

PROBLEMA 1/ Febrero 2009

Las fibras modacrílicas son fibras acrílicas modificadas en las que el acrilonitrilo (A) se asocia con otros monómeros con el objeto de mejorar las propiedades del material polimérico, especialmente su resistencia a la combustión. Entre los monómeros que se suelen emplear se encuentra el cloruro de vinilo (B) y el cloruro de vinilideno (V, ver fórmula abajo).

Se desea preparar un terpolímero (D) formado por unidades de acrilonitrilo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, que cumpla las siguientes especificaciones:

- su arquitectura molecular debe presentar $S_1 = 20$ residuos de acrilonitrilo por cada 100 átomos de carbono de la cadena principal,
- su porcentaje (% en masa) de cloro debe ser del $S_2 = 50.7\%$.

El terpolímero D se puede obtener por mezcla de los copolímeros siguientes:

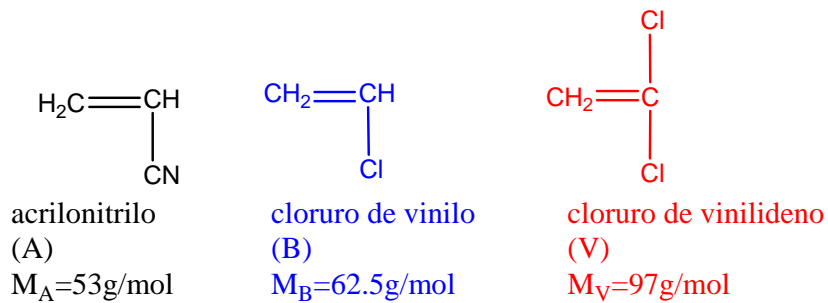
- un copolímero E de acrilonitrilo-cloruro de vinilo, con una fracción másica de acrilonitrilo de $S_3 = 59\%$
- un copolímero F de acrilonitrilo-cloruro de vinilideno.

Determinar

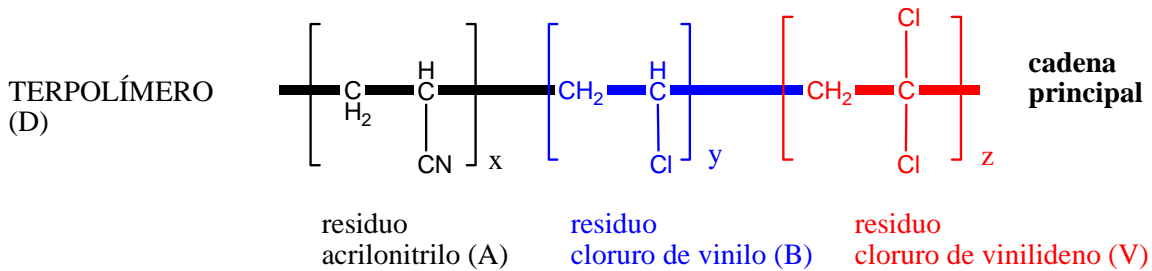
1. la composición molar del terpolímero D (en fracciones molares de A, B y V)
2. las cantidades necesarias (en kg) de E y F para obtener 100 kg de D.
3. la composición molar del copolímero F (en fracciones molares de A y V)

Apartado 1:

MONÓMEROS



Utilizamos como base de cálculo una cadena de terpolímero D que contiene 100 átomos de carbono en la cadena principal (marcada con trazo grueso):



Puesto que cada residuo monomérico aporta dos átomos de carbono a la cadena principal, podemos planear la siguiente ecuación:

(1) $100 = 2x + 2y + 2z$

siendo x, y, z el número de residuos de A, B y V contenidos en 100 átomos de carbono de la cadena principal de D.

De acuerdo con la especificación S1

su arquitectura molecular debe presentar $S_1 = 20$ residuos de acrilonitrilo por cada 100 átomos de carbono de la cadena principal,

el valor x es conocido: $x=20$, y además quedan relacionados y , z :

$$100 = 2 \times 20 + 2y + 2z \Rightarrow 60 = 2y + 2z \Rightarrow 30 = y + z$$

$$(2) 30 = y + z$$

En estos momentos ya se puede determinar la fracción molar de A en el terpolímero D (X_A); considerando nuestra base de cálculo de 100 átomos de carbono de la cadena principal:

$$X_A = \frac{\text{residuos de A}}{\text{residuos totales}} = \frac{20}{x + y + z} = \frac{20}{50} = 0.4$$

$$X_A = 0.4$$

Para determinar los valores de y , z se necesita, además de (2), otra ecuación que se obtiene con la especificación S2: su porcentaje (% en masa) de cloro debe ser del $S_2 = 50.7\%$.

