



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO SOBRE ALGUNOS MINERALES
MEXICANOS PARA SU POSIBLE USO COMO
CARGAS EN MATERIALES A BASE
DE RESINAS POLIESTIRENICAS**

T E S I S

**ISAIAS VICTORIA MILLAN
INGENIERO QUIMICO**

- 1979 -



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

LAB. Tesis 1979
ADG M.T. ~~██████████~~ ~~██████████~~ 359 /
FECHA _____
PROG _____



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE
SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE: JULIO TERAN ZAVALA

VOCAL: ALBERTO OBREGON PEREZ

SECRETARIO: MARGARITA GONZALEZ TERAN

1er. SUPLENTE: GUILLERMO JAMES M.

2do. SUPLENTE: MAURO CRUZ MORALES

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

NACIONAL DE RESINAS, S.A.

SUSTENTANTE:

ISAIAS VICTORIA MILLAN

ASESOR:

ALBERTO OBREGON PEREZ

SUPERVISOR TECNICO:

RUBEN VASQUEZ V.

A MIS HERMANOS:

MARTHA, FRANCISCO JAVIER, ROSA
GUADALUPE, MA. EUGENIA, ARTURO,
GABRIELA, ERASMO E ISABEL

A MI TIO RODOLFO

A MI TIA PETRA

AL ING. RUBEN VAZQUEZ:

CUYA AYUDA HIZO POSIBLE LA REA-
LIZACION DE ESTE TRABAJO.

A MIS MAESTROS, COMPAÑEROS Y AMIGOS.

A MI HONORABLE JURADO.

I N D I C E

- I **INTRODUCCION**

- II **GENERALIDADES SOBRE RESINAS DE POLIESTIRENO**

- III **POLIMERIZACION DEL ESTIRENO**

- IV **METODOS DE POLIMERIZACION**

- V **MATERIALES DE ESTUDIO**

- VI **METODOS DE PRUEBA**

- VII **RESULTADOS**

- VIII **CONCLUSIONES**

- IX **BIBLIOGRAFIA**

I. I N T R O D U C C I O N

I N T R O D U C C I O N

En estos días de prodigios químicos y de relatos maravillosos de descubrimientos y logros científicos, la historia del estireno debería ser incluida como parte de esta brillante avanzada. Su desarrollo desde una masa ámbar pegajosa e impráctica a un sólido claro, resplandeciente se cuenta entre lo más notable en el campo de los plásticos. El crecimiento del estireno ha sido tan rápido que su producción por tonelaje ha alcanzado el segundo lugar entre los reactivos orgánicos aromáticos sintéticos de más venta en el mercado actual.

La polimerización del estireno es efectuada por las técnicas más conocidas de polimerización para dar un polímero de alta claridad. Su excelente combinación de propiedades físicas y su facilidad de procesabilidad en moldeo por inyección y extrusión lo hacen un termoplástico único.

El poliestireno es un producto cristalino, claro, con excelentes resistencias a la tensión y la flexión y buenas propiedades eléctricas, térmicas y dimensionales.

II. GENERALIDADES SOBRE RESINAS DE POLIESTIRENO

GENERALIDADES SOBRE RESINAS DE POLIESTIRENO

La familia de los plásticos derivada del monómero de estireno es designada con el nombre de poliestireno. El uso de copolímeros, polímeros de estireno y modificaciones de estos para la extrusión, moldeo, recubrimientos, espumas y otras aplicaciones ha crecido a una velocidad fenomenal en Estados Unidos desde 1938.

En la actualidad, esta familia ocupa el tercer lugar en el consumo de plásticos de ese país, superada solamente por las poliolefinas y los cloruros de polivinilo.

Antes de 1930, el estireno y su polímero fueron solo una curiosidad de laboratorio. Es cierto que alrededor de 1925 la Naugatuck Chemical Co. se había encargado de la producción a escala comercial pero a causa de las muchas dificultades que se encontraron la fabricación se continuó solo por breve tiempo. También por esa época la I.G. Farbenindustrie inició un programa de desarrollo sobre poliestireno y estireno que llegó a una conclusión comercial altamente exitosa.

