

Tesis de Posgrado

Planta piloto para polimerización de metacrilato de metilo recuperado en forma de barras

Rietti, Víctor M.

1959

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Rietti, Víctor M.. (1959). Planta piloto para polimerización de metacrilato de metilo recuperado en forma de barras. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1004_Rietti.pdf

Cita tipo Chicago:

Rietti, Víctor M.. "Planta piloto para polimerización de metacrilato de metilo recuperado en forma de barras". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1959. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1004_Rietti.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

RESUMEN DE LA TESIS DE VICTOR M. RIETTI

"PLANTA PILOTO PARA POLIMERIZACION
DE METACRILATO DE METILO RECUPERA-
DO EN FORMA DE BARRAS"

Buenos Aires, agosto de 1959.-

Res. de Tesis: 1002

La primera parte, Generalidades, comienza por enunciar el objeto de este trabajo a saber: diseñar una planta piloto para obtener metacrilato de metilo puro por recuperación y polimerizarlo en forma de barras.

A continuación se hizo una reseña del desarrollo de los polímeros de los esteres de los ácidos acrílico y metacrílico y luego se realizó un estudio económico sumario del proceso en consideración tomando en cuenta las condiciones particulares de nuestro país. En dicho estudio se compararon las distintas formas de obtener metacrilato de metilo: compra directa, síntesis o recuperación a partir de rezagos de polímero llegándose a la conclusión de que la recuperación es la forma más conveniente desde el punto de vista económico.

En la segunda parte, Fundamentación Teórica, se estudiaron los mecanismos de la polimerización haciéndose referencia a la acción de los catalizadores e inhibidores de la misma.

Además se consignaron las propiedades del metacrilato de metilo y del polimetacrilato de metilo.

Finalmente se reseñaron los métodos de polimerización en uso: solución, emulsión, suspensión y "casting", este último con especial interés dado que es el que se empleó.

En la tercera y última parte se describe el trabajo experimental realizado que consistió en obtener metacrilato de metilo puro y polimerizarlo en barras cilíndricas de diversos diámetros y aproximadamente un metro de longitud.

Para cumplir el primer objetivo se recurrió a la degradación térmica de polimetacrilato de metilo, fácilmente obtenible en el comercio bajo forma de recortes de planchas, rezago de las usadas por la industria de heladeras eléctricas.

A ese fin se construyó primeramente un aparato formado por un tubo de hierro calentado eléctricamente conectado a un refrigerante para condensar los vapores del producto, pero al encontrar que ese dispositivo era incómodo, de poca capacidad y antieconómico pues consumía mucha corriente se preparó un horno a gas con capacidad para procesar 30 kg. de polimetacrilato de metilo por operación.

El producto que se obtiene es un líquido oscuro que contiene un 80% de metacrilato de metilo.

Se lo purificó por rectificación usando columnas rellenas. En un principio, para cantidades pequeñas se usó material de vidrio. Luego, para volúmenes mayores (50 litros por operación) se preparó un equipo rectificador de acero inoxidable.

Así se obtuvo un producto incoloro, con un rango de destilación de 1°C con el cual se hicieron los ensayos de polimerización.

Para polimerizar en block se procede a llenar con el monómero puro salvo el agregado de catalizador o con el jarabe para "casting" que no es otra cosa que monómero parcialmente polimerizado, moldes huecos con la forma de la pieza que se quiere obtener. En nuestro caso usamos tubos de vidrio como moldes. Luego el molde es calentado a una temperatura que puede variar entre 40 y 90°C produciéndose así la polimerización.

La dificultad principal de la polimerización en block consiste en que si no se toman precauciones especiales, que dependen en parte de la forma de la pieza que se quiere obtener, aparecen en la misma burbujas y huecos que la tornan inútil para muchas aplicaciones.

Se ensayó sin éxito el agregado de aditivos y la polimerización a presión.

Finalmente se ensayó la polimerización en estratos, comenzando desde abajo. Este método presenta la ventaja singular de que al realizarse la polimerización poco a poco y desde el fondo, toda la parte no polimerizada permanece líquida y puede ir ocupando el espacio que queda libre al formarse el polímero, que es del orden del 20% de su propio volumen. Para aclarar considérese lo que ocurre cuando no se procede así sino que se somete todo el tubo simultáneamente a la acción del calor para provocar la polimerización: todo ocurre normalmente en tanto la consistencia del material es líquida. Pero cuando gelifica ya no puede seguir bajando el nivel del líquido en el tubo y al seguir contrayéndose por efecto de la polimerización necesariamente se producen fallas.

Los primeros ensayos se hicieron en un termos introduciéndose los tubos manualmente. Visto que el método dió buenos resultados se construyó un dispositivo para introducir los tubos en el baño caliente en forma automática y se agregó al baño un mecanismo termorregulador.

Varias variables debieron ajustarse por ensayos sucesivos: concentración de catalizador, temperatura y tiempo de formación del jarabe (estas dos variables determinan el grado de polimerización del mismo que puede, aproximada-

mente, estimarse por su viscosidad), temperatura del baño durante la polimerización y velocidad de introducción de los tubos en el mismo.

Se encontró que una combinación conveniente de estas variables es: concentración de catalizador (peróxido de benzoílo) 0,3%; jarabe, formado calentando el monómero degasificado con el catalizador durante 15 o 30 minutos a 85°C; introducción de los tubos en el baño 1 a 2 cm. por hora, temperatura del baño durante este proceso 85°C.

Quedó así cubierto el objetivo propuesto, siendo la capacidad de producción de la planta piloto descripta de 100 kilos de polímero por mes.

de la planta piloto

[Handwritten signature]

TESIS: 1304.

Mi agradecimiento

**Al Dr. Horacio Margheritis
por haber apadrinado este
trabajo.**

Buenos Aires, agosto de 1959.

PLAN DE TESIS DE VICTOR M. RIETTI

Planta piloto para polimerización de metacrilato
de metilo recuperado en forma de barras

I) GENERALIDADES

- a) Objeto del presente trabajo
- b) Desarrollo histórico
- c) Estudio económico

II) FUNDAMENTACION TEORICA

- a) Teoría de la polimerización: Mecanismo, inhibidores, catalizadores. Constantes absolutas de polimerización. Efecto oxígeno.
- b) Propiedades del metacrilato de metilo (monómero)
- c) Propiedades del polimetacrilato de metilo (Lucite, Perspex, Flexiglas)
- d) Diversos métodos de polimerización: en block (casting) en emulsión, en solución.

III) TRABAJO EXPERIMENTAL

- a) Obtención del monómero:
 - 1) despolimerización
 - 2) rectificación
 - 3) conservación
- b) Métodos de polimerización:
 - 1) diversos ensayos
 - 2) método definitivo

I) GENERALIDADES

a) Objeto del presente trabajo

La parte experimental de este trabajo consta de dos partes: en la primera se desarrolla un método industrial para recuperar metacrilato de metilo (monómero) a partir de rezagos industriales de polímero por descomposición térmica y en la segunda se desarrolla un método industrial para polimerizarlo en forma de barras.

b) Desarrollo histórico

Dentro del campo de los plásticos se destacan por su relevantes propiedades ópticas, mecánicas y eléctricas los llamados "acrílicos", entendiéndose por tales los polímeros de los ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico.

Si bien ya en 1873 fueron preparados los acrilatos de metilo, etilo y alilo y se notó la capacidad de este último de polimerizar (1) cabe al Dr. Otto Rohm el mérito de haber sido el primero en apreciar la importancia de estos productos y en desarrollarlos desde el laboratorio a la planta.

En efecto, en 1901 publicó su tesis doctoral en que describía los productos de polimerización de los acrilatos de metilo y etilo y en 1927 completó un proceso de producción apto para ser llevado a planta, estando cubierto el cuarto de siglo comprendido entre estas fechas por sucesivos aportes al tema.

El interés por los nuevos polímeros cundió y tanto las compañías Rohm y Haas de Alemania y Estados Unidos como Dupont, Imperial Chemicals, etc., desarrollaron mejores métodos de producción para obtener los monómeros y polimerizarlos.

Se llegó así al método de síntesis que se usa actualmente que consiste en partir de acetona y cianuro de sodio para preparar la cianhidrina correspondiente; tratar dicha cianhidrina con ácido sulfúrico para formar sulfato de metacrilamida y finalmente hacer reaccionar ésta con metanol, y agua para obtener metacrilato de metilo. (2), (3), (4), (5).

Para los acrilatos de metilo y etilo, en cambio, esta ganando terreno el método catalítico de Reppe que usa como materias primas acetileno, monóxido de carbono y alcohol sobre catalizador formado por níquel carbonilo y ácido clorhídrico. (6).

c) Estudio económico

Entre los plásticos de uso difundido (poliestireno, celuloide, polietileno, cloruro de polivinilo, etc.) el polimetacrilato de metilo, conocido en el comercio bajo las marcas "Lucite", "Perspex", "Plexiglas", y otras es uno de los más caros. Su precio no es obstáculo para que se fabriquen cantidades importantes puesto que hay aplicaciones en las cuales sus propiedades lo hacen insustituible.

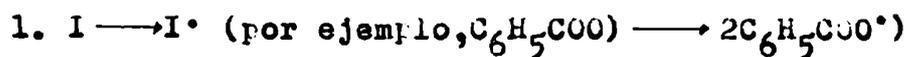
En el presente trabajo se utilizaron residuos de plástico cuyo precio fué de entre \$5 y \$10 por kilogramo. Se los sometió a un proceso de destilación seca y a posterior rectificación y polimerización en forma de barras. Las barras de polimetacrilato de metilo costaban en plaza entre \$150 y \$200 por kilogramo de modo que si se tiene en cuenta que los rendimientos de la recuperación son de un 70% y los de la polimerización subsiguiente de un 90% se tiene un rendimiento global para las dos operaciones de un 63%. Es decir que: 1,600 kg. de rezagos con un costo de \$16 conducen a 1 kg. de barras recuperadas con un valor de venta de \$150.

