MAX. PARTICULA	1,00	0,81	0,81
MODA	0,27	0,26	0,26

TABLA 4.7
SELECCION DE LA TEMPERATURA

A-F.148	% SOLIDOS = 20	RELACION E/ACN = 4,33/1	
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-148	74,125%	74,125%	74,125%
ESTABILIZANTE TIPO	5,00%	5,00%	5,00%
ESTIRENO	16,25%	16,25%	16,25%
ACRILONITRILO	3,75%	3,75%	3,75%
TCBM	0,375%	0,375%	0,375%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	90	100	110
POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	1600	1445	1375
DENSIDAD A 25° C	1,028	1,028	1,028
HUMEDAD	0,018	0,020	0,018
RENDIMIENTO	96,87	96,86	96,38
DIAMETRO MAX.PART.	0,65	0,81	0,81
MODA	0,25	0,26	0,25

TABLA 4.8
SELECCION DE LA TEMPERATURA

A-F.148	% SOLIDOS = 40	RELACION E/ACN = 2/1	
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-148	55,50%	55,50%	55,50%
ESTABILIZANTE TIPO	4,00%	4,00%	4,00%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILO	13,25%	13,25%	13,25%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,25%	0,25%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	90	100	110
POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	4995	5065	4835
DENSIDAD A 25° C	1,040	1,040	1,040
HUMEDAD	0,020	0,021	0,017
RENDIMIENTO	95,60	94,36	94,23
DIAMETRO MAX. PART.	1,00	1,00	1,00
MODA	0,28	0,27	0,27

4. Resultados Experimentales

TABLA 4.9
SELECCION DE LA TEMPERATURA

A-F.148	% SOLIDOS = 40	RELACION E/ACN = 2/1	
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-148	55,50%	55,50%	55,50%
ESTABILIZANTE TIPO	4,00%	4,00%	4,00%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILLO	13,25%	13,25%	13,25%
TCBM	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,25%	0,25%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	90	100	110
POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	3980	3850	3660
DENSIDAD A 25° C	1,043	1,043	1,043
HUMEDAD	0,010	0,015	0,012
RENDIMIENTO	94,79	94,72	94,46
DIAMETRO MAX. PART.	1,00	1,00	1,23
MODA	0,29	0,30	0,31

TABLA 4.10
SELECCION DE LA TEMPERATURA

A-F.148	% SOLIDOS = 40	RELACION E/ACN = 2/1	
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	
ALCUPOL F-148	58,10%	58,10%	
ESTABILIZANTE TIPO	1,50%	1,50%	
ESTIRENO	26,50%	26,50%	
ACRILONITRILLO	13,25%	13,25%	
NDDM	0,40%	0,40%	
ABIN	0,25%	0,25%	
TOTAL	100,00%	100,00%	
TEMPERATURA(°C)	90	120	
POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	AGLOMERADO	3850	
DENSIDAD A 25° C	***	1,039	
HUMEDAD	***	0,027	
RENDIMIENTO	***	93,68	
DIAMETRO MAX. PART.	***	***	
MODA	***	***	

Las Tablas 4.11 y 4.12 se refieren a los experimentos realizados con el Alcupol F-154 como base, con un contenido en sólidos del 26 %, con los valores de las restantes variables que se detallan en ellas.

TABLA 4.11
SELECCION DE LA TEMPERATURA

A-F.148	% SOLIDOS = 26	RELACION E/ACN = 1/1	
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-154	70,00%	70,00%	70,00%
ESTABILIZANTE TIPO	3,00%	3,00%	3,00%
ESTIRENO	13,00%	13,00%	13,00%
ACRILONITRILO	13,00%	13,00%	13,00%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	90	100	110
POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	2120	1925	1980
DENSIDAD A 25° C	1,041	1,042	1,042
HUMEDAD	0,014	0,015	0,018
RENDIMIENTO	96,33	96,10	96,20
DIAMETRO MAX. PART.	1,23	1,00	0,81
MODA	0,30	0,27	0,26

TABLA 4.12
SELECCION DE LA TEMPERATURA

A-F.148	% SOLIDOS = 26	RELACION E/ACN = 1/1	
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-154	70,00%	70,00%	70,00%
ESTABILIZANTE TIPO	3,00%	3,00%	3,00%
ESTIRENO	13,00%	13,00%	13,00%
ACRILONITRILO	13,00%	13,00%	13,00%
TCBM	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	90	100	110
POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	1575	1615	1480
DENSIDAD A 25° C	1,044	1,044	1,044
HUMEDAD	0,016	0,019	0,018
RENDIMIENTO	96,00	95,80	95,47
PARTICULA MAXIMA	0,53	0,53	0,65
MODA	0,23	0,23	0,24

4. Resultados Experimentales

Las tablas 4.13 y 4.14 corresponden finalmente a los experimentos realizados con el Alcupol F-135 como base, con un contenido en sólidos del 20 % y los valores de las restantes variables que en ellas figuran.

**TABLA 4.13
SELECCION DE LA TEMPERATURA**

A-F.135	% SOLIDOS = 20		RELACION E/ACN=2,33/1
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-135	76,125%	76,125%	76,125%
ESTABILIZANTE TIPO	3,00%	3,00%	3,00%
ESTIRENO	14,00%	14,00%	14,00%
ACRILONITRILO	6,00%	6,00%	6,00%
NDDM	0,375%	0,375%	0,375%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	90	100	110
POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	2145	2130	2160
DENSIDAD A 25° C	1,033	1,033	1,033
HUMEDAD	0,015	0,015	0,028
RENDIMIENTO	96,66	96,49	96,23
DIAMETRO MAX. PART.	1,00	1,00	0,81
MODA	0,72	0,52	0,26

**TABLA 4.14
SELECCION DE LA TEMPERATURA**

A-F.135	% SOLIDOS = 20		RELACION E/ACN=2,33/1
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-135	76,125%	76,125%	76,125%
ESTABILIZANTE TIPO	3,00%	3,00%	3,00%
ESTIRENO	14,00%	14,00%	14,00%
ACRILONITRILO	6,00%	6,00%	6,00%
TCBM	0,375%	0,375%	0,375%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	90	100	110
POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	2055	2060	2035
DENSIDAD A 25° C	1,035	1,035	1,036
HUMEDAD	0,017	0,017	0,014
RENDIMIENTO	95,83	95,71	96,45
DIAMETRO MAX. PART.	1,00	1,51	1,51
MODA	1,28	0,28	0,28

4.4. SELECCIÓN DEL INICIADOR DE POLIMERIZACIÓN

Como se ha indicado en el apartado anterior, los tres iniciadores recomendados por la bibliografía para este tipo de polimerización son: ABIN, Trigonox 21S y Luperox 533-M-65. Los precios actuales son respectivamente 1670 pts/Kg, 2233 pts/Kg y 2775 pts/Kg respectivamente.

Como según la ecuación general de velocidad (21) para la polimerización con dispersión, la misma es proporcional a la velocidad inicial, a su vez directamente proporcional a la concentración del iniciador de la polimerización, en los experimentos para su selección se partió siempre de igual concentración molar de todos ellos, que se corresponde con concentraciones en peso muy diferentes por serlo también sus pesos moleculares (ABIN: 164,29; Trigonox 21S: 216,39; Luperox 533-M-65: 320,42).

Las Tablas 4.15 y 4.16 corresponden a los experimentos realizados con Alcupol F-148 como base, con un contenido de sólidos del 40 %, con la misma concentración molar de los tres iniciadores de polimerización y los valores de las variables más importantes: relación E/ACN; porcentaje de polímero estabilizante y de transferidor de cadena (NDDM ó TCBM) y temperaturas que se detallan en ellas.

TABLA 4.15
SELECCION DEL INICIADOR DE LA POLIMERIZACION

A-F.148	% SOLIDOS = 40	RELACION E/ACN = 2/1	
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-148	56,00%	55,9125%	55,55%
ESTABILIZANTE TIPO	3,50%	3,50%	3,50%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILO	13,25%	13,25%	13,25%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN (0,01523 MOL*)	0,25%	***	***
TRIGONOX 21S (0,01513 MOL*)	***	0,3375%	***
LUPEROX 533M65 (0,01420 MOL*)	***	***	0,70%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110

4. Resultados Experimentales

POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	5641	9395	6984
DENSIDAD A 25° C	1,039	1,041	1,039
HUMEDAD	0,057	0,051	0,052
RENDIMIENTO	94,00	94,70	97,50
DIAMETRO MAX. PART.	0,65	0,65	1,00
MODA	0,25	0,25	0,28
ACN % FIN ADICION MONOM.	2,24	1,26	2,54
ACN % POST-POLIMERIZ.	1,48	0,91	0,82
E % FIN ADIC. MONOM.	2,57	1,25	2,73
E % POST-POLIMERIZ.	1,54	0,84	0,59
* MOLES DE INICIADOR POR 1000 GR DE POLIOL POLIMÉRICO			

TABLA 4.16
SELECCION DEL INICIADOR DE LA POLIMERIZACION

A-F.148	% SOLIDOS = 40		RELACION E/ACN = 2/1
MÉZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-148	56,00%	55,9125%	55,55%
ESTABILIZANTE TIPO	3,50%	3,50%	3,50%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILLO	13,25%	13,25%	13,25%
TCBM	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN (0,01523 MOL*)	0,25%	***	***
TRIGONOX 21S (0,01513 MOL*)	***	0,3375%	***
LUPEROX 533M65 (0,01420 MOL*)	***	***	0,70%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110
POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	3578	4672	4596
DENSIDAD A 25° C	1,042	1,041	1,042
HUMEDAD	0,071	0,071	0,025
RENDIMIENTO	93,20	92,44	94,34
DIAMETRO MAX. PART.	0,81	0,65	0,81
MODA	0,25	0,25	0,28
ACN % FIN ADICION MONOMEROS	4,34	2,44	5,27
ACN % POST-POLIMERIZ.	2,07	1,27	1,46
E % FIN ADICION MONOMEROS	4,48	2,18	6,04
E % POST-POLIMERIZ.	3,32	1,81	1,17
* MOLES DE INICIADOR POR 1000 GR DE POLIOL POLIMÉRICO			

4.5. SELECCIÓN DEL TRANSFERIDOR DE CADENA

Las Tablas 4.17 y 4.18 corresponden a los experimentos realizados con el Alcupol F-148 como base, con contenido de sólidos de 20 y 40 %, los dos transferidores de cadena N-dodecilmercaptano (NDDM) y Triclorobromometano (TCBM) que se investigan, a concentraciones de 0,375 % y 0,50 % en peso respectivamente, y los valores de las restantes variables que se especifican.

TABLA 4.17
SELECCION DEL TRANSFERIDOR DE CADENA

A-F.148	% SOLIDOS = 20			RELACION E/ACN = 4,33/1		
MEZCLA REACCION.	1	2	3	4	5	6
ALCUPOL F-148	73,125%	74,125%	75,125	73,125%	74,125%	75,125
ESTABILIZANTE TIPO	6,00%	5,00%	4,00%	6,00%	5,00%	4,00%
ESTIRENO	16,25%	16,25%	16,25%	16,25%	16,25%	16,25%
ACRILONITRILO	3,75%	3,75%	3,75%	3,75%	3,75%	3,75%
NDDM	0,375%	0,375%	0,375%	***	***	***
TCBM	***	***	***	0,375%	0,375%	0,375%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110	110
POLIMERO						
VISCOSIDAD A 25° C	1655	1590	1515	1555	1375	1300
DENSIDAD A 25° C	1,026	1,026	1,026	1,028	1,028	1,028
HUMEDAD	0,019	0,015	0,035	0,038	0,018	0,019
RENDIMIENTO	96,15	95,71	95,96	95,90	96,38	96,13
DIAMET. MAX. PART.	0,81	0,81	0,81	1,00	0,81	1,00
MODA	0,25	0,26	0,26	0,27	0,25	0,28

TABLA 4.18
SELECCION DEL TRANSFERIDOR DE CADENA

A-F.148	% SOLIDOS = 40			RELACION E/ACN = 2/1		
MEZCLA REACCION.	1	2	3	4	5	6
ALCUPOL F-148	53,50%	54,50%	55,50%	53,50%	54,50%	55,50%
ESTABILIZANTE TIPO	6,00%	5,00%	4,00%	6,00%	5,00%	4,00%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILO	13,35%	13,35%	13,35%	13,35%	13,35%	13,35%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%	***	***	***
TCBM	***	***	***	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,25%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110	110

4. Resultados Experimentales

POLIMERO						
VISCOSIDAD A 25° C	8654	7113	4470	4476	4041	3660
DENSIDAD A 25° C	1,041	1,041	1,039	1,043	1,043	1,043
HUMEDAD	0,019	0,016	0,025	0,051	0,032	0,015
RENDIMIENTO	95,85	94,94	94,37	93,60	92,75	94,44
DIAMETRO MAX. PART.	0,65	0,65	1,00	1,00	0,81	1,23
MODA	0,24	0,24	0,28	0,28	0,25	0,31

La Tabla 4.19 se refiere a los experimentos realizados con el Alcupol F-154 como base, con 27 % de sólidos, los dos transferidores de cadena NDDM y TCBM que se comparan , a concentración de 0,50 % en peso, y los valores de las demás variables que se indican.

TABLA 4.19
SELECCION DEL TRANSFERIDOR DE CADENA

A-F.154	% SOLIDOS = 27			RELACION E/ACN = 1,08/12/1		
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5	6
ALCUPOL F-154	69,00%	70,00%	71,00%	69,00%	70,00%	71,00%
ESTABILIZANTE TIPO	3,00%	2,00%	1,00%	3,00%	2,00%	1,00%
ESTIRENO	14,00%	14,00%	14,00%	14,00%	14,00%	14,00%
ACRILONITRILO	13,00%	13,00%	13,00%	13,00%	13,00%	13,00%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%	***	***	***
TCBM	***	***	***	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110	110
POLIMERO						
VISCOSIDAD A 25° C	1995	2095	2135	1540	1605	1835
DENSIDAD A 25° C	1,040	1,040	1,040	1,042	1,042	1,042
HUMEDAD	0,019	0,016	0,025	0,027	0,018	0,015
RENDIMIENTO	95,85	95,71	96,63	95,65	95,65	95,22
DIAMETRO MAX. PARTICULA	0,81	1,00	0,81	0,81	1,00	1,00
MODA	0,23	0,27	0,27	0,26	0,28	0,44

Finalmente la Tabla 4.20 corresponde a los experimentos realizados con el Alcupol F-135 como base, con 20 % de sólidos, los dos transferidores de cadena NDDM y TCBM que se estudian a 0,50 % en peso de concentración y los valores del resto de las variables que se detallan.

TABLA 4.20
SELECCION DEL TRANSFERIDOR DE CADENA

A-F.135	% SOLIDOS = 20		RELACION E/ACN = 2,33/1			
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5	6
ALCUPOL F-135	75,125%	76,125%	77,00%	75,125%	76,125%	77,00%
ESTABILIZANTE TIPO	4,00%	3,00%	2,00%	4,00%	3,00%	2,00%
ESTIRENO	14,00%	14,00%	14,00%	14,00%	14,00%	14,00%
ACRILONITRILO	6,00%	6,00%	6,00%	6,00%	6,00%	6,00%
NDDM	0,375%	0,375%	0,50%	***	***	***
TCBM	***	***	***	0,375%	0,375%	0,50%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110	110
POLIMERO						
VISCOSIDAD A 25° C	2375	2160	2014	2330	2035	1954
DENSIDAD A 25° C	1,033	1,033	1,033	1,035	1,036	1,033
HUMEDAD	0,019	0,028	0,017	0,030	0,014	0,016
RENDIMIENTO	96,34	96,23	96,23	96,21	96,45	94,97
DIAMETRO MAX. PARTICULA	0,53	0,81	0,81	1,51	1,23	1,00
MODA	0,23	0,26	0,26	0,30	0,28	0,29

4.6. SELECCIÓN DEL TIPO DE AGITADOR Y DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

En la Tabla 4.21(A) y (B) se resumen los resultados alcanzados en los experimentos realizados con el Alcupol F-148 como base y una concentración de sólidos del 40 %, utilizando dos tipos de agitadores: de paletas y de hélice . Con los valores constantes de todas las restantes variables que se indican, se aumentó la velocidad de agitación desde 550 a 1300 r.p.m.

TABLA 4.21 (A)
SELECCION DEL TIPO DE AGITADOR Y VELOCIDAD DE AGITACION

A-F.148	% SÓLIDOS = 40 RELACION E/ACN=2/1 AGITADOR DE HELICE				
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5
ALCUPOL F-148	55,75%	55,75%	55,75%	55,75%	55,75%
ESTABILIZANTE TIPO	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILO	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110
VELOCIDAD DE AGITACION(R.P.M.)	550	700	850	1000	1300
POLIMERO					
VISCOSIDAD A 25° C	4400	5360	6000	6800	5870
DENSIDAD A 25° C	1,038	1,038	1,039	1,040	1,040
HUMEDAD	0,051	0,036	0,042	0,029	0,026
RENDIMIENTO	88,35	91,82	93,33	93,77	94,40
DIAMETRO MAX. PARTICULA	2,30	1,51	1,23	1,23	1,00
MODA	0,37	0,34	0,29	0,29	0,28

TABLA 4.21 (B)
SELECCION DEL TIPO DE AGITADOR Y VELOCIDAD DE AGITACION

A-F.148 %SOLIDOS = 40 RELACION E/ACN=2/1 AGITADOR DE PALETAS

MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5
ALCUPOL F-148	55,75%	55,75%	55,75%	55,75%	55,75%
ESTABILIZANTE TIPO	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILLO	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110
VELOCIDAD DE AGITACION(R.P.M.)	550	700	850	1000	1300
POLIMERO					
VISCOSIDAD A 25° C	6776	6369	6110	5849	5768
DENSIDAD A 25° C	1,040	1,040	1,041	1,041	1,041
HUMEDAD	0,069	0,062	0,033	0,027	0,035
RENDIMIENTO	94,56	94,82	94,89	94,93	95,28
DIAMETRO MAX. PARTICULA	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
MODA	0,25	0,25	0,25	0,24	0,24

B. Optimización de las restantes variables

Restaba por investigar la influencia ejercida por las concentraciones de: copolímero SAN disperso, del monómero estireno (relación S/AN del copolímero), del polímero estabilizante, del iniciador de polimerización y del transferidor de cadena sobre el tamaño de partícula y la viscosidad de las dispersiones de polioléteres poliméricos.

4.7. DISEÑO PRELIMINAR

A fin de explorar la importancia relativa de estas concentraciones y las posibles interacciones entre las mismas se decidió llevar a cabo una breve serie de experimentos exploratorios. Como quiera que eran cinco las concentraciones, aún considerando solamente dos niveles de las mismas, un diseño factorial con ellas suponía $2^5 = 32$ experimentos, por tanto se decidió simplificar este diseño considerando solo en él, las tres primeras: concentraciones de SAN, estireno y polímero estabilizante, claramente más relevantes que las otras dos restantes. En efecto la concentración de SAN o de sólidos interesaba variarla entre 20 y 40 % en los polioléteres poliméricos que habrían de fabricarse; la falta de polaridad del estireno determinaba que su concentración controlase la insolubilidad del copolímero SAN en el seno de los polioléteres de polaridad apreciable y finalmente en los apartados 2.3 y 2.5 se puso de relieve al importancia de la concentración de polímero estabilizante sobre el tamaño de partícula en las polimerizaciones con dispersión. Con sólo estas tres concentraciones y dos niveles, el número de experimentos se reducía a sólo $2^3 = 8$. Se supuso un recorrido de estos tres factores de: 20 a 40 % de copolímero SAN en el producto final; 0 a 90 % de estireno en el copolímero SAN y 3 a 6 % de polímero estabilizante referido al producto final.

Con ello, considerando dos experimentos en el punto central se llegó a una matriz de sólo diez experimentos (A-4.7). Los datos y resultados de los mismos se resumen en la Tabla 4.22.

TABLA 4.22
DISEÑO EXPERIMENTAL

A-F.148 %SOLIDOS = 40

MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ALCUPOL F-148	64,625%	56,125	53,125%	76,125%	53,125%	73,125%	56,125%	73,125%	76,125%	64,125%
ESTABILIZANTE TIPO	4,50%	3,00%	6,00%	3,00%	6,00%	6,00%	3,00%	6,00%	3,00%	4,50%
ESTIRENO	21,00%	20,00%	36,00%	18,00%	20,00%	10,00%	36,00%	18,00%	10,00%	21,00%
ACRILONITRILO	9,00%	20,00%	4,00%	2,00%	20,00	10,00%	4,00%	2,00%	10,00%	9,00%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,375%	0,375%	0,375%	0,375%	0,375%	0,375%	0,375%	0,375%	0,375%	0,375%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(° C)	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
POLIMERO										
VISCOSIDAD A 25° C *	3145	15630	60000	3000	15375	1960	32795	2050	1630	3145
DENSIDAD A 25° C	1,034	1,048	---	1,044	1,048	1,032	1,035	1,025	1,031	1,034
HUMEDAD	0,010	---	---	0,015	0,014	0,014	0,026	0,013	0,013	0,022
RENDIMIENTO	95,99	94,17	92,94	93,66	94,14	96,55	92,29	93,09	95,89	95,66
D(0,1)	0,16	0,18	0,18	0,81	0,18	0,16	0,25	0,20	0,16	0,16
D(0,5)	0,26	0,34	0,38	1,25	0,29	0,25	0,65	0,46	0,26	0,26
D(0,9)	0,44	0,79	0,86	2,68	0,46	0,40	1,21	1,19	0,44	0,44
MODA *	0,26	0,31	0,35	1,16	0,29	0,25	0,87	0,45	0,26	0,26
MODA MIC. ELEC.	0,20404	0,34332	0,29047	1,59356	0,22984	0,18725	0,85696	0,50708	0,21437	0,22083
DIAMETRO.MAX PARTICULA	0,81	1,00	5,29	5,29	0,81	0,65	2,30	2,83	0,81	0,81
* Se han destacado con trama los que resultan significativos en el diseño experimental										

4.8. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE COPOLÍMERO SAN

Los polioléteres poliméricos del mercado se clasifican por el porcentaje de copolímero SAN disperso en los mismos, establecido en los distintos casos por la práctica industrial.

Así para las espumas bloque basadas en polioléteres flexibles como nuestro Alcupol F-148, ó los equivalentes de otras compañías, el contenido de copolímero SAN disperso en los polioléteres poliméricos correspondientes debe ser del 40 ó 43 %, porcentajes que aunque próximos conducen a diferencias de viscosidades muy notables.

En el caso de espumas de curado en caliente la concentración de copolímero SAN en el polioléter polimérico correspondiente al Alcupol F-154 ó equivalentes es del 30 %.

Finalmente, en el caso de espumas de curado en frío, la concentración del copolímero SAN disperso en el polioléter polimérico correspondiente al Alcupol F-135 ó equivalentes es del 43 %.

Por consiguiente, al considerar en primer lugar la influencia de la concentración de copolímero SAN de acuerdo con el diseño preliminar planteado en el Apartado 4.7 y discutido en el Apartado 5.7,, no se juzgó necesario explorar más extensamente la misma de la que realmente ya se había hecho al fijar los valores de determinadas variables, tablas 4.2 a 4.21.

4.9. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO (RELACIÓN ESTIRENO/ACRILONITRILO)

Se acaba de indicar en el apartado anterior que la concentración de estireno controla la solubilidad del copolímero SAN en el seno de los poliésteres debido a la falta de polaridad del mismo. Por ello el intervalo de concentración investigado fue muy amplio en la primera serie de experimentos 17-37 % y algo más reducido y siempre dentro de estos límites, en las series sucesivas.

La Tabla 4.23 corresponde a la primera serie de experimentos con el Alcupol F-148 como base, con un contenido de sólidos del 40 %, el transferidor de cadena NDDM y un intervalo de concentración de estireno 17-36 %.

TABLA 4.23
INFLUENCIA DE LA LA CONCENTRACION DE ESTIRENO (RELACION ESTIRENO/ACRILONITRILO)

A-F.148	% SOLIDOS = 40		TRANSFERIDOR = NDDM		
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5
ALCUPOL F-148	55,50%	55,50%	55,50%	55,50%	55,50%
ESTABILIZANTE TIPO	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%
ESTIRENO	36,00%	34,00%	32,00%	30,00%	28,00%
ACRILONITRILO	4,00%	6,00%	8,00%	10,00%	12,00%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110
POLIMERO					
VISCOSIDAD A 25° C	100000	11733	5635	5580	6242
DENSIDAD A 25° C	1,038	1,036	1,037	1,038	1,040
HUMEDAD	0,031	0,025	0,020	0,039	0,028
RENDIMIENTO	91,34	95,38	95,53	95,96	96,00
D(0,1)	0,29	0,22	0,17	0,17	0,17
D(0,5)	0,61	0,41	0,30	0,31	0,30
D(0,9)	0,99	0,72	0,55	0,61	0,57
MODA	0,81	0,45	0,29	0,29	0,28
PARTICULA MAXIMA	1,23	1,00	1,00	1,86	1,23

TABLA 4.23 (Continuación)
 INFLUENCIA DE LA LA CONCENTRACION DE ESTIRENO (RELACION ESTIRENO/ACRILONITRILO)

A-F.148	% SOLIDOS = 40			TRANSFERIDOR = NDDM		
MEZCLA REACCIONANTE	6	7	8	9	10	11
ALCUPOL F-148	55,75%	55,50%	55,50%	55,50%	55,50%	55,50%
ESTABILIZANTE TIPO	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%
ESTIRENO	26,50%	25,00%	23,00	21,00%	19,00%	17,00%
ACRILONITRILO	13,25%	15,00%	17,00%	19,00%	21,00%	23,00%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110	110
POLIMERO						
VISCOSIDAD A 25° C	5890	6836	8050	8798	9617	9044
DENSIDAD A 25° C	1,041	1,042	1,045	1,047	1,049	1,052
HUMEDAD	0,024	0,030	0,034	0,057	0,025	0,042
RENDIMIENTO	97,88	95,66	95,79	95,65	94,83	95,89
D(0,1)	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16	0,16
D(0,5)	0,31	0,29	0,29	0,27	0,27	0,27
D(0,9)	0,56	0,53	0,54	0,46	0,46	0,45
MODA	0,29	0,28	0,28	0,26	0,26	0,26
PARTICULA MAXIMA	1,00	1,00	1,00	0,81	0,81	0,81

Las Tablas 4.24, 4.25, 4.26 y 4.27 corresponden a la segunda serie de experimentos, también con el Alcupol F-148 como base, pero con un contenido de sólidos del 43 %, con los dos transferidores de cadena NDDM y TCBM y un intervalo de concentraciones de estireno de sólo 28,75-37 %. Como se desconocía la concentración óptima de polímero estabilizante y su posible repercusión en poliésteres poliméricos de tan elevada viscosidad como éstos, con tan elevado contenido de sólidos, se utilizaron dos concentraciones del mismo, 4 % (Tablas 4.24 y 4.25) y 3 % (Tablas 4.26 y 4.27) respectivamente.

TABLA 4.24
 INFLUENCIA DE LA LA CONCENTRACION DE ESTIRENO (RELACION ESTIRENO/ACRILONITRILO)

A-F.148	% SOLIDOS = 43		% ESTABILIZANTE = 4 TRANSFERIDOR = NDDM			
MEZCLA REACCION.	1	2	3	4	5	6
ALCUPOL F-148	52,00%	52,00%	52,00%	52,00%	52,00%	52,00%
ESTABILIZANTE TIPO	4,00%	4,00%	4,00%	4,00%	4,00%	4,00%
ESTIRENO	37,00%	35,00%	32,25%	31,375%	30,125%	28,75%
ACRILONITRILO	6,00%	8,00%	10,75%	11,625%	12,875%	14,25%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110	110
POLIMERO						
VISCOSIDAD A 25° C	14095	7020	7460	7450	8570	8130
DENSIDAD A 25° C	1,037	1,038	1,040	1,041	1,042	1,043
HUMEDAD	0,010	0,030	0,010	0,014	0,010	0,012
RENDIMIENTO	92,85	95,20	97,92	97,20	97,90	97,40
D(0,1)	0,18	0,17	0,18	0,17	0,18	0,18
D(0,5)	0,38	0,31	0,36	0,33	0,34	0,33
D(0,9)	0,93	0,59	0,78	0,67	0,72	0,64
MODA	0,35	0,29	0,34	0,31	0,32	0,32
PARTICULA MAXIMA	8,04	1,51	1,51	1,51	1,51	1,23

TABLA 4.25
 INFLUENCIA DE LA LA CONCENTRACION DE ESTIRENO (RELACION ESTIRENO/ACRILONITRILO)

A-F.148	% SOLIDOS = 43		% ESTABILIZANTE = 4 TRANSFERIDOR = TCBM			
MEZCLA REACCION.	1	2	3	4	5	6
ALCUPOL F-148	52,00%	52,00%	52,00%	52,00%	52,00%	52,00%
ESTABILIZANTE TIPO	4,00%	4,00%	4,00%	4,00%	4,00%	4,00%
ESTIRENO	37,00%	35,00%	32,25%	31,375%	30,125%	28,75%
ACRILONITRILO	6,00%	8,00%	10,75%	11,625%	12,875%	14,25%
TCBM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110	110
POLIMERO						
VISCOSIDAD A 25° C	7445	4990	5690	5530	5730	5985
DENSIDAD A 25° C	1,040	1,040	1,043	1,044	1,045	1,046
HUMEDAD	0,015	0,063	0,010	0,080	0,050	0,030
RENDIMIENTO	92,85	97,00	95,14	96,62	96,82	95,43
D(0,1)	0,19	0,17	0,18	0,18	0,18	0,17
D(0,5)	0,42	0,33	0,32	0,36	0,36	0,28
D(0,9)	1,07	0,70	0,59	0,76	0,74	0,50
MODA	0,41	0,31	0,30	0,34	0,34	0,27
PARTICULA MAXIMA	8,04	1,86	1,23	1,51	1,51	1,00

4. Resultados Experimentales

TABLA 4.26
INFLUENCIA DE LA LA CONCENTRACION DE ESTIRENO (RELACION ESTIRENO/ACRILONITRILO)

A-F.148	% SOLIDOS = 43		% ESTABILIZANTE = 3 TRANSFERIDOR = NDDM		
MEZCLA REACCION.	1	2	3	4	5
ALCUPOL F-148	53,00%	53,00%	53,00%	53,00%	53,00%
ESTABILIZANTE TIPO	3,00%	3,00%	3,00%	3,00%	3,00%
ESTIRENO	35,00%	32,25%	31,375%	30,125%	28,75%
ACRILONITRILO	8,00%	10,75%	11,625%	12,875%	14,25%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110
POLIMERO					
VISCOSIDAD A 25° C	6645	6926	7483	7652	8265
DENSIDAD A 25° C	1,038	1,039	1,040	1,041	1,042
HUMEDAD	0,011	0,039	0,080	0,042	0,032
RENDIMIENTO	94,60	96,80	97,03	96,76	96,13
D(0,1)	0,18	0,17	0,17	0,17	0,17
D(0,5)	0,36	0,32	0,32	0,31	0,29
D(0,9)	0,81	0,66	0,64	0,60	0,55
MODA	0,34	0,30	0,29	0,28	0,28
PARTICULA MAXIMA	12,21	12,21	9,91	9,91	1,51

TABLA 4.27
INFLUENCIA DE LA LA CONCENTRACION DE ESTIRENO (RELACION ESTIRENO/ACRILONITRILO)

A-F.148	% SOLIDOS = 43		% ESTABILIZANTE = 3 TRANSFERIDOR = TCBM		
MEZCLA REACCION.	1	2	3	4	5
ALCUPOL F-148	53,00%	53,00%	53,00%	53,00%	53,00%
ESTABILIZANTE TIPO	3,00%	3,00%	3,00%	3,00%	3,00%
ESTIRENO	35,00%	32,25%	31,375%	30,125%	28,75%
ACRILONITRILO	8,00%	10,75%	11,625%	12,875%	14,25%
TCBM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110
POLIMERO					
VISCOSIDAD A 25° C	5785	5653	5410	5460	5453
DENSIDAD A 25° C	1,041	1,043	1,044	1,045	1,045
HUMEDAD	0,010	0,047	0,090	0,089	0,038
RENDIMIENTO	94,73	96,78	95,58	95,18	96,70
D(0,1)	0,19	0,18	0,17	0,17	0,18
D(0,5)	0,39	0,36	0,30	0,32	0,31
D(0,9)	0,89	0,76	0,58	0,61	0,63
MODA	0,38	0,33	0,28	0,29	0,31
PARTICULA MAXIMA	12,21	1,86	1,51	1,23	1,23

Las Tablas 4.28 y 4.29 resumen la serie de experimentos desarrollados con el Alcupol F-154 como base, con un contenido de sólidos del 30 %, con los dos transferidores de cadena NDDM y TCBM, con una concentración de polímero estabilizante del 3 % y un intervalo de concentraciones de estireno de 17-25 %.

TABLA 4.28
INFLUENCIA DE LA LA CONCENTRACION DE ESTIRENO (RELACION ESTIRENO/ACRILONITRILO)

A-F.154	% SOLIDOS = 30		TRANSFERIDOR = NDDM	
MEZCLA REACCION.	1	2	3	4
ALCUPOL F-154	66,20%	66,20%	66,20%	66,20%
ESTABILIZANTE TIPO	3,00%	3,00%	3,00%	3,00%
ESTIRENO	25,00%	23,00%	20,00%	17,00%
ACRILONITRILO	5,00%	7,00%	10,00%	13,00%
NDDM	0,30%	0,30%	0,30%	0,30%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110
POLIMERO				
VISCOSIDAD A 25° C	2250	2395	2540	2825
DENSIDAD A 25° C	1,036	1,037	1,040	1,043
HUMEDAD	0,015	0,021	0,026	0,038
RENDIMIENTO	95,42	95,86	96,10	96,02
D(0,1)	0,16	0,15	0,15	0,15
D(0,5)	0,29	0,24	0,23	0,23
D(0,9)	0,52	0,38	0,35	0,36
MODA	0,28	0,24	0,24	0,24
PARTICULA MAXIMA	1,00	0,65	0,53	0,65

TABLA 4.29
INFLUENCIA DE LA LA CONCENTRACION DE ESTIRENO (RELACION ESTIRENO/ACRILONITRILO)

A-F.154	% SOLIDOS = 30		TRANSFERIDOR = TCBM	
MEZCLA REACCION.	1	2	3	4
ALCUPOL F-154	66,20%	66,20%	66,20%	66,20%
ESTABILIZANTE TIPO	3,00%	3,00%	3,00%	3,00%
ESTIRENO	25,00%	23,00%	20,00%	17,00%
ACRILONITRILO	3,00%	7,00%	10,00%	13,00%
TCBM	0,30%	0,30%	0,30%	0,30%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110

4. Resultados Experimentales

POLIMERO				
VISCOSIDAD A 25° C	1775	2300	2450	2460
DENSIDAD A 25° C	1,040	1,042	1,044	1,045
HUMEDAD	0,036	0,031	0,020	0,020
RENDIMIENTO	96,02	96,05	96,49	96,05
D(0,1)	0,16	0,15	0,15	0,15
D(0,5)	0,28	0,23	0,23	0,23
D(0,9)	0,50	0,37	0,36	0,36
MODA	0,27	0,24	0,24	0,24
PARTÍCULA MAXIMA	0,81	0,65	0,65	0,65

Las Tablas 4.30, 4.31, 4.32 y 4.33 corresponden a la serie de experimentos desarrollados con el Alcupol F-135 como base, con un contenido de sólidos del 43 %, con los dos transferidores de cadena NDDM y TCBM con 4 y 3 % de polímero estabilizante (por las mismas razones indicadas para la segunda serie con el Alcupol F-148) y un intervalo de concentraciones de estireno 29-32,25 %.

TABLA 4.30
INFLUENCIA DE LA LA CONCENTRACION DE ESTIRENO (RELACION ESTIRENO/ACRILONITRILO)

A-F.135 % SÓLIDOS = 43 % ESTABILIANTE = 4 TRANSFERIDOR = NDDM

MEZCLA REACCIONANTE	1	2
ALCUPOL F-135	52,25%	52,25%
ESTABILIZANTE TIPO	4,00%	4,00%
ESTIRENO	32,25%	29,00%
ACRILONITRILO	10,75%	14,00%
NDDM	0,50%	0,50%
ABIN	0,25%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110
POLIMERO		
VISCOSIDAD A 25° C	9490	10380
DENSIDAD A 25° C	1,044	1,047
HUMEDAD	0,012	0,025
RENDIMIENTO	93,54	94,34
D(0,1)	0,17	0,17
D(0,5)	0,31	0,30
D(0,9)	0,64	0,56
MODA	0,29	0,28
PARTICULA MAXIMA	1,86	1,23

TABLA 4.31
INFLUENCIA DE LA LA CONCENTRACION DE ESTIRENO (RELACION ESTIRENO/ACRILONITRILO)

A-F.135 %SOLIDOS = 43 % ESTABILIZANTE = 4 TRANSFERIDOR = TCBM

MEZCLA REACCIONANTE	1	2
ALCUPOL F-135	52,25%	52,25%
ESTABILIZANTE TIPO	4,00%	4,00%
ESTIRENO	32,25%	29,00%
ACRILONITRILO	10,75%	14,00%
TCBM	0,50%	0,50%
ABIN	0,25%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110
POLIMERO		
VISCOSIDAD A 25° C	7735	7370
DENSIDAD A 25° C	1,047	1,050
HUMEDAD	0,019	0,022
RENDIMIENTO	93,36	92,00
D(0,1)	0,17	0,17
D(0,5)	0,33	0,30
D(0,9)	0,69	0,54
MODA	0,31	0,28
PARTICULA MAXIMA	1,51	1,00

TABLA 4.32
INFLUENCIA DE LA LA CONCENTRACION DE ESTIRENO (RELACION ESTIRENO/ACRILONITRILO)

A-F.135 %SOLIDOS = 43 % ESTABILIZANTE = 3 TRANSFERIDOR = NDDM

MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-135	53,25%	53,25%	53,25%
ESTABILIZANTE TIPO	3,00%	3,00%	3,00%
ESTIRENO	32,25%	29,00%	26,00%
ACRILONITRILO	10,75%	14,00%	17,00%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,25%	0,25%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110

4. Resultados Experimentales

POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	8575	8750	12700
DENSIDAD A 25° C	1,043	1,045	1,049
HUMEDAD	0,027	0,024	0,033
RENDIMIENTO	93,21	93,78	94,41
D(0,1)	0,17	0,17	0,16
D(0,5)	0,32	0,30	0,25
D(0,9)	0,65	0,56	0,42
MODA	0,30	0,28	0,25
PARTICULA MAXIMA	1,86	1,23	0,81

TABLA 4.33
INFLUENCIA DE LA LA CONCENTRACION DE ESTIRENO (RELACION ESTIRENO/ACRILONITRILO)

A-F.135 %SOLIDOS = 43 % ESTABILIZANTE = 3 TRANSFERIDOR = TCBM

MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-135	53,25%	53,25%	53,25%
ESTABILIZANTE TIPO	3,00%	3,00%	3,00%
ESTIRENO	32,25%	29,00%	26,00%
ACRILONITRILO	10,75%	14,00%	17,00%
TCBM	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,25%	0,25%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110
POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	8000	8400	8800
DENSIDAD A 25° C	1,046	1,049	1,052
HUMEDAD	0,014	0,044	0,050
RENDIMIENTO	95,25	94,20	94,19
D(0,1)	0,22	0,19	0,16
D(0,5)	0,41	0,39	0,26
D(0,9)	0,71	0,81	0,44
MODA	0,46	0,42	0,26
PARTICULA MAXIMA	1,00	1,00	0,81

4.10. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL POLÍMERO ESTABILIZANTE

Para estudiar la influencia de la concentración del polímero estabilizante y poder optimar su dosificación, se llevaron a cabo los experimentos detallados en las Tablas 4.34 a 4.41.

Las Tablas 4.34 y 4.35 corresponden a las series de experimentos realizados con el Alcupol F-148 como base, con un contenido de sólidos del 40 %, con los dos transferidores de cadena NDDM y TCBM y un amplio intervalo de concentraciones de polímero estabilizante: 2-7 %, por ser este tipo de poliésteres poliméricos el más importante desde el punto de vista industrial.

TABLA 4.34
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE POLIMERO ESTABILIZANTE

A-F.148	%SOLIDOS = 40		TRANSFERIDOR = NDDM				
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5	6	7
ALCUPOL F-148	52,50%	53,50%	54,50%	55,50%	56,00%	56,50%	57,50%
ESTABILIZANTE TIPO	7,00%	6,00%	5,00%	4,00%	3,50%	3,00%	2,00%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILO	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110	110	110
POLIMERO							
VISCOSIDAD A 25° C	10519	8654	7113	5800	5430	5250	4818
DENSIDAD A 25° C	1,042	1,041	1,041	1,040	1,039	1,038	1,039
HUMEDAD	0,018	0,019	0,016	0,020	0,030	0,031	0,039
RENDIMIENTO	95,48	95,85	94,94	95,53	95,54	94,54	96,13
D(0,1)	0,15	0,15	0,15	0,17	0,16	0,17	0,16
D(0,5)	0,24	0,23	0,23	0,28	0,28	0,29	0,26
D(0,9)	0,39	0,36	0,37	0,50	0,52	0,52	0,45
MODA	0,24	0,24	0,24	0,27	0,27	0,28	0,26
PARTICULA MAXIMA	0,65	0,65	0,65	1,00	1,00	1,00	0,81

4. Resultados Experimentales

TABLA 4.35
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE POLIMERO ESTABILIZANTE

A-F.148	%SOLIDOS = 40		TRANSFERIDOR = TCBM				
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5	6	7
ALCUPOL F-148	52,50%	53,50%	54,50%	55,50%	56,00%	56,50%	57,50%
ESTABILIZANTE TIPO	7,00%	6,00%	5,00%	4,00%	3,50%	3,00%	2,00%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILO	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%
TCBM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110	110	110
POLIMERO							
VISCOSIDAD A 25° C	5281	4476	4041	3670	3578	3470	2950
DENSIDAD A 25° C	1,044	1,043	1,043	1,042	1,042	1,043	1,042
HUMEDAD	0,023	0,051	0,032	0,035	0,071	0,018	0,021
RENDIMIENTO	94,41	93,60	92,74	92,26	93,20	95,41	96,45
D(0,1)	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
D(0,5)	0,24	0,29	0,25	0,24	0,25	0,26	0,29
D(0,9)	0,38	0,52	0,43	0,37	0,42	0,44	0,52
MODA	0,24	0,28	0,25	0,24	0,25	0,26	0,28
PARTICULA MAXIMA	0,65	1,00	0,81	0,65	0,81	0,81	1,00

Las Tablas 4.36 y 4.37 resumen la serie de experimentos desarrollados con el Alcupol F-148 como base, con un contenido de sólidos del 43 %, con los dos transferidores de cadena NDDM y TCBM, y un intervalo de concentraciones de polímero estabilizante de solamente 2-5 %.

TABLA 4.36
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE POLIMERO ESTABILIZANTE

A-F.148	%SOLIDOS = 43		TRANSFERIDOR = NDDM	
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4
ALCUPOL F-148	51,00%	52,00%	53,00%	54,00%
ESTABILIZANTE TIPO	5,00%	4,00%	3,00%	2,00%
ESTIRENO	28,75%	28,75%	28,75%	28,75%
ACRILONITRILO	14,25%	14,25%	14,25%	14,25%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110

POLIMERO				
VISCOSIDAD A 25° C	18850	8130	8265	8240
DENSIDAD A 25° C	1,044	1,043	1,042	1,042
HUMEDAD	0,072	0,012	0,032	0,066
RENDIMIENTO	94,36	97,40	96,13	94,04
D(0,1)	0,16	0,18	0,17	0,16
D(0,5)	0,24	0,33	0,29	0,29
D(0,9)	0,38	0,64	0,55	0,51
MODA	0,24	0,32	0,28	0,28
PARTICULA MAXIMA	0,65	1,23	1,51	1,00

TABLA 4.37
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE POLIMERO ESTABILIZANTE

A-F.148 %SOLIDOS = 43 TRANSFERIDOR = TCBM

MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4
ALCUPOL F-148	51,00%	52,00%	53,00%	54,00%
ESTABILIZANTE TIPO	5,00%	4,00%	3,00%	2,00%
ESTIRENO	28,75%	28,75%	28,75%	28,75%
ACRILONITRILO	14,25%	14,25%	14,25%	14,25%
TCBM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110
POLIMERO				
VISCOSIDAD A 25° C	9460	5985	5453	6200
DENSIDAD A 25° C	1,046	1,046	1,045	1,046
HUMEDAD	0,060	0,030	0,038	0,061
RENDIMIENTO	94,34	95,43	96,70	94,66
D(0,1)	0,16	0,17	0,18	0,16
D(0,5)	0,24	0,28	0,31	0,27
D(0,9)	0,37	0,50	0,63	0,48
MODA	0,24	0,27	0,31	0,27
PARTICULA MAXIMA	0,65	1,00	1,23	0,81

Las Tablas 4.38 y 4.39 corresponden a la serie de experimentos realizados con el Alcupol F-154 como base, con los dos transferidores de cadena NDDM y TCBM, para un intervalo de concentraciones de polímero estabilizante de sólo 1-4 %, dado el bajo contenido de sólidos de estos polioléteres.

4. Resultados Experimentales

TABLA 4.38
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE POLIMERO ESTABILIZANTE

A-F.154 %SOLIDOS = 30 TRANSFERIDOR = NDDM

MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4
ALCUPOL F-154	65,20%	66,20%	67,20%	68,20%
ESTABILIZANTE TIPO	4,00%	3,00%	2,00%	1,00%
ESTIRENO	17,00%	17,00%	17,00%	17,00%
ACRILONITRILO	13,00%	13,00%	13,00%	13,00%
NDDM	0,30%	0,30%	0,30%	0,30%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110
POLIMERO				
VISCOSIDAD A 25° C	3180	2825	2650	2840
DENSIDAD A 25° C	1,043	1,043	1,043	1,043
HUMEDAD	0,022	0,038	0,041	0,025
RENDIMIENTO	95,86	96,02	95,84	95,81
D(0,1)	0,15	0,15	0,16	0,17
D(0,5)	0,23	0,23	0,25	0,30
D(0,9)	0,34	0,36	0,42	0,54
MODA	0,24	0,24	0,25	0,29
PARTICULA MAXIMA	0,53	0,65	0,81	1,00

TABLA 4.39
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE POLIMERO ESTABILIZANTE

A-F.154 %SOLIDOS = 30 TRANSFERIDOR = TCBM

MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4
ALCUPOL F-154	65,20%	66,20%	67,20%	68,20%
ESTABILIZANTE TIPO	4,00%	3,00%	2,00%	1,00%
ESTIRENO	17,00%	17,00%	17,00%	17,00%
ACRILONITRILO	13,00%	13,00%	13,00%	13,00%
TCBM	0,30%	0,30%	0,30%	0,30%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110
POLIMERO				
VISCOSIDAD A 25° C	2590	2460	2140	2255
DENSIDAD A 25° C	1,044	1,044	1,044	1,043
HUMEDAD	0,030	0,020	0,020	0,018
RENDIMIENTO	95,50	96,05	95,75	95,77
D(0,1)	0,15	0,15	0,16	0,17
D(0,5)	0,22	0,23	0,28	0,31
D(0,9)	0,33	0,36	0,48	0,56
MODA	0,23	0,24	0,27	0,30
PARTICULA MAXIMA	0,53	0,65	0,81	1,00

Finalmente, las Tablas 4.40 y 4.41 resumen la serie de experimentos llevados a cabo con el Alcupol F-135 como base, con un contenido de sólidos del 43 %, con los dos transferidores de cadena NDDM y TCBM, para un intervalo de concentraciones de polímero estabilizante de 2-5 %, como en el caso de los poliésteres con el Alcupol F-148 como base, y el mismo contenido de sólidos.