Casi por 1930 la Dow Chemical Company, llegó a estar interesada en la fabricación de estireno. Tuvo a la mano benceno y etileno, materias primas para la producción de etilbenceno, Con su amplia experiencia en los procesos de productos del petróleo, esta compañía estuvo lista para aplicar sus conocimientos en el campo de los compuestos aromaticos. La preparación del estireno fue llevada a cabo, pasando vapores de etilbenze-

no sobre vapor de agua sobrecalentado el cual proporcionó el calor de pirólisis. Con la adición de inhibidores adecuados, se obtuvo estireno puro — por destilación fraccionada.

Como resultado de este primer desarrollo básico, el estireno quedó listo para jugar su parte en el programa de hule sintético reclamado por la Segunda Guerra Mundial. En 1944 una demanda de 200 millones de libras de monómero por año, fué satisfecha por los esfuerzos combinados de la Carbide and Carbon Chemical Corporation, Koppers Chemical Company, Monsanto Chemical Company y la Dow Chemical Company. Este programa de producción acelerada no solamente constituyó un suministro barato y abundante de poliestireno para desarrollos de post-guerra sino — que produjo un estireno de calidad, que pudo satisfacer las necesidades comerciales más exigentes.

Solamente un químico podría reconocer una relación entre el estireno del mercado actual y aquel producto reportado por primera vez que fue aislado del estoraque. El estoraque es un bálsamo derivado de los árboles de *liquambar orientalis* los cuales son originarios del Asia Menor. Ha sido conocido desde el último período griego y ha sido identificado en resinas obtenidas de momias egipcias embalsamadas que datan de 3000 años — aproximadamente. El estoraque es un líquido más pesado que el agua, con la consistencia aproximada de la miel, y de un olor balsámico agradable. Es de un color café grisáceo, y su sabor es aromático y picante.

La destilación de la sangre de drago fué otra de las primeras obten

ciones de este compuesto. La sangre de drago es una resina obtenida de diferentes especies de plantas. El fruto de la palma de bejuco de Malaya produce la mayor parte de la sangre de drago para el comercio. Es de color rojo-café, casi opaca y quebradiza, contiene pequeñas cascarras como hojuelas y, cuando se muele, da un polvo rojo que es soluble en alcohol, éter y aceites fijos y volátiles.

El estireno fue encontrado como una impureza en diversos procesos comerciales. Es formado en la descomposición pirogénica de muchos compuestos orgánicos, en la fabricación de gas natural y del alquitrán de hulla, y en aceites que son condensados del gas de agua carburado.

Sin embargo, la producción a partir de dichos productos es pequeña, y la industria moderna, buscando siempre un suministro seguro y constante de una materia prima base, prefiere producirlos sintéticamente.

Las investigaciones clásicas de Berthelot sobre la pirólisis, han llegado a ser uno de los medios técnicos mas significativos para producir estireno sintético en forma comercial en la actualidad. El mostró en 1851, que ciertos hidrocarburos pasados a través de un tubo candente dieron oxígeno e indeno. Su síntesis del estireno en 1867, pasando una mezcla de benzeno y etileno a través de un tubo candente, y su subsecuente deshidrogenación del etilbenzeno en 1869 por pirólisis para formar estireno como el producto principal, son la base de la mayoría de los procesos comercial

les usados en la actualidad para hacer estireno sinteticamente. Más tarde, Felko en 1887 comprobó el trabajo de Berthelot pasando vapores de diversos hidrocarburos ya fueran puros ó mezclados con gas de etileno a -- través de un tubo de fierro calentado a lo largo de unos 40 centímetros de su longitud en un horno de gas. Sin embargo sus resultados mostrarón solamente una producción pequeña de estireno. Su trabajo es valioso por la información que proporcionó con respecto a la dirección de las reacciones.

Los métodos más comunmente usados para la producción de estireno son:

- (1) Descarboxilación de ácidos.
- (2) Deshidrogenación de alcoholes.
- (3) Pirólisis de alcoholes.
- (4) Pirólisis de hidrocarburos.
- (5) Clorinación y deshidrogenación de etilbenzeno.

