

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**Desarrollo de Fibras Especiales a base de acrilonitrilo y acetato de
vinilo**

Tesis que presenta

Juan Carlos Tapia Picazo

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

Director de la Tesis: Dr. J. Gabriel Luna Bárcenas

Santiago de Querétaro, Qro.

Junio de 2015

CLASIF.. CA 00260
ADQUIS.. CA-276-551
FECHA: 13-Enero-2016
PROCED.. Dop-2015

ID : 224703-2001

Dedicatorias:

Este trabajo se lo dedico a mi esposa Irene, mi compañera, mi gordita, el amor de mi vida, por su comprensión, su amor y todo su apoyo a pesar de las carencias que hemos compartido durante todos estos años.

A mi hijo Juan Pablo, que de igual forma que mi esposa, es lo que más quiero en la vida, es el regalo y lo más valioso que me ha dado dios y es mi motivación de vivir.

A mis papas: Gonzalo y Ma. del Carmen por estar siempre apoyándome y su gran amor.

A mis hermanos: Ma. Teresa, Ma. de Lourdes, Gonzalo, Carmen Lilia y Alejandro por su cariño y apoyo.

Agradecimientos:

A Dios por haberme dado la fuerza y la vida para realizar este trabajo, le doy gracias por todo lo que me da y me quita.

Mi eterno agradecimiento a mi esposa por todos los momentos hermosos que compartimos día a día, por su amor, cariño, comprensión y apoyo para realizar mis estudios.

A mi hijo Juan Pablo por ser el motor de mi vida y por ese amor incondicional que me entrega sin pedir nada a cambio.

A mis papas por haberme dado la vida, amor y apoyo incondicional.

A mis hermanos y cuñados por todo su cariño, apoyo y solidaridad.

A la familia Laguna por todo su cariño y apoyo en todos estos años.

A mis compadres, compañeros de trabajo y amigos que me apoyaron este tiempo.

Al personal del Instituto Tecnológico de Aguascalientes que me ayudó en la realización de este trabajo de Tesis.

Al personal administrativo y de los laboratorios del CINVESTAV unidad Querétaro por su ayuda para realizar este trabajo.

Mi sincero y especial agradecimiento a mi asesor y amigo el Dr. J. Gabriel Luna Bárcenas, por su dirección y asesorías que fueron fundamentales para mi trabajo, por su gran ayuda y paciencia conmigo en momentos difíciles durante mis estudios.

Otro especial agradecimiento al Dr. Alberto Herrera Gómez, por sus recomendaciones, orientación y aportaciones científicas las cuales fueron muy importantes para la terminación de este trabajo.

A mis sinodales la Dra. Rebeca Castanedo Perez, el Dr. Juan Francisco Pérez Robles, al Dr. Alberto Alvarez Castillo, al Dr. Alberto Herrera Gómez y al Dr. Yuri V. Vorobiev por su apoyo y contribuciones.

A los investigadores externos que participaron en este trabajo, el Dr. Tito Enrique Herrera Larraissilla de la Universidad Autónoma de Guadalajara, el Dr. Alberto Alvarez Castillo del Instituto Tecnológico de Zacatepec por sus contribuciones.

Al CONACYT por el apoyo económico brindado durante mis estudios.

Contenido General

CAPÍTULO 1.	INTRODUCCION.....	- 1 -
CAPÍTULO 2.	MARCO TEORICO.....	- 6 -
2.1	Conceptos básicos para el análisis de una polimerización por radicales libres. .	- 6 -
2.2	Hipótesis y suposiciones que pueden realizarse.	- 7 -
2.3	Hipótesis de la gran cadena (LCH).	- 8 -
2.4	Efectos despreciables de la penúltima unidad monomérica.....	- 8 -
2.5	Propiedades del polímero para elaboración de fibras acrílicas.	- 9 -
2.6	Modelado de sistemas de polimerización por radicales libres.....	- 9 -
2.7	Predicción de las propiedades finales del polímero	- 10 -
2.8	Aplicación de funciones de generación al cálculo de momentos.....	- 13 -
2.9	Sistemas de producción para fibra acrílica.	- 14 -
2.10	Análisis de los sistemas de producción para fibra acrílica.	- 19 -
CAPÍTULO 3.	OBJETIVO.....	- 21 -
CAPÍTULO 4.	DESARROLLO DEL PROYECTO.....	- 23 -
4.1	Metodología	- 23 -
4.2	Métodos proceso de polimerización (modelado).	- 24 -
4.3	Métodos proceso de hilatura.	- 30 -
CAPÍTULO 5.	RESULTADOS.....	- 34 -
5.1	Proceso de polimerización. Primera etapa (modelado y análisis).....	- 34 -
5.2	Proceso de polimerización. Segunda etapa (validación del modelo).....	- 36 -
5.3	Caso de estudio: Sistema industrial de copolimerización del AN-VA para aplicaciones en fibras acrílicas.	- 38 -
5.4	Análisis del sistema de polimerización en suspensión.....	- 39 -
5.5	Definición del diseño de experimentos (variables manipulables y variables de respuesta).	- 41 -
5.6	Proceso de Hilatura. Primera etapa.	- 43 -
5.7	Pruebas preliminares de extrusión	- 49 -
5.8	Análisis del sistema de hilatura en húmedo (segunda etapa).	- 50 -
5.9	Análisis del proceso de coagulación de los filamentos en un proceso tradicional de obtención de fibra acrílica.	- 55 -
5.10	Modelado y análisis del proceso de coagulación de los filamentos.	- 57 -
5.11	Análisis y determinación de las mejores condiciones de proceso para el control del comportamiento térmico y propiedades mecánicas.	- 65 -

5.12	Desarrollo de una fibra de carbón rectangular.	- 74 -
5.13	Pruebas de carbonización a alta temperatura.	- 75 -
CAPÍTULO 6.	CONCLUSIONES.....	- 78 -
CAPÍTULO 7.	BIBLIOGRAFIA.....	- 80 -
CAPÍTULO 8.	NOMENCLATURA.....	- 82 -
CAPÍTULO 9.	Anexo 1.....	- 84 -

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución de concentración de polímero con una cadena longitud n.	- 11 -
Figura 2. Cara frontal de una espera de 350,000 orificios.	- 15 -
Figura 3. 8 espreas dentro de un baño de solución formando un cable.	- 15 -
Figura 4. Cable de 200,000 filamentos	- 16 -
Figura 5. Tres Cables de 350,000 filamentos.	- 17 -
Figura 6. Proceso de fabricación de fibra acrílica	- 17 -
Figura 7. Comparativo proceso polimerización en suspensión vs. en solución.	- 18 -
Figura 8. Esquema del Equipo de Laboratorio para Hilatura en Húmedo.	- 31 -
Figura 9. Resultados modelado polimerización en solución en reactor tipo tanque.	- 35 -
Figura 10. Comparativo datos experimentales de un CSTR piloto.	- 37 -
Figura 11. Sistema de reactores CSTR en serie (caso de estudio industrial).	- 38 -
Figura 12. Proceso de fabricación de Fibra de Carbón (mecanismo de reacción).	- 40 -
Figura 13. Proceso de fabricación de Fibra de Carbón.	- 40 -
Figura 14. Comparativo oxidación polímero textil vs. polímero precursor.	- 43 -
Figura 15. Diseño y construcción de Sistema de Hilatura	- 44 -
Figura 16. Sistema para la incorporación de acabado en fibras	- 45 -
Figura 17. Secador de acero inoxidable.	- 45 -
Figura 18. Micrographs of PET fibers obtained with virgin PET and recycled PET.	- 46 -
Figura 19. Columna presurizada del prototipo de coagulación.	- 47 -
Figura 20. Prototipo de coagulación en húmedo	- 48 -
Figura 21. Cortes transversales de filamento acrílico obtenidos utilizando espreas con orificios circulares.	- 51 -
Figura 22. Impacto de la Conc. de solvente en la solución de polímero sobre el factor de forma de los filamentos formados.	- 53 -
Figura 23. Impacto de la Temperatura del baño de coagulación sobre el factor de forma de los filamentos formados.	- 54 -
Figura 24. Impacto de la relación de estiraje a la salida de lavado sobre la tenacidad de los filamentos formados.	- 54 -
Figura 25. Impacto de la Temperatura de secado de la fibra sobre la tenacidad de los filamentos formados.	- 54 -

Figura 26. Corte transversal de filamentos obtenidos en pruebas realizadas con una esprea rectangular.	- 55 -
Figura 27. Datos experimentales de concentración de solvente en los filamentos a los largo del baño de coagulación, obtenidos a los 5 minutos de prueba.....	- 62 -
Figura 28. Datos experimentales de concentración de solvente en los filamentos a los largo del baño de coagulación, obtenidos a los 25 minutos de prueba.	- 62 -
Figura 29. Validación del modelo con muestras tomadas a los 5 minutos de prueba.	- 63 -
Figura 30. Validación del modelo con muestras tomadas a los 25 minutos de prueba.	- 63 -
Figura 31. Análisis del impacto del tiempo de residencia	- 64 -
Figura 32. Datos puntuales DSC de la fibra estándar VS precursora comercial:	- 66 -
Figura 33. Resultados análisis DSC para fibra estándar textil, precursora comercial y la Fibra desarrollada.	- 67 -
Figura 34. Resultados pruebas de oxidación realizadas a una fibra estándar textil, fibra precursora comercial y la fibra desarrollada.....	- 68 -
Figura 35. Análisis SEM de la fibra precursora desarrollada antes de ser sometida a un proceso de oxidación.	- 70 -
Figura 36. Análisis SEM fibra precursora después del paso de oxidación (225oC).....	- 70 -
Figura 37. Corte longitudinal fibra después de segundo paso de oxidación a 230oC.....	- 71 -
Figura 38. Análisis SEM de la tercera etapa del proceso de oxidación.....	- 71 -
Figura 39. Análisis SEM de la cuarta etapa del proceso de oxidación.	- 72 -
Figura 40. Corte transversal fibras después de la cuarta etapa proceso de oxidación.	- 72 -
Figura 41. Resultados análisis de infrarrojo sobre las muestras de la fibra desarrollada en las diferentes etapas de la oxidación.....	- 73 -
Figura 42. Microscopia óptica aplicada a la fibra precursora rectangular oxidada.....	- 75 -
Figura 43. Comparativo fibra precursora carbonizada vs, fibra acrílica 0.8 denier.....	- 76 -
Figura 44. Análisis IR de la fibra carbonizada desarrollada.....	- 76 -

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Comparacion entre características de reactor tipo tanque y un reactor tubular, para el caso de una misma reaccion.	- 19 -
Tabla 2. Ecuaciones de balance de materia y energía para reactores de polimerización tipo CSTR y tubular para una reacción de copolimerización en solución para el sistema acrilonitrilo-acetato de vinilo usando DMF como solvente.	- 25 -
Tabla 3. Definición de los momentos de las distribuciones de peso molecular para el cálculo de cantidades promedio.	- 29 -
Tabla 4. Rangos de experimentación utilizados durante las pruebas.	- 32 -
Tabla 5. Parámetros cinéticos para el sistema AN-AV	- 34 -
Tabla 6. Resultados de las características del polímero producido y de parámetros de diseño del sistema real del caso de estudio industrial y de la simulación.	- 38 -
Tabla 7. Resultados de las características del polímero producido y de parámetros de diseño del caso de estudio industrial y de la simulación en un reactor tubular.	- 39 -
Tabla 8. Parámetros DSC.	- 41 -
Tabla 9. Objetivos y resultados obtenidos en las pruebas de polimerización para la obtención de polímeros precursores de fibras de carbón.	- 42 -
Tabla 10. Operation conditions for processing virgin and recycled PET.	- 45 -
Tabla 11. Mechanical properties of virgin and recycled PET fibers.	- 46 -
Tabla 12. Condiciones de velocidad del indicador del motor y velocidades del rodillo. ...	- 48 -
Tabla 13. Condiciones de operación de la prueba preliminar 1	- 49 -
Tabla 14. Condiciones de operación de la prueba preliminar 2	- 50 -
Tabla 15. Impacto en orden de magnitud de las variables críticas sobre la formación de los filamentos en el proceso de hilatura en húmedo para fibra acrílica.	- 52 -
Tabla 16. Impacto en orden de magnitud de las variables críticas sobre las propiedades textiles de los filamentos en el proceso de hilatura en húmedo para fibra acrílica.	- 53 -
Tabla 17. Variables de impacto en las principales características de un análisis DSC.	- 67 -
Tabla 18. Evaluación de pruebas de oxidación acumuladas.	- 69 -
Tabla 19. Condiciones de carbonización aplicadas a las fibras oxidadas.	- 75 -

"Desarrollo de Fibras Especiales a base de acrilonitrilo y acetato de vinilo".

RESUMEN

La industria de las fibras sintéticas es un mercado que cambia constantemente debido a las diferentes tendencias de la industria textil y a las nuevas necesidades del consumidor, entre las que se encuentran fibras de características especiales (antibacteriales, resistentes a altas temperaturas, antiinflamatorias, aromáticas, etc..) y aplicaciones no textiles o de alto rendimiento (precursoras de fibra de carbón, biodegradables, geotextiles, etc...). Entre las principales fibras químicas se encuentra la acrílica la cual es obtenida a partir de poliacrilonitrilo. En la actualidad la mayoría de las fibras acrílicas son hechas de copolímeros de acrilonitrilo que mejoran las características y propiedades de la fibra que presentan en relación a los homopolímeros. Los métodos tradicionales de obtención de fibra acrílica son mediante la producción de un copolímero a partir de una polimerización por radicales libres en suspensión o en solución, seguidos de procesos de hilatura o extrusión para la formación de la fibra. Por lo anterior y debido a las características que presenta el polímero para la obtención de fibras especiales, en este trabajo se desarrolló el análisis mediante herramientas de diseño de experimentos, caracterización y en algunos casos de modelado matemático, para sistemas de copolimerización en solución y suspensión del acrilonitrilo con acetato de vinilo. Como principales resultados obtenidos se tiene una herramienta computacional para la simulación de sistemas de copolimerización en solución, lo cual representa un recurso útil para realizar análisis de sensibilidad de este tipo de procesos con el mínimo de costos y tiempo.

Otra parte fundamental en el desarrollo de fibras especiales adicional al proceso de polimerización, son los sistemas de hilatura o extrusión para la formación de la fibra ya que son importantes en la definición de las características físicas y químicas del producto final. Los métodos de hilatura en húmedo utilizan una solución acuosa-solvente para la precipitación de la fibra. En el presente trabajo se presentan estudios para el proceso típico de hilatura en húmedo, con el objetivo de controlar las principales propiedades especiales que dependen de esta parte del proceso de producción de fibra acrílica, mediante herramientas de diseño de experimentos, caracterización y modelado matemático.

Los resultados obtenidos sobre los estudios desarrollados en el proceso global de producción de fibra acrílica, permitieron desarrollar una fibra de carbón a base del sistema acrilonitrilo-acetato de vinilo la cual representa un nuevo material de propiedades similares a las fibras comerciales y una fibra de carbón de sección transversal rectangular, de la cual no se tiene referencia a la fecha. La fibra rectangular será caracterizada en trabajos posteriores para definir aplicaciones potenciales. Finalmente podemos mencionar que en la presente investigación se muestran herramientas tecnológicas y aportaciones científicas para la obtención de diferentes fibras acrílicas especiales, permitiendo en un corto plazo el desarrollo de nuevas fibras y la mejora de algunas de las que existen actualmente.

"Development of Special Fibers using acrylonitrile and vinyl acetate"

SUMMARY

The industry of synthetic fibers is constantly changing due to the different trends in the textile industry and new consumer needs, including fibers with special characteristics (antibacterial, high temperature resistant, flame retardant, aromatic etc. ...) and non-textile applications or high performance fibers (carbon fiber, biodegradable, etc ...). One of the major chemical fibers is the acrylic fiber which is obtained from polyacrylonitrile. Currently most acrylic fibers are made of copolymer of acrylonitrile for to improve the characteristics and fiber properties respect to the homopolymers. Traditional methods of obtaining acrylic fibers produce a copolymer from a free radical polymerization in suspension or in solution, followed by spinning or extrusion processes for forming fiber. For this reason and due to the properties in the polymer to obtain special fibers, in this work the analysis was developed using tools of experimental design, characterization and in some cases mathematical modeling for copolymerization acrylonitrile-vinyl acetate systems in solution and suspension. The main results obtained were a computational tool for simulation of the solution copolymerization, which represents a useful resource for sensitivity analysis of these processes with minimum cost and time.

Another critical part in the development of special fibers, are spinning or extrusion systems for forming fiber as they are important in defining the physical and chemical characteristics of the final product. The wet spinning is the method that use an aqueous-solvent solution for the precipitation of the fiber. In this research the typical wet spinning process is presented, in order to control the main special properties that depend on this part of the acrylic fiber production, using experimental design tools, characterization and mathematical modeling. The results of the analysis in the overall production process of acrylic fiber, allowed to develop a carbon fiber based in an acrylonitrile-vinyl acetate system which is a new material with similar properties to commercial fibers and a carbon fiber of rectangular cross section. The rectangular fiber will be characterized by further work to define potential applications. Finally we can mention that in the present investigation was defined technological and scientific tools for obtaining different special acrylic fibers, allowing a short-term development of new fibers and improve some of those that currently exist.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCION

La industria de las fibras sintéticas es un mercado que cambia constantemente debido a las diferentes tendencias de la industria textil y a las nuevas necesidades del consumidor, entre las que se encuentran fibras de características especiales (antibacteriales, resistentes a altas temperaturas, antiplama, aromáticas, etc..) y aplicaciones no textiles o de alto rendimiento (precursoras de fibra de carbón, biodegradables, geotextiles, etc...). En esencia todas las fibras excepto las económicas o fibras *commodity* son fibras especiales (Hearle, 2001). Las fibras producidas por el hombre (rayón, nylon, poliéster, acrílicas, etc...) no solo pueden ser fibras con calidades superiores para la producción de prendas o productos de moda, sino también pueden obtenerse con propiedades superiores respecto a las fibras naturales (algodón, seda, lana, etc...), que permiten utilizarlas en aplicaciones de ingeniería, por ejemplo, por su mayor resistencia mecánica, resistencia química, etc... Este tipo de propiedades se conocen como propiedades técnicas de las fibras (Hearle, 2001).

Entre las principales fibras químicas se encuentra la acrílica la cual es obtenida a partir de poliacrilonitrilo. En la actualidad la mayoría de las fibras acrílicas son hechas de copolímeros de acrilonitrilo que contienen uno o mas monómeros adicionales que mejoran las características y propiedades de la fibra que presentan en relación a los homopolímeros (Masson, 1995). Los métodos tradicionales de obtención de fibra acrílica son mediante la producción de un copolímero a partir de una polimerización por radicales libres en suspensión o en solución, seguidos de procesos de hilatura o extrusión para la formación de la fibra (Masson, 1995).

Para el análisis de la polimerización del acrilonitrilo, existen modelos generales propuestos para diferentes sistemas de reacción por radicales libres: en solución y polimerización en suspensión en donde los reactores tipo CSTR y tubular son los equipos industriales mas utilizados en este tipo de reacciones (Giudici, 2000). La diferencia entre estos sistemas radica en la cantidad de fases en que se encuentra el sistema y el modelo cinético de reacción; donde para el primer tipo se considera una sola fase y para el caso de suspensión son dos. Por otra parte la polimerización en suspensión presenta mecanismos de reacción mas complejos para su modelado, problemas prácticos en el escalamiento de

reactores (*Yuan, Kalfas y Ray, 1991*) y solo hay pocos modelos capaces de cubrir las propiedades importantes del polímero utilizando una formulación coherente con el nivel de detalle necesario para su análisis, diseño de reactores y proceso (*Saldivar, Dafnitos y Ray, 1998*).

Para poder cubrir las nuevas necesidades de los clientes o diversas aplicaciones de las fibras a partir de poliacrilonitrilo, se debe contar con un proceso productivo que permita tener versatilidad para la elaboración de productos especiales al menor costo posible. *Hamielec y Tobita (1992)* comentan que las nuevas mejoras en los procesos de producción de la fibra acrílica se han enfocado en las propiedades del polímero, alta productividad y en la seguridad de las operaciones, todas con un enfoque económico. Los sistemas tradicionales de producción de fibra acrílica por reacciones en suspensión son generalmente poco flexibles y con elevados costos de operación y equipo, pero con elevados niveles de productividad y facilidad de incorporación de algunos monómeros. Una de las principales ventajas de la polimerización en solución es que las operaciones de separación del medio de reacción solvente para obtener el polímero son eliminadas (*Masson, 1995*).

Es importante mencionar que junto con las cinéticas químicas convencionales, existen fenómenos físicos relacionados a la difusión de las especies reactivas, los cuales juegan un papel importante en la polimerización por radicales libres que afectan las propiedades del polímero de una manera significativa. Las reacciones que son influenciadas por el fenómeno de difusión influyen en la terminación de los macrorradicales activos, el crecimiento de las cadenas poliméricas activas y en las reacciones químicas de iniciación. Las reacciones de terminación, propagación e iniciación controladas por la difusión son atribuidas por el fenómeno conocido como “efecto gel” o efecto de “Trommsdorff – Norrish”, en el cual se dice que hay un decremento en la constante de velocidad de terminación causado por una disminución en la movilidad de las cadenas poliméricas. Este fenómeno afecta a las propiedades moleculares finales del polímero, hace que la distribución de pesos moleculares sea mas amplia y causa una elevación térmica en el reactor (*Kermanopoulos, Kiparissides. 2002*).

Por lo anterior y debido a las características que presenta el polímero para la obtención de fibras especiales, en este trabajo se desarrolló el análisis mediante herramientas de

diseño de experimentos, caracterización y en algunos casos de modelado matemático, para sistemas de copolimerización en solución y suspensión del acrilonitrilo con acetato de vinilo y ácido itacónico. El acetato de vinilo y el ácido itacónico afectan las propiedades de permeabilidad y comportamiento térmico de las fibras, lo cual es importante en el desarrollo de fibras de carbón (*Tsai y Lin, 1991*).

El análisis de estos sistemas consideró parámetros como el tiempo de residencia, conversión total, concentración de comonomero en el polímero, peso molecular promedio y polidispersividad, bajo diferentes condiciones de operación, con la finalidad de definir y controlar las mejores condiciones del proceso, basadas en costos de operación, inversión de equipo, modificaciones al proceso y propiedades del producto terminado. Como principales resultados obtenidos se tiene una herramienta computacional para la simulación de sistemas de copolimerización en solución, lo cual representa un recurso útil para realizar análisis de sensibilidad de este tipo de procesos con el mínimo de costos y tiempo. Se analizó un caso de estudio industrial y se propusieron modificaciones para mejorar el proceso.

Otra parte fundamental en el desarrollo de fibras especiales adicional al proceso de polimerización, son los sistemas de hilatura o extrusión para la formación de la fibra ya que son importantes en la definición de las características físicas y químicas del producto final. Los métodos de hilatura en seco y en húmedo son los más utilizados. El primero considera la precipitación de la fibra mediante la eliminación del sistema solvente de la reacción en un medio seco, provocada por la evaporación del solvente mediante una corriente gaseosa caliente, mientras que el sistema en húmedo utiliza una solución acuosa-solvente para la precipitación de la fibra (*Masson, 1995*).

La formación de la fibra acrílica mediante procesos de hilatura en húmedo representa una fracción significativa de la producción mundial actual de las fibras textiles. En este proceso una solución viscosa de polímero se extruye a través de los pequeños orificios de una espina sumergida en un baño líquido. Al proceso del intercambio difusional entre los filamentos frescos formados y el baño que provocan la formación del polímero solidificado, es llamado coagulación. La difusión del solvente del filamento que se está solidificando es un factor importante en la formación de la fibra en los procesos de hilatura en húmedo y es un factor dominante en el proceso de coagulación. Las variables de la hilatura que permiten controlar la difusión del solvente son los gradientes de concentración y temperatura entre

los filamentos y el baño de coagulación, así como también, la velocidad de extrusión (*Prasad, 1985*). En el proceso de hilatura en húmedo, posterior al proceso de coagulación de la fibra se realiza un proceso de lavado de los filamentos para eliminar el solvente residual y finalmente se elimina el agua que se incorporó a los filamentos mediante un sistema de secado. Durante las etapas de lavado y secado se aplican a la fibra diferentes relaciones de estiraje las cuales permiten otorgarle a los filamentos las propiedades de tenacidad y elongación necesarias para los procesos textiles mediante el ordenamiento y orientación de las moléculas de polímero (*Datye, 1996*).

Recientemente, se ha realizado mucha investigación en el campo de la hilatura de fibra acrílica teniendo como principal objetivo el desarrollar fibras con características especiales, sin embargo se ha determinado que existen dificultades en la hilatura debido a problemas de difusión y reología de la solución de polímero utilizada (*Paul, 2003*). Por ejemplo, en el proceso tradicional de hilatura en húmedo de fibra acrílica, se utiliza espreas con orificios circulares y se obtienen fibras de corte transversal de forma similar al de un frijol (*Masson, 1995*). Como conclusiones de los estudios realizados se ha determinado que el control de la forma de los filamentos, porosidad, tratamientos térmicos, aplicación de acabados superficiales, aditivos en la masa obtenidos mediante técnicas de nanotecnología, propiedades mecánicas, suavidad, estabilidad y orientación molecular, son los conceptos que determinan las propiedades especiales de la fibra acrílica.

En el presente trabajo se presentan estudios para el proceso típico de hilatura en húmedo, con el objetivo de controlar las principales propiedades especiales que dependen de esta parte del proceso de producción de fibra acrílica, mediante herramientas de diseño de experimentos, caracterización y modelado matemático.

Se realizó un análisis experimental incluyendo las principales variables que afectan en el proceso de coagulación, lavado y secado de la fibra, determinando las principales variables y sus correspondientes valores de impacto sobre las variables de respuesta tenacidad, elongación, porosidad y forma de los filamentos. Tomando como base los resultados obtenidos y lo reportado en trabajos similares desarrollados por otros investigadores, se realizó la experimentación y el modelado del proceso de coagulación con la finalidad de

definir el comportamiento de los flujos de masa de solvente y no solvente (agua) y de flujo calor que afectan la formación de los filamentos para controlar la forma de los mismos.

Los resultados obtenidos sobre los estudios desarrollados en el proceso global de producción de fibra acrílica, permitieron desarrollar una fibra de carbón a base del sistema acrilonitrilo-acetato de vinilo la cual representa un nuevo material de propiedades similares a las fibras comerciales y una fibra de carbón de sección transversal rectangular, de la cual no se tiene referencia a la fecha. La fibra rectangular será caracterizada en trabajos posteriores para definir aplicaciones potenciales. Finalmente podemos mencionar que en la presente investigación se muestran herramientas tecnológicas y aportaciones científicas para la obtención de diferentes fibras acrílicas especiales, permitiendo en un corto plazo el desarrollo de nuevas fibras y la mejora de algunas de las que existen actualmente.