TABLA 4.40
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE POLIMERO ESTABILIZANTE

A-F.135	%SOLIDOS = 43		TRANSFERIDOR = NDDM		
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5
ALCUPOL F-135	51,25%	52,25%	52,75%	53,25%	54,25%
ESTABILIZANTE TIPO	5,00%	4,00%	3,50%	3,00%	2,00%
ESTIRENO	29,00%	29,00%	29,00%	29,00%	29,00%
ACRILONITRILO	14,00%	14,00%	14,00%	14,00%	14,00%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110
POLIMERO					
VISCOSIDAD A 25° C	14510	10380	9350	8750	10800
DENSIDAD A 25° C	1,047	1,047	1,047	1,045	1,049
HUMEDAD	0,022	0,025	0,029	0,024	0,016
RENDIMIENTO	94,60	94,34	93,59	93,78	95,21
D(0,1)	0,17	0,17	0,17	0,17	0,16
D(0,5)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,27
D(0,9)	0,54	0,56	0,56	0,56	0,48
MODA	0,29	0,28	0,28	0,28	0,27
PARTICULA MAXIMA	1,23	1,23	1,23	1,23	0,81

TABLA 4.41
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE POLIMERO ESTABILIZANTE

A-F.135 %SOLIDOS = 43		TRANSFERIDOR = TCBM			
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5
ALCUPOL F-135	51,25%	52,25%	52,75%	53,25%	54,25%
ESTABILIZANTE TIPO	5,00%	4,00%	3,50%	3,00%	2,00%
ESTIRENO	29,00%	29,00%	29,00%	29,00%	29,00%
ACRILONITRILO	14,00%	14,00%	14,00%	14,00%	14,00%
TCBM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110
POLIMERO					
VISCOSIDAD A 25° C	8780	7370	7130	6640	7700
DENSIDAD A 25° C	1,049	1,050	1,050	1,049	1,049
HUMEDAD	0,033	0,022	0,022	0,044	0,040
RENDIMIENTO	93,14	92,00	94,56	94,20	94,31
D(0,1)	0,17	0,17	0,18	0,19	0,17
D(0,5)	0,29	0,30	0,34	0,39	0,30
D(0,9)	0,51	0,54	0,74	0,80	0,54
MODA	0,28	0,28	0,32	0,40	0,29
PARTICULA MAXIMA	1,00	1,00	1,86	1,51	1,00

4.11. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL INICIADOR DE POLIMERIZACIÓN

Aunque previamente (Apartados 4.4 y 5.4) se llegó a la conclusión de que el iniciador de polimerización más aconsejable era el ABIN, dada la gran importancia industrial de los poliésteres poliméricos con el Alcupol F-148 como base, con un 40 % de contenido de sólidos, se consideraron también en este caso los otros dos iniciadores: el Trigonox 21S y el Luperox 533-M-65.

Las Tablas 4.42 y 4.43 corresponden a la serie de experimentos realizados con el Alcupol F-148 como base, con un contenido de sólidos del 40 %, para los dos transferidores de cadena NDDM y TCBM, para un intervalo de concentraciones en peso de ABIN del 0,25 al 1 %.

TABLA 4.42
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL INICIADOR DE POLIMERIZACION (ABIN)

A-F.148	%SOLIDOS = 40		TRANSFERIDOR = NDDM			
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5	6
ALCUPOL F-148	55,25%	55,50%	55,75%	55,875%	55,9375%	56,00%
ESTABILIZANTE TIPO	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILO	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	1,00%	0,75%	0,50%	0,375%	0,3125%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110	110
POLIMERO						
VISCOSIDAD A 25° C	8300	7700	5890	5895	5630	5430
DENSIDAD A 25° C	1,041	1,041	1,041	1,041	1,041	1,041
HUMEDAD	0,022	0,034	0,024	0,024	0,027	0,030
RENDIMIENTO	93,71	95,75	97,88	96,34	95,84	92,50
D(0,1)	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17	0,16
D(0,5)	0,24	0,26	0,31	0,31	0,31	0,28
D(0,9)	0,38	0,42	0,56	0,55	0,55	0,52
MODA	0,25	0,26	0,29	0,29	0,29	0,29
PARTICULA MAXIMA	0,65	0,81	1,00	1,00	1,00	1,00

TABLA 4.43
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL INICIADOR DE POLIMERIZACION (ABIN)

A-F.148	%SOLIDOS = 40	TRANSFERIDOR = TCBM	
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-148	55,25%	55,75%	56,00%
ESTABILIZANTE TIPO	3,50%	3,50%	3,50%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILO	13,25%	13,25%	13,25%
TCBM	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	1,00%	0,50%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110
POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	5670	4730	3578
DENSIDAD A 25° C	1,044	1,044	1,042
HUMEDAD	0,027	0,031	0,071
RENDIMIENTO	95,04	94,94	93,20
D(0,1)	0,16	0,16	0,16
D(0,5)	0,25	0,24	0,25
D(0,9)	0,40	0,38	0,42
MODA	0,25	0,24	0,25
PARTICULA MAXIMA	0,65	0,65	0,81

Las Tablas 4.44 y 4.45 resumen la serie de experimentos llevados cabo con el Alcupol F-148 como base, con un contenido de sólidos del 40 %, con ambos transferidores de cadena NDDM y TCBM, para un intervalo de concentraciones en peso de Trigonox 21S desde el 0,15 al 0,675 % y desde el 0,25 al 0,675 % respectivamente.

TABLA 4.44
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL INICIADOR DE POLIMERIZACION (TRIGONOS 21S)

A-F.148	%SOLIDOS = 40		TRANSFERIDOR = NDDM	
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4
ALCUPOL F-148	55,575%	55,9125	56,05%	56,10%
ESTABILIZANTE TIPO	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILO	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TRIGONOX 21S	0,675%	0,3375	0,20%	0,15%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110
POLIMERO				
VISCOSIDAD A 25° C	19096	9395	6396	4760
DENSIDAD A 25° C	1,042	1,041	1,040	1,038
HUMEDAD	0,060	0,051	0,068	0,054
RENDIMIENTO	93,90	94,70	93,00	92,00
D(0,1)	0,16	0,16	0,16	0,16
D(0,5)	0,25	0,24	0,25	0,27
D(0,9)	0,41	0,39	0,42	0,47
MODA	0,25	0,25	0,25	0,27
PARTICULA MAXIMA	0,65	0,65	0,81	0,81

TABLA 4.45
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL INICIADOR DE POLIMERIZACION (TRIGONOS 21S)

A-F.148	%SOLIDOS = 40		TRANSFERIDOR = TCBM	
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4
ALCUPOL F-148	55,575%	55,75%	55,9125%	56,00%
ESTABILIZANTE TIPO	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILO	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%
TCBM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TRIGONOX 21S	0,675%	0,50%	0,3375%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110

4. Resultados Experimentales

POLIMERO				
VISCOSIDAD A 25° C	8934	6442	4672	3606
DENSIDAD A 25° C	1,044	1,042	1,041	1,040
HUMEDAD	0,042	0,045	0,071	0,027
RENDIMIENTO	93,13	93,05	92,44	91,09
D(0,1)	0,15	0,15	0,15	0,16
D(0,5)	0,23	0,24	0,25	0,28
D(0,9)	0,37	0,38	0,41	0,49
MODA	0,24	0,24	0,25	0,27
PARTICULA MAXIMA	0,65	0,65	0,65	0,81

Las Tablas 4.46 y 4.47 corresponden a la serie de experimentos realizados con el Alcupol F-148 como base, con un contenido de sólidos del 40 % para los dos transferidores de cadena, NDDM y TCBM, para un intervalo de concentraciones en peso de Luperox 533-M-65 de 0,25 al 1 %.

TABLA 4.46
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL INICIADOR DE POLIMERIZACION (LUPEROX 533M65)

A-F.148	%SOLIDOS = 40		TRANSFERIDOR = NDDM		
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5
ALCUPOL F-148	55,25%	55,55	55,75%	55,865%	56,00%
ESTABILIZANTE TIPO	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILO	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
LUPEROX 533M65	1,00%	0,70%	0,50%	0,385%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110
POLIMERO					
VISCOSIDAD A 25° C	8499	6984	5399	5281	4481
DENSIDAD A 25° C	1,040	1,039	1,039	1,039	1,038
HUMEDAD	0,050	0,052	0,078	0,039	0,051
RENDIMIENTO	97,89	97,50	93,90	94,00	93,22
D(0,1)	0,16	0,17	0,16	0,17	0,17
D(0,5)	0,27	0,29	0,29	0,29	0,30
D(0,9)	0,53	0,53	0,52	0,53	0,53
MODA	0,27	0,28	0,28	0,28	0,28
PARTICULA MAXIMA	0,81	1,00	1,00	1,00	1,00

TABLA 4.47
 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL INICIADOR DE POLIMERIZACION (LUPEROX 533M65)

A-F.148 %SOLIDOS = 40 TRANSFERIDOR = TCBM

MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5
ALCUPOL F-148	55,25%	55,55	55,75%	55,865%	56,00%
ESTABILIZANTE TIPO	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILO	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%
TCBM	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
LUPEROX 533M65	1,00%	0,70%	0,50%	0,385%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110
POLIMERO					
VISCOSIDAD A 25° C	5252	4596	4384	3715	1948
DENSIDAD A 25° C	1,044	1,042	1,042	1,041	1,033
HUMEDAD	0,090	0,025	0,034	0,067	0,027
RENDIMIENTO	95,27	94,34	94,40	92,54	79,90
D(0,1)	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17
D(0,5)	0,27	0,29	0,29	0,29	0,31
D(0,9)	0,47	0,51	0,51	0,53	0,56
MODA	0,27	0,28	0,28	0,28	0,30
PARTICULA MAXIMA	0,81	0,81	1,00	1,00	1,00

La Tabla 4.48 resume la serie de experimentos llevados a cabo con el Alcupol F-154 como base, el transferidor de cadena NDDM con una concentración en peso de 0,50 %, para un intervalo de concentraciones de ABIN de 0,50 al 1 %.

TABLA 4.48
 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL INICIADOR DE POLIMERIZACION (ABIN)

A-F.154 %SOLIDOS = 30 TRANSFERIDOR = NDDM

MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-154	66,70%	66,95%	66,20%
ESTABILIZANTE TIPO	2,00%	2,00%	2,00%
ESTIRENO	17,00%	17,00%	17,00%
ACRILONITRILO	13,00%	13,00%	13,00%
NDDM	0,30%	0,30%	0,30%
ABIN	1,00%	0,75%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110

4. Resultados Experimentales

POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	3400	3550	2650
DENSIDAD A 25° C	1,044	1,044	1,042
HUMEDAD	0,048	0,052	0,041
RENDIMIENTO	96,00	96,30	95,84
D(0,1)	0,16	0,16	0,16
D(0,5)	0,25	0,26	0,25
D(0,9)	0,40	0,43	0,42
MODA	0,25	0,25	0,25
PARTICULA MAXIMA	0,65	0,81	0,81

La Tabla 4.49 corresponde a la serie de experimentos llevados a cabo con el Alcupol F-135 como base, con un contenido de sólidos del 43 %, el transferidor de cadena NDDM con una concentración en peso de 0,50 %, para un intervalo de concentraciones en peso de ABIN de 0,25 al 0,75 %.

TABLA 4.49
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL INICIADOR DE POLIMERIZACION (ABIN)

A-F.135	%SOLIDOS = 43	TRANSFERIDOR = NDDM	
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-135	52,75%	53,00%	53,25%
ESTABILIZANTE TIPO	3,00%	3,00%	3,00%
ESTIRENO	29,00%	29,00%	29,00%
ACRILONITRILO	14,00%	14,00%	14,00%
NDDM	0,50%	0,50%	0,50%
ABIN	0,75%	0,50%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110
POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	17500	12840	8750
DENSIDAD A 25° C	1,047	1,045	1,045
HUMEDAD	0,038	0,023	0,024
RENDIMIENTO	95,09	94,01	93,78
D(0,1)	0,16	0,16	0,17
D(0,5)	0,27	0,27	0,30
D(0,9)	0,48	0,46	0,56
MODA	0,27	0,26	0,28
PARTICULA MAXIMA	0,81	0,81	1,23

Finalmente, la Tabla 4.50 resume la serie de experimentos realizados con el Alcupol F-135, también con 43 % de sólidos, el transferidor de cadena TCBM con una concentración en peso de 0,625 %, para un intervalo de concentraciones en peso de ABIN de 0,25 al 0,75 %.

TABLA 4.50
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL INICIADOR DE POLIMERIZACION (ABIN)

A-F.135	%SOLIDOS = 43	TRANSFERIDOR = TCBM	
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-135	52,625%	52,875%	53,125%
ESTABILIZANTE TIPO	3,00%	3,00%	3,00%
ESTIRENO	29,00%	29,00%	29,00%
ACRILONITRILO	14,00%	14,00%	14,00%
TCBM	0,625%	0,625%	0,625%
ABIN	0,75%	0,50%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110
POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	11060	7735	6610
DENSIDAD A 25° C	1,051	1,050	1,048
HUMEDAD	0,048	0,056	0,024
RENDIMIENTO	95,15	93,12	94,18
D(0,1)	0,16	0,16	0,17
D(0,5)	0,27	0,25	0,30
D(0,9)	0,48	0,43	0,59
MODA	0,27	0,25	0,28
PARTICULA MAXIMA	0,81	0,81	1,86

4.12. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL TRANSFERIDOR DE CADENA

Finalmente, para estudiar la influencia de la concentración de los transferidores de cadena, NDDM y TCBM, se llevaron a cabo los experimentos resumidos en las Tablas 4.51 a 4.58.

Las Tablas 4.51 y 4.52 corresponden a las series de experimentos realizados con el Alcupol F-148 como base, con un contenido de sólidos del 40 %, para un intervalo de concentraciones en peso de NDDM de 0,00 al 0,50 % la primera y para el mismo intervalo de concentraciones de TCBM la segunda. Las Tablas 4.53 y 4.54 resumen la serie de experimentos llevados a cabo con el Alcupol F-148 como base, con un contenido de sólidos del 43 %, para los dos transferidores cadena NDDM y TCBM, para un intervalo de concentraciones en peso de los mismos de 0,30 al 0,50 %.

TABLA 4.51
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL TRANSFERIDOR DE CADENA (NDDM)

A-F.148	%SOLIDOS = 40		TRANSFERIDOR = NDDM			
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5	6
ALCUPOL F-148	55,75%	55,80%	55,85%	55,90%	55,95%	56,25%
ESTABILIZANTE TIPO	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILO	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%
NDDM	0,50%	0,45%	0,40%	0,35%	0,30%	0,00%
ABIN	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110	110
POLIMERO						
VISCOSIDAD A 25° C	5890	5760	6260	6730	7515	GRUMOS
DENSIDAD A 25° C	1,041	1,041	1,041	1,041	1,041	***
HUMEDAD	0,024	0,026	0,027	0,036	0,034	***
RENDIMIENTO	97,88	97,01	95,99	97,59	96,93	***
D(0,1)	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	***
D(0,5)	0,31	0,31	0,29	0,29	0,29	***
D(0,9)	0,56	0,56	0,54	0,54	0,55	***
MODA	0,29	0,29	0,28	0,28	0,28	***
PARTICULA MAXIMA	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	***

TABLA 4.52
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL TRANSFERIDOR DE CADENA (TCBM)

A-F.148	%SOLIDOS = 40		TRANSFERIDOR = TCBM		
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3	4	5
ALCUPOL F-148	56,00%	56,05%	56,10%	56,15%	56,20%
ESTABILIZANTE TIPO	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILO	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%
TCBM	0,50%	0,45%	0,40%	0,35%	0,30%
ABIN	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110
POLIMERO					
VISCOSIDAD A 25° C	3578	3793	3815	3939	4203
DENSIDAD A 25° C	1,042	1,043	1,043	1,043	1,043
HUMEDAD	0,071	0,043	0,039	0,031	0,023
RENDIMIENTO	93,20	94,79	95,50	95,59	95,94
D(0,1)	0,16	0,17	0,17	0,16	0,16
D(0,5)	0,25	0,30	0,29	0,29	0,26
D(0,9)	0,42	0,55	0,52	0,51	0,44
MODA	0,25	0,29	0,28	0,28	0,26
PARTICULA MAXIMA	0,81	1,00	1,00	1,00	0,81

TABLA 4.52 (Continuación)
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL TRANSFERIDOR DE CADENA (TCBM)

A-F.148	%SOLIDOS = 40		TRANSFERIDOR = TCBM		
MEZCLA REACCIONANTE	6	7	8	9	10
ALCUPOL F-148	56,25%	56,30%	56,35%	56,40%	56,45%
ESTABILIZANTE TIPO	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%	3,50%
ESTIRENO	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%	26,50%
ACRILONITRILO	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%	13,25%
TCBM	0,25%	0,20%	0,15%	0,10%	0,05%
ABIN	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110	110	110
POLIMERO					
VISCOSIDAD A 25° C	4663	6029	8198	21849	GRUMOS
DENSIDAD A 25° C	1,041	1,043	1,047	1,048	***
HUMEDAD	0,034	0,014	0,023	0,105	***
RENDIMIENTO	95,06	94,63	94,76	91,45	***
D(0,1)	0,16	0,16	0,16	0,22	***
D(0,5)	0,25	0,27	0,29	0,41	***
D(0,9)	0,42	0,45	0,52	0,73	***
MODA	0,25	0,26	0,28	0,45	***
PARTICULA MAXIMA	0,65	0,81	1,00	1,00	***

4. Resultados Experimentales

TABLA 4.53
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL TRANSFERIDOR DE CADENA (NDDM)

A-F.148	%SOLIDOS = 43	TRANSFERIDOR = NDDM		
MEZCLA REACCIONANTE		1	2	3
ALCUPOL F-148		53,00%	53,10%	53,20%
ESTABILIZANTE TIPO		3,00%	3,00%	3,00%
ESTIRENO		35,00%	35,00%	35,00%
ACRILONITRILO		8,00%	8,00%	8,00%
NDDM		0,50%	0,40%	0,30%
ABIN		0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL		100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)		110	110	110
POLIMERO				
VISCOSIDAD A 25° C		6645	6490	7115
DENSIDAD A 25° C		1,038	1,038	1,037
HUMEDAD		0,011	0,010	0,014
RENDIMIENTO		94,60	94,48	94,99
D(0,1)		0,18	0,18	0,17
D(0,5)		0,36	0,35	0,33
D(0,9)		0,81	0,77	0,71
MODA		0,34	0,32	0,31
PARTICULA MAXIMA		12,21	12,21	12,21

TABLA 4.54
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL TRANSFERIDOR DE CADENA (TCBM)

A-F.148	%SOLIDOS = 43	TRANSFERIDOR = TCBM		
MEZCLA REACCIONANTE		1	2	3
ALCUPOL F-148		53,00%	53,10%	53,20%
ESTABILIZANTE TIPO		3,00%	3,00%	3,00%
ESTIRENO		35,00%	35,00%	35,00%
ACRILONITRILO		8,00%	8,00%	8,00%
TCBM		0,50%	0,40%	0,30%
ABIN		0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL		100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)		110	110	110
POLIMERO				
VISCOSIDAD A 25° C		5785	6375	6960
DENSIDAD A 25° C		1,041	1,039	1,039
HUMEDAD		0,010	0,014	0,019
RENDIMIENTO		94,73	94,99	94,26
D(0,1)		0,19	0,18	0,17
D(0,5)		0,39	0,36	0,33
D(0,9)		0,89	0,79	0,71
MODA		0,38	0,34	0,30
PARTICULA MAXIMA		12,21	12,21	9,91

Las Tablas 4.55 y 4.56 corresponden a la serie de experimentos realizados con el Alcupol F-154 como base, con un contenido de sólidos del 30 %, para los dos transferidores de cadena NDDM y TCBM, para un intervalo de concentraciones en peso de los mismos de 0,20 al 0,30 %.

TABLA 4.55
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL TRANSFERIDOR DE CADENA (NDDM)

A-F.154	%SOLIDOS = 30	TRANSFERIDOR = NDDM		
MEZCLA REACCIONANTE		1	2	3
ALCUPOL F-154		67,20%	67,25%	67,30%
ESTABILIZANTE TIPO		2,00%	2,00%	2,00%
ESTIRENO		17,00%	17,00%	17,00%
ACRILONITRILO		13,00%	13,00%	13,00%
NDDM		0,30%	0,25%	0,20%
ABIN		0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL		100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)		110	110	110
POLIMERO				
VISCOSIDAD A 25° C		2650	2650	2970
DENSIDAD A 25° C		1,042	1,042	1,042
HUMEDAD		0,041	0,016	0,024
RENDIMIENTO		95,84	95,10	96,08
D(0,1)		0,16	0,17	0,17
D(0,5)		0,25	0,31	0,31
D(0,9)		0,42	0,59	0,60
MODA		0,25	0,30	0,30
PARTICULA MAXIMA		0,81	1,23	1,23

TABLA 4.56
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL TRANSFERIDOR DE CADENA (TCBM)

A-F.154	%SOLIDOS = 30	TRANSFERIDOR = TCBM		
MEZCLA REACCIONANTE		1	2	3
ALCUPOL F-154		67,20%	67,25%	67,30%
ESTABILIZANTE TIPO		2,00%	2,00%	2,00%
ESTIRENO		17,00%	17,00%	17,00%
ACRILONITRILO		13,00%	13,00%	13,00%
TCBM		0,30%	0,25%	0,20%
ABIN		0,50%	0,50%	0,50%
TOTAL		100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)		110	110	110

4. Resultados Experimentales

POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	2140	2365	2830
DENSIDAD A 25° C	1,045	1,044	1,044
HUMEDAD	0,020	0,015	0,014
RENDIMIENTO	95,75	95,31	96,08
D(0,1)	0,16	0,16	0,17
D(0,5)	0,28	0,28	0,30
D(0,9)	0,48	0,48	0,60
MODA	0,27	0,27	0,28
PARTICULA MAXIMA	0,81	0,81	1,51

Por ultimo, las Tablas 4.57 y 4.58 resumen la serie de experimentos realizados con el Alcupal F-135 como base, con un contenido de sólidos del 43 %, para los dos transferidores de cadena NDDM y TCBM, para un intervalo de concentraciones en peso los mismos de 0,50 al 0,75 %.

TABLA 4.57
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL TRANSFERIDOR DE CADENA (NDDM)

A-F.135	%SOLIDOS = 43		TRANSFERIDOR = NDDM
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-135	53,00%	53,125%	53,25%
ESTABILIZANTE TIPO	3,00%	3,00%	3,00%
ESTIRENO	29,00%	29,00%	29,00%
ACRILONITRILO	14,00%	14,00%	14,00%
NDDM	0,75%	0,625%	0,50%
ABIN	0,25%	0,25%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110
POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	10640	8240	8750
DENSIDAD A 25° C	1,047	1,044	1,045
HUMEDAD	0,022	0,015	0,024
RENDIMIENTO	93,76	96,36	93,78
D(0,1)	0,16	0,17	0,17
D(0,5)	0,29	0,30	0,30
D(0,9)	0,52	0,58	0,56
MODA	0,28	0,28	0,28
PARTÍCULA MAXIMA	1,00	1,23	1,23

TABLA 4.58
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL TRANSFERIDOR DE CADENA (TCBM)

A-F.135	%SOLIDOS = 43	TRANSFERIDOR = TCBM	
MEZCLA REACCIONANTE	1	2	3
ALCUPOL F-135	53,00%	53,125%	53,25%
ESTABILIZANTE TIPO	3,00%	3,00%	3,00%
ESTIRENO	29,00%	29,00%	29,00%
ACRILONITRILLO	14,00%	14,00%	14,00%
TCBM	0,75%	0,625%	0,50%
ABIN	0,25%	0,25%	0,25%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%
TEMPERATURA(°C)	110	110	110
POLIMERO			
VISCOSIDAD A 25° C	6840	6610	6640
DENSIDAD A 25° C	1,050	1,048	1,049
HUMEDAD	0,020	0,024	0,044
RENDIMIENTO	93,84	94,18	94,20
D(0,1)	0,22	0,17	0,19
D(0,5)	0,41	0,30	0,39
D(0,9)	0,71	0,59	0,81
MODA	0,46	0,28	0,42
PARTICULA MAXIMA	1,00	1,86	1,51

CONSIDERACIONES TEORICAS

4.13. CINÉTICA E INFLUENCIA DE LAS DISTINTAS VARIABLES SOBRE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS Y VISCOSIDAD DEL POLIOLÉTER POLIMÉRICO

En la síntesis de los polioléteres poliméricos a que nos venimos refiriendo en los apartados anteriores se ha supuesto siempre que se trataba de una polimerización con dispersión, con las características propias de la misma, es decir, monómeros solubles en el disolvente (polioléter base) y polímero insoluble en el mismo, que se mantiene disperso en su seno por la acción del polímero estabilizante.

Para comprobar claramente que el esquema cinético de esta síntesis respondía al típico de las polimerizaciones con dispersión, se desarrollaron las tres formulaciones características de polimerizaciones en disolución, con precipitación y con dispersión siguientes:

	<u>Disolución</u>	<u>Precipitación</u>	<u>Dispersión</u>
Xileno	59,50 %	----	----
Alcupol F-148	----	59,50 %	56,00 %
Polímero estab.	----	----	3,50 %
Estireno	26,50 %	26,50 %	26,50 %
Acrilonitrilo	13,25 %	13,25 %	13,25 %
NDDM	0,50 %	0,50 %	0,50 %
ABIN	0,25 %	0,25 %	0,25 %
Total	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Las polimerizaciones se llevaron a cabo a una temperatura de 80°C, ya que en el caso de una polimerización con dispersión, por una parte, de acuerdo con Barret (8), los componentes de anclaje de los polímeros estabilizantes se asocian fuertemente consigo mismos, por lo que se requiere una temperatura elevada para que resulten efectivos; por otra, la temperatura debe ser suficientemente elevada para que los agregados micelares moleculares de dicho polímero se disocien libremente. Además, la temperatura debe ser adecuada para permitir una velocidad razonable de descomposición del iniciador de polimerización y unas mínimas pérdidas por evaporación de los monómeros.

Durante las polimerizaciones se midieron las progresivas conversiones, analizándose sucesivas mezclas por DSC. En la Tabla 4.59 se resumen los resultados.

Tabla 4.59

<u>Tiempo</u>	<u>Disolución</u>	<u>% de Conversión</u>	
		<u>Precipitación</u>	<u>Dispersión</u>
5	3,1	0,0	0,0
10	13,8	0,6	0,0
15	24,4	2,1	0,3
20	33,5	4,7	1,4
25	41,8	8,7	3,5
30	49,8	13,9	6,9
35	56,5	19,4	12,0
40	61,9	25,0	17,4
45	66,9	31,0	23,1
50	71,8	37,6	29,6
55	75,7	44,9	37,2
60	79,0	53,3	46,6
65	82,2	62,5	58,1
70	85,0	72,4	71,9
75	87,3	82,0	85,5
80	89,9	89,4	93,4
85	92,1	93,8	96,8
90	93,9	96,4	98,5
95	95,1	98,0	99,4
100	96,2	99,0	99,8
105	97,4	99,6	100,0
110	99,0	99,9	100,0
115	100,0	100,0	100,0

Comprobada la polimerización con dispersión se realizaron dos series de experimentos, la primera meramente de carácter cinético para comprobar la influencia de las concentraciones de monómeros, de polímero estabilizante y del iniciador de la polimerización y la segunda a fin de investigar la influencia sobre el tamaño de las partículas y la viscosidad del polioléter polimérico resultante de la viscosidad del polioléter base, de la viscosidad y de la concentración del polímero estabilizante, de la concentración de monómeros y también de la concentración de iniciador.

4. Resultados Experimentales

a) Serie cinética

Se realizaron los siguientes experimentos para investigar la influencia de la variación de la concentración de monómeros: 20, 25 y 30 %, de acuerdo con las siguientes formulaciones:

	<u>20 % monómeros</u>	<u>25 % monómeros</u>	<u>30 % monómeros</u>
Alcupol F-148	75,75 %	70,75 %	65,75 %
Polímero estab.	3,50 %	3,50 %	3,50 %
Estireno	13,33,00 %	16,66 %	20,00 %
Acrilonitrilo	6,67 %	8,34 %	10,00 %
NDDM	0,50 %	0,50 %	0,50 %
ABIN	0,25 %	0,25 %	0,25 %
Total	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Los resultados se resumen en la Tabla 4.60

Tabla 4.60
% de Conversión

<u>Tiempo</u>	<u>20 % monómeros</u>	<u>25 % monómeros</u>	<u>30 % monómeros</u>
5	0,1	0,1	0,0
10	1,2	1,0	0,4
15	3,1	3,0	2,3
20	5,8	6,1	6,8
25	8,9	11,0	14,8
30	13,8	18,6	25,6
35	24,8	29,5	41,4
40	34,6	45,6	68,3
45	52,0	67,9	85,4
50	66,8	81,6	90,7
55	74,8	88,3	93,6
60	84,0	92,5	95,3
65	88,2	95,2	96,8
70	94,2	97,0	97,6
75	96,8	98,2	98,3
80	98,3	99,0	98,7
85	98,8	99,5	99,1
90	99,2	99,7	99,4
95	99,5	99,8	99,6
100	99,9	99,9	99,8
105	100,0	100,0	99,9
110	100,0	100,0	100,0
115	100,0	100,0	100,0
120	100,0	100,0	100,0

Se investigó la influencia de la variación de la concentración de polímero estabilizante, mediante experimentos con tres concentraciones del mismo: 1 %, 3 % y 5 %, de acuerdo con las siguientes formulaciones:

	<u>1 % Polímero estabilizante</u>	<u>3 % Polímero estabilizante</u>	<u>5 % Polímero estabilizante</u>
Alcupol F-148	58,50 %	56,50 %	54,50 %
Polímero estab.	1,00 %	3,00 %	5,00 %
Estireno	26,50 %	26,50 %	26,50 %
Acrilonitrilo	13,25 %	13,25 %	13,25 %
NDDM	0,50 %	0,50 %	0,50 %
ABIN	0,25 %	0,25 %	0,25 %
Total	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.61

Tabla 4.61
% de Conversión

Tiempo	<u>1 % Polímero estabilizante</u>	<u>3 % Polímero estabilizante</u>	<u>5 % Polímero estabilizante</u>
5	0,0	0,0	0,0
10	0,0	0,2	0,1
15	0,2	0,6	0,7
20	1,1	1,4	2,2
25	2,6	3,1	4,9
30	5,2	5,9	9,2
35	9,2	10,2	14,6
40	14,3	15,3	20,7
45	19,5	20,8	27,7
50	25,1	27,0	36,2
55	31,3	34,3	46,6
60	38,2	42,9	59,4
65	46,4	53,2	74,2
70	55,9	65,5	86,8
75	66,8	78,7	92,4
80	78,5	88,5	95,1
85	88,4	93,2	96,7
90	93,7	95,7	97,8
95	96,4	97,3	98,6
100	98,0	98,4	99,1
105	99,0	99,2	99,5
110	99,6	99,7	99,8
115	99,9	99,9	99,9
120	100,0	100,0	100,0

4. Resultados Experimentales

Finalmente se investigó la influencia de la concentración del iniciador de polimerización, ABIN, a concentraciones de 0,25 %, 0,50 % y 0,75 % en peso, de acuerdo con las siguientes formulaciones:

	<u>0,25 % ABIN</u>	<u>0,50 % ABIN</u>	<u>0,75 % ABIN</u>
Alcupol F-148	56,00 %	55,75 %	55,50 %
Polímero estab.	3,50 %	3,50 %	3,50 %
Estireno	26,50 %	26,50 %	26,50 %
Acrilonitrilo	13,25 %	13,25 %	13,25 %
NDDM	0,50 %	0,50 %	0,50 %
ABIN	0,25 %	0,50 %	0,75 %
Total	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Los resultados se resumen en la Tabla 4.62

Tabla 4.62
% de Conversión

<u>Tiempo</u>	<u>0,25 % ABIN</u>	<u>0,50 % ABIN</u>	<u>0,75 % ABIN</u>
0	0,0	0,0	0,0
5	0,0	0,2	1,0
10	0,0	2,1	5,3
15	0,8	6,1	13,0
20	2,6	12,5	23,1
25	5,7	20,1	37,2
30	10,3	29,2	59,2
35	15,7	41,4	86,8
40	21,7	58,4	95,5
45	28,5	79,6	97,9
50	36,7	90,6	98,9
55	46,8	94,2	99,3
60	59,1	96,0	99,4
65	73,6	97,1	99,6
70	86,1	97,8	99,7
75	92,0	98,3	99,8
80	94,7	98,7	99,9
85	96,5	98,9	100,0
90	97,6	99,2	100,0
95	98,5	99,4	100,0
100	99,1	99,5	100,0
105	99,6	99,6	100,0
110	99,9	99,8	100,0
115	100,0	99,9	100,0
120	100,0	100,0	100,0

b) Tamaño de las partículas y viscosidad del poliéster poliméricoi) Influencia de la viscosidad (Peso molecular) del poliéster base

Se llevó a cabo la misma reacción con los tres poliésteres base, de acuerdo con las formulaciones siguientes

<u>Materia prima</u>	<u>Poliéster 1</u>	<u>Poliéster 2</u>	<u>Poliéster 3</u>
Alcupol F-154	56,00 %	---	---
Alcupol F-148	---	56,00 %	---
Alcupol F-135	---	---	---
Polímero estab.	3,50 %	3,50 %	3,50 %
Estireno	26,50 %	26,50 %	26,50 %
Acrilonitrilo	13,25 %	13,25 %	13,35 %
NDDM	0,50 %	0,50 %	0,50 %
ABIN	0,25 %	0,25 %	0,25 %
TOTAL	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Temperatura de polimerización 110°C

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.63

TABLA 4.63

<u>Parámetro</u>	<u>Poliéster 1</u>	<u>Poliéster 2</u>	<u>Poliéster 3</u>
Visc. a 25°C	4286	5430	7568
D(0,1) micras	0,15	0,15	0,15
D(0,5) micras	0,25	0,25	0,25
D(0,9) micras	0,41	0,40	0,41
Moda micras	0,25	0,25	0,25
P.máx. micras	0,65	0,65	0,65

ii) Influencia de la viscosidad (Peso molecular) del polímero estabilizante

Se utilizó la siguiente formulación en la que sólo se modificaba de una a otra el tipo de polímero estabilizante a estudiar:

4. Resultados Experimentales

Alcupol F-148	55,50 %
Polímero estab.	4,00 %
Estireno	26,50 %
Acrilonitrilo	13,25 %
NDDM	0,50%
ABIN	0,25 %
TOTAL	100,00 %

Temperatura de polimerización 110°C

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.64, descrita a continuación:

TABLA 4.64

Viscosid. Polímero estabil.	Viscosid. poliéster polimérico	D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	Moda	P.máx
<u>C.p.s a 25°C</u>				<u>Micras</u>		
712	5980	0,25	0,51	0,91	0,57	4,30*
1214	6174	0,24	0,47	0,82	0,55	4,30*
2199	4939	0,24	0,57	1,00	0,81	1,86
3333	4813	0,16	0,24	0,38	0,24	0,65
3650	5700	0,15	0,24	0,37	0,24	0,65
4500	5800	0,16	0,24	0,37	0,24	0,65
5400	7160	0,15	0,24	0,37	0,24	0,65
6420	8500	0,15	0,23	0,37	0,24	0,65
7985	9559	0,15	0,25	0,40	0,25	0,65

* Distribuciones bimodales

iii) Influencia de la concentración de polímero estabilizante

Para ello se prepararon las siguientes formulaciones:

Alcupol F-148	52,50-56,50 %
Polímero estab.	7,00-3,00 %
Estireno	26,50 %
Acrilonitrilo	13,25 %
NDDM	0,50 %
ABIN	0,25 %
TOTAL	100,00 %

Temperatura de polimerización 110°C

Los resultados se resumen en la Tabla 4.65, que se describe a continuación:

TABLA 4.65

% Polim. estab.	Viscosidad C.p.s a 25°C	D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	Moda	P.max
7	10519	0,15	0,24	0,39	0,24	0,65
6	8654	0,15	0,23	0,36	0,24	0,65
5	7113	0,15	0,23	0,37	0,24	0,65
4	5800	0,17	0,28	0,50	0,27	1,00
3,5	5430	0,16	0,28	0,52	0,27	1,00
3	5250	0,17	0,29	0,52	0,28	1,00

iv) Influencia de la concentración de monómeros

Se llevaron a cabo las polimerizaciones correspondientes a las formulaciones indicadas a continuación:

Alcupol F-148	90,75-55,75 %
Polímero estab.	3,50 %
Estireno/Acrilonitrilo	5,00-40,00 % (S/ACN 2/1)
NDDM	0,50 %
TCBM	0,25 %
TOTAL	100,00 %
Temperatura de polimerización 110°C	

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.66

TABLA 4.66

% Monómeros en peso	Viscosidad 25°C (cps)	D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	Moda	P.máx
5	831	0,15	0,22	0,33	0,23	0,53
10	990	0,15	0,22	0,32	0,21	0,53
15	1203	0,15	0,22	0,32	0,22	0,53
20	1500	0,15	0,22	0,33	0,23	0,53
25	1980	0,15	0,23	0,36	0,24	0,65
30	2763	0,16	0,24	0,40	0,25	0,65
35	3822	0,15	0,24	0,39	0,25	0,65
40	5430	0,16	0,28	0,52	0,27	1,00

v) Influencia de la concentración de iniciador ABIN

Se llevaron a cabo las polimerizaciones correspondientes a las formulaciones indicadas a continuación:

Alcupol F-148	55,9375-55,25 %
Polímero estab.	3,50 %
Estireno	26,50 %
Acrilonitrilo	13,25 %
NDDM	0,50 %
ABIN	0,3125-1,00 %
TOTAL	100,00 %

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.67.

Tabla 4.67

<u>% NDDM</u> <u>en peso</u>	<u>Viscosidad</u> <u>25°C (cps)</u>	<u>D(0,1)</u>	<u>D(0,5)</u>	<u>D(0,9)</u> <u>Micras</u>	<u>Moda</u>	<u>P.max.</u>
1,00	8300	0,16	0,24	0,38	0,25	0,65
0,75	7700	0,16	0,26	0,42	0,26	0,81
0,50	5890	0,17	0,31	0,56	0,29	1,00
0,375	5895	0,17	0,31	0,55	0,29	1,00
0,3125	5630	0,17	0,31	0,55	0,29	1,00

4.14. EVOLUCIÓN DE LAS PARTÍCULAS Y MORFOLOGÍA DE LAS MISMAS

Ya se ha caracterizado en el Apartado 2 la polimerización con dispersión. La cinética de la nucleación de las partículas y el crecimiento de las mismas para una variada gama de polimerizaciones con dispersión en medios orgánicos ha sido investigada por Barret y Thomas (1). En una polimerización con dispersión típica, los monómeros, el estabilizante de la dispersión y el iniciador forman una disolución homogénea en el medio de reacción. Al calentar a la temperatura de polimerización, comienza la reacción en disolución para formar oligómeros radicales que precipitan para formar núcleos, que al asociarse con el estabilizante quedan estéricamente estabilizados. En las primeras etapas de la polimerización, la formación de partículas primarias por nucleación homogénea, puede reducirse repentinamente debido a la agregación de las mismas, lo que a vez, origina una disminución de la velocidad de captura de oligómeros por ellas, creándose las condiciones idóneas de renucleación y formación de nuevas partículas. El umbral de polimerización anterior a la precipitación es suficientemente bajo para que casi todos los radicales oligoméricos formen núcleos o sean capturados por las partículas antes que los radicales originen reacciones de terminación. Los monómeros son absorbidos de la disolución por la fase dispersa por lo que casi toda la polimerización tiene lugar en el interior de las partículas hinchadas. La viscosidad en el interior de las mismas se incrementa y la velocidad de reacción se acelera rápidamente debido a la reducción en la velocidad de terminación. Los estudios cinéticos indican que este aumento de la velocidad de reacción se aproxima mucho al correspondiente a la velocidad de reacción durante la polimerización en bloque a elevadas conversiones.

La comparación de las velocidades de la polimerización con dispersión, con las de polimerización con precipitación y en disolución ya se ha considerado en el apartado anterior.

Una consecuencia de la similitud con la polimerización en bloque es la independencia de la velocidad de reacción del tamaño de partícula, característica típica de las polimerizaciones en emulsión. Por otra parte, el monómero, que en muchos casos resulta un buen disolvente para su polímero, se encuentra presente en el medio de dispersión y al principio de la polimerización puede influenciar notablemente la etapa de nucleación.

4. Resultados Experimentales

En nuestro caso a fin de investigar la nucleación se diseñaron tres tipos de experimentos:

- a) Evolución de las partículas para diversos tiempos de adición de la solución iniciadora, a fin de observar si se originaban distintos tamaños de partículas.
 - b) Evolución de las partículas "in situ", a fin de observar la evolución del tamaño de partícula durante la adición de la solución iniciadora.
 - c) Morfología de las partículas SAN, para lo que se realizó un estudio detallado, por Microscopía electrónica SEM, de las partículas de Copolímero SAN formadas después de 8 horas de la adición de la solución iniciadora.
- a) Evolución de las partículas para diversos tiempos de adición de la solución iniciadora.

Se llevaron a cabo dos experimentos con tiempos de adición de la solución iniciadora (constituida por monómeros, iniciador de polimerización y transferidor de cadena), de 3 y 8 horas respectivamente con objeto de poder observar la posible influencia del tiempo en la nucleación de las partículas. Se estudió una vez más la siguiente formulación:

Alcupol F-148	56,00 %
Polímero estabilizante	3,50 %
Estireno	26,50 %
Acrilonitrilo	13,25 %
NDDM	0,50 %
ABIN	0,25 %
TOTAL	100,00 %

A intervalos de 20, 60, 120 y 180 minutos cuando la adición de la solución iniciadora duró tres horas y a la 1ª y sucesivas horas cuando la adición duró 8 horas, se tomaron muestras del reactor de 5 cc de volumen, a las que se añadieron unas gotas de solución etanólica de hidroquinona para detener la polimerización, determinándose en las mismas los tamaños de partícula por LASER y Microscopía Electrónica.

Los resultados se encuentran resumidos en las Tablas 4.68 y 4.69.

Tabla 4.68 (Tiempo de adición de la S.I. = 3 horas)

Tiempo minutos	S.I. Añadida %	LASER					Microscopía Electrónica		
		D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	Moda	P.Max.	Diámetro Mínimo	Diámetro Máximo	Perímetro
		Micras	Micras	Micras	Micras	Micras	Micras	Micras	Micras
20	5,17	0,16	0,23	0,35	0,24	0,53	0,0921	0,1083	0,3440
60	15,5	0,15	0,23	0,36	0,24	0,65	0,2480	0,2776	0,8573
120	31,0	0,15	0,25	0,41	0,25	0,65	0,2965	0,3141	1,0356
180	46,5	0,16	0,26	0,45	0,26	0,81	0,3350	0,3398	1,1744

Tabla 4.69 (Tiempo de adición de la S.I. = 8 horas)

Tiempo horas	S.I. Añadida %	Microscopía Electrónica							
		D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	Moda	P.Max.	Diámetro Mínimo	Diámetro máximo	Perímetro
		Micras	Micras	Micras	Micras	Micras	Micras	Micras	Micras
1	5,81	0,21	0,29	0,67	0,42	1,00	*	*	*
2	11,625	0,15	0,22	0,32	0,23	0,53	0,2452	0,2656	0,8392
3	17,44	0,15	0,23	0,35	0,24	0,53	0,2324	0,2609	0,9011
4	23,25	0,16	0,24	0,37	0,24	0,65	0,2708	0,3016	0,9630
5	29,06	0,15	0,24	0,39	0,24	0,65	0,2581	0,2786	0,8837
6	34,88	0,15	0,24	0,39	0,25	0,65	0,2581	0,2971	0,8936
7	40,69	0,16	0,25	0,43	0,25	0,81	0,3093	0,3071	1,0687
8	46,50	0,16	0,26	0,45	0,26	0,81	0,3350	0,3181	1,1231

* No se apreció tamaño de partícula

b) Evolución de las partículas "in situ"

En un reactor de una capacidad de 850 c.c, provisto de sistema de agitación magnético, camisa calefactora, serpentín de enfriamiento y con una abertura inferior por la que puede pasar un rayo LASER, se llevaron a cabo con un tiempo de adición de la solución iniciadora de tres horas y a una temperatura de polimerización de 110°C las siguientes polimerizaciones en disolución, con precipitación y con dispersión:

	<u>Disolución</u>	<u>Precipitación</u>	<u>Dispersión</u>
Xileno	59,50 %	-----	-----
Alcupol F-148	-----	59,50 %	56,00 %
Polímero estab.	0,00 %	-----	3,50 %
Estireno	26,50 %	26,50 %	26,50 %
Acrilonitrilo	13,25 %	13,25 %	13,25 %
NDDM	0,50 %	0,50 %	0,50 %
ABIN	0,25 %	0,25 %	0,25 %
TOTAL	100,00 %	100,00 %	100,00 %

La evolución de las partículas fue seguido directamente por medidas de la intensidad del rayo Laser y los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla 4.70.

Tabla 4.70

<u>Tiempo</u>	<u>Disolución</u>	<u>Precipitación</u>	<u>Dispersión</u>
Minutos	Int. Laser	Int. Laser	Int. Laser
0	0,26	0,23	0,30
5	0,26	0,23	0,30
10	0,26	0,23	0,30
14	0,26	0,19	0,30
15	0,26	0,15	0,30
16	0,26	0,10	0,30
17	0,26	0,05	0,30
18	0,26	0,03	0,30
19	0,26	0,01	0,30
20	0,26	0,00	0,30
24	0,26	0,00	0,30
26	0,26	0,00	0,30
28	0,26	0,00	0,28
30	0,26	0,00	0,25
32	0,26	0,00	0,24
34	0,26	0,00	0,20
36	0,26	0,00	0,20
38	0,26	0,00	0,19
40	0,26	0,00	0,19
42	0,26	0,00	0,17
44	0,26	0,00	0,17
46	0,26	0,00	0,16
48	0,26	0,00	0,16
50	0,26	0,00	0,16
60	0,26	0,00	0,16
90	0,26	0,00	0,16
120	0,26	0,00	0,16
150	0,26	0,00	0,16
180	0,26	0,00	0,16

Como lo que se estaba midiendo en el reactor era una intensidad luminosa, para tener una idea de la magnitud de las partículas formadas se tomaron muestras de la polimerización con dispersión, de forma análoga a lo

4. Resultados Experimentales

indicado en el apartado anterior y se procedió a estimar su tamaño por la técnica de dispersión de luz cuasielástica, debido a que la misma permite apreciar tamaños de partícula del orden de nanómetros. Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla 4.71.

Tabla 4.71

<u>Tiempo (minutos)</u>	<u>Tamaño medio (nanómetros)</u>
0	0
20	0
24	0
28	80
32	114
36	120
38	121
42	133
46	136
60	136

c) Morfología de las partículas de SAN

Para estudiarla morfología de las partículas de SAN se realizó un estudio detallado por Microscopía electrónica SEM de las correspondientes al producto obtenido después de ocho horas de adición de la solución iniciadora. Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla 4.72.