Descarboxilación de Acidos.- Es uno de los métodos más antiguos para hacer estireno. A partir del ácido cinámico, principalmente obtenido de la resina estoraque, se forma estireno de un alto grado de pureza - por medio de la destilación seca de dicho ácido.

Deshidrogenación de Alcoholes.- La deshidratación del alcohol alfa fenil etílico produce estireno con buen rendimiento. Para obtener estireno del alcohol alfa fenil etílico (metil fenil carbinol) se deben usar agentes

deshidrogenantes ácidos, por ejemplo ácido fosfórico, ácido oxálico anhídrido y cloruro oxálico, además se han usado el sulfato ácido de potasio y el sulfato ácido de sodio. A diferencia de la deshidrogenación ácida del alcohol alfa fenil etílico, el alcohol beta fenil etílico (benzil carbinol) forma estireno solamente en la presencia de agentes alcalinos, el mejor es la potasa cáustica fundida.

Pirólisis del Acetileno.- Berthelot encontró una pequeña cantidad de estireno entre los productos de la pirólisis del acetileno. El estireno había sido formado por la condensación directa del acetileno y del benceno en fase líquida con cloruro de aluminio como catalizador, pero el método resulta con un alto porcentaje de alquitrán y subproductos. El estireno puede ser producido directamente por la interacción controlada del acetileno con benceno ó tratando gases de etano-propano con benceno, a presiones reducidas y temperaturas de 800 a 1000°C. Se obtiene también una producción pobre de estireno calentando acetileno a 600°C sin la interacción del benceno. El estireno también fué obtenido por la reducción parcial del fenil acetileno con zinc y ácido acético, ó sodio y alcohol metílico.

Pirólisis de Hidrocarburos. Berthelot realizó la pirólisis del xileno a un "calor rojo moderado" y obtuvo tolueno como producto principal, benceno en cantidades considerables, y una pequeña cantidad de un hidrocarburo no saturado que inducablemente fué estireno. Kraemer lo descubrió en las fracciones de aceites ligeros del alquitrán de hulla. Su presen

cia en los aceites que se condensan del gas de agua carburado fué descubierta en cantidades considerables por Ward, Jordan y Fulweiler. Cambron y Bayley en el estudio de la pirólisis del propano, obtuvieron una producción apreciable de estireno a 800°C, Birch y Hague indicaron las posibilidades amplias para una fuente de estireno a partir de gases hidrocarburos de desperdicio en estudios similares que ellos hicieron sobre gas natural persa, rico en propano. Ostromislensky obtuvo estireno del petróleo en cantidades correspondientes al 6% de éste, pasandolo a través de un tubo de reacción con una corriente de CO_2 ú otros gases inertes a temperaturas de 650°C aproximadamente. El craqueo de varios homólogos tales como el xileno, produjeron también estireno hasta casi el 6%.

Clorinación y deshidrogenación del Etilbenzeno.- A diferencia de otras fuentes de estireno, el etilbenzeno mostró muchas promesas como un material base de bajo costo que podría ser hecho en grandes cantidades. Las materias primas usadas para la fabricación de etilbenzeno son etileno, benzeno y un catalizador como el cloruro de aluminio.

Uno de los problemas mayores encontrados para hacer etilbenzeno a partir de etileno y benzeno con un buen rendimiento en un proceso continuo y rápido fué la no formación de grandes cantidades de polietilbenzenos y otros subproductos sin usar un gran exceso de benzeno. La condensación de cloruro de etilo con benzeno por medio de AlCl_3 fué efectuada por primera vez en 1884 por Friedel y Crafts. Sin embargo, la relación de

etilbenzeno a poletilbenzeno formado fué de 280 a 175g. aún cuando fué empleada el doble de la cantidad calculada de benzeno. Esto fué una seria objeción. Otra fué que este método usó cloruro de etilo hecho de alcohol etfílico. La dificultad al hacer cloruro etfílico fué que se requirieron aparatos especiales de alta presión.

Se ha descubierto recientemente que usando catalizadores apropiados se puede formar el cloruro de etilo a presión atmosférica, por ejemplo BiCl_3 , ó bien disolviendo el catalizador en un solvente. Sin embargo, un proceso que usa cloruro de etilo como materia prima para la fabricación de etilbenzeno involucraría equipo adicional en la planta y no parece ser tan económico como los métodos comerciales presentes.