CAPÍTULO 2. MARCO TEORICO

2.1 Conceptos básicos para el análisis de una polimerización por radicales libres.

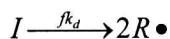
El mecanismo de reacción que sigue la polimerización por radicales libres es cuando las cadenas de polímeros crecen solo por la reacción del monómero con un grupo terminal reactivo y el crecimiento de la cadena es conocido como polimerización por adición de radicales, usualmente se requiere una reacción entre el monómero y el iniciador para empezar el desarrollo de la cadena (Young y Lovell, 1997). En una reacción de polimerización en solución se presenta una sola fase y comprende tres pasos de reacción: iniciación, propagación y terminación. Este tipo de reacciones pueden presentar uno o varios iniciadores, monómeros, solventes y agentes de transferencia. En teoría cualquier solvente de extrusión para fibras acrílicas puede utilizarse en polimerización en solución (Masson, 1995).

El mecanismo de reacción para el desarrollo de un modelo o simulación matemática debe ser planteado de manera específica para cada sistema analizado, ya que las reacciones de polimerización difieren una de otra en diferentes pasos del mecanismo, principalmente en la parte de terminación y transferencia en cadena.

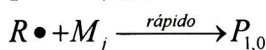
El sistema completo de reacciones que se llevan a cabo en la polimerización por radicales libres propuesto por Ray (1971) se muestra a continuación:

Iniciación

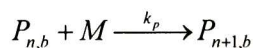
Disociación del iniciador



Reacción con un monómero

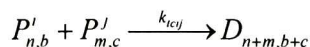


Propagación

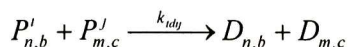


Terminación

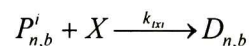
Por apareamiento de radicales poliméricos



Por desproporción

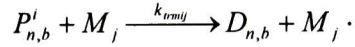


Por inhibición

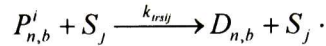


Transferencia de cadena

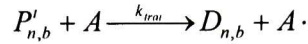
A monómeros:



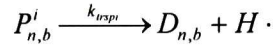
A solventes



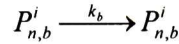
Al agente



Espontánea

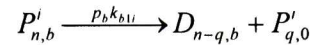


Transferencia intramolecular

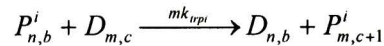


División después de la transferencia

Intermolecular ($1 \leq q \ll DP_n$)

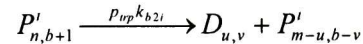


Transferencia al polímero

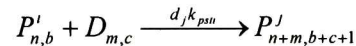


División después de transferencia

Intermolecular ($u = 1, \dots, m-1, v = 0, \dots, b$)



Terminación por doble enlace.



donde I , M_i , M_j , $R\cdot$, P , Q , D , S representan a las moléculas de iniciador, monómero 1, monómero 2, radical primario, cadena polimérica activa con terminación de monómero 1, cadena polimérica activa con terminación de monómero 2, polímero inactivo (o terminado) y solvente, respectivamente. Los subíndices n , m , r y q denotan los grados de polimerización para los monómeros 1 y 2, respectivamente. Es importante notar que las constantes de terminación (k_{tc}) se ven afectadas por el efecto gel y, por tanto, el manejo de éstas se muestra en el siguiente capítulo.

2.2 Hipótesis y suposiciones que pueden realizarse.

Cuasi estado estable (QSSA).

Supone que la velocidad intrínseca de terminación es mucho mayor que la velocidad intrínseca de iniciación, así que la velocidad neta de formación de las cadenas que crecen es aproximadamente cero. Ray (1969) demostró de manera analítica y experimental para reactores tipo Batch y CSTR que los errores obtenidos por esta consideración son despreciables y ocurren generalmente a bajas concentraciones (inicio de la reacción). Estos

errores no afectan de manera significativa a los cálculos de concentración siguientes, considerándose generalmente válido para estos sistemas.

2.3 Hipótesis de la gran cadena (LCH).

Afirma que cada cadena creciente es lo suficientemente larga. La primera consecuencia de esta hipótesis es que el primer término de las ecuaciones correspondientes a las velocidades de los monómeros (término correspondiente al iniciador) puede ser despreciable. Esto es justificado para un sistema de copolimerización entre monómeros A y B, debido a que la masa del polímero que crece tiene unidades de n monómeros A y m unidades de monómeros B en cada cadena sobre el promedio, así que el término correspondiente al iniciador en las ecuaciones de velocidad es de solamente $1/n$ la magnitud del segundo. Similarmente para la ecuación de velocidad para B, la parte correspondiente al iniciador es de $1/m$ el tamaño del segundo.

Una segunda consecuencia de la *LCH* es la disminución del efecto de la probabilidad cinética en la distribución de composición. Para muchas cadenas la composición de una sola cadena es esencialmente la misma composición en toda la masa de polímero. Para cadenas largas de polímero el error al aplicar esta hipótesis es despreciable (*Ray, 1972*).

2.4 Efectos despreciables de la penúltima unidad monomérica.

Aunque la velocidad de la reacción de propagación depende de la composición y de la secuencia de distribución de los radicales, en la práctica el efecto de la reactividad para cualquier radical excepto aquellos cercanos a los terminales activos de la cadena pueden ser considerados despreciables. Si se supone que solo la unidad terminal del polímero radical puede afectar la reactividad, entonces en cualquier copolimerización por radicales libres es necesario considerar solo los dos tipos existentes de la unidad terminal. Alternativamente si se supone que la penúltima unidad del polímero radical también afecta a la reactividad, se deben considerar los cuatro tipos de radicales correspondientes a las posibles combinaciones de las penúltimas y últimas unidades (*Matyjaszewski y Thomas, 2002*).

2.5 Propiedades del polímero para elaboración de fibras acrílicas.

Los polímeros típicos comerciales para aplicaciones textiles deben tener un peso molecular promedio entre 40,000 y 70,000, y con un rango aproximado de 1000 unidades repetidas. El peso molecular promedio típico para fibras de alta resistencia esta dentro del rango de 90,000 a 170,000, con un índice de polidispersividad entre 1.5 y 3.0. La viscosidad del peso molecular promedio medido comúnmente se encuentra un 10% por debajo del peso promedio.

El peso molecular del polímero es afectado directamente por las variables de polimerización como son la concentración del iniciador(es), la concentración de los monómeros que no han reaccionado, el tipo de comonómero y su concentración, temperatura de reacción y el tiempo entre otros. Si se genera en la reacción el efecto gel, puede generar irregularidades en la calidad del polímero (*Masson, 1995*), aunque para diversas aplicaciones este efecto ofrece ciertas ventajas, por ejemplo, la generación de gran cantidad de cadenas de polímero cortas, una amplia polidispersividad en la distribución de pesos moleculares y diferentes niveles de solubilidad del polímero en el medio de reacción.

2.6 Modelado de sistemas de polimerización por radicales libres.

Las técnicas de solución del modelo cinético que representa al sistema de polimerización por radicales libres se encuentra en función del tipo de reactor, de las consideraciones realizadas y del enfoque teórico del modelo terminal de reacción. *Hammer, Akramov y Ray (1981)*, desarrollaron una técnica de solución general para el sistema de ecuaciones no lineales y una ecuación implícita como resultado de la adimensionalización los balances de materia y energía para una copolimerización no isotérmica en un reactor CSTR, aplicando *QSSA* y *LCH* y considerando las reacciones de iniciación, propagación y terminación. Dentro de este modelo se introduce un parámetro para el efecto gel, el cual afecta de manera directa a las constantes de terminación acorde con una de las teorías reportadas sobre este fenómeno. Es poco mencionado el uso de esta técnica en la literatura debido a que se requiere de un desarrollo algebraico extenso (pero obteniéndose una solución analítica matemática exacta). Para el caso de reactores tipo Batch y tubular, la solución del modelo cinético se realiza mediante algún método numérico.

La descripción clásica de la cinética de polimerización es solo válida en la primera aproximación para conversiones relativamente bajas, debido a que no toma en cuenta las limitaciones de la difusión. Con el aumento en la conversión de monómeros, la viscosidad del sistema depende de las condiciones de reacción, incrementándose de manera drástica y limitando la libertad de movimiento de moléculas en el medio. La primera consecuencia de esta movilidad limitada es que las cadenas de polímero se ven impedidas para ser terminadas entre sí por combinación o desproporción. El “efecto gel” generalmente describe el fenómeno que se presenta en la polimerización en masa y solución con altas concentraciones de polímero y en particular a bajas temperaturas, cuando la velocidad de reacción y el grado de polimerización aumentan significativamente (la reacción se autoacelera). La razón de este incremento aparente se debe a un fuerte descenso en la velocidad de terminación con una fracción de polímeros que se encuentran en crecimiento en el medio de la reacción (*O’Shaughnessy, 1994*).

2.7 Predicción de las propiedades finales del polímero

En los modelos matemáticos para procesos de polimerización, la calidad del polímero puede ser expresada por variables que describen la micro estructura molecular del polímero (como distribución de pesos moleculares, composición del copolímero, distribución de ramificaciones, estereo regularidad, etc), así como las propiedades macroscópicas y morfológicas de este (distribución de tamaño de partículas, porosidad, monómero residual, fracción en gel, polidispersividad, peso molecular promedio, ect) (*Giudici, 2000*).

Existen modelos empíricos para obtener estas propiedades, pero son específicos para ciertos sistemas. En cambio hay modelos matemáticos que pueden predecir propiedades del polímero, como el método discreto de Galerkin (*Budde, Wulkow, 1989*), el cual se basa en polinomios ortogonales de una variable discreta que representa el grado de polimerización. Otro modelo es el presentado por *Shulz y Flory*, el cual utiliza polinomios discretos de Laguerre. Ambos modelos pueden determinar la distribución de la longitud de cadena (CLD), pero no determinan otras propiedades. Otras técnicas matemáticas aplicadas para este fin son: Distribuciones diferenciales, integración numérica, funciones de generación, transformadas Z, aproximación de la variable continua y métodos estadísticos.

Uno de los modelos más completos es la técnica de momentos propuesta por Ray (1972), la cual utiliza los momentos llevados por la derivada de la distribución de pesos moleculares (MWD) para representar el estado del polímero. La distribución de pesos moleculares en un material polimérico puede ser representada como una función de densidad o una distribución diferencial. Por ejemplo: la concentración de polímero con una cadena de longitud n se muestra como una distribución diferencial discreta en la figura 1.

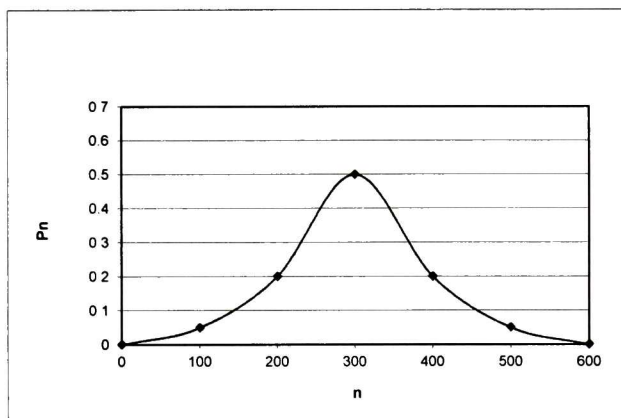


Figura 1. Distribución de concentración de polímero con una cadena longitud n .

Debido a que sólo hay valores enteros de n , una curva suavizada resulta de numerosos puntos sobre la gráfica. Este tipo de gráfica continúa se utiliza para representar las distribuciones diferenciales. Estas distribuciones son complicadas para sistemas de copolimerización donde hay dos o más longitudes de cadena y pesos moleculares de interés. Frecuentemente es impráctico medir la distribución de pesos moleculares para representar el estado de un reactor de polimerización para propósitos de control de calidad en línea, por lo que es conveniente usar los momentos de la distribución de pesos moleculares para representar el estado del polímero. Así, esta representación queda definida a través de cantidades promedio, por ejemplo: el promedio de longitud de cadena y el peso molecular promedio; esta descripción es usualmente buena para un gran número de aplicaciones.

Los momentos de interés que utiliza esta técnica para una copolimerización son:

Distribución de tamaño de cadena número (NCLD)

$$\text{Ec. 1.} \quad \lambda_{ij} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^i m^j P_{n,m} \quad i, j = 0, 1, 2, \dots$$

Los primeros momentos de estos son:

Ec. 2. $\lambda_{00} = \sum_n \sum_m P_{n,m} =$ Concentración total del copolímero.

Ec. 3. $\lambda_{10} = \sum_n \sum_m nP_{n,m} =$ Concentración de M₁ unidades en el copolímero

Ec. 4. $\lambda_{01} = \sum_n \sum_m mP_{n,m} =$ Concentración de M₂ unidades en el copolímero

Donde la media de los valores son

Ec. 5. $\mu_n = \lambda_{10} / \lambda_{00} =$ Promedio número del número de unidades M₁ en copolímero

Ec. 6. $\mu_m = \lambda_{01} / \lambda_{00} =$ Promedio número del número de unidades M₂ en copolímero

Ec. 7. $\mu_{n+m} = \frac{\lambda_{10} + \lambda_{01}}{\lambda_{00}} = \mu_n + \mu_m =$ Promedio número total del tamaño de cadena.

De manera similar para los momentos de segundo orden

Ec. 8. $\lambda_{20} = \sum_n \sum_m n^2 P_{n,m}$

Ec. 9. $\lambda_{02} = \sum_n \sum_m m^2 P_{n,m}$

Ec. 10. $\lambda_{11} = \sum_n \sum_m nm P_{n,m}$

Nos llevan a los promedios

Ec. 11. $\sigma_n^2 = \frac{\lambda_{20}}{\lambda_{00}} - \left(\frac{\lambda_{10}}{\lambda_{00}} \right)^2 =$ Varianza de NCLD con respecto a n

Ec. 12. $\sigma_m^2 = \frac{\lambda_{02}}{\lambda_{00}} - \left(\frac{\lambda_{01}}{\lambda_{00}} \right)^2 =$ Varianza de NCLD con respecto a m

Ec. 13. $\sigma_{nm}^2 = \frac{\lambda_{11}}{\lambda_{00}} - \frac{\lambda_{10}\lambda_{01}}{\lambda_{00}^2} =$ Covarianza de NCLD con respecto a n y m

$$\text{Ec. 14.} \quad \sigma_{n+m}^2 = \frac{(\lambda_{20} + 2\lambda_{11} + \lambda_{02})}{\lambda_{00}} - \left(\frac{\lambda_{10} + \lambda_{01}}{\lambda_{00}} \right)^2 = \sigma_n^2 + \sigma_m^2 + 2\sigma_{nm}^2$$

= Varianza del total de la distribución del tamaño de cadena

En una manera completamente similar se pueden definir los momentos de la distribución de pesos moleculares.

$$\text{Ec. 15.} \quad \psi_{ij} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (nw_1)^i (mw_2)^j P_{n,m} \quad i, j = 0, 1, 2, \dots$$

Debido a la importancia práctica del peso molecular promedio número y del peso molecular promedio peso, para cadenas de polímero terminadas el cálculo de estos parámetros a través de los momentos de la distribución de pesos moleculares se realiza mediante las siguientes expresiones:

$$\text{Ec. 16.} \quad Mn = \frac{\Psi^1}{\Psi^0} \quad \text{Peso molecular promedio número.}$$

$$\text{Ec. 17.} \quad Mw = \frac{\dot{\Psi}^1}{\dot{\Psi}^0} \quad \text{Peso molecular promedio peso.}$$

Un parámetro importante para evaluar la homogeneidad del polímero obtenido es la polidispersividad la cual indica la uniformidad del polímero tomando como referencia la magnitud de la dispersión o la amplitud del área bajo la curva de la distribución de pesos moleculares. La predicción de la polidispersividad se calcula mediante,

$$\text{Ec. 18.} \quad \text{Polidispersividad} = \frac{Mw}{Mn}$$

2.8 Aplicación de funciones de generación al cálculo de momentos.

Obviamente pueden desarrollarse las series de sumatorias indicadas para calcular los momentos requeridos para cualquier dato o modelo de polimerización. No obstante, es usualmente más fácil y menos confuso definir una función de generación para CLD y MWD y extraer todos los momentos de estos. Por ejemplo, para una copolimerización binaria, es conveniente utilizar una función de generación de dos dimensiones:

$$\text{Ec. 19.} \quad G(u_1, u_2) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} u_1^n u_2^m P_{n,m}$$

Los momentos de la NCLD se definen como

$$\lambda_{ij} = \sum_{k=0}^i \sum_{l=0}^j a_{ik} a_{jl} \left[\frac{\partial^{k+l} G}{\partial u_1^k \partial u_2^l} \right]_{u_1=u_2=1} \quad i, j = 0, 1, 2$$

Ec. 20.

donde a_{ik} y a_{jl} son los números de Stirling. Para la determinación de solo el total de CLD y MWD podemos hacer

$$u_1 = su^{w_a} \quad u_2 = su^{w_b}$$

para producir la función de generación

$$G(s, u, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^{n+m} u^{nw_a + mw_b} P_{n,m}$$

Ec. 21.

Por ejemplo, los momentos del total de NCLD provienen de

$$\lambda_k = \sum_{i=0}^k a_{ki} \left[\frac{\partial^i G}{\partial s^i} \right]_{s=u=1} \quad k = 0, 1, \dots$$

Ec. 22.

y los momentos de la NMWD son

$$\psi_k = \sum_{i=0}^k a_{ki} \left[\frac{\partial^i G}{\partial s^i} \right]_{s=u=1} \quad k = 0, 1, \dots$$

Ec. 23.

El gran valor de la función de generación para el cálculo de momentos se debe al conciso seguimiento del procedimiento el cual puede llevarse a cabo de manera eficiente con una mínima posibilidad de cometer errores algebraicos.

En el presente trabajo se desarrolló el modelado matemático del sistema de copolimerización en solución del acrilonitrilo y acetato de vinilo, en base a la metodología desarrollada por *Hammer, Akramov y Ray (1981)* y la técnica de momentos para un reactor tipo CSTR y fue extendida a reactores tipo Batch y tubular (*Tapia y col., 2014*).

2.9 Sistemas de producción para fibra acrílica.

El proceso tradicional para la producción de la fibra acrílica parte de dos materias primas principales que son acrilonitrilo (AN) y un comonomero, el cual usualmente es acrilato de metilo (AM). Utilizando un reactor se lleva a cabo la reacción de las dos materias primas para obtener un polímero no termoplástico llamado polímero de poliacrilonitrilo (PAN). El producto del reactor es una suspensión acuosa, el cual posteriormente se somete a varios

procesos de separación para eliminar el agua y materia prima sin reaccionar. El poli-acrilonitrilo seco es mezclado con un solvente para obtener una solución viscosa necesaria para poder extruirse. Como solventes se utiliza dimetilformamida (DMF) (Capone, 1995), Dimetil acetamida, dimetil sulfoxido y soluciones acuosas de sales inorgánicas y ácidas tales como tiocianato de sodio, ácido nítrico y cloruro de zinc (Gerhartz, 1987). La viscosidad de soluciones igualmente concentradas con el mismo tipo de polímero depende del solvente utilizado. Mezcladores de turbina y paletas son utilizados para mezclar el polímero y solvente (Gerhartz, 1987). Burbujas de aire, contenido de polímero sin disolver, impurezas y partículas grandes disminuyen la calidad de la solución de polímero. Por lo anterior, la solución para hilatura se desgasifica y filtra. La solución para hilatura es desgasificada en tanques a vacío. Filtros textiles y mallas metálicas son utilizados para filtración (Falkai, 1995). La solución viscosa se hace pasar por una serie de espreas (algo parecido a una regadera) con miles de orificios pequeños y de una configuración específica que hacen posible la formación de las fibras con las características requeridas (figura 2 y figura 3).

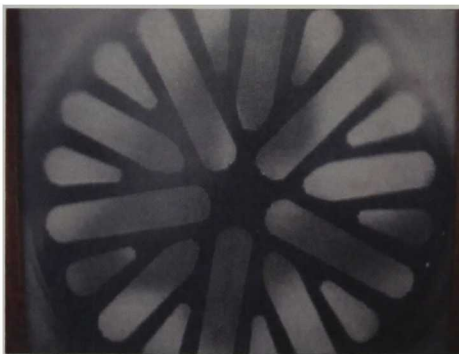


Figura 2. Cara frontal de una espera de 350,000 orificios.



Figura 3. 8 espreas dentro de un baño de solución formando un cable.

La extrusión es llevada a cabo, al hacer pasar la solución viscosa a través de dichas espreas en un baño con una solución solvente – Agua. La concentración de solvente en el baño de precipitación varía entre 70 – 80 % cuando se utiliza DMF. Con la mayor proporción de solvente, se obtiene una estructura más uniforme y una mayor elasticidad en las fibras (Rogowin, 1982) . La coagulación en el baño de precipitación produce un gel de filamentos orientados (Gerhartz, 1987). La forma de la sección transversal de los filamentos y porosidad dependen de las condiciones de coagulación.

Una vez que se ha formado la fibra esta es lavada, estirada y se le aplican químicos necesarios para dar las propiedades finas necesarias para que el producto pueda ser transformado y utilizado. El proceso anterior es conocido como hilatura en húmedo. Alrededor del 85% de las fibras base PAN son producidas mediante el proceso de hilatura en húmedo (Capone, 1995).

La fibra acrílica obtenida de la máquina de extrusión tiene la forma de un cable (entre 200,000 y 350,000 filamentos (figura 4). Cada maquina de Extrusión puede generar entre 3 y 8 Cables de estas dimensiones (figura 5). Podemos decir que el cable es un conjunto de filamentos continuos que posteriormente son rizados, cortados mediante navajas a una longitud determinada y se empaican.



Figura 4. Cable de 200,000 filamentos



Figura 5. Tres Cables de 350,000 filamentos

En la figura 6 se muestra un detalle general del proceso típico de fabricación de la fibra acrílica.

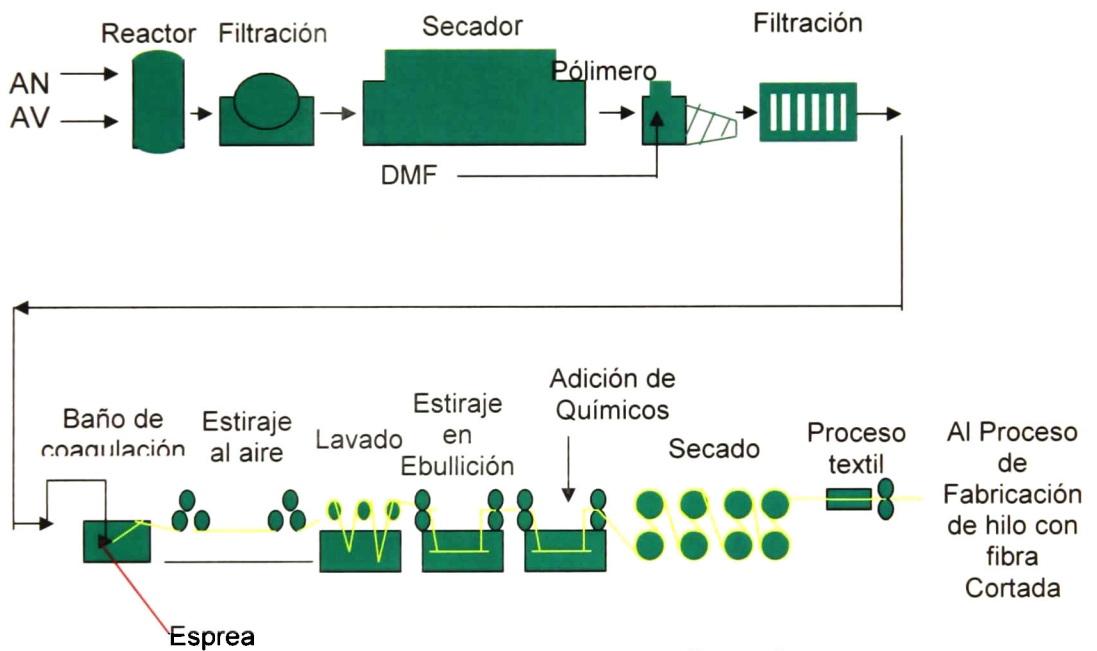
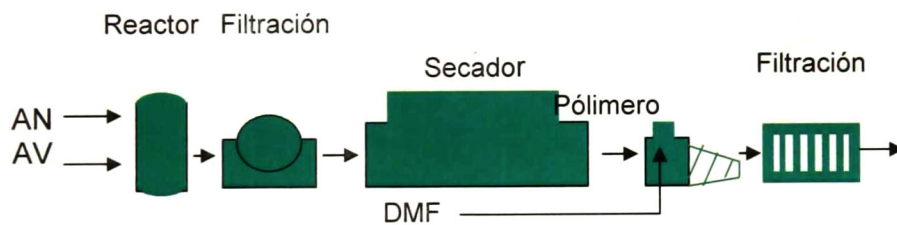


Figura 6. Proceso de fabricación de fibra acrílica

En la actualidad las tecnologías para producción de fibra acrílica utilizan reactores tipo tanque agitado, en el cual puede ser llevada a cabo la reacción química de dos formas, la primera mediante sistemas en donde la reacción química se lleva a cabo en un medio acuoso, el cual describimos en párrafos anteriores o mediante sistemas en solución en donde la reacción química se efectúa directamente en un solvente (Thomas, Gleason y

Pellon, 1970). En la polimerización mediante solventes, ambos monómero y polímero son disueltos en el solvente utilizado. La solución concentrada de polímero obtenida al final de la reacción es inmediatamente utilizada para la producción de fibra. El problema de control de reacciones exotérmicas mediante eliminación de calor de reacción es una ventaja. De tal manera, que el incremento en la viscosidad es pequeño. La desventaja de este método de polimerización es el relativamente pequeño grado de conversión de monómeros (50-70%). El monómero no reaccionado es recuperado mediante la demonomerización de la solución de polímero para ser reutilizado en la polimerización. La demonomerización es efectuada mediante procesos de película delgada a vacío y una temperatura entre 50-60 oC. Las características de la fibra producida con diferentes solventes son casi idénticas. En la figura 7 se presenta la comparación entre los dos sistemas que se utilizan para llevar a cabo la reacción química en los procesos de producción de fibra acrílica.

Proceso con polimerización en suspensión.



Proceso con polimerización en solución.

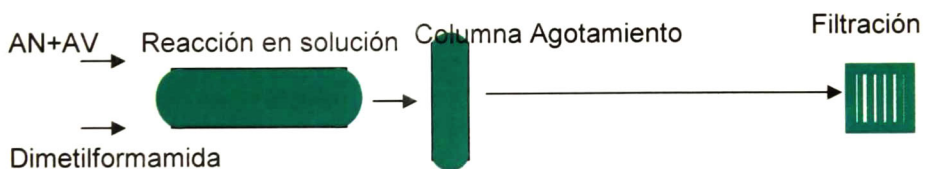


Figura 7. Comparativo proceso polimerización en suspensión vs. en solución.