Tabla 4.72

Parámetro	Parámetro estadístico			
	Media	Mediana	Moda	Desviación
Area superficial(μm)	0,089791	0,089995	0,086960	0,024932
Perímetro(μm)	1,102740	1,116870	1,123090	0,162917
Perímetro convexo(μm)	0,861535	0,870215	0,685690	0,152783
Dia. máximo(μm)	0,348553	0,351190	0,318120	0,050659
Dia. mínimo(μm)	0,311072	0,312320	0,334950	0,048790
Factor circular	0,909664	0,910860	0,909530	0,020186
Factor elongación	0,891443	0,898770	0,931980	0,037671
Factor rugosidad	0,779279	0,779475	0,780440	0,055082

4.15. ACTUACIÓN DEL POLÍMERO ESTABILIZANTE

La función del polímero estabilizante en una dispersión es formar una capa polimérica solvatada por el medio dispersante sobre la superficie de las partículas. De tal forma, cada una de ellas queda envuelta por una tenue nube de cadenas poliméricas, con plena libertad de movimientos, que a su vez es miscible con la fase continua. Esta envoltura impide que las partículas entren en contacto mutuo y motiva que a la mínima distancia a que pueden aproximarse, las fuerzas de atracción entre ellas sean suficientemente pequeñas para que la energía térmica asegure la reversibilidad del contacto.

Ahora bien, el recubrimiento de las partículas del copolímero por parte del polímero estabilizante puede ser debido a una adsorción física, a una adsorción o anclaje químico o a ambas circunstancias. Por ello, se trató de elucidar cual era realmente el método de actuación del polímero estabilizante.

A tal fin nos planteamos el siguiente esquema de actuación:

- a) Separación del copolímero SAN del medio disolvente (polioléter flexible).
- b) Caracterización del copolímero SAN y del disolvente separado mediante las siguientes técnicas:
 - i) Espectroscopía I.R.
 - ii) Espectroscopía U.V.
 - iii) Cromatografía de permeabilidad de gel.
 - iv) Análisis elemental.
 - v) Espectroscopía R.M.N.
 - vi) Microscopía electrónica de transmisión.

a. Separación del copolímero SAN del disolvente (polioléter flexible)

Se emplearon dos técnicas: i) Diafiltración mediante membranas y ii) Centrifugación.

- i) Diafiltración mediante membranas.- Se obtuvieron los siguientes resultados:

4. Resultados Experimentales

- Concentrado de SAN	322 gr
- Permeado 1° (gr de Alcupol F-148)	191 gr
- Permeado 2° (gr de Alcupol F-148)	137 gr
- Permeado 3° (gr de Alcupol F-148)	127 gr
- Permeado 4 ^a (gr de Alcupol F-148)	50 gr
- Total	827 gr

ii) Centrifugación: - Los cantidades obtenidas de copolímero SAN seco fueron los siguientes:

Recipiente 1 : 3,111 gr correspondiente a un 39,38 %.

Recipiente 2 : 2,985 gr correspondiente a un 36,40 %.

Recipiente 3 : 3,258 gr correspondiente a un 34,66 %.

Recipiente 4 : 3,175 gr correspondiente a un 34,89 %.

El minibalace de materia correspondiente fue el siguiente:

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
<u>Peso inic.</u>	<u>7,9</u>	<u>8,2</u>	<u>9,4</u>	<u>9,1</u>
Resi. Seco	3,11	2,99	3,26	3,18
Lavado 1°	4,55	4,53	4,52	4,83
Lavado 2°	0,23	0,25	0,29	0,28
Lavado 3°	0,06	0,04	0,06	0,07
Lavado 4°	0,03	0,03	0,02	0,04
TOTAL	7,98	7,84	8,16	8,40

De los cuatro muestras la que ofreció una separación más clara fue la 3, por lo que se eligió la misma para la caracterización físico-química.

b) Caracterización

La caracterización estuvo enfocada a determinar los grupos químicos distintivos del polímero estabilizante respecto al polioléter flexible, es decir, la insaturación y el grupo carbonilo del ester. Para ello se recurrió en primer lugar a la espectroscopía I.R.

i) Espectroscopía I.R.- Se realizaron dos tipos de ensayos: i₁) Espectroscopía de transmisión y i₂) Espectroscopía ATR.

i₁) Se obtuvieron espectros de las muestras siguientes:

- Copolímero SAN-3, correspondiente al precipitado del recipiente 1.
- Copolímero SAN con un 30 % de ACN exento de polímero estabilizante (Procedente de la compañía Polidux S.A).
- Alcupol P-529 (Polioléter polimérico con 40 % de sólidos).
- Alcupol F-148 (Polioléter flexible).
- Polioléter procedente de las primeras aguas de lavado en recipiente 3.
- Polímero estabilizante.
- Mezcla Alcupol F-148/Polímero estabilizante 9,65/0,35.

i₂) Se obtuvieron espectros comparativos de los siguientes productos:

- Alcupol P-529.
- Alcupol P-538, polioléter polimérico con un 20 % de SAN sin polímero estabilizante.
- Polímero estabilizante
- Copolímero SAN-3.
- Polioléter procedente de las primeras aguas de lavado en el recipiente 3.

ii) Espectroscopía U.V.- Se realizaron los espectros U.V., de los siguientes productos disueltos en Acetonitrilo:

- Alcupol P-529.

4. Resultados Experimentales

- Alcupol P-525, polioléter polimérico con un 20 de SAN.
- Alcupol F-148.
- Polioléter 95005, idéntico al Alcupol P-529 pero con un 2 % de polímero estabilizante.
- Polioléter 95004, idéntico al Alcupol P-529 pero con un 7 % de polímero estabilizante.
- Polioléter 95003, idéntico al Alcupol P-529 pero con un 6 % de polímero estabilizante.
- Polímero estabilizante.

iii) Cromatografía de permeabilidad de gel.- Se intentó la posibilidad de apreciar alteraciones significativas en los pesos moleculares como consecuencia de la presencia del polímero estabilizante, realizándose cromatogramas de los siguientes productos:

- Polímero estabilizante.
- Copolímero SAN-3.
- Alcupol F-148.
- Copolímero SAN con un 30 % de ACN procedente de Polidux.
- Mezcla física de Copolímero SAN-3 con un 3 % de Polímero estabilizante.

Los pesos moleculares resultantes y los índices de homogeneidad fueron los siguientes:

Producto	Mw	Mn	I.H.
Poli. Estab.	11097	6566	1,69
Copol. SAN-3	27085	14441	1,87
Alcupol F-148	3765	3592	1,05
SAN Polidux	26077	17363	1,50
SAN/P. Estab	25273	12956	1,95

iv) Análisis elemental.- Se procedió a realizar un análisis elemental de los siguientes productos:

- Copolímero SAN-3.
- Copolímero SAN Polidux.
- Polímero estabilizante.
- Alcupol P-529.
- Alcupol F-148.

Los resultados fueron los siguientes:

Producto	C	H	N	Resto	Total
SAN-3	82,90	7,34	8,62	1,14	100
SAN-3	83,04	7,13	8,46	1,37	100
SAN Pdux	86,67	7,27	6,06	0,00	100
P.Estab.	60,46	10,96	0,43	28,15	100
P-529	70,45	9,90	4,03	15,62	100
F-148	60,82	10,12	0,24	28,82	100

v) Espectroscopía R.M.N.- Para comprobar la posible existencia de óxido de propileno y óxido de etileno en el Copolímero SAN separado en el recipiente 3 de la centrífuga se llevó a cabo un espectro R.M.N, así como también del Copolímero SAN Polidux. El resultado fue el siguiente:

<u>Muestra</u>	<u>Ox. propileno</u>	<u>Ox. etileno</u>
Copolímero SAN-3	4,41 %	1,73 %
Copolímero Polidux	0,00 %	0,00 %

4. Resultados Experimentales

vi) Microscopía de transmisión electrónica.-Con objeto de intentar observar la presencia del recubrimiento del polímero estabilizante sobre la superficie de las partículas del poliéster polimérico se realizaron una serie de fotografías de microscopía de transmisión electrónica, con un aparato JEOL TEM Modelo 2000 FX, de los siguientes productos:

- Copolímero SAN-3.
- Copolímero SAN Polidux.
- Alcupol P-529.

4.16. ESPUMACIÓN DE POLIOLÉTERES POLIMÉRICOS

Dada la aplicación principal de los poliéteres para la fabricación de espumas de poliuretano, la prueba definitiva para definir la calidad y utilidad de los mismos es su espumación con isocianato para dar lugar a tales espumas. Un poliéter puede poseer excelentes propiedades físico-químicas como, un índice de hidroxilo perfectamente definido, una distribución de pesos moleculares estrecha, un índice de acidez cero, etc; pero si su ensayo de espumación con isocianato resulta negativo el poliéter no resulta útil. Por lo tanto, el doble objetivo de esta investigación, la obtención de un poliéter polimérico con un reducido tamaño de partícula y la menor viscosidad posible, se ha de corresponder con una prueba de espumación óptima. Además, desde un punto de vista comercial deben conseguirse propiedades físicas de las espumas mejores que las alcanzables con los poliéteres flexibles convencionales, para justificar esta investigación.

A tal fin se realizaron las espumaciones para conseguir espumas de bloque correspondientes a las formulaciones siguientes:

Alcupol F-148	100	75	50	25	---
Alcupol P-529	---	25	50	75	100
Agua	4,7	4,9	4,9	5,0	5,0
Silicona L-620	1,8	1,8	1,6	1,6	1,6
Dabco 33LV	0,2	0,2	0,2	0,15	0,15
NiAx A-99	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02
Glicerina	0,35	0,35	0,35	0,25	0,25
Cloruro de Metileno	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Octoato de Estaño	0,36	0,3	0,3	0,25	0,25
Indice TDI	100	100	100	100	100
TDI 80:20	53,8	54,8	54,2	54,1	53,5

Los resultados de los ensayos físicos de las espumas obtenidas se resumen en la Tabla siguiente:

Tabla 4.73

Densidad(Kg/m ³)	18,4	17,4	17,8	18,1	18,0
R. Compresión					
al 25 % (Kpa)	2,2	2,2	3,4	4,3	4,7
al 40 % (KPa)	2,5	2,5	3,9	5,2	5,7
al 50 % (KPa)	2,8	2,9	4,6	6,1	6,8
al 65 % (KPa)	4,3	4,7	7,3	10,3	11,8
Fatiga dinámica					
H (%)	4,2	5,8	8,7	11,9	26,3
al 25 % (%)	35,3	35,0	42,4	51,2	64,8
al 40 % (%)	34,4	34,6	39,0	46,2	51,2
al 50 % (%)	30,7	31,7	36,9	41,0	47,8
al 65 % (%)	18,4	23,0	29,5	28,2	49,4
Defor. remanente					
50 % (%)	7,2	7,8	10,9	35,3	38,0
90 % (%)	68,0	24,7	51,9	59,9	70,0
R. tracción (KPa)	74	110	100	111	98
Elongación (%)	196	155	112	83	61
R. Rasgado (N/m)	745	770	638	704	412

El método de espumación está recogido en el Apéndice A-4.16.

5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

A. Fijación de los valores de determinadas variables

5.1. POLÍMERO ESTABILIZANTE

En la Tabla 4.1 se resumen los resultados alcanzados con los 15 polímeros estabilizantes ensayados. En todos los experimentos se utilizó la formulación indicada en la Tabla empleándose tanto el método de operación (1), de adición del polímero estabilizante al polioléter inicial como el método (2), en que tal adición se lleva a cabo junto con la del monómero, del iniciador de la polimerización y del transferidor de cadena.

Asimismo aunque solo se reseña una formulación en la Tabla, se varió también la concentración de los estabilizantes (entre un 1 y un 10%) y la temperatura (entre 90 y 120°C) a fin de tener seguridad sobre la solubilidad o insolubilidad de los mismos.

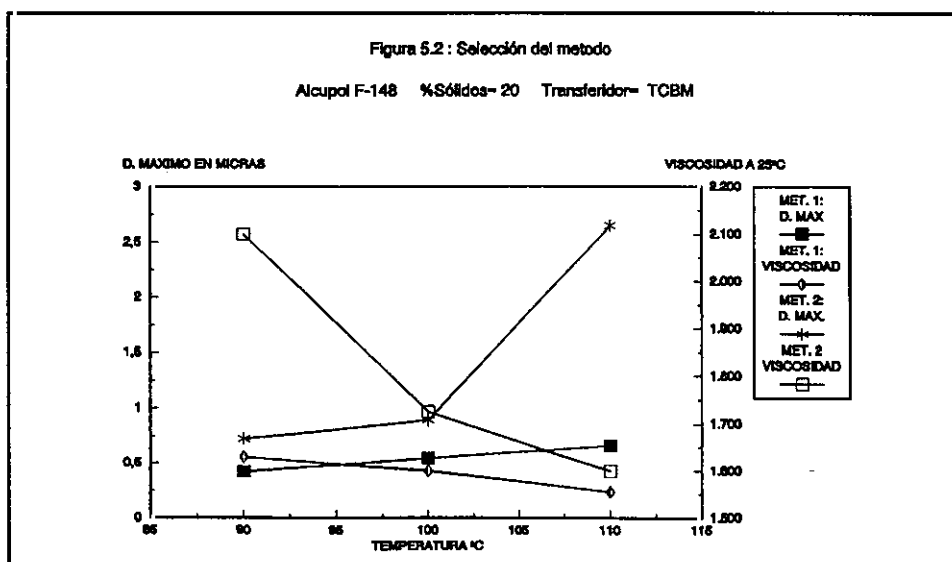
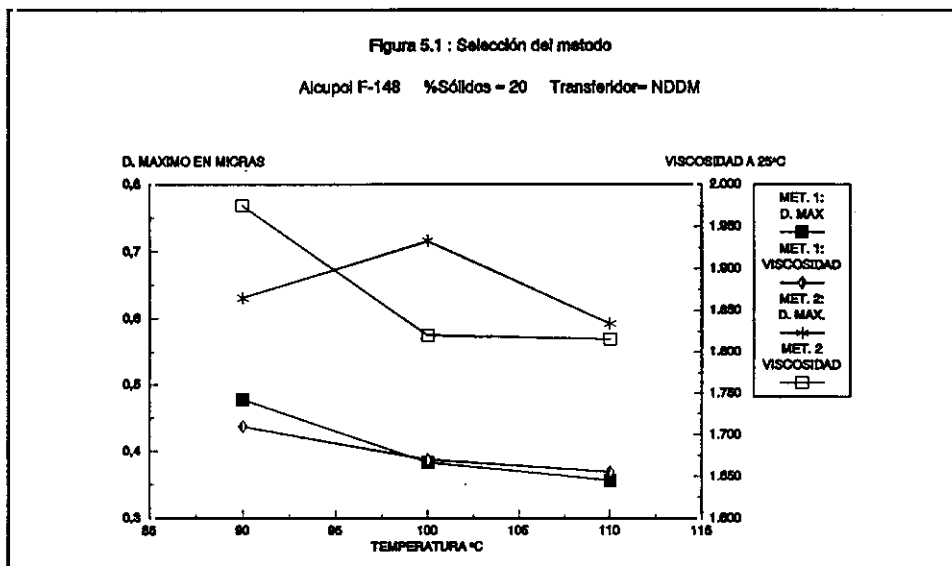
En cuanto al iniciador de polimerización y transferidor de cadena se utilizaron siempre los mismos y con iguales concentraciones ya que por la bibliografía se sabía que su influencia era secundaria frente a las restantes variables.

En la Tabla 4.1 puede apreciarse que de los 15 polímeros estabilizantes ensayados, hubo que descartar 12, bien por su insolubilidad en el medio de la polimerización con dispersión, bien por conducir a partículas de copolímero disperso superiores a 1,5 μm , límite que se fijó para los polioléteres poliméricos. De los tres que resultaron positivos: Polioli silanizado y polioli con anhídrido maleico o ácido itacónico oxipropilenados, se descartó también el primero por conducir a partículas dispersas ligeramente más grandes que los otros dos, por la elevada temperatura de su síntesis poco adecuada para las actuales condiciones de la planta de polioles de Repsol y por el precio del silano superior a los del anhídrido maleico y ácido itacónico. Los dos últimos dieron resultados prácticamente iguales, seleccionándose finalmente el polímero formado por el polioléter con anhídrido maleico oxipropilenado por razones económicas.

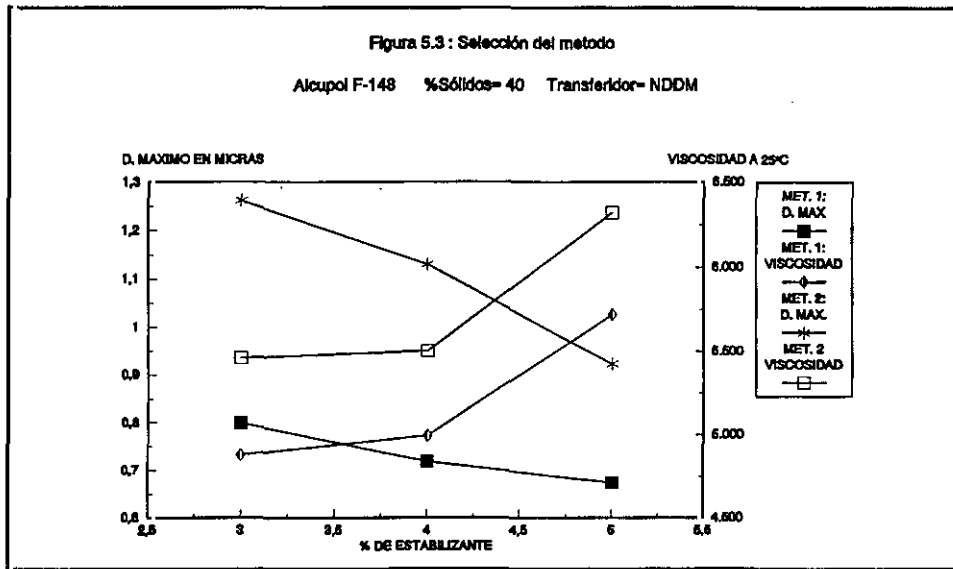
5.2. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE OPERACIÓN

En las Tablas 4.2 a 4.5 se han resumido los datos y resultados de los experimentos desarrollados para la selección del método de operación.

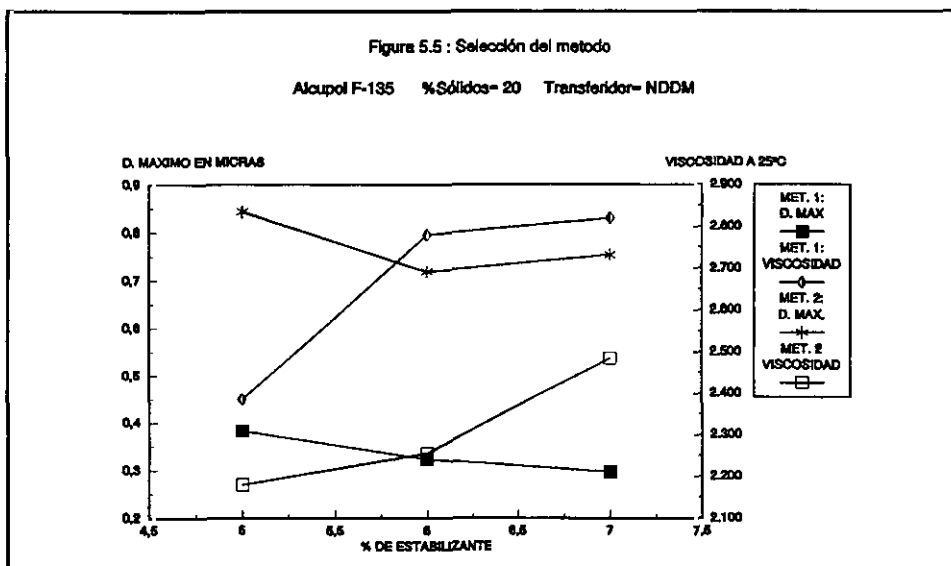
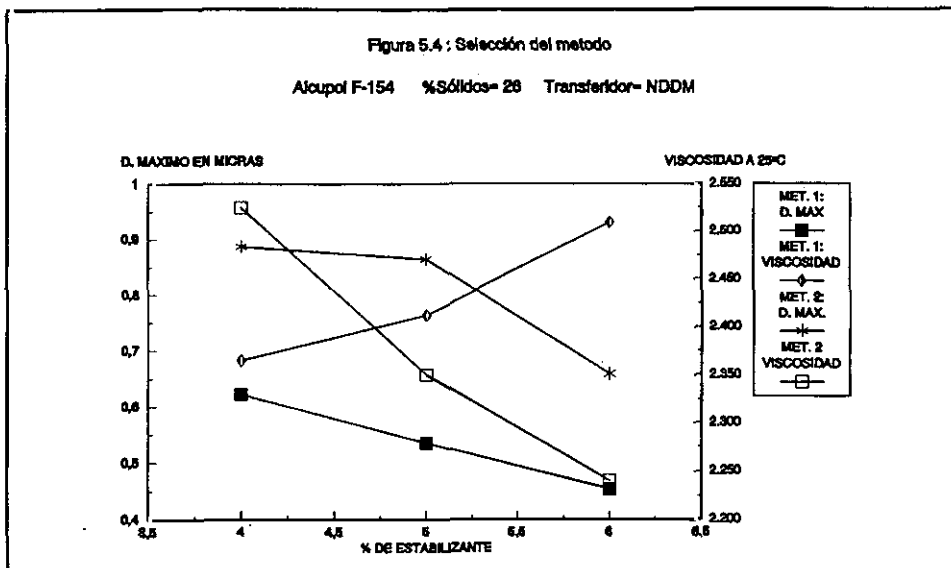
En las Figuras 5.1 y 5.2 se han representado los valores de los diámetros máximos de las partículas y de las viscosidades de los polioléteres poliméricos obtenidos frente a la temperatura en los experimentos realizados con el Alcupol F-148 que se han resumido en la Tabla 4.2. Puede observarse que tanto unos como otros, resultan menores, como es de desear, cuando se utiliza el método (1).



En la Figura 5.3, se han representado los valores de los diámetros máximos de las partículas y de las viscosidades de los polioléteres poliméricos obtenidos frente a la concentración de polímero estabilizante en los experimentos realizados también con el Alcupol F-148 que se han resumido en la Tabla 4.3. De nuevo se observa que tanto unos como otros son menores cuando se utiliza el método (1).



En las Figuras 5.4 y 5.5 se lleva a cabo la misma representación que en la figura anterior con los datos de las Tablas 4.4 y 4.5 correspondientes a los Alcupoles F-154 y F-135 como base. Una vez más se puede apreciar el menor diámetro máximo de las partículas al utilizar el método (1). En cuanto a la viscosidad del polioléter polimérico resultante, en el caso de Alcupol F-154 (figura 5.4) depende de la concentración de polímero estabilizante variada entre 4 y 6%, mientras que en el caso del Alcupol F-135 (Figura 5.5), para el que la concentración de polímero estabilizante se varía entre 5 y 7%, es marcadamente superior al utilizar el método (1).



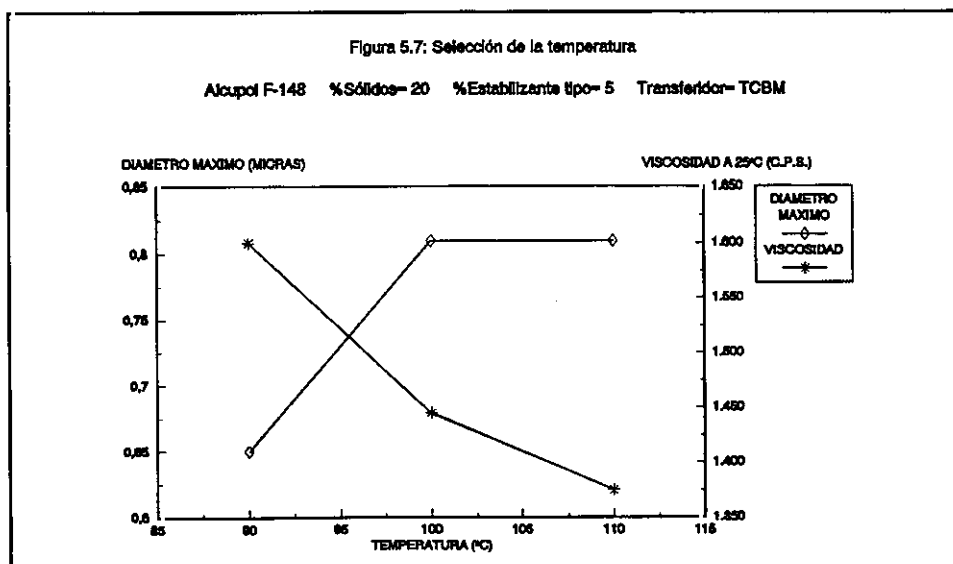
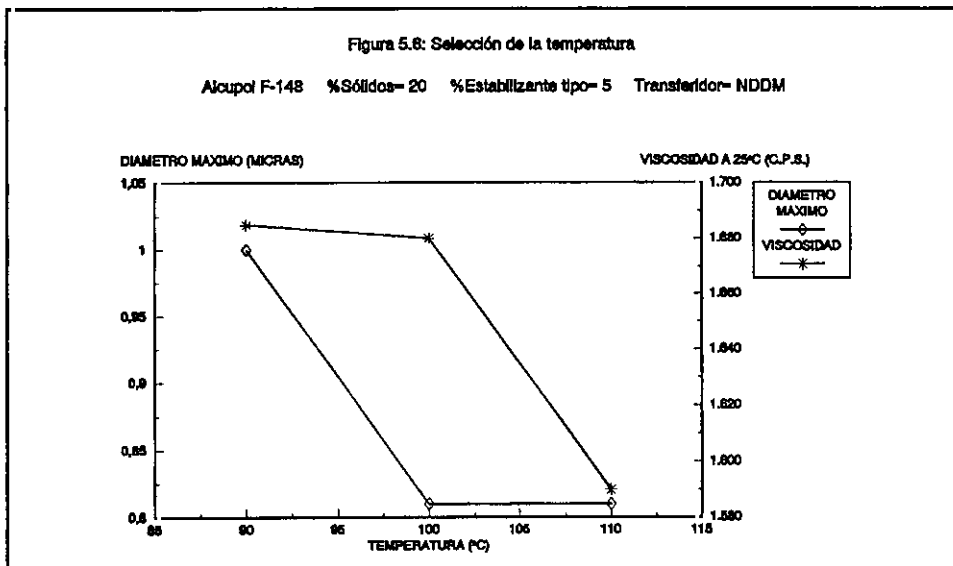
Puesto que es primordial el menor tamaño de las partículas poliméricas y manifiestamente más importantes los poliésteres basados en el Alcupol F-148, se seleccionó como más conveniente el método (1), máxime cuando con este método, los poliésteres basados en dicho Alcupol son de viscosidad inferior.

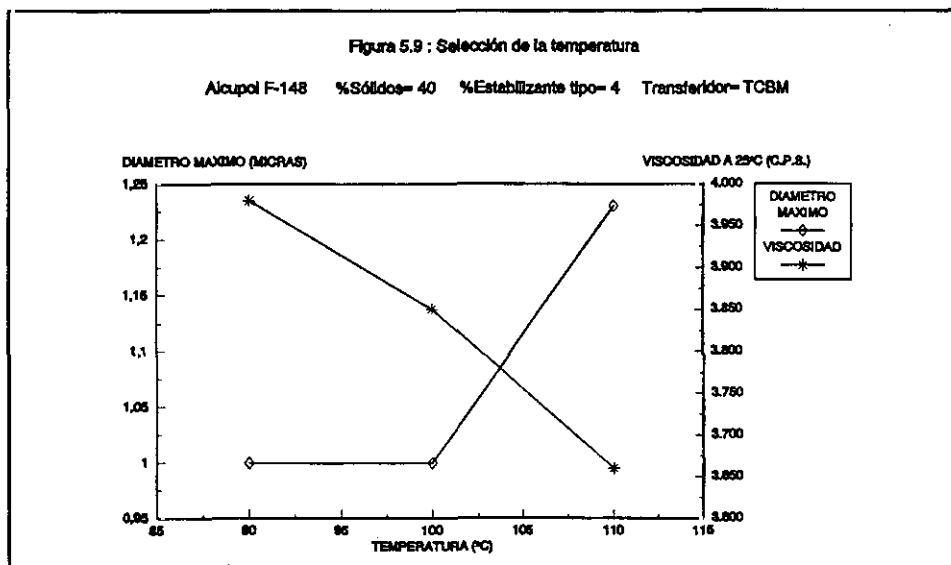
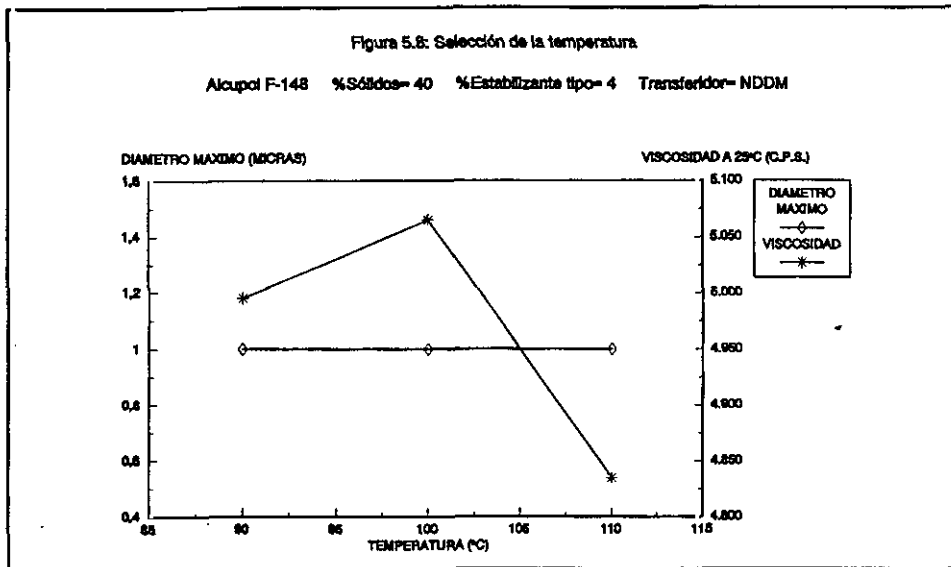
Por consiguiente dada la gran diversidad de valores de las restantes variables en juego en los numerosos experimentos realizados con los tres Alcupoles, se selecciona el método (1), es decir, la adición del polímero estabilizante al poliéster cargado en el reactor.

5.3. SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA

Los datos y resultados de los experimentos desarrollados para la selección de la temperatura se resumieron en las Tablas 4.6 a 4.11.

En las Figuras 5.6 a 5.9 se han representado frente a la temperatura los valores de los diámetros máximos de las partículas y de las viscosidades de los polioléteres poliméricos obtenidos en los experimentos realizados con el Alcupol F-148 como base, resumidos en las Tablas 4.6 a 4.10. En todas ellas se aprecia que la temperatura afecta muy poco a los primeros y que como era de esperar al aumentar la misma disminuye la viscosidad de los polioléteres, circunstancia también apreciable en la Tabla 5.10 que no se presta a representación gráfica.





En las Figuras 5.10 y 5.11 por un lado y en las 5.12 y 5.13 por otro, se lleva a cabo la misma representación que en las anteriores con los datos que se reseñan para los Alcupoles F-154 y F-135 como base, en las Tablas 4.11, 4.12 y 4.13, 4.14 respectivamente. De nuevo se aprecia el pequeño efecto de la temperatura sobre el diámetro de las partículas y también con ambos Alcupoles la práctica constancia de las viscosidades de los poliésteres basados en ellos con la temperatura, pues el aparente comportamiento errático de las mismas se debe a la imprecisión de sus valores y a la dilatada escala en que se representan.

Figura 5.10: Selección de la temperatura

Alcupol F-154 %Sólidos= 26 %Estabilizante tipo= 3 Transferidor= NDDM

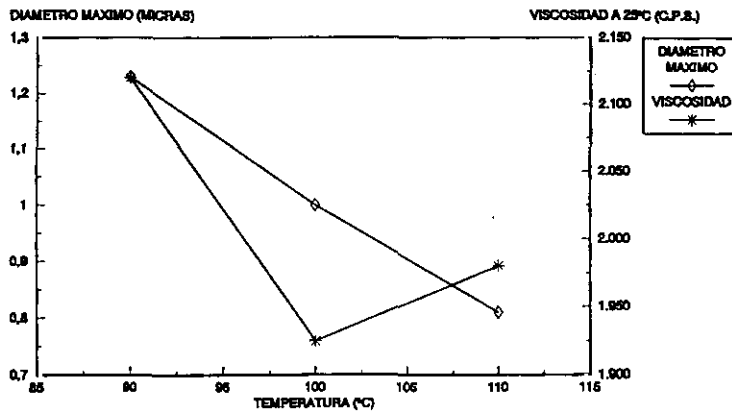


Figura 5.11: Selección de la temperatura

Alcupol F-154 %Sólidos= 26 %Estabilizante tipo= 3 Transferidor= TCBM

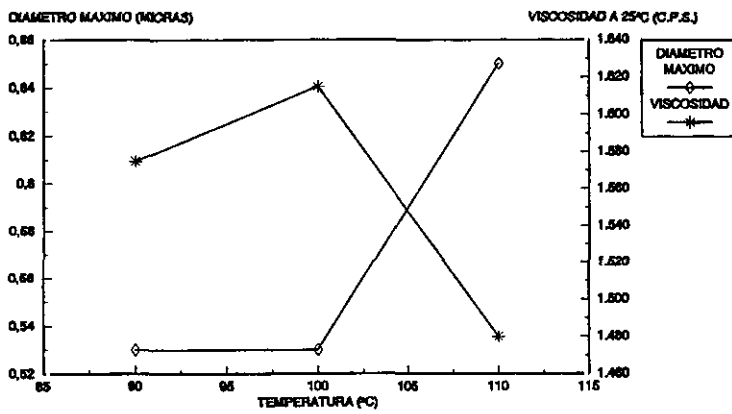
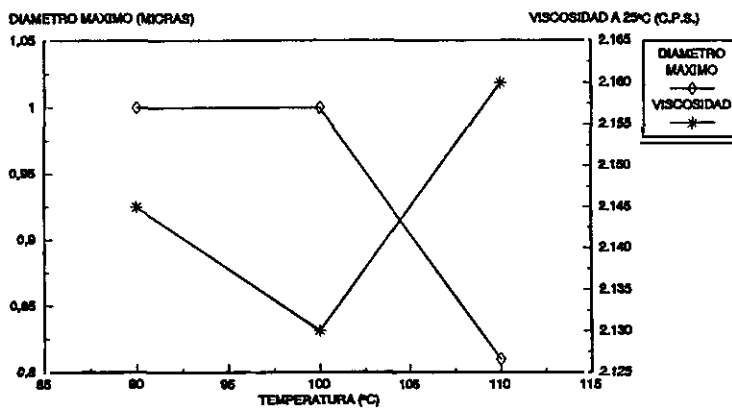
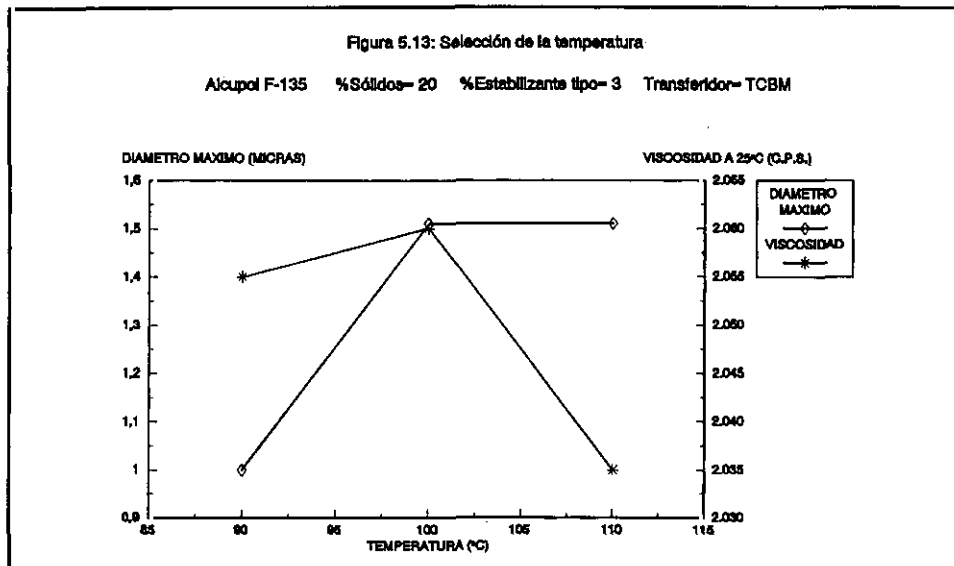


Figura 5.12: Selección de la temperatura

Alcupol F-135 %Sólidos= 20 %Estabilizante tipo= 3 Transferidor= NDDM



5. Discusión de Resultados

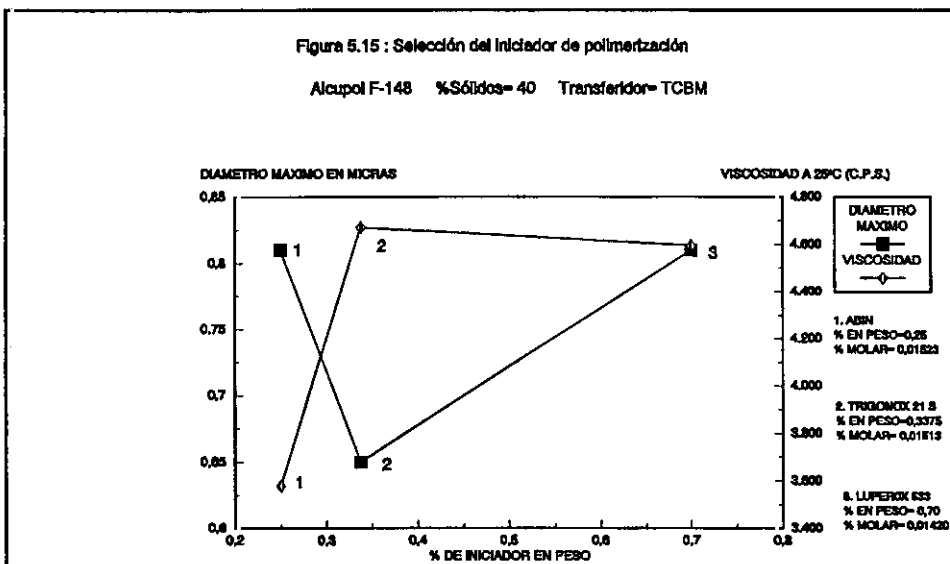
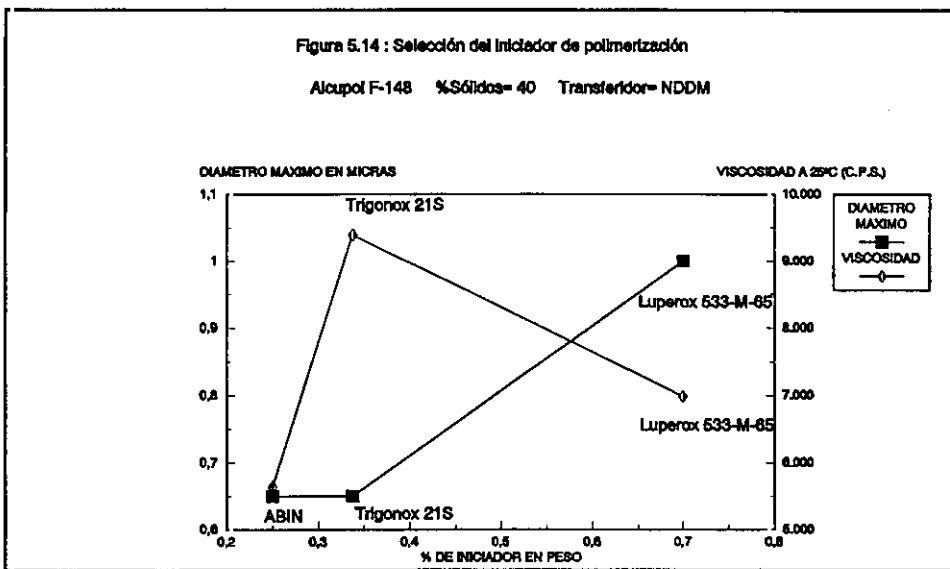


Por consiguiente, dada la gran diversidad de valores de las distintas variables en juego, puede concluirse que la máxima temperatura de experimentación 110°C a la que se alcanzó el valor mínimo de la viscosidad, en el caso del Alcupol base más importante, el F-148, es la que claramente debe seleccionarse.

5.4. SELECCIÓN DEL INICIADOR DE POLIMERIZACIÓN

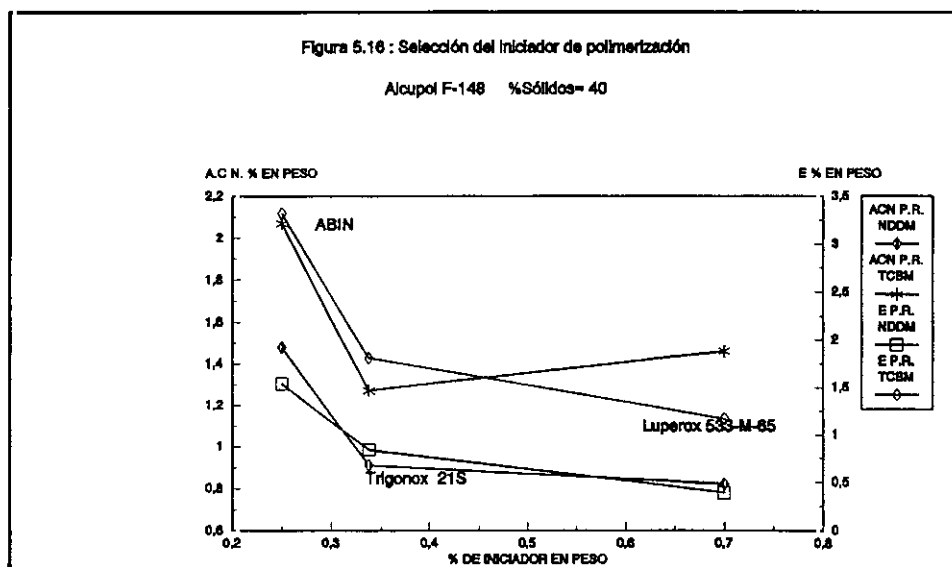
Del examen de las Tablas 4.15 y 4.16 que resumen los datos y resultados de los experimentos desarrollados para la selección del iniciador se deduce:

Tamaño de partícula: Los tamaños resultantes son adecuados con los tres iniciadores, si bien su comportamiento de mejor a peor es: Trigonox 21S, ABIN y Luperox 533-M-65, como puede apreciarse en las Figuras 5.14 y 5.15, representación gráfica de los resultados obtenidos.



Viscosidad del polioléter polimérico: El resultado más favorable se alcanza con el ABIN, seguido del Luperox 533-M-65 y del Trigonox 21S, como puede apreciarse en las Figuras 5.14 y 5.15, que representa gráficamente los datos de las Tablas.

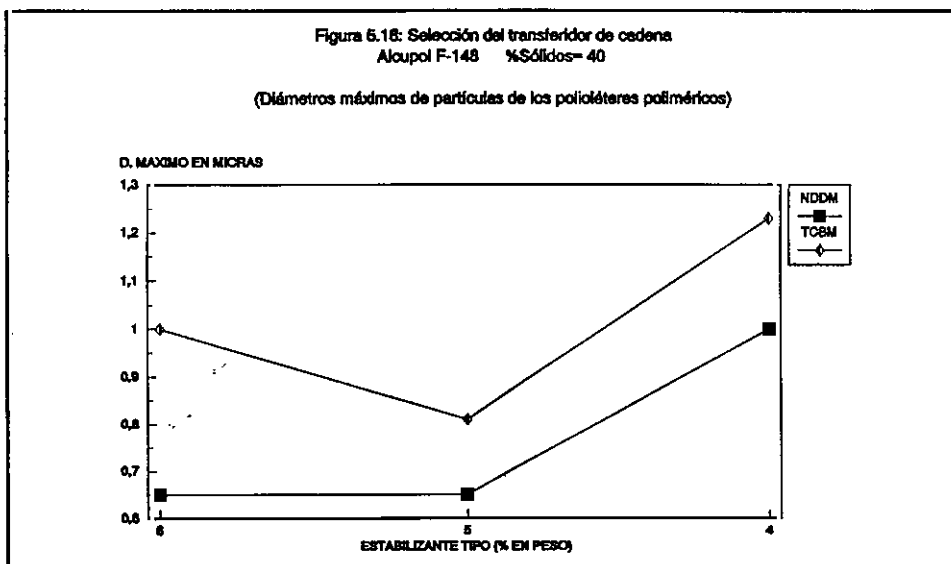
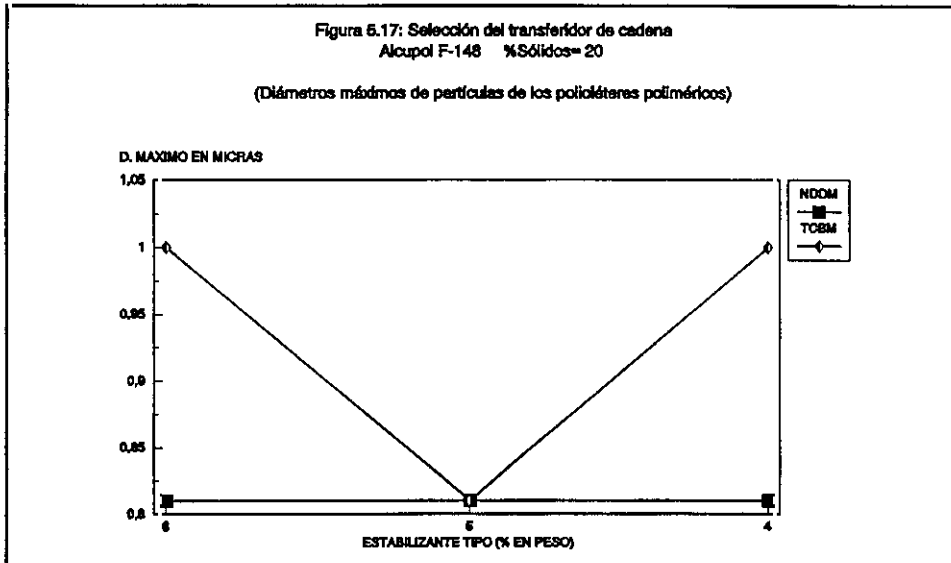
Monómeros residuales: En las Tablas 4.15 y 4.16 se indican los porcentajes de ACN y S al final de la adición de monómeros y una vez finalizada la polimerización, como se puede ver en la Figura 5.16. Se aprecia que el orden de comportamiento es Luperox 533-M-65, seguido del Trigonox 21S y finalmente del ABIN, es decir, el mismo orden de los tiempos de vidas medias de los tres a las mismas temperaturas de polimerización.