Claro que al costo de los rezagos hay que sumar otros gastos si se quiere hacer un estudio completo del costo: reactivos analíticos, inhibidor, catalizador, combustible, costo de tubos de vidrio que se usan como moldes para polimerización, mano de obra, amortización del equipo, alquiler, etc., pero un cálculo somero muestra que todos los gastos están por debajo de los \$40 por kilo de producto, de modo que se puede afirmar que el proceso es económicamente conveniente.

II) FUNDAMENTACION TEORICA

a) Teoría de la polimerización: Mecanismo, inhibidores, Constantes absolutas de polimerización, Efecto oxígeno.

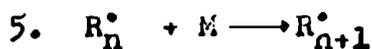
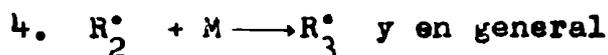
El mecanismo más sencillo y sin complicaciones de polimerización promovida por catalizadores se puede representar por el esquema siguiente:



en cuyas dos fórmulas I = iniciador, I^\bullet = radical libre proveniente del iniciador, M =monómero y $R_1^\bullet = IM^\bullet$ es el radical formado por combinación del monómero con el iniciador.

Si este fuera realmente el mecanismo que describe la reacción de polimerización, debería ser la velocidad de polimerización del metacrilato de metilo en solventes como benceno o tolueno proporcional a la concentración inicial de monómero es decir a la potencia 1.0 de dicha concentración. En los hechos dicha velocidad resulta proporcional a 1.1 lo cual se ha tratado de explicar por el llamado "Efecto de caja" según el cual algunos de los radicales I^\bullet se recombina antes de poder difundirse para reaccionar con M (7) (8).

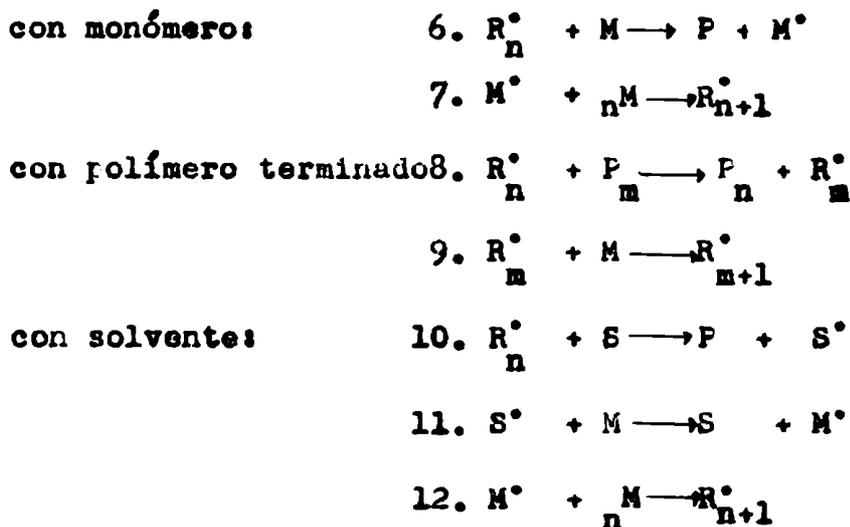
Una vez iniciada la polimerización según 1 y 2 los pasos normales conducentes a un polímero lineal no ramificado de mayor peso molecular serían:



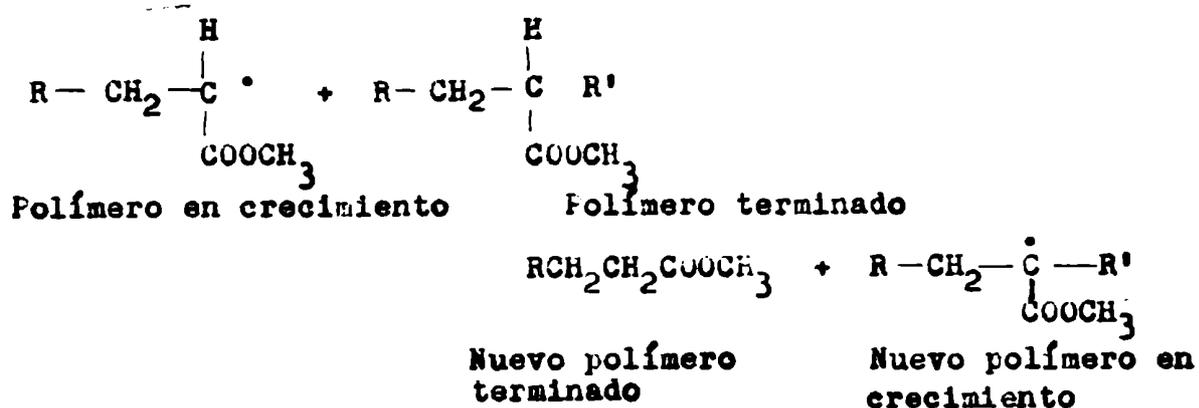
Sin embargo hay un proceso conocido en general

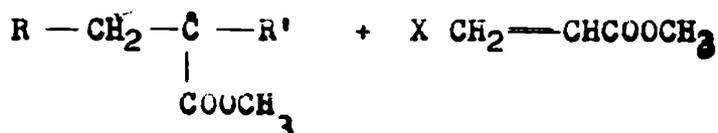
como de "transferencia de cadena" (en inglés "chain transfer") que viene a complicar este sencillo esquema.

En general podríamos decir que consiste en que una cadena en crecimiento por el proceso descrito en 3,4 y 5 reacciona en lugar de con otra molécula de monómero en la forma descrita, con una de polímero "muerto" o terminado o con una de solvente según los siguientes esquemas:



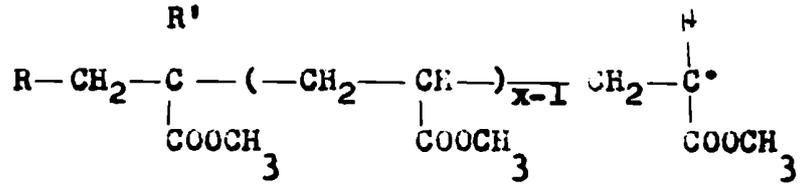
Parece ser que es en estos procesos de transferencia de cadena donde hay que buscar la explicación de algunos rasgos característicos de la polimerización en block de los acrílicos como ser por ejemplo la formación de polímeros aún cuando el grado de conversión sea bajo (9) (10), y la subsiguiente gelificación a un grado más avanzado. Se ha sugerido (11) que este proceso podría explicarse así:





Nuevo polímero en crecimiento

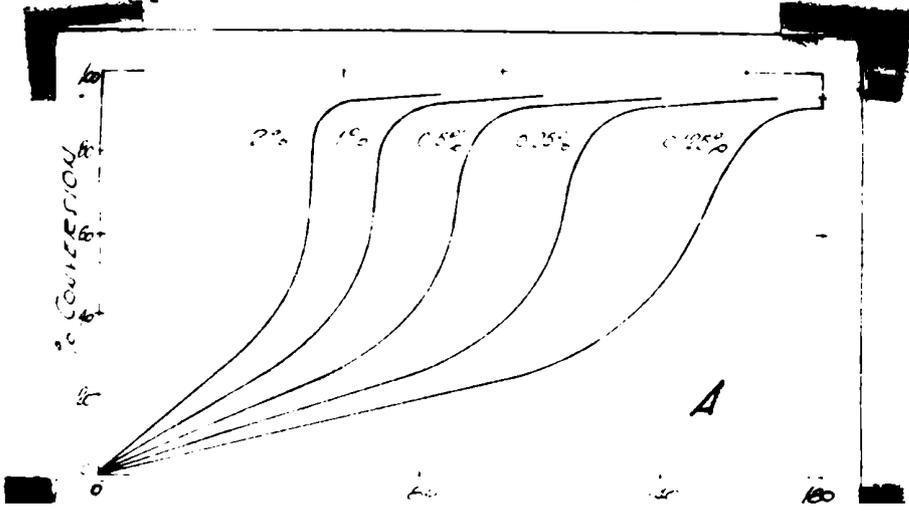
X moléculas de monómero R'

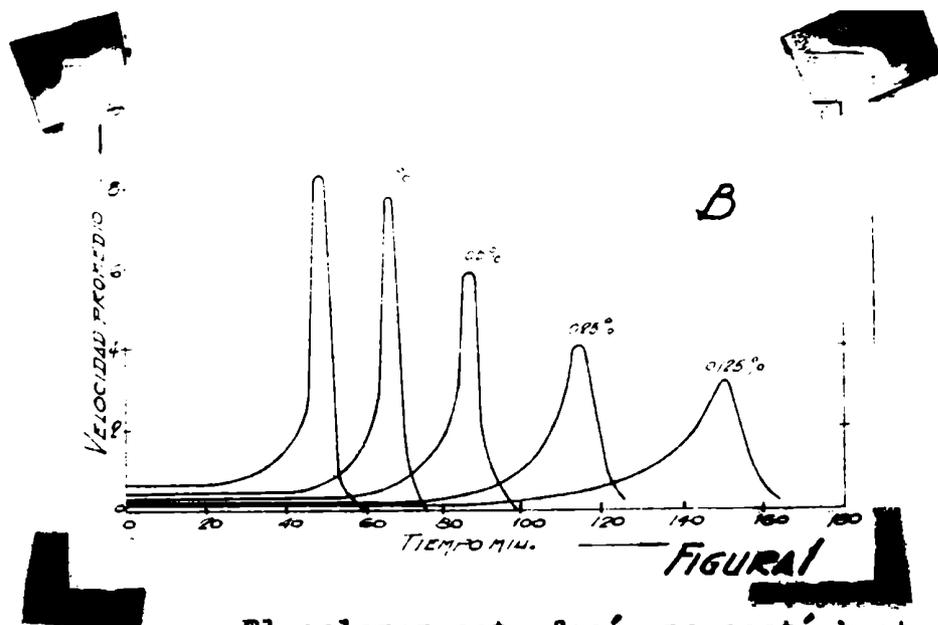


Radical ramificado

La subsiguiente terminación mutua de dos radicales así ramificados conduce a un polímero con uniones cruzadas que son los que cuando alcanzan en cierto peso molecular producen la "gelificación" de la masa.