En 1879, Bolsohn estudió un método en el que el etileno fué condensado directamente con benzeno usando cloruro de aluminio como catalizador.

El tiempo de reacción fué de varios días y sólo el 29% del etileno reaccionó para formar aparentemente etilbenzeno. Este método fué demasiado tedioso, se desperdició materia prima y dió un rendimiento demasiado alto de polietilbenzenos.

Radziewanosky durante 1824 mostró que los grupos etilo ó otros alquilos pueden ser eliminados ó trasladados de un núcleo benzénico a otro en la presencia de cloruro de aluminio; así que cuando los polietilenos son calentados con exceso de benzeno en presencia de cloruro de aluminio, al

gunos de los grupos etilo son transferidos al benzeno. Este proceso de de salkilación es esencial en la actualidad para hacer factible económicamente la producción de etilbenzeno.

De 1923 a 1927 Reid y sus colaboradores demostraron el uso práctico del etileno para la producción del etilbenzeno, la reacción fué acelerada apreciablemente por medio de la agitación para promover el contacto in timo de benzeno, del etileno y del catalizador. Descubrieron también que el ácido clohídrico servía para estabilizar el complejo catalítico de cloruro de aluminio.

Natelson en 1933, al estar investigando como reducir el tiempo, observó que las primeras cinco horas fueron empleadas en transformar el polvo de $AlCl_3$ en un líquido negro que era el complejo catalítico, el cual se formó en el fondo del benzeno; tan pronto como esta capa fué formada, se observó la reacción del etileno por el hecho de que el etileno burbujean do fue absorbido completamente, siendo una reacción exotérmica. Se con sideró entonces que era necesario formar primero el catalizador, el que fué hecho burbujeando HCl con las primeras porciones de etileno. En cu arenta minutos fué formado el catalizador y el etileno fué burbujeando solo. Este método redujo el tiempo de reacción a 12 horas por la absorción de 200g. de etileno. Sin embargo, la reacción de etilbenzeno a polietilbenzenos no fué aumentada, puesto que una agitación más rápida aumentó la ve locidad de reacción y redujo el tiempo de formación de polietilbenzenos, - el método anterior operado a una temperatura baja de 70 a 75°C y una pre

sión pequeña de 6 cms. de Hg redujó el tiempo a 6 horas y el rendimiento de polietilbenzenos disminuyó.

Francis y Reid descubrieron que a una temperatura de 100°C ó más, sin agitación la reacción dió rendimientos del 66% sobre el etileno usado ó del 46% sobre el benzeno usado. Se postuló que a 100°C ó más la solubilidad del cloruro de aluminio en benzeno es suficiente para formar la capa catalítica superior. Añadiendo etileno a presión sobre la superficie del líquido, este reacciona inmediatamente por la capa inferior y protegido de una etilación posterior, de este modo se forma una cantidad menor de polietilbenzenos.

Los aspectos esenciales de los procesos continuos son:

- (1) Reacción básica de Friedel y Crafts usando cloruro de aluminio como catalizador.
- (2) Uso del etileno directamente en vez del cloruro de etilo.
- (3) Acido clorhídrico como un promotor del catalizador.
- (4) Una relación alta de benzeno a etileno en la alimentación pero nunca más de 3 a 1 a causa del costo de la separación del benzeno para recirculario.
- (5) Condiciones anhidras en el alquilador.
- (6) Los polietilenos formados son recirculados a la zona de alkilación para una desalkilación continua.

El proceso esta representado por la ecuación molar:

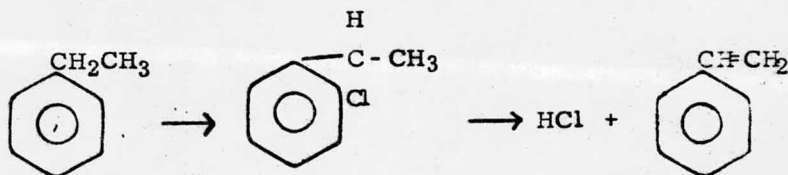


La presión usada es solamente aquella obtenida por la presión hidrostática del líquido en la cámara de reacción