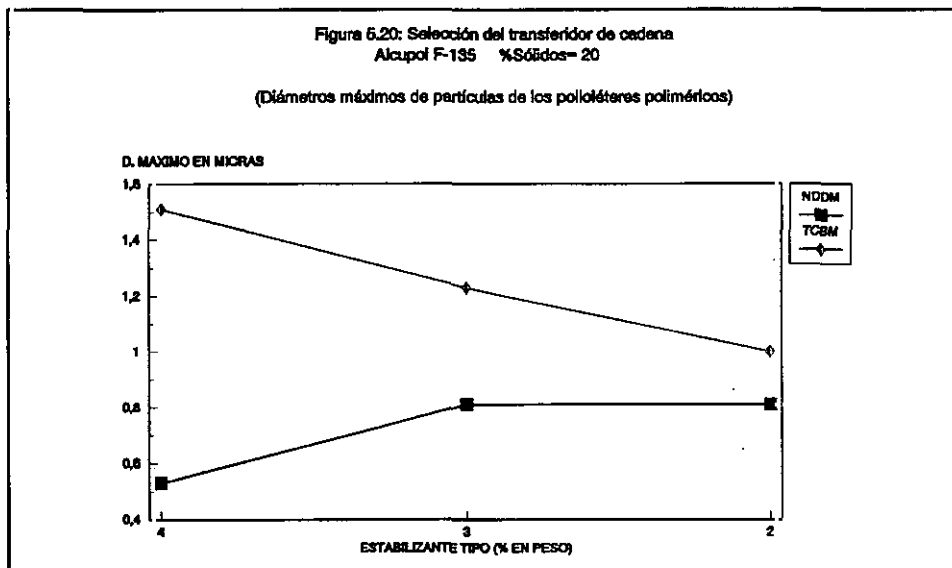
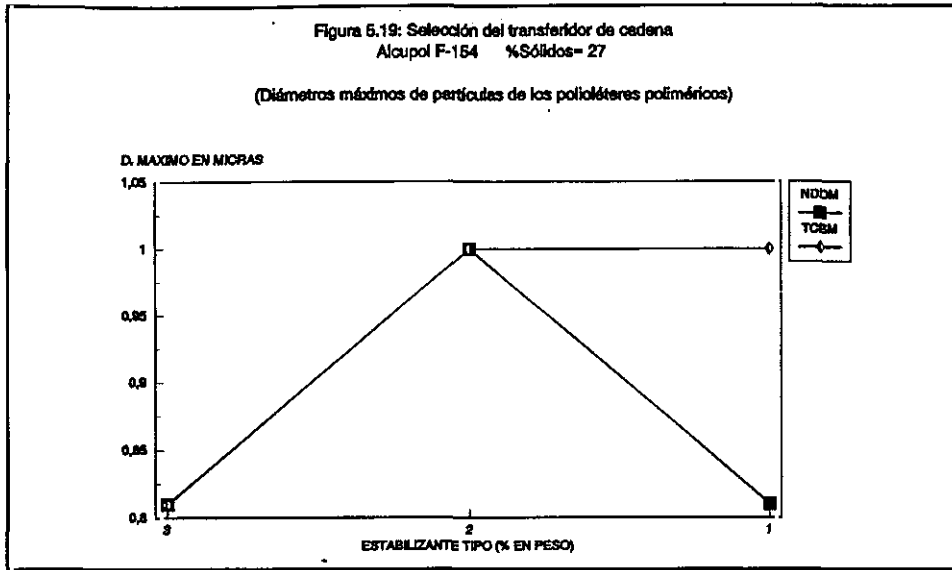
Todas estas circunstancias, unidas a su importante diferencia de precio, agravada esta última por la de pesos moleculares, determinan claramente que el ABIN sea el iniciador de polimerización más adecuado.

5.5. SELECCIÓN DEL TRANSFERIDOR DE CADENA

En las Figuras 5.17 a 5.20 se representan los diámetros máximos de las partículas en los poliésteres poliméricos obtenidos con los tres Alcúpol base y los dos transferidores de cadena NDDM y TCBM que se comparan, frente a los distintos porcentajes en peso de polímero estabilizante tipo utilizados, Tablas 4.17 a 4.20.

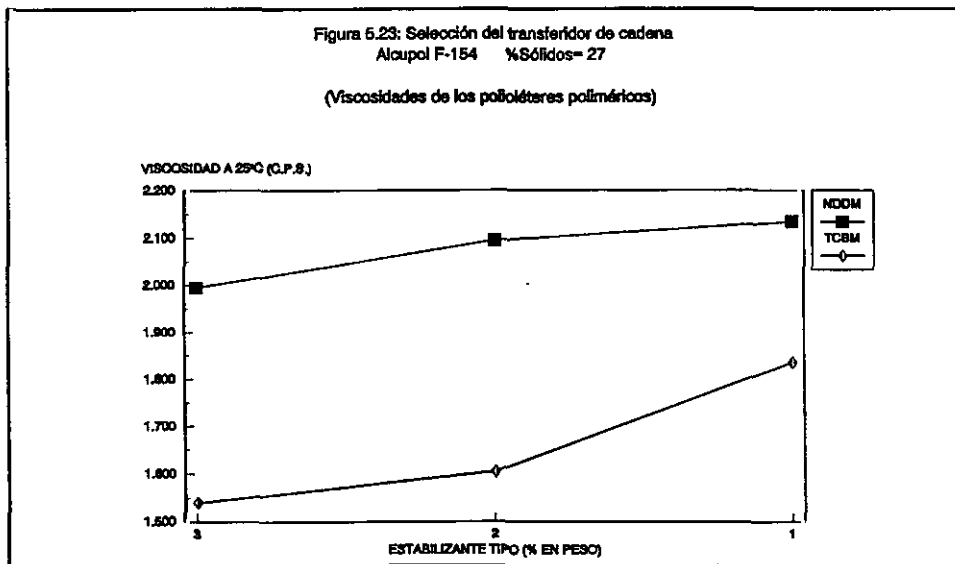
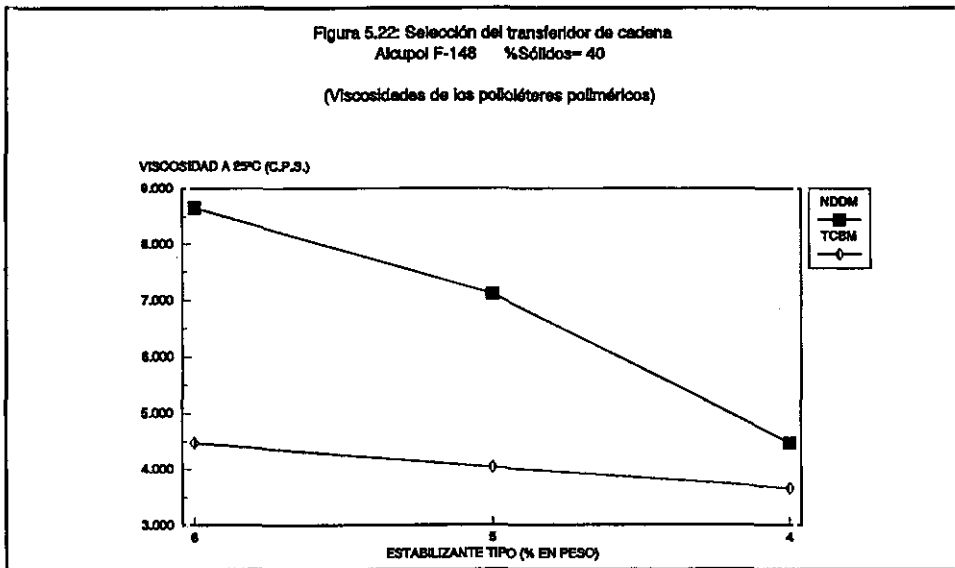
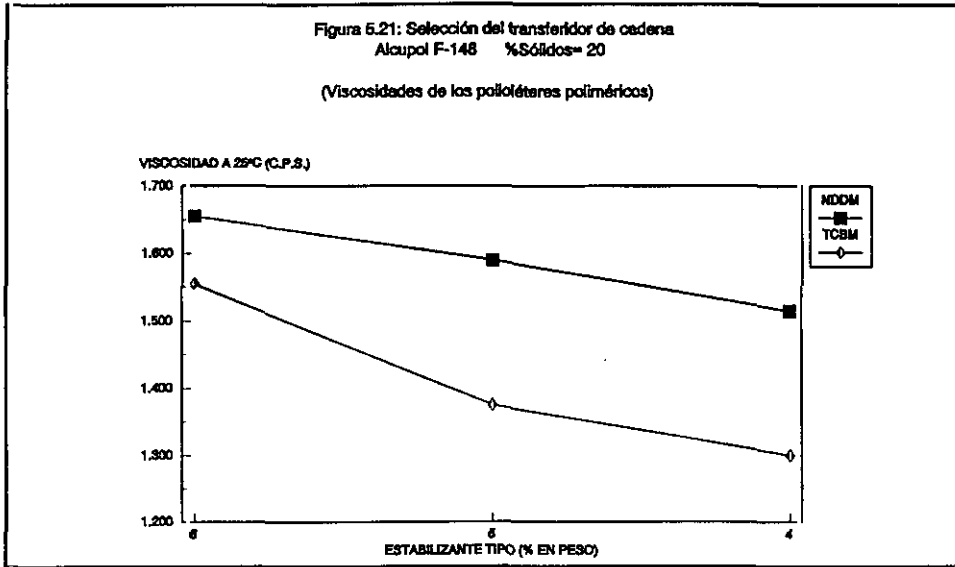


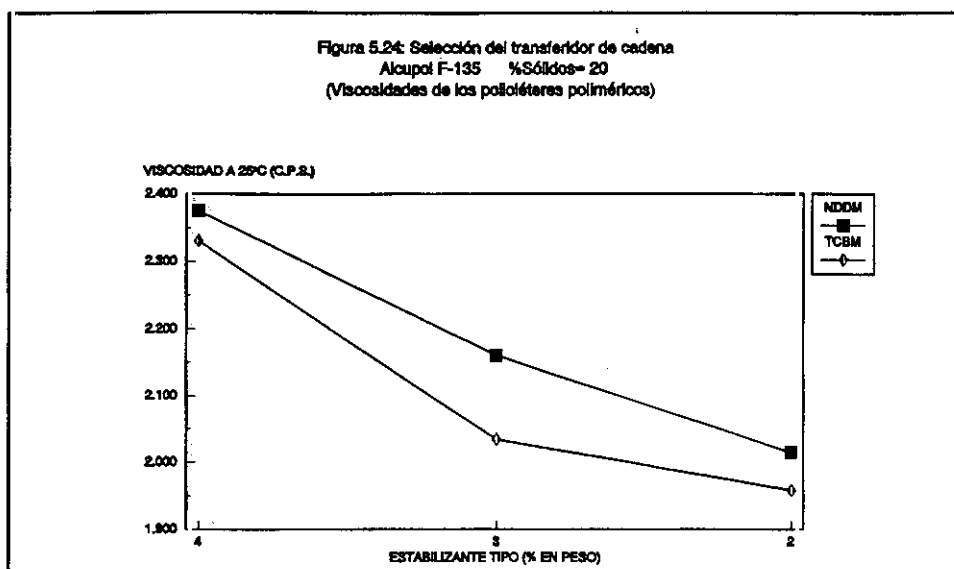
5. *Discusión de Resultados*



En todos los casos las partículas resultaron con diámetros máximos inferiores utilizando el NDDM como transferidor de cadena.

En las Figuras 5.21 a 5.24 se han representado las viscosidades a 25°C de los poliésteres poliméricos obtenidos con los tres Alcupoles base y los dos transferidores de cadena NDDM y TCBM que se comparan frente a los distintos porcentajes en peso de polímero estabilizante tipo utilizado, Tablas 4.17 a 4.20.





En todos los casos los poliésteres poliméricos resultaron con viscosidades inferiores utilizando el TCBM como transferidor de cadena.

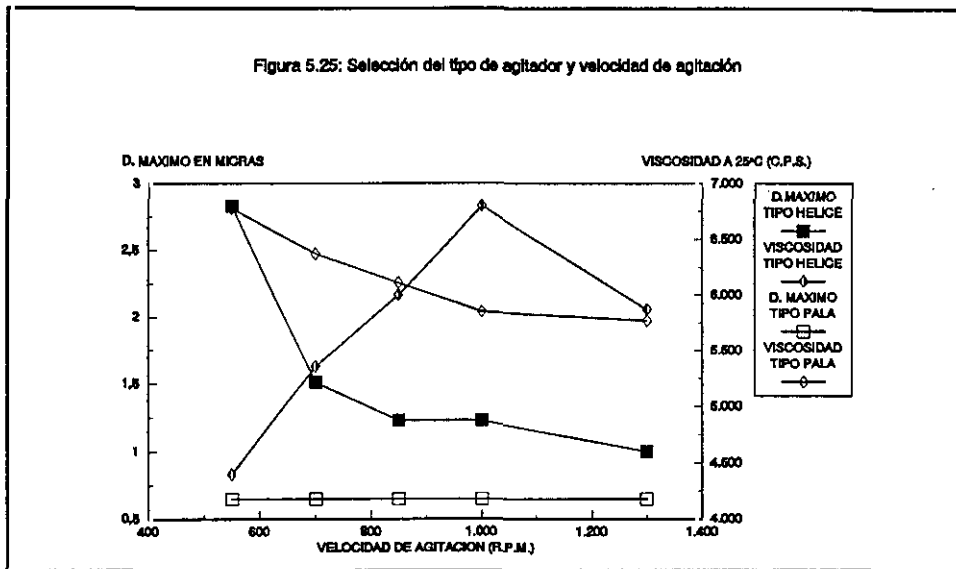
Ahora bien, considerados en conjunto todos los resultados obtenidos al estudiar la influencia de las distintas variables que influyen sobre los dos parámetros primordiales de la polimerización con dispersión, es decir, selección del método, temperatura de polimerización e iniciador de polimerización, se puede comprobar de acuerdo con las Tablas y Figuras correspondientes que la influencia de dichas variables resulta menos significativa en el caso del NDDM que con el TCBM, o lo que es igual, los productos obtenidos con el primer transferidor de cadena presentan un intervalo de propiedades más estrecho que los obtenidos con el segundo. En consecuencia, se puede concluir que el NDDM es ligeramente superior en su comportamiento al TCBM en la copolimerización del Acrilonitrilo y Estireno en el seno de un poliéster.

Ahora bien, dada la gran importancia que tienen en los poliésteres poliméricos tanto el tamaño de partícula como su viscosidad, en la práctica se recomendará el empleo de uno u otro transferidor de cadena según que en el caso concreto de cada poliéster polimérico que se fabrique se prefiera un menor tamaño de partícula o una viscosidad inferior.

En la parte B, la investigación de la influencia de los valores de las restantes variables se llevará a cabo con ambos transferidores de cadena.

5.6. SELECCIÓN DEL TIPO DE AGITADOR Y DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

En la Figura 5.25 se han representado el diámetro máximo de las partículas y la viscosidad de los poliésteres poliméricos obtenidos en los experimentos resumidos en la Tabla 4.21(A) y (B).



En el caso del agitador de hélice, el diámetro máximo de partícula disminuye al aumentar la velocidad de agitación desde 550 a 1300 r.p.m. y la viscosidad, aumenta hasta una velocidad de agitación de 1000 r.p.m. disminuyendo luego para 1300 r.p.m. Sin embargo, como en la Tabla 4.21(A) se observa que el rendimiento de la polimerización aumenta al hacerlo la velocidad de agitación, el contenido en copolímero del poliéster polimérico es muy reducido para las velocidades de agitación reducida, por lo que, las correspondientes viscosidades son evidentemente menores que las que se obtendrían si el rendimiento para las mismas hubiese sido superior.

En el caso del agitador de paletas, se observa que al aumentar la velocidad de agitación desde 550 a 1300 r.p.m., el tamaño de la partícula permanece constante mientras que la viscosidad claramente disminuye, de acuerdo con la relación aproximada:

$$\text{Viscosidad} = 22825 / (\text{r.p.m.})^{0.194}$$

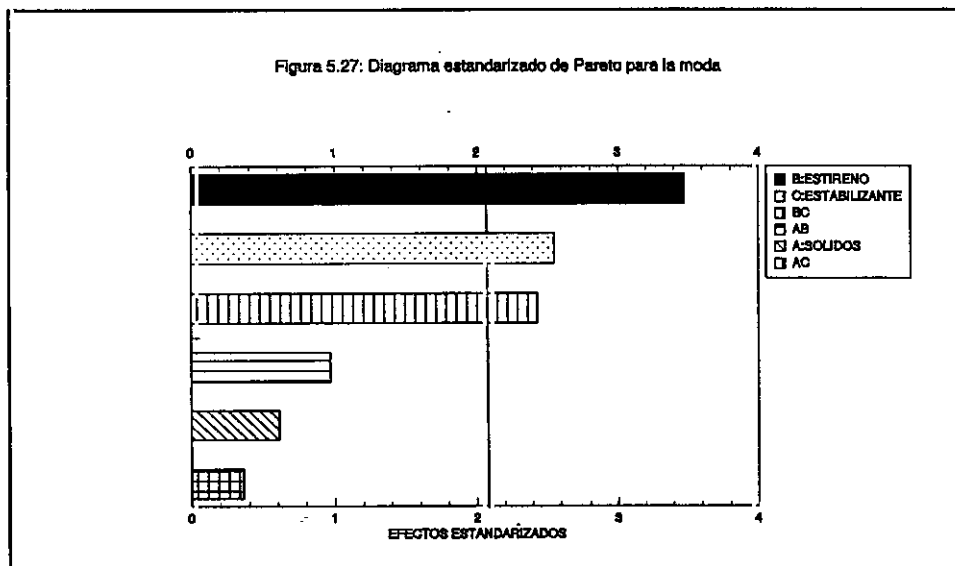
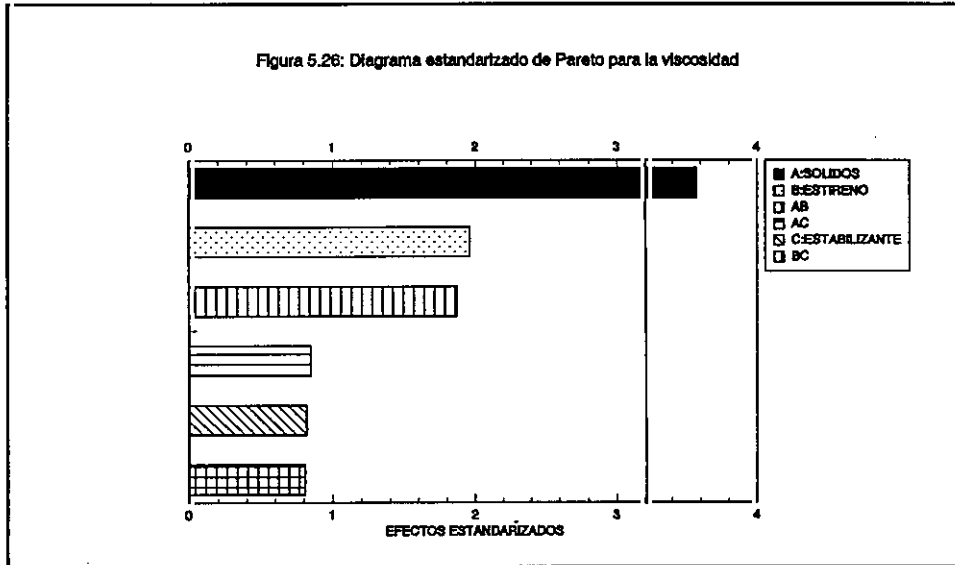
Así pues se produce una agitación más eficaz, tanto desde el punto de vista de la viscosidad como del diámetro máximo de partícula, utilizando un agitador de pala. En cuanto a la velocidad de agitación se recomiendan 600 r.p.m., que proporciona un adecuado balance de propiedades y se aparta menos de la velocidad del agitador de la planta, 100 r.p.m.

Aunque el reactor de la planta actual de fabricación de polioléteres poliméricos de Repsol en Puertollano solo dispone de agitación con velocidad única, la influencia encontrada deberá tenerse en cuenta en el nuevo reactor que se proyecta al que se dotaría de agitación con velocidad variable.

B. Optimación de las restantes variables

5.7. EXPLORACIÓN PREVIA

En las Figuras 5.26 y 5.27 se representan los diagramas estandarizados para la viscosidad y la moda de los tamaños de partículas en los poliésteres poliméricos resultantes del diseño factorial (A-3.2.9).



En el caso de la viscosidad, sólo resulta significativa la influencia de la concentración de copolímero SAN, única variable que sobrepasa la línea vertical correspondiente al umbral de aceptación del diseño, Figura 5.26.

En el caso de la moda de la distribución de los tamaños de partículas, puede apreciarse que resultan significativas las concentraciones de estireno y de estabilizante así como la interacción entre ambas, si bien en el primer caso la influencia resulta positiva, es decir al aumentar la misma se incrementa la moda mientras que en los otros dos la influencia es negativa.

Consecuencia de esta serie de experimentos exploratorios, el orden de influencia de las concentraciones que se consideran sobre la viscosidad y tamaños de partículas de los polioléteres poliméricos es:

- . Copolímero SAN disperso.
- . Monómero estireno (relación S/AN en el copolímero).
- . Polímero estabilizante.
- . Compuesto iniciador de la polimerización.
- . Agente transferidor de cadena en la polimerización.

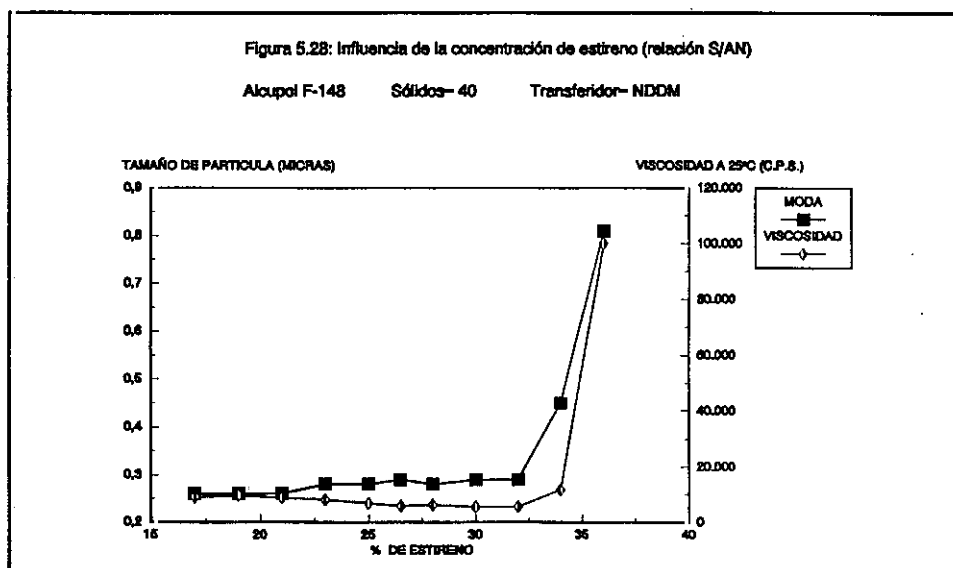
5.8. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE COPOLÍMERO SAN

De acuerdo con lo indicado en el apartado 4.8, la concentración de copolímero SAN nos viene impuesta por los requerimientos de mercado. Por lo tanto, aunque según se obtuvo en los resultados del diseño experimental su influencia es muy notable, sin embargo en nuestro caso no podemos variar la misma con objeto de optimizar los resultados, por lo que no procede a realizar ningún comentario.

5.9. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO (RELACIÓN ESTIRENO/ACRILONITRILO)

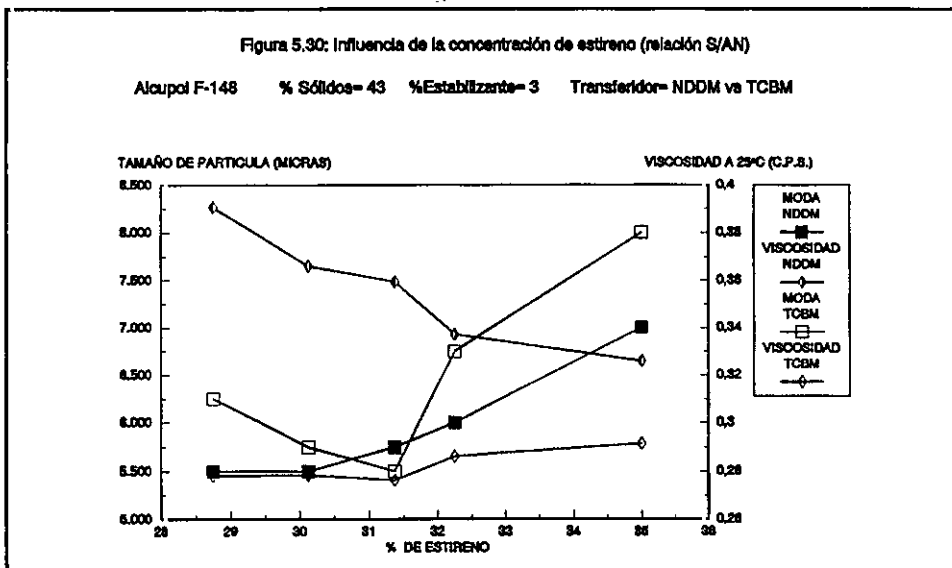
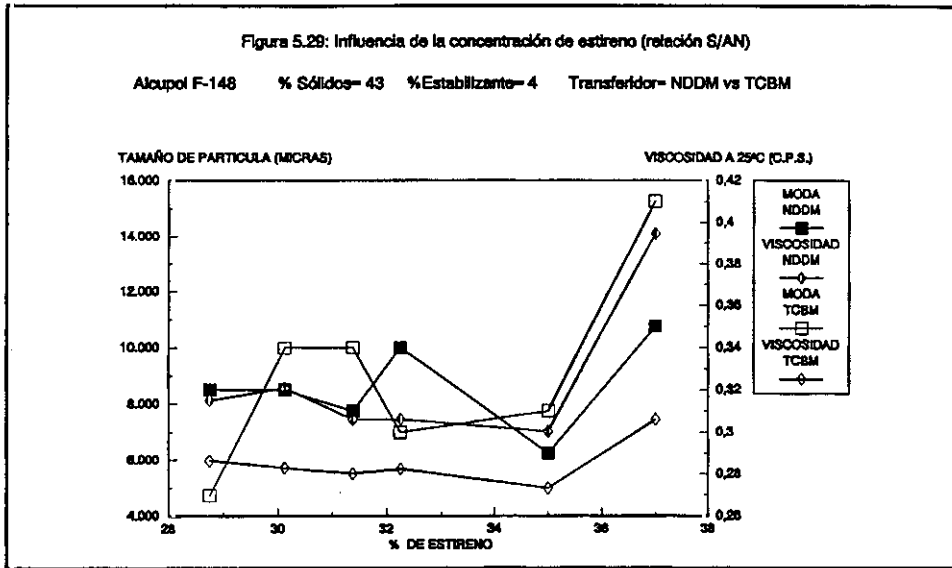
En las figuras correspondientes a este apartado (y a los tres que le siguen), para simplificar, se representa únicamente en el eje de ordenadas la moda de la distribución de los tamaños de las partículas, parámetro representativo de estos últimos que se considera más importante.

En la Figura 5.28 se han representado la moda de las partículas y las viscosidades de los polioléteres poliméricos, con Alcupol F-148 como base y un 40% de sólidos, resultantes en la serie de experimentos resumidos en la Tabla 4.23 frente a la correspondiente concentración en peso de estireno. Se observa que los mínimos de las curvas corresponden a un intervalo de concentraciones de estireno de 26-30% lo que equivale a una relación de estireno/acrilonitrilo en peso de 2-3 y, a una relación molar de los mismos de 0,95-1,53.



En la Figura 5.29 se representan la moda de las partículas y las viscosidades de los polioléteres poliméricos, basados en Alcupol F-148 y con un 43% de sólidos, resultantes en las series de experimentos resumidos en las Tablas 4.24 y 4.25 que sólo se diferencian en el transferidor de cadena utilizado, para un 4% de polímero estabilizante, mientras que en la Figura 5.30 se representan los mismos parámetros recogidos en las Tablas 4.26 y 4.27 para un 3% de estabilizante. Para los polioléteres obtenidos con un 4% de polímero

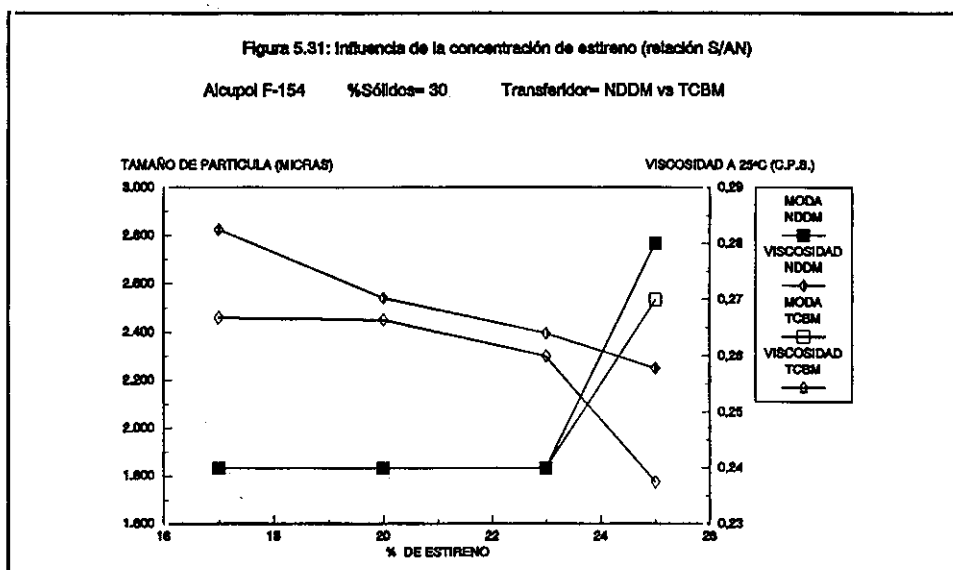
estabilizante, en la Figura 5.29, se observa que los valores óptimos para los dos parámetros se encuentran en el intervalo de concentración de estireno comprendido entre 28,75 y el 35%, que corresponde a una relación en peso de estireno/acrilonitrilo 2-4,38 y a una relación molar de los mismos de 1,03-2,22.



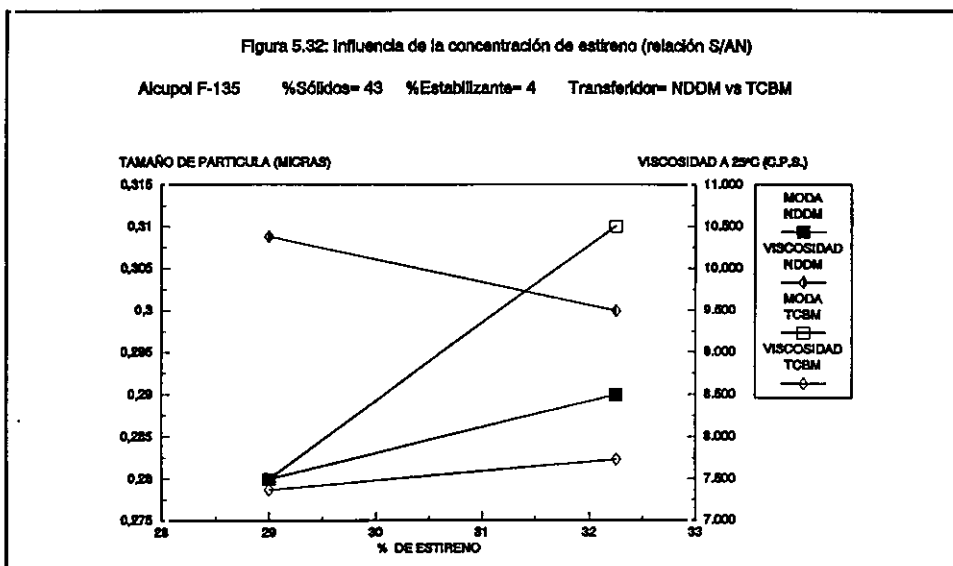
Para los polioléteres obtenidos con un 3% de polímero estabilizante, en la Figura 5.30 se observa que los valores óptimos tanto para la modas como para las viscosidades corresponde a un intervalo de concentración de estireno en

peso de 28,75-32%, que corresponde a una relación de estireno/acrilonitrilo de 2-1,48 en peso y a una relación molar de 1,03-1,48.

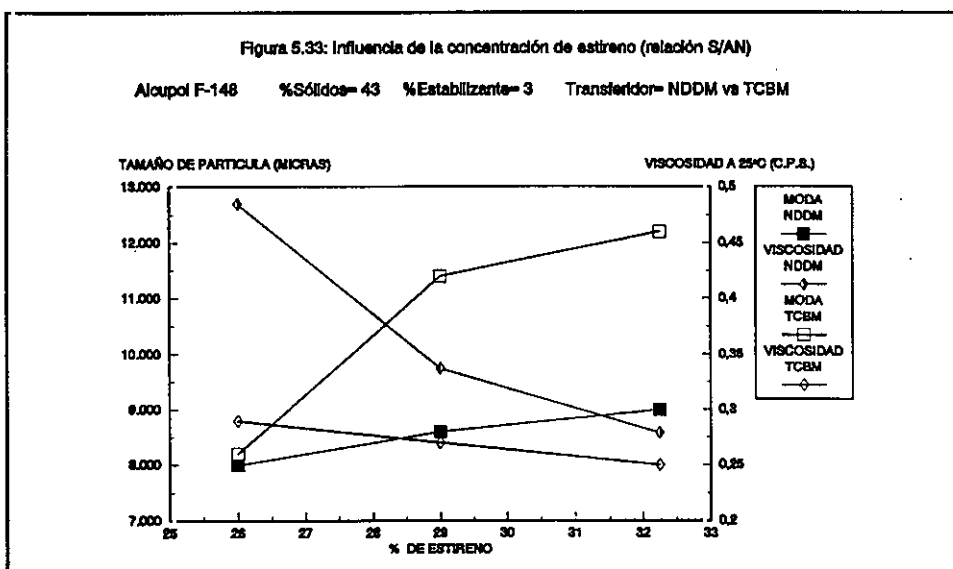
La Figura 5.31 representa las modas de las partículas y las viscosidades de los poliésteres poliméricos, con Alcupol F-154 como base y un 30% de sólidos, correspondientes a los experimentos resumidos en las Tablas 4.28 y 4.29 que sólo se diferencian en el transferidor de cadena. De la misma se deduce que la mejor combinación de ambas propiedades se obtiene con un intervalo de concentración de 20-23%, que equivale a una relación estireno/acrilonitrilo en peso de 2-3,29 y a una relación molar de ambos monómeros de 1-1,67.



La Figura 5.32 representa las modas de las partículas y las viscosidades de los poliésteres poliméricos, con Alcupol F-135 como base y un 43% de sólidos, resumidos en las Tablas 4.30 y 4.31 con un 4% de polímero estabilizante, mientras que la figura 5.33 representa los valores correspondientes a las Tablas 4.32 y 4.33 para poliésteres poliméricos con un 3% de polímero estabilizante. En la Figura 5.32 se observa que los mejores valores de los parámetros se obtienen con un 29% en peso de estireno, que corresponde a una relación estireno/acrilonitrilo en peso de 2 y a una relación molar de 1.



Finalmente en la Figura 5.33 se observa que los mejores valores de ambos parámetros se obtienen con un intervalo de concentración de estireno de 26-29% en peso, que corresponde a una relación estireno/acrilonitrilo 1,52-2 y a una relación molar 0,78-1.



Si se hubiera tenido en cuenta el tamaño máximo de partícula, parámetro también importante que figura en todas las tablas citadas, 4.23 a 4.33, se comprobaría que los valores más pequeños correspondientes de este parámetro se obtienen con una relación estireno/acrilonitrilo en peso de 2/1, que corresponde a una relación molar de 1.

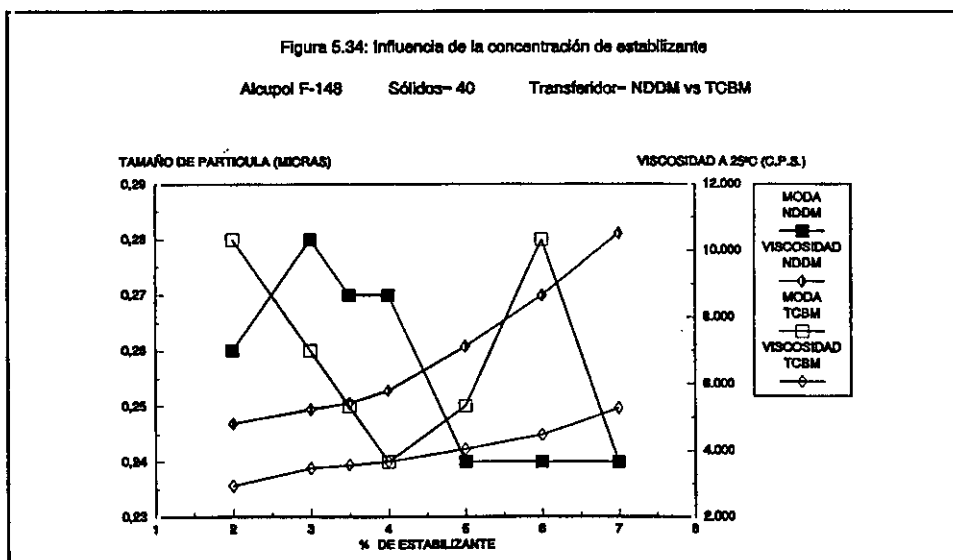
Esta última relación molar es lógica, considerando la copolimerización del acrilonitrilo con el estireno, dado que la relación de reactividad del AN consigo mismo, r_1 , es 0 mientras que la relación de reactividad con el S, r_2 , es 0,4, el producto de ambas es cero, lo que supone una polimerización alternante en la que cada monómero para copolimerizar prefiere al otro frente a si mismo, pareciendo la relación molar 1 óptima de alimentación de los dos monómeros.

También conviene resaltar de nuevo que las polimerizaciones llevadas a cabo con NDDM como transferidor de cadena, conducen a viscosidades superiores a las realizadas con TCBM, mientras que, por otra parte, los tamaños de partícula correspondientes a las polimerizaciones llevadas a cabo con este último transferidor ofrecen un intervalo de tamaños de partícula superiores al NDDM.

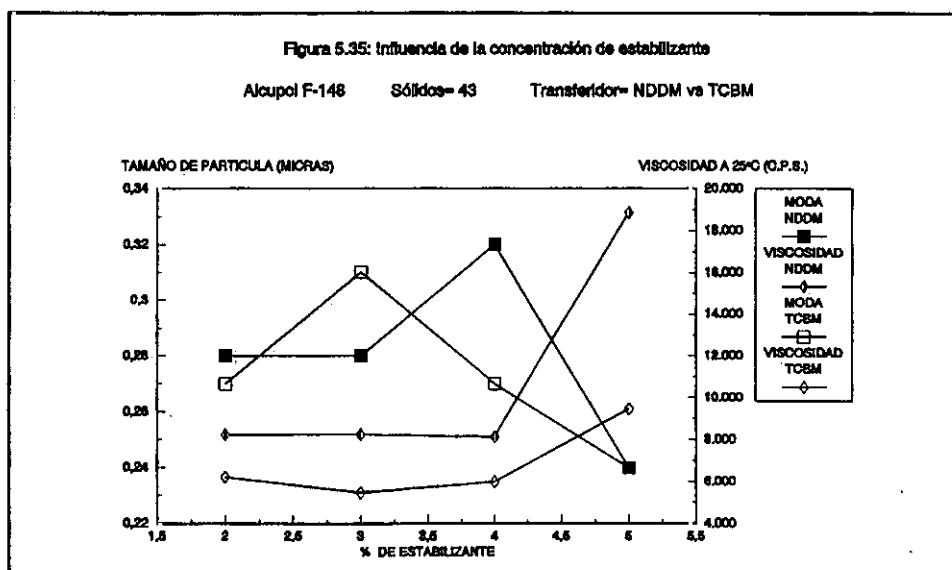
5.10. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL POLÍMERO ESTABILIZANTE

Los datos y resultados de los experimentos desarrollados para estudiar la influencia de la concentración del polímero estabilizante se resumieron en las Tablas 4.34 a 4.41.

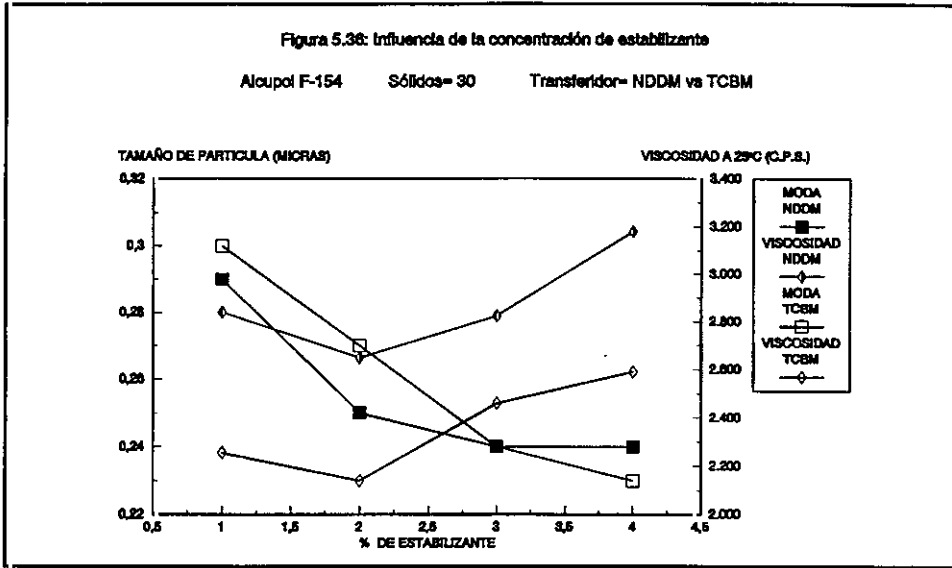
En la Figura 5.34 se ha representado, frente a la concentración en peso de polímero estabilizante, la moda de los tamaños de las partículas y las viscosidades de los poliésteres poliméricos obtenidos en los experimentos realizados con el Alcupol F-148 como base, resumidas en las Tablas 4.34 y 4.35. En la misma se aprecia claramente para los dos transferidores de cadena un incremento de la viscosidad al aumentar la concentración del polímero estabilizante, débil al principio, entre 2 y 4% y más acentuado entre 4 y 7% de la misma. En cuanto a la moda de las partículas, la variación de este parámetro es bastante errática. Sin embargo, considerando los restantes parámetros de los tamaños de las partículas puede apreciarse una disminución de su tamaño al aumentar la concentración del polímero estabilizante. Se estimó que un valor de esta última comprendida entre un 2 y un 4% proporcionaba un adecuado balance de viscosidad reducida y tamaño de partícula suficientemente pequeño. Concretamente para este tipo de poliéster polimérico se eligió una concentración del 3,5% de polímero estabilizante. Quizás algo superior a la óptima, pero aconsejable teniendo en cuenta posibles errores de dosificación en la planta industrial.



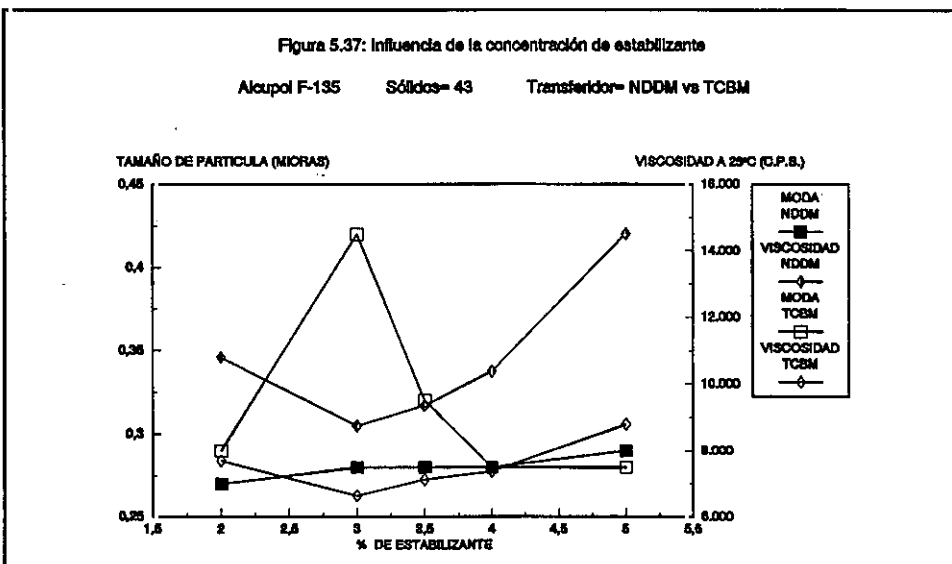
En la Figura 5.35 se lleva a cabo la misma representación para poliésteres con el Alcupol F-148 como base, a partir de los datos resumidos en las Tablas 4.36 y 4.37. Como anteriormente con los dos transferidores de cadena, la viscosidad de los poliésteres poliméricos correspondientes se mantiene en valores prácticamente constantes y reducidos entre 2 y 4% de polímero estabilizante, experimentando un aumento apreciable a partir de esta última concentración. Los valores de la moda de las partículas, así como el resto de los parámetros relativos a las mismas, se mantienen prácticamente constantes en este intervalo y con una apreciable reducción a partir del 4%. Se eligió como concentración óptima de polímero estabilizante el 3%.



En la Figura 5.36 se representa los valores de la moda de las partículas y de las viscosidades de los poliésteres poliméricos obtenidos en los experimentos realizados con el Alcupol F-154 como base, resumidos en las Tablas 4.38 y 4.39. En esta figura se aprecia con extraordinaria nitidez, por la menor concentración de sólidos, también para los dos transferidores de cadena, que se produce un mínimo de viscosidad para un 2% de concentración de polímero estabilizante; mientras que la moda de las partículas así como el resto de los parámetros relacionados disminuyen al aumentar tal concentración.



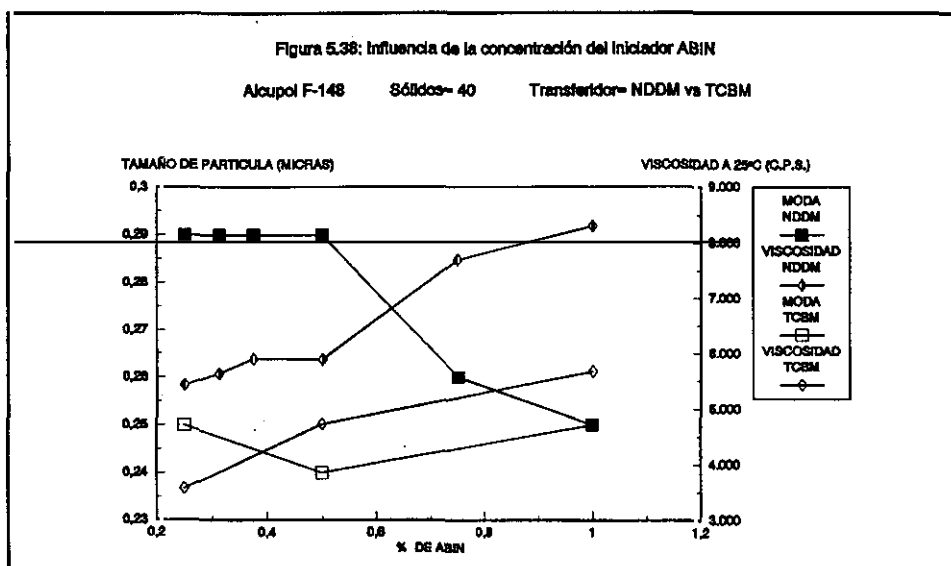
Finalmente, en la Figura 5.37 se representa los dos parámetros citados en los apartados anteriores para los poliésteres poliméricos obtenidos en los experimentos llevados a cabo con el Alcupol F-135 como base, resumidos en las Tablas 4.40 y 4.41. En este caso, con los dos transferidores de cadena, se ve que las viscosidades se mantienen constantes en el intervalo del 2 al 4% de polímero estabilizante, aumentando las mismas a partir de esta última concentración, principalmente en las formulaciones con NDDM como transferidor de cadena. En cuanto a la moda de las partículas y parámetros relacionados, parece que se mantienen casi constantes en todo el intervalo del 2 al 5% de polímero estabilizante. El elevado valor de la moda con TCBM como transferidor, para un 3% de estabilizante, es indudablemente error experimental. Se eligió también como concentración óptima el 3% de polímero estabilizante.