Manteniendo la base de cálculo de 100 átomos de carbono de la cadena principal:

$$\% \text{ en masa de Cloro} = \frac{\text{masa de cloro}}{\text{masa total cadena}} \times 100$$

$$50.7 = \frac{(masa_{\text{cloro}})_B + (masa_{\text{cloro}})_V}{(masa)_A + (masa)_B + (masa)_V} \times 100 \quad (3)$$

$$0.507 = \frac{35.5y + 2 \cdot 35.5z}{53x + 62.5y + 97z} = \frac{35.5y + 2 \cdot 35.5z}{53 \cdot 20 + 62.5y + 97z} = \frac{35.5y + 71z}{53 \cdot 20 + 62.5y + 97z}$$

Se resuelve el sistema (dos ecuaciones con dos incógnitas) y se obtienen los valores de y, z :

$$(2) 30 = y + z$$

$$(3) 0.507 = \frac{35.5y + 71z}{1060 + 62.5y + 97z}$$

$$y = 23.49$$

$$z = 6.51$$

Ahora ya queda determinada la composición molar de D:

$$X_B = \frac{\text{residuos de B}}{\text{residuos totales}} = \frac{6.51}{x + y + z} = \frac{6.51}{50} = 0.13$$

$$X_V = \frac{\text{residuos de V}}{\text{residuos totales}} = \frac{23.49}{x + y + z} = \frac{23.49}{50} = 0.47$$

$$X_A = 0.40$$

$$X_B = 0.13$$

$$X_V = 0.47$$

Apartado 2:

Una vez conocida la composición molar de D se puede calcular la masa molecular de D, en función de las fracciones molares:

$$M_D = X_A M_A + X_B M_B + X_V M_V = 0.40 \cdot 53 + 0.13 \cdot 62.5 + 0.47 \cdot 97 = 74.915 \text{ Kg / kmol}$$

Si tenemos 100kg de D:

$$100 \text{ kg} \Rightarrow \text{kmol D} = \frac{100}{74.915} = 1.335 \text{ kmol D}$$

$$1.335 \text{ kmol D} \left\{ \begin{array}{l} 1.335 \cdot 0.40 = 0.534 \text{ kmol A} \\ 1.335 \cdot 0.13 = 0.174 \text{ kmol B} \leftarrow \text{proviene sólo de E} \\ 1.335 \cdot 0.47 = 0.627 \text{ kmol V} \leftarrow \text{proviene sólo de F} \end{array} \right.$$

Se conoce la composición del copolímero E, especificación S₃: un copolímero E de acrilonitrilo-cloruro de vinilo, con una fracción másica de acrilonitrilo de S₃ = 59 %

La fracción másica de cloruro de vinilo (B) en el copolímero E será de 100-59=41%=X_B.

Como sabemos la cantidad de kmol de B contenidos en 100kg del terpolímero D: 0.174 kmol B, es inmediato determinar los kg del copolímero E:

$$\text{kg E} = 0.174 \text{ kmol B} \cdot \frac{62.5 \text{ kg B}}{1 \text{ kmol B}} \cdot \frac{100 \text{ kg E}}{41 \text{ kg B}} = 26.46 \text{ kg E}$$

$$\text{Kg E} = 26.46 \text{ kg}$$

Como en la reacción de polimerización no se elimina ninguna molécula, es decir, no hay pérdida de masa, si se desean obtener 100 kg del terpolímero, se deberá partir de 100kg de la mezcla de copolímeros; por lo tanto:

$$\text{Kg F} = 100 - 26.46 = 73.54 \text{ kg F}$$

Apartado 3:

El copolímero F está formado por acrilonitrilo y por cloruro de vinilideno. Mientras que el acrilonitrilo proviene de E y F, todo el cloruro de vinilideno proviene de F. Conocemos los kmol de V que hay en 100 kg de D, o lo que es lo mismo, en 73.54 kg de F: 0.627 kmol de V.

Es preciso conocer también los kmol de A que hay en estos kg de F. Como el acrilonitrilo (A) proviene de E y F, restando al acrilonitrilo total (conocido) el contenido en E (también conocido), determinaremos los kmol de A que hay en F:

Kmol totales de A = 0.534 kmol A

$$(\text{kg A})_E = 26.46 \text{ kg E} \cdot \frac{59 \text{ kg A}}{100 \text{ kg E}} \cdot \frac{1 \text{ kmol A}}{53 \text{ kg A}} = 0.295 \text{ kmol A}_E$$

Por lo tanto kmol A en F = 0.534 - 0.295 = 0.239 kmol de A

$$X_A = \frac{KmolA}{KmolA + kmolV} = \frac{0.239}{0.239 + 0.627} = 0.276$$

$$X_V = \frac{KmolV}{KmolA + kmolV} = \frac{0.627}{0.239 + 0.627} = 0.724$$

$$X_A = 0.276$$

$$X_V = 0.724$$