La polimerización en block del metacrilato de metilo y en general de los acrílicos inferiores presenta otro rasgo cuya explicación se vincula al mecanismo a que nos hemos referido, a saber, la aceleración de la polimerización cuando ésta ha alcanzado un cierto punto (alrededor del 40%) lo cual dado el carácter exotérmico de la polimerización puede, si las condiciones de transmisión de calor lo favorecen, dar origen a un importante pico de temperatura como muestran las curvas siguientes correspondientes a metacrilato de metilo polimerizado en block de 70°C con diferentes concentraciones de peróxido de benzóilo (12).





El aclarar este fenómeno costó bastante porque estaba enmascarado por la superposición de otro, a saber la influencia del oxígeno disuelto.

Finalmente Norrish y colaboradores dieron con la explicación que hoy se acepta (13) (14), y que consiste en atribuir el aumento en la velocidad de polimerización a una disminución de la frecuencia de los choques entre cadenas en crecimiento, con la consiguiente conversión en polímero terminado. Al principio cuando el medio es poco viscoso y las cadenas se mueven libremente chocan con mayor frecuencia que más adelante cuando aumenta la viscosidad y en cada uno de esos choques se anulan dos cadenas en crecimiento. Las moléculas de monómero, en cambio, siendo como son, mucho más pequeñas, difunden hacia las cadenas en crecimiento siendo menos afectadas por el aumento en la viscosidad del medio.

Este mecanismo explica un hecho conocido por los fabricantes de polímero en block a saber que el agregado de polímero al monómero tenía un efecto "catalítico" (debido al aumento de viscosidad).

Además fué confirmada brillantemente por Tromsendorff (15) quien mostró que la misma aceleración se producía disolviendo una sustancia extraña (tripropionato

de celulosa) en el monómero al solo efecto de aumentar la viscosidad como muestra el siguiente gráfico (tomado del trabajo de Trommsdorff y colaboradores citado. Las tres curvas muestran como aumenta la velocidad de conversión del metacrilato de metilo a 50°C con 1% de peróxido de benzofilo al agregar 20 y 30% de tripropionato de celulosa.

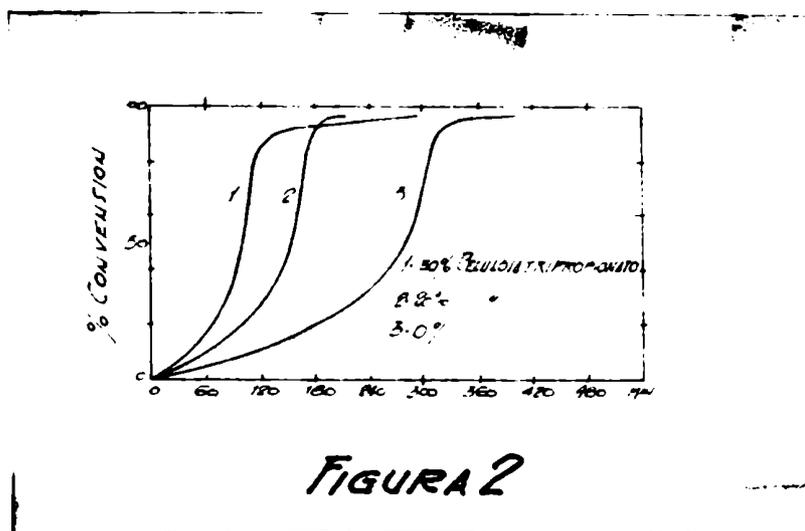
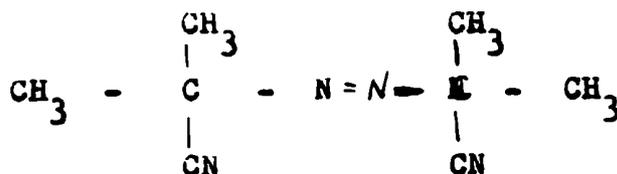


FIGURA 2

Catalizadores

Los catalizadores más comunmente usados son los peróxidos aunque también los azoderivados han adquirido importancia comercial como por ejemplo el azoisobutironitrilo.



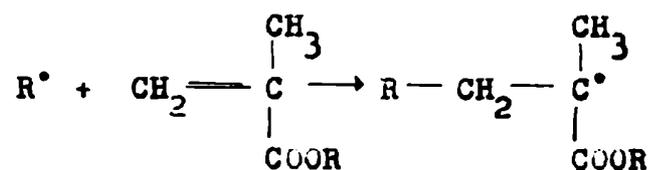
El mecanismo por el cual los inhibidores impiden la polimerización es según Alyea y colaboradores (16) de cortar la reacción en cadena ^{uniéndose} al oxígeno, por ejemplo la hidroquinona ^{pasar a} quinona.

Constante absoluta de velocidad

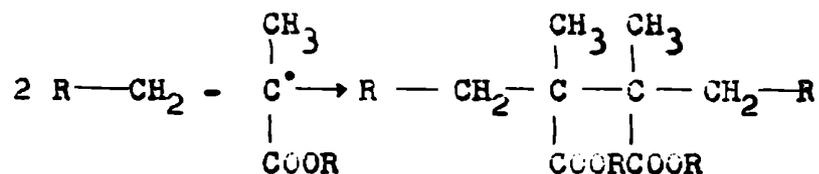
La velocidad de reacción que se mide por la

"constante absoluta de velocidad" es la resultante de dos procesos en competencia: la propagación de la polimerización (por agregado de unidades de monómero a un radical) y cuya velocidad se mide por la llamada constante de propagación k_p y la anulación recíproca de los radicales, (proceso cuya velocidad se mide por k_t (constante de terminación).

Tendríamos en la propagación:



y en la terminación:



La medida de las constantes absolutas para la polimerización en block a 30° de los acrilatos y metacrilatos de metilo ha sido extendida para incluir conversiones que van de 0 a 80% (17). En ambos, k_t comienza a disminuir a bajas conversiones (10%) y decrece a menos de un milésimo de su valor entre 0 y 50% de conversión. Por otra parte k_p permanece constante hasta 50% de conversión decreciendo luego rápidamente.

Estos resultados son la confirmación de algo que la simple observación de las fórmulas que anteceden permite prever. En efecto en el proceso de propagación interviene un radical de polímero y una molécula de monómero la cual lo hace por un carbono que no tiene impedimento estérico alguno. En cambio en el proceso de terminación los dos radicales se unen por sus carbonos que sí pueden tener impedimento estérico, especialmente si los dos radicales R son gran-

des. Esto, sumado al ya explicado efecto de la viscosidad del medio sobre la movilidad de radicales y monómero explica perfectamente los resultados de las medidas de velocidad absolutas.

Efecto del oxígeno

El efecto del oxígeno disuelto sobre la polimerización de los acrílicos hasta tanto fué puesto en claro complicó grandemente el estudio general del problema pues producía resultados erráticos que se atribuían falsamente a otros factores en estudio.

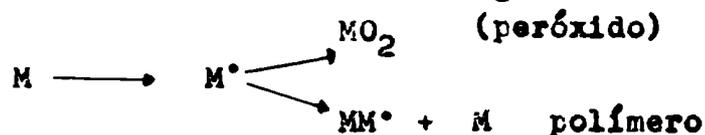
Oxígeno disuelto, auto oxidación y polimerización son temas cuya vinculación se entrevió hace tiempo (18).

En el caso del metacrilato de metilo en un principio hubo referencias contradictorias. Algunos como Kohlschütter y Staudinger (19) (20) dicen que pequeñas cantidades de oxígeno ~~inhiben~~ inhiben la polimerización en tanto que en otras condiciones aceleran la polimerización térmica de los mismos.

En 1937 Melville menciona la inhibición de la polimerización de metacrilato de metilo por el oxígeno atmosférico como un hecho cierto.

En 1941 ocurrió en la I.G. Farben un accidente que impulsó el estudio del efecto del oxígeno (21). Consistió éste en que al realizar una polimerización en emulsión se descompuso el agitador mecánico y se lo sustituyó en tanto se lo reemplazaba, por un burbujeo de nitrógeno. Sorpresivamente, al cabo de un lapso la reacción escapó de control haciéndose explosiva. Se explicó lo ocurrido, más tarde, por la eliminación del oxígeno disuelto que hizo la corriente de nitrógeno.

En 1945 Barnes (22) sugirió un mecanismo para explicar el efecto retardatorio del oxígeno:



Es decir que el O_2 eliminaría las moléculas capaces de iniciar cadenas; en otros términos la formación de peróxido compete con la polimerización.

b) Propiedades del metacrilato de metilo (monomero)
(23) (24)

El metacrilato de metilo puro es un líquido incoloro, móvil, de olor agradable. Hay amplia literatura con respecto a su toxicidad y si bien se recomienda que los lugares en que se lo emplea sean aireados natural o artificialmente su toxicidad es menor para las ratas que la del acetato de etilo y el contacto con el líquido produce sólo una suave irritación local en la piel (25).

El monómero es soluble en la mayor parte de los solventes orgánicos y sólo apenas en glicerina y etilenglicol. Disuélve fácilmente a los polímeros excepto cuando son de muy alto peso molecular.

Las principales reacciones químicas de los acrilatos y metacrilatos inferiores están recopiladas en Riddle, Monomeric Acrylic Esters, pág. 141 y sig.