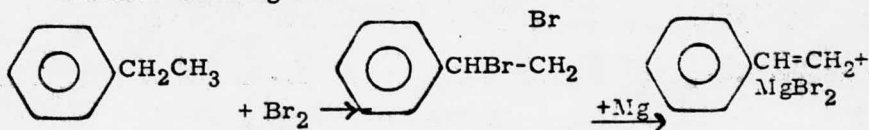
Un proceso competitivo comercial usado por la Koppers Coke Company para la producción de etilbenzeno involucra el uso de sílica-alúmina como catalizador a temperaturas y presiones altas. Debido a que este método no toma en cuenta el proceso de desalkilación, la cantidad de polietil--benzenos es mantenida lo más bajo posible.

El estireno puede ser obtenido del etilbenzeno de varias maneras:

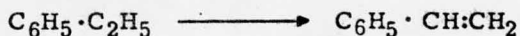
- (1) Clorinación del etilbenzeno a alfa cloroetilbenzeno y la eliminación subsecuente del ácido clorhídrico:



- (2) Introducción de 2 átomos de bromo y reacción posterior del di-bromuro con magnesio:



- (3) Deshidrogenación pirogénica del etilbenzeno:



Comercialmente, los métodos de clorinación y deshidrogenación han sido los más importantes. En las primeras etapas de desarrollo comercial, el proceso de clorinación fué más eficiente para la producción de es

tireno que el proceso de deshidrogenación.

La clorinación del etilbenzeno fué efectuada a varias concentraciones de cloro y de temperatura con y sin aplicación de luz solar ó luz artificial brillante. El alfa cloro estireno es obtenido tratando etilbenzeno con Cl_2 - en frío a la luz solar, los mejores resultados se obtuvieron cuando fue ab sorbido el 60% de la cantidad calculada de cloro necesario.

Zal'kind y sus colaboradores obtuvieron estireno a partir de etilbenzeno por la vía del alfa cloroestireno; ellos usaron PCl_3 como catalizador y denunciaron un rendimiento del 85 al 90% de la forma alfa. Este fué hidrolizado en alcohol con agua y calentando el alcohol con sulfato ácido de potasio del 3 al 5% de 120 a 200°C, obteniendo un rendimiento de estireno del 75%.

Comercialmente el proceso de clorinación fué considerado el más - promisorio en su tiempo puesto que pudieron ser obtenidos rendimientos altos de estireno, además se pudo preparar estireno relativamente concentrado después de someter el etilbenzeno clorado a una destilación - - fraccionaria preliminar para eliminar el etilbenzeno no reaccionado y los productos clorinados más altos. Sin embargo, cantidades menores de pro ductos nucleares clorinados estuvieron presentes siempre y fueron muy di ficiles de eliminar completamente del estireno.

El proceso de deshidrogenación en ese tiempo sufría de muchas ad- versidades. Produjo invariablemente una mezcla de estireno y etilbenzeno

sin reaccionar de la cual no pudo ser recuperado estireno puro por los métodos usuales de fraccionación. Aún así este método justificó la atención más grande porque mostró simplicidad en la estructura de la planta, economía en la mano de obra, un mínimo de reactivos auxiliares, y menos pasos en el proceso.

El proceso de deshidrogenación consiste en someter los vapores de etilbenzeno a la acción del calor dentro de un rango alto de temperatura de 500 a 800°C y parece ser un proceso simple y conveniente. En realidad es muy complejo. La conversión directa da solamente un rendimiento del 30%. La pirólisis también da lugar a numerosos productos tales como benzeno, etileno, tolueno, naftaleno, etc., además de estireno.

Sin embargo se obtuvieron resultados apreciablemente mejores con la aplicación de catalizadores selectivos que aceleran la deshidrogenación y desvian la probabilidad de procesos de descomposición adicionales. Suida sugirió catalizadores como Cu, Fe, y Ni sobre piedra pomez y óxidos metálicos difícilmente reducibles y sus compuestos. Mark y Wulff prepararon estireno a partir de etilbenzeno pasando los vapores sobre óxidos de calcio y magnesio en una mezcla con vapor ó dióxido de carbono como diluyentes a una temperatura de 500 a 700°C.