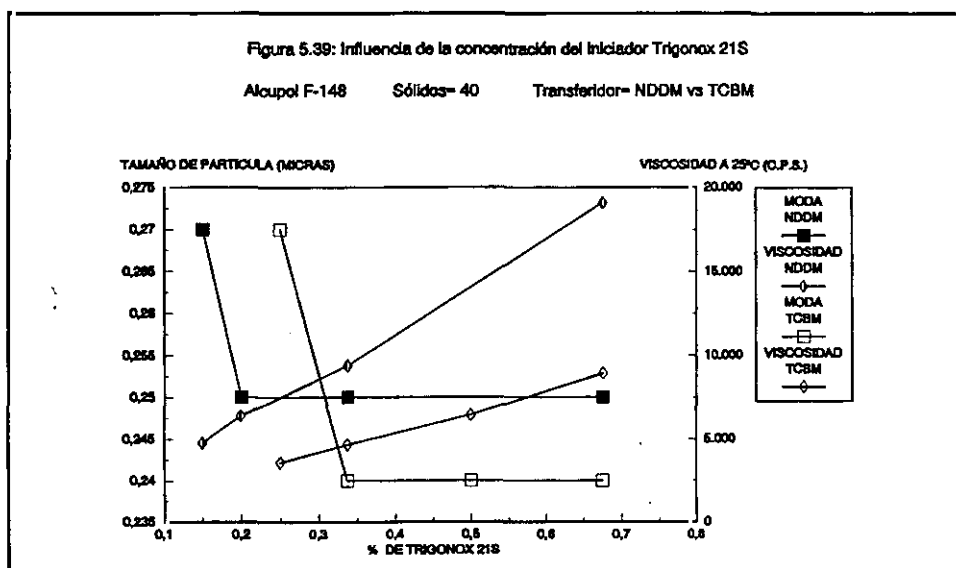
5.11. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL INICIADOR DE POLIMERIZACIÓN

Los datos y resultados de los experimentos desarrollados para estudiar la influencia de la concentración del iniciador de polimerización se resumen en las Tablas 4.42. a 4.50.

En la Figura 5.38 se ha representado, frente a la concentración en peso del iniciador de polimerización, ABIN, la moda de los tamaños de las partículas y las viscosidades de los polioléteres poliméricos obtenidos en los experimentos realizados con el Alcupol F-148 como base, resumidos en las Tablas 4.42 y 4,43. En la misma se aprecia que en el caso del transferidor NDDM, la moda de las partículas se mantiene prácticamente constante para la concentración de iniciador entre 0,28 y 0,50 % experimentando una notable disminución a partir de esta última, mientras que con la viscosidad sucede lo contrario. En el caso del transferidor TCBM, la moda de las partículas es similar en el intervalo de 0,25 a 1 %, mientras que la viscosidad aumenta débilmente al hacerlo la concentración del iniciador. Dada la importancia industrial de este producto se eligió la concentración de 0,50 % en peso de ABIN para el producto standard(con NDDM) y 0,25 % en peso de iniciador(con TCBM) para aquellos clientes que requiriesen polioléteres con una viscosidad muy reducida.



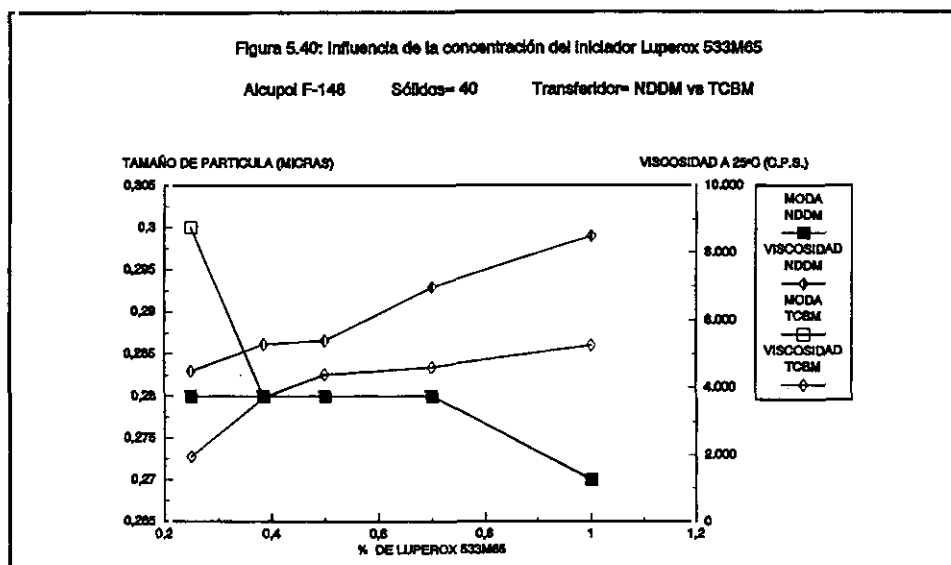
En la Figura 5.39 se ha representado frente a la concentración en peso del iniciador de polimerización, Trigonox 21S, la moda de las partículas y las viscosidades de los polioléteres poliméricos obtenidos en los experimentos llevados a cabo con el Alcupol F-148 como base, resumidos en las Tablas 4.44 y 4.45. En esta figura se aprecia en el caso del transferidor de cadena NDDM, que la moda de las partículas se mantiene constante entre el 0,20 y el 0,675 %, con un valor algo más alto para concentraciones de 0,15 %, mientras que la viscosidad aumenta regularmente al hacerlo la concentración del iniciador. En el caso del transferidor de cadena TCBM ocurre algo similar, la moda de las partículas se mantiene constante entre 0,3375 y 0,675 %, con valor algo mayor a concentraciones de 0,25 %; aumentando también la viscosidad regularmente al hacerlo la concentración del iniciador.



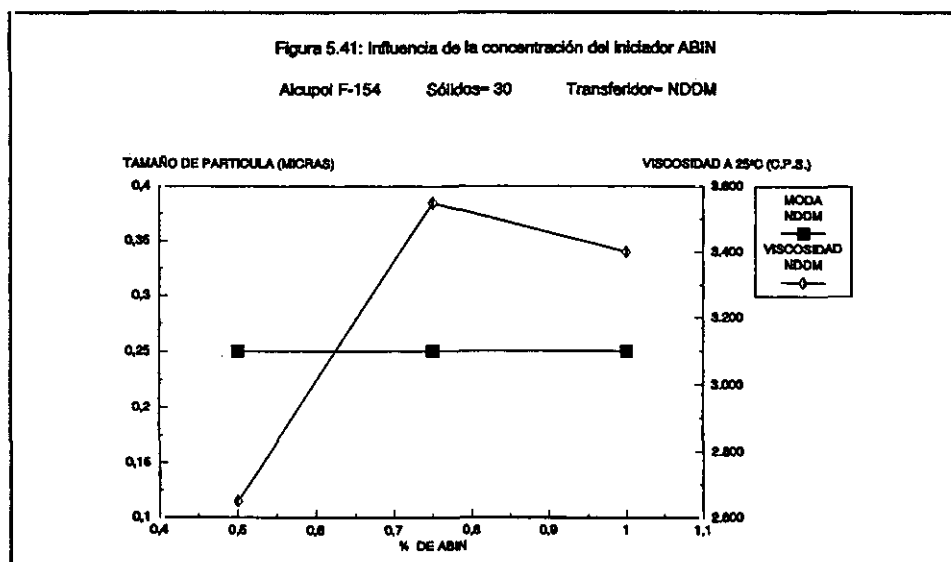
La Figura 5.40 similar a las dos anteriores corresponde al iniciador de polimerización, Luperox 533-M-65, en los experimentos resumidos en la Tabla 4.46 y 4.47. En el caso del transferidor de cadena NDDM, la moda de las partículas se mantiene constante en el intervalo 0,28 a 0,70 % disminuyendo ligeramente para el 1 % del iniciador; la viscosidad aumenta al hacerlo la concentración del iniciador. En el caso del transferidor de cadena TCBM los resultados son muy similares, la moda de las partículas se mantiene constante entre 0,385 y 0,70 %, con un valor mayor para concentraciones de 0,25 % y otro menor para el 1 %; en cuanto a la viscosidad, al aumentar la concentración del iniciador lo hace también la misma. Debe resaltarse que hay una cierta interacción entre el iniciador Luperox 533-M-65 y el transferidor de

5. Discusión de Resultados

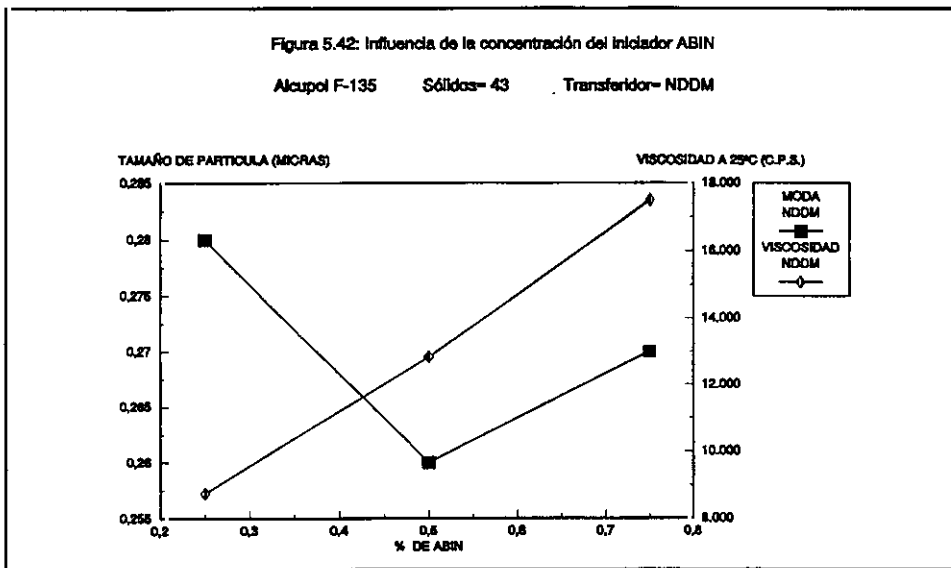
cadena TCBM, a bajas concentraciones del primero (0,25 %), como demuestra el bajo rendimiento (79,90 %,.) obtenido en la polimerización.



En la Figura 5.41 se representan la moda de las partículas y las viscosidades de los poliésteres poliméricos obtenidos con los experimentos realizados con el Alcupol F-154 como base, en los experimentos resumidos en la Tabla 4.48. En la misma se puede observar que la moda de las partículas se mantiene constante en todo el intervalo de iniciador investigado, 0,50 a 1 % en peso; mientras que la viscosidad aumenta claramente al pasar de 0,50 al 0,75 % de iniciador, permaneciendo luego prácticamente constante. Según estos resultados, la concentración conveniente del iniciador ABIN es 0,50 %.

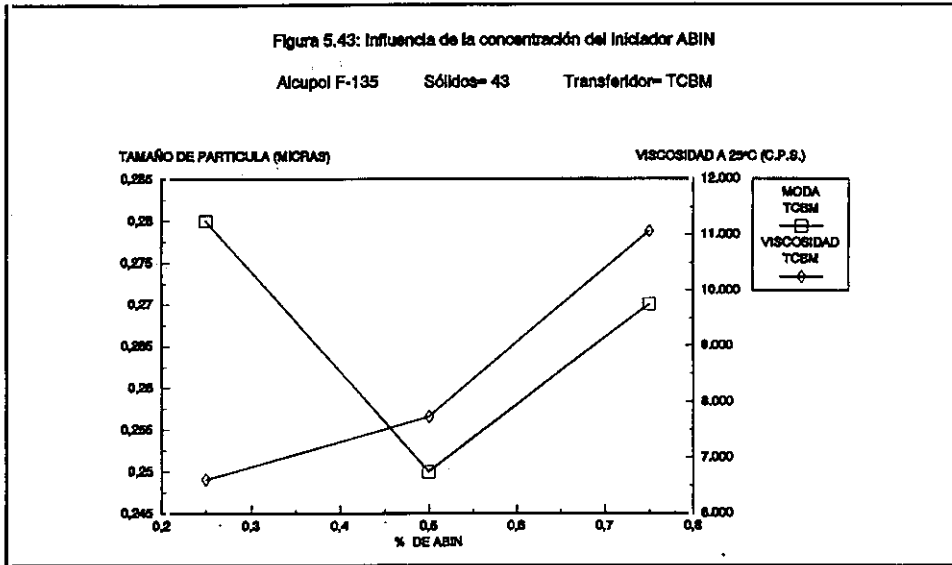


La Figura 5.42 representa los mismos parámetros que las dos anteriores para los poliésteres poliméricos obtenidos con el Alcupol F-135 como base, en los experimentos resumidos en la Tabla 4.49. En esta figura se observa que la moda de las partículas es máxima para un 0,25 % de iniciador ABIN, disminuyendo luego y permaneciendo prácticamente constante. En cuanto a la viscosidad, aumenta continuamente con la concentración del iniciador.



Finalmente, la Figura 5.43 es análoga a la 5.42 pero corresponde al transferidor de cadena TCBM con una concentración de 0,625 % (Tabla 4.50). Los resultados son también análogos, es decir, la moda es máxima para una concentración 0,25 % del iniciador, ABIN, disminuyendo luego y permaneciendo prácticamente constante; en cuanto a la viscosidad, aumenta al hacerlo la concentración del iniciador. Dado el interés de los dos parámetros la concentración conveniente es 0,25 % en peso de ABIN.

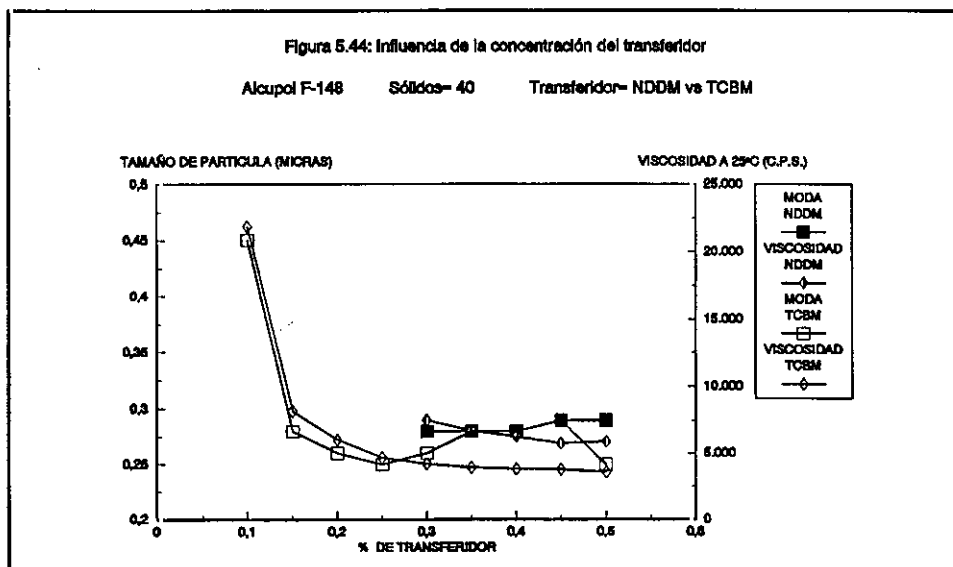
5. Discusión de Resultados



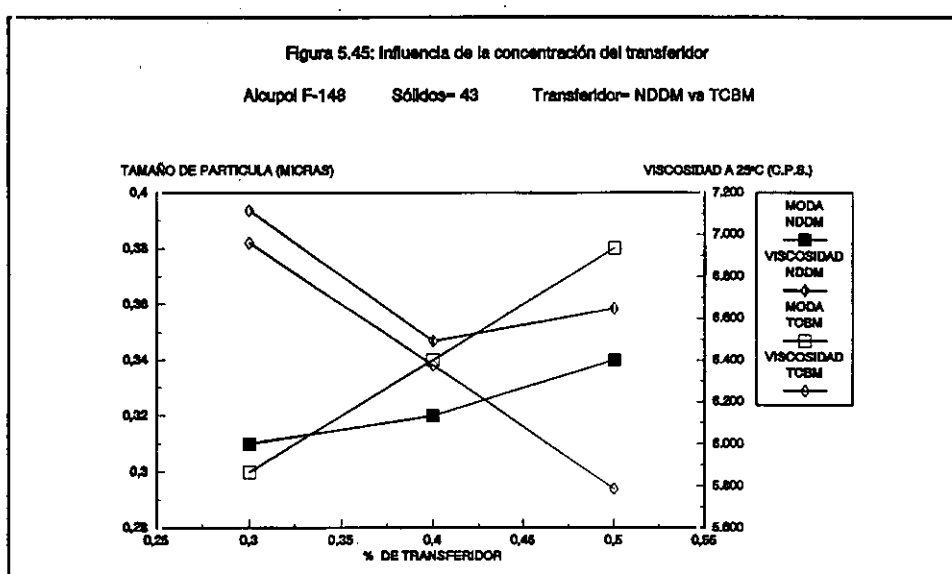
5.12. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL TRANSFERIDOR DE CADENA

Los datos y resultados de los experimentos llevados a cabo para estudiar la influencia de la concentración del transferidor de cadena se resumen en las Tablas 4.51 a 4.58.

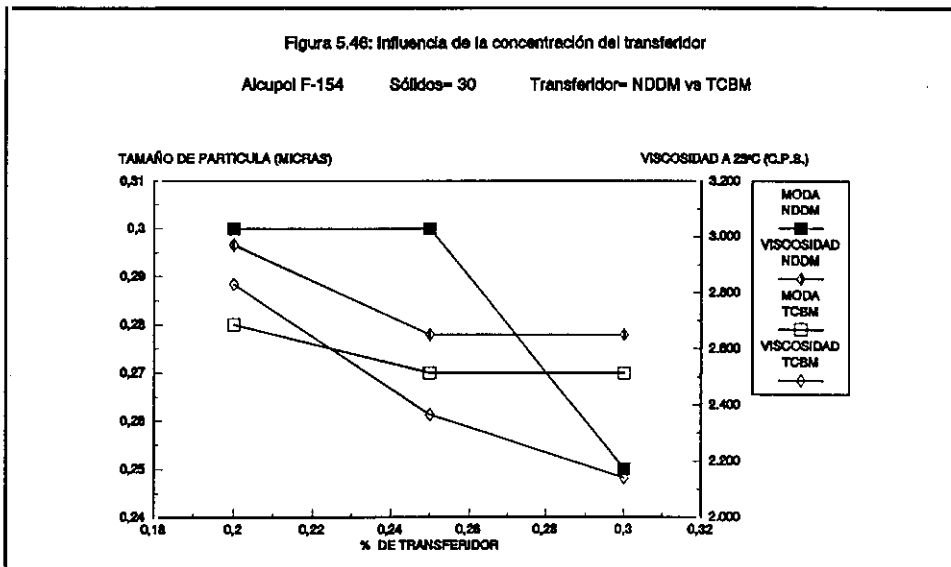
En la figura 5.44 se han representado, frente a la concentración en peso de transferidor de cadena, los valores de la moda de los tamaños de las partículas y las viscosidades de los polioléteres poliméricos obtenidos en los experimentos realizados con el Alcupol F-148 como base, resumidos en las Tablas 4.51 y 4.52. De la misma se deduce que para el transferidor de cadena NDDM, la moda de las partículas se mantiene prácticamente constante en el intervalo de sus concentraciones, 0,30-0,50%; mientras que la viscosidad disminuye ligeramente al aumentar la concentración de este transferidor; se seleccionó como concentración conveniente 0,50% de NDDM. Para el transferidor de cadena TCBM, la moda de las partículas se mantiene constante, con pequeñas variaciones entre 0,15 y 0,50% en peso del mismo; mientras que la viscosidad disminuye bruscamente desde 0,0 a 0,15% de TCBM y luego más suave pero continuamente hasta 0,50% de este último, como en el caso del transferidor NDDM; se seleccionó como concentración de TCBM 0,50%.



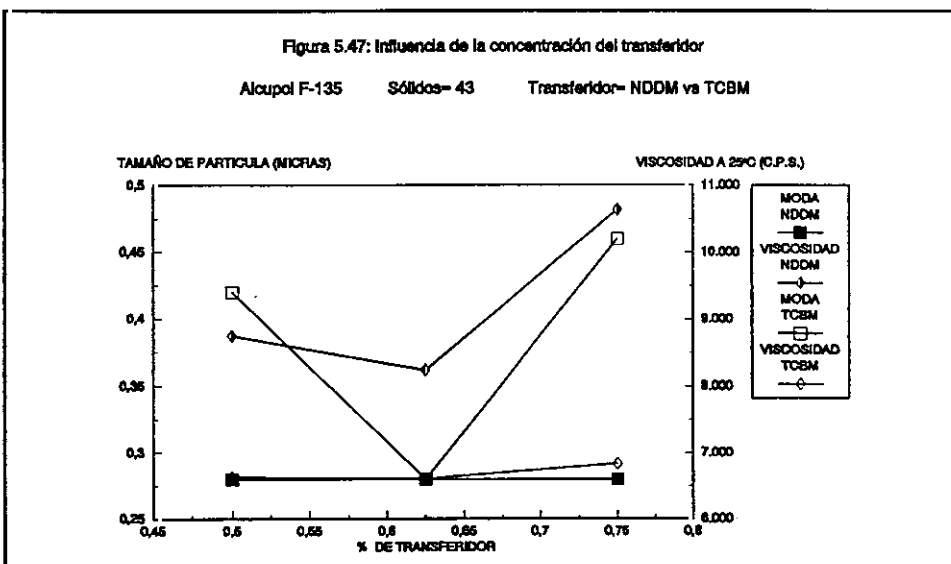
En la Figura 5.45 se lleva a cabo la misma representación que en la Figura 5.44 con los polioléteres poliméricos obtenidos en los experimentos llevados a cabo con el Alcupol F-148 como base, resumidos en las Tablas 4.53 y 4.54. En esta figura, se observa que la moda de las partículas aumenta ligeramente al hacerlo la concentración del NDDM; mientras que la viscosidad disminuye al variar esta última de 0,30 a 0,40-0,50%. La concentración seleccionada fue de 0,50%. En cuanto al transferidor de cadena TCBM, la moda de las partículas aumenta al hacerlo la concentración de transferidor; mientras que con la viscosidad se produce el fenómeno contrario. Por lo tanto la concentración seleccionada fue del 0,50%.



En la Figura 5.46 se lleva a cabo igual representación que en las dos anteriores para los polioléteres poliméricos obtenidos en los experimentos realizados con el Alcupol F-154 como base, resumidos en las Tablas 4.55 y 4.56. De la misma se deduce que en el caso del NDDM, la moda de las partículas disminuye entre 0,25 y 0,30% de transferidor; mientras que el valor máximo de viscosidad se alcanza para el 0,20% del mismo; en este caso la concentración seleccionada fue del 0,25%. Para el TCBM, la moda se mantiene prácticamente constante en el intervalo de sus concentraciones investigado; mientras que la viscosidad disminuye al aumentar la concentración del transferidor. En este caso la concentración seleccionada fue del 0,25%.



Finalmente, en la Figura 5.47 se lleva a cabo igual representación que en los casos anteriores para los poliésteres poliméricos obtenidos en los experimentos llevados a cabo con el Alcupol F-135 como base, resumidos en las Tablas 4.57 y 4.58. Para el transferidor NDDM, la moda de las partículas se mantiene constante en el intervalo de sus concentraciones investigado; mientras que la viscosidad alcanza un valor mínimo para un 0,625 % de NDDM. La concentración de este transferidor seleccionada fue del 0,625 %. Para el TCBM, tanto la moda de las partículas como la viscosidad presentan un valor mínimo para 0,625 % de TCBM, siendo éste el valor seleccionado para su concentración.

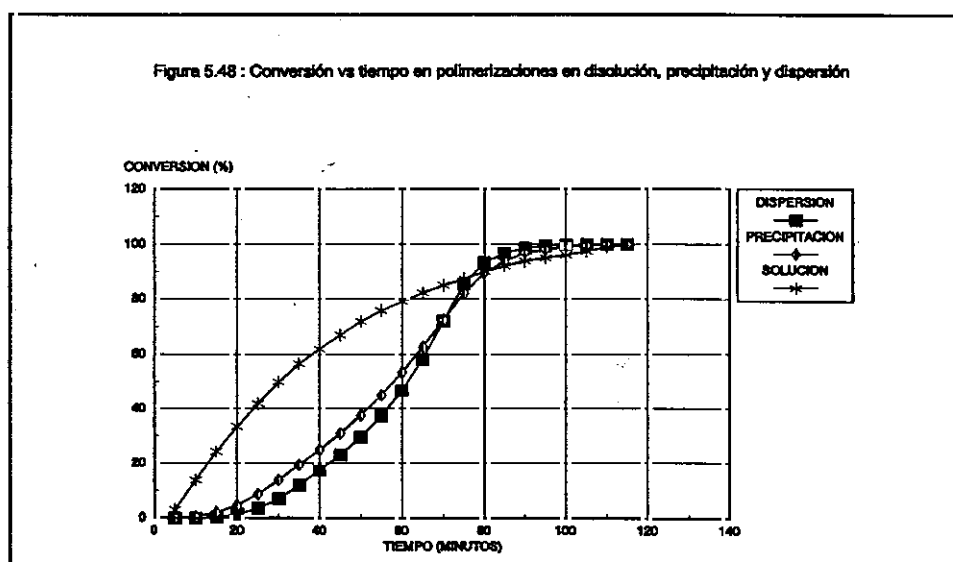


CONSIDERACIONES TEORICAS

5.13. CINÉTICA E INFLUENCIA DE LAS DISTINTAS VARIABLES SOBRE EL TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS Y LA VISCOSIDAD DEL POLIOLÉTER POLIMÉRICO

Las polimerizaciones con dispersión, en las que el polímero producido se separa de la mezcla de reacción inicialmente homogénea, se caracterizan por un marcado incremento en la velocidad de polimerización respecto a la velocidad de la polimerización en disolución. Las características de este tipo de polimerizaciones se establecieron a partir de la polimerización en bloque de monómeros, como el cloruro de vinilo, que originan polímeros insolubles en sus propios monómeros y también con polimerizaciones de monómeros en disolventes en los que su polímero era insoluble, como la del metacrilato de metilo en ciclohexano. Todas estas polimerizaciones heterogéneas se interpretaban como reacciones de difusión controlada de los radicales poliméricos ocluidos en una matriz de polímero de elevada viscosidad. En todas ellas el aumento de la velocidad de polimerización y de la longitud de cadena polimérica se asocian a la reducción de la velocidad de terminación de cadena debido al retraso de la difusión de radicales poliméricos en el interior del polímero hinchado.

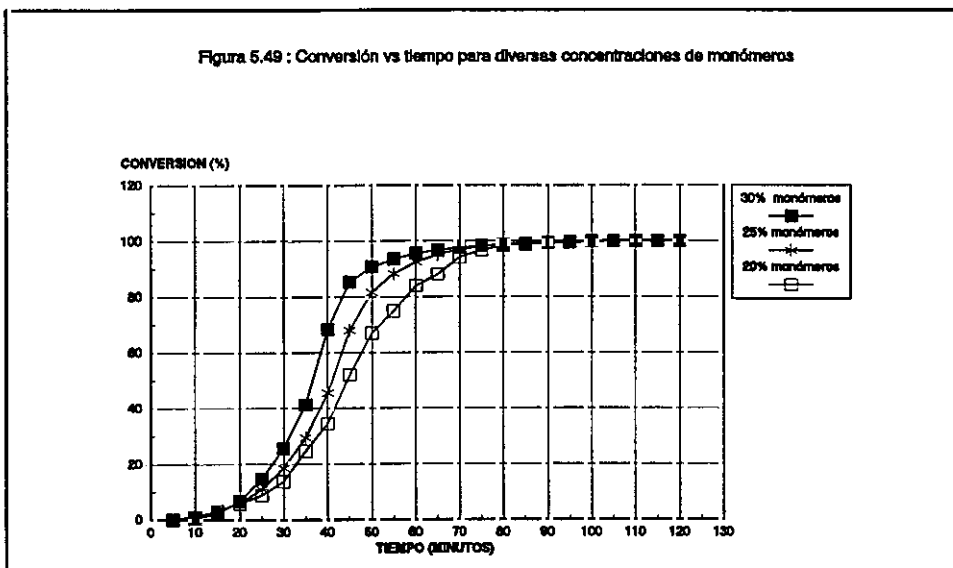
En la Figura 5.48 se han representado los porcentajes de conversión de monómeros frente al tiempo, en los experimentos resumidos en la Tabla 4.59.



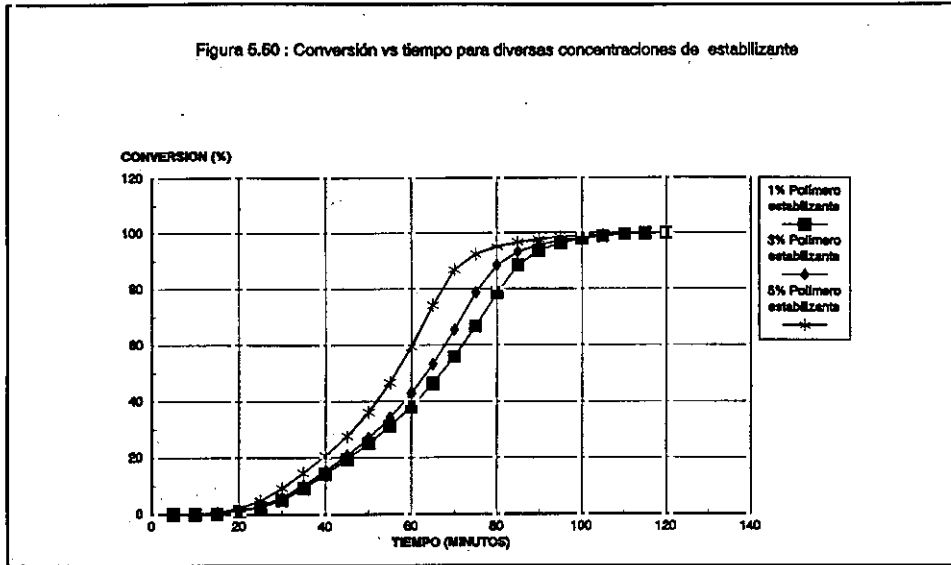
Se comprueba que la polimerización del estireno y acrilonitrilo en la síntesis de poliésteres poliméricos responde a las características de una polimerización con dispersión. La velocidad en este tipo de polimerización (como la coincidente de precipitación) es mucho mayor que la de la polimerización en disolución.

a) Serie cinética

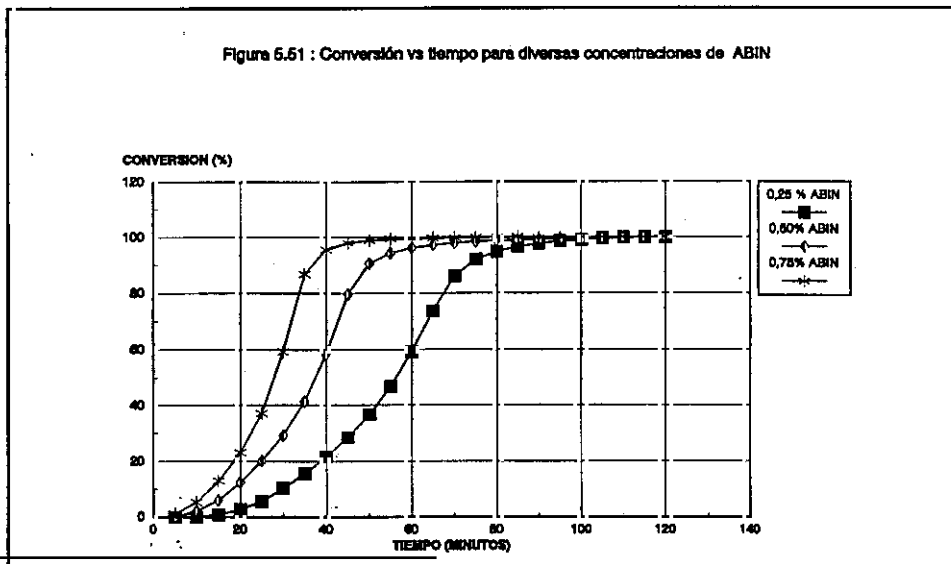
En la Figura 5.49 se representan los datos de la Tabla 4.60. Se comprueba que la velocidad de polimerización resulta tanto mayor cuanto más elevada es la concentración de los monómeros.



En la Figura 5.50 se representan los datos de la Tabla 4.61. Puede apreciarse que la conversión de monómeros es tanto más elevada cuanto mayor es la concentración del polímero estabilizante.



Finalmente, en la Figura 5.51 se representan los datos de la Tabla 4.62. Se observa una mayor velocidad de conversión de monómeros cuanto mayor es la concentración del iniciador.



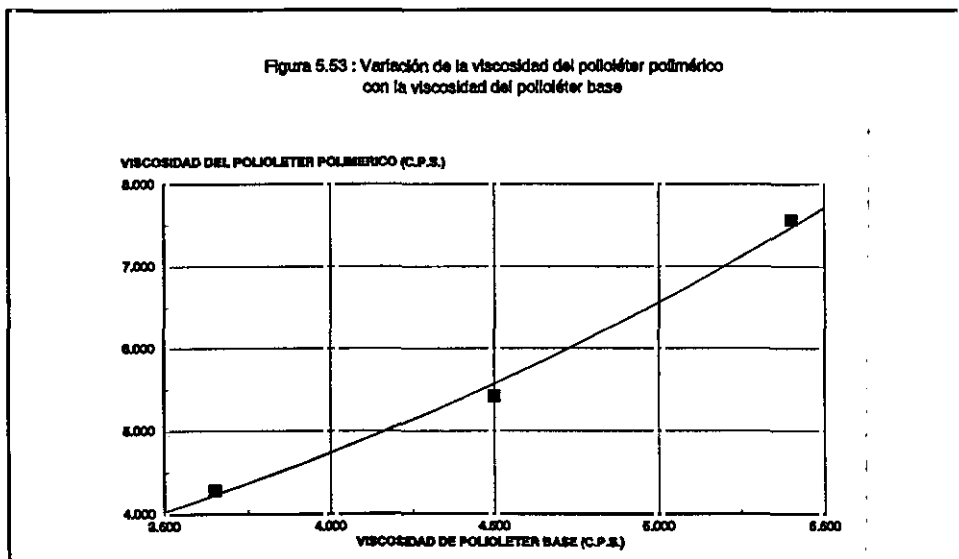
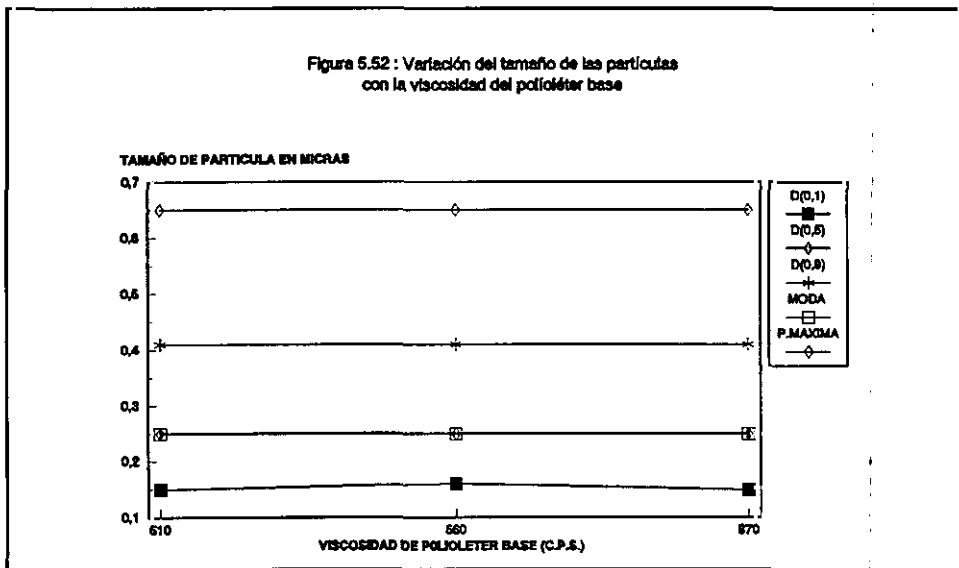
La forma de las curvas de conversión-tiempo de las Figuras 5.48 a 5.51 es sigmoidal característico de las polimerizaciones con dispersión descritas en la bibliografía. La aceleración inicial corresponde al aumento del tamaño de partículas debido al incremento de radicales libres por partícula durante la polimerización. La disminución de la velocidad para conversiones elevadas se debe a una disminución gradual de los monómeros residuales.

b) Tamaño de las partículas y viscosidad del poliéster polimérico

i) Influencia de la viscosidad (Peso molecular) del poliéster base

Los datos y resultados de los experimentos llevados a cabo para estudiar la influencia de la viscosidad (Peso molecular) del poliéster base se resumen en la Tabla 4.63.

En las Figuras 5.52 y 5.53 se representan, frente a la viscosidad del poliéster base, los tamaños de las partículas y las viscosidades de los poliésteres poliméricos resultantes respectivamente. En la primera se observa que los tamaños de las partículas son iguales para los tres poliésteres base investigados; mientras que en la segunda, se aprecia un incremento de la viscosidad del poliéster polimérico resultante al aumentar la viscosidad del poliéster base empleado.

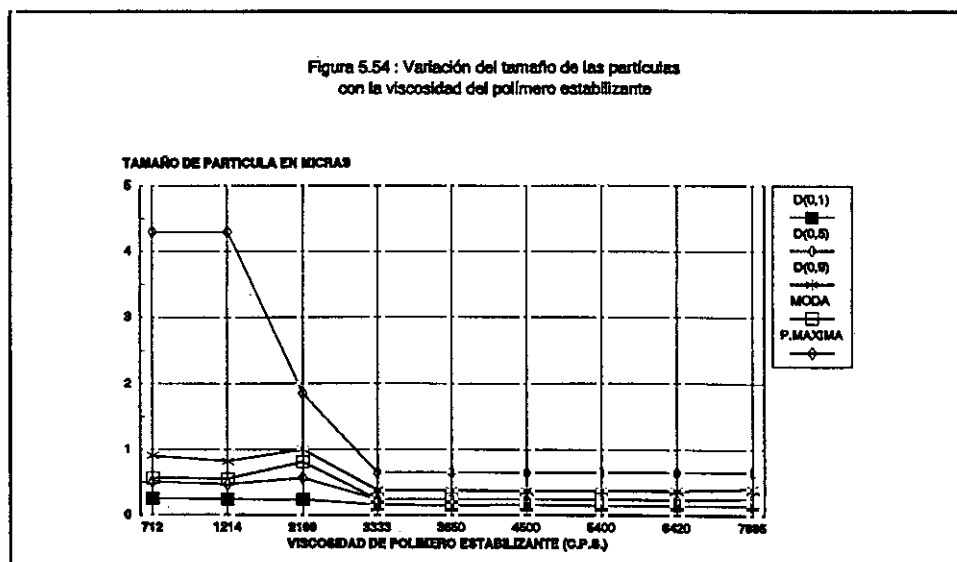


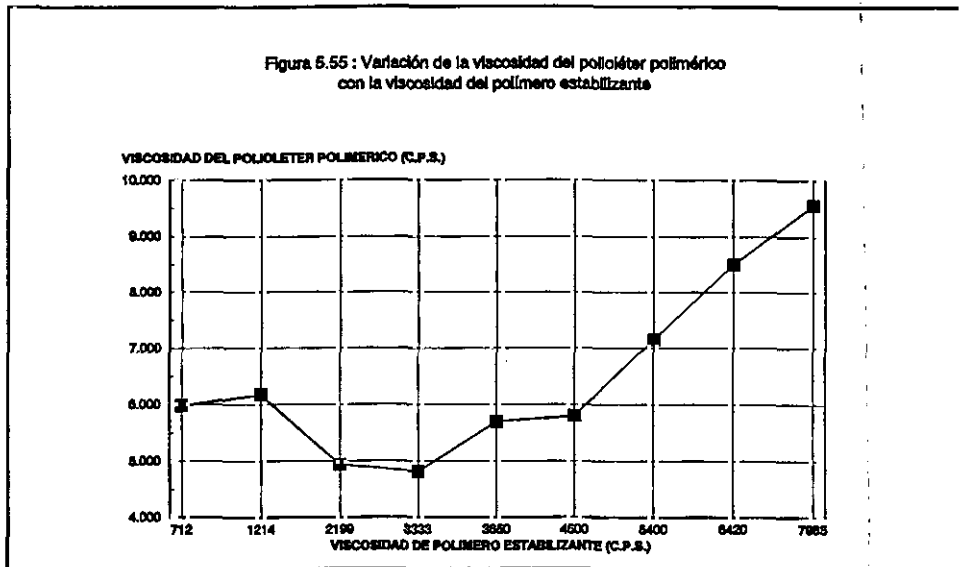
Ambas circunstancias lógicas, ya que el intervalo de pesos moleculares de los tres polioléteres 3000, 3500 y 5800 respectivamente, es muy estrecho por lo que sólo se manifiesta su influencia en la viscosidad que es el parámetro más sensible.

ii) Influencia de la viscosidad (Peso molecular) del polímero estabilizante

Los datos y resultados de los experimentos realizados para investigar la influencia de la viscosidad (Peso molecular) del polímero estabilizante se resumen en la Tabla 4.64.

En las figuras 5.54 y 5.55 se representan, frente a la viscosidad del polímero estabilizante, los tamaños de las partículas y las viscosidades de los polioléteres poliméricos resultantes. En la primera se observa claramente, una disminución de los tamaños de las partículas, sobretodo los tamaños máximos al variar las viscosidades del polímero estabilizante de 2199 c.p.s., (para la que se pasa de una distribución bimodal a una unimodal), a 3333 c.p.s. a partir de la cual se mantiene prácticamente constante en todo el intervalo investigado (hasta 7985 c.p.s). Así pues, a viscosidades reducidas (pesos moleculares bajos) del polímero estabilizante, la estabilización de la dispersión no es adecuada por formarse partículas demasiado grandes (4,30 micras), que podrían determinar la precipitación del copolímero SAN con el tiempo en el polioléter resultante.



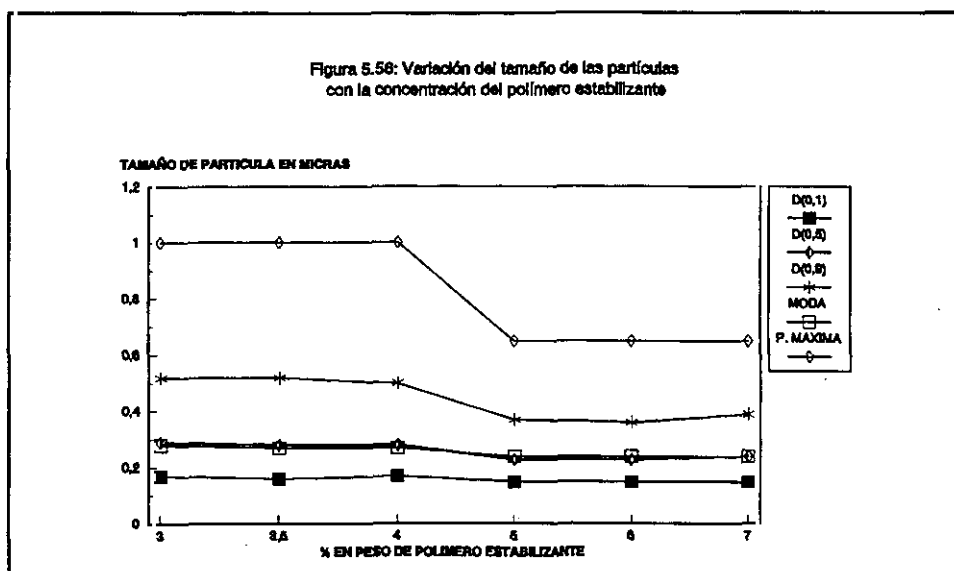


En la Figura 5.55, también para los experimentos resumidos en la Tabla 4.64 se observa claramente que existe un intervalo de viscosidad del polímero estabilizante, 3000-4500, para el que la viscosidad del polioléter polimérico resultante es óptima produciéndose a partir de ese valor un incremento notable de la última debido, probablemente, a una homopolimerización del polímero estabilizante a través de su doble enlace o a una copolimerización con los dos monómeros, estireno y acrilonitrilo.

iii) Influencia de la concentración de polímero estabilizante

Los datos y resultados de los experimentos llevados a cabo para investigar la influencia de la concentración del estabilizante tipo sobre el tamaño y la viscosidad de los polioléteres poliméricos correspondientes se resumen en la Tabla 4.65.

En la Figura 5.56 se representa, frente a la concentración de polímero estabilizante, la moda de las partículas. Se observa que ésta disminuye al aumentar la concentración del mismo, de acuerdo con lo indicado en el mecanismo de la formación de partículas. (apartado 2.4.1).

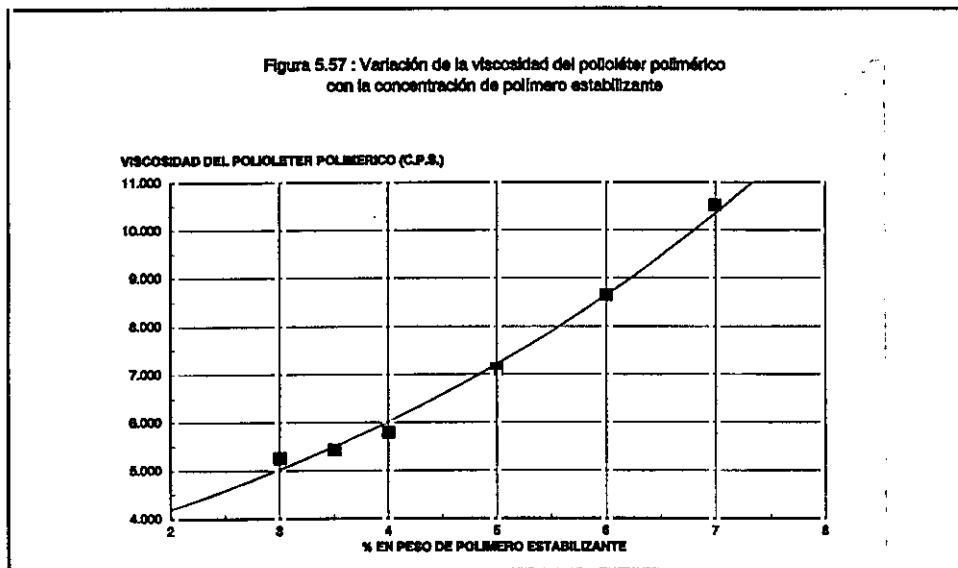


La etapa inicial en la polimerización con dispersión consiste en la formación de cadenas oligoméricas que crecen en disolución hasta alcanzar una masa crítica molar, dependiente de la solubilidad de estos oligómeros en el medio dispersante. En ese momento las cadenas colapsan sobre si mismas produciendo núcleos de partículas (autonucleación) o alternativamente, varias cadenas oligoméricas crecientes pueden asociarse con otras para formar agregados que, por encima de un tamaño crítico, precipitan originando núcleos estables nuevos (nucleación por agregación). En cualquier caso, estos núcleos crecen por captura de posteriores oligómeros procedentes de la disolución o por adsorción de monómeros que subsecuentemente polimerizan sobre la partícula. La estabilidad del sistema coloidal resultante se alcanza por adsorción del polímero estabilizante procedente de la disolución. El elevado número inicial de núcleos de partículas de pequeños tamaños determinan un área superficial muy elevada de las mismas, que para bajas concentraciones de polímero estabilizante, impide el recubrimiento eficaz de toda ella. Sin embargo, algunas partículas inestables se aglomeran hasta que el área superficial total disminuye dando lugar a una dispersión estable. De esta forma puede llegarse un sistema floculado con una amplia distribución de tamaños de partículas, sin embargo, resulta posible la aglomeración controlada y el crecimiento de partículas con una distribución de tamaños estrecha al producirse la siembra durante la polimerización. Después de esta etapa inicial, el resto de los monómeros y el iniciador se añaden a una disolución

relativamente rica en polímero estabilizante, por lo que las superficies de las partículas estarán eficazmente recubiertas con el mismo, hasta que se consuma su mayor parte. A mayores concentraciones de polímero estabilizante es posible estabilizar un mayor área superficial de partículas, con lo que se consigue una formación de las mismas de reducido tamaño y estables.