Como se observa en la figura 7, el proceso que utiliza reactores en donde la reacción química se lleva a cabo directamente en el solvente orgánico, es más sencillo en comparación con el que se lleva en un medio acuoso, debido a que no utiliza etapas de separación para obtener el polímero en forma de polvo, ni el proceso de disolución del poli-acrilonitrilo. La eliminación de las partes del proceso de separación y disolución implican una disminución relevante en los costos de operación y proceso, es importante

hacer notar que en el sistema de reacción química en medio acuoso se utiliza un solo reactor químico, mientras que en los sistemas tradicionales en donde la reacción química se lleva a cabo en el solvente orgánico se deben usar por lo menos tres reactores tipo tanque agitado en serie y de dimensiones hasta 5 veces mayores que el que se utilizaría en el otro sistema de reacción química.

A pesar de que el proceso de reacción química en solvente implica una alta inversión en equipo (reactores) y una baja productividad, los beneficios que se obtienen en la disminución de los costos de proceso y operación lo hacen bastante atractivo.

En la búsqueda de mejorar el proceso de reacción química en solvente, en esta propuesta de investigación se plantea el desarrollo de una tecnología de reacción utilizando reactores tubulares mediante simulación matemática. La propuesta se fundamenta en los beneficios que se obtienen al utilizar estos reactores (tabla1) (*Ray POLYRED Manual versión 5*).

Tabla 1.- Comparación entre características de reactor tipo tanque y tubular, para caso de una misma reacción.

SISTEMA DE MEZCLADO	TANQUE AGITADO AGITADOR Y CIRCULACION FORZADA (BOMBA)	TUBULAR NO REQUERIDO (NO EXISTE RETROMEZCLADO)
APROVECHAMIENTO DE SU VOLUMEN PARA LA REACCION	POCO	ALTA PRODUCTIVIDAD
TIEMPOS DE REACCION	REFERENCIA	MENOR POR LA MAYOR CONVERSION QUE SE LOGRA.
MANTENIMIENTO	ALTO	POCO
CONTROL DE TEMP.	BUENO	BUENO
CALIDAD DE PRODUCTO	BUENA	MUY BUENA
FLEXIBILIDAD OPERATIVA	MUY BUENA	MUY BUENA

2.10 Análisis de los sistemas de producción para fibra acrílica.

Respecto al proceso de hilatura en húmedo y extrusión de la fibra acrílica, se han desarrollado varios trabajos experimentales y teóricos para analizar el efecto de las variables del proceso de coagulación en las propiedades finales de la fibra (*Paul, 2003; Paul, 1978; Han y Segal, 1970; Ziabicki, 1976; Wu y Paul, 1978; Cheon y Wang, 1996*). Durante el proceso de coagulación uno o más componentes del baño, principalmente agua

(no solvente), se difunden dentro de los filamentos mientras que el solvente se difunde hacia fuera de él, como consecuencia de este intercambio el polímero precipita. Posterior al proceso de coagulación de la fibra se realiza un proceso de estiraje al aire, el cual permite orientar parcialmente las moléculas de polímero para poder realizar su procesamiento posterior. Los filamentos se estiran a velocidades entre 5-70 m/min (*Datye, 1996*). A la salida de la etapa de estiraje se realiza el lavado de los filamentos para eliminar el solvente residual mediante un proceso de difusión del solvente hacia los baños de lavado, los cuales contienen agua desmineralizada. La fibra lavada es sometida a otro proceso de estiraje mediante su reblandecimiento en un baño de agua en ebullición, lo cual mejora la orientación molecular. Finalmente se elimina el agua que se incorporó a los filamentos mediante un sistema de secado, proceso durante el cual la fibra se colapsa y adquiere sus características finales. Como se describe anteriormente, entre las etapas de coagulación y secado se aplican a la fibra diferentes relaciones de estiraje, las cuales permiten otorgarle a los filamentos las propiedades de tenacidad y elongación necesarias para los procesos a los cuales es sometida posteriormente, a través del ordenamiento y orientación de las moléculas de polímero (*Datye, 1996*).

Se ha realizado mucha investigación en el campo de la hilatura de fibra acrílica teniendo como principal objetivo el desarrollar fibras con características especiales, entre las que se encuentran fibras textiles antibacteriales, resistentes a altas temperaturas, antiinflamatorias, aromáticas, brillantes, sensibles a la temperatura, de gran suavidad, etc.. y aplicaciones no textiles o de alto rendimiento (precursoras de fibra de carbón, biodegradables, geotextiles, de alta resistencia, etc...). La estrategia utilizada para su obtención se basa en modificaciones del polímero, cambio de la forma de los filamentos, aditivos en masa y superficiales y el cambio de las propiedades mecánicas y orientación molecular mediante modificaciones en el proceso de hilatura (*Hearle, 2001*).

En el presente trabajo se realizó el análisis para las diferentes etapas que constituyen el proceso típico de hilatura en húmedo, con el objetivo de controlar las características físico-químicas que dependen de esta parte del proceso de producción de fibra acrílica, mediante herramientas de diseño de experimentos y caracterización. Para la etapa de coagulación se realizó el modelado matemático y su valoración experimental determinando ajustes con un error promedio del 15%.

CAPÍTULO 3. OBJETIVO

Desarrollar fibras acrílicas especiales a partir del sistema acrilonitrilo-acetato de vinilo, mediante el análisis de la copolimerización por radicales libres en solución y suspensión y de las diferentes etapas del proceso de hilatura de húmedo.

OBJETIVOS PARTICULARES

Etapas de polimerización.

- Desarrollar y validar un modelo matemático de la reacción de polimerización en solución para reactores tipo CSTR y tubular del sistema Acrilonitrilo-Acetato de vinilo mediante la metodología desarrollada por *Hammer, Akramov y Ray (1981)* y la técnica de momentos.
- Obtener datos experimentales para ajustar y comprobar los modelos matemáticos utilizando reactores a nivel laboratorio.
- Realizar un análisis de sensibilidad para las variables conversión, concentración de copolímero en el polímero formado y peso molecular promedio respecto a las principales variables de proceso, con la finalidad de definir las mejores condiciones para el sistema.
- Mediante el modelo desarrollado analizar un caso de estudio industrial y proponer modificaciones que mejoren el proceso en calidad de producto (uniformidad), productividad y reducción de costos de inversión.
- Desarrollar la optimización experimental mediante herramientas de diseño de experimentos, del proceso de polimerización en suspensión del sistema Acrilonitrilo-Acetato de vinilo-Acido itacónico con el objetivo de definir las mejores condiciones para el desarrollo de polímeros precursores de fibra de carbón.
- Caracterización de los sistemas de polimerización mediante técnicas de espectroscopía infrarroja, determinación del peso molecular promedio viscosimétrico y conversión del polímero formado.

Etapa de hilatura.

- Diseño y construcción de un prototipo experimental para el proceso de hilatura en húmedo basados en información bibliográfica y reportes técnicos de trabajos desarrollados anteriormente.
- Caracterización del prototipo experimental de hilatura mediante técnicas analíticas tradicionales y su implementación para el desarrollo de fibras termoplásticas.
- Determinar las condiciones de proceso que controlan las propiedades mecánicas y porosidad de la fibra, para el proceso tradicional de hilatura en húmedo mediante herramientas de diseño de experimentos.
- Diseño y construcción de un prototipo experimental para el análisis de la etapa de coagulación de un sistema de hilatura en húmedo, basados en el prototipo desarrollado para el proceso de hilatura.
- Definir las variables que controlan la formación de los filamentos en el proceso de coagulación mediante un análisis basado en diseño de experimentos.
- Desarrollar un modelo matemático analítico y validarlo experimentalmente, para el sistema de coagulación de fibra acrílica realizando balances de materia, energía y cantidad de movimiento, sustituyendo ecuaciones características de transporte y de cálculo de propiedades físico-químicas.
- Desarrollar una fibra acrílica de propiedades especiales base acrilonitrilo y acetato de vinilo, mediante las herramientas tecnológicas y conocimiento científico desarrollados en la presente investigación.

CAPÍTULO 4. DESARROLLO DEL PROYECTO

4.1 Metodología

1.- Polimerización:

El procedimiento propuesto para esta parte del proyecto de investigación constó de dos etapas, la primera fue el desarrollo de modelos matemáticos para los sistemas de polimerización en solución en reactores tipo tanque y tubular y en la segunda se desarrolló la experimentación necesaria para ajustar y validar los modelos. La primera etapa del proyecto consta de los siguientes puntos: *a)* Desarrollo de los modelos matemáticos en función de las ecuaciones de diseño para reactores tipo CSTR y tubular, *b)* Desarrollo de la solución analítica para el reactor CSTR y la solución numérica para el reactor tubular aplicando las consideraciones correspondientes *c)* Desarrollo matemático de la técnica de momentos para la determinación de las propiedades, *d)* Análisis de sensibilidad a los modelos. Las actividades de la segunda etapa fueron las siguientes: *a)* Obtención de curvas de conversión para los sistemas definidos en un reactor tipo CSTR a nivel laboratorio (apoyo instalaciones grupo CYDSA), *b)* Caracterización de los polímeros obtenidos por medio de técnicas de viscosimetría, IR, y DSC *c)* Determinación de las propiedades del polímero obtenido con los métodos mencionados anteriormente, *d)* Ajuste del modelo matemático con los valores experimentales y los datos de un proceso industrial, *e)* Análisis de un caso de estudio industrial y propuesta de mejoras al proceso que permitan obtener polímeros con las características deseadas, *f)* Para el sistema de polimerización en suspensión definido en base Acrilonitrilo-Acetato de vinilo-Acido itacónico, desarrollo de análisis utilizando herramientas de diseño experimental. *g)* Caracterización de los polímeros obtenidos por medio de técnicas de viscosimetría, IR, DSC, rendimiento de la reacción.

2.- Hilatura.

En este concepto la investigación constó de cinco etapas, la primera fue la definición y construcción de prototipos experimentales para el proceso de hilatura en húmedo y para el análisis del proceso de coagulación del mismo sistema, basados en fuentes bibliográficas y

reportes de trabajos desarrollados anteriormente. Una vez construido el prototipo se realizó su caracterización mediante la implementación de técnicas analíticas para la determinación la forma de los filamentos obtenidos, densidad base denier (peso en gramos de 9000 de filamento), propiedades mecánicas, porosidad de las fibras, concentración de solvente residual en fibra, concentración de solvente en baños, densidad y humedad de los filamentos. Se realizó la evaluación del prototipo mediante su uso en el desarrollo de fibra poliéster. La segunda etapa consistió en el análisis y determinación de las mejores condiciones de proceso para el control de la formación de los filamentos, la porosidad de la fibra, comportamiento térmico y propiedades mecánicas, en un proceso tradicional de producción de fibra acrílica mediante herramientas de diseño de experimentos, en esta parte se utilizó el prototipo desarrollado en la etapa anterior. La tercera etapa es la caracterización de los productos obtenidos mediante pruebas analíticas de SEM, DSC, IR, Viscosimetría, propiedades mecánicas y Difracción de rayos X. La cuarta etapa consideró el desarrollo y validación experimental de un modelo matemático para el análisis del proceso de coagulación de los filamentos en un proceso tradicional de obtención de fibra, con el objetivo de explicar los fenómenos involucrados en la formación de los filamentos. Finalmente la quinta etapa consistió en el desarrollo y caracterización de una nueva fibra precursora de fibra de carbón, tomando como base los resultados obtenidos en la investigación realizada para los procesos de polimerización e hilatura.

4.2 Métodos proceso de polimerización (modelado).

Las cinéticas de reacción son obtenidas en base a la cinética química presentada por *Masson* (1995) para el sistema de copolimerización AN-VA, donde el sistema consta de las reacciones de iniciación, propagación y terminaciones por combinación de radicales y transferencia de cadena al solvente. Haciendo uso de la hipótesis de la gran cadena (*LCH*) y del *QSSA* para simplificar el modelo matemático, obtenemos las ecuaciones de balance para el diseño de reactores CSTR y Tubular. Tomando como referencia el método de solución analítica propuesta por *Hamer y Ray* (1981) (ver anexo 1), se resuelve el sistema para el caso del reactor CSTR de manera adimensional y utilizando el método numérico de Runge-Kutta de cuarto orden se resuelve de manera numérica el sistema del reactor Tubular. Las constantes de velocidad tienen la siguiente forma:

- Ec. 24.** $k_d = \hat{k}_d \exp\{-E_d / RT\}$
Ec. 25. $k_{p_{ij}} = \hat{k}_{p_{ij}} \exp\{-E_{p_{ij}} / RT\} g_{p_{ij}} \quad i, j = 1, 2$
Ec. 26. $k_{t_{ii}} = \hat{k}_{t_{ii}} \exp\{-E_{t_{ii}} / RT\} g_{t_{ii}} \quad i = 1, 2$
Ec. 27. $k_{t_{12}} = \phi(k_{t_{11}} k_{t_{22}})^{1/2}$

Los parámetros del efecto gel $g_{p,i,j}$ son calculados partiendo de las correlaciones de *Friis* y *Hamielic* y de *Ross-Laurence* basado en el volumen libre (Ecuaciones 29-32). En la Tabla 2 se presentan los balances de los mecanismos de copolimerización para el reactor tipo CSTR y el Tubular.

Tabla 2. Ecuaciones de balance de materia y energía para reactores de polimerización tipo CSTR y tubular para una reacción de copolimerización en solución para el sistema acrilonitrilo-acetato de vinilo usando DMF como solvente.

CSTR	Tubular
$V \frac{dI}{dt} = (I_f - I)q - k_d IV$	$\frac{dI^{(t)}}{dt} = -k_d I \quad I_{(0)} = I_f$
$V \frac{dM_1}{dt} = (M_{1f} - M_1)q - M_1(k_{p_{11}}P + k_{p_{21}}Q)V$	$\frac{dM_{1(t)}}{dt} = -M_1(k_{p_{11}}P + k_{p_{21}}Q) \quad M_{1(0)} = M_{1f}$
$V \frac{dM_2}{dt} = (M_{2f} - M_2)q - M_2(k_{p_{12}}P + k_{p_{22}}Q)V$	$\frac{dM_{2(t)}}{dt} = -M_2(k_{p_{12}}P + k_{p_{22}}Q) \quad M_{2(0)} = M_{2f}$
Balance de energía para ambos reactores	
$V \frac{dT}{dt} = (T_f - T)q + \frac{V}{\rho C_p} \left[(-\Delta H_{p_{11}} k_{p_{11}} P M_1) + (-\Delta H_{p_{21}} k_{p_{21}} Q M_1) + \right. \\ \left. + (-\Delta H_{p_{12}} k_{p_{12}} P M_2) + (-\Delta H_{p_{22}} k_{p_{22}} Q M_2) \right] - \frac{hA_c}{\rho C_p} (T - T_C)$	

La concentración total del polímero es obtenida por

Ec. 28. $P = \frac{k_{p_{21}} M_1}{k_{p_{12}} M_2} Q$

$$Q = k_p \left[\frac{2 f_i k_d I}{k_{t_{11}} \left(\frac{k_{p_{21}} M_1}{k_{p_{12}} M_{21}} \right)^2 + 2 k_{t_{12}} \left(\frac{k_{p_{21}} M_1}{k_{p_{12}} M_{21}} \right) + k_{t_{22}}} \right]^{1/2}$$

Las correlaciones de efecto gel utilizadas son:

Friis y Hamielec

$$\text{Ec. 29.} \quad gt_n = \exp\{-(b_{i,j} + b_{i,j+1}T_f)x_T\} \quad i, j = 1, 2$$

donde

$$\text{Ec. 30.} \quad x_T = x_i(1 - f_S)$$

es la conversión total en presencia del solvente. No hay parámetros reportados para el AN.

Ross y Laurence

Ec. 31.

$$gt_n = \begin{cases} \exp\{-(c_{i,j}V_f + c_{i,j}T_f + c_{i,j})\} & V_f > V_{fg} & i = 1, 2 \\ \exp\{-(c_{i,j}V_f + c_{i,j})\} & V_f \leq V_{fg} & j = 1, 2, 3, 4, 5 \end{cases}$$

donde

$$\text{Ec. 32.} \quad V_{fg} = A_1 - A_2(T_f - 273)$$

es el volumen libre donde comienza el efecto gel, V_f es el volumen libre en el sistema.

Para analizar los parámetros de calidad (polidispersividad y peso molecular promedio), se desarrollo la técnica de momentos. Los momentos para la distribución de pesos moleculares para el sistema de copolimerización están definidas por:

$$\text{Ec. 33.} \quad \psi_{ij} = \sum_i^n \sum_j^m (nw_1)^i (mw_2)^j P_{n,m} \quad i, j = 0, 1, 2, \dots$$

donde el peso molecular promedio número (Mn) y el peso molecular promedio peso (Mw) mediante los momentos de la distribución de pesos moleculares es obtenido por

$$\text{Ec. 34.} \quad Mn = \frac{\Psi^1}{\Psi^0} \quad \text{Peso molecular promedio número.}$$

$$\text{Ec. 35.} \quad Mw = \frac{\Psi^1}{\Psi^0} \quad \text{Peso molecular promedio peso.}$$

Para determinar estas cantidades promedio, la concentración de las cadenas del polímero creciente es calculada por

$$\text{Ec. 36.} \quad P_{n,m} = \alpha_a P_{n-1,m} + \frac{\gamma\alpha_a}{r_1} Q_{n-1,m} \quad Q_{n,m} = \frac{\alpha_b}{r_2} P_{n,m-1} + \alpha_b Q_{n,m-1}$$

donde α_a y α_b representan la probabilidad de que a una cadena P se le agregue otro monómero 1 y que a una cadena Q se le agregue otro monómero 2, respectivamente. Estas variables se definen como:

$$\text{Ec. 37. } \alpha_a = \frac{k_{p11}M_1}{[k_{p11}M_1 + k_{p12}M_2 + k_{irs1}S + k_{ic11}P + k_{ic12}Q]}$$

$$\text{Ec. 38. } \alpha_b = \frac{k_{p22}M_2}{[k_{p22}M_2 + k_{p21}M_1 + k_{irs2}S + k_{ic22}Q + k_{ic12}P]}$$

Las ecuaciones anteriores son descritas en detalle, mediante el procedimiento mostrado en el anexo 1.

La ecuación de velocidad de reacción de la concentración de las cadenas inactivas considerando la existencia de transferencia de cadena al solvente (*Masson, 1995*) es la siguiente:

$$\text{Ec. 39. } r_{Mn,m} = K_{t11} \sum_r^n \sum_q^m P_{r,q} P_{n-r,m-q} + 2K_{t12} \sum_r^n \sum_q^m P_{r,q} Q_{r,q} + K_{t22} \sum_r^n \sum_q^m Q_{r,q} Q_{n-r,m-q} + K_{js1} \sum_r^n \sum_q^m P_{r,q} + K_{js2} \sum_r^n \sum_q^m Q_{r,q}$$

La expresión anterior es una de las principales diferencias respecto a otros sistemas reportados, ya que depende principalmente del mecanismo de reacción el cual es específico de cada sistema reactivo, en este caso para polimerizaciones en solución del acrilonitrilo en dimetilformamida, esta expresión es la base para la determinación de las ecuaciones analíticas que se requieren para el cálculo del peso molecular promedio mediante funciones de generación y de la distribución del tamaño de las cadenas del polímero inactivo (formado), lo cual se describe a continuación.

Para los reactores tipo tanque, la concentración del polímero inactivo esta dada por:

$$\text{Ec. 40. } \frac{dM_{n,m}}{dt} = \frac{(M_{n,mf} - M_{n,m})}{\theta} + r_{Mn,m}$$

Para el reactor Tubular

$$\text{Ec. 41. } \frac{dM_{n,m}}{dt} = r_{Mn,m}$$

Utilizando las funciones de generación y aplicando el teorema de convolución a la ecuación de velocidad de reacción de las cadenas inactivas obtenemos las siguientes expresiones

$$\text{Ec. 42. } \Theta = \theta(K_{t11}G^2 + 2K_{t12}G\Phi + K_{t22}\Phi^2 + K_{js1}SG + K_{js2}S\Phi) \text{ para reactores CSTR}$$

$$\text{Ec. 43. } \frac{d\Theta^{(i)}}{dt} = K_{t11}G^2 + 2K_{t12}G\Phi + K_{t22}\Phi^2 + K_{js1}SG + K_{js2}S\Phi \text{ para Tubulares}$$

G y Φ son las funciones de generación definidas para nuestro sistema de copolimerización para resolver las ecuaciones (36).

$$\text{Ec. 44.} \quad \text{Donde } G(s,u) = \sum_n \sum_m s^{n+m} u^{nw_a+mw_b} P_{n,m} \quad y$$

$$\text{Ec. 45.} \quad \Phi(s,u) = \sum_n \sum_m s^{n+m} u^{nw_a+mw_b} Q_{n,m}$$

Para las cadenas de polímero inactivas la correspondiente función de generación es definida como:

$$\text{Ec. 46.} \quad \Theta(s,u) = \sum_n \sum_m s^{n+m} u^{nw_a+mw_b} M_{n,m}$$

Para nuestro sistema:

$$\text{Ec. 47.} \quad G = [G + (\gamma/r_1)\Phi + c_1]\alpha_a u_1$$

$$\text{Ec. 48.} \quad \Phi = [\Phi + (1/r_2)G + c_4]\alpha_b u_2$$

Estas ecuaciones se resuelven simultáneamente, donde:

$$\text{Ec. 49.} \quad c_1 = \frac{2K_d I}{K_{p11} M_1}$$

$$\text{Ec. 50.} \quad c_4 = \frac{2K_d I}{K_{p22} M_2}$$

$$\text{Ec. 51.} \quad \gamma = \frac{K_{p21}}{K_{p12}}$$

Las variables u_i como se definió en el capítulo anterior se derivan del cálculo de la determinación de las distribuciones de peso molecular y longitud de cadena, mediante las siguientes expresiones:

$$\text{Ec. 52.} \quad u_1 = s u^{w_a} \quad u_2 = s u^{w_b}$$

w_a y w_b son el peso molecular del AN y AV respectivamente, s fué definido para los momentos de las distribuciones de peso molecular ψ_k .

Ec. 53.
$$\psi_k = \sum_{i=0}^k a_{ki} \left[\frac{\partial^i G}{\partial s^i} \right]_{s=u=1} \quad k = 0, 1, \dots, \infty$$

a_{ik} definen los números de Stirling descritos en la siguiente matriz:

Ec. 54.

$$\{a_{ki}\} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 3 & 1 & 0 \\ 0 & -11 & 7 & 6 & 1 \end{bmatrix}$$

$a_{ik} = 1$ si $k=i$ and $a_{ik} = -s_{k-i}$ si $i \neq k$.

Aplicando la definición de los momentos se obtuvieron las ecuaciones para el reactor CSTR y el tubular (Tabla 3).

La polidispersividad es obtenida por la siguiente expresión:

Ec. 55.
$$\text{Polidispersividad} = \frac{M_w}{M_n}$$

Tabla 3. Definición de los momentos de las distribuciones de peso molecular para el cálculo de cantidades promedio.

Momentos para CSTR	Momentos para Tubular
$\Psi^0 = [\Theta]_{s=u=1}$	$\Psi^0(t) = [\Theta]_{s=u=1}$
$\Psi^1 = \left[\frac{\partial \Theta}{\partial u} \right]_{s=u=1}$	$\Psi^1(t) = \left[\frac{\partial \Theta}{\partial u} \right]_{s=u=1}$
$\Psi^0 = \left[\frac{\partial \Theta}{\partial u} \right]_{s=u=1}$	$\Psi^0(t) = \left[\frac{\partial \Theta}{\partial u} \right]_{s=u=1}$
$\Psi^1 = \left[\frac{\partial \Theta}{\partial u} \right]_{s=u=1} + \left[\frac{\partial^2 \Theta}{\partial u^2} \right]_{s=u=1}$	$\Psi^1(t) = \left[\frac{\partial \Theta}{\partial u} \right]_{s=u=1} + \left[\frac{\partial^2 \Theta}{\partial u^2} \right]_{s=u=1}$

4.3 Métodos proceso de hilatura.

Análisis para el control de la formación de la fibra acrílica y propiedades mecánicas.

Se utilizó polímero acrílico obtenido a nivel piloto, utilizando condiciones de operación de un sistema industrial (información confidencial grupo CYDSA). El polímero es representativo del que se utiliza en los procesos típicos de producción de fibra acrílica. El peso molecular del polímero acrílico es de 37,000 gr/grmol y una concentración de comonomero acetato de vinilo de 7.5%.

Preparación de la solución de polímero para la extrusión.

El polímero en suspensión acuosa se filtra y se lava con agua desmineralizada caliente a 80 °C, utilizando vacío en un embudo de porcelana. Posteriormente, se seca con aire a 110 °C durante 60 minutos en un secador de túnel. El polímero seco se dispersa en dimetilformamida mediante agitación durante 15 minutos, posteriormente se disuelve a 80 °C durante 30 minutos en un baño de agua a temperatura constante.

Sistema de hilatura a nivel experimental.

La solución de polímero se extruye a través de los orificios de una esprea con orificios circulares de 70 micras de diámetro, directamente en un baño de coagulación de 5 litros de capacidad que contiene una solución acuosa de dimetilformamida. La concentración y temperatura del baño se mantienen a las condiciones que se definan para cada ensayo experimental. Después de la formación de la fibra, los filamentos del baño de coagulación se lavan posteriormente en un recipiente que contiene agua desmineralizada caliente a 90 °C y se estiran, mediante la diferencia de velocidades entre unos rodillos que se encuentran a la entrada y salida del recipiente de lavado. Finalmente el secado de la fibra se realiza mediante un sistema de rodillos calefactores o planchas, los cuales también tienen la función de aplicar un segundo estiraje a los filamentos. En esta parte se maneja en las pruebas una relación de estiraje entre 2 y 4. En la Figura 8 se muestra un diagrama de bloques del proceso y un esquema del equipo de laboratorio utilizado en el estudio.