A pesar de la literatura existente la cual desapruueba la separación del etilbenzeno del estireno por medio de la destilación cuando se manejan

volumenes grandes, la Dow Chemical Company intuyó que podría realizarse bajo condiciones apropiadas. En 1934 se inició un proceso de deshidrogenación basado en el reporte de R.R. Dreisbach, quién descubrió que el estireno era producido con un buen rendimiento pasando vapores de etilbenzeno sobre vapor sobrecalentado el cual proporciona el calor de pirólisis. Además, hubo poco carbón ó alquitrán libre en el producto condensado de la reacción.

Otro problema que se presentó fué el de las impurezas de monómero. Fueron encontradas trazas de fenilacetileno (etinilbenzeno) en lo que se consideraba monómero de estireno puro. Este fenilacetileno afortunadamente había estado sirviendo como un inhibidor natural contra la polimerización durante los primeros desarrollos de este proceso para producir estireno. Usando carbón de leña activado como catalizador en la pirólisis del etilbenzeno se disminuyó la temperatura del proceso y el número de subproductos formados en forma considerable, incluyendo el fenilacetileno.

El primer estireno comercial producido por la Dow Chemical Company fué hecho en lotes de 1000 libras, en 1935. Por septiembre del mismo año, se obtuvo monómero de estireno 98% puro. Este método llegó a ser con el tiempo el de mayor éxito comercial para producir, estireno en los Estados Unidos y el que capacitó a este país para satisfacer la amplia demanda.

Otros procesos comerciales en operación durante 1940 incluyeron el

proceso de oxidación de la Carbide and Carbon Chemicals Corporation y el proceso de deshidrogenación modificado de Monsanto Chemical Company y de Koppers Coke Company.

La tecnología para la fabricación de monómero de estireno puede ser adquirida rápidamente en la actualidad de un diverso número de fuentes. Es significativo que las dos unidades de estireno más grandes del mundo fueron construidas con el esfuerzo combinado y la tecnología de tres compañías separadas - Unión Carbide, Badger y Cosden -, la clave para la economía en la fabricación de estireno es la ruta tomada para la producción de etilbenzeno. Dos vías básicamente diferentes como son la recuperación directa del reformado y la síntesis del etileno y del benzeno, se encuentran disponibles.

La recuperación directa del etilbenzeno de la fracción de aromáticos de C₈ del reformado de nafta involucran un proceso de fraccionamiento muy sofisticado que fue desarrollado originalmente por la Cosden Petroleum Co. y la Badger Co. Inc. Dicha recuperación es económicamente factible solamente en conjunción con la capacidad total del reformado y con las instalaciones adecuadas para la recuperación de xilenos individuales.

Toda la capacidad del etilbenzeno está basada en la alquilación del benzeno con etileno. Esta reacción se promueve por un número de cata-

lizadores, la principal es la alquilación en fase líquida del benceno en la presencia de cloruro de aluminio anhidro. Esta conversión es llevada a cabo de 90 a 100°C y con presión moderada. Una ventaja significativa del proceso es su disponibilidad para desproporcionar los polialkil benzenos que son formados como subproductos inevitables. Los valores de etileno y benceno contenidos en estos productos de alto punto de ebullición pueden ser recuperados en su mayor parte por la recirculación a través de los reactores primarios. Así el proceso es capaz de obtener una producción de etilbenzeno arriba del 95% de rendimiento basado en las materias primas.

El uso de sílica-alúmina como catalizador en la etilación del benceno en fase vapor reclama condiciones drásticas, la presión típica es de 61.2 kg/cm² y la temperatura de 310°C. Comparado con los muchos procesos de alquilación en fase líquida prevalecientes, esta ruta sufre de las siguientes desventajas: se forma algo de butilbenzeno y es necesario equipo de separación para llevar a cabo la desalkilación de los subproductos polialkil benzénicos. Contra esto, el uso del catalizador de sílica-alúmina resulta en un costo menor de catalizador y minimiza los problemas de los desperdicios y del presecado de la alimentación que son inherentes en el uso del cloruro de aluminio. Además, el uso de sílica-alúmina evita la necesidad de equipo resistente a la corrosión.