En la Figura 5.57 se representa, frente a la concentración de polímero estabilizante, la viscosidad de los polioléteres poliméricos resultantes. Se observa que la viscosidad de los polioléteres aumenta con la concentración de polímero estabilizante, prácticamente de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Viscosidad a } 25^{\circ}\text{C} = 2918,91 e^{0,18083 [\text{polímero estabilizante}]}$$



iv) Influencia de la concentración de monómeros

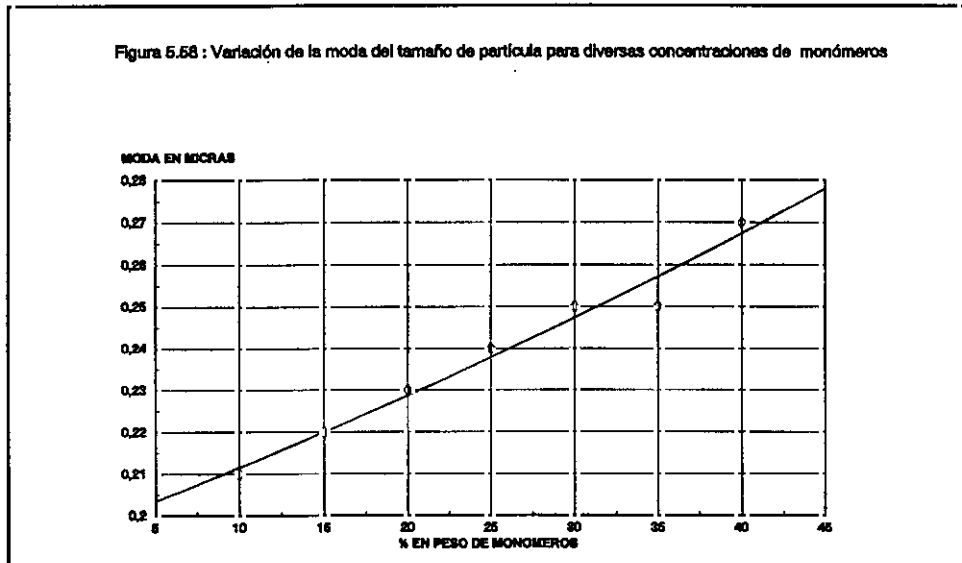
Los datos y resultados realizados para investigar la influencia de la concentración de monómeros sobre la moda de los tamaños de las partículas y las viscosidades de los polioléteres poliméricos correspondientes se resumen en la Tabla 4.66.

En la Figura 5.58 se representa, frente a las concentraciones de monómeros, la moda de los tamaños de las partículas

5. Discusión de Resultados

de los polioléteres resultantes resumidas en la Tabla citada. Se observa que la moda de las partículas aumenta al incrementarse la concentración de monómeros, de acuerdo prácticamente con la siguiente ecuación:

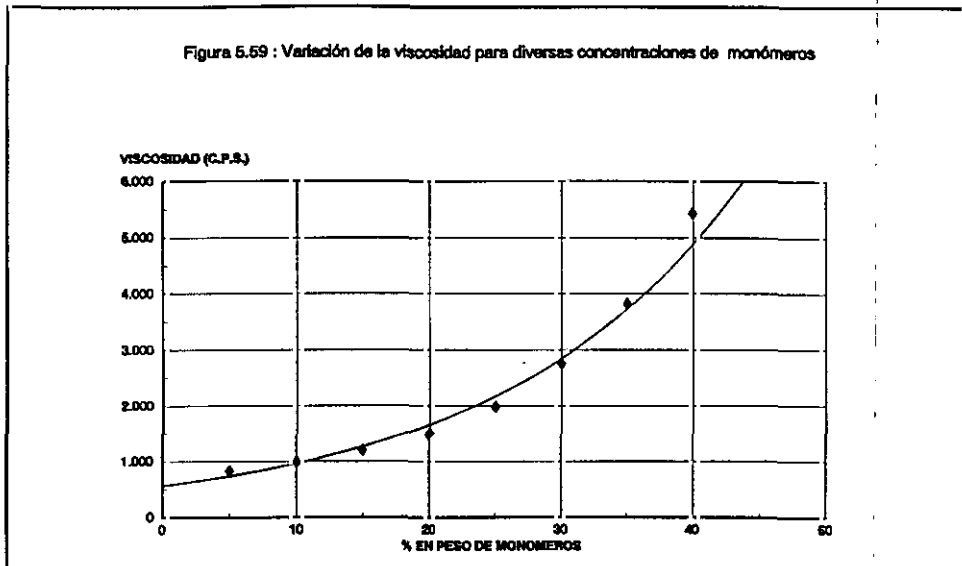
$$\text{Moda} = 0,19565 e^{0,00780 [\text{monómeros}]}$$



El proceso de formación de las partículas está fuertemente influenciado por la capacidad de disolución del medio en el que se forma el polímero. Para los polímeros, la solubilidad puede aumentarse mediante un diluyente apropiado, por adición de otros disolventes o aumentando la concentración de los monómeros. El proceso de formación de partículas comienza cuando una cadena polimérica crece en la disolución hasta llegar a un umbral de peso molecular en el que colapsa y condensa formando un núcleo de partícula. El umbral de peso molecular depende de la capacidad disolvente del medio dispersante; al aumentar la concentración de monómeros se incrementa el poder disolvente del medio dispersante y, consecuentemente, se forman partículas más grandes.

En la Figura 5.59 se representa, frente a la concentración de monómeros, la viscosidad de los polioléteres poliméricos correspondientes. Se observa que al aumentar la concentración de los monómeros, se incrementa la viscosidad de los polioléteres prácticamente de acuerdo con la siguiente ecuación:

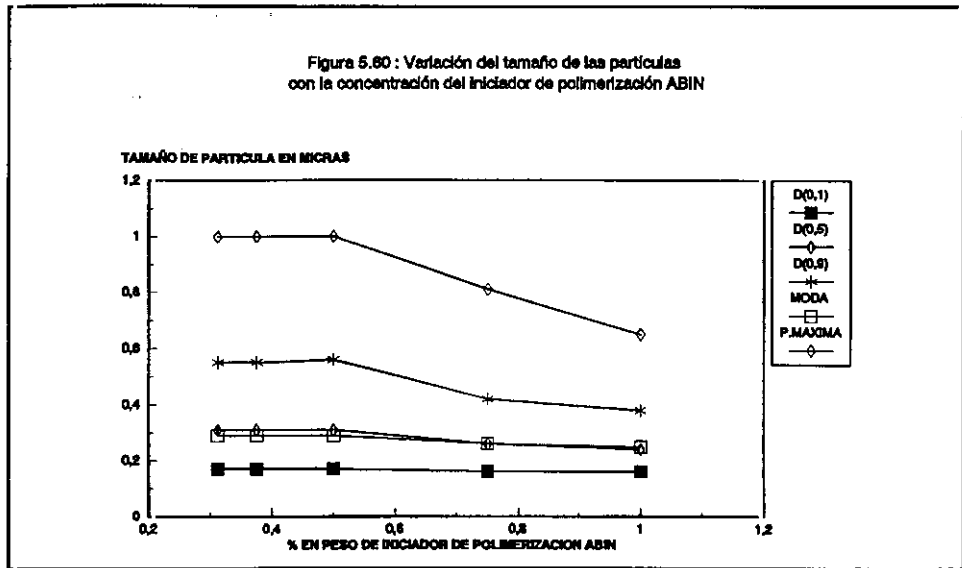
$$\text{Viscosidad a } 25^{\circ}\text{C} = 563,645 e^{0,05396 [\text{monómeros}]}$$



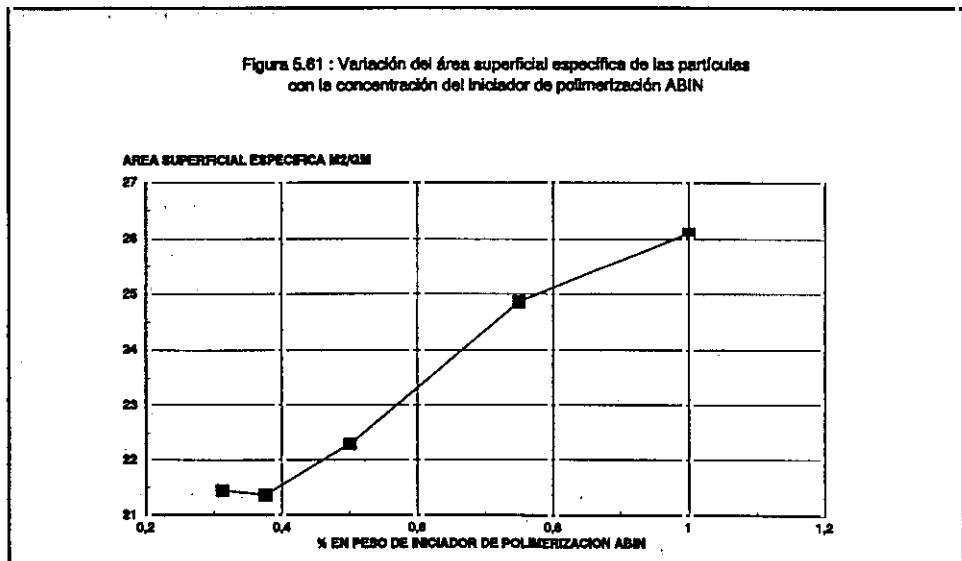
v) Influencia de la concentración del iniciador ABIN

Los datos y resultados de los experimentos realizados para investigar la influencia de la concentración del iniciador de polimerización, ABIN, sobre el tamaño de las partículas y las viscosidades de los poliésteres poliméricos obtenidos se resumen en la Tabla 4.67.

En la Figura 5.60 se han representado, frente a la concentración del iniciador, ABIN, los tamaños de las partículas de los poliésteres poliméricos resultantes en los experimentos resumidos en la Tabla anterior. Quizás, la concentración del iniciador sea el parámetro más apropiado para controlar la nucleación y, por lo tanto, el tamaño de las partículas durante la polimerización con dispersión. En esta Figura se observa que dicho tamaño disminuye al aumentar la concentración del iniciador; lo que significa que el número de partículas es mayor correspondiendo a las mismas menor cantidad de monómero con lo que la cadena polimérica resulta más corta.

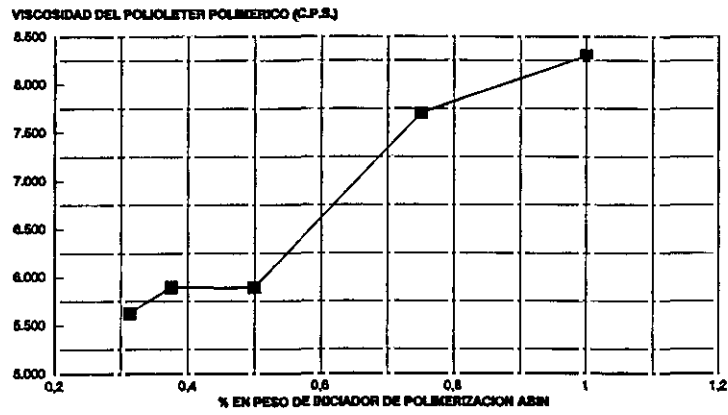


Al aumentar la concentración del iniciador, se produce un incremento en la velocidad de iniciación resultando mayor número de cadenas poliméricas y mayor número de partículas producidas. Esto origina un aumento del área superficial específica de las partículas resultantes, como se puede observar en la Figura 5.61, consiguiéndose una dispersión estable con tamaños de partícula pequeños si hay suficiente cantidad de polímero estabilizante.



En lo referente a la viscosidad, en la Figura 5.62 se aprecia un aumento de la misma al aumentar la concentración del iniciador.

Figura 5.62 : Variación de la viscosidad del poliéster polimérico con la concentración del iniciador de polimerización ABIN

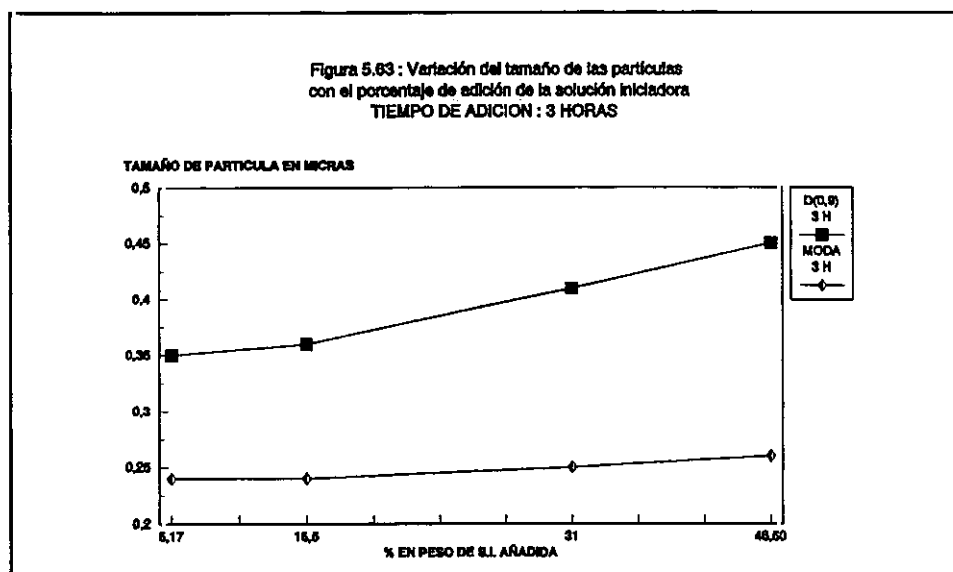


5.14. EVOLUCIÓN DE LAS PARTÍCULAS Y MORFOLOGÍA DE LAS MISMAS

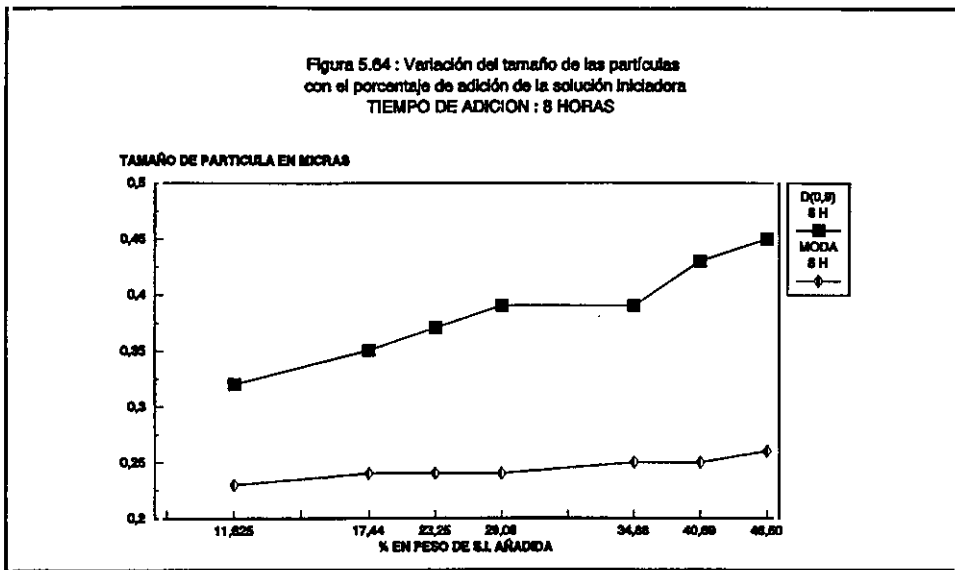
Los datos y resultados de los experimentos realizados para el estudio de la evolución y morfología de las partículas se encuentran resumidos en las Tablas 4.68 a 4.72.

a) Evolución de las partículas para diferentes tiempos de adición de la solución iniciadora.

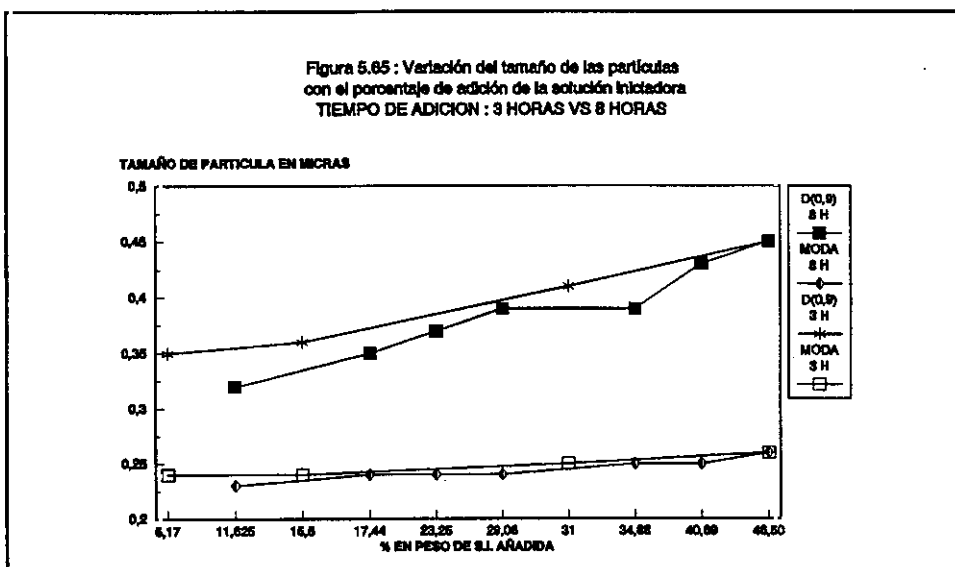
En la Figura 5.63 se ha representado, la moda y D(0,9) de las partículas obtenidas para un período de adición de la solución iniciadora de 3 horas, frente al porcentaje de la misma añadido, de acuerdo con los resultados expresados en la Tabla 4.68. En la Figura se observa un suave incremento de ambos parámetros al crecer la concentración de la solución iniciadora.



En la Figura 5.64 se ha realizado la misma representación, para un período de adición de la solución iniciadora de 8 horas, Tabla 4.69, en este caso como en el anterior se produce el suave incremento del tamaño de las partículas al aumentar la concentración de la solución iniciadora. En esta Figura se ha iniciado la representación a partir de un 11,625% de la solución iniciadora, por ser erróneo el dato obtenido por medidas de LASER a 5,81% de la misma, como puso de manifiesto la medida complementaria de Microscopía Electrónica en la que resultaba imposible apreciar partículas.

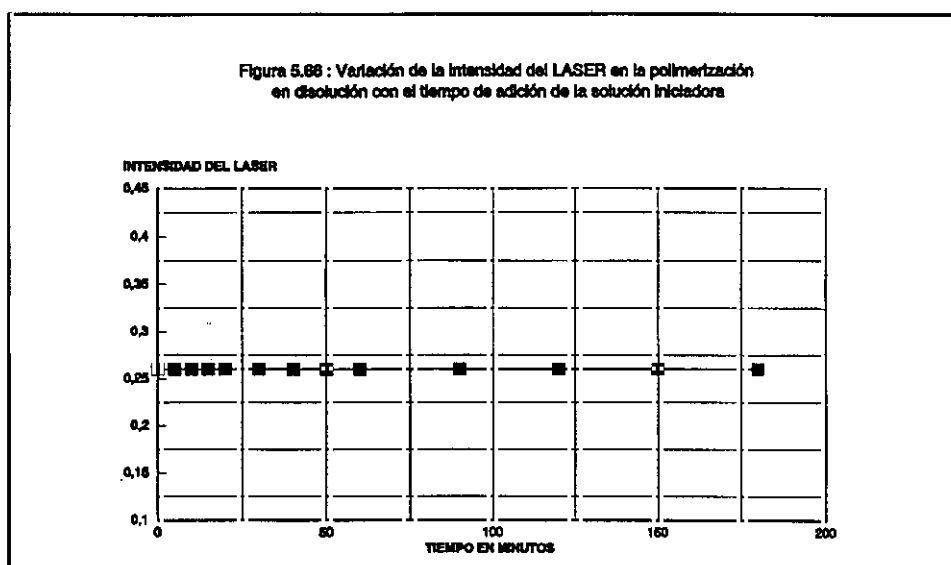


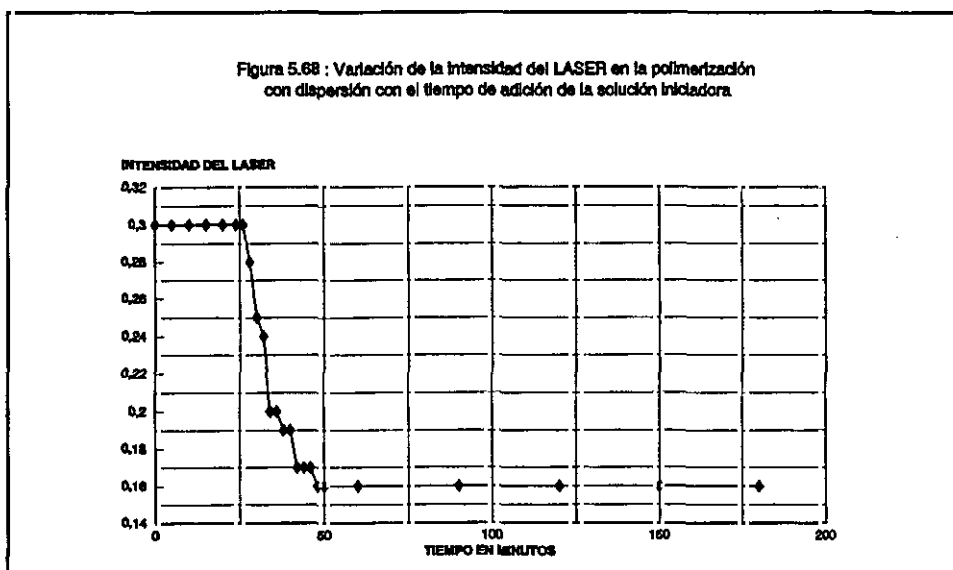
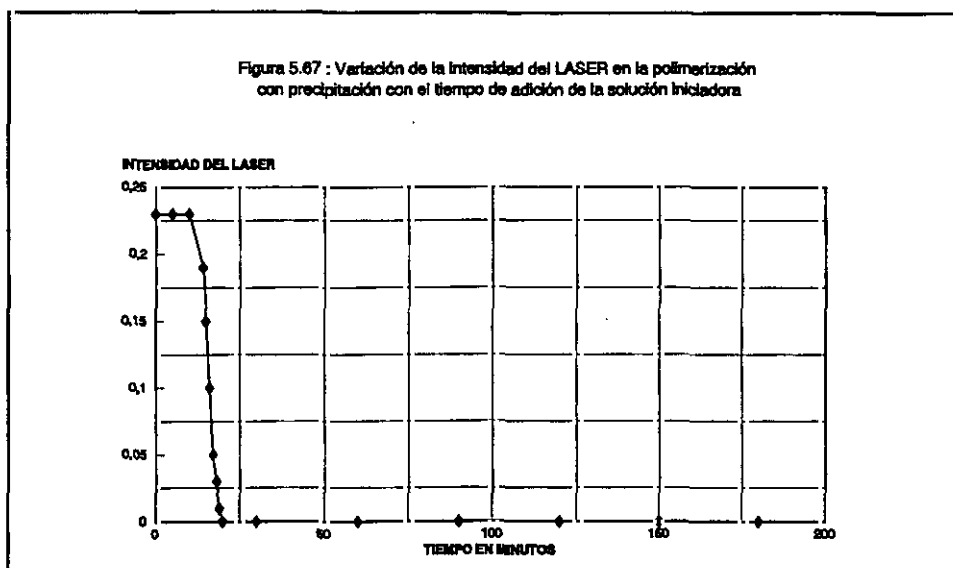
Finalmente, en la Figura 5.65 se ha llevado a cabo una representación comparativa de ambos parámetros, moda y D(0,9), frente al porcentaje de la solución iniciadora para los dos períodos de adición 3 y 8 horas. De la misma se deduce que la evolución de los tamaños de las partículas es prácticamente constante y, lo que es más importante, depende primordialmente del porcentaje de solución iniciadora.



b) Evolución de las partículas "in situ".

Los datos de la Tabla 4.70 se han representado en las Figuras 5.66, 5.67 y 5.68. En la primera se ha representado la intensidad de un rayo LASER en la polimerización en disolución, frente al tiempo; en la segunda se ha llevado a cabo idéntica representación para la polimerización con precipitación y en la tercera se repite la misma para la polimerización con dispersión. De las tres se deduce la constancia de la intensidad del rayo LASER en la polimerización en disolución como era de esperar, al no formarse partículas y consecuentemente no producirse opalescencia en el reactor; en el caso de la polimerización con precipitación, se pasa del polímero que se forma totalmente disuelto a la repentina precipitación del mismo en un intervalo de cinco minutos con la consiguiente total opalescencia total de la mezcla reaccionante; finalmente, en la polimerización con dispersión, se puede observar que se pasa de una polimerización en disolución, indicada por la constancia en la intensidad del rayo LASER, a una opalescencia que se genera en un intervalo de unos 20 minutos hasta llegar nuevamente a una intensidad constante del rayo LASER, correspondiente a las partículas dispersas en el medio de dispersión (polioléter flexible). Así pues en esta última la nucleación se inicia en un período muy pequeño, de unos 20 minutos a los 25 minutos de adición de la solución iniciadora.

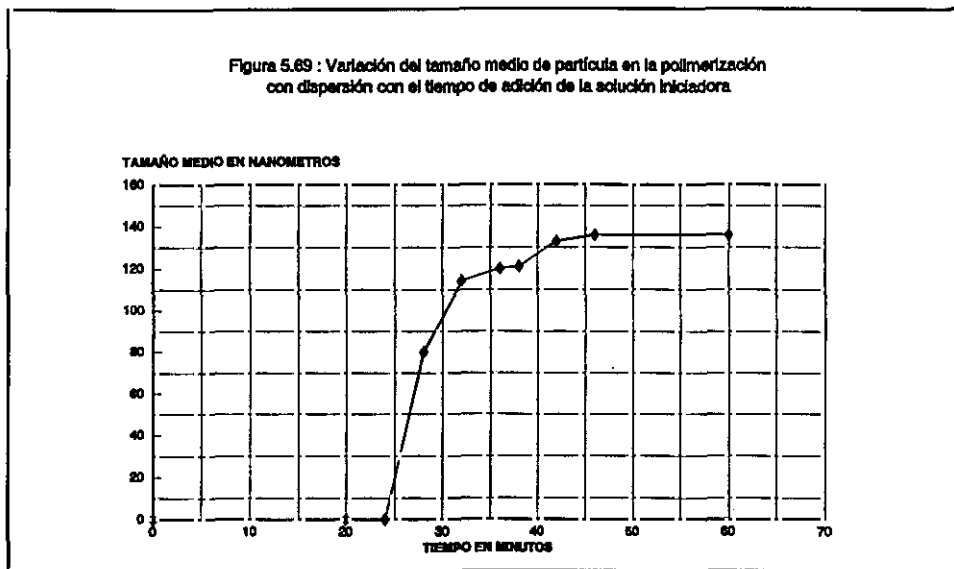




Para tener una idea del tamaño de los núcleos formados se realizaron medidas de tamaño de partícula por difusión de luz cuasielástica, reflejadas en la Tabla 4.71 y representadas en la Figura 5.69. Los tamaños responden aproximadamente a la ecuación:

$$\text{Tamaño} = -421,853 + 145,562 \ln (\text{Tiempo})$$

con $r^2 = 0,78608$

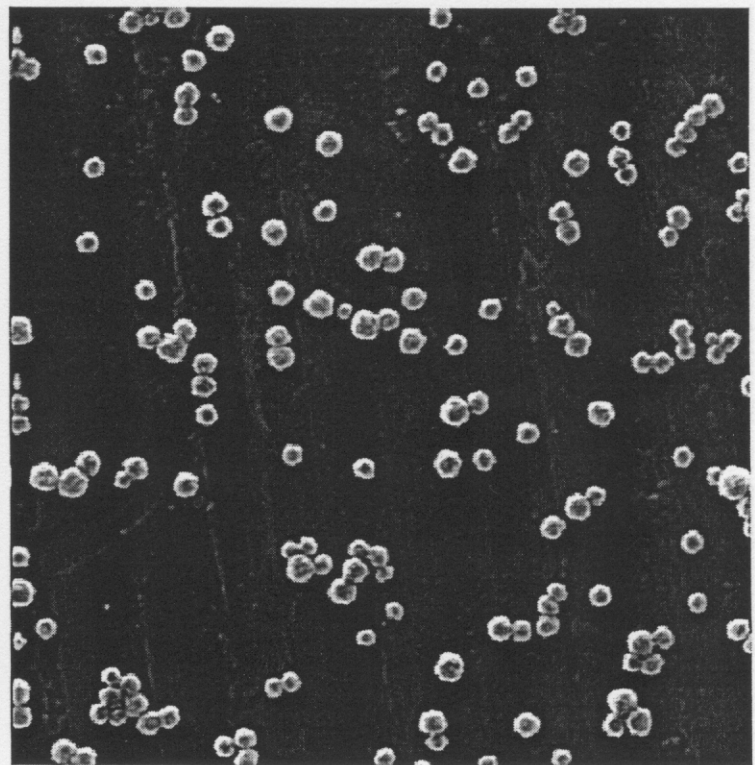
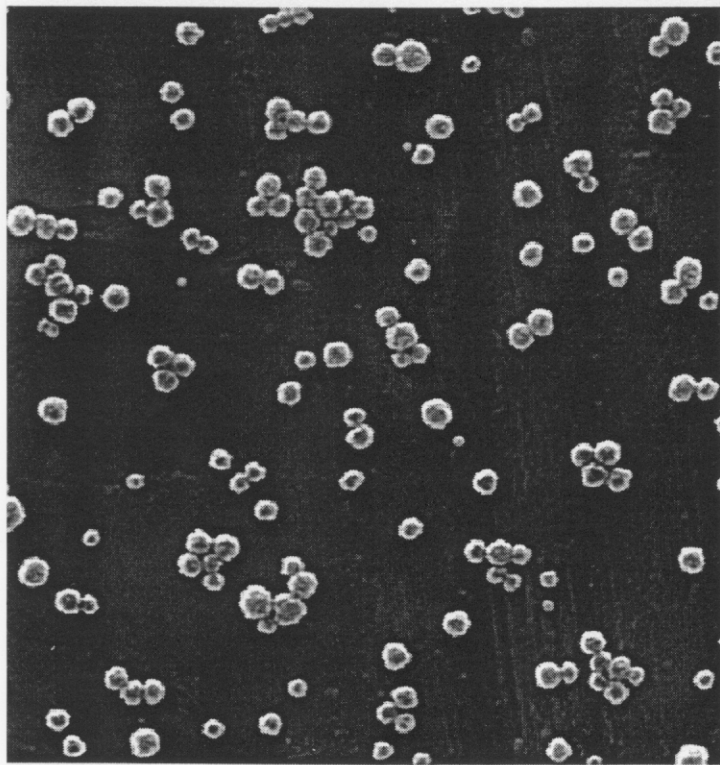
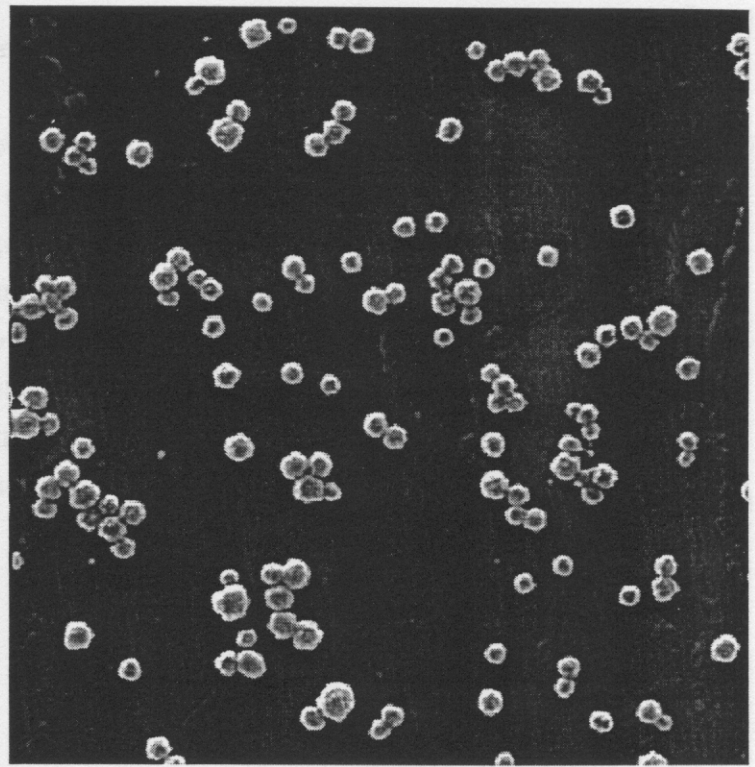
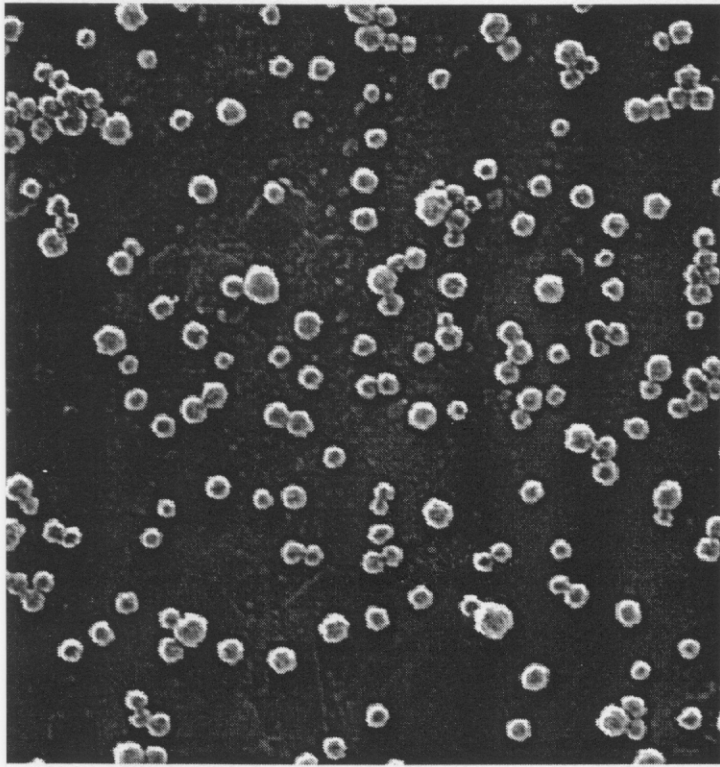


Asimismo, en la Figura citada se comprueba que el tamaño de las partículas SAN formadas prácticamente permanece constante una vez que se ha producido la nucleación.

c) Morfología de las partículas SAN

Considerando los resultados obtenidos en la Tabla 4.72 y las fotografías de la Figura 5.70, se comprueba que la estructura de las partículas de Copolímero SAN es muy circular, presentando factor circular muy próximo a la unidad; el tamaño de las mismas es muy regular dada la similitud existente entre los diámetros máximo y mínimo de las partículas, así como su factor de elongación próximo a uno y, finalmente, son muy poco rugosas presentando un elevado factor de rugosidad.

FIG. 5.70



5.15. ACTUACION DEL POLIMERO ESTABILIZANTE

a) Separación del Copolímero SAN del disolvente (polioléter flexible).

a.) Diafiltración mediante membranas

En la Figura 5.71 se presenta el esquema de las operaciones realizadas para separar el polímero SAN del disolvente (polioléter flexible). Considerando el balance de materia, el resultado obtenido en el concentrado, 32,2% en peso, resulta aceptable. Sin embargo, al intentar separar por filtración a través de un filtro de placa porosa el disolvente y el copolímero SAN, resultó imposible hacer pasar dicha suspensión a través del filtro, lo que parece indicar que el producto sufre una transformación durante el proceso por lo que se desestimó este procedimiento de separación.

DIAFILTRACIÓN DE SAN / POLIOL

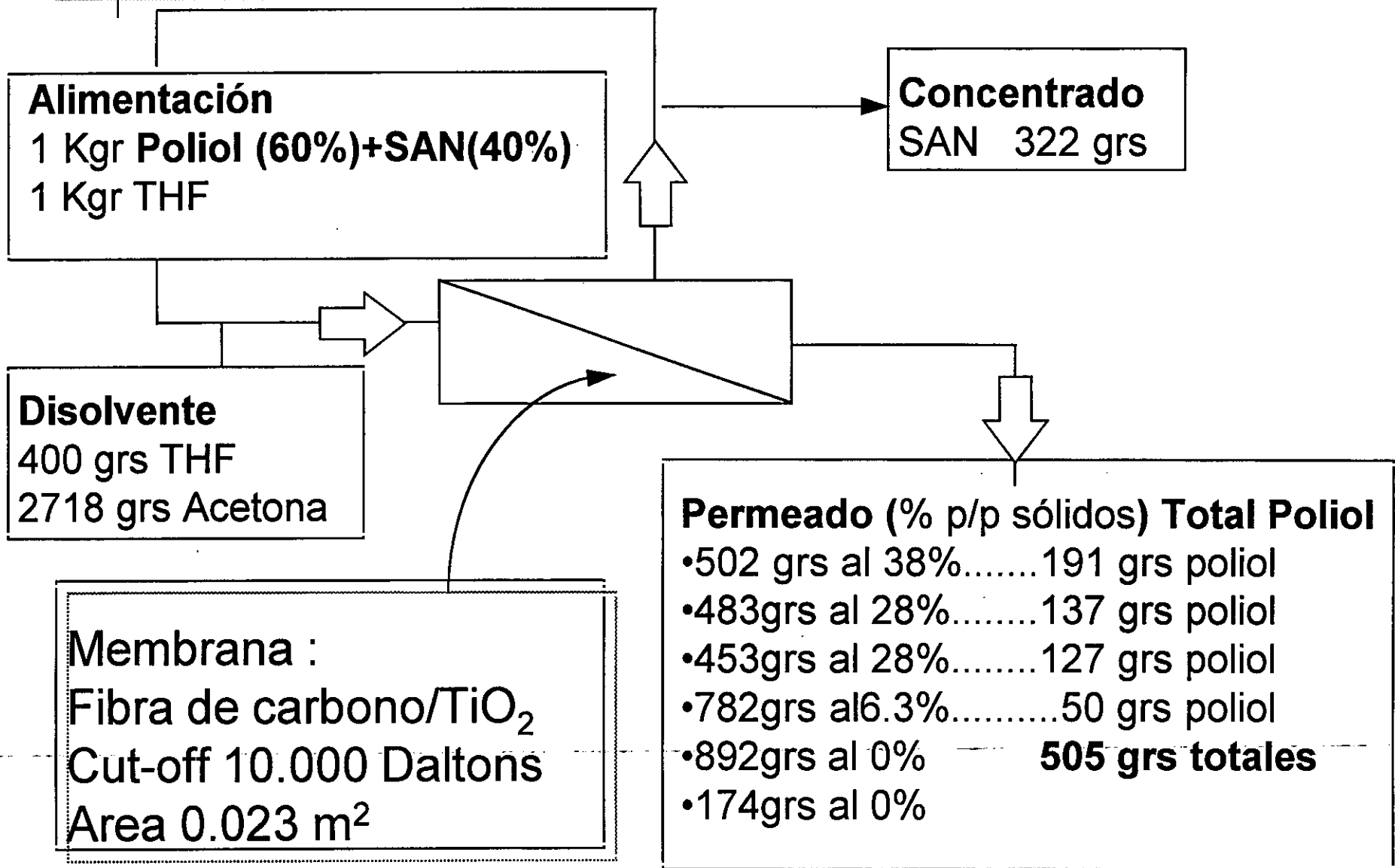


FIGURA 5.71

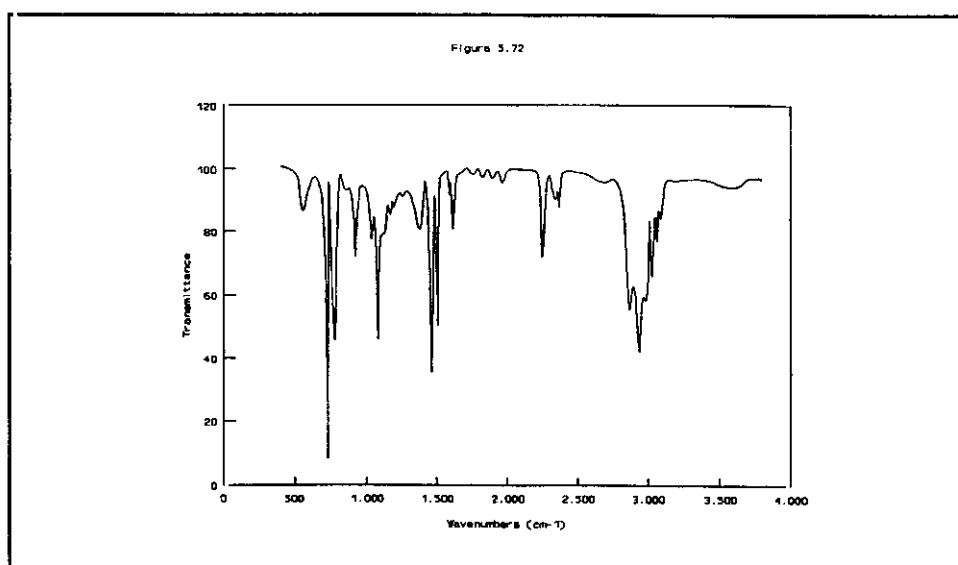
a.) Centrifugación

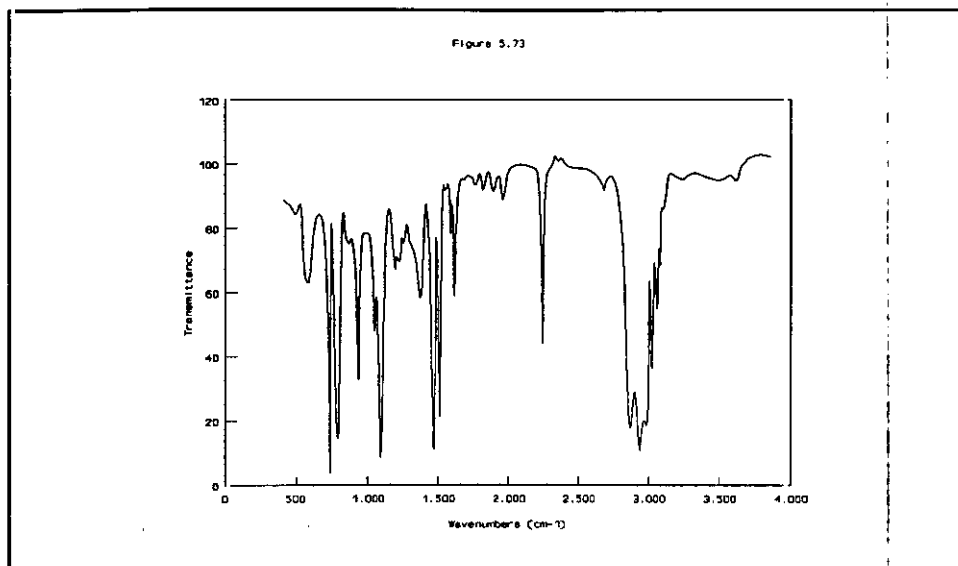
De las centrifugaciones realizadas en el apartado 4.15.ii se eligió como más representativa la correspondiente al recipiente n° tres, ya que se apreció visualmente que la separación entre la fase líquida y el precipitado era nítida. Además en ella se obtuvo el porcentaje más bajo de sólidos, 34, 66%, lo que constituía indicio de una mejor separación entre el precipitado y el disolvente (polioléter flexible) y algunas fracciones de bajo peso molecular del SAN solubles en el mismo.

b) Caracterización del Copolímero SAN y del disolvente.

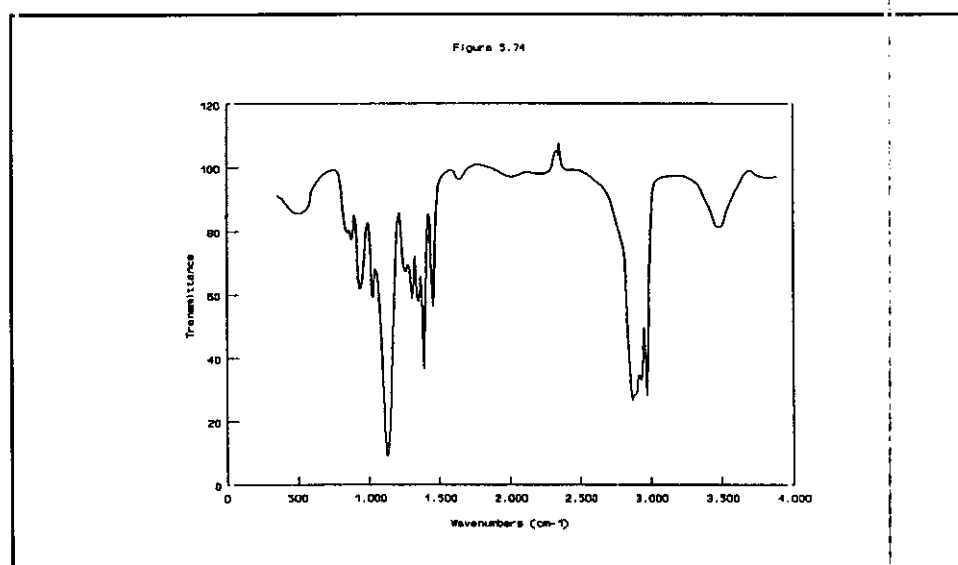
i) Espectroscopía I.R.- Como ya se ha indicado en el apartado 4.15.b.i, el objetivo del análisis espectroscópico I.R. era intentar determinar la presencia del grupo carbonilo, único grupo diferencial entre el polímero estabilizante y el disolvente (polioléter flexible).