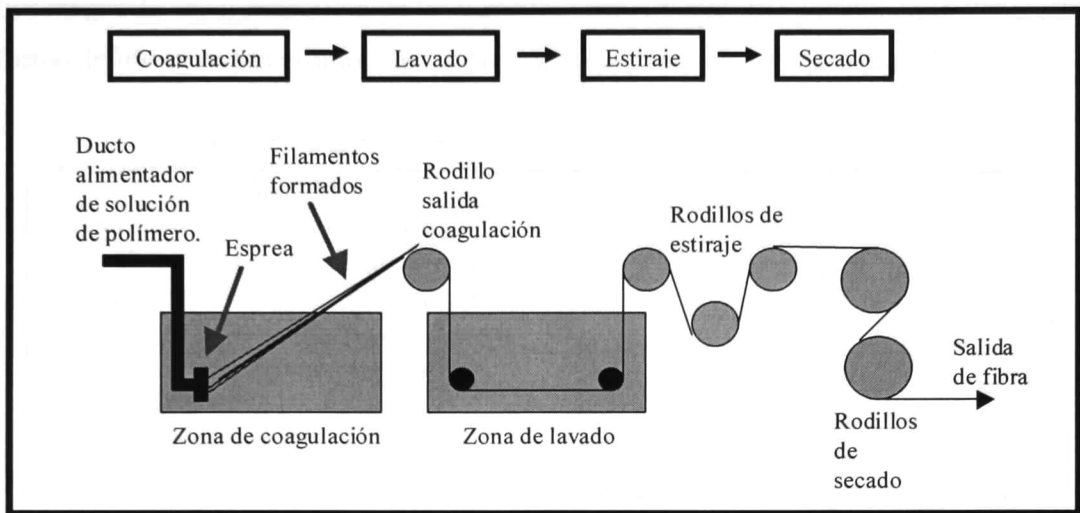


Figura 8. Esquema del Equipo de Laboratorio para Hilatura en Húmedo.

Metodología de análisis y evaluación.

Las herramientas de diseño de experimentos presentan un gran número de alternativas dependiendo del tipo de problema y cantidad de recursos que se tengan para el análisis de un fenómeno en particular, existiendo opciones que permiten determinar efectos cuadráticos, cúbicos y lineales de las variables críticas del fenómeno sobre la variable de interés, así como herramientas para extrapolar y analizar en varias superficies de respuesta la variable de interés respecto a las variables críticas. En nuestro caso se planeó una técnica experimental de exploración utilizando arreglos ortogonales para detectar efectos lineales de las variables críticas sobre el proceso de formación de la fibra y otro para mejorar las propiedades textiles de la misma. Para identificar el efecto de las condiciones de hilatura en la formación de la fibra se utilizó un análisis por microscopía sobre el corte transversal de la fibra. Para determinar las propiedades textiles se utilizó una técnica dinamométrica mediante el uso de una máquina universal de pruebas mecánicas tipo Instron. La formación de la fibra se valoró cualitativamente mediante la definición de un factor de forma, evaluando la forma de la sección transversal de las fibras observadas en micrografías obtenidas mediante microscopía óptica. El valor del factor de forma representa la similitud entre el filamento formado y la forma de los orificios de la esprea de coagulación. Entre más cercano a 10 sea el valor del factor de forma es mayor su similitud a la forma del orificio de la esprea.

Los rangos de experimentación de las variables analizadas en esta parte de la investigación fueron definidos en base a información bibliográfica y se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Rangos de experimentación utilizados durante las pruebas.

Variables	Rango experimental
Temperatura baño de coagulación.	20 – 50 °C
Conc. de solvente en baño de coagulación.	20 – 50 %
Conc. De solvente en solución de polímero.	70 – 85 %
Temperatura de la solución de polímero.	20 – 65 °C
Tiempo de residencia en coagulación.	2 – 4 seg.
Relación de estiraje salida lavado.	2 – 4
Temperatura de secado.	110 – 140 °C
Tiempo de residencia en secado.	1 – 3 seg.

Las técnicas analíticas de caracterización implementadas para el proceso de hilatura se describen a continuación.

TECNICA ANALITICA		DESCRIPCIÓN
DENIER (peso en gramos de 9000 metros de un filamento)	POR MICROFOTOGRAFIA	Se coloca una pequeña porción de fibras en un portaobjetos, observando 30 muestras de fibras y midiendo su grosor con un micrómetro y de estas 30 muestras se saca un promedio para relacionarla con una tabla de densidad de fibra y así determinar su denier.
	POR BALANZA	Se preparan 30 filamentos (por lo menos) de 6 cm. para ser pesados y así calcular mediante su denier.
PESO MOLECULAR PROMEDIO		Se usa un viscosímetro de Oswald y los tiempos de vertido se miden a 25°C, (previa ambientación). A partir del tiempo de vertido del disolvente y de diferentes disoluciones se calcularon las viscosidades relativa, específica y reducida y viscosidad intrínseca de acuerdo con la ecuación de Huggins. Obtenida ya la viscosidad intrínseca se calcula el peso molecular con la ecuación de Cleland y Stockmayer.
CORTE TRANSVERSAL		Dentro de un microtomo se pone un manojo de fibras bien colocadas se corta la parte superior de las fibras y se coloca en el microscopio.
CORTE LONGITUDINAL		Sobre un portaobjetos se pone una gota de aceite de inmersión y con una pinza se coloca fibra por fibra. Se pone un cubreobjetos sobre la zona de fibras antes de ser observadas en el microscopio. Para evitar la formación de burbujas de aire, es preferible mojar el cubreobjetos con un poco de aceite y se observa en el microscopio.

VISCOSIDAD CINEMATICA vs CONCENTRACION DEL POLIMERO	En un viscosímetro de Thomas Stormer se mide el tiempo que tarda en dar un ciclo en el viscosímetro la solución patrón preparada para el proceso de extrusión y se hace una relación para obtener la viscosidad cinemática.
HUMEDAD	Se coloca 1 gr. De fibra en un crisol a peso constante y se ponen en una estufa durante 1 hr., después de la hora se pone a peso constante y se calcula mediante la formula: % humedad= $\frac{\text{grs. pérdida por calentamiento}}{\text{Peso de la muestra húmeda}} * 100$
CENIZAS	Se incinera 1 gr. en un crisol a peso constante de fibra y posteriormente se pone en la mufla a 600°C durante 1 hr. Y después se pone a peso constante.
SOLVENTE RESIDUAL	Se ponen de 0.2 a 5 gr de fibra en un vaso de precipitados con 25 ml de agua des ionizada, se agita durante 10 min y se mantiene la temperatura a 80 oC, se retira la fibra y se determina por refractometria la concentración de DMF en la solución, la cual se relaciona con la concentración de DMF residual en la fibra.
DENSIDAD	Columna de densímetro.
CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	La calorimetría diferencial de barrido se emplea para estudiar lo que ocurre cuando un polímero es calentado. Se usa para analizar lo que se llama las <i>transiciones térmicas</i> de un polímero.
ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA	Se prepara una solución de 3gr de fibra/100ml de DMF (película) se filtra y se coloca en un vidrio de reloj esperando a que se evapore el solvente y así poderlo lavar con agua destilada. Se seca la película y se coloca en las placas del espectrofotómetro infrarrojo y se evalúa. En esta evaluación también se utilizó muestras directas de fibra.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS.

5.1 Proceso de polimerización. Primera etapa (modelado y análisis).

Para un reactor tipo tanque agitado, los resultados de conversión, fracción de comonomero en el polímero y pesos moleculares promedio obtenidos para el sistema en solución de Acrilonitrilo-acetato de vinilo a partir de la solución del modelo se muestran en la figura 9 (Tapia y col., 2015). Los valores de las constantes de velocidad de reacción y parámetros cinéticos se muestran en la tabla 5, los datos fueron tomados de *Bandrup, 1999* y *Fujomoto, 1967*.

Tabla 5. Parámetros cinéticos para el sistema AN-AV

$K_{do} = 5.95 \times 10^{13}$ lt/mol-segundo	$f_i = 0.6$ eficiencia del iniciador	$I_f = 0.05$ conc. mol
$E_{do} = 29.6$ kcal/mol	$T_f = T_c = 60$ °C	$M_{1f} + M_{2f} + S_f = 10$ moles
Monomero 1 (AN)		
$K_{p11o} = 3.0 \times 10^7$ lt/mol-segundo	$E_{p11o} = 6.3$ kcal/mol	$\Delta H_{11} = 18.25$ kcal/mol
$K_{i11o} = 3.0 \times 10^{15}$ lt/mol-segundo	$E_{i11o} = 2.8$ kcal/mol	
Monomero 2 (AV)		
$K_{p22o} = 1.3 \times 10^8$ lt/mol-segundo	$E_{p22o} = 6.3$ kcal/mol	$\Delta H_{22} = 21.00$ kcal/mol
$K_{i22o} = 2.8 \times 10^{13}$ lt/mol-segundo	$E_{i22o} = 2.8$ kcal/mol	
Copolimerización		
$K_{p21}/K_{p12} = 2.93 \times 10^2$	$E_{p12o} = E_{p21o} = 6.3$ kcal/mol	$K_{p22}/K_{p21} = r_2 = 0.06$
$K_{i11o}/K_{i22o} = 107.14$	$K_{p11}/K_{p12} = r_1 = 4.05$	

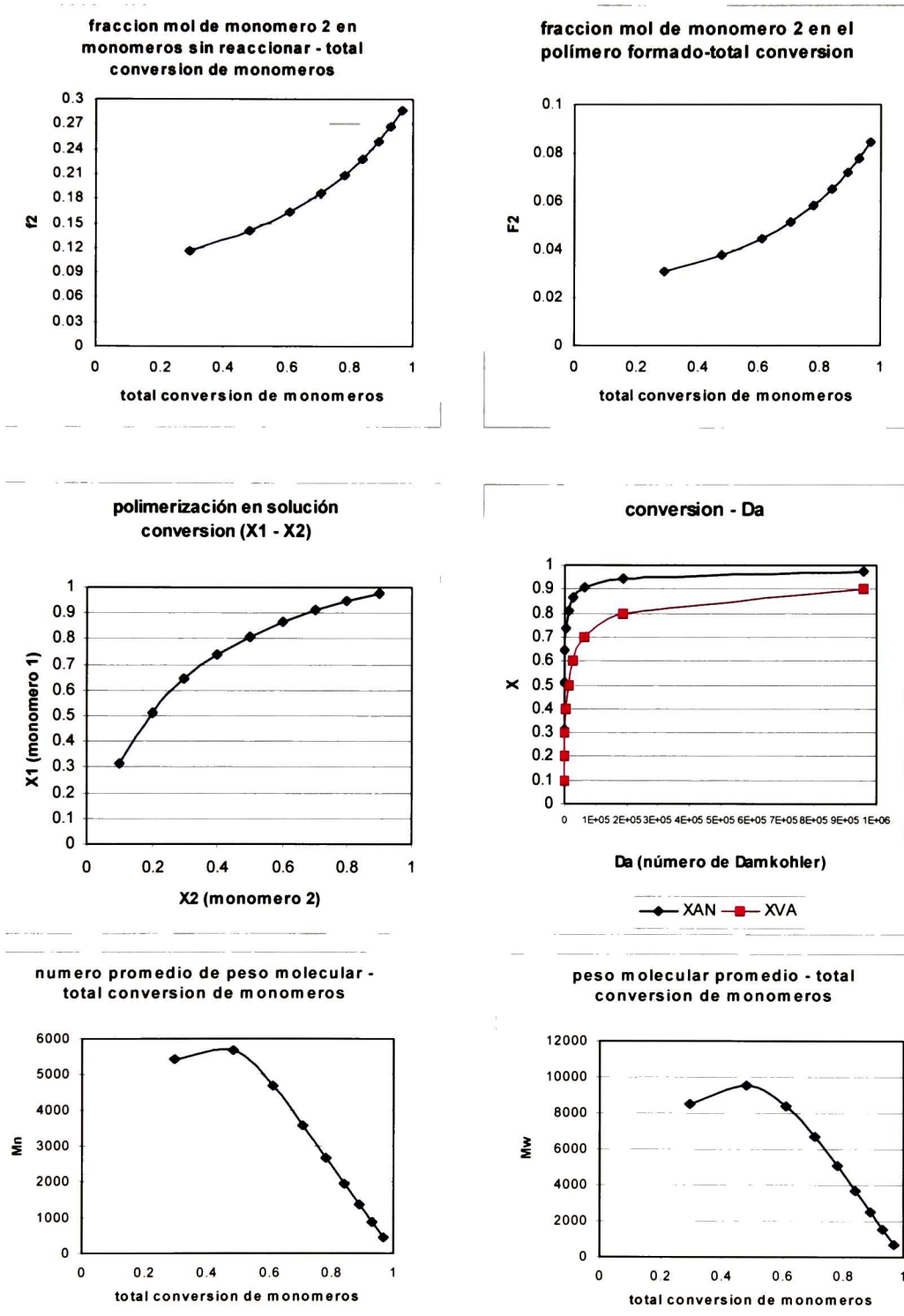
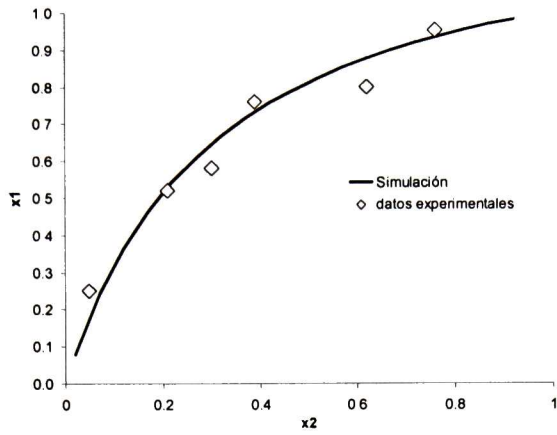


Figura 9. Resultados modelado polimerización en solución en un reactor tipo tanque.

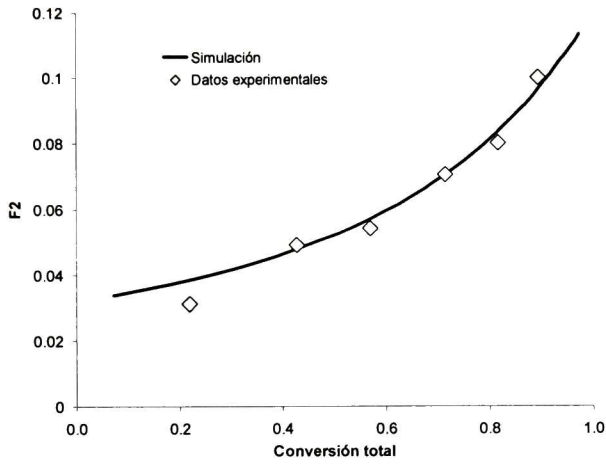
Como se observa en la figura anterior, el monómero 1 (AN) es mas reactivo, por lo que su fracción de conversión se incrementa en mayor orden de magnitud respecto al monómero 2 (AV), la fracción del monómero 2 en el polímero formado fue ajustada de tal manera que el valor obtenido corresponda a la especificación de diseño para este tipo de polímeros para aplicaciones industriales (fuente grupo CYDSA), la cual corresponde a un valor de concentración en la alimentación del 8.04 % en peso y una conversión total de los monómeros del 85%. Otra dato importante obtenido en la simulación desarrollada es el comportamiento del peso molecular promedio, el cual disminuye respecto al incremento de conversión debido a que para lograr estos niveles de productividad se requieren mayores concentraciones de iniciador lo cual provoca una mayor cantidad de centros activos pero de menor peso molecular.

5.2 Proceso de polimerización. Segunda etapa (validación del modelo).

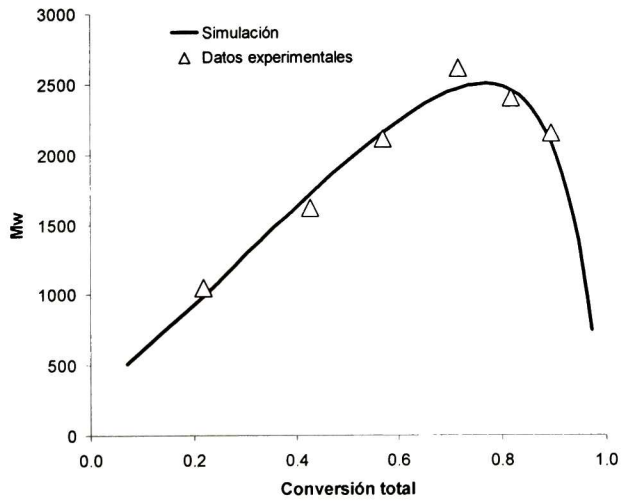
En la Figura 10 se muestran los resultados de experimentación de un reactor CSTR piloto, en donde la relación de solvente a monómeros es alta y donde los coeficientes del efecto gel pueden considerarse iguales a 1, estos resultados fueron comparados con el modelo matemático sin efecto gel, el cual presenta consistencia con los datos experimentales.



a)



b)



c)

Figura 10. Comparativo datos experimentales de un CSTR piloto. a) Fracción de conversión de AN vs VA, b) concentración de comonomero en el polímero, c) Peso molecular promedio.

5.3 Caso de estudio: Sistema industrial de copolimerización del AN-VA para aplicaciones en fibras acrílicas.

Una vez validado el modelo obtenido, éste se utilizó para realizar el análisis de un caso de estudio industrial y proponer mejoras para su desempeño. Este caso de estudio consta de un sistema de 3 reactores CSTR de polimerización en solución en serie (ver figura 11). En este sistema, los monómeros que no reaccionaron en la salida del 3er reactor son evaporados y reciclados al 1er reactor, donde cada reactor tiene una alimentación de iniciador disuelto en un solvente. Uno de los problemas de este sistema es la variabilidad en la uniformidad del polímero, esta situación es una desventaja para la producción de fibra acrílica ya que uno de los objetivos es crear polímeros con características uniformes. En la tabla 6 se presentan los resultados de la simulación respecto a los datos del caso estudio, los valores son similares, por lo que podemos realizar el análisis del sistema propuesto con un alto nivel de certeza.

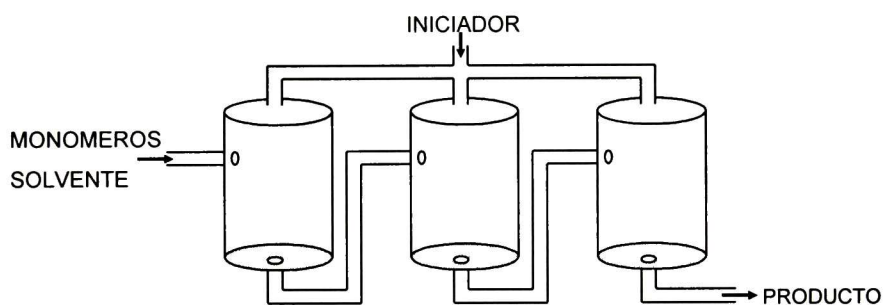


Figura 11. Sistema de reactores CSTR en serie (caso de estudio industrial).

Tabla 6. Resultados de las características del polímero producido y de parámetros de diseño del sistema real del caso de estudio industrial y de la simulación.

<i>Parámetro</i>	<i>3 CSTR en serie (sistema real)</i>	<i>3 CSTR en serie (simulación)</i>
<i>Tiempo de reacción, h</i>	11.60	11.8 hr
<i>Conversión total, %</i>	55	54
<i>Mw, g/mol</i>	26500	26300
<i>Concentración de comonomero en el polímero, %</i>	7.5	7.5
<i>Concentración de polímero en la descarga, %</i>	14	14

Del análisis desarrollado se sugirió una relación constante de monómeros en la alimentación de cada reactor, agregando a los reactores 2 y 3 una cantidad adicional de monómeros para reducir la variabilidad en la polidispersividad del polímero, tomando en consideración que con esto se eliminan las variaciones de la relación de monómeros alimentados a cada reactor debidas a las diferencias de reactividad entre los monómeros. En la tabla 5 se presentan los resultados obtenidos al comparar los datos del caso estudio con la modificación operativa propuesta, como se puede observar la calidad del producto basada en la uniformidad de la polidispersividad es mejorada en un alto porcentaje, ya que es prácticamente la misma a la salida de cada reactor.

Para este mismo sistema, se realizó la simulación de un reactor tubular considerando que dichos equipos reducen los costos de inversión y mantenimiento. Los resultados obtenidos en esta comparación (ver tabla 7) muestran que el reactor tubular puede ser una opción viable para este sistema. Específicamente, este sistema permite reducir un 67.33% el tiempo de producción del copolímero, obteniéndose resultados similares en conversión y concentración de comonómero en el polímero, así como mayores pesos moleculares promedio peso y concentración del polímero en la descarga, cabe mencionar que los datos del caso de estudio se modificaron mediante su cálculo en el modelo desarrollado con el objetivo de mejorar su operación.

Tabla 7. Resultados de las características del polímero producido y de parámetros de diseño del caso de estudio industrial y de la simulación en un reactor tubular.

<i>Parámetro</i>	<i>3 CSTR en serie (sistema real)</i>	<i>Reactor Tubular (simulación)</i>
<i>Tiempo de reacción, h</i>	11.60	3.79
<i>Conversión total, %</i>	68.80	68.9
<i>Mw, g/mol</i>	32590	33867
<i>Concentración de comonómero en el polímero, %</i>	9.20	9.81
<i>Polidispersividad (Mw / Mn)</i>	2.154	2.265
<i>Concentración de polímero en la descarga, %</i>	14.40	15.10

5.4 Análisis del sistema de polimerización en suspensión.

El sistema definido fue acrilonitrilo-acetato de vinilo-acido itacónico, el cual es un sistema distinto para el desarrollo de fibras precursoras de fibra de carbón o fibras con un

comportamiento térmico más sensible o mayor reactividad a menores temperaturas, tomando como base que los sistemas actuales para este tipo de fibras se basan principalmente en utilizar acrilato o metacrilato de metilo como comonomero y acido itacónico como termonómero. El acetato de vinilo presenta la propiedad de permitir obtener fibras con mayor plasticidad y tacto suave respecto a las que se obtienen con acrilato o metacrilato de metilo (Tapia y col., 2006), lo cual fue la base para producir fibras de carbón con tactos y características superficiales distintas, además que el presente estudio ha permitido definir y analizar de manera cuantitativa el sistema global de obtención de fibras de carbón, lo cual lo hace diferente respecto a los trabajos reportados a la fecha.

El proceso de fabricación de fibra de carbón se muestra en las Figuras 12 y 13.

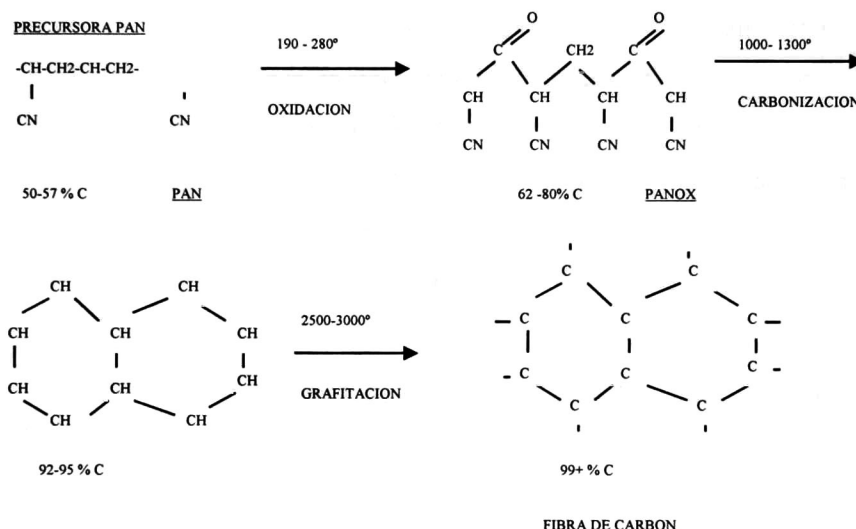


Figura 12. Proceso de fabricación de Fibra de Carbón (mecanismo de reacción).

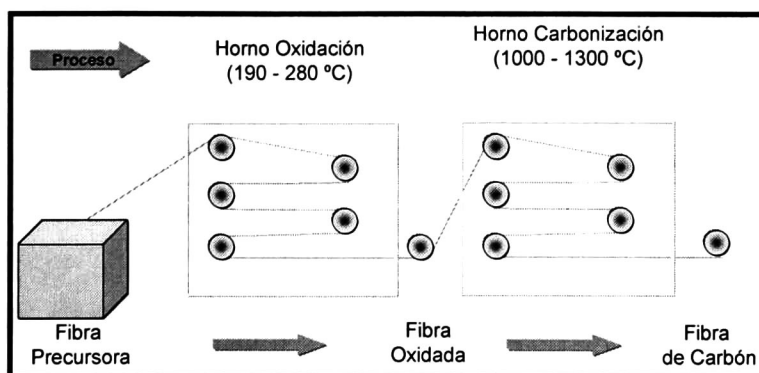


Figura 13. Proceso de fabricación de Fibra de Carbón.

Como se muestra en las figuras 12 y 13, el proceso de transformación de la fibra precursora a fibra de carbón implica un cambio en la estructura molecular de la fibra, debido primero a la oxidación de la misma lo cual permite obtener fibras de carbón de baja pureza y posteriormente mediante procesos a una alta temperatura y atmósfera inerte se logra cambiar la fibra a estar integrada por estructuras de carbono cristalino de alta pureza.

A continuación se describen los resultados del desarrollo experimental realizado a nivel laboratorio para la obtención de un polímero precursor de fibra de carbón (*Tapia y col. 2012*).

Para el desarrollo de las pruebas experimentales se realizaron los siguientes pasos:

1.- Selección del sistema de iniciadores.

Se encontraron varios artículos donde se reporta el uso de un sistema oxidoreducción, para este caso se determinó utilizar persulfato de amonio y bisulfito de sodio.

2.- Selección de condiciones de polimerización en un reactor tipo batch.

Se realizaron varias pruebas preliminares y un diseño de experimentos tipo ortogonal L_8 en búsqueda de las condiciones de polimerización adecuadas para obtener los objetivos planteados. Se utilizó un reactor de vidrio de 1 lt de 3 bocas.

5.5 Definición del diseño de experimentos (variables manipulables y variables de respuesta).

Las variables de respuesta son los parámetros que describen el comportamiento térmico del polímero (tabla 8), viscosidad específica, peso molecular, rendimiento y % de comonomero en el polímero formado.

Tabla 8. Parámetros DSC.

<i>Pico Máximo (°C)</i>
<i>Altura Pico Máximo (W/g)</i>
<i>Energía Total (J/g)</i>
<i>Límite Inferior integración (°C)</i>
<i>Límite Superior integración (°C)</i>

Las variables manipulables fueron las condiciones del proceso las cuales son: concentración de comonomero, relación solvente/monómeros, relación de catalizadores, temperatura de la reacción y concentración de termonómero.

Para la optimización del proceso de polimerización en suspensión se plantearon los siguientes objetivos y se comparan con los resultados obtenidos en la tabla 9.

Tabla 9. Objetivos y resultados obtenidos en las pruebas de polimerización para la obtención de polímeros precursores de fibras de carbón.