Otros catalizadores de alquilación pueden ser usados. Entre los más interesantes, se deben mencionar los de trifluoruro de boro que permitan el uso de olefinas gaseosas diluidas para la formación simultánea de etilbenzeno y cumeno. En el caso de las catalizaciones con cloruro de aluminio, los polialkil benzenos pueden ser recirculados directamente para la desproporciónación, y una relación bastante baja de benzeno a etileno puede ser mantenida. Las condiciones de operación típicas son 37.4 kg/cm^2 y 120°C . La utilización del benzeno y el etileno es de casi el 95%. Una inversión alta se requiere para plantas de este tipo especialmente -- cuando son diseñadas para el uso de gases olefinicos diluidos.

La catalisis con ácido fosfórico ó fosfatos reclama el uso de presiones que se acercan a 68 kg/cm^2 y requiere relaciones de alimentación -- benzeno a etileno muy altas para suprimir la formación de polialkil benzenos. El proceso ha sido llevado a cabo en forma comercial pero no ha encontrado una aceptación amplia.

Después de que el etilbenzeno ha sido sintetizado y purificado por -- destilación, es deshidrogenado para formar el estireno. Esta conversión es efectuada en fase vapor. Tres catalizadores responden por la capacidad más grande de estireno en el mundo: (1) aquellos que contienen óxido férrico, óxido de potasio, óxido de magnesio y óxido de cobre II; (2) -- aquellos con óxido de fierro promovido con carbonato de potasio y óxido --

de cromo; (3) óxido de zinc promovido con cantidades pequeñas de alúmina y cromatos.

La formación del estireno es influenciada favorablemente al operar con presiones parciales bajas de los reactivos. En la práctica universal, el vapor es empleado por lo tanto como diluyente. Esta inyección de vapor sirve para los propósitos posteriores de suprimir la deposición de carbón y de proporcionar el calor de reacción. La temperatura promedio del reactor es casi de 600°C, con la salida a 60 ó 70°C abajo de la temperatura de entrada. La eficiencia de la conversión está afectada por el espacio-velocidad. Normalmente la conversión está en la ve cindad del 40%.

El estireno y el etilbenzeno hierven dentro de un rango cercano. El problema de su separación es complicado a causa de la tendencia fuerte del estireno a la polimerización a temperaturas elevadas. Para vencer estos obstáculos, es necesario realizar la fraccionación al alto vacío y con un tiempo de retraso en presencia de un inhibidor. El azufre es el más comunmente usado para este servicio. Es una unidad de destilación el estireno es liberado del inhibidor de azufre. El paso final es realizado con la adición del inhibidor de almacenamiento, normalmente el para terbutil catecol, en los platos superiores de la columna destiladora.

III. POLIMERIZACION DEL ESTIRENO

LA POLIMERIZACION DEL ESTIRENO

Eduard Simonin en 1839, convirtió por vez primera el estireno en poliestireno cuando observó su solidificación durante la destilación. El creyó que había sido una reacción de oxidación y llamó a su producto "óxido de estiroi". Sin embargo en 1845, Blyth y Hoffman probaron que esta teoría de la oxidación era incorrecta al calentar estireno en baño maría durante tres días para formar poliestireno. Probaron también que este producto que llamaron "metaestireno" tenía la misma composición cuantitativa que el estireno mismo.

Los estudios de Berthelot en 1866, revelaron que la polimerización del estireno podría ser realizada en forma de solución y que el proceso se efectúa con agentes catalíticos.

Kronstein descubrió que la polimerización procede en dos pasos: espesamiento y luego gelación. Stobbe y Ponsjak observaron que el estireno que había permanecido almacenado por dos semanas fué más fácilmente polimerizado que el material destilado recientemente. Ellos fueron los primeros en clasificar el poliestireno como un cuerpo coloidal.

Otra de las figuras dominantes en el campo de la polimerización fué Staudinger, quién propuso que el polímero de estireno consistía de un nu

mero grande de unidades de monómero de estireno conectadas a través de sus grupos vinilo. El concluyó que la polimerización térmica del estireno es una reacción en cadena y sugirió que el nombre de "poliestireno" fuera dado a ese compuesto en lugar del de "metaestireno" como había sido llamado anteriormente.