Desde el punto de vista del presente trabajo la propiedad más interesante es sin duda la de polimerizar por efecto de agentes físicos como el calor, la luz y otras radiaciones. Más adelante se describen los diversos métodos de polimerización en uso pero ahora corresponde destacar al respecto que a temperatura ambiente la polimerización puede ocurrir espontáneamente y a veces en

Índice de refracción n_D a 25°C, cps	0.569
Límites explosivos con aire, %	4.9 - 12.5
Calor latente de vaporización a 765 mm, cal/g	77
Flash point (copa abierta), °C	29,4
Calor específico, cal/g/°C	0,49
Calor de polimerización, kcal/mol	12,9
Solubilidad en agua %	
A 0°C	1,85
a 20°C	1,59
a 40°C	1,43
a 60°C	1,49
a 80°C	1,80

c) Propiedades del polimetacrilato de metilo

Tiene el polimetacrilato de metilo excepcionales propiedades ópticas, mecánicas, térmicas y eléctricas.

En cuanto a las propiedades ópticas (27) (28) hay dos particularmente importantes: transparencia y capacidad de conducir la luz en caminos curvos.

Esto último se debe a su elevado índice de refracción que hace que dentro de ciertos límites la luz se refleje totalmente en las superficies plástico-aire. De modo que si se ilumina el interior de una pieza de este plástico en uno de sus extremos la luz emerge por el otro extremo siempre que las curvas tengan un radio no menor que tres veces el de la pieza (29).

Esta propiedad ha encontrado aplicación en la fabricación de baja lenguas y otros instrumentos para exploración en medicina.

Los llamados "lentes de contacto" se fabri-

can con este plástico dada su gran transparencia.

En cuanto a propiedades mecánicas en primer lugar transcribiremos una tabla de un Boletín Técnico de Du Pont:

PROPIEDADES DE ALGUNOS POLIMETACRILATOS DE METILO

Mecánicas

Resistencia a la tracción,psi.

a -57°C	14.000
a 25°C	8.000
a +77°C	3.500

Elongación %

a -57°C	0-2
a +25°C	1-5
a +77°C	8-200

Modulo de elasticidad a 25°C,psi 380.000

Resistencia al corte 10.000

Resistencia al impacto (Izod),ft-lb/in

a -40°C	0,4
a +25°C	0,5

Resistencia a la compresión a deformación de 1%,psi 5.000

Dureza Roxkwell M.90

Térmicas

Coeficiente de expansión lineal por °F 4.9×10^{-5}

Conductividad térmica BTU/hr/sq/ft/°F/in 1.4 - 2.3

Temperatura de deformación

a 264 psi	71-91
a 66 psi	77-98

Temperatura de moldeo °C 182-254

Eléctricas

Resistencia dieléctrica,volts/mil 350

Constante dieléctrica 60 y 10^6 ciclos	4,5 - 2.7
Factor de potencia 10^3 y 10^6 ciclos	0044 - 0,015

Frente al vidrio tiene como desventaja principal el rayarse fácilmente con el uso. Además si se lo flexiona repetidamente se "cuarteo" a partir de las superficies (30). Se maquina tan bien como el bronce pudiendo ser agujereado, cortado a sierra y torneado.

Finalmente en cuanto a las propiedades químicas diremos que sólo pocos solventes (metacrilato de metilo, otros esterés, cloroformo y otros solventes clorados) los disuelven, particularmente cuando el P.M. es alto y hay cross-linking.

Tiene muy buena resistencia a ácidos y bases acuosas lo cual ha hecho que se lo emplee como material de construcción de bombas y válvulas.

d) Diversos métodos de polimerización

Tres son los métodos fundamentales en uso para polimerizar metacrilato de metilo: a) en block o por vaciado ("casting" en inglés); b) en solución; c) en emulsión o suspensión. Hay otros como por ejemplo los que se usan en dentistería que son combinación de los anteriores.

El primero es el que nos interesa principalmente ya que este trabajo consiste en adaptar los métodos generales para polimerizar en block a una forma particular (barras cilíndricas largas).

Polimerización en block o "casting"

La mayor parte del material que se somete a casting se destina a la fabricación de planchas de diversos espesores.

En este método las condiciones de polimerización son muy críticas, tal vez más que en los otros dos,

por las características de la polimerización explicadas en la fundamentación teórica. En efecto si se quieren obtener productos perfectamente transparentes y libres de burbujas es necesario disponer las cosas de modo que el calor de polimerización pueda escapar del sistema con suficiente velocidad como para no producir una exagerada elevación de la temperatura, especialmente en la etapa en que la polimerización se autoacelera (30-40% de polímero formado).

Con respecto a este último se ha visto que en la serie de los metacrilatos si bien la contracción porcentual decrece al aumentar el peso molecular del alcohol ~~en~~ si calcula la contracción en cm³.por mol, resulta constante como se ve en la tabla siguiente (31).

METACRILATO	POR CIENTO DE CONTRACCIÓN A 25°C	CONTRACCION cc/mol
Metilo	20,6 - 21,2	22,6
Etilo	17,8 - 18,4	22,3
N-Butilo	14,3 - 15,5	22,7

En general, la contracción porcentual puede calcularse con la siguiente fórmula (31).

$$\% \text{ contracción} = \frac{\text{Densidad Polímero} - \text{Densidad monómero}}{\text{Densidad Polímero}} \times 100$$

Para polimerizar en block es necesario preparar moldes huecos que tengan interiormente la forma de la pieza que se quiere obtener. En el caso más común cuando se trata de obtener planchas, en general los moldes se hacen con láminas de vidrio separadas por espesores adecuados. queda así formada una caja que se llena con ^{monómero o con pasta que es monómero con} 10% apro-

ximadamente de polímero y se lo prepara calentado, a 70 80°C con agitación, monómero con catalizador (en general peróxido de benzóilo 0,02 - 0,1% hasta que adquiera, en caliente, una viscosidad parecida a la glicerina (32).

III) TRABAJO EXPERIMENTAL

a) Obtención del monómero

1) Despolimerización

Tres posibilidades se ofrecen para obtener metacrilato de metilo (monómero): a) comprarlo b) sintetizarlo c) obtenerlo por recuperación despolimerizando polimetacrilato de metilo.

La primera, no siendo el monómero un producto nacional tiene todos los inconvenientes propios de depender de un producto importado (escasez ocasional, alto precio cuando no se es importador directo, necesidad de distraer sumas importantes si se decide importar una cantidad apreciable, etc.)

La segunda, si bien a primera vista parece la más interesante, a poco que se haga un rápido cálculo de costo resulta más cara que la última.

El motivo es claro: en nuestro país las materias primas son en comparación con las de los países más evolucionados industrialmente, mucho más caras. Por ejemplo:

<u>Producto</u>	<u>Precio en U.S.A. (C.E.N. July 8 /57)</u>	<u>Precio en Arg. (Ind. y Química VI 1957)</u>
Acetona	\$ 0,22 (dólares/kg.)	8,80 \$ 11,50
Acido Sulfúrico	\$ 0,04	1,60 \$ 1,60
Metanol	\$ 0,08	3,20 \$ 12,00

Considerando como tipo de cambio medio en el mercado libre \$40 por dólar tenemos que en éstas tres materias primas tomadas al azar, la acetona cuesta aquí un 30% más, el sulfúrico cuesta igual y el metanol casi cuatro veces más.

Actualmente, 1959, la situación descrip-

ta se ha agudizado, al aumentar bruscamente todas las materias primas sus precios considerablemente al producirse la reforma cambiaria del 31/12/1958.

Además hay que considerar el volumen de la fabricación a emprender que siendo aquí necesariamente pequeño en comparación, elevaría el precio del producto todavía más por la mayor incidencia de los gastos fijos.

La tercera posibilidad, a saber despolimerizar residuos de polimetacrilato de metilo presenta frente a la anterior grandes ventajas: no usa nada más que un subproducto (recortes de chapa de polimetacrilato de metilo) provenientes casi totalmente de una industria de gran aflujo como es aquí la de heladeras para uso doméstico. Es poco probable que alguna vez falte en plaza esa materia prima, cuyo precio, es bajo por ser un rezago.

Como primer ensayo de despolimerización se hizo un ensayo de laboratorio según esta descrito en Vogel (33).

Luego se construyó un horno calentado eléctricamente consistente en un tubo de hierro de 75 mm. de diámetro interior y 60 cm. de largo dispuesto horizontalmente y calentado con una resistencia de nicrome, aislada con una capa de amianto del tubo de hierro y del ambiente con lana de vidrio.

En los extremos se soldaron dos bridas para sujetar las tapas con bulones y facilitar la carga y limpieza.

En una de las tapas se soldó un niple pa-

ra conectar allí el refrigerante y una vaina para poder tener una idea de la temperatura.

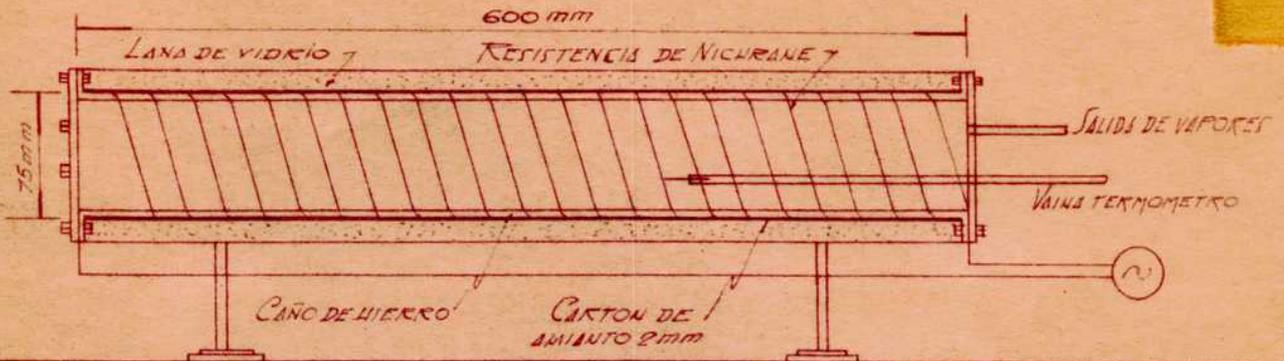


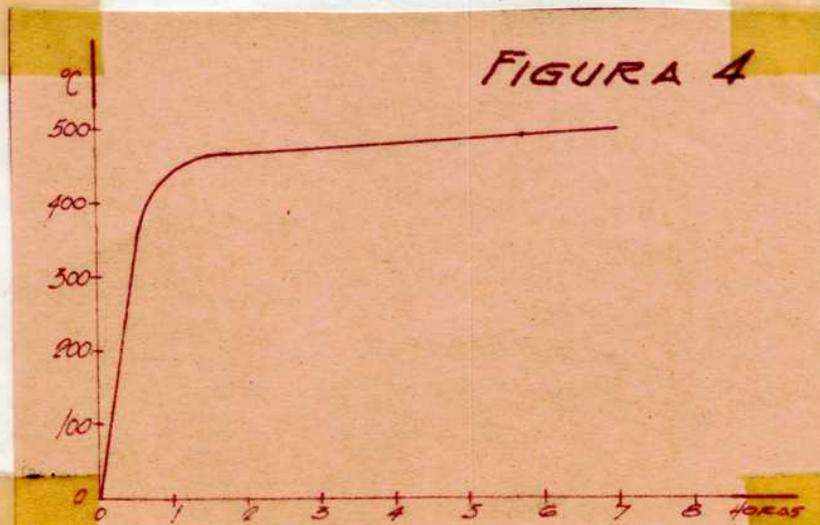
FIGURA 3

Carga: 930g. de polímero en trozos

Tiempo de calentamiento: 5 horas (en regimen en 1 hora).