Objetivo	Resultado obtenido
Comportamiento térmico adecuado para su uso como polímero precursor. Mediante análisis DSC.	El comportamiento térmico obtenido con las mejores condiciones es similar al de una fibra precursora comercial.
Un buen rendimiento de polímero. Consideramos un buen rendimiento arriba del 80%.	El rendimiento obtenido fue del 82%.
Polímero con propiedades de precursor aceptables. Nos fijamos como meta que sus propiedades nos permitan obtener una fibra de propiedades mecánicas con al menos un 90% del valor de la fibra precursora comercial.	Se realizaron pruebas de hilatura y las propiedades de la fibra están en los valores establecidos como objetivo.
Evolución de la transformación del polímero en un proceso de oxidación térmica, similar al de una fibra precursora comercial.	Las pruebas de oxidación del polímero obtenido, presenta un proceso de transformación (cambio de color) similar al de una fibra precursora comercial.

Como se muestra en la tabla anterior, se pudo determinar las condiciones de proceso adecuadas para producir polímeros precursores de fibra de carbón.

En la figura 14 se muestran los resultados de las pruebas de oxidación realizadas al polímero precursor obtenido y se compara con el proceso de transformación presentado por un polímero acrílico textil comercial, evaluados en pruebas estáticas de oxidación a las mismas condiciones de temperatura en una mufla. La primera muestra de los polímeros corresponde al polímero sin tratamiento, posteriormente se aplicaron temperaturas de 220 °C, 230 °C, 240 °C y 250 °C, a medida que se incrementa la temperatura el polímero tiende a una coloración oscura.



Polímero estándar textil



Polímero precursor

Figura 14. Comparativo oxidación polímero textil vs. polímero precursor.

La velocidad de transformación del polímero precursor es mayor que la del polímero estándar, lo cual es evidenciado por el cambio de color y los resultados obtenidos en el análisis DSC. Posteriormente se realizó un desarrollo experimental combinando los resultados obtenidos de las pruebas de polimerización con las principales variables del proceso de hilatura que impactan en las características de una fibra precursora, con el objetivo de determinar de manera cuantitativa las principales variables sobre la obtención de fibras precursoras de fibras de carbón, lo que sirvió como base para el desarrollo de una nueva fibra precursora mediante el sistema reactivo elegido para este trabajo.

5.6 *Proceso de Hilatura. Primera etapa.*

Se realizó el diseño y construcción de un equipo de laboratorio para el proceso de hilatura en húmedo que puede ser utilizado para un proceso en seco, tomando como base reportes

de trabajos desarrollados anteriormente (*Tapia y col., 2006*). Sin embargo el diseño original se modificó, ya que de contener cuatro motores se rediseño para utilizar un solo motor y se usó chumaceras, poleas y bandas para la tracción completa del sistema. Se aseguró que después del sistema de acabado-lavado el filamento se pueda someter a estirajes entre 1.5 a 6 mediante cambios en la relación entre poleas de la transmisión del equipo, dicho valor es el apropiado para fibras poliméricas de acuerdo a los estudios realizados por *Tapia y col. 2006*. El sistema se muestra en la figura 15. Como se observa acorde a lo definido en el capítulo anterior, el sistema de secado de la fibra en este proceso puede ser sustituido o intercambiado por una plancha calefactora en lugar de un par de rodillos calefactores.

**VISTA SUPERIOR DE SISTEMA DE HILATURA
DISEÑO MODIFICADO**

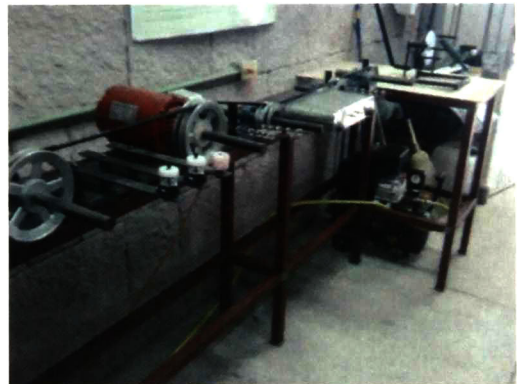
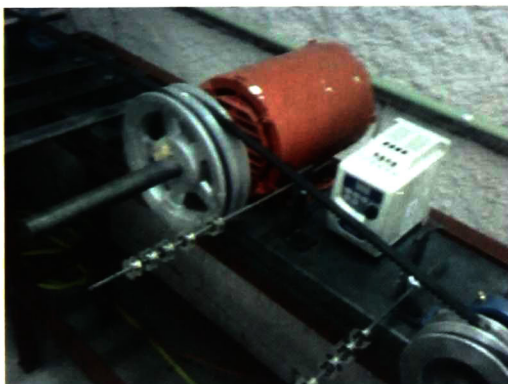
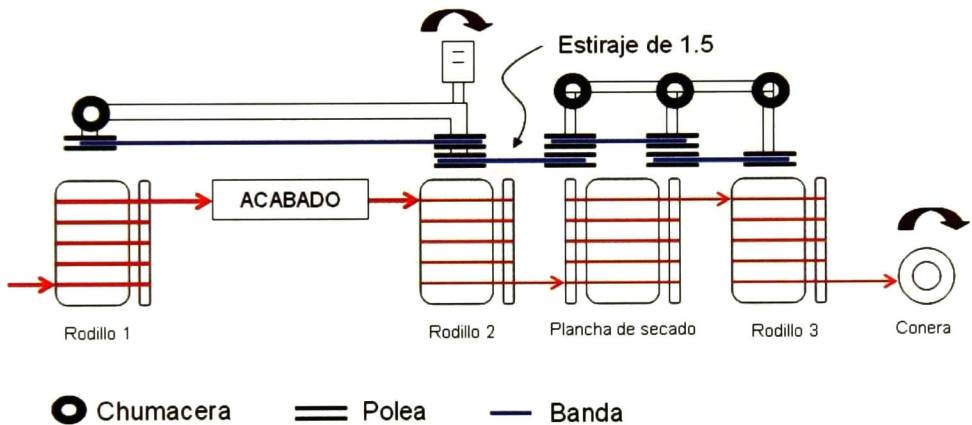


Figura 15. Diseño y construcción de Sistema de Hilatura

Para el sistema de acabado-lavado además de poder utilizar una tina de lavado, se implementó un dispositivo utilizado en la industria textil para la adición de acabados o

aditivos superficiales, el cual facilita la manipulación de sustancias, como colorantes, suavizantes, entre otros materiales. Dicho dispositivo se muestra en la figura 16.



Figura 16. Sistema para la incorporación de acabado en fibras

Para el sistema de secado (figura 17), se puede utilizar dos parrillas eléctricas, se diseñó un secador y se mandó fabricar en material de acero inoxidable.



Figura 17. Secador de acero inoxidable.

El sistema de hilatura fue evaluado mediante su uso para la obtención de fibras poliéster mediante pet virgen o reciclado obtenido de botellas y termoformas. Para lo anterior fue acoplado a la descarga de un extrusor tipo mono husillo y un secador de aire. Las condiciones de extrusión y de la hilatura fueron las siguientes (Tapia y col. 2014):

Tabla 10. Operation conditions for processing virgin and recycled PET.

Condition	Value
Residence time	10 minutes
Extrusion temperature	280 °C
First stretching	1.5 times
Second stretching	1.5 times
Drying temperature	120 °C
Spinning Speed	50 m/minute

Las condiciones de proceso utilizadas en la hilatura son similares a las que se utilizan en el proceso de obtención de fibra acrílica.

Los resultados de propiedades mecánicas de las fibras obtenidas mediante una máquina Instron (modelo 4011) acorde a la norma ASTM D 638-10 se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Mechanical properties of virgin and recycled PET fibers.

Property	Virgin PET Fiber	Recycled PET Fiber
Tensile Strength (Kg/cm ²)	140.5	220.0
Breaking Stress (Kg/cm ²)	82.2	42.2
Break Elongation (%)	6.96	5.00
Young's Modulus (Kg/cm ²)	5690	10500

Los resultados obtenidos son similares a lo reportado en otros trabajos similares, por lo que podemos concluir que el sistema de hilatura desarrollado cumple con los requerimientos de diseño y operación para la producción de fibras químicas textiles.

Las fibras de pet fueron caracterizadas por microscopia utilizando un microscopio óptico de barrido HITACHI TM-1000, en la figura 18 se muestran estos resultados.

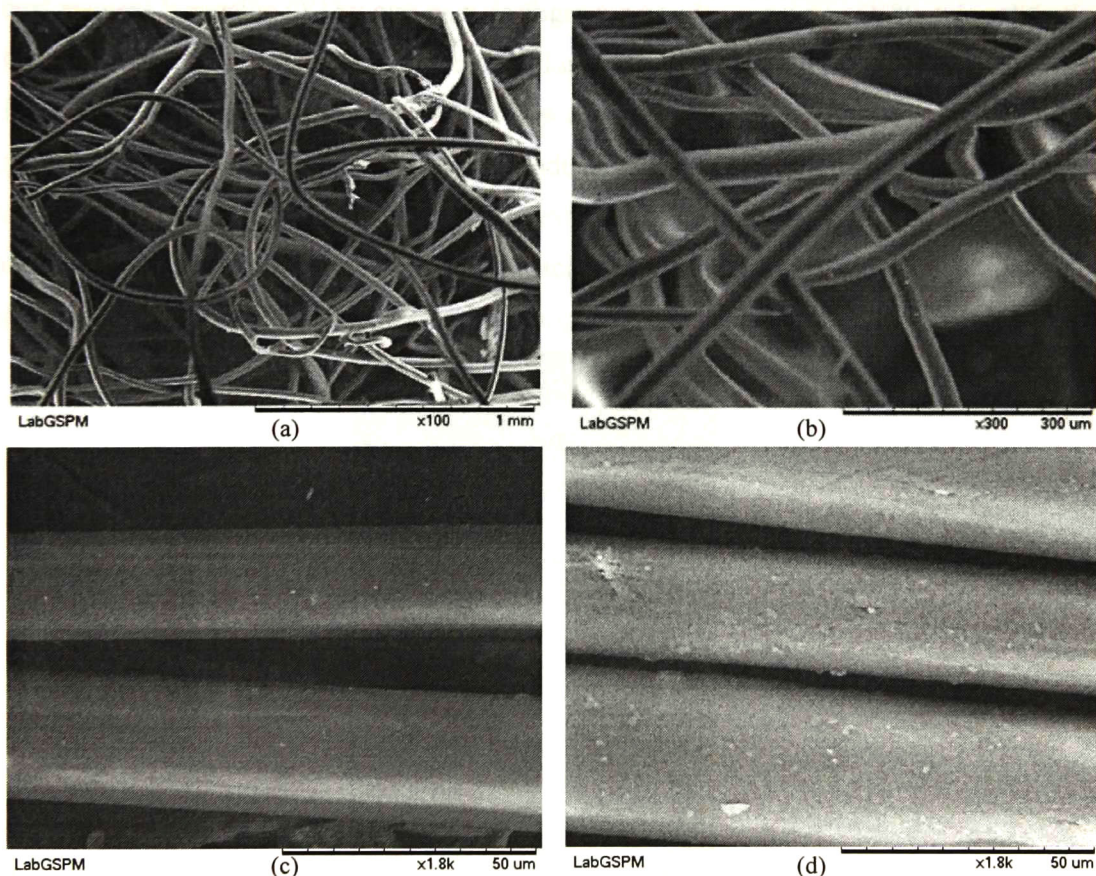


Figura 18. Micrographs of PET fibers obtained with, a,c) virgin PET and b,d) recycled PET.

Las diferencias en dimensiones y defectos en la superficie de las fibras son debidos a los diferentes valores de peso molecular de las materias primas utilizadas e índice de fluidez que presentan los polímeros durante su procesamiento. Estos resultados coinciden a lo que se obtiene al procesar polímeros acrílicos en procesos de extrusión e hilatura en húmedo.

Posteriormente se diseñó y construyó un prototipo para el análisis del proceso de coagulación, el equipo consta de una tina de 60 cm de longitud, con una guía la cual se utilizan para mantener los filamentos sumergidos, como medio de coagulación se utilizó una solución de dimetilformamida-agua, tomando como base que es el solvente que se utilizó para preparar la solución polímero-solvente que se utiliza en la extrusión (ver figura 8), La solución polimérica se extruye mediante una columna presurizada de PVC, adaptada a las condiciones necesarias para llevar a cabo el proceso, se realiza el control y monitoreo de la presión mediante un sistema de válvulas y un manómetro (M). Una de las válvulas se adaptó para mantener dentro de la columna el aire producido mediante un compresor, el cual ejercerá la presión (Y1) y otra para desfogar y controlar la presión (Y2). A la salida de la columna se encuentra el cono portaesprea. La columna presurizada permite el control del flujo del colodión que se hace pasar a través de una esprea que contiene orificios de 70 micras de diámetro. El nivel de presión depende de la cantidad del polímero y la viscosidad del colodión. De la tina de coagulación se extraen los filamentos formados mediante un rodillo con control de velocidad. A continuación se presenta una imagen de la columna presurizada (figura 19) y el esquema del prototipo de coagulación (figura 20).



Figura 19. Columna presurizada del prototipo de coagulación.

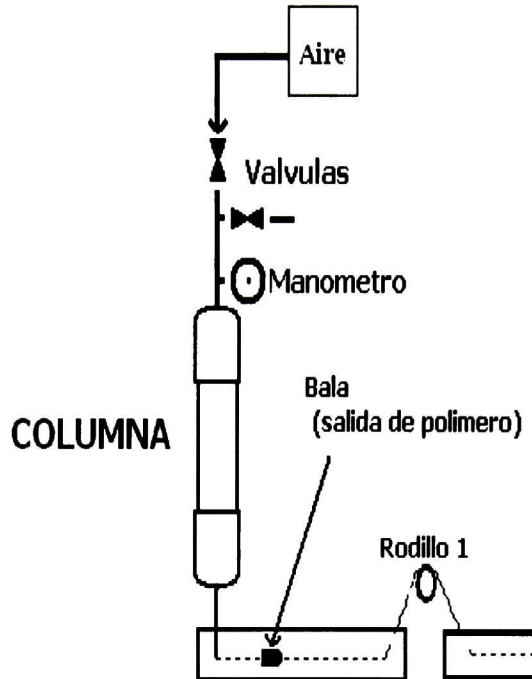


Figura 20. Prototipo de coagulación en húmedo

El rodillo 1 proporciona estiraje a la fibra según las relaciones entre las velocidades de salida de la solución polimérica de la espina y la velocidad tangencial del rodillo 1. En la Tabla 12 se presentan las condiciones de velocidad del indicador del motor que controla la velocidad del rodillo y las velocidades tangenciales del mismo.

Tabla 12. Condiciones de velocidad del indicador del motor y velocidades tangenciales del rodillo.

set point control	Rodillo 1	
Nivel	Lectura (rpm)	Vel. Tangencial (m/min)
10	26.8	2.27326176
20	50	4.24116
30	74	6.2769168
40	95.3	8.08365096
Diámetro R1 = 0.027m		

5.7 Pruebas preliminares de extrusión

A continuación se describe el procedimiento desarrollado en las pruebas.

1. La preparación de la solución polimérica consta de mezclar un solvente orgánico con polímero acrílico a una relación de 17 o 20%, mezclándolo continuamente y manteniéndola a una temperatura no mayor a 80°C, en baño maría.
2. Dejar disolver la solución polimérica en baño maría de 30 a 45 minutos después de su preparación.
3. La solución polimérica se introduce dentro de la columna de extrusión, se esperan 10 minutos, para que la solución llegue al principio de la esprea.
4. Posteriormente se añade aire a presión dentro de la columna de 1 a 2.0 Kg/cm, ya introducido el aire a la columna, se espera a que la solución pase por los orificios de la esprea y se derrame poco a poco fuera de esta.
5. Se introduce la parte final de la columna al liquido del baño de coagulación, se esperan unos cuantos segundos, esperando que la solución siga saliendo para después tomar la punta y hacerla correr por todo el baño hasta el rodillo 1.
6. Saliendo el conjunto de filamentos formados del rodillo 1 se hace desplazar dentro del agua caliente del baño de lavado, hasta el segundo rodillo.
7. El filamento se desplaza por la plancha varias veces para eliminar el exceso de humedad.
8. Cuando el filamento sale de la última pasada de la plancha se desplaza hasta esta el rodillo 3 para recolectar el hilo obtenido.

En la Tablas 13 y 14 se muestran las condiciones con las que se trabajó en algunas de las pruebas preliminares.

Muestra	Condiciones de Operación
1	Presión= 1.5 kg/cm ²
	Relación en peso DMF/H ₂ O baño de coagulación= 30/70
	Longitud baño de coagulación = 60 cm
	Temp. baño de lavado= 30°C
	Velocidad Motor motriz= 26.8 rpm
	Temp. plancha de secado= 100 °C
	% polímero en la solución polimérica= 15

Tabla 14. Condiciones de operación de la prueba preliminar 2

Muestra	Condiciones de Operación
2	Relación DMF/H ₂ O Coagulante= 30/70
	Longitud de contacto en baño coagulante 60 cm
	Presión= 1.75 kg/cm ²
	Temp. baño de lavado= 33°C
	Velocidad Motor motriz= 50 rpm
	Temperatura en área de secado= 100 °C
	% polímero en la solución polimérica = 15

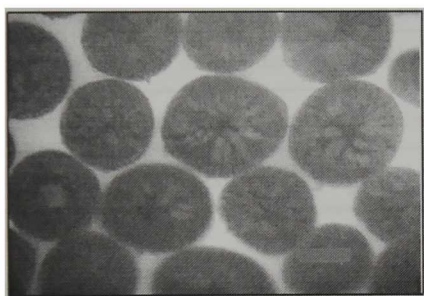
Tomando como base los resultados de las pruebas preliminares y los datos de condiciones de proceso reportadas en la bibliografía, se realizó un estudio experimental para identificar las variables de proceso que impactan en las principales propiedades físico-químicas de las fibras acrílicas obtenidas en una extrusión en húmedo. Las variables y condiciones evaluadas se muestran en la tabla 4. Para la determinación de las propiedades mecánicas se utilizó un Instron (modelo 4011), para la forma de los filamentos se realizó un estudio del corte transversal y para la porosidad un estudio del corte longitudinal, ambos análisis mediante un microscopio óptico.

5.8 *Análisis del sistema de hilatura en húmedo (segunda etapa).*

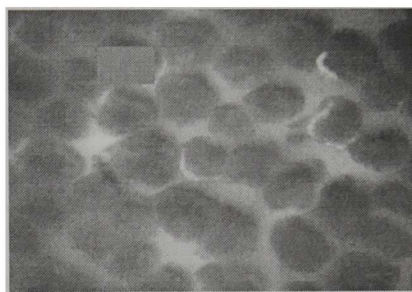
En la Figura 21 se presentan los resultados de las evaluaciones por microscopía óptica, de algunas de las pruebas realizadas respecto a la formación de la fibra (Tapia y col., 2015).

Como se observa, el corte transversal de los filamentos obtenidos en las pruebas realizadas es variado tomando en consideración que la forma de los orificios de las espreas utilizadas para extruir la solución polimérica en el baño de coagulación es redonda. Las formas incluyen desde una total forma irregular, arriñonada, formas huecas y en algunos casos se mantuvo la forma redonda respecto a la forma de los orificios de las espreas. La forma de los filamentos se debe a los procesos de transferencia de masa y calor que se producen en el fenómeno de coagulación, los cuales son provocados por los gradientes de temperatura y concentración entre la solución polimérica que se extruye y el baño de coagulación. La forma redonda implica una velocidad similar de formación y endurecimiento de los filamentos, lo que permite mantener esa estructura, una forma irregular es atribuida a un proceso de formación en el cual la velocidad de formación y endurecimiento presentan un

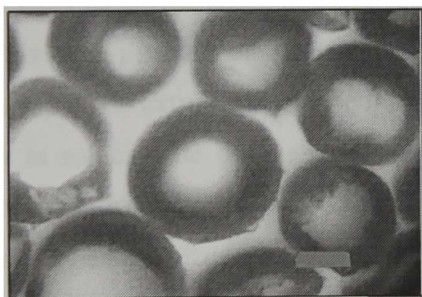
desequilibrio lo que impacta significativamente en la estructura de los filamentos. Los filamentos huecos son debidos a un endurecimiento rápido y una estructura rígida obtenida durante el proceso, lo cual conforme avanza la coagulación produce un acanalamiento en el interior de los filamentos debido al transporte de masa del solvente hacia el baño de coagulación. La forma arriñonada es la forma común de los filamentos acrílicos obtenidos en sistemas de extrusión en húmedo, la cual a pesar de la misma presenta propiedades mecánicas importantes en los filamentos para su uso en diversas aplicaciones textiles y técnicas, la forma arriñonada es debida a un proceso de formación y endurecimiento relativamente rápido, lo que provoca una abrupta contracción en la parte intermedia de los filamentos, asignado principalmente al proceso de transporte de masa y una estructura de los filamentos no muy rígida.



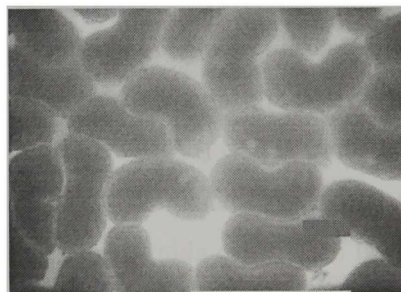
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 21. Cortes transversales de filamento acrílico obtenidos utilizando espreas con orificios circulares, a diferentes condiciones de coagulación. a) corte circular, b) corte forma irregular, c) corte circular con capa superficial sólida, d) corte transversal típico de fibra acrílica obtenida en proceso de hilatura en húmedo.

El diseño de experimentos realizado mediante el arreglo ortogonal L_{12} definido, fue evaluado estadísticamente para identificar el impacto de las condiciones de proceso sobre las variables de respuesta, este impacto se evalúa con la relación del impacto medio de cada condición de operación en las pruebas experimentales respecto al impacto promedio de todas las condiciones evaluadas, lo cual estadísticamente se relaciona con los valores de la distribución F de Fisher de probabilidad debido a que es una función de distribución de probabilidades para una relación de medias. En la Tabla 15 se presentan los resultados del análisis estadístico realizado respecto a la forma de los filamentos.

Tabla 15. Impacto en orden de magnitud de las variables críticas sobre la formación de los filamentos en el proceso de hilatura en húmedo para fibra acrílica

Variable de impacto (crítica)	Impacto en la formación de la fibra. Prueba distribución estadística F.
Concentración de solvente en la solución de polímero	16 veces respecto a la media
Temperatura del baño de coagulación.	6 veces respecto a la media
Concentración de solvente en baño de coagulación.	2 veces respecto a la media
Tiempo de residencia en coagulación.	4 veces respecto a la media

Los resultados del análisis estadístico muestran que para el caso de la formación de la fibra las variables críticas fueron las concentraciones del solvente en la solución de polímero y en el baño de coagulación, temperatura del baño de coagulación y tiempo de residencia. De lo anterior se pudo concluir que para obtener una forma de filamento similar a los orificios de la esprea de extrusión, se debe mantener un gradiente bajo de concentración de solvente entre la solución de polímero extruida y el baño de coagulación, de tal manera que la difusión del solvente hacia el baño de coagulación se realice de manera controlada y lenta, lo anterior se establece con una concentración de dimetilformamida de 70% en la solución de polímero y de 50% en el baño. Por otro lado para el caso de la temperatura del baño de coagulación esta se debe de mantener en su nivel bajo, debido al impacto que esta variable ha demostrado tener en la microestructura de los filamentos formados y en la velocidad de difusión del solvente. Al mantener baja la temperatura del baño de coagulación se tiene una mayor uniformidad estructural de las fibras. El tiempo de residencia de coagulación de las

fibras provoca cambios en la densidad y área superficial de los filamentos, lo cual tiene influencia directa sobre la forma del polímero solidificado.

En la Tabla 16 se presentan los resultados del análisis estadístico realizado respecto a las propiedades textiles o mecánicas de la fibra.

Las propiedades textiles de la fibra acrílica pueden mejorarse mediante el incremento de la relación de estiraje a la salida de la zona de lavado ya que esto favorece la orientación de la estructura del polímero formado. Incrementando el valor de la temperatura de secado se obtiene el mismo efecto sobre las propiedades textiles ya que afecta la orientación y microestructura de los filamentos. El impacto en la orientación y microestructura de los filamentos se identifica al observar como los filamentos se colapsan al aumentar la temperatura de secado.

Tabla 16. Impacto en orden de magnitud de las variables críticas sobre las propiedades textiles de los filamentos en el proceso de hilatura en húmedo para fibra acrílica.

Variable crítica	Impacto sobre las propiedades textiles
Relación de estiraje salida lavado.	7 veces respecto a la media
Temperatura de secado.	2 veces respecto a la media

En las Figuras 22 a 25 se presenta el impacto lineal identificado de algunas variables críticas sobre la forma del filamento y sus propiedades textiles. Se muestran resultados promedio de varias pruebas realizadas a cada nivel experimental de la variable crítica.

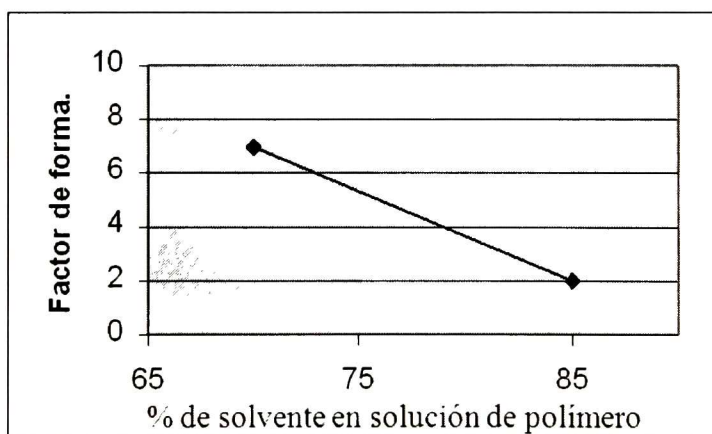


Figura 22. Impacto de la Conc. de solvente en la solución de polímero sobre el factor de forma de los filamentos formados.

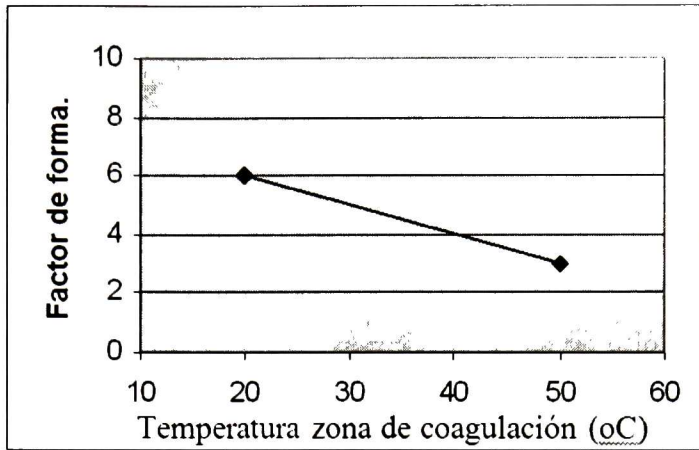


Figura 23. Impacto de la Temperatura del baño de coagulación sobre el factor de forma de los filamentos formados.