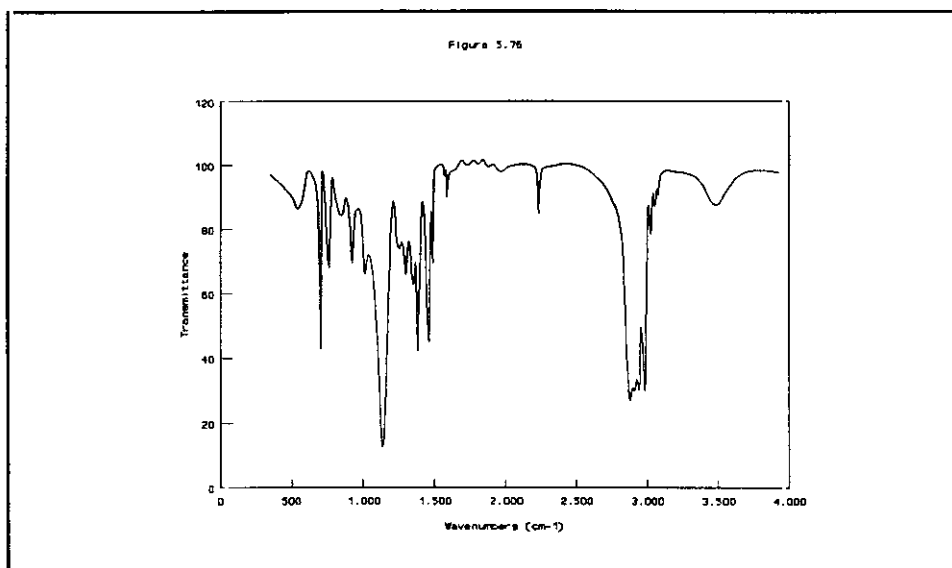
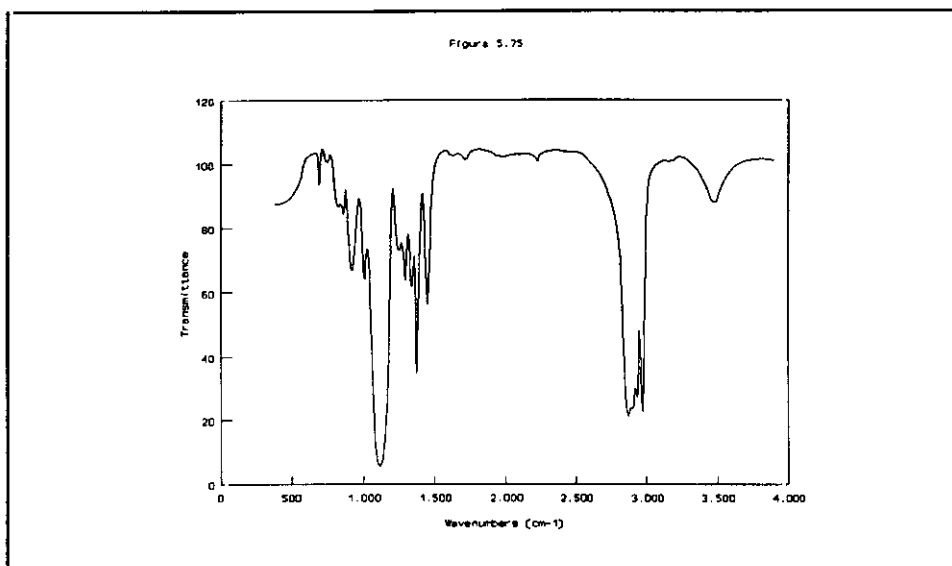
i₁) Espectroscopía I.R. de transmisión.- En las Figuras 5.72 y 5.73 se presentan los espectros correspondientes al Copolímero SAN separado en el ensayo de centrifugación y al Copolímero SAN de la firma POLIDUX. Comparando ambos espectros se comprueba que mientras la banda correspondiente al ACN, entre 2240 y 2260 cm^{-1} , aparece muy nítida, no ocurre lo mismo con la correspondiente al grupo carbonilo, ya que en la zona correspondiente del espectro, entre 1635 y 1680 cm^{-1} , aparecen en ambos casos una serie de pequeñas bandas que en el caso del Copolímero SAN de Polidux no pueden corresponder al grupo carbonilo debido a que este copolímero es SAN puro.





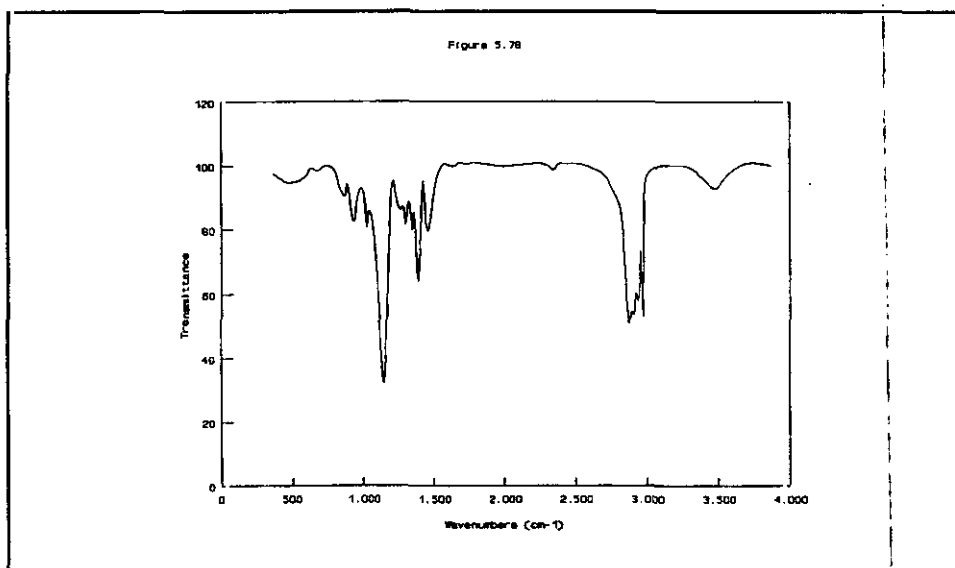
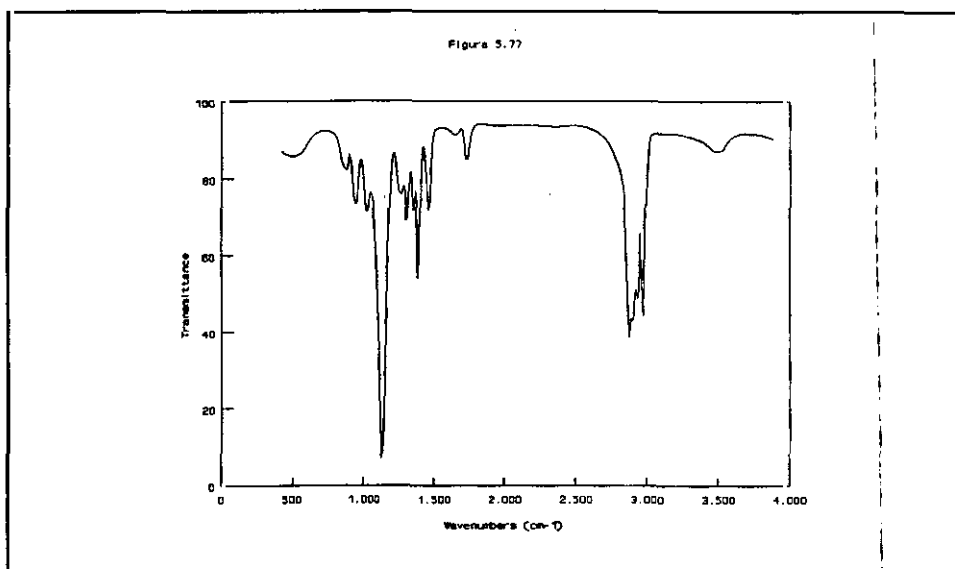
En las figuras 5.74, 5.75 y 5.76 se presentan los espectros del Alcupol F-148 patrón, del Alcupol F-148 procedente de la separación realizada en el recipiente n° 3 y del Alcupol P-529. En estos espectros se observa que mientras en el Alcupol F-148 procedente de la separación del poliéster polimérico aparece una pequeña banda hacia 2250 cm⁻¹ característica del ACN, lo que indica la presencia en el mismo de una ligera cantidad de copolímero SAN, en la zona de los grupos carbonilos aparece una pequeña banda quizás algo más marcada que en el Alcupol F-148 patrón pero tampoco bien definida. En el espectro del Alcupol P-529, vuelve a observarse lo mismo, es decir, las bandas de ACN y S están muy bien definidas mientras que en las del grupo carbonilo no ocurre tal.





Para intentar aclarar cuanto antecede, se obtuvieron los espectros del Polímero estabilizante y de una mezcla del mismo y Alcupol F-148 en una proporción similar a la máxima existente en el Alcupol P-529. De la observación de estos espectros, Figuras correspondientes 5.77 y 5.78, se deduce que la banda del grupo carbonilo en el Polímero estabilizante se encuentra perfectamente definida mientras que en su mezcla con el Alcupol F-148 sucede lo mismo que en todos los casos indicados anteriormente. Por consiguiente no puede afirmarse de modo concluyente

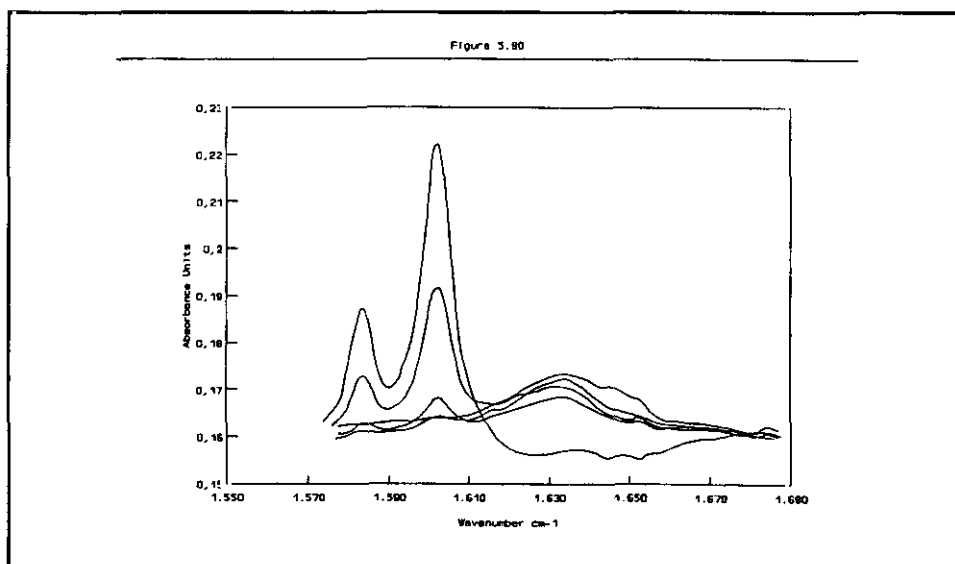
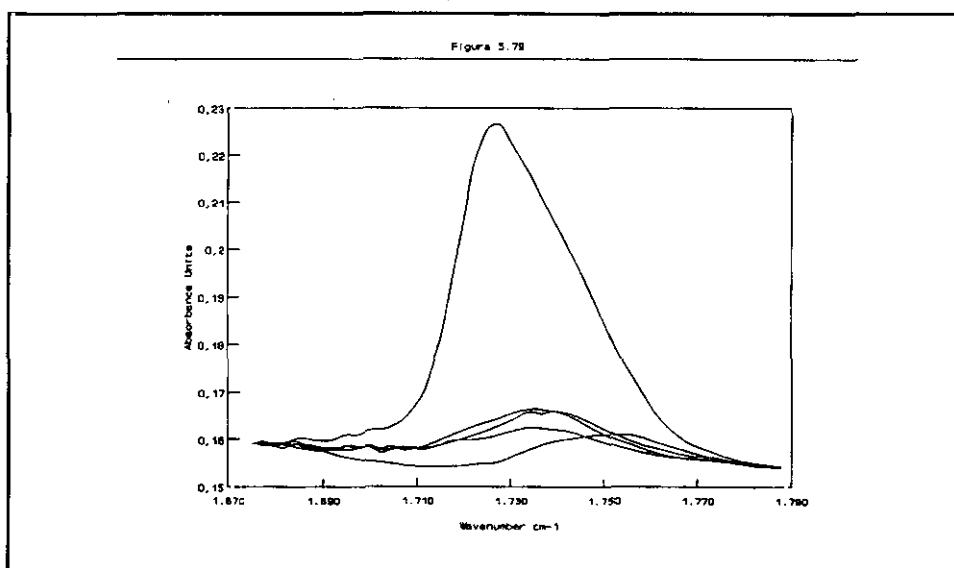
la presencia del polímero estabilizante tanto en el Copolímero SAN como en el Alcupol F-148 separado, lo que en cierto modo es lógico, ya que la proporción del grupo carbonilo en el polímero estabilizante es muy pequeña y como a su vez éste se encuentra en muy reducida concentración en el polioléter polimérico, resulta muy difícil de determinar por esta técnica analítica.

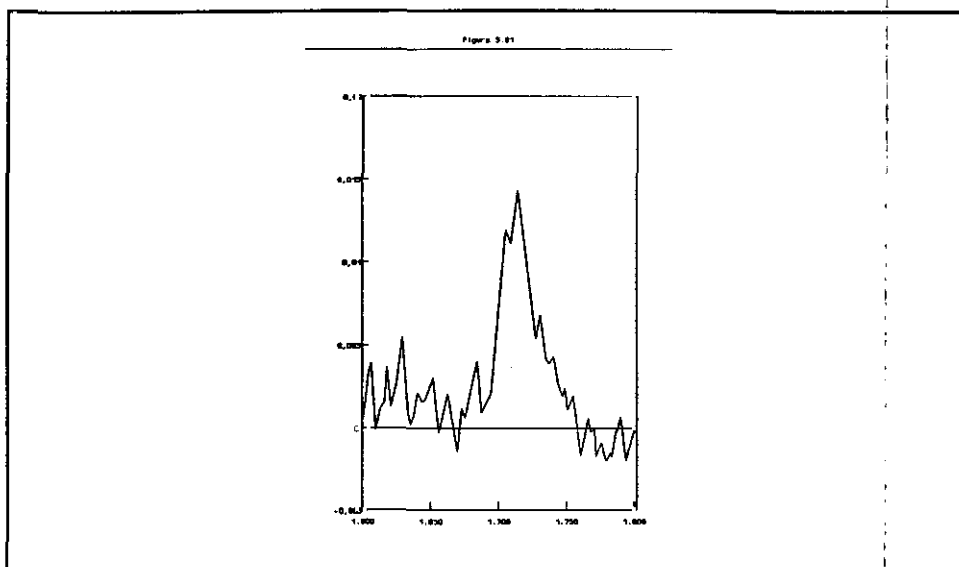


- ii) Espectroscopia I.R. ATR.- En este caso se intentó determinar la presencia del grupo carbonilo y de insaturaciones en el Alcupol P-529 comparándolo con Alcupol P-538 (polioléter polimérico sin polímero

5. Discusión de Resultados

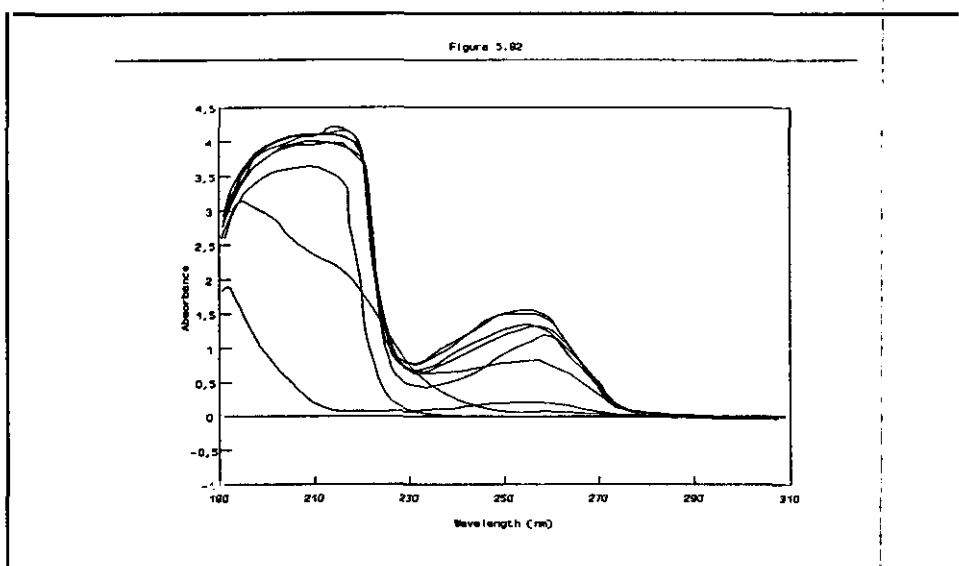
estabilizante) y el polímero estabilizante. Los espectros obtenidos se encuentran representados en las Figuras 5.79, 5.80 y 5.81. En la zona de los carbonilos los polioléters dan una banda a 1735 cm^{-1} mientras que el polímero estabilizante la da a 1725 cm^{-1} . En el espectro en disolución, el carbonilo del polímero estabilizante se desplaza a 1717 cm^{-1} por lo que la banda de los polioléters a 1735 cm^{-1} no corresponde al polímero estabilizante.



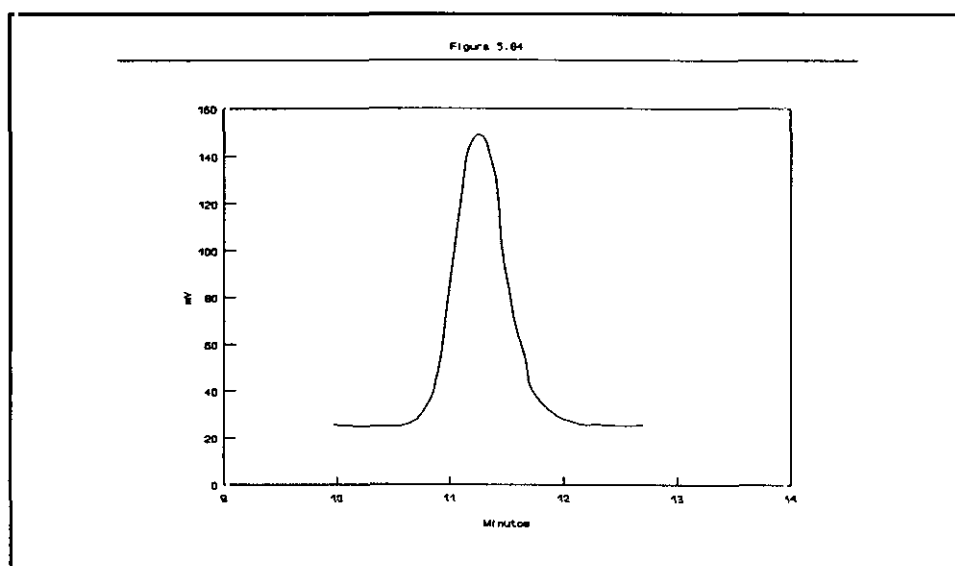
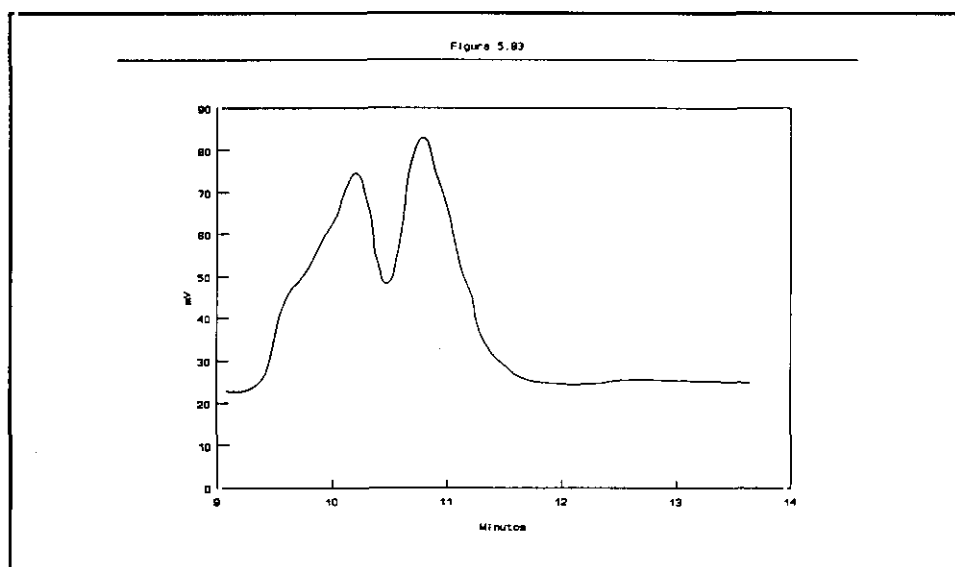


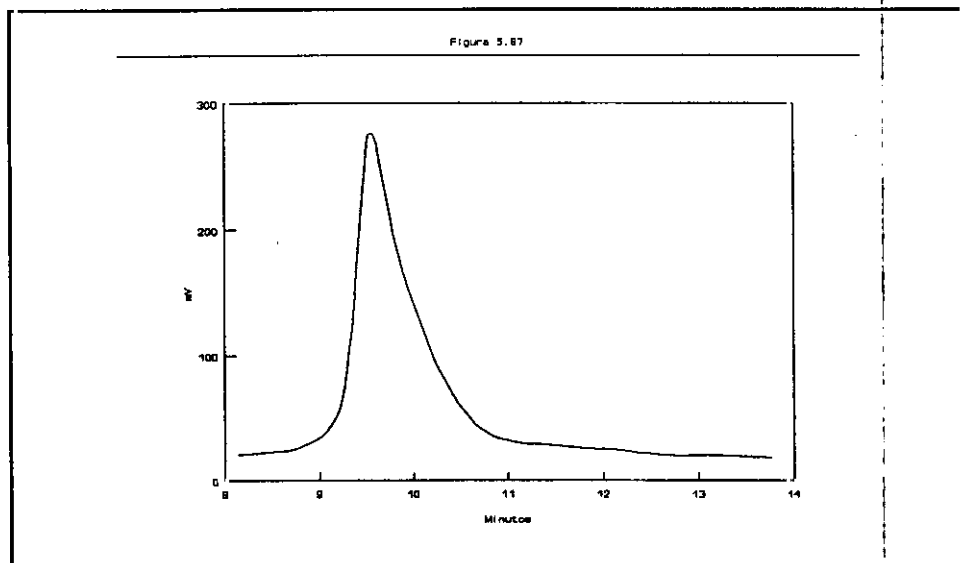
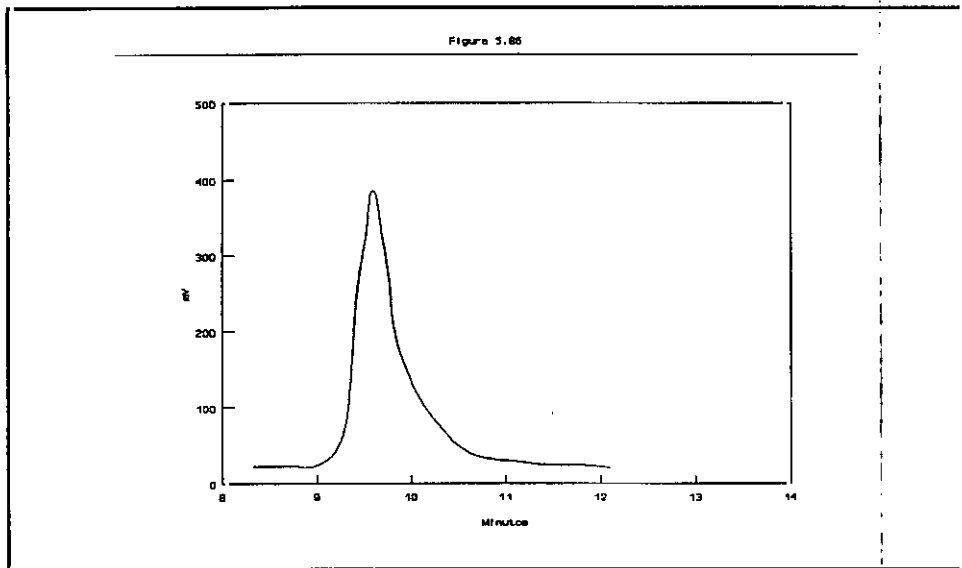
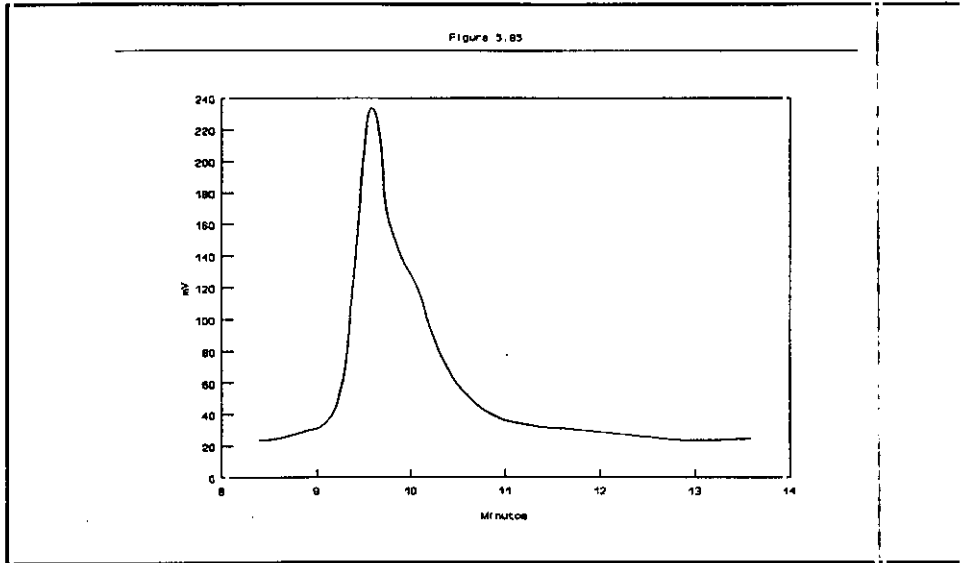
Por otra parte, en la zona de los dobles enlaces, hacia 1640 cm^{-1} , tampoco se observan diferencias que puedan llevarnos a alguna conclusión sobre como se encuentra el polímero estabilizante en el polioléter polimérico.

- iii) Espectroscopía U.V.- Como se puede ver en la Figura 5.82, el Polímero estabilizante da una banda máxima por debajo de 200 nm mientras que los polioléteres presentan máximos muy pronunciados en esa zona, que no corresponden al Polímero estabilizante, por lo que no se puede llegar a cuantificar la concentración del mismo.

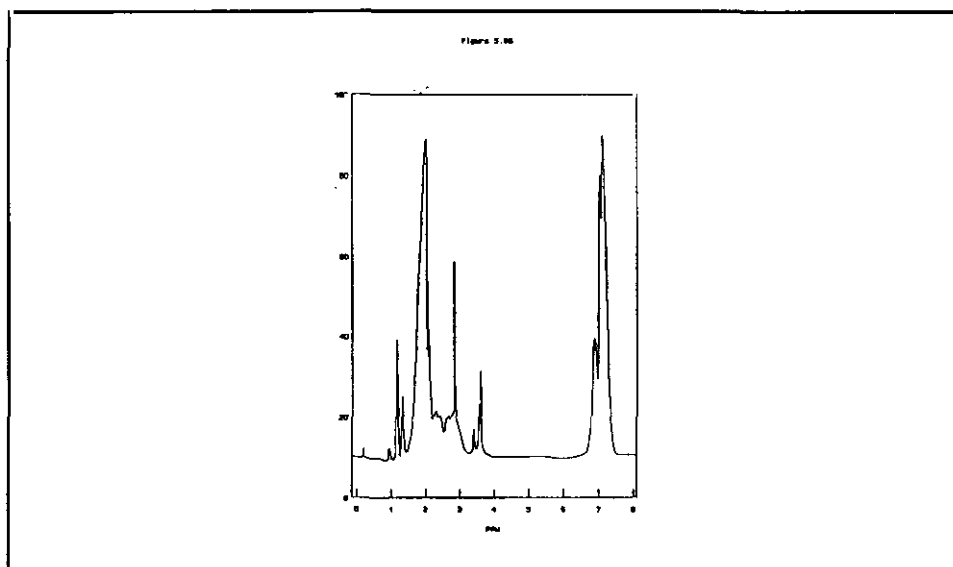


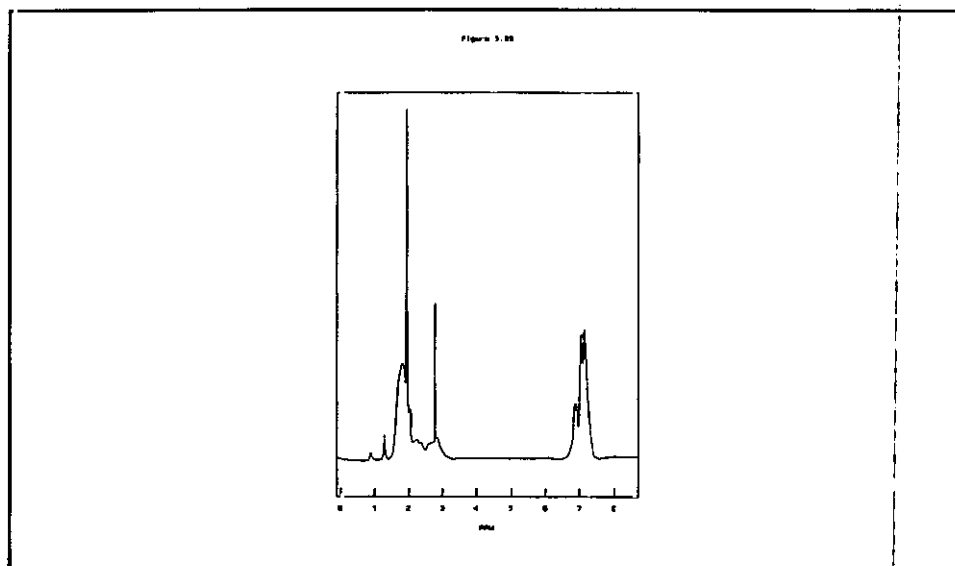
- iv) Cromatografía de permeabilidad de gel.- Los resultados obtenidos en el apartado 4.15.b.iii, representados en las Figuras 5.83, 5.84, 5.85, 5.86 y 5.87, nos indican que no existen diferencias significativas entre los pesos moleculares, M_n y M_w , correspondientes al SAN de la firma POLIDUX, SAN correspondiente al recipiente de centrifugación n° tres y la mezcla física de SAN de POLIDUX y un 3% de Polímero estabilizante, por lo tanto no se puede extraer ninguna conclusión.





- v) Análisis elemental.- En este caso se obtienen diferencias, entre el SAN procedente de POLIDUX y el SAN correspondiente el recipiente de centrifugación n° tres, que no pueden ser atribuidas al error experimental. Mientras que el primero presenta un 100% de contenido conjunto en C, N e H, el correspondiente al recipiente n° tres le falta aproximadamente un 1,25% para llegar al 100%, lo que indica la presencia de oxígeno procedente de una cadena polioxialquilénada, ya sea restos de Alcupol F-148 o de Polímero estabilizante.
- vi) Espectroscopía R.M.N.- Los resultados de la espectroscopía R.M.N., representados en las Figuras 5.88 y 5.89, nos confirman la presencia de óxido de propileno y óxido de etileno en el SAN separado en el recipiente n° tres de centrifugación, lo que reafirma la conclusión anterior de que tiene que proceder del Alcupol F-148 o del Polímero estabilizante.





- vii) **Microscopía electrónica de transmisión.**- Los resultados de la microscopía electrónica de transmisión están representados en las Figuras 5.90, 5.91 y 5.92. En estas figuras se observa que tanto el SAN procedente de POLIDUX (SAN-C), como el correspondiente al recipiente n° tres de centrifugación presentan unas lamelas cristalinas muy similares. En el caso del Alcupol P-529, se puede apreciar una disposición de las partículas de SAN de forma hexagonal que tiende a la esfericidad, mientras, que por otra parte, las zonas con diferente densidad óptica nos indican la presencia de un enlace químico, lo que soportaría la premisa de que la actuación del Polímero estabilizante primordialmente es de anclaje químico a través del doble enlace del anhídrido maleíco presente en el Polímero estabilizante. El caso de la cristalinidad existente en ambas muestras de SAN presupone que el tratamiento térmico a que ha sido sometida la muestra correspondiente al recipiente n° tres de centrifugación, puede provocar la eliminación del Polímero estabilizante.

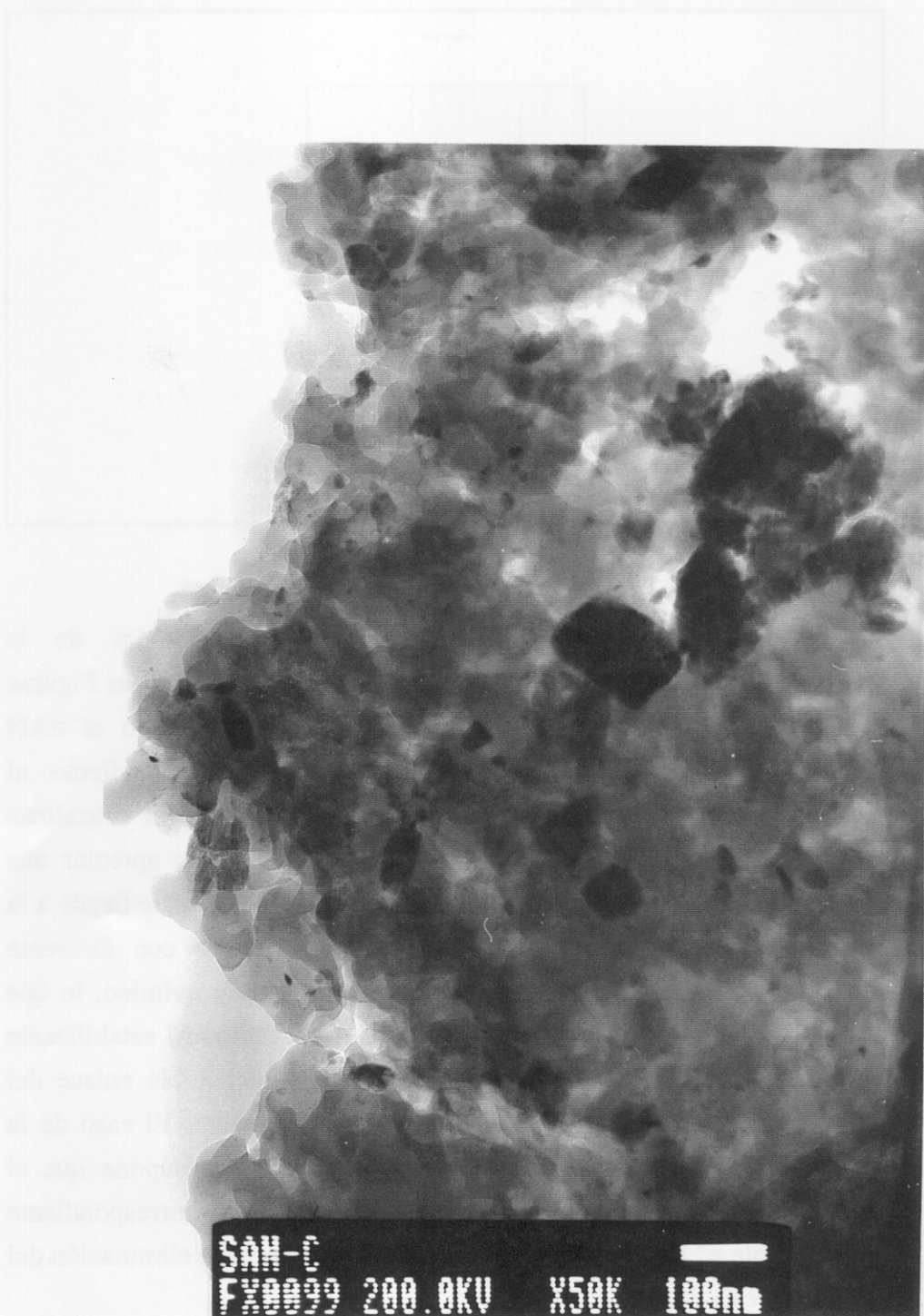


Figura 5.90



Figura 5.91

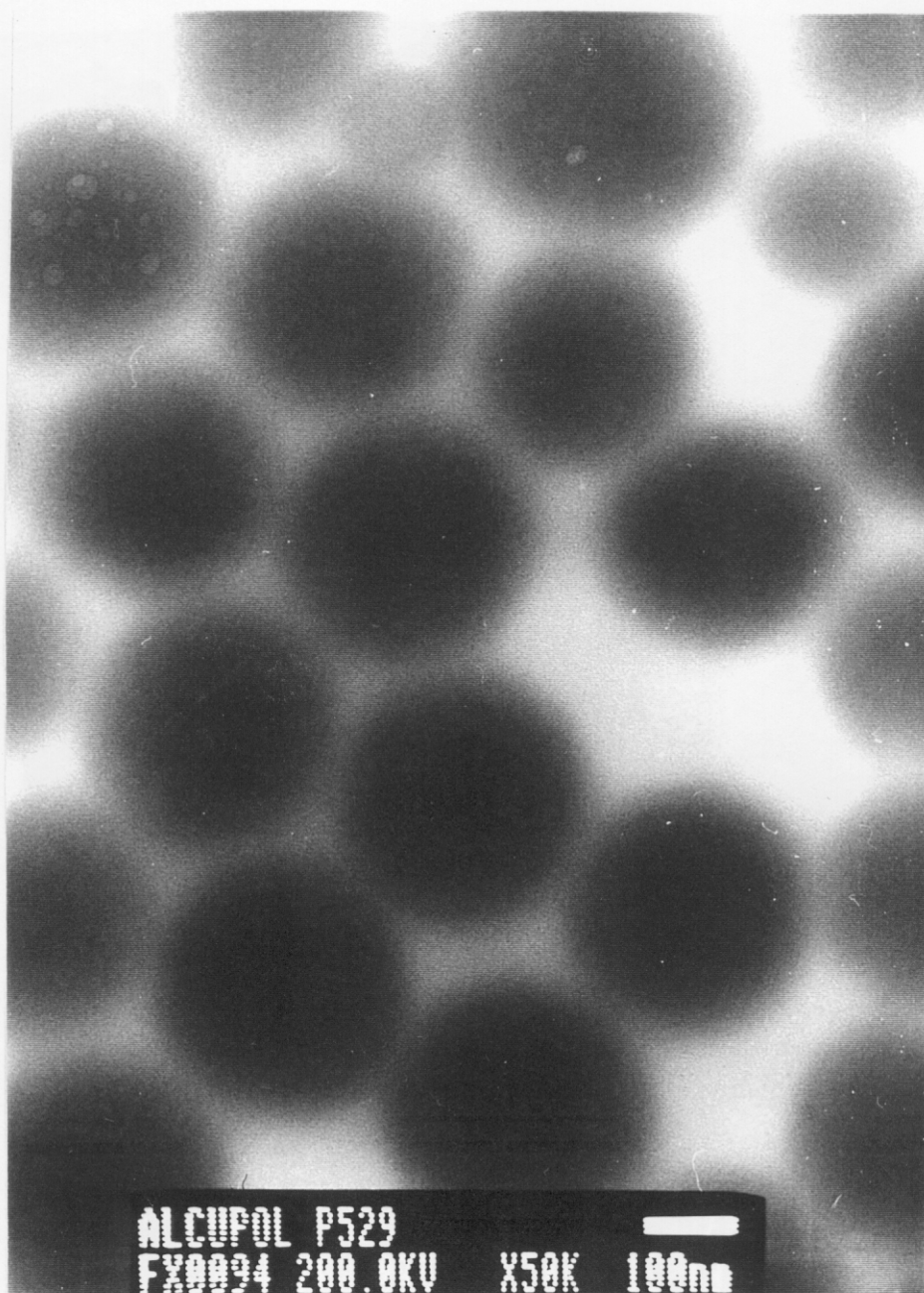
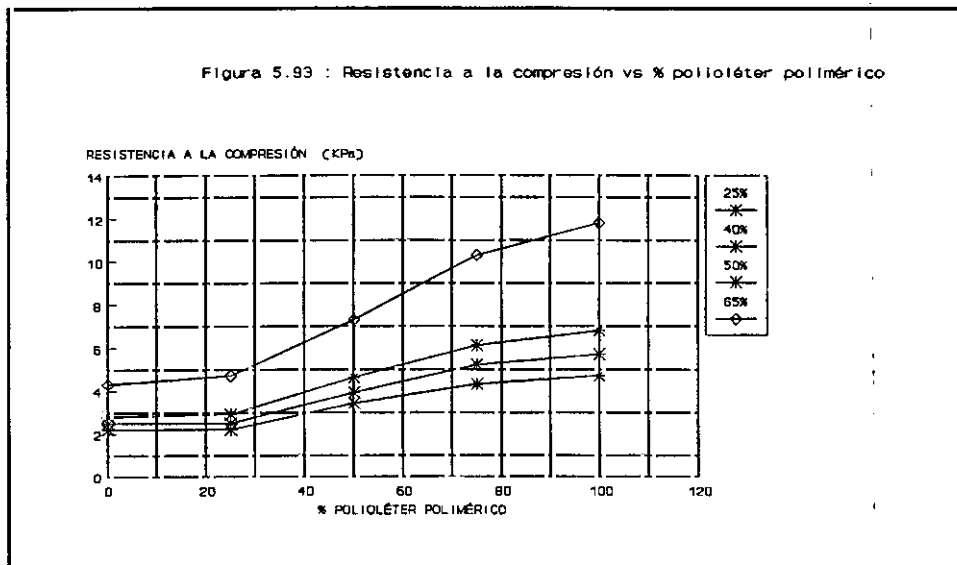


Figura 5.92

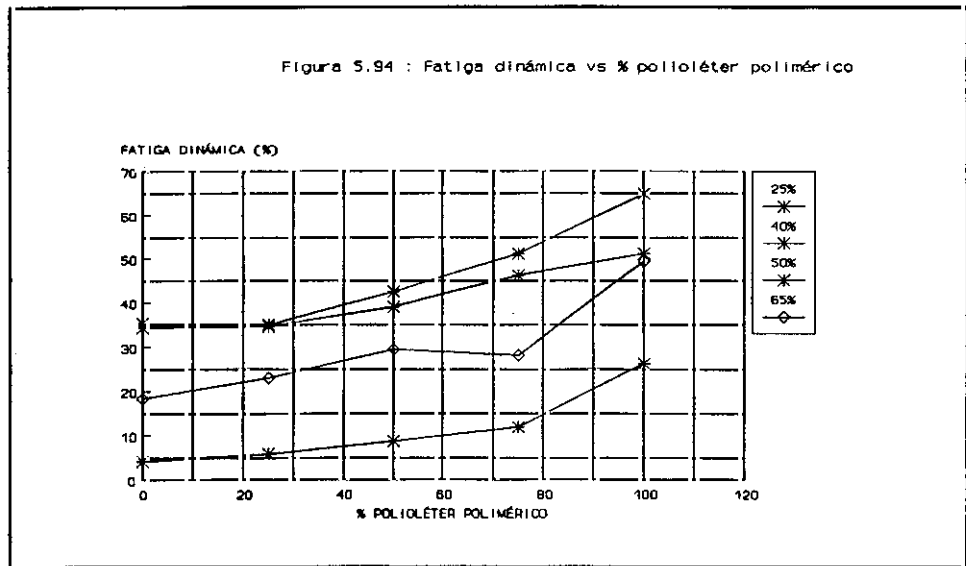
5.16. ESPUMACIÓN DE POLIOLÉTERES POLIMÉRICOS

Los datos y resultados de los ensayos de espumación realizados para investigar la influencia del porcentaje de poliéster polimérico en las propiedades físicas de las espumas de bloque se resumen en la Tabla 4.73.

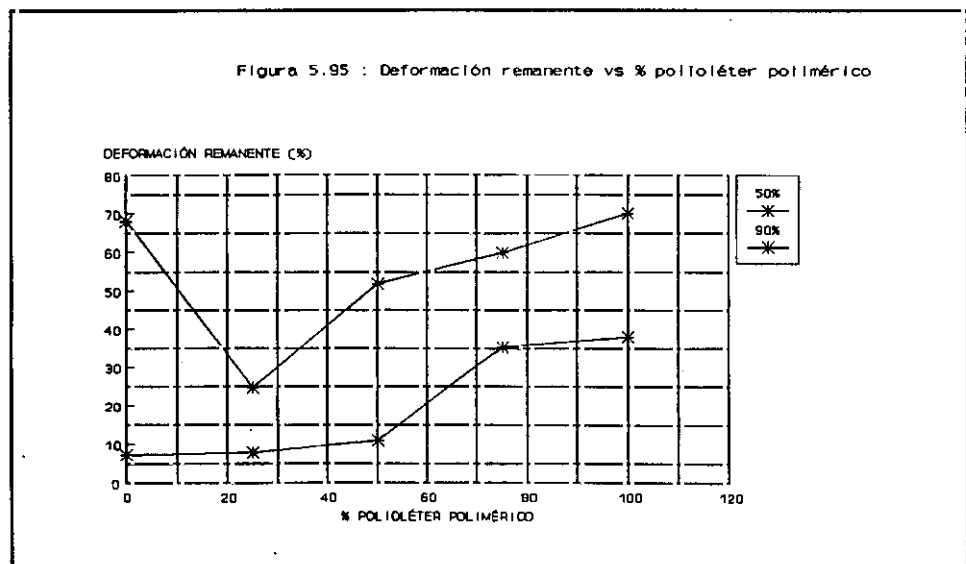
En la Figura 5.93 se ha representado la resistencia a la compresión de las espumas correspondientes al 25, 40, 50 y 65% de reducción de la altura inicial de la probeta, frente al porcentaje de poliéster polimérico. Este ensayo representa la carga necesaria para producir una deformación de la espuma a determinados porcentajes de altura de la misma y como se pone de manifiesto en la figura, a cualquiera de las alturas de las probetas se produce un incremento de la resistencia a la compresión al aumentar el porcentaje de poliéster polimérico.



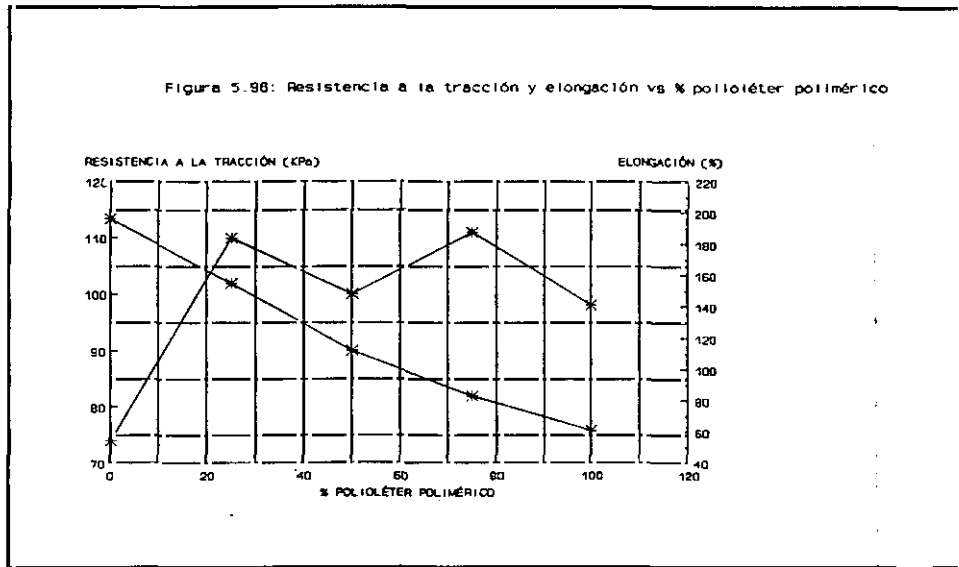
En la Figura 5.94 se ha representado la fatiga dinámica de las espumas correspondientes al 25, 40, 50 y 65% de reducción de la altura inicial de la probeta, frente al porcentaje de poliéster polimérico. Este es un ensayo de deformación dinámico de las espumas a determinados porcentajes de espesor de la probeta y de acuerdo con lo representado en la figura, al aumentar el contenido en poliéster polimérico se produce un aumento en la fatiga dinámica correspondiente.