Temperatura: Entre ambiente y 500°C.

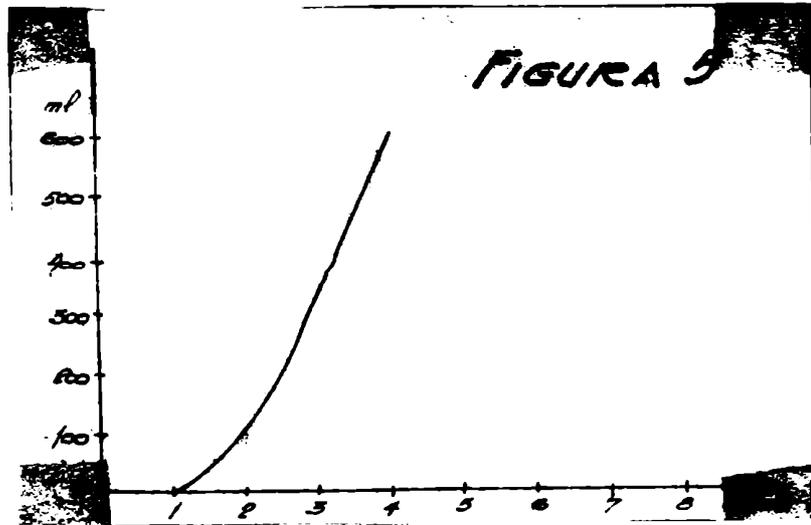
Forma de calentamiento: Esta descrita en el siguiente gráfico (Fig.4) de temperatura en función del tiempo de calentamiento.



Producto: 600g. de líquido oscuro que por posterior rec-
tificación (ver II,a,2:Rectificación) dió:

Cabezas	20%
Metacrilato	60%
Colas	20%

Velocidad de despolimerización: Esta descrita en el grá-
fico siguiente:(Fig.5).



No sería correcto considerar que el rendi-
miento de la despolimerización fué $\frac{600}{930} \times 100 = 60\%$ por-
que al abrir el tubo una vez frío se encontró un residuo
de 250g. del cual una buena proporción era polimetacri-
to (posiblemente monómero que se volvió a polimerizar) en
las partes frías (extremo opuesto al refrigerante donde
al no haber flujo de gases o vapores el calor llegaba só-
lo por transmisión.

Con el producto obtenido se comenzaron
los ensayos de polimerización que describiremos más ade-
lante.

Bien pronto se vió que este método de des-
polimerización si bien apto para ensayos de laboratorio

tenía inconvenientes no despreciables:

- a) Bajo rendimiento (por los motivos explicados más arriba)
- b) Consumo elevado de corriente (10 kwh/kilo de producto bruto)
- c) Baja producción (360g. en 5 horas)

Se pensó que sería ventajoso que si más adelante los ensayos de polimerización daban resultados satisfactorios y se deseaba pasar a escala de planta piloto, cambiar el método de calefacción pasando de electricidad a gas o kerosene.

Cuando, en efecto, así ocurrió se armó el aparato ilustrado en la figura 6, con capacidad para despolimerizar 30 kg. de polimetacrilato por batch.

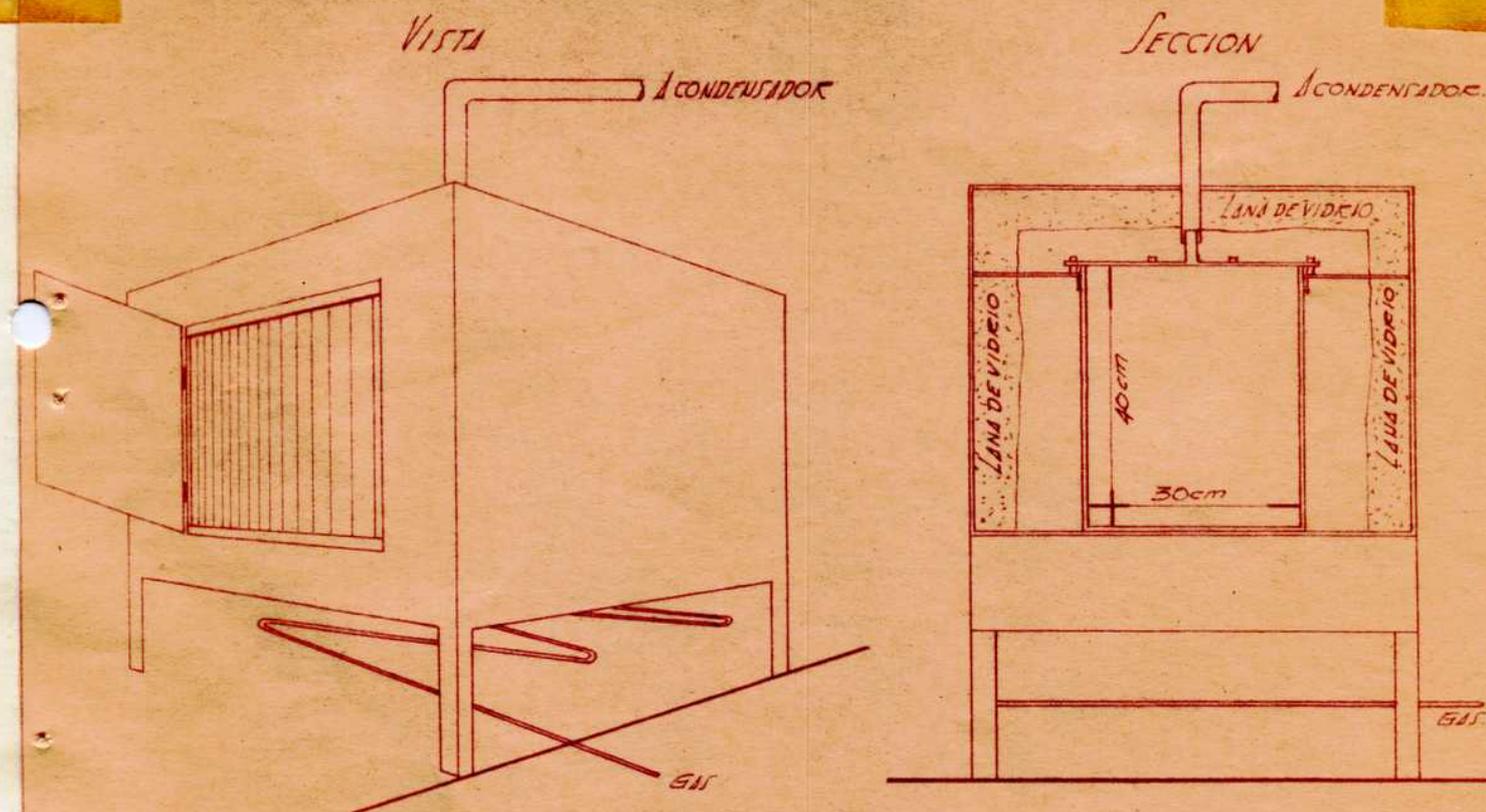


FIGURA 6

En esencia es una estufa a gas en cuyo interior se puede colocar una caja de hierro con forma de paralelepípedo de 40 l. de capacidad y cuya tapa que es removible y abulonada tiene en su centro un agujero con rosca de 25mm. (1"). Una vez cargado y colocado en el interior de la estufa el recipiente, a través de un agujero practicado en el techo de la estufa se pasa un caño de 1" y se lo enrosca en el agujero dispuesto a ese fin.

El otro extremo del caño se conecta a un refrigerante que no necesita ser de gran capacidad pues destilan unos 25 Kg. en 8 horas, que es el tiempo que dura la operación.

Una operación se desarrolla en la siguiente forma:

1) Carga del recipiente: Se llena lo más posible el recipiente despolimerizado con trozos de polimetacrilato de metilo sin que importe color y tamaño.

Algunas referencias bibliográficas sugieren la ventaja de moler previamente el material.

Hemos comprobado que esto es innecesario pues al realizar el calentamiento hay primero una especie de fusión (ablandamiento con pérdida de forma y subsiguiente acumulación, en un block en el fondo del recipiente) al llegar a los 150°C y luego, recién entre 300° y 500° se produce la despolimerización.

2) Destilación seca: Una vez lleno y tapado el recipiente, bien abulonada la tapa, colocado dentro de la estufa y hecha la conexión al refrigerante se comienza el calentamiento que debe ser durante todo el tiempo muy graduado para evitar pirrolizar el material. Se puede tener una idea acerca de si el aflujo de calor no es

excesivo conectando el refrigerante a un recipiente recibidor en forma hermética y éste a su vez a un frasco burbujeador con agua.