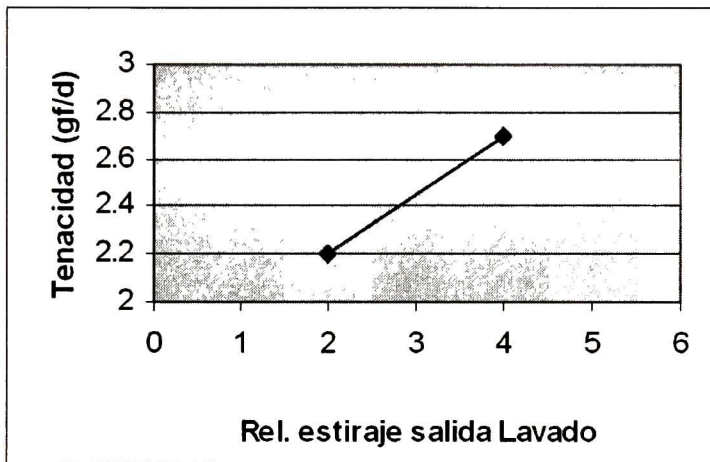


Figura 24. Impacto de la relación de estiraje a la salida de lavado sobre la tenacidad de los filamentos formados.

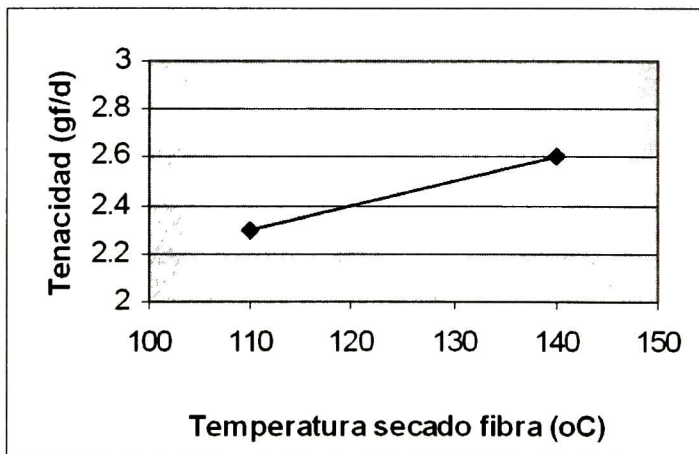


Figura 25. Impacto de la Temperatura de secado de la fibra sobre la tenacidad de los filamentos formados.

Posteriormente los resultados anteriores fueron extrapolados para la obtención de una fibra rectangular, obteniendo una excelente reproducibilidad. En las pruebas se utilizaron espreas con orificios rectangulares de 35 micras de ancho y 400 micras de largo. Las fibras rectangulares tienen la característica de presentar un mejor brillo que la fibra acrílica estándar, debido al grado de reflexión de la luz que se provoca sobre las caras planas del filamento y una mayor resistencia de los filamentos a la deformación al ser doblados, por lo cual este tipo de fibras se utilizan en aplicaciones de imitación de pelo de animal en la fabricación de juguetes y prendas de peluche. La Figura 26 muestra el corte transversal de las fibras rectangulares obtenidas al aplicar las condiciones óptimas determinadas.



Figura 26. Corte transversal de filamentos obtenidos en pruebas realizadas con una esprea rectangular.

5.9 Análisis del proceso de coagulación de los filamentos en un proceso tradicional de obtención de fibra acrílica.

Con el objetivo de explicar los fenómenos involucrados en la formación de los filamentos, se realizó el modelado matemático del sistema de coagulación de la fibra en el proceso de hilatura, basados en los procesos de transporte que se presentan en este sistema, el planteamiento del modelo tomó como base los resultados del diseño de experimentos, su análisis estadístico y las pruebas de caracterización desarrolladas anteriormente en este trabajo sobre la etapa de coagulación. Posteriormente se validó el modelo mediante valores obtenidos experimentalmente en el prototipo de coagulación desarrollado previamente en este trabajo.

Para explicar el fenómeno que controla la formación de los filamentos, se ha diseñado el siguiente experimento:

Como se mencionó en el párrafo anterior se trabajó con la zona de coagulación, para esto se utilizó la columna de alimentación de solución polimérica (figura 20) controlando a presión constante, al final del tanque se tiene un portaespreas con una esprea que tiene 50 orificios de 70 micras de diámetro para hacer pasar la solución polimérica a través de ella, se utilizó un baño de coagulación con una solución a concentración solvente-agua fija. A la salida del baño de coagulación se tiene un rodillo que puede ser controlado a velocidad variable. Este rodillo se utiliza para proyectar la fibra formada a la salida de la esprea a través del baño hasta la salida del mismo a diferentes tiempos de residencia. Se establece una recirculación lenta mediante una bomba y un agitador colocado en un extremo del baño para mantener condiciones de concentración constante a lo largo del baño de coagulación.

Las fibras obtenidas a la salida del baño fueron evaluadas en tres condiciones diferentes, la primera dejando secar los filamentos a temperatura ambiente, secados en una estufa y lavados y secados en una estufa. Las propiedades que se evaluaron en las fibras (variables de respuesta) son: Forma de los filamentos, porosidad, propiedades mecánicas y % de inchamiento (% de agua+DMF en la fibra). Para encontrar información sobre el fenómeno de formación, se analizaron condiciones experimentales bajo la siguiente estrategia: se mantuvieron constantes las variables que no afectan el proceso y 3 de las cuatro de las variables de impacto, para analizar la otra a diferentes valores en un rango de experimentación para obtener los comportamientos y tendencias entre las variables de respuesta y la de impacto, para posteriormente relacionar con los fenómenos de transporte que gobiernan el proceso.

Del diseño de experimentos (tabla 15) se observa claramente el impacto del transporte de energía debido a que la variable temperatura del baño de coagulación afectó de manera muy relevante respecto a todas las demás variables, ya que debe mantenerse a la menor temperatura posible independientemente de la temperatura de la solución polimérica para el rango de temperaturas manejado, o sea que el transporte de energía debe ser drástico dentro del baño de coagulación, mediante el manejo de un gran valor de gradiente de temperatura. De lo anterior se mantuvo el sistema a temperatura constante aproximadamente de 20 °C para el baño de coagulación y la solución polimérica, para mantener constante el flujo de

energía en todas las pruebas y no impactar en el flujo de masa. De la misma manera, el transporte de materia es de vital importancia en el proceso de formación de los filamentos, pero a diferencia del transporte de energía el análisis indica que debe mantenerse un gradiente de concentración bajo entre la solución polimérica y el baño de coagulación, además de requerir tiempos cortos de residencia en el proceso, o sea que la fuerza impulsora de transporte de masa debe ser controlada de manera gradual o lenta.

5.10 Modelado y análisis del proceso de coagulación de los filamentos.

Respecto al análisis aplicado a la formación de los filamentos, se modeló el proceso de transporte de masa en el baño de coagulación para predecir el comportamiento de la concentración de solvente en los filamentos a lo largo del baño de coagulación y se realizó la comprobación de la condición establecida en trabajos anteriores para mantener la forma de los filamentos respecto la forma de los orificios de las espreas, la cual define que el flujo del solvente hacia fuera de los filamentos es igual al flujo de no solvente (agua) hacia el interior de los mismos (*Ismail y col.,2008; Rahman y col.,2007; Sobhanipoura y col.,2011,Paul, 2003; Paul, 1978; Han y Segal, 1970; Ziabicki,1976;Wu y Paul,1978; Cheon y Wang,1996*), con la diferencia principal que en el presente trabajo los resultados se presentan en forma cuantitativa. Dentro de la bibliografía no se ha encontrado algún modelo que describa la formación de los filamentos en hilatura en húmedo, ya que el sistema es complejo. La mayoría de los modelos planteados a la fecha determinan las tasas de difusión tanto de solvente y no-solvente dentro del filamento, en el baño de coagulación y en la solución polimérica (*Chen y col., 2007*). Tales estudios enfocados a cómo es el cambio de la concentración con respecto al tiempo y cuáles son los coeficientes de difusión variando la temperatura. Los sistemas de coagulación son considerados en sistemas de coordenadas cilíndricas, ya que se supone que la forma de la sección transversal del filamento es circular. Pero los mismos estudios, han mostrado que la forma puede depender de la temperatura y las composiciones tanto de la solución de hilar como de la solución coagulante, lo cual corresponde con lo obtenido en el presente trabajo. Para el modelo desarrollado en este trabajo se planteó lo siguiente:

Considerando los filamentos cilíndricos de longitud infinita, el transporte de masa de solvente (Dimetilformamida) en todas direcciones, pero de mayor orden de magnitud en

la dirección axial respecto a las coordenadas radial y angular por las dimensiones del sistema, la ecuación de balance de materia para el solvente en coordenadas cilíndricas a través de los filamentos se reduce a la siguiente expresión:

$$\text{Ec. 56.} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

Donde c es la concentración, t tiempo, z la coordenada axial y D es la difusividad del solvente. La ecuación anterior se fundamenta en considerar un sistema diluido en el solvente, debido a las concentraciones que se logran en el filamento durante en el proceso de coagulación en el baño que contiene la solución dimetilformamida(DMF)-agua, lo cual implica considerar un transporte de solvente por difusión hacia el baño de coagulación mediante la expresión de la ley de Fick para el flujo total de masa por unidad de tiempo y área. Para resolver el balance de materia se consideran dos condiciones de frontera en la dirección axial y una condición inicial, las cuales se presentan a continuación:

c.f.

$$\begin{aligned} z = 0 & \quad c = C_0 \\ z \rightarrow \infty & \quad c = C_\infty \end{aligned}$$

c. i.

$$t = 0 \quad c = C_\infty$$

Donde C_0 es la concentración de DMF de la solución polimérica a la salida de la espina donde $z = 0$, C_∞ es la concentración en los filamentos a la salida del baño de coagulación considerada donde $z \rightarrow \infty$ por el orden de magnitud de la longitud de los filamentos respecto al diámetro de los mismos, esta concentración alcanza el equilibrio y es igual a la concentración de la solución del baño debido a su dimensión. La condición inicial representa que al inicio se tiene una concentración igual a la concentración del baño de coagulación a lo largo del dominio de análisis. Estas condiciones permitieron utilizar una solución analítica para el modelo mediante la técnica de similaridad, a continuación se describe la metodología desarrollada.

Definiendo un cambio de variable en términos de la siguiente expresión:

Ec. 57. $\eta = \frac{z}{\delta(t)}$

Donde $\delta(t)$ es una función respecto al tiempo la cual se determina tomando como base las características del problema, esta función se describe posteriormente en el desarrollo.

Se sustituye la nueva variable en la ecuación diferencial parcial con el objetivo de simplificarla a una ecuación diferencial ordinaria.

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial c}{\partial \eta}\right) \left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\partial \left(\frac{z}{\delta(t)}\right)}{\partial t} = \frac{-z\delta'}{\delta^2}$$

Donde δ' es la derivada de δ respecto al tiempo.

Sustituyendo,

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial c}{\partial \eta}\right) \left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial c}{\partial \eta}\right) \left(\frac{-z\delta'}{\delta^2}\right) = \left(\frac{\partial c}{\partial \eta}\right) \left(\frac{-\eta\delta'}{\delta}\right)$$

Sustituyendo para la parte difusiva en la ecuación de balance:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right) = \left(\frac{\partial c}{\partial \eta}\right) \left(\frac{\partial \eta}{\partial z}\right)$$

$$\text{Donde } \left(\frac{\partial \eta}{\partial z}\right) = \frac{1}{\delta}$$

Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right) = \left(\frac{\partial c}{\partial \eta}\right) \frac{1}{\delta}$$

Para la segunda derivada:

$$\left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial \eta}\right) \left(\frac{\partial \eta}{\partial z}\right) \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial \eta}\right) \frac{1}{\delta} \left(\frac{\partial c}{\partial \eta}\right) \frac{1}{\delta} = \left(\frac{\partial^2 c}{\partial \eta^2}\right) \left(\frac{1}{\delta^2}\right)$$

Sustituyendo en la ecuación diferencial de balance,

$$\left(\frac{\partial^2 c}{\partial \eta^2}\right) + \left(\frac{\eta\delta\delta'}{D}\right) \left(\frac{\partial c}{\partial \eta}\right) = 0$$

Se puede demostrar que $\frac{\eta\delta\delta'}{D} = 2$ y $\delta = \sqrt{4Dt}$

Arreglando la ecuación diferencial parcial a ordinaria,

$$\left(\frac{d^2c}{d\eta^2}\right) + 2\eta\left(\frac{dc}{d\eta}\right) = 0$$

Definiendo $P = \frac{dc}{d\eta}$

$$\frac{dP}{d\eta} + 2\eta P = 0$$

$$\frac{dP}{P} = -2\eta d\eta$$

$$\ln P = -\eta^2 + C$$

$$P = C1 \exp(-\eta^2)$$

Como $P = \frac{dc}{d\eta}$

$$\frac{dc}{d\eta} = C1 \exp(-\eta^2)$$

$$dc = C1 \exp(-\eta^2) d\eta$$

Aplicando C.F.

$$\int_{C_0}^C dc = \int_{\eta=0}^{\eta} C1 \exp(-\eta^2) d\eta$$

$$C - C_0 = C1 \int_0^{\eta} e^{(-\eta^2)} d\eta$$

$$C - C_0 = C1 \int_0^{\eta} e^{(-\eta^2)} d\eta$$

Usando la segunda condiciones de frontera

$$\int_{C_0}^{C_{\infty}} dc = C1 \int_0^{\infty} e^{(-\eta^2)} d\eta$$

$$C_{\infty} - C_0 = C1 \int_0^{\infty} e^{(-\eta^2)} d\eta$$

$$C1 = \frac{C_{\infty} - C_0}{\int_0^{\infty} e^{(-\eta^2)} d\eta}$$

De tablas $\int_0^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ por lo tanto

$$C_1 = \frac{C_{\infty} - C_0}{\frac{\sqrt{\pi}}{2}}$$

Substituyendo la constante en el perfil tendremos

$$C - C_0 = \frac{C_{\infty} - C_0}{\frac{\sqrt{\pi}}{2}} \int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta$$

De tablas $\frac{1}{\frac{\sqrt{\pi}}{2}} \int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta = erf(\eta)$

Ec. 58. $\frac{C - C_0}{C_{\infty} - C_0} = erf(\eta) = erf\left(\frac{z}{\sqrt{4Dt}}\right)$

Se consideró una difusividad de 0.022 cm²/s calculada por la teoría de Chapman Enskog (ecuación de Wilke), el cual coincide con lo reportado en trabajos realizados sobre este sistema.

El modelo fue validado experimentalmente mediante las pruebas descritas en párrafos anteriores, se realizaron pruebas de reproducibilidad repitiendo las pruebas 5 veces para incrementar la masa de las muestras evaluadas analíticamente, el error experimental promedio fue del 9% respecto a los valores determinados en pruebas evaluadas sin repeticiones, el error se determinó con la siguiente ecuación:

Ec. 59. $\% error = \left(\frac{medición anterior - actual}{actual} \right) * 100$

La medición anterior se refiere a la prueba realizada sin repeticiones y la actual a la efectuada con repeticiones.

A continuación en la figura 27 y 28 se muestran los datos experimentales obtenidos en las pruebas y en las figuras 29 y 30 los resultados de la comparación de los datos experimentales respecto al modelo desarrollado.

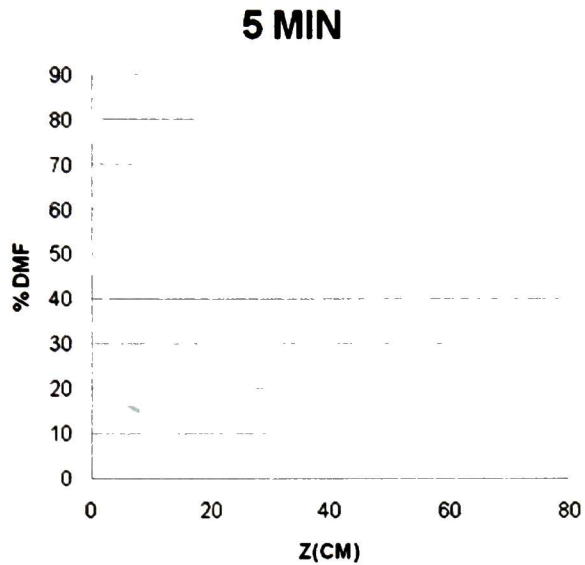


Figura 27. Datos experimentales de concentración de solvente en los filamentos a los largo del baño de coagulación, obtenidos a los 5 minutos de prueba.

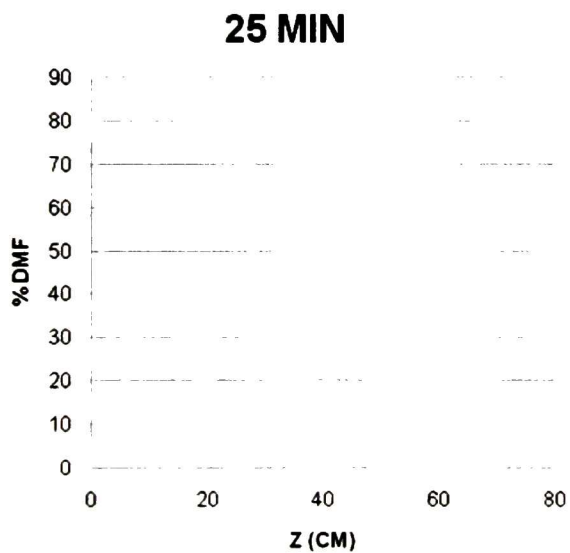


Figura 28. Datos experimentales de concentración de solvente en los filamentos a los largo del baño de coagulación, obtenidos a los 25 minutos de prueba.

5 minutos

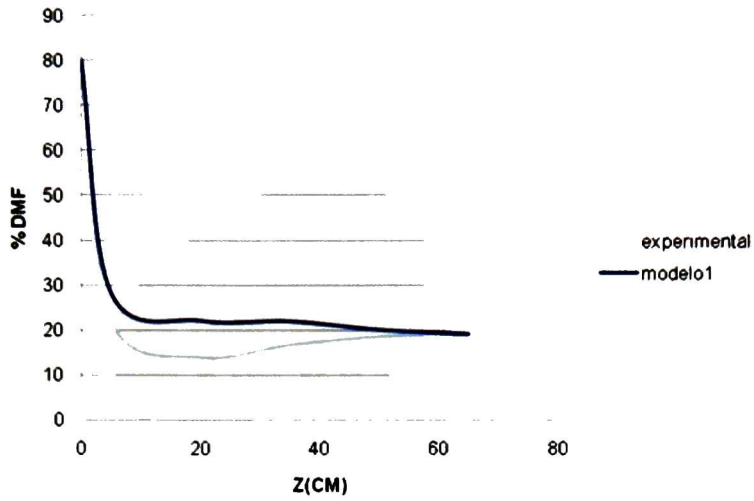


Figura 29. Validación del modelo con muestras tomadas a los 5 minutos de prueba.

25 minutos

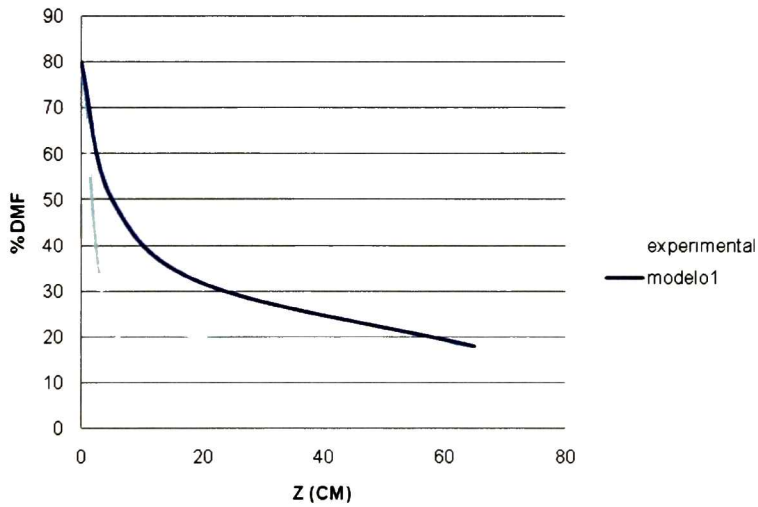


Figura 30. Validación del modelo con muestras tomadas a los 25 minutos de prueba.

Como se puede observar en las figuras 29 y 30, el modelo presenta mejores predicciones de la concentración de solvente en los filamentos a lo largo del baño de coagulación cuando se evalúa a tiempos cortos de prueba, debido a que el modelo a medida que aumenta el tiempo tiende a perfiles con menos curvatura.

La comprobación de la condición establecida en trabajos anteriores para mantener la forma de los filamentos respecto la forma de los orificios de las espreas, la cual define que el flujo del solvente hacia fuera de los filamentos es igual al flujo de no solvente hacia el interior de los mismos se realizó de la siguiente manera:

El flujo se determina midiendo el peso de la muestra tomada a la salida del baño de coagulación (a los 10 minutos, repetida 5 veces), se determina la masa de solvente mediante su concentración y la diferencia de pesos representa el peso de no solvente. Las pruebas consideran la variación del tiempo de residencia en el baño de coagulación en el rango de 2 a 4 segundos (intervalo de impacto determinado en el diseño de experimentos). Los gradientes de temperatura y concentración se mantuvieron constantes y en sus niveles óptimos en las pruebas, para eliminar el efecto de estas variables en la formación de los filamentos y con esto evaluar únicamente el efecto del tiempo de residencia. A continuación en la figura 31 se presentan los resultados de la pruebas realizadas.

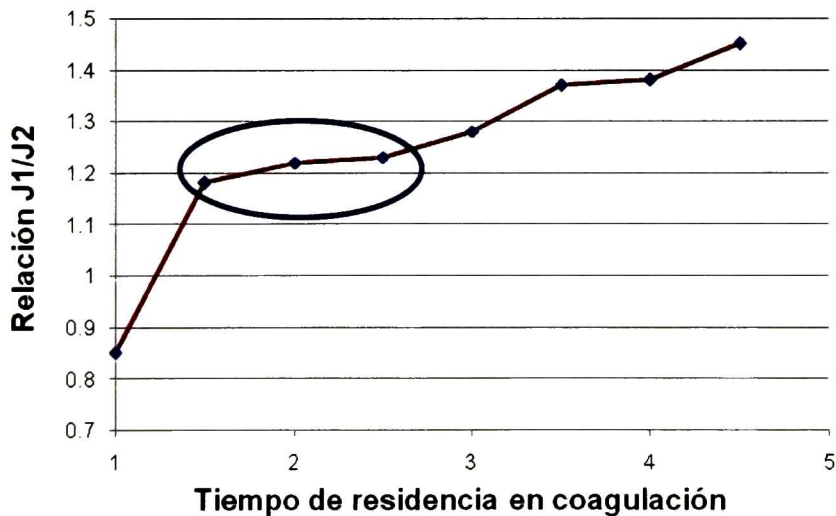


Figura 31. Análisis del impacto del tiempo de residencia en la relación de flujos (solvente/no solvente).

La región señalada en la figura 31 muestra el rango de variación del tiempo de residencia durante el cual se mantiene la forma redonda de los filamentos. A medida que el tiempo de residencia se incrementa el flujo de solvente hacia el baño de coagulación se incrementa. La conclusión mostrada no coincide con lo establecido teóricamente por otros autores, por ejemplo Sobhanipoura y col. (2011), aunque ellos lo definen para el sistema DMSO-AN-AM el cual presenta diferencias en la solubilidad del DMSO en agua, respecto al DMF. En la figura, se observa que en la región de operación durante la cual el transporte de masa de solvente hacia el baño y de no solvente al interior de los filamentos se mantiene constante, se puede controlar la forma de los filamentos, aunque el flujo de solvente es mayor respecto al de no solvente, esto debido principalmente por la mayor velocidad de difusión del solvente hacia el baño sobre todo al inicio del proceso de coagulación donde los filamentos presentan un aspecto de gel con menor consistencia.

5.11 Análisis y determinación de las mejores condiciones de proceso para el control del comportamiento térmico y propiedades mecánicas.

Para utilizar fibra acrílica en la fabricación de una fibra de carbón, requiere de determinadas características especiales, como son: alta tenacidad, bajo nivel de impurezas, nivel de porosidad bajo, composición química que favorezca la permeabilidad de la fibra, disminución de temperatura de fusión y peso molecular promedio alto. El comportamiento térmico de la fibra se evalúa mediante un DSC, el cual determina la velocidad y temperaturas de los cambios en la estructura química de la fibra. Otra manera de evaluar la calidad de una fibra precursora es mediante pruebas de oxidación en las que las variables son temperatura, tiempo de residencia y densidad de la fibra oxidada. Para fibras oxidadas y carbón, mayor densidad representa mayor pureza/calidad.

A continuación se describen los resultados de un desarrollo experimental realizado a nivel laboratorio para la obtención de una fibra precursora (*Tapia y col. 2012*):

Como materia prima se utilizó el polímero desarrollado en el presente trabajo en la etapa de análisis del sistema de polimerización en suspensión.

Se utilizó el equipo de hilatura construido durante la presente investigación para la evaluación del proceso de obtención de la fibra precursora.

Posteriormente se realizó un desarrollo experimental combinando los resultados obtenidos de las pruebas de polimerización en suspensión, descritas en la etapa de análisis del sistema de polimerización, con las principales variables del proceso de hilatura que impactan en las características de una fibra precursora con el objetivo de determinar de manera cuantitativa las principales variables sobre la obtención de fibras precursoras de fibras de carbón.