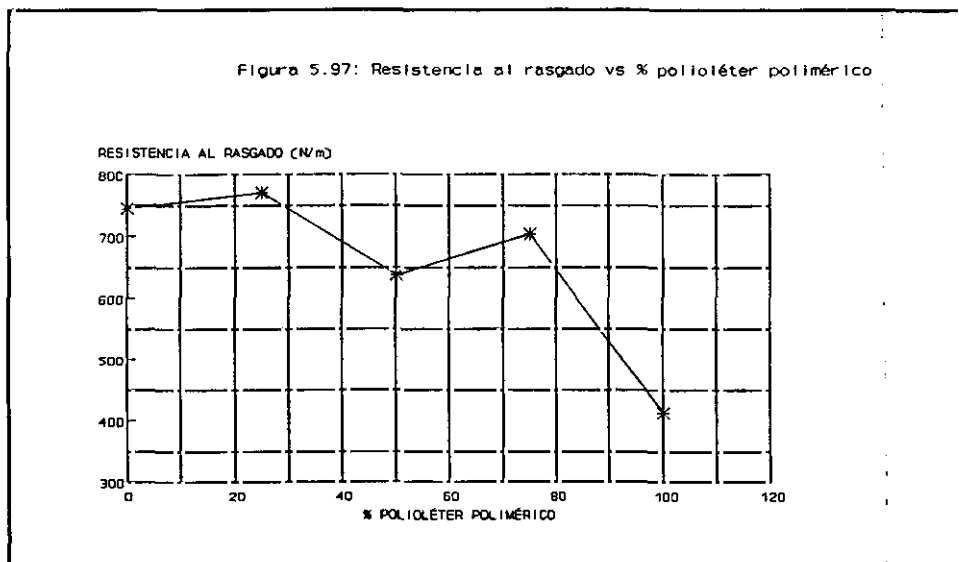
En la Figura 5.95 se ha representado la deformación remanente de las espumas al 50 y 90% de la altura inicial de las probetas, frente al porcentaje de poliéster polimérico. Este es un ensayo de la deformación residual de las probetas y como se pone de manifiesto en la figura en cuestión, se produce una disminución del parámetro medido a un 25% de poliéster polimérico y luego se produce un aumento del mismo hasta obtener un valor similar al obtenido con poliéster flexible convencional.



En la Figura 5.96 se ha representado la resistencia a la tracción y la elongación de las espumas correspondientes, frente al porcentaje de poliéster polimérico. En la figura se observa que, aunque con ciertos altibajos se produce un incremento de la resistencia a la tracción al aumentar el contenido en poliéster polimérico y una disminución continua de la elongación de las espumas.



Finalmente, en la Figura 5.97 se ha representado la resistencia al rasgado de las espumas correspondientes, frente al porcentaje de poliéster polimérico. En la figura se observa que los valores son más o menos constantes hasta un porcentaje del 75% de poliéster polimérico y que se produce una brusca caída cuando se pasa al 100% del mismo.



6. CONCLUSIONES

Los principales resultados obtenidos en esta investigación, conducen a las siguientes conclusiones:

1. Es posible la obtención de polioléteres poliméricos con un porcentaje de copolímero estireno-acrilonitrilo (S/AN) superior al 20 % y una relación en peso, S/AN, 2/1, con un adecuado balance de moderada viscosidad y reducido tamaño de partícula.
2. El método operatorio más eficaz es la mezcla en el reactor de polimerización del polioléter base utilizado como medio dispersante con el polímero estabilizante y la ulterior adición, a la temperatura de polimerización conveniente, de los monómeros del copolímero vinílico, el iniciador de polimerización y el transferidor de cadena.
3. Para conseguir un buen rendimiento de polioléter polimérico, con viscosidad reducida y pequeño tamaño de partícula, se requiere una agitación eficaz, que a la escala a la que se ha desarrollado la investigación se alcanza con un agitador de paletas y una velocidad de 600 r.p.m.
4. Debido a la elevada concentración de copolímero estireno-acrilonitrilo requerida para satisfacer las necesidades del mercado, y dado que la viscosidad es proporcional a la concentración de sus monómeros, es imprescindible la utilización en la copolimerización de transferidores de cadena como los dos investigados, N-dodecilmercaptano y triclorobromometano, que reducen la misma.
5. De los dos parámetros fundamentales de los polioléteres poliméricos, tamaño de partícula y viscosidad, el primero resulta mucho más sensible que el segundo a cualquier cambio introducido en las variables del proceso.
6. La nucleación o formación de las partículas de poliestireno-acrilonitrilo dispersas en el polioléter base se desarrolla en un intervalo de tiempo de

6. Conclusiones

solo unos cinco minutos, durante el que las partículas adquieren su forma y tamaño casi definitivo.

7. El polímero estabilizante actúa principalmente por adsorción química debida a la insaturación del mismo que origina un macromonómero.
8. La espumación del polioléter polimérico con isocianato conduce a espumas con una mayor dureza y mejores propiedades mecánicas que las alcanzadas con los polioléteres convencionales.
9. Los datos de esta investigación han servido para la construcción de una instalación industrial en la que actualmente se fabrican 3.000 Tm/año de polioléteres poliméricos que viene funcionando con normalidad desde finales de 1.994.
10. El buen funcionamiento de la instalación industrial últimamente citada, ha permitido el proyecto de ampliación de la misma para la producción anual de 12.000 Tm/año de polioléteres poliméricos, esperándose que la nueva instalación esté terminada en 1.997.

7. RECOMENDACIONES

La fabricación continua de los polioléteres poliméricos tendría indudables ventajas sobre su fabricación por cargas:

- Distribución de pesos moleculares más estrecha, con la consiguiente homogeneidad en las propiedades del copolímero resultante.
- Composición invariable del copolímero.
- Equipos de menor tamaño, con la consiguiente reducción de la inversión.
- Manipulación más sencilla de reaccionantes y productos.
- Transmisión y eliminación de calor más eficaz debido a la entrada de monómeros fríos y eliminación del calor de la polimerización mediante la corriente de salida.

Por consiguiente, aunque toda la investigación desarrollada se ha llevado a cabo mediante síntesis por cargas de dichos polioléteres poliméricos, la experiencia adquirida y bastantes ensayos preliminares aconsejan ampliar y completar estos últimos con miras a la fabricación continua de los mismos.

Por ello se recomienda investigar la producción continua a escala de planta piloto de polioléteres poliméricos con un 40% de sólidos con arreglo al siguiente programa.

FABRICACIÓN EN CONTINUO DE POLIOLETER POLIMERICO

Las bases de diseño se encuentran recogidas en la Tabla 7.1. El diagrama de flujo se esquematiza en la Figura 7.1. La composición aproximada de las corrientes sería la indicada en la Tabla 7.2. Finalmente, los equipos necesarios serían los que se indican en la Tabla 7.3.

La corriente de polioléter base, junto con la de polímero estabilizante se mezclarían en línea mediante el mezclador M-1 y se calentarían hasta 120°C en el precalentador E-1. Simultáneamente, las corrientes de acrilonitrilo, estireno y n-dodecilmercaptano, junto con la carga de azobisisobutironitrilo se mezclarían en línea a través del mezclador M-2. Las dos corrientes procedentes de ambos mezcladores entrarían al reactor continuo agitado en el punto en el que la agitación resultase más vigorosa.

7. Recomendaciones

Mediante un serpentín de refrigeración se mantendría la temperatura de polimerización a 125°C. La dimensión del reactor, 1000 cc, proporcionaría un tiempo de residencia de 12 minutos. El polioléter polimérico resultante experimentaría una conversión aproximada del 83% en acrilonitrilo y del 90% en estireno. La corriente de salida del primer reactor, que llevaría polioléter polimérico con los monómeros no convertidos, entraría en la parte inferior de un reactor tubular de 3200 cc de capacidad, permaneciendo un tiempo de residencia de unos 60 minutos en el que se experimentaría una post-reacción que permitiría alcanzar una conversión aproximada del 89% en acrilonitrilo y del 94% en estireno. El producto abandonaría el segundo reactor y pasaría a un evaporador de superficie en el que se eliminarían los monómeros que no hubiesen reaccionado. Casi todo el acrilonitrilo y el estireno condensarían en el condensador E-4 y se recogerían en el recuperador R-1, desde donde se reciclarían al primer reactor. El vapor no condensado del condensador E-4 se eliminaría mediante un eyector. El acrilonitrilo residual se disolvería en agua en el intercondensador del eyector. El agua residual con acrilonitrilo se trataría con álcali y un agente oxidante para formar cianato.

El polioléter polimérico exento de monómeros abandonaría el evaporador y se enfriaría mediante el refrigerante E-2 pasando al depósito de almacenamiento.

TABLA 7.1
POLIOLETER POLIMERICO
BASES DE DISEÑO

PRIMER REACTOR CONTINUO AGITADO 1000 cc

Polioléter de partida	Polioléter flexible
Temperatura de reacción	125°C
Tiempo de reacción	12 minutos
Estireno/acrilonitrilo	2/1
Iniciador	Azobisisobutironitrilo
Conversión de Acrilonitrilo	83%
Conversión de Estireno	90%

SEGUNDO REACTOR TUBULAR 3200 litros

Polioléter de partida	Polimérico de etapa anterior
Temperatura de reacción	125°C
Tiempo de reacción	60 minutos
Conversión de Acrilonitrilo	89%
Conversión de Estireno	94%

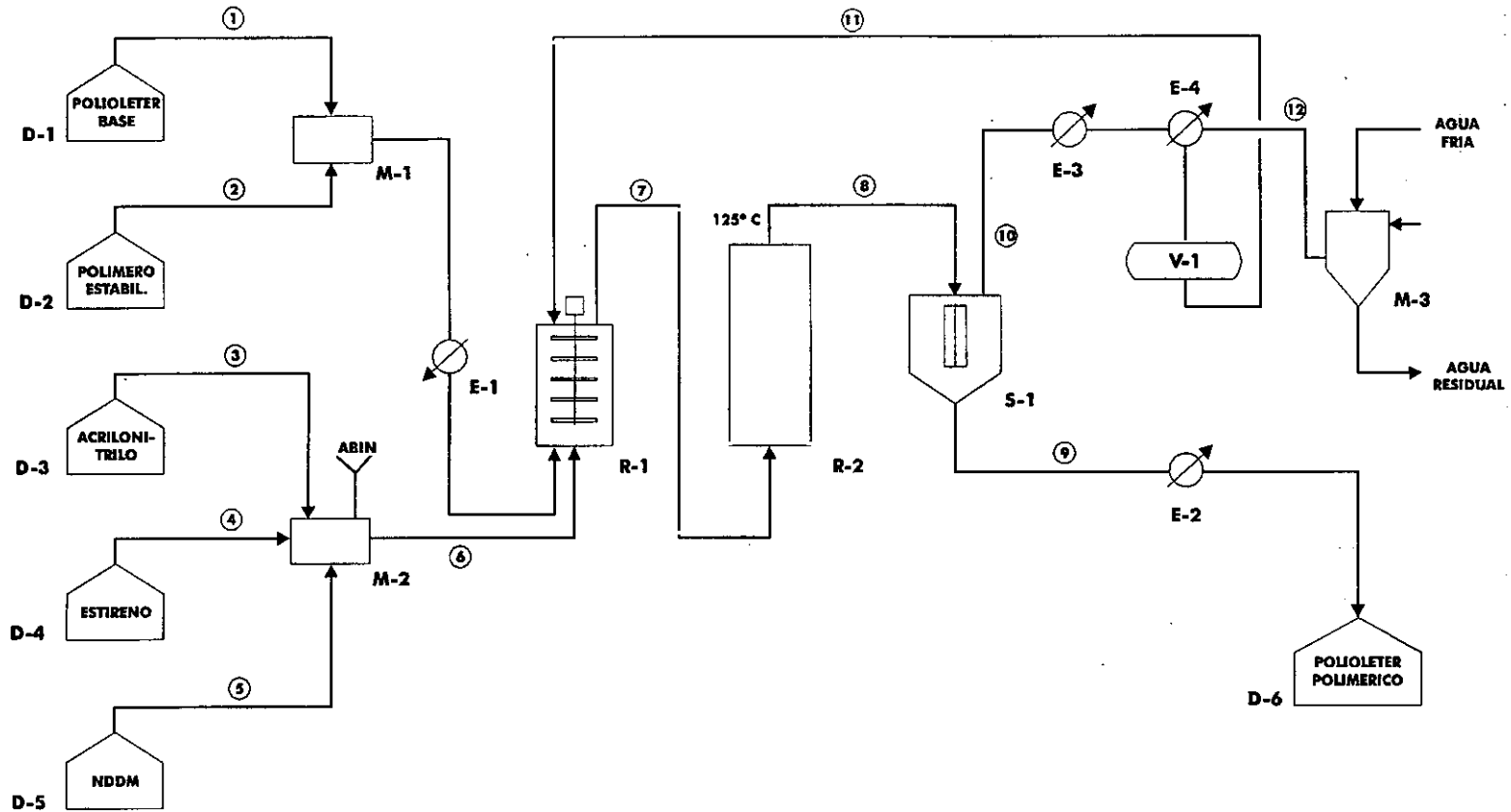
Tabla 7.2.
FABRICACION EN CONTINUO DE POLIOLETER POLIMERICO
 Corriente de Flujo (Gr/hora)
 Capacidad de la Planta: 72 Kg/día

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Polioléter base	1724	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polímero estabilizante	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acrlonitrilo	-	-	398	-	-	398	67,66	43,78	-	43,78	26,27	17,51
Estireno	-	-	-	795	-	795	79,50	47,70	-	47,70	47,70	
N-dodecilmercapta no	-	-	-	-	15	15	-	-	-	-	-	-
Azobisisobutironitr ilo	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-
Polioléter polimérico	-	-	-	-	-	-	2582,84	2908,52	2908,52	-	-	-
Total	1724	60	398	795	15	1216	3000	3000	2908,52	91,48	73,97	17,51

Tabla 7.3.
EQUIPOS PRINCIPALES

EQUIPO N°	NOMBRE
	REACTORES
R-1	REACTOR 1°
R-2	REACTOR 2°
	INTERCAMBIADORES
E-1	PRECALENTADOR
E-2	ENFRIADOR
E-3	ENFRIADOR
E-4	CONDENSADOR
	DEPOSITOS
D-1	POLIOLETER
D-2	ESTABILIZANTE
D-3	ACRILONITRILLO
D-4	ESTIRENO
D-5	N-DODECILMERCAPTANO
D-6	POLIMÉRICO
	EVAPORADOR
S-1	EVAPORADOR
	VARIOS
M-1	MEZCLADOR
M-2	MEZCLADOR
M-3	EYECTOR
V-1	RECUPERADOR

Figura 7.1
FABRICACIÓN EN CONTINUO DE POLIOLETER POLIMÉRICO



8. APENDICE

A-3.2. Caracterización: Normas seguidas

A-3.2.1. Índice de acidez

Solución de KOH alcohólica: disolver 0,5 g de fenolftaleína en 100ml de una mezcla al 50% v/V de agua y alcohol etílico. Añadir NaOH 0,1 N gota a gota, hasta que la solución vire a color rosa y a continuación neutralizar con ClH 0,1N.

Solución de Azul de bromotimol al 0,2% en etanol: añadir 0,2 g a 115 ml de etanol y agitar hasta disolución completa.

Tolueno-etanol: Preparar una mezcla al 50% v/v de tolueno y etanol.

Solución de KOH alcohólica, 0,1N: disolver 5,61 g de hidróxido potásico en 100 ml de metanol (RA) y diluir hasta un litro con metanol (RA).

Colocar 200 ml de la mezcla tolueno-etanol en un matraz erlenmeyer de 750 ml y añadir 1 ml de solución de indicador. Valorar con solución de KOH alcohólica 0,1 N empleando una microbureta, hasta viraje del indicador. A la mezcla ya valorada, añadir 200 g de muestra y agitar hasta conseguir una disolución completa. Valorar con solución de KOH alcohólica, 0,1 N hasta viraje del indicador.

$$\text{Índice de acidez (mg KOH/g)} = V \cdot f \cdot 5,61/P$$

$$\text{Índice de acidez (meq/g)} = V \cdot f/10P$$

Siendo:

V= ml de KOH 0,1 n consumidos en valorar la muestra.

P= peso de la muestra (g).

f= factor de la solución de KOH.

Aproximar los valores del Índice de acidez obtenidos hasta la tercera cifra decimal y expresarlos como miligramos de KOH por gramo de muestra.

A-3.2.2. Contenido en agua

Disolución Metanol/Agua: Añadir 1,5 ml de agua destilada a 900 ml de metanol (RA), diluir hasta 1 litro con metanol (RA) y mezclar bien. El factor de esta solución debe ser aproximadamente la mitad del reactivo Karl-Fischer.

N-etil piperidina (RA): Secada previamente sobre sílica gel ó tamiz molecular.

Cálculo del Factor de los reactivos: Poner en el vaso de valoración una cantidad suficiente de metanol (RA) para cubrir los electrodos. Añadir reactivo Karl-Fischer hasta que la aguja indique "exceso de Fischer" y lentamente añadir metanol con la otra bureta hasta neutralización. Despreciar los consumos y enrasar las buretas.

Añadir tres gotas (aproximadamente 0,1 g) de agua y repetir el procedimiento, valorando primero hasta "exceso de Fischer" conocido (V_F ml) y después hasta "exceso de agua" también conocido (V_M ml). El peso de agua añadida (las tres gotas) debe conocerse con exactitud con una aproximación de 0,1 mg para lo cual se añaden al vaso de valoración con una pipeta Lunge-Ray o una jeringuilla pesándola antes y después de la adición.

A continuación, añadir un volumen conocido de reactivo Karl-Fischer equivalente a V_M ml de metanol-agua.

$$A \text{ ml} = X \text{ ml agua} / Y \text{ ml metanol}$$

$$\text{La diferencia entre } V_F - V_M \cdot X/Y = W \text{ g de H}_2\text{O}$$

El factor del reactivo Karl-Fischer será:

$$f_{KF} = W \text{ g de H}_2\text{O} / V_F - V_M \cdot X/Y$$

El factor del metanol se deduce de la ecuación:

$$X(\text{ml}) \cdot f_{KF} = Y(\text{ml}) \cdot f_{\text{metanol}}$$

$$f_{\text{metanol}} = f_{KF} \cdot X/Y$$

Los factores del reactivo Karl-Fischer y del metanol se calculan al comienzo del ensayo, anotándose los resultados obtenidos.

Poner en el vaso de valoración una cantidad suficiente de metanol para cubrir los electrodos. Añadir 1 ml de N-etilpiperidina y 25 ml de ácido acético glacial. Valorar con reactivo Karl-Fischer "hasta exceso de Fischer" y después con metanol hasta "exceso de agua". Despreciar los consumos.

Añadir la cantidad apropiada de muestra con un vaso de 100 ml. Esta cantidad de muestra está en función del contenido en agua de la misma. Agitar mientras se efectúa la adición con objeto de que se disuelva rápidamente. Inmediatamente valorar con reactivo Karl-Fischer hasta "exceso de agua" anotando los volúmenes gastados. Neutralizar nuevamente y añadir otra cantidad de muestra similar, repitiendo el procedimiento.

$$\% \text{ de agua en la muestra} = (V_{\text{KF}} \cdot f_{\text{KF}} - V_{\text{metanol}} \cdot V_{\text{metanol}} \cdot f_m) \cdot 100 / \text{Peso de muestra}$$

El contenido en agua de la muestra se expresará en tanto por ciento con una aproximación hasta la tercera cifra decimal.

Peso de la muestra a utilizar en función del contenido en agua esperado:

<u>% de H₂O en la muestra</u>	<u>Peso aproximado de muestra</u>
0,0-0,5	30 g
0,5-1,0	10 g
1,0-2,0	5 g
2,0-4,0	2,5 g
4,0-6,0	1,0 g

A-3.2.3. Índice de hidroxilo

Solución de anhídrido acético/acetato de etilo 2M: Colocar 360 ml de acetato de etilo (RA) en un frasco topacio de 500 ml. Añadir 14,4 g de ácido p-toluensulfónico y agitar hasta que se disuelvan completamente, empleando un agitador magnético. Finalmente, añadir lentamente, continuando la agitación 120 ml de anhídrido acético (RA). Este reactivo debe prepararse dos veces por semana.

Solución de KOH alcohólica 0,56 N: disolver 31,4 g de hidróxido potásico puro (RA) en 200 ml de metanol. Enfriar y filtrar, si es necesario, para eliminar el carbonato. Diluir a 1000 ml con metanol (RA).

Esta solución se valora diariamente frente a ftalato ácido de potasio (previamente secado a 120°C), empleando fenolftaleína como indicador del modo siguiente:

Disolver 2,3 a 2,5 mg de ftalato ácido de potasio en 100 ml de agua destilada, añadir unas gotas de fenolftaleína y valorar hasta el punto de viraje con la solución de potasa alcohólica.

Normalidad de la solución

alcohólica de KOH = $\text{Peso de } C_8H_5O_4K / \text{Volumen gastado} \cdot 204,2$

Solución de Piridina/agua= Mezclar 3 volúmenes de piridina (RA) con un volumen de agua destilada.

Solución de indicador Rojo de cresol/Azul de timol: Mezclar un volumen de solución de rojo de cresol en metanol (RA) al 0,1% W/V, con tres volúmenes de solución de azul de timol en metanol (RA) al 0,1% W/V.

Colocar la cantidad necesaria de muestra en un erlenmeyer de 250 ml con tapón esmerilado, previamente pesado, limpio y seco. Efectuar la adición con una jeringa de 10 ml para evitar que la muestra se quede en las paredes del matraz. Pesar el matraz nuevamente para conocer exactamente la cantidad de muestra añadida.

Añadir al matraz, con una pipeta, 5 ml del reactivo anhídrido acético/acetato de etilo, pesando a continuación. Agitar suavemente hasta que la muestra se disuelva completamente. El líquido debe quedar completamente claro. Colocar el matraz en el baño de agua a 50±1°C de modo que el nivel del baño esté por encima de la muestra en el matraz. Destapararlo para eliminar la sobrepresión, tapar de nuevo y mantenerlo durante 20 minutos. Sacar el matraz, añadir 2 ml de agua destilada y agitar vigorosamente. Añadir 10 ml de la solución piridina/agua lavando las paredes del matraz durante la adición. Agitar y dejar reposar durante cinco minutos. Añadir 1 ml de la solución del

indicador y valorar con solución alcohólica de KOH 0,56 N hasta punto final azul-violeta. Realizar un ensayo en blanco.

Tanto el ensayo en blanco como el de la muestra debe hacerse por duplicado.

Siempre que se analice una muestra del producto fabricado, hay que hacer un ensayo sobre una muestra de control de índice de hidroxilo conocido.

Índice de hidroxilo sin corregir por acidez, expresado en mg KOH/g

$$I_{OH} \text{ (mg KOH/g)} = B \cdot P_1 / P_2 - S \cdot N \cdot 56,1 / W$$

Donde:

B= Volumen de KOH empleado para el ensayo en blanco (ml).

S= Volumen de KOH empleado para la valoración de la muestra (ml).

P₁= Peso de reactivo empleado en la muestra (g).

P₂= Peso de reactivo empleado en el blanco (g).

N= Normalidad de la solución alcohólica de KOH

W= Peso de la muestra (g).

Expresar el índice de hidroxilo en miligramos de hidróxido potásico por gramo de muestra aproximando a la primera cifra decimal.

Peso de la muestra a utilizar en función del contenido en hidroxilo aproximado

<u>Grado</u>	<u>Peso de muestra</u>	<u>I.OH</u>
Alcupol F-154	4,2 a 5,5 g	54
Alcupol F-148	6,1 a 6,6 g	48
Alcupol F-135	8,0 a 9,0	35

A-3.2.4 Densidad

Poner la muestra en la probeta, dejándola resbalar por las paredes para evitar que queden atrapadas burbujas de aire. Colocar la probeta en el baño a 25±0,1°C y esperar a que alcance su temperatura (unos 30 minutos). Agitar la muestra suavemente. Introducir cuidadosamente el hidrómetro manteniéndolo sujeto por su parte inferior hasta que alcance la posición de equilibrio. Anotar

la lectura correspondiente al plano de intersección con la superficie del líquido (Peso específico).

$$\text{Densidad a } 25^{\circ}\text{C} = \text{Peso específico a } 25^{\circ}\text{C} - 0,002$$

Expresar la densidad en gramos por mililitro haciendo constar la temperatura (25°C en este caso) y aproximando los valores hasta la tercera cifra decimal.

A-3.2.5 Viscosidad

Invertir el viscosímetro y manteniéndolo en posición vertical, sumergir la rama capilar en la muestra. Aspirar por la otra rama hasta que el líquido llegue a la marca B. Colocarlo en posición vertical en el baño, a $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, de modo que los dos bulbos de la rama capilar queden sumergidos. Esperar 20 minutos para que alcance la temperatura del mismo. Aspirar por la rama capilar hasta que el nivel del líquido esté 10 mm por encima de la marca A. Dejar que el líquido caiga libremente y contar el tiempo que tarda el menisco en pasar de la marca A a la B.

Repetir estas operaciones tres veces más. La diferencia entre los tiempos máximo y mínimo de las cuatro determinaciones, no debe ser mayor de 0,1 segundos. Hallar el tiempo medio.

$$\text{Viscosidad cinemática (centistokes)} = C.t$$

$$C = \text{Constante del viscosímetro, cst/seg.}$$

$$t = \text{Tiempo medio, seg.}$$

$$\text{Viscosidad dinámica (centipoises)} = C.t.\text{Densidad a } 25^{\circ}\text{C}$$

Expresar la viscosidad en centistokes ó centipoises según las especificaciones de cada grado, determinando en su caso la densidad a 25°C .

A-3.2.6 Contenidos de estireno, acrilonitrilo y óxidos de propileno y etileno

Espectrofotómetro capaz de medir ^1H

Acetona deuterada

Disolver la muestra en DMSO-6d en una proporción de unos 10-15 mg en 0,5 ml.

Los espectros se realizan a 300.13 Mhz

Anchura espectral	:	3600 Hz
Anchura de pulso	:	8 s
Tiempo entre pulsos	:	5 s
Puntos adquiridos	:	16 K
Nº de acumulaciones	:	80-100
Temperatura	:	353 °K
Concentración	:	10-15 mg/0,5 ml

Situar el tubo que contiene la disolución de la muestra en el espectrofotómetro. Acumular el suficiente número de barridos repetitivos para el análisis. Este número depende del espectrofotómetro, del peso molecular y de la funcionalidad del polioléter.

Las señales del espectro que interesan para el cálculo de los diferentes productos son:

A1 : 6,9-7,6 p.p.m.	5 H estireno
A2: 3,2-3,9 p.p.m.	4 H oxido de etileno +3H óxido de propileno
A3: 1,9-2,1 p.p.m.	1 H acrilonitrilo
A4: 0,9-1,1 p.p.m.	3 H óxido de propileno

El porcentaje de cada uno de los componentes se calcula con las siguientes fórmulas:

$$A_1/5 = V$$

$$A_3/1 = X$$

$$A_4/3 = Y$$

$$(A_2 - Y)/4 = Z$$

$$\% \text{ Estireno} = V \cdot 100 / (V + X + Y + Z)$$

$$\% \text{ Acrilonitrilo} = X \cdot 100 / (V + X + Y + Z)$$

$$\% \text{ Oxido de propileno} = Y \cdot 100 / (V + X + Y + Z)$$

$$\% \text{ Oxido de etileno} = Z \cdot 100 / (V + X + Y + Z)$$

Expresar el contenido de cada uno de los comonomeros en tanto por ciento a la segunda cifra decimal.

A-3.2.7 Determinación de tamaño de partículas en poliésteres poliméricos por análisis de imagen

Se coloca una pequeña porción de muestra en un cono de centrífuga y se completa con alcohol absoluto (pureza del 99,5%).

Se agita la mezcla y se dispersa en el seno de un campo de ultrasonidos. Se centrifuga durante 10 minutos entre 9.000 y 10.000 r.p.m. Se elimina el alcohol y se vuelve a rellenar el cono con alcohol absoluto y se centrifuga. Este proceso de lavado se repite entre 8-10 veces, hasta que se observe que el alcohol sale puro de la centrífuga.

Las partículas aisladas de copolímero SAN se dispersan en alcohol en una concentración aproximada de 0,01% en peso, y se colocan en el campo de ultrasonidos entre 10 y 15 segundos. Se depositan 1 ó 2 gotas de la suspensión resultante en un portamuestras convencional de microscopía, y una vez evaporado el alcohol se vaporiza con un espesor de 300 a 500 Å de Au.

A continuación se coloca la muestra en una cámara de Microscopía electrónica de barrido, Phillips SEM 505, y se elige la imagen que se desea procesar de la siguiente forma:

Se pasa desde el programa MIP al SEM.

- Se inicia este programa.
- Se modifica el valor de la ganancia a 92, este valor puede variar al calibrar los aumentos del microscopio y debe ser revisado periódicamente, para ello se utiliza la rejilla SIRA de calibración (2160 líneas/mm) y se comprueba que el tamaño en el eje X es igual al del eje Y.
- Parámetros SEM. Se eligen los siguientes:
 - Rep. Lineal....200
 - Rep. pixel.....16
 - Frame sync.....1

Line sync.....1
Pixel sync.....1
Tiempo retorno..20

- Scan SEM. Se define la memoria de imagen y el lugar donde guardarla. En formato 512x512 que es el que normalmente se trabaja se pueden guardar hasta 12 imágenes en la memoria activa del ordenador.
- Grabado de la imagen. Se introduce el número de la imagen que queremos grabar y el nombre del fichero con el que vamos a guardarlo, bien en un disco duro o en un disquete (en uno de alta densidad se pueden guardar 5 imágenes como máximo).

Normalmente se capturan 10 imágenes por cada muestra, de esa forma se tiene un número considerable de partículas para hacer el tratamiento estadístico.

Desde el programa MIP se solicita el subprograma MACRO donde se tiene el apartado "Poliol" para el tratamiento de la imagen.

Paletas de color. Seleccionar la 2.
Lectura disco. Se recupera la imagen del disquete.
Normalización.
Segmentación 2 niveles.
Dibujo-Líneas.
Relleno.
Apertura.
Dibujo-Líneas.
Dibujo-Líneas.
Calibración.
Identificación de objetos.
Parámetros de objeto (1 y 2).
Med objetos.
Borrar memoria.

Finalmente, los datos obtenidos del modo indicado se graban en un disquete y se tratan con un programa estadístico, en nuestro caso se utilizó el programa STATGRAPHICS.

Los datos que se miden son los siguientes:

- A, área en μm^2 .
- CP, perímetro convexo (perímetro del polígono convexo ajustado de 64 lados) en μm .
- d, diámetro mínimo en μm .
- D, diámetro máximo en μm .
- FC, factor circular = $4\pi A/P^2$.
- FE, factor de elongación = d/D .
- FR, factor de rugosidad = CP/P .
- P, perímetro en μm .

A-3.2.8 Determinación de tamaño de partícula por Difracción de radiación LASER

En la cubeta de un aparato Mastersizer E de Malvern se colocan 170 c.c. de etanol y se conecta el aparato y el programa de manejo del mismo. A continuación se inicia el programa y cuando el porcentaje de obscurecimiento de la lente es de 0,00% se añaden unas gotas del polioléter polimérico hasta que el porcentaje de obscurecimiento esté comprendido entre 10 y 30%. A continuación se procede a la medida de la muestra, repitiéndose el ensayo una vez más. Los resultados que se obtienen son los siguientes:

- D(0,1), tamaño máximo de partícula por debajo del 10% de la curva de distribución en μm .
- D(0,5), tamaño máximo de partícula por debajo del 50% de la distribución en μm .
- D(0,9), tamaño máximo de las partículas por debajo del 90% de la distribución en μm .
- Moda, el valor más frecuente de la distribución en μm .
- Partícula máxima, como su nombre indica es el valor más alto encontrado en la distribución en μm .

A-4.7 Diseño ortogonal de experimentos (D.O.E)

Denominado también diseño factorial, fue desarrollado en Inglaterra a principios de este siglo por Sir Ronald Fisher, y aplicado fundamentalmente en el campo de la Agricultura.

Consiste en una técnica estadística, basada en el análisis de la varianza (ANOVA) y en el análisis multivariante. Tiene por objeto, racionalizar y optimar el número de ensayos necesarios para hacer resaltar la significancia estadística que, sobre la respuesta del experimento, tienen los diversos factores que en él intervienen, para lo cual, se minimizan los errores aleatorios (ruido blanco) mediante una adecuada distribución al azar del orden de las pruebas que se realicen. Esta es la característica más importante de la técnica en cuestión.

El diseño factorial de experimentos, se lleva a cabo, escogiendo los niveles o valores que toman los factores del experimento, dentro de los márgenes normales, físicos o tecnológicos de magnitud, con objeto de estudiar las variaciones generadas en la variable respuesta. Cuando en el experimento intervienen m factores, que pueden intervenir con n niveles, el n° total de experimentos a realizar, se calcula por la ecuación $N = n^m$. Como resulta obvio, a medida que n y m aumentan, el n° de experimentos puede llegar a ser prohibitivo por razones de tiempo y coste.

Cuando se desea simplemente hacer un estudio exploratorio, como es el caso de la presente investigación, es suficiente trabajar con factores a dos niveles, con lo cual solo podemos estudiar los efectos lineales de cada factor y sus interacciones dobles sobre la respuesta del experimento. Las interacciones de orden superior a dos factores son, en general, no significativas y solo se estudian en casos puntuales.

Este diseño se preparó, teniendo en cuenta la posible influencia de tres factores $X_1 =$ % de sólidos en peso, $x_2 =$ % de estireno en peso y $x_3 =$ % de Polímero estabilizante en peso, sobre una serie de variables respuesta entre las que se destacan la viscosidad y la moda del tamaño de las partículas de los poliésteres poliméricos resultantes. Cada factor se hizo variar entre dos niveles, asignando (+) al valor máximo de la variable de control y (-) al valor mínimo. De este modo, el n° total de experimentos a realizar fue de $N = 2^3 = 8$.

Con objeto de calcular posibles efectos de curvatura asignables a los factores de control, cada uno de ellos actuaron en el experimento en un nivel intermedio, denominado punto central y simbolizado por (0).

Como el punto central, es un punto de referencia, se replicó dos veces, con lo cual el número total de experimentos realizados fue de 10.

La matriz experimental del diseño $2^3 + 2$ definido anteriormente es:

Ef. lineales Interacciones Respuestas

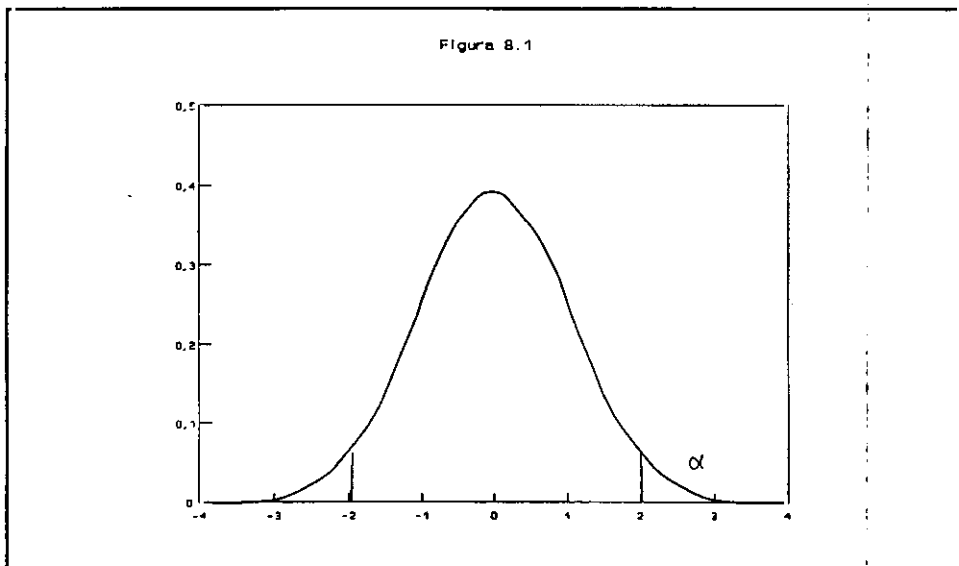
N	X ₁ X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₁ X ₃ X ₂ X ₃	Viscosidad	Moda
1	- - -	+ + +	1630	0,26
2	+ - -	- - +	15630	0,31
3	- + -	- + -	3000	1,16
4	+ + -	+ - -	32795	0,87
5	- - +	+ - -	1960	0,25
6	+ - +	- + -	15375	0,29
7	- + +	- - +	2050	0,45
8	+ + +	+ + +	60000	0,35
9	0 0 0	0 0 0	3145	0,26
10	0 0 0	0 0 0	3145	0,26

Puede observarse que la suma algebraica de los componentes de cada vector X₁, X₂, etc es nula y que lo es también la suma de los componentes de sus vectores producto (interacciones), de ahí el nombre de Diseño Ortogonal de Experimentos (D.O.E.).

El orden de la experimentación tal y como aparece en la tabla nos llevaría a errores por efecto del tiempo y las respuestas quedarían sesgadas. Para evitar ésto, los experimentos se realizan al azar y así, los errores quedan

diluidos en el conjunto de la experimentación global, formando parte del error aleatorio o ruido blanco del experimento.

La significancia de cada factor se obtiene mediante un ANOVA o Análisis de la Varianza en donde se compara la varianza de cada factor de control, con la varianza residual (ruido blanco) del experimento, obteniéndose el estadístico F de Fisher-Snedecor. Por comparación del valor calculado, con el tabulado en la tabla correspondiente, para los grados de libertad del factor y del residuo respectivamente, es posible adoptar un criterio de aceptación o rechazo del factor en cuestión, con incertidumbre del $\alpha\%$ tal y como se esquematiza en la Figura 8.1., α es el nivel de significatividad del análisis, siendo este valor, en las aplicaciones normales, del 5%. En algunos casos, donde se precisa de gran fiabilidad y rigor extremo, α se suele tomar como 1%.



En esta investigación, se ha empleado el paquete estadístico STATGRAPHICS V-5.0 para el análisis en cuestión, utilizándose el criterio de Pareto en la detección de los factores significativos. Esencialmente, consiste en dividir la magnitud de cada factor por el error standard. La representación gráfica de cada factor estandarizado, se acompaña con una línea recta vertical que simboliza la T de Student crítica al 5% de significatividad. Esta recta separa la región de aceptación de la región de rechazo, de suerte que, todo factor que sobrepase el umbral definido por esta recta vertical, se considera significativo con posibilidad de error de un 5%.

A-4.16 Método de espumación de poliésteres flexibles para bloque

Se mezcla al 10% Octoato de Estaño con el polioli que se utilice. A esta mezcla se la denomina "octoato" y se pesa la cantidad necesaria en una jeringa.

Se mezclan los demás aditivos tales como: silicona, catalizadores, agua..., y se lo denomina "activador"; pesando la cantidad necesaria en una segunda jeringa.

Se pesa la cantidad necesaria de polioli con el agente hinchante y colorantes (si los hubiera) en un vaso de 1000 ml.

Se calcula la cantidad de isocianato de acuerdo con la siguiente ecuación:

Peso de TDI/100 partes de polioli = Índice de TDI/100 [0,155(Índice de hidroxilo del polioli + Índice de acidez del polioli) + 9,66(Contenido en agua de la formulación + % agua del polioli)]

Para llevar a cabo la espumación se sigue el siguiente procedimiento:

"Se mezclan las partes correspondientes de polioli e isocianato (a 20°C cada uno) en un vaso durante 30 segundos de tal manera que se vaya incrementando las revoluciones del agitador Heidolph hasta 2000 r.p.m. Después se continúa agitando 27 segundos (a las mismas 2000 r.p.m.) más y se añade el octoato e inmediatamente a continuación el activador, de tal manera que a los 60 segundos de agitación estén todos los componentes agregados. Se agita toda la mezcla 10 segundos más (hasta los 70 segundos totales) y se vierte el contenido en una caja de papel de 240*240 mm. Midiendo a continuación el tiempo de crema y el tiempo de máximo crecimiento. A continuación se introduce el bloque de espuma en una estufa a 100°C durante cinco minutos y se mide la "densidad libre".

"Tiempo de crema", el momento en que la espuma empieza a crecer. Se expresa en segundos.

"Tiempo de máximo crecimiento" es el momento en que la espuma deja de crecer. También se expresa en segundos.

"Densidad libre" se obtiene cortando un cubo del corazón de la espuma y pesándolo. Se expresa en Kg/m³, según la norma UNE-53144.

9. BIBLIOGRAFIA

- (1) **Barrett, K.E.**; Br. Polym. J., 5, 259 (1973)
- (2) **Ramlow, G.G., Pizzini, L.C., Patton, J.T. y Merkl, B.A.**; "Eurane Europeenne du Polyurethane S.A." Belg. Brev. d'invention 824129 (1975)
- (3) **Rambaum, A. y Tokes, Z.**; "Microspheres: Medical and Biological Applications", CRC Press, Boca Raton (1988)
- (4) **Guyot, A.**; J. Chim. Phys., 84, 1085 (1987)
- (5) **Blackley, D.C.**; "Emulsion Polymerization: Theory and Practice", Applied Sci. Publishers (1975)
- (6) **Samford, C.M., Barb, V.G., Jenkins, A.D. y Onyon, P.P.**; "The Kinetics of Vinyl Polimerization", Butterworths Scientific Publication, Londres (1958)
- (7) **Odian, G.**; "Pinciples of Polymerization", Wiley-Interscience Publication, Estados Unidos (1981)
- (8) **Barrett, K.E.**; "Dispersion Polymerization in Organic Media", Wiley, Londres (1975)
- (9) **Croucher, M.D. y Winnik, M.A.**; "Control of Particle Size in the Dispersion Polymerization of Sterically Stabilized Polymer Colloids" en "Future Directions in Polymer Colloids" (M.S. El Asser y R.M. Pitch, eds), NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers, Boston (1987)
- (10) **Stampa, G.**; J. Appl. Sci., 14, 1227 (1970)
- (11) **London, F. y Z. Physik.**; 63, 245 (1930); Trans. Faraday Soc., 38, 8 (1937)
- (12) **Hamaker, H.C.**; Rec. Trav. Chim., 55, 1015 (1936); 56, 3, 727 (1937)

9. Bibliografía

- (13) Hamaker, H.C.; *Physica*, 4, 1058 (1937)
- (14) London, F. y *Physik Z.*; 89, 736 (1934)
- (15) Shakir, S.A.; "Studies of Stabilization of Non-aqueous Polymer Dispersions with Diblock Copolymers", Ph. D. Tesis, Loughborough University of Tecnology, Reino Unido (1987)
- (16) Everett, D.H. y Stageman, J.F.; *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 65, 230 (1978)
- (17) Evans, R. y Napper, D.M.; *Colloid. Interface Sci.*, 45, 138 (1973)
- (18) Flory, P.J.; "Principles of Polymer Chemistry", Caps. 10, 12, 13 y 14, Cornell University Press, Ithaca, Nueva York (1953)
- (19) Tanford, C.; "The Physical Chemistry of Macromolecules", Cap. 2 y 3, John Wiley & Sons, Nueva York (1963)
- (20) Mackor, E.L.; *J. Colloid Sci.*, 6, 492 (1951) y 7, 535 (1952)
- (21) Meier, D.J.; *J. Phys. Chem.*, 71, 1861 (1967)
- (22) Hesselink, F. Th.; *J. Phys. Chem.*, 75, 65 y 75, 2094 (1971)
- (23) Clayfield, E.J. y Lumb, E.C.; *J. Colloid. Interface Sci.*, 22, 269, 285 (1966); *Macromolecules*, 2, 173 (1968)
- (24) Flory, P.J.; *J. Chem. Phys.*, 10, 51 (1942)
- (25) Fischer, E.W.; *Kolloid Z.*, 160, 120 (1958)
- (26) Otterwill, R.H. y Walker, T.; *Kolloid-Z.Z. Polymere*, 227, 108 (1968)
- (27) Napper, D.M.; *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1701 (1968); *J. Colloid Interface Sci.*, 29, 168 (1969)

- (28) Doroszkowski, A. y Lambourne, R.; J. Polym. Sci., 34, 253 (1971):
J. Colloid Interface Sci., 43, 97 (1973)
- (29) Jäckel, K.; Kolloid-Zz. Z Polymere, 197, 143 (1964)
- (30) Evans, R. y Napper, D.H.; Kolloid-Z.Z Polymere, 251, 329, 409
(1973)
- (31) Long, J., Osmond, D.W.J. y Vincent, B.J.; Colloid Interface Sci., 42,
545 (1973)
- (32) Napper, D.H. y Hunter, R.J.; en "Surface Chemistry and Colloids"
V.7 (M. Kerker, ed) Butterworths, Londres (1972)
- (33) Alves, B.R. y Cooper, W.D.; J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 77 (4),
889 (1981)
- (34) Lok, W.P. y Ober, C.K.; Can. J. Chem., 63, 209 (1985)
- (35) Ober, C.K.; Makromolli Chem., Macromol Symp., 35/36, 87-104
(1990)
- (36) Napper, D.H.; Proc. Roy. Aust. Chem. Inst., 36, 157 (1969); 38, 327
(1971)
- (37) ICI, Brit. Pat. 1123611 (1968)
- (38) BALM Paints, Brit. Pat. 1231614 (1971)
- (39) BALM Paints, Brit. Pat. 1269964 (1972)
- (40) Barret, K.E. y Thomas, H.R.; J. Polym. Sci. A-1, 2621 (1969)
- (41) Fitch, R.M. y Tsai, C.H.; en "Polymer Colloids" (R.M. Fitch, ed)
Plenum Press, Nueva York (1971)
- (42) Becker, R. y Doring, W.; Ann. Phys., 24, 719 (1935)

9. Bibliografía

- (43) **Herkins, W.D.;** J. Amer. Chem. Soc., 69, 1428 (1947)
- (44) **Ober, C.K., Lok, K.P. y Hair, M.L.;** J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 23, 103 (1986)
- (45) **Ober, C.K. y Lok, K.P.;** Macromolecules, 20, 268-273 (1987)
- (46) **Ober, C.K. y Hair, M.L.;** J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 25, 1395 (1987)
- (47) **Almog, Y., Reich, S. y Levy, M.;** Br. Polym. J., 15, 131 (1981)
- (48) **Winnik, F. y Ober, C.K.;** Eur. Polym. J., 23 (8), 617-622 (1987)
- (49) **Corner, T.;** Colloid Surf., 3, 119 (1981)
- (50) **Lu, Y.Y. y colab.;** J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 24, 2895 (1986)
- (51) **Lu, Y.Y. y colab.;** J. Polym. Sci.: Phys. Ed., 26, 1187 (1988)
- (52) **Ober, C.K., Van Grunsvan, F., Mc Grath, M. y Hair, M.L.;** Colloids and Surf., 21, 347-354 (1986)
- (53) **Ober, C.K. y Lok, K.P.;** U.S Pat. 4617249
- (54) **Gastinger, R.G. y col.;** Arco Chemical Technology Inc., Eur. Pat. Appl. 0343908 (1989)