Al principio el aire contenido en el sistema debe ir saliendo pero una vez que comienza la destilación no debe haber practicamente más burbujeo porque si no hay pirrólysis no hay formación de no condensables.

Este dispositivo permite recuperar como líquido un 80% de polimetacrilato cargado. La composición de dicho líquido determinada por rectificación fué 90% de metacrilato de metilo puro (P.E. 100-101°C) lo que da un rendimiento global para las dos operaciones de aproximadamente 70%.

Al cabo de 8-10 horas cesa la destilación y una vez frío el aparato se procede a desarmarlo, y limpiarlo. El residuo es muy poco (100 a 200g.) de un material carbonoso.

Es comprensible que tratándose de un proceso cuya velocidad depende de la difusión del calor, el tiempo empleado en completar la despolimerización es función del gradiente de temperatura y de la superficie de intercambio en relación con la cantidad de material a despolimerizar. A igualdad de los demás factores se comprende que al aumentar el tamaño del aparato aumente el tiempo porque el volumen crece más fuertemente que la superficie.

2) Rectificación

El producto proveniente de la destilación seca tiene color pardo y no es apto para polimerizar si no se purifica por rectificación.

La rectificación del metacrilato de meti-

lo presenta además de los problemas inherentes a la operación en sí, otra consistente en la facilidad con que a temperatura de ebullición, se polimeriza.

Es pues necesario agregar "inhibidores de polimerización" siendo los más comunes la Hidroquinona y la Metilhidroquinona.(34).

Dichos inhibidores deben estar presentes en proporción de 0,5 a 5% en el alambique de destilación y su concentración debe ir en disminución de abajo hacia arriba en la columna pero las cosas deben estar arregladas de modo que ^{no} sean arrastrados con el producto, pues cantidades mínimas influyen en la velocidad de polimerización afectando sensiblemente el desarrollo de la misma.

Lo mismo que en el caso de la despolimerización se proyectaron sucesivamente dos aparatos para rectificar.

El primero, todo de vidrio con un balón de 20 litros como alambique, una columna rellena con Raschig de 6 mm., de 45 mm. de diámetro y 1200 mm. de alto y calentamiento eléctrico.

El segundo, calentado a kerosene, con un alambique de 70 litros de capacidad de acero inoxidable en baño de aceite, columna de acero inoxidable de 12 cm. de diámetro y 1.50 m. de altura esta representado en la figura Nº 7.

El relleno de la columna se hizo con Raschig de gres de 10 mm. en tanto que el refrigerante, del tipo de casco y tubos se construyó en bronce. Las dimensiones de la columna fueron sugeridas por el capítulo que trata de la separación del inhibidor de los monómeros acrílicos en el manual de E.H. Ridale (34). Allí se indi-

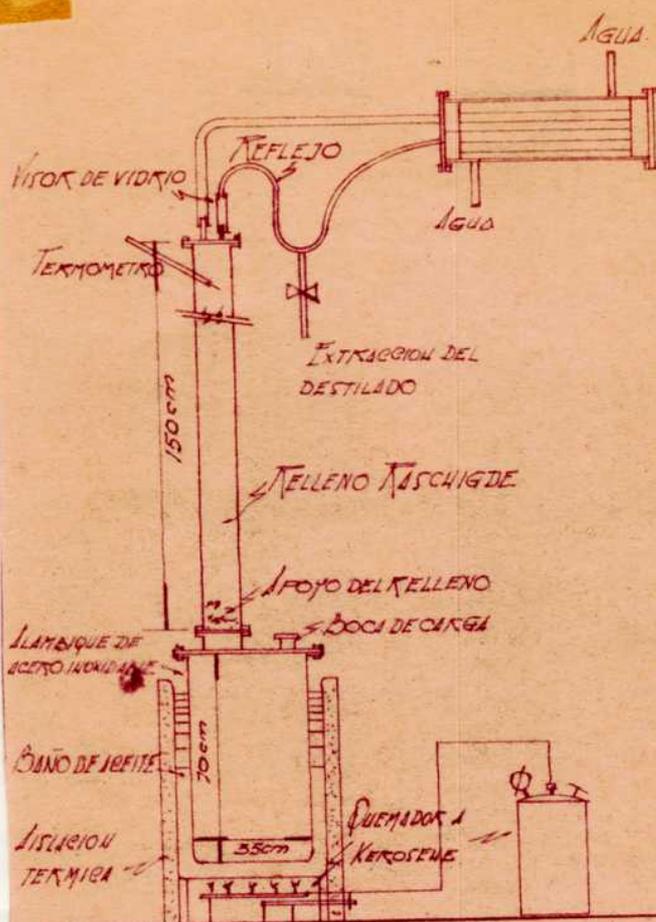


FIGURA 7

ca que con sólo cuatro platos teóricos o su equivalente en columnas rellenas se puede llegar a tener monómero con solo 1 p.p.m. de hidroquinona, lo cual es suficiente para la mayoría de las aplicaciones.

Verificación de la eficiencia de la columna.

Un ejemplo de una destilación en el aparato grande es el siguiente:

Carga: 50 Kg. de monómero bruto

Relación de reflujo: 3:1

Temperatura del baño de aceite: 30° mayor que la destilación

% destilado	Temperatura
1ª Gota	75°C
5%	83°C
10%	85°C
15%	99°C
20%	100°C
30%	100°C
40%	100°C
50%	100°C
60%	100°C
70%	100°C
80%	101°C
90%	101°C

se dejó como colas un 10%.

Como puede apreciarse la columna separa en forma eficiente las distintas fracciones obteniéndose un producto que destila entre 100 y 101°C en proporción del 70% sobre lo cargado y con una concentración de hidroquinona que no interfiere en la polimerización.

Para ensayar la concentración de hidroquinona en el monómero hay diversas técnicas (35) pero la que resultó más práctica por lo rápida y concluyente nos fué sugerida por Pablo P. Trabb en comunicación privada. Consiste en agitar el monómero (2 a 3 ml.) con igual volumen de soda cáustica al 20% aproximadamente. Si al dejar decantar y separar las dos capas, la acuosa aparece de color oscuro, hay hidroquinona en concentración mayor que 1-2 p.p.m.

Las cabezas que aparecen en la destilación

son principalmente el aceótropo agua-metacrilato de metilo que hierve a 83°C y las colas, polímero disuelto en monómero. Son de consistencia siruposa.

Tanto de las cabezas como de las colas puede obtenerse más monómero. De las primeras por simple decantación y separación de la capa acuosa y nueva rectificación y de las últimas por arrastre con vapor de agua y también nueva rectificación.

Conservación

El producto rectificado no debe contener hidroquinona y si esta condición se cumple es susceptible de polimerizar en forma espontánea (sin agregado de catalizador) si se lo mantiene a temperatura ambiente.

En consecuencia es imprescindible guardarlo en lugar frío (a 5°C o menos) hasta el momento de usarlo.

b) Métodos de Polimerización Ensayados

A) Aditivos

Ensayo Nº 1: Agregado de nitritos alquílicos.

Este ensayo fué sugerido por ^{Gilbert}(36) que indica que el agregado al monómero de 0,5% de nitrito de etilo, propilo o butilo permite obtener barras de polimetacrilato de metilo sin fallas.

Se realizaron seis experimentos con esa concentración de nitrito de butilo con las condiciones de las demás variables que se detallan en el cuadro siguiente. Se eligieron esos rangos de temperatura y concentración de peróxido de benzóilo atendiendo a que según Riddle la polimerización en block usualmente se realiza dentro de esos límites de dichas variables. Los resultados no

alentaron a insistir sobre este camino pues en todos los casos se obtuvieron barras con burbujas.

Concentración de Peróxido de Benzofllo	Temperatura
0,1 ‰	60
1‰	60
0,1‰	70
1‰	70
0,1‰	80
1‰	80

Ensayo N^o 2: Burbujeo de NO.

Siguiendo el trabajo de Gilbert (37) se preparó monómero libre de inhibidor y se burbujó en él durante pocos segundos NO. Luego se provocó la polimerización en block obteniéndose material sólido pero con gran número de burbujas.

Ensayo N^o 3: Agregado de esencia de Trementina.

Este ensayo fué sugerido por Lavine (38) que afirma que el agregado al monómero de esencia de trementina produce barras sin fallas. Se hicieron también seis experiencias según el detalle del cuadro anterior. Los resultados fueron también en este caso desalentadores. (burbujas en todos los casos).

B) Polimerización a presión

Ensayo N^o 4:

Se construyó un pequeño autoclave con un caño de 80 cm. de longitud y 18 mm. de diámetro interior con rosca en sus extremos. El extremo inferior roscado, se cerró con una tapa a rosca en tanto que en el otro ex-

alentaron a insistir sobre este camino pues en todos los casos se obtuvieron barras con burbujas.

Concentración de Peróxido de Benzofl	Temperatura
0,1 %	60
1%	60
0,1%	70
1%	70
0,1%	80
1%	80

Ensayo N° 2: Burbujeo de NO.

Siguiendo el trabajo de Gilbert (37) se preparó monómero libre de inhibidor y se burbujó en él durante pocos segundos NO. Luego se provocó la polimerización en block obteniéndose material sólido pero con gran número de burbujas.

Ensayo N° 3: Agregado de esencia de Trementina.

Este ensayo fué sugerido por Lavina (38) que afirma que el agregado al monómero de esencia de trementina produce barras sin fallas. Se hicieron también seis experiencias según el detalle del cuadro anterior. Los resultados fueron también en este caso desalentadores. (burbujas en todos los casos).