Para identificar las diferencias en el comportamiento térmico entre una fibra estándar textil y una fibra precursora se realizó un análisis DSC (figura 32), los resultados obtenidos se muestran a continuación:

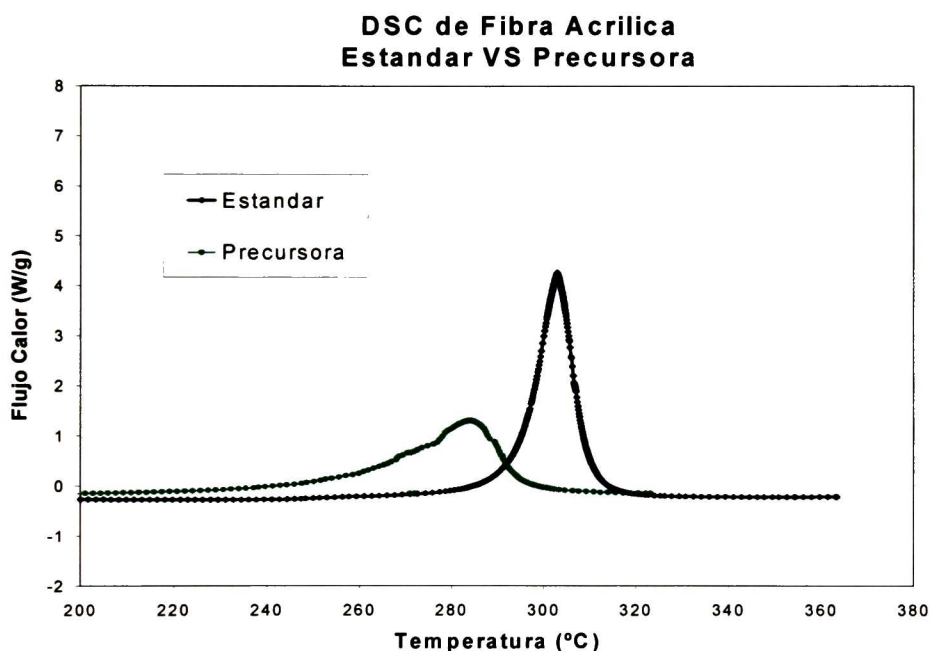


Figura 32. Datos puntuales de los DSC de la fibra estándar VS precursora comercial:

Para modificar el comportamiento térmico de una fibra y ajustarlo a un comportamiento similar al de una fibra precursora comercial es necesario ajustar las características físico-químicas, por ello el diseño de experimentos desarrollado se enfocó a encontrar los efectos de cada una de las variables del proceso de polimerización e hilatura sobre el DSC. Se efectuó un diseño tipo ortogonal L_{16} para analizar una gran cantidad de variables con el mínimo de recursos. Del diseño de experimentos se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 17.

Tabla 17. Variables de impacto en las principales características de un análisis DSC.

<u>Variables de impacto en la temperatura del pico máximo.</u>	<u>Variables de impacto en la altura del pico máximo (W/g).</u>	<u>Variables de impacto en la energía total (J/g).</u>
1.- Temperatura de secado de la fibra Optimo: Minimizar temperatura de secado 2.- Estiraje en 2da Zona Optimo: 2.5 3.- % Terpolimero Optimo: Mayor a 1.0 %	1.- Sólidos en dope: Optimo: 20% 2.- % Comolimero Optimo: 5.6 % 3.- Temperatura de secado de la fibra Optimo: Minimizar la temperatura de secado 4.- % de solvente en fibra Optimo: Menor a 1%. 5.- % Terpolimero Optimo: Mayor a 1.0 %	1.- Sólidos en dope Optimo: 20% 2.- % Solvente en fibra Optimo: Menor a 1% 3.- Temperatura del dope Optimo: 70 °C.

En base a los resultados del análisis estadístico realizado al diseño de experimentos tomando como base la prueba de la distribución de probabilidades F, se estableció realizar una evaluación óptima de la reacción e hilatura, a continuación se presentan los valores de las variables manejadas y resultados obtenidos: pH del Reactor 2.5, viscosidad Especifica (cp) 0.449, % Copolímero AV 6, Temp. secado polímero (°C) 120, Sólidos en la solución polimérica (dope) (%) 20, Temperatura de la solución polimérica (°C) 80, Conc. de solvente en el baño de coagulación (%) 40, Estiraje salida lavado 1.84, Estiraje en 2da zona 3.64, Solvente residual en fibra (%) 0.42, Temp. secado de fibra (°C) 120. La fibra obtenida presentó el comportamiento térmico mostrado en la figura 33:

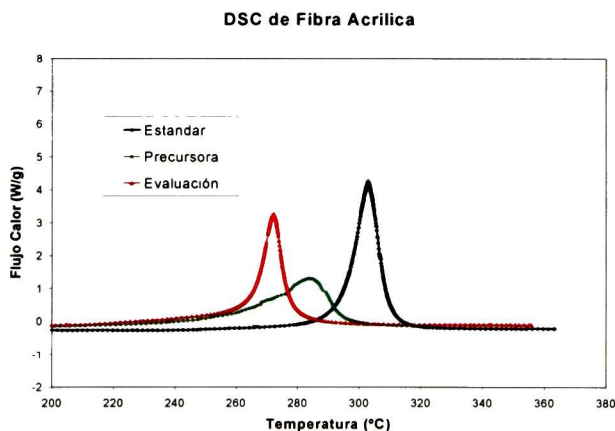


Figura 33. Resultados análisis DSC para fibra estándar textil, precursora comercial y la Fibra desarrollada.

Como se observa en la figura la fibra desarrollada presenta un inicio de reacción al incremento de la temperatura muy similar a la fibra precursora comercial, aunque su velocidad de reacción es mayor ya que muestra un pico de menor amplitud, esto representa una oportunidad para reducir el tiempo de su procesamiento durante la etapa de oxidación. Se realizaron evaluaciones de oxidación de las fibras teniendo los siguientes resultados: con un mismo perfil de temperaturas se alcanzó una densidad mayor con la fibra desarrollada lo cual indica mayor pureza en la fibra oxidada. La figura 34 muestra los resultados de los ensayos de oxidación estáticos realizados en una mufla con las diferentes fibras analizadas, en la figura en orden de izquierda a derecha, se muestran las muestras sometidas durante 23 minutos a temperaturas de 220 °C, 225 °C, 230 °C, 240 °C y 250 °C respectivamente.

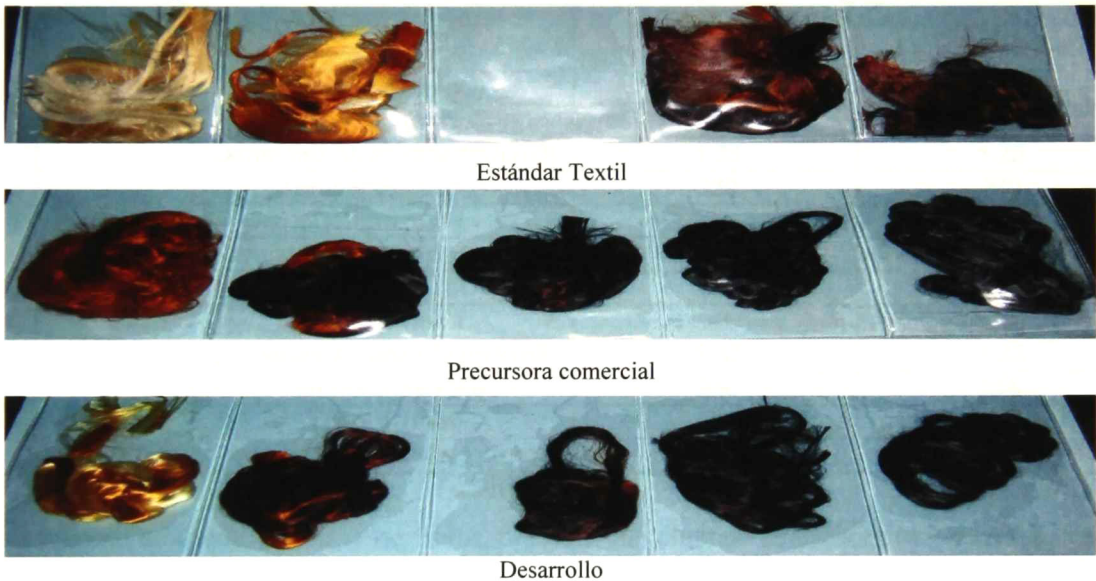


Figura 34. Resultados pruebas de oxidación realizadas a una fibra estándar textil, fibra precursora comercial y la fibra desarrollada.

El cambio de coloración (oxidación) del desarrollo es muy similar a la fibra precursora comercial. Posteriormente se realizó una caracterización de las microfibras mediante el análisis de densidad, diámetro de filamentos, dinamometría, microscopia electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X. Podemos concluir que la fibra desarrollada es una opción para la producción de fibras precursoras de fibras de carbón, presentando algunas ventajas que pueden ser evidenciadas por su rápida respuesta en el proceso de oxidación y el aspecto suave de estas fibras respecto a la comercial, lo cual representa la posibilidad de nuevas aplicaciones de este tipo de productos.

Posteriormente se continuó desarrollando pruebas de oxidación estáticas con el objetivo de

mejorar las características de las fibras oxidadas mediante cambios en el tiempo y temperatura de cada paso de oxidación. Se desarrollaron pruebas en 3 y 4 pasos de oxidación en un rango de temperaturas entre 220 y 245 oC. Se aplicaron tiempos de oxidación entre 23 y 55 minutos en cada paso. De las pruebas anteriores se ha determinado que la fibra desarrollada debe trabajarse en la primera etapa de oxidación a temperaturas entre 220-230 oC debido a que mayores temperaturas la fibra se quema, concluyendo que la temperatura inicial de oxidación debe ser 225 oC y la temperatura final de 245 oC.

En la tabla 18 se presentan los resultados de las pruebas de oxidación aplicadas a la fibra desarrollada respecto la fibra precursora comercial.

Tabla 18. Evaluación de pruebas de oxidación acumuladas.

Etapa	Variable	Comparativo	
		Prueba	Precursora
1er. Paso	Temperatura (oC)	225	225
	Tiempo (min)	23	23
	Densidad Alcanzada (gr/cm3)	1.25	1.25
2do. Paso	Temperatura (oC)	230	230
	Tiempo (min)	23	23
	Densidad Alcanzada (gr/cm3)	1.30	1.30
3er. Paso	Temperatura (oC)	235	235
	Tiempo (min)	23	23
	Densidad Alcanzada (gr/cm3)	1.35	1.33
4to. Paso	Temperatura (oC)	245	245
	Tiempo (min)	23	23
	Densidad Alcanzada (gr/cm3)	1.37	1.35

El proceso de oxidación entre las fibras, presenta una cinética de carbonización en función de su cambio de densidad idéntico en las dos primeras etapas, posteriormente la fibra desarrollada muestra mayores valores de densidad lo cual indica un mayor nivel de carbonización en un menor tiempo.

A continuación se presenta en la figura 35 los resultados de un análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM) aplicado a la fibra precursora desarrollada antes de ser oxidada.

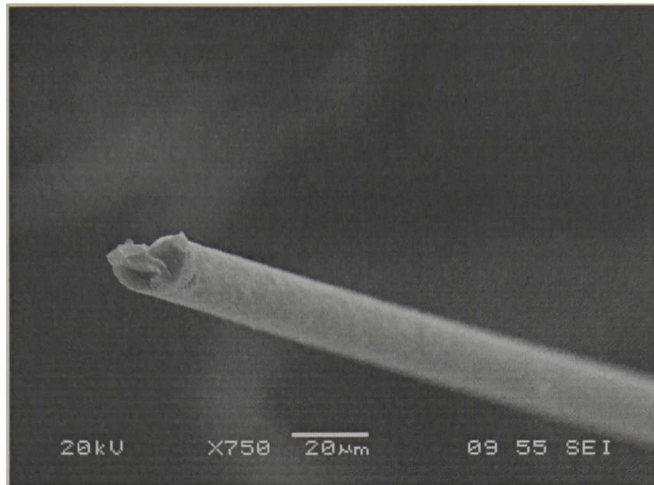


Figura 35. Análisis SEM de la fibra precursora desarrollada antes de ser sometida a un proceso de oxidación.

La forma arriñonada del corte transversal es típico de una fibra acrílica. El diámetro de los filamentos es alrededor de 20 micras.

En las figuras 36 a 39 se presentan los resultados del análisis SEM aplicado a la fibra precursora desarrollada durante el proceso de oxidación.

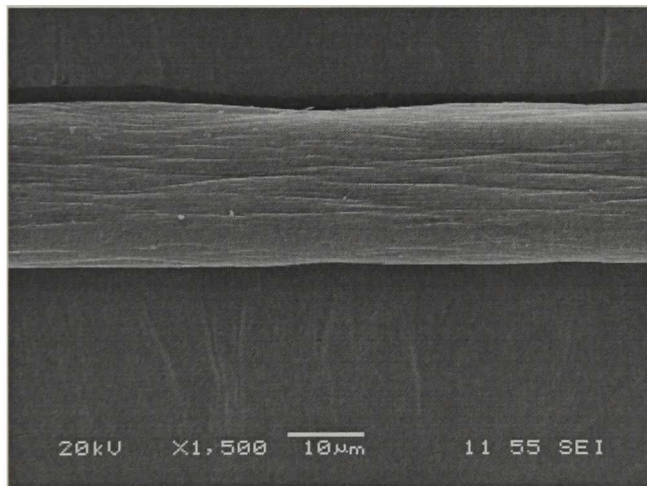


Figura 36. Análisis SEM de la fibra precursora después del paso de oxidación (225oC).

Tomando como base que el diámetro de los filamentos sin oxidar es alrededor de 20 micras, la figura 36 demuestra que en esta parte del proceso la fibra se relaja, lo cual produce un ligero incremento de su diámetro.

En la figura 37 se muestra el corte longitudinal de la fibra después del segundo paso de oxidación a 230oC. En esta etapa los filamentos se contraen a valores similares a los de la fibra sin oxidar y se observa que la superficie presenta menor porosidad. Los valores de densidad correspondientes a estas etapas del proceso de transformación son de 1.25 gr/cm³ para la etapa a 225 oC y de 1.30 gr/cm³ para 230oC.

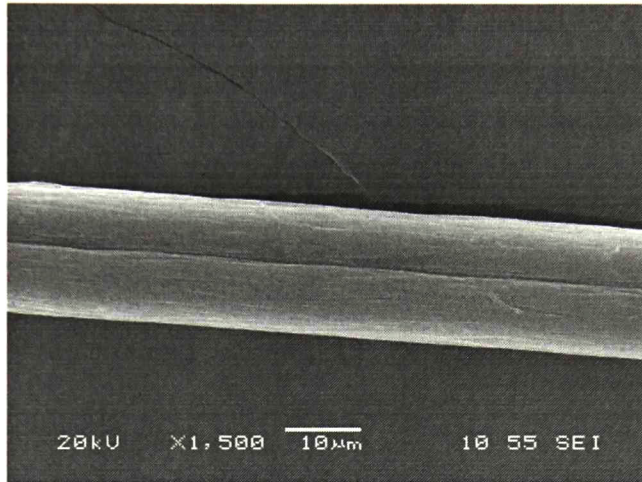


Figura 37. Corte longitudinal de la fibra después del segundo paso de oxidación a 230oC.

A continuación se presentan los análisis correspondientes a las siguientes etapas de oxidación.

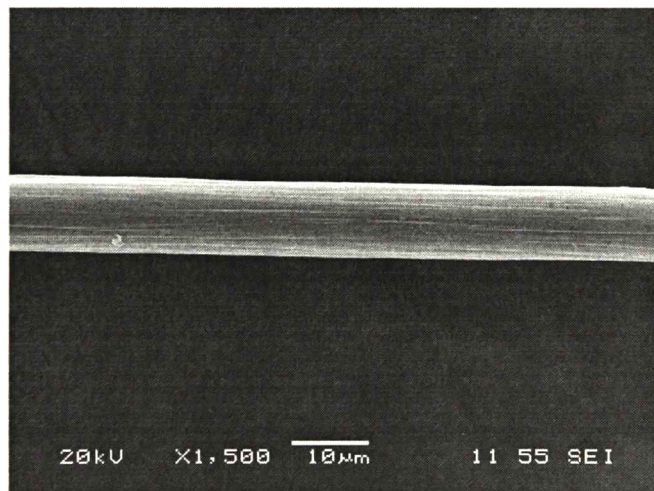


Figura 38. Análisis SEM de la tercera etapa del proceso de oxidación.

En la tercera etapa del proceso, se observa una disminución drástica del tamaño de los filamentos, el valor promedio es de alrededor de 15 micras. Este proceso se llevó a cabo a 235 oC. Densidad 1.35 gr/cm³.

Finalmente se presenta el aspecto final de los filamentos después del último paso de oxidación a 245oC. La porosidad respecto a la primera etapa de oxidación se ha reducido considerablemente y el tamaño de los filamentos se ha disminuido a niveles mayores de 50%, tomando como base que el tamaño final de los mismos es de 10 micras, los cuales son característicos de las microfibras. Los valores de densidad obtenidos son de 1.37 gr/cm³.

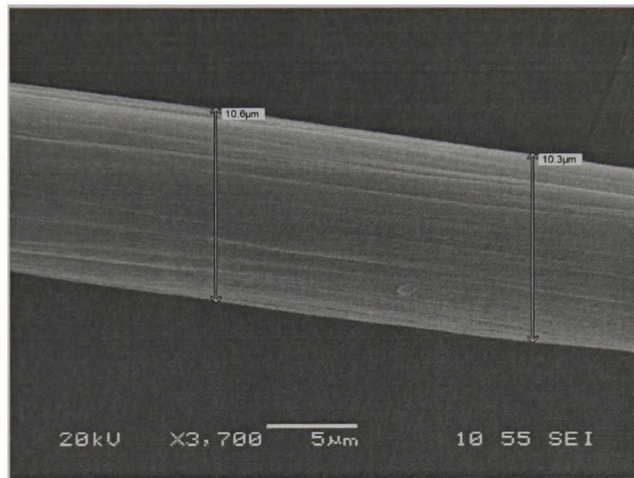


Figura 39. Análisis SEM de la cuarta etapa del proceso de oxidación.

La figura 40 muestra el corte transversal de las fibras después de la cuarta etapa de oxidación, como se observa las fibras siguen manteniendo la forma arriñonada característica de las fibras precursoras base poliacrilonitrilo obtenidas mediante un proceso de hilatura en húmedo.

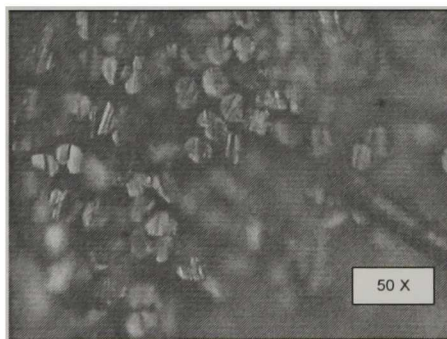


Figura 40. Corte transversal de las fibras después de la cuarta etapa del proceso de oxidación.

A continuación en la figura 41 se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a las muestras obtenidas en las etapas de oxidación. Los espectros de infrarrojo muestran el proceso de transformación química que sufren las fibras, el cual se caracteriza por la reducción de algunos grupos funcionales, tendiendo a una estructura química formada principalmente por carbonos.

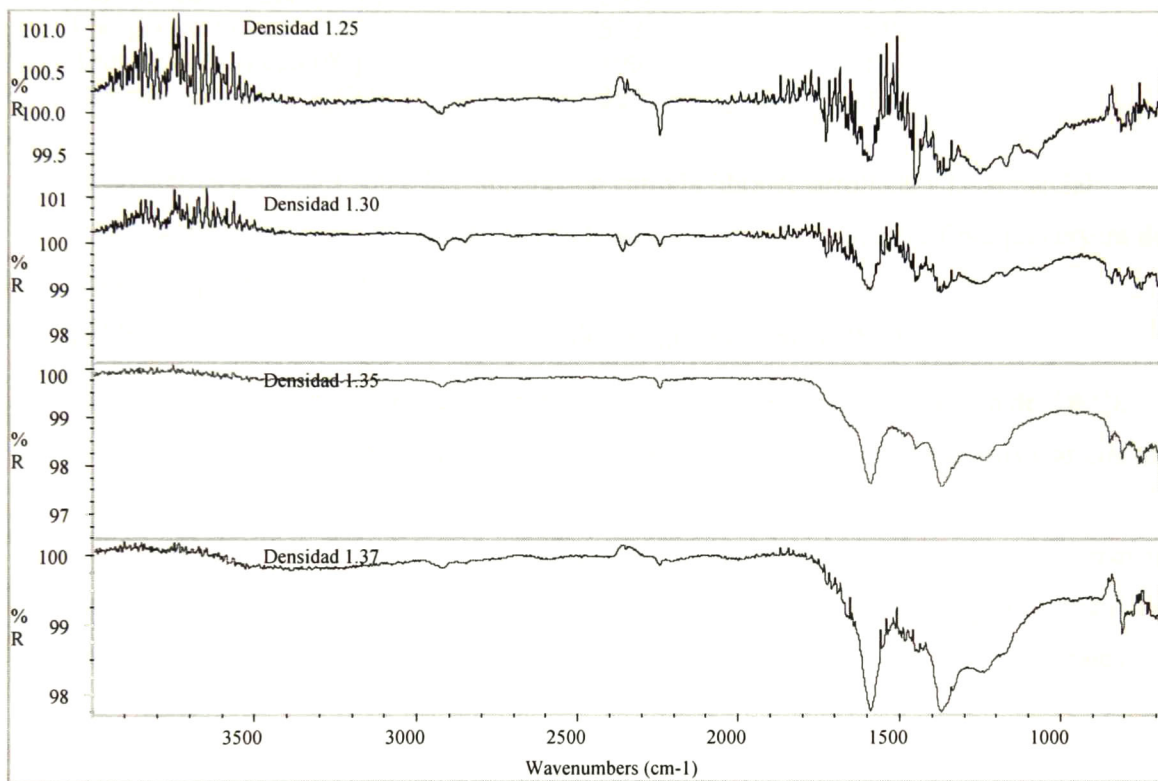


Figura 41. Resultados análisis de infrarrojo sobre las muestras de la fibra desarrollada en las diferentes etapas de la oxidación.

Los infrarrojos muestran que a una longitud de onda de 2250 cm^{-1} , se presenta un decremento gradual de etapa a etapa de oxidación en la concentración de radicales $\text{C}\equiv\text{N}$ y un incremento en la banda de 1590 cm^{-1} , correspondiente a radicales C-H, lo cual demuestra la descomposición de la molécula de poliacrilonitrilo y su transformación gradual a carbón.

La fibra obtenida presentó las siguientes propiedades:

	Desarrollo	Precursora comercial
Título (DPF)	1.71	2.0
Resistencia (gr/D)	4.36	3.5
Elongación (%)	19.8	35
Acabado (%)	0.33	0.35
<u>Parámetros DSC</u>		
Temperatura max. (°C)	273	283
Flujo de calor max. (W/g)	2.80	1.30
Energía total (J/g)	512	542
Temperatura inicial (°C)	199	185
Temperatura final (°C)	324	324

Comentarios generales sobre la comparación entre la fibra desarrollada y la comercial:

1.- El perfil térmico de la fibra desarrollada se considera mejor que la fibra precursora de referencia por lo siguiente:

a) Menor temperatura en el flujo máximo de energía (pico en el DSC).

b) Mantiene un cambio de estructura rápido (pendiente en el inicio de la curva del DSC).

2.- La densidad como fibra oxidada fue mayor respecto la fibra precursora estándar con un mismo perfil de temperatura.

3.- Respecto a las propiedades mecánicas la fibra desarrollada presentó una mayor tenacidad y un valor menor de elongación, los valores obtenidos permitirán su procesamiento posterior ya que la tenacidad es más importante en este tipo de materiales.

5.12 Desarrollo de una fibra de carbón rectangular.

Tomando como base los estudios desarrollados sobre la fibra precursora y el control de la forma de los filamentos, se realizó una prueba utilizando polímero precursor y las condiciones de proceso utilizadas en la producción de las fibras rectangulares para obtener una fibra precursora de fibra de carbón la cual fue sometida al proceso de oxidación aplicado a la fibra precursora desarrollada anteriormente, obteniendo fibras de carbón de sección transversal rectangular, la cual será caracterizada en estudios posteriores para determinar aplicaciones potenciales tomando como base sus características superficiales, propiedades de reflexión-refracción de la luz, propiedades eléctricas y mecánicas, dado que este tipo de materiales no ha sido reportados.

A continuación en la figura 42 se presenta el análisis de microscopía óptica aplicado a la fibra precursora rectangular desarrollada, después de ser sometida al proceso de oxidación.



Figura 42. Microscopía óptica aplicada a la fibra precursora rectangular oxidada.

La prueba de microscopía muestra una alta porosidad de la fibra oxidada, lo cual puede aprovecharse en aplicaciones donde se requiere una alta área superficial, aunque las propiedades mecánicas de la fibra obtenida pueden ser bajas debido a esta estructura.

5.13 Pruebas de carbonización a alta temperatura.

Respecto a la fibra precursora de fibra de carbón desarrollada, se realizaron pruebas de carbonización estáticas utilizando las mejores condiciones de oxidación y posteriormente la fibra estabilizada se sometió a carbonización. Las pruebas de carbonización consisten en mantener una mufla a la temperatura deseada y posteriormente se introduce la fibra estabilizada durante un tiempo determinado. El proceso se lleva a cabo en atmósfera inerte utilizando nitrógeno alimentado continuamente a la mufla.

Las condiciones y los resultados obtenidos se presentan en la tabla 19.

Tabla 19. Condiciones de carbonización aplicadas a las fibras oxidadas.

Temperatura de carbonización	700 °C
Tiempo de carbonización	9 minutos
Densidad	1.64 gr/cm ³
Pérdida de peso de la fibra oxidada	50 %

La densidad es un valor típico para este tipo de materiales, la pérdida de peso es el rendimiento de la fibra precursora a fibra de carbón el cual está dentro del rango obtenido

con la mayoría de las fibras precursoras.

La fibra obtenida se analizó mediante microscopía óptica y se comparó con una microfibrilla acrílica comercial 0.8 denier (muestra cortesía empresa Unión Textil). A continuación se presentan los resultados (figura 43).

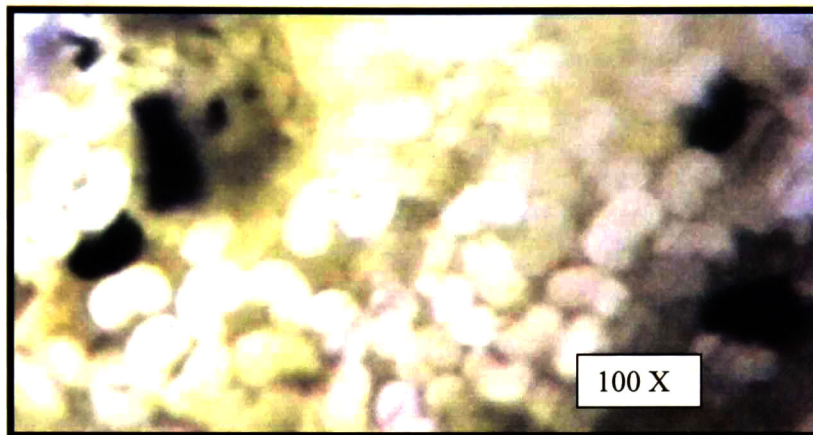


Figura 43. Comparativo fibra precursora carbonizada vs, fibra acrílica 0.8 denier. Las microfibras de carbón siguen mostrando el corte transversal en forma de frijol, el cual no se modificó en los procesos de carbonización y estabilización.

Se efectuó un análisis IR a las fibras, el cual se muestra en la figura 44.

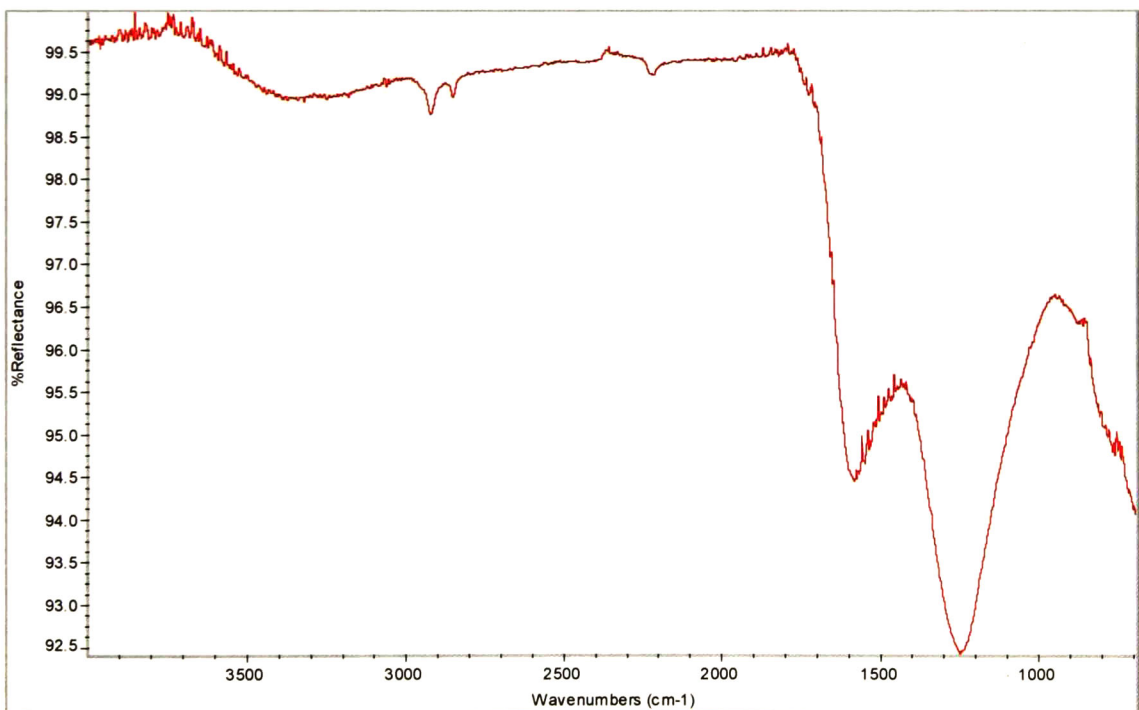


Figura 44. Análisis IR de la fibra carbonizada desarrollada.

El análisis infrarrojo de la fibra precursora carbonizada comparando con el obtenido para la misma fibra después de ser sometida a la cuarta etapa de oxidación, muestra un incremento importante en la relación entre las señales correspondientes a los radicales C-H respecto los radicales $C\equiv N$ (longitud de onda de 1590 cm^{-1} y 2250 cm^{-1} respectivamente), pero la principal diferencia es el incremento significativo en la banda 1250 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-C, lo cual demuestra acorde al mecanismo presentado en la figura 12 la formación de una fibra de carbón de alta pureza.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.

Polimerización

- Se ha generado una herramienta matemática para el desarrollo de polímeros y análisis de procesos en solución, que son útiles para el desarrollo de fibras especiales base AN-AV.
- La modelación matemática definida permitirá el desarrollo de diversos polímeros con el mínimo de recursos, tiempo y fácil escalamiento a nivel industrial.
- Se ha generado un análisis experimental que permitirá generar el conocimiento científico para la obtención y diseño específico de fibras acrílicas especiales base AN-AV.
- El análisis de estas vertientes (polimerización en solución y suspensión) será de impacto global en la industria de las fibras acrílicas ya que estos procesos son típicos y podrán usarse con el mínimo de modificaciones para la obtención de materiales especiales.

Hilatura.

- Se han definido cuantitativamente y analizado mediante un modelado matemático, las variables de proceso para el control de la formación de los filamentos y la mejora de las propiedades mecánicas de la fibra, con esto es posible desarrollar fibras con propiedades diversas, basados en los diferentes polímeros que pueden ser definidos en el estudio de la etapa de polimerización y el análisis del proceso de hilatura.
- El presente estudio presenta una metodología de análisis experimental basada en un diseño de experimentos ortogonal y en la definición de un factor de forma cualitativo, que permite el desarrollo de fibras con características especiales mediante el control de la formación de los filamentos y la mejora de las propiedades textiles de la fibra. Las conclusiones obtenidas en el presente trabajo concuerdan con las presentadas en otros estudios pero a diferencia de los anteriores, se presenta para el intervalo experimental y sistema analizado, el orden de magnitud que tiene cada una de las variables críticas sobre la formación de los filamentos y propiedades

textiles. El concepto definido como factor de forma es una herramienta útil para el desarrollo de investigaciones aplicadas a propiedades u objetivos que no pueden ser evaluados de manera cuantitativa.

- La comprobación de la condición establecida en trabajos anteriores para mantener la forma de los filamentos respecto la forma de los orificios de las espreas, la cual define que el flujo del solvente hacia fuera de los filamentos es igual al flujo de no solvente hacia el interior de los mismos, no concuerda para el sistema analizado ya que se observa que en la región de operación durante la cual el transporte de masa de solvente hacia el baño y de no solvente al interior de los filamentos se mantiene constante, se puede controlar la forma de los filamentos aunque los valores de los flujos no sean iguales.
- Debido a que los métodos y sistemas experimentales fueron determinados tomando como base el escalamiento de un proceso industrial de producción de fibra acrílica, las condiciones óptimas y estrategia presentadas en este estudio pueden ser implementadas de manera sencilla en un proceso industrial, para el desarrollo de fibras con formas de filamento no convencionales que representen para las empresas productos de alto valor económico por ser consideradas como especialidades.
- El conocimiento científico generado es fundamental para el entendimiento y control de este tipo de procesos y permitirá el desarrollo futuro de materiales de nueva generación, por ejemplo, fibras acrílicas precursoras de fibra de carbón con características controladas que permitirán obtener nuevos tipos de fibras de carbón, nuevas generaciones de fibras de alta tenacidad, nuevas mezclas de fibras, etc...

CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFIA

1. Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A., "*Polymer Handbook*", ed. Wiley Interscience, 1999.
2. Budde, U. and Wulkow, M., "*Computation of Molecular Weight Distributions for Free Radical Polymerization Systems*", ZIB, 1989.
3. Capone, G.J.: *Wet-spinning technology*. In: Masson, J.C. (Hrsg.): *Acrylic Fiber Technology and applications*, 69-103; Marcel Dekker, New York [u.a.], 1995.
4. Chen, J., Wang, C., Ge, H., Bai, Y., Wang, Y., "*Effect of coagulation temperature on the properties of poly(acrylonitrile- itaconic acid) fibers in wet spinning*", *J. Polym. Res.*, 14, 223-228, 2007.
5. Cheon, S.; Wang, Y.S.; Yeo, Y., "*Modeling and Simulation of the Coagulation Process of Poly(acrylonitrile) Wet spinning*". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (12), 4796-4800, 1996.
6. Datye, K., "*Spinning of Pan-fibre: part III: Wet Spinning*". *Synthetic Fibres*, 11, 1996.
7. Falkai, B. Von: *Dry-spinning technology*: in: Masson, J.C. (Hrsg.): *Acrylic Fiber Technology and applications*, 105-165; Marcel Dekker, New York [u.a.], 1995.
8. Fujimoto, S., "*On the Velocity of Radical Copolymerization of Vinyl Acetate with Methyl Methacrylate, Styrene and Acrylonitrile*", *Memories of Defense Academy Japan*, 7, 3, 1247-1254, 1967.
9. Gerhartz, W. (Hrsg.): *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 5th. Ed., Vol. A10: *Ethanolamines to fibers*, 4. *Synthetic organic*, 629-642; VCH Verlagsgesell., Weinheim/Bergstr., 1987.
10. Giudici, R., "*Polymerization Reaction Engineering: A Personal Overview of the State of Art*", *Latin American Applied Research*, 30:p. 351-356, 2000.
11. Hamer, J.W., Akramov, T.A. and Ray, W.H., "*The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors. II. Nonisothermal Solution Homopolymerization and Copolymerization in a CSTR*" *Chem. Eng. Sci.*, 36, 12, 1897-1914, 1981.
12. Hamielec, A.E. and Tobita, H., "*Polymerization Processes*", *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A21, p. 305-428, 1992.
13. Han, C.D.; Segal, L.A., "*Study of Fiber Extrusion in Wet Spinning.II. Effects of Spinning Condition in Fibre Formation*". *J. Appl. Polym. Sci.*, 14(12), 2999-3019, 1970.
14. Hearle, J.W.S., "*High Performance fibres*". Woodhead Publishing Limited, England. 2001.
15. Ismail, A.F., Rahman, M.A., Mustafa, A., Matsuura, T., "*The effect of processing conditions on a polyacrylonitrile fiber produced using a solvent-free free coagulation process*", *Materials Science and Engineering A*, 485, 251-257, 2008.
16. A. Keramopoulos and C. Kiparissides, "*Development of a Comprehensive Model for Difusión-Controlled Free-Radical Copolymerization Reactions*", *Macromol.*, 35, 4155-4166, 2002.
17. Masson, J. C., *Acrylic fiber technology and applications*, Marcel Dekker, Inc. USA,1995.
18. Matyjaszewski, K. and Davis, T.P., "*Handbook of Radical Polymerization*", ed. Wiley Interscience. 2002.
19. B. O'Shaughnessy and J. Yu, "*Autoacceleration in Free Radical Polymerization. 1. Conversion*", *Macromol.*, 27, 5067-5078, 1994.
20. Paul, D.R., "*Time Lag Technique of Diffusion Coefficient Measurement in Solution Spinning*". *Textile Res. J.*, 48 (4), 230-233, 1978.

21. Paul, D.R., "Diffusion During the Coagulation Step of Wet Spinning". J. Appl. Polym. Sci., 17, 383, 2003.
22. Prasad, G., "Wet Spinning of Acrylic Fibre and Effects of Spinning Variables on Fibre Formation". Synthetic Fibres, 6, 1985.
23. Rahman, M.A., Ismail, A.F., Mustafa, A., "The effect of residence time on the physical characteristics of PAN-based fibers produced using a solvent-free coagulation process", Materials Science and Engineering A, 448, 275–280, 2007.
24. W. H. Ray, T. L. Douglas and E. W. Godsalve., "Molecular Weight Distributions in Copolymer Systems. II. Free Radical Copolymerization", Macromol., 4, 2, 1971.
25. W. H. Ray, "The Quasi-steady-state Approximation in Continuous Stirred Tank Reactors", C. J. C. E. Vol 47, 1969.
26. W. H. Ray, "On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors", Macromol., C8(1), 1-56, 1972.
27. W. H. Ray, "POLYRED, Computer-Aided Polymerization Reactor Design", University of Wisconsin, User's Manual Version 5.0, Part III.
28. Rogowin, Z.A.: Chemiefasern: Chemie, Technologie; Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 1982.
29. E. Saldivar, P. Dafniotis, and W. H. Ray, "Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Reactors. I. Model formulation and Application to Reactors Operating With Micellar Nucleation", Macromol., C28(2), p. 207-325, 1998.
30. Sobhanipoura, P., Cheraghlib, R., Volinskyc, A.A., "Thermoporometry study of coagulation bath temperature effect on polyacrylonitrile fibers morphology", Thermochimica Acta, 518, 101–106, 2011.
31. Tapia-Picazo J.C.; "Filamento Continuo", Proyecto CONACYT, Fondo Sectorial No. de Registro C-375-2001, México, 2006.
32. Tapia-Picazo, J.C., Vásquez-Chávez, D., Bonilla-Petriciolet, A., Champion-Coria, A., Alvarez-Castillo, A., Luna-Bárceñas, J.G., "Desarrollo de microfibras de carbon de baja pureza y su evaluación en la eliminación de metales pesados del agua", Rev. Iberoam. Polim., 13(4), 189-199, 2012.
33. Tapia-Picazo, J.C., Luna-Bárceñas, J.G., García-Chávez, A., Gonzalez-Núñez, R., Bonilla-Petriciolet, A. and Alvarez-Castillo, A., "Polyester Fiber Production Using Virgin and Recycled PET", Fibers and Polymers, 15(3), 547-552, 2014.
34. Tapia-Picazo, J.C, Luna-Bárceñas, J.G., Herrera-Gómez, A. and Bonilla-Petriciolet, A., "Experimental study of the spinning operation conditions effect on the properties of poly(acrylonitrile- vinyl acetate) fibers in wet spinning", in review 2015.
35. Tapia-Picazo, J.C., Jiménez, A., Ray, W.H., Saldivar, E. and Luna, J.G., "Mathematical Approach To Improve Polymerization Process Performance And Molecular Weight Distributions In Tank And Tubular Reactors. Case of study: Acrylonitrile-Vinyl Acetate Solution Copolymerization", in review 2015.
36. Tsai, J.S. and Lin, C.H., "Effect of comonomer composition on the properties of polyacrylonitrile precursor and resulting carbon fiber", Journal of applied Polymer Science, 43, 679-685, 1991.
37. Thomas, W.M., Gleason, E.H. and Pellon, J.J., "Acrylonitrile Polymerization in Homogeneous solution", Journal of polymer science. (17):275-288. 1970.
38. R. J. Young, P. A. Lovell, "Introduction to Polymers", 2^a edición, ed. Chapman & Hall, 1997.
39. H. G. Yuan, G. Kalfas, and W. H. Ray, "Suspension Polymerization", Macromol, C31(2&3), p. 215–299, 1991.
40. Ziabicki, A. *Fundamentals of Fiber Formation*; Wiley-Interscience, London, 1976.

CAPÍTULO 8. NOMENCLATURA.

A	Área de transferencia de calor
b_{ij}	Coefficientes de la correlación simplificada de efecto gel, $i, j = 1, 2$
c_{ij}	Coefficientes de la correlación del volumen libre
C_p	Capacidad calorífica
Da	Número de Damköhler
E_k	Energía de activación, $k = pij, tij, d; i, j = 1, 2$
f_i	Eficiencia del iniciador
g_k	Coefficiente de efecto gel, $k = pij, tii = 1, 2$
$-\Delta H_{py}$	Entalpía de polimerización, $i, j = 1, 2$
H	Coefficiente de transferencia de calor
I	Concentración del iniciador
I_f	Concentración del iniciador en la alimentación
$I_{(0)}$	Concentración del iniciador a un tiempo 0
$I_{(t)}$	Concentración del iniciador a un tiempo t
k_k	Constante de velocidad de reacción, $k = pij, tij, d; i, j = 1, 2$
\hat{k}_k	Factor pre exponencial, $k = pij, tij, d; i, j = 1, 2$
M_i	Concentración del monómero, $i = 1, 2$
$M_{i,f}$	Concentración del monómero en la alimentación, $i = 1, 2$
$M_{i(0)}$	Concentración del monómero a un tiempo 0
$M_{i(t)}$	Concentración del monómero a un tiempo t
Mn	Peso molecular promedio número
Mw	Peso molecular promedio peso
P	Concentración total de radicales poliméricosn con terminación en M_1
Q	Concentración total de radicales poliméricosn con terminación en M_2
q	Velocidad de flujo volumétrico
R	Constante de los gases
T	Temperatura
T_f	Temperatura en la alimentación
T_c	Temperatura del enfriador
t	Tiempo
V	Volumen del reactor
w_i	Peso molecular de monómeros, $i = 1, 2$

α_k	Probabilidad de adición de un monómero A o B a una cadena, $k = a, b$
γ	Relación de constantes de velocidad de reacción
ρ	Densidad de la solución
ϕ	Coefficiente de terminación por entrecruzamiento
G	Función de generación para P
Φ	Función de generación para Q
ψ_j	Distribución de pesos moleculares número
Ψ^i	Momentos del peso molecular promedio número
Ψ^i	Momentos del peso molecular promedio peso

CAPÍTULO 9. Anexo 1

A continuación se describe el método de solución analítica aplicado al sistema AN-AV basados en lo por reportado por Hamer y Ray (1981). Para la simplificación del modelo de reactores CSTR se introducen las siguientes variables adimensionales (ver Ecuación A1) y se realiza el siguiente procedimiento:

$$\begin{aligned}
 t &= t' / \theta & \Gamma &= \frac{E_{p22}}{RT_f} & B_{12} &= \frac{(-\Delta H_{p12})M_{2f}\Gamma}{\rho C_p T_f} \\
 x_1 &= \frac{M_{1f} - M_1}{M_{1f}} & x_{4c} &= \frac{T_c - T_f}{T_f} & B_{21} &= \frac{(-\Delta H_{p21})M_{1f}\Gamma}{\rho C_p T_f} \\
 x_2 &= \frac{M_{2f} - M_2}{M_{2f}} & \theta &= \frac{V}{q} & B_{22} &= \frac{(-\Delta H_{p22})M_{2f}\Gamma}{\rho C_p T_f} \\
 x_3 &= \frac{I_{3f} - I_3}{I_{3f}} & B_{11} &= \frac{(-\Delta H_{p11})M_{1f}\Gamma}{\rho C_p T_f} & \beta &= \frac{hA_c}{\rho C_p q} \\
 y_1 &= P \left(\frac{k_{t220}(T_f)}{k_d(T_f)I_f} \right)^{1/2} & y_2 &= Q \left(\frac{k_{t220}(T_f)}{k_d(T_f)I_f} \right)^{1/2} & f &= \frac{M_{1f}}{M_{2f}} \\
 f_S &= \frac{S_f}{M_{1f} + M_{2f} + S_f} & x_T &= \frac{(fx_1 + x_2)(1 - f_S)}{f + 1} & \gamma &= \frac{k_{p21}(T_f)}{k_{p12}(T_f)} \\
 r_1 &= \frac{k_{p11}(T_f)}{k_{p12}(T_f)} & r_2 &= \frac{k_{p22}(T_f)}{k_{p21}(T_f)} & r_t &= \frac{k_{t110}(T_f)}{k_{t220}(T_f)} \\
 \Gamma_{11} &= \frac{E_{p11}}{E_{p22}} & \Gamma_{12} &= \frac{E_{p12}}{E_{p22}} & \Gamma_{21} &= \frac{E_{p21}}{E_{p22}} \\
 \Gamma_d &= \frac{E_d}{E_{p22}} & \Gamma_{t11} &= \frac{E_{t11}}{E_{p22}} & \Gamma_{t22} &= \frac{E_{t22}}{E_{p22}} \\
 M_{2f} &= \frac{M_T(1 - f_S)}{1 + f} & Da &= k_{p22}(T_f) \left(\frac{k_d(T_f)I_f}{k_{t220}(T_f)} \right)^{1/2} \theta & M_T &= M_{1f} + M_{2f} + S_f \\
 \eta &= \left(\frac{k_d(T_f)k_{t220}(T_f)}{I_f} \right)^{1/2} \frac{1}{k_{p22}(T_f)}
 \end{aligned} \tag{A1}$$

donde x_i ($i=1, 2, 3$) es la conversión de monómeros 1 y 2 e iniciador, x_4 es la temperatura adimensional del medio de reacción, x_{4c} es la temperatura adimensional del refrigerante, y_1, y_2 son las concentraciones adimensionales de los radicales libres, B_{ij} ($i, j = 1, 2$) – corresponden al incremento adiabático de temperatura, θ es el tiempo de residencia, Da es el número de Damköler, f es la relación de monómeros en la alimentación, Γ es la energía de activación adimensional, η es la velocidad de reacción de iniciación adimensional, γ relación de constantes de velocidad de reacción y β es la capacidad de transferencia de calor adimensional, respectivamente. Sustituyendo las variables adimensionales y los parámetros anteriores en las Ecuaciones 3.40 - 3.43 que corresponden a las ecuaciones de diseño de un reactor CSTR, se obtiene el siguiente modelo adimensional:

$$\frac{dx_1}{dt} = -x_1 + (1 - x_1)Da \left[\frac{r_1}{r_2\gamma} y_1 \exp\left(\frac{\Gamma_{11}x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) + \frac{1}{r_2} y_2 \exp\left(\frac{\Gamma_{21}x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) \right] \quad A2$$

$$\frac{dx_2}{dt} = -x_2 + (1 - x_2)Da \left[\frac{1}{r_2\gamma} y_1 \exp\left(\frac{\Gamma_{12}x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) + y_2 \exp\left(\frac{x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) \right] \quad A3$$

$$\frac{dx_3}{dt} = -x_3 + (1 - x_3)Da \eta \exp\left(\frac{\Gamma_d x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) \quad A4$$

$$\begin{aligned} \frac{dx_4}{dt} = & -x_4 + B_{11} \left(x_1 + \frac{dx_1}{dt} \right) + B_{22} \left(x_2 + \frac{dx_2}{dt} \right) - \beta(x_4 - x_{4c}) + Da \left\{ \frac{(1 - x_1)y_2}{r_2\gamma} \left[B_{21} \exp\left(\frac{\Gamma_{21}x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) \right. \right. \\ & \left. \left. - B_{11} \exp\left(\frac{\Gamma_{11}x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) \right] + \frac{(1 - x_2)y_1}{r_2\gamma} \left[B_{12} \exp\left(\frac{\Gamma_{12}x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) - B_{22} \exp\left(\frac{x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) \right] \right\} \end{aligned} \quad A5$$

donde

$$y_1 = \frac{f(1 - x_1)y_2}{(1 - x_2)} \exp\left(\frac{(\Gamma_{21} - \Gamma_{12})x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) \quad A6$$

$$y_2 = \frac{2f_i(1 - x_3) \exp\left(\frac{\Gamma_d x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right)}{r_i g_{i11} \left(\frac{y_1}{y_2}\right)^2 \exp\left(\frac{\Gamma_{i11}x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) + 2\phi \left(\frac{y_1}{y_2}\right) (r_i g_{i11} g_{i22})^{1/2} \exp\left(\frac{\Gamma_{i11} + \Gamma_{i22}}{2(1 + x_4/\Gamma)}\right) + g_{i22} \exp\left(\frac{\Gamma_{i22}x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right)} \quad A7$$

Sustituyendo y_1 y $z = \frac{y_2}{r_2}$ en las ecuaciones de diseño anteriores, se tiene lo siguiente

$$\frac{dx_1}{dt} = -x_1 + Da z \left[r_1 f (1-x_1)^2 \exp\left(\frac{[(\Gamma_{21} - \Gamma_{12}) + \Gamma_{11}]x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) + (1-x_1)(1-x_2) \exp\left(\frac{\Gamma_{21}x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) \right] \quad A8$$

$$\frac{dx_2}{dt} = -x_2 + Da z \left[f(1-x_2)(1-x_1) \exp\left(\frac{\Gamma_{21}x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) + (1-x_2)^2 r_2 \exp\left(\frac{x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) \right] \quad A9$$

$$\frac{dx_3}{dt} = -x_3 + (1-x_3) Da \eta \exp\left(\frac{\Gamma_d x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) \quad A10$$

$$\begin{aligned} \frac{dx_4}{dt} = & -x_4 + B_{11}x_1 + B_{22}x_2 - \beta(x_4 - x_{4c}) + Da \left\{ \frac{(1-x_1)y_2}{r_2\gamma} \left[B_{21} \exp\left(\frac{\Gamma_{21}x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) \right. \right. \\ & \left. \left. - B_{11} \exp\left(\frac{\Gamma_{11}x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) \right] + \frac{(1-x_2)y_1}{r_2\gamma} \left[B_{12} \exp\left(\frac{\Gamma_{12}x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) - B_{22} \exp\left(\frac{x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) \right] \right\} \end{aligned}$$

A11

donde

$$\begin{aligned} z = & \frac{\left[(2f_i)(1-x_3) \exp\left(\frac{\Gamma_d x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) \right]^{1/2}}{r_2 \left\{ r_i g_{i11} \left(\gamma f (1-x_1) \exp\left(\frac{(\Gamma_{21} - \Gamma_{12})x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) \right)^2 \exp\left(\frac{\Gamma_{i11}x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) + \right. \\ & \left. 2\phi\gamma f (1-x_1)(1-x_2)(r_i g_{i11} g_{i22})^{1/2} \exp\left[\frac{2(\Gamma_{21} - \Gamma_{12})x_4 + (\Gamma_{i11} + \Gamma_{i22})}{2\left(1 + x_4/\Gamma\right)} \right] + \right. \\ & \left. g_{i22}(1-x_2)^2 \exp\left(\frac{\Gamma_{i22}x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) \right\}^{1/2} \quad A12 \end{aligned}$$

Considerando estado estable y resolviendo simultáneamente las ecuaciones A8 y A9 para eliminar $Da z$, se puede establecer que

$$x_1 = \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad \text{A13}$$

donde

$$\begin{aligned} a &= -Q_1 \\ b &= 1 + 2Q_1 - Q_2 \\ c &= Q_1 - Q_2 + Q_3 \end{aligned} \quad \text{A14}$$

y

$$Q_1 = r_1 f \exp \left[\frac{x_4 (\Gamma_{11} + (\Gamma_{21} - \Gamma_{12}))}{1 + x_4 \Gamma} \right] \quad \text{A15}$$

$$Q_2 = \exp \left(\frac{\Gamma_{21} x_4}{1 + x_4 \Gamma} \right) (-1 + x_2 + f(1 - x_2)) \quad \text{A16}$$

$$Q_3 = x_2 + (1 - x_2)^2 r_2 \exp \left(\frac{x_4}{1 + x_4 \Gamma} \right) \quad \text{A17}$$

Asumiendo un valor para x_2 , calculando x_1 de A13 y considerando que $z' = z/(1 - x_3)^{1/2}$ de A12, entonces Y_2 está dada por

$$Y_2 = \eta \exp \left(\frac{\Gamma_d x_4}{1 + x_4 \Gamma} \right) \quad \text{A18}$$

Por otra parte, se determinan los valores para Da y x_3 a partir de las Ecuaciones A9 y A10, entonces

$$Da = \frac{1}{Y_2 E} \left[1 + (1 + 2E)^{1/2} \right] \quad \text{A19}$$

$$x_3 = \frac{Da Y_2}{1 + Da Y_2} \quad \text{A20}$$

donde

$$E = 2 \left[\frac{\left\{ f(1-x_2)(1-x_1) \exp\left(\frac{\Gamma_{21}x_4}{1+x_4\Gamma}\right) + r_2(1-x_2)^2 \exp\left(\frac{x_4}{1+x_4\Gamma}\right) \right\} z'}{x_2 Y_2} \right]^2$$

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DEL C. JUAN CARLOS TAPIA PICAZO, TITULADA: "DESARROLLO DE FIBRAS ESPECIALES A BASE DE ACRILONITRILO Y ACETATO DE VINILO", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 29 DÍAS DEL MES DE JUNIO DE 2015.



DR. J. GABRIEL LUNA BÁRCENAS



DRA. REBECA CASTANEDO PÉREZ



DR. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES



DR. ALBERTO ALVAREZ CASTILLO



DR. ALBERTO HERRERA GÓMEZ



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSI0013273