B) Polimerización a presión

Ensayo N° 4:

Se construyó un pequeño autoclave con un caño de 80 cm. de longitud y 18 mm. de diámetro interior con rosca en sus extremos. El extremo inferior roscado, se cerró con una tapa a rosca en tanto que en el otro ex-

tremo se roscó una T en cuyas dos ramas libres se colocaron un tapón roscado y una conexión a un cilindro de CO₂. Retirando el tapón se colocó un tubo de vidrio lleno con monómero, se volvió a colocar el tapón y se comunicó con el tubo de CO₂ abriendo la válvula correspondiente. Luego, como siempre se procedió a calentar externamente el autoclave con el tubo en su interior. No se obtuvieron resultados que alentaran a seguir ensayando este método pese a que se realizaron ensayos a 60, 70, 80 y 90°C, con las concentraciones de peróxido de los ensayos anteriores (0,1% y 1%) que se consideraron los límites entre los que debía producirse la polimerización en condiciones óptimas.

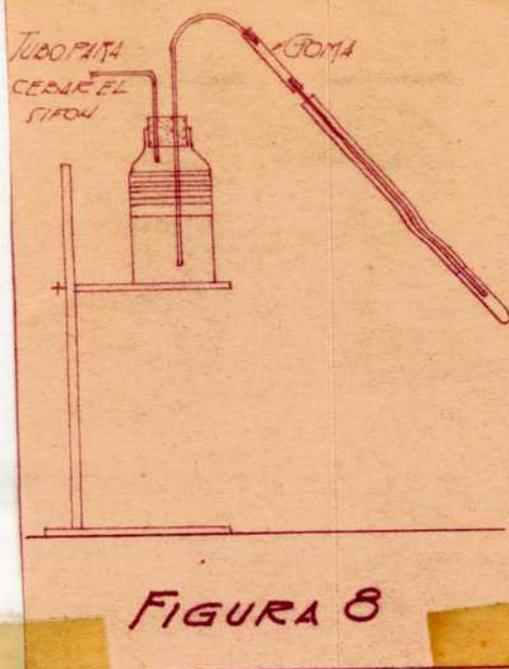
C) Polimerización estratificada degasificado del monómero antes de polimerizar

Para los ensayos siguientes se degasificó el monómero después de disolver el catalizador conectando el frasco que lo contenía a una bomba de vacío (39) Se observó al principio un desprendimiento intenso de gases en toda la masa que se fué atenuando hasta desaparecer por completo.

Se consiguió así eliminar la mayor parte de los gases disueltos en el monómero, y se pensó en la conveniencia de no volver a incorporar aire al llenar los tubos. Para ello se usó un sifón de un largo suficiente como para llegar hasta el fondo de los tubos como se ilustra en la fig. 8.

De modo que como los tubos se llenan comenzando por el fondo hay mucho menos contacto con aire que si se llenaran donde el extremo superior.

Los ensayos siguientes corresponden cada



uno, dos etapas. La primera, que llamaremos "prepolimerización" y posteriormente la polimerización estratificada y fueron sugeridos por las patentes de los hermanos Fields (40) (41) (42).

En la primera, los tubos llenos con monómero rectificado y libre de inhibidor degasificado y adicionado con una proporción determinada de catalizador fueron introducidos totalmente en un baño mantenido a 85°C hasta obtener un cierto grado de polimerización que se manifiesta por un aumento de viscosidad. Se forma así el jarabe para casting (casting syrup).

La segunda etapa consiste en introducir en forma gradual y muy lenta (del orden de 1 cm. por hora) los tubos así preparados en un baño mantenido a 85°C .

Se consigue así que la polimerización se ^{haga} en capas, comenzando por la parte inferior.

A medida que la polimerización tiene lugar hay una contracción de volumen (ver II,d) que alcan-

za a $\approx 20\%$ pero como el material que está por encima de la zona en polimerización está todavía líquido, fluye y ocupa el lugar que va quedando disponible.

Para aclarar, supongamos que colocamos en los moldes monómero o jarabe y provocamos su polimerización introduciéndolos de golpe y totalmente en un baño mantenido a temperatura adecuada. (Como en el proceso de prepolimerización ya descrito). A medida que proceda la polimerización y la contracción correspondiente, el nivel del líquido irá descendiendo y todo continuará así mientras el material tenga consistencia líquida. Pero cuando adquiera consistencia de gel, si la polimerización continúa la contracción se traducirá necesariamente en fallas (burbujas en el seno del polímero o arrugas en la superficie que contacta con el molde).

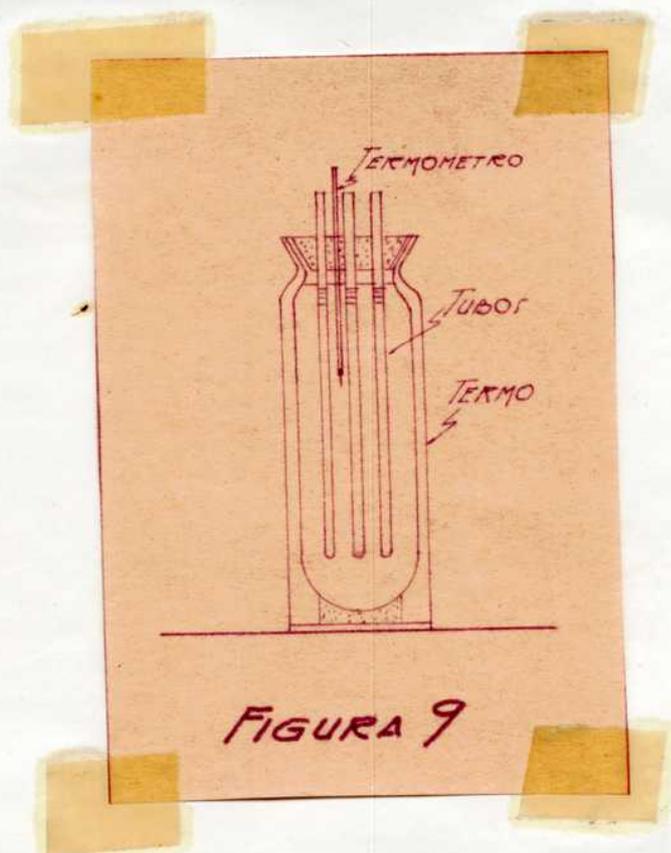
La necesidad de prepolimerizar, es decir de formar en los tubos jarabe deriva del hecho de que si el material que llena los tubos no tiene un mínimo de viscosidad, al proceder a introducirlos gradualmente el baño caliente se producen corrientes de convección que impiden la polimerización en estratos. Es decir que aunque se introduzca el tubo en el baño a razón de 1 cm/hora, los 15 ó 20 c. colocados por encima del nivel del líquido del baño se calientan por convección colocándonos así en situación parecida a la descrita más arriba.

Para tener una idea del grado de polimerización alcanzado durante la prepolimerización se midió en forma aproximada y empírica pero lo suficientemente precisa para el caso, las viscosidades alcanzadas por el jarabe. Para ello se computó el tiempo necesario para que una munición de plomo de 3.8 mm. de diámetro (100 municio-

nes pesan 44 g.) recorriera en caída libre en el seno del jarabe, 1 metro. En el cuatro siguiente esta variable está representada como T.

Dispositivo y Métodos Experimentales

Para los ensayos que se describen en el cuadro siguiente se usó un vaso térmico de boca ancha de los que se usan para conservar alimentos provisto de un tapón horadado para el paso de los tubos en polimerización y un termómetro.(Fig.9).



Más adelante y vistos los buenos resultados obtenidos por este método se construyó un aparato más grande y provisto de un sistema para realizar en forma automática y continúa la introducción de los tubos en el baño.

Para cada ensayo se usaran 4 tubos de vidrio cerrados en un extremo y de 30 cm. de largo. El termos se llenó de agua a 90°C de forma tal que al introdu-

cir los tubos con el monómero a temperatura ambiente la temperatura se estacionaba en 85°C.

Todos los tubos una vez terminada la prepolimerización se retiraron del baño, se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y se midió, T. Luego se realizó la polimerización introduciéndolos gradualmente a razón de 1 cm. por hora, manualmente, en el termos mantenido a 85°C como ya se ha explicado.

Ensayo N°	t (minutos)	Conc. Feróxido	T seg/m
5	15	0,1%	1
6	15	0,5%	3
7	15	1%	5
8	30	0,1%	9
9	30	0,5%	20
10	30	1%	31
11	60	0,1%	270
12	60	0,5%	650
13	60	1%	----

En los ensayos Nos. 5, 6 y 7 se obtuvieron resultados pobres que atribuimos a la poca viscosidad alcanzada por el jarabe. En los Nos. 8, 9, 10 y 11 se tuvieron barras casi perfectas salvo en el extremo superior adonde hubo burbujas. Pensamos que este efecto puede ser atribuible a la disolución de aire en el líquido durante la polimerización.

Finalmente en el ensayo N° 12 hubo formación de burbujas antes de llegar a introducir la parte su-

perior de los tubos en el baño pues mientras se introducían los primeros centímetros en el baño la parte no introducida aún alcanzó a gelificarse y esto hizo que luego, al ser introducida en el baño formara burbujas.

El ensayo N^o 13 debió suspenderse pues antes de llegar al tiempo programado de prepolimerización hubo formación de espuma dentro de los tubos y se derramó casi todo el jarabe. Es decir que para 85°C y 1% de Peróxido de Benzóilo la prepolimerización no puede hacerse durante 60 minutos, pues el proceso se autocataliza tal como se explicó en II,a.

Ya encontrado, en principio, el camino a seguir se pensó en la forma de realizar ciertas mejoras al método.

En primer lugar, hacer un sistema que automáticamente introdujera los tubos en el baño caliente. Luego, hacer de modo que la temperatura del baño se autorregulase. Y, finalmente, aumentar el tamaño del aparato para poder hacer barras más largas.

Modificaciones del dispositivo experimental

En la fig. N^o 10 se muestra el aparato modificado a fin de llenar las condiciones expuestas más arriba. Consta de los siguientes elementos:

- a) Baño de agua: Con sus accesorios: resistencia calefactora, termorregulador, agitador, caño de desborde y recipiente para contener el agua que desborda.
- b) Sistema para introducción paulatina de los tubos: Consta de un canasto destinado a contener los tubos, contrapeso variable y sistema regulador de velocidad de entrada de los tubos en el agua.

Este último consta a su vez de un motor sincrónico y un reductor de velocidad en cuya salida se adaptaron 3 poleas de diferentes diámetros (6-9 y 12 mm.) y por una de las cuales pasa un delgado cable de acero (0,7 mm.) que pasando por una polea fija está vinculado al contrapeso. El reductor de velocidad que se construyó con un despertador en desuso reduce de 1 vuelta por segundo a 1 vuelta por hora de modo que en la salida tenemos aproximadamente un desplazamiento lineal de 6 mm. $\times 3,14 = 18$ mm. ó $9 \times 3,14 = 28$ mm. ó $12 \times 3,14 = 37$ mm.

El contrapeso debe antes de empezar la operación casi equilibrar el peso del canasto con los tubos. Su función es hacer que sobre el mecanismo de regulación de bajada que es delicado, no actúen fuerzas demasiado grandes.

El mecanismo de regulación de la velocidad de bajada hace el papel de un freno que va permitiendo que lentamente el canasto se introduzca en el agua dado su peso ligeramente mayor que el del contrapeso.

A medida que el proceso descrito transcurre y los tubos se hunden en el agua va apareciendo una nueva fuerza que se suma al peso del contrapeso: el empuje del agua sobre la porción sumergida de los tubos del canasto.

Si se deja que todo continúe igual llega un momento en que esa fuerza más el peso del contrapeso es igual que el peso del canasto y éste dejaría de bajar salvo que el mecanismo de regulación de velocidad actúe elevando al contrapeso, lo cual es inconveniente porque puede reomperse.

Para evitar eso, el contrapeso se construyó de varias piezas que se pueden agregar o quitar modificando así el peso total.

De modo que para mantener constante la diferencia de peso entre contrapeso y canasto no hay más que ir quitando cada tanto (6-8 horas) trozos de contrapeso que equilibren el peso del agua desalojado por los tubos y el canasto.

Un detalle importante es que el agua debe llenar casi totalmente el baño pues de otro modo queda sobre la superficie una capa de aire caliente parcialmente inmovilizada por las paredes del baño y que va calentando la parte no sumergida quitando eficacia al método, que justamente se basa en calentar sólo la parte que se va sumergiendo en el baño caliente. Además, con el mismo fin se colocó sobre el agua una delgada capa de aceite mineral lo cual elimina el desprendimiento de vapor que a 85°C es apreciable.

Las dimensiones del primer aparato que se construyó sobre el esquema indicado fueron: Baño de aceite; diámetro 20 cm.; Altura: 60 cm.; Canasto: diámetro 10 cm.; Altura: 50 cm. (Figura Nº 10).

Con este aparato se realizaron los ensayos contenidos en el cuadro siguiente:

Ensayo Nº	Prepolimerización		Duración minutos	Concen. Peróxido	Velocidad de bajada de los tubos cm/mg
	Temp. Baño C				
	Inicial	Final			
14	90°	85°	30	0,5	1
15	90	85	15 y 30	0,5	1
16	90	85	15 y 30	0,5	2
17	90	85	15 y 30	0,5	3



En cada uno de estos ensayos se usaron 6 tubos de 9 mm. de diámetro interior y 60 cm. de largo que se llenaron hasta una altura de 50 cm. con monómero rectificado y degasificado y al cual se agregó la cantidad de peróxido de benzofilo consignada en el cuadro.

En el ensayo Nº 14 se observó que si bien la primera parte (a contar desde abajo) se polimerizó perfectamente la mitad superior no, debido a que como esta parte entró en el baño 20 horas después de concluida la prepolimerización, durante ese lapso se siguió polimerizando a temperatura ambiente alcanzando a gelificar. Para salvar este inconveniente se decidió prepolimerizar en dos etapas: Una de 15 minutos hundiendo todo el tubo en el baño caliente y una segunda de otros 15 minutos dejando hundida solamente la mitad inferior. Esto es lo que se hizo en los ensayos 15, 16 y 17 que por lo demás sólo difieren en las velocidades de bajada. En el Nº 17 con 3cm/hora ya aparecen nuevamente burbujas, perfectamente centradas y uniformemente distanciadas unas de otras, sugiriendo claramente que la velocidad de introducción de los tubos en el baño es tal que no permite la polimerización sin fallas.

De modo que, resumiendo, los resultados más satisfactorios se obtuvieron en las condiciones del ensayo Nº 16 pues si bien en el Nº 15 tampoco hubo burbujas es significativo el poder usar una velocidad de 2cm/hora en lugar de 1cm/hora.

Se hicieron dos ensayos más de iguales condiciones que el Nº 16 y se obtuvo un rendimiento del 95% de material perfectamente polimerizado. En vista de los buenos resultados se decidió modificar una vez más el aparato,

agrandando el canasto y el baño dándoles mayor diámetro y altura. El diámetro del baño se llevó a 50 cm. y su altura a 140 cm. con la idea de poder obtener barras de 1 metro de longitud.

Aquí nuevamente fue necesario reajustar las diversas variables llegándose a que las mejores condiciones para estas longitudes y diámetros son: concentración de peróxido: 0,30 %; prepolimerización den 3 partes; inferior: 40 minutos, media 30, superior 15. Temperatura de prepolimerización 90-85°C y de polimerización: 85°C. Velocidad de bajada 2 cm. por hora.

CONCLUSIONES

1º) Por despolimerización térmica de rezagos de polimetacrilato de metilo y rectificación posterior se puede obtener metacrilato de metilo de la pureza necesaria para someterlo luego a polimerización en block.

2º) El metacrilato de metilo así obtenido se puede polimerizar en forma de barras de hasta 1 metro de longitud y diámetros pequeños (entre 6 y 20 mm.) sin fallas, si la polimerización se realiza gradualmente comenzado desde abajo, introduciéndolo los moldes que contienen el monómero en un baño mantenido a temperatura constante y próxima a los 80°C.

3º) No es necesario llenar los tubos que sirven de molde, con jarabe preparado previamente, más aún se encontró ventajoso llenarlos con monómero adicionado de la cantidad adecuada de catalizador y degasificado y luego formar el jarabe en los mismos tubos.

Se puede así dando a las distintas fracciones de los moldes diferentes tiempos de calentamiento obtener un gradiente de viscosidad en el jarabe obtenido.

Dr. H. M. Wang, Leung

CM Kethi

BIBLIOGRAFIA

- 1) W. Caspary and B. Tollens, Ann., 167, 241 (1873)
- 2) J.W.C. Crawford, U.S. 1.993.081 (I.C.I.)
- 3) J.W.C. Crawford, U.S. 2.042.452 (I.C.I.) and Brit 405.699
- 4) Modern Plastics, July 1947, p.129
- 5) U.S. 2.265.585; U.S. 2.373.464; U.S. 2.416.756
- 6) E.H. Riddle, Monomeric Acrylic Esters, 3 (1954)
- 7) Matheson, J. Chem. Phys., 13, 584 (1945)
- 8) Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1953 pp.119-121
- 9) Matheson, Amer, Bevilacqua and Hart, J. Am. Soc. 73, 5395 (1951)
- 10) Panchak, Kryza and Fox, Rohm & Haas Co., Abstracts of papers 122 meeting of the American Chemical Society, Sept 14-19 (1953)
- 11) Fox and Gratch, Ann. N.Y. Acad Sci. 57, 367 (1953)
- 12) Schultz and Harborth, Makro. Chem., 1, 127 (1947)
- 13) R.G.W. Norrish and E.F. Brookman, Proc.Roy.Soc., A 171, 147 (1939)
- 14) R.G.W. Norrish and R.R. Smith, Nature, 150, 336 (1942)
- 15) E. Trommsdorff et al., EIOS 363; Makro Chem., 3, 169 (1948)
- 16) H.N. Alyea, J.J. Gartland and H.R. Graham, Ind. Eng. Chem., 34, 458 (1942)
- 17) Loshaek, Gratch and Fox, Rohm & Haas Co., Abstracts of Papers, 124 th meeting of the American Chemical Society, Chicago, Ill., Sept 6-11, 1953
- 18) F. Klatte and A. Rollet, Ger. 251.688 (1914)
- 19) H. Standinger y H.W. Kohlschütter, Ber., 64, 20 (1931)
- 20) H. Standinger y A. Schwalbch, Ann., 488, 33 (1931)
- 21) F. Holscher y H. Schild, P.E. 11432
- 22) C.E. Barnes, J. Am. Chem. Soc., 67, 217 (1945)
- 23) Vinyl and Related Polymers, 1952; p 184 y sig. Schildknecht C.E.

- 24) Riddle E.H. Monomeric Acrylic Esters, 1954 p.3 y sig.
- 25) Speakman y col., Ind. Med., 14, 292 (1945)
- 26) Schildknecht C.E., Vinyl and Related Plastics, 1952; pg185
- 27) A.H. Pfund, J. Optical Soc. Am., 29, 291 (1939)
- 28) H.A. Robinson y col. J. Applied Phys., 15, 343 (1943)
- 29) Schildknecht C.E., Vinyl and Related Plastics, 1952 pg.214
- 30) E.W. Russell, Nature, 165, 91-96 (1950)
- 31) Nichols y Flowers, Ind. Eng. Chem., 42, 292 (1950)
- 32) Riddle E.H. op.cit p.38
- 33) Vogel A.I. A textbook of Practical Organic Chemistry,
1951 p.886
- 34) Riddle E.H. op.cit pg.16-21
- 35) Riddle E.H. op.cit pg.214-216
- 36) Gilbert U.S. 2.485.277 Oct.18 1949 (to E.F. Goodrich Co.)
- 37) Gilbert U.S. 2.485.277 Oct.18 1949 (to E.F. Goodrich Co.)
- 38) Lavine J. Brit. 491.894 Sept 12.1938
- 39) O. Röhm, Ger.659.469
- 40) Fields R.T. U.S. 2.057.673
- 41) Fields Ch. M. U.S. 2.057.674
- 42) Fields Ch. M. U.S. 2.238.443