Sería engañoso considerar que el producto obtenido en esas épocas fuera cien por ciento poliestireno. Aún cuando la reacción de polimerización procede rápidamente en su inicio, va más despacio cuando el estado sólido se ha alcanzado para que después de que es completada en un 90% la polimerización restante procede a una velocidad lenta. Esto tiene una relación importante sobre el producto final puesto que cualquier monómero no polimerizado que se encuentra en el polímero reduce la temperatura de distorsión al calor, y además con el tiempo produce agrietamientos en el producto terminado por la evaporación del monómero. Finalmente, provoca la decoloración del producto a temperaturas elevadas y a la luz del sol a causa de la sensibilidad del monómero sobrante frente al oxígeno.

En la producción comercial fueron probadas unidades a escala pequeña para los sistemas de polimerización en suspensión, en emulsión y en masa. De estos, el sistema en masa ha demostrado ser el más satisfactorio y ha sido el método más comunmente usado.

La principal dificultad con la producción es que la polimerización del estireno es una reacción altamente exotérmica y es apta de salirse fuera

de control, hasta el punto de explosión, si las condiciones no son ajustadas cuidadosamente y mantenidas constantes.

La polimerización del estireno es una reacción en cadena que procede rápidamente por las técnicas de polimerización conocidas con la formación de polímeros de alta calidad, de color blanco agua y excelentes propiedades físicas y electrónicas. La reacción puede ser mostrada esquemáticamente como:



aunque la naturaleza exacta del principio y final de dicha cadena de polímero no es demasiado segura. En general el polímero puede estar caracterizado por su grado promedio de polimerización (es decir, el valor de n), ó más precisamente por la distribución de n valores. Esta reacción de polimerización procede solamente con calor, y ó con la ayuda de catalizadores. El estireno también se polimeriza en presencia de varios materiales inertes como los solventes, rellenos, pigmentos, colorantes, plastificantes, resinas, hules etc. Más aún, forma una variedad de copolímeros con otros monómeros mono y polivinílicos.

Los siguientes cambios acompañan a este proceso de polimerización:

- (1) La doble ligadura etilénica desaparece.

- (2) El calor se despidе hasta el límite de 160 cal/g. que es casi -equivalente al calor de hidrogenación de las dobles ligaduras.
- (3) La densidad aumenta de 0.905 para el monómero hasta 1.045 para el polímero puro. Este cambio en la densidad es una función lineal de la cantidad de polimerización. Esta densidad es casi independiente del peso molecular del polímero, excepto -que el rango de peso molecular muy bajo, abajo de 25 000, que da fuera de esta regla.
- (4) El índice de refracción aumenta de 1.5439 para el monómero -hasta 1.5910 para el polímero. Esto es casi independiente del peso molecular promedio, excepto para el rango más bajo de -peso molecular.
- (5) El peso molecular aumenta desde 104 para el monómero hasta un valor promedio de 100,000 (mas o menos) para el polímero. El peso molecular verdadero del polímero depende de las condiciones de polimerización.
- (6) La solubilidad cambia desde la completa miscibilidad en alco-
hol, éter y acetona hasta la insolubilidad en estos reactivos, -
pero la solubilidad total en solventes aromáticos y clorinados
es retenida.
- (7) Las propiedades generales cambian de aquellas de un líquido -
movil aromático, químicamente reactivo con propiedades fisio-
lógicas similares a aquellas del benceno, hasta un polímero -
completamente amorfo, extremadamente viscoso, de alto peso
molecular, duro, inerte y no-tóxico.

En masa, la polimerización térmica procede a una velocidad que au

menta exponencialmente con la temperatura requiriéndose meses a temperatura ambiente, pero solamente unas cuantas horas a 150°C. La temperatura más alta de polimerización reduce no solamente el tiempo requerido para completar la reacción, sino que también resulta en una reducción del peso molecular promedio del polímero formado. Los polímeros de peso molecular bajo tienden a ser débiles y quebradizos, mientras que los polímeros de peso molecular alto, aunque mecánicamente duros, son más fáciles de fabricar.

En la mayoría de los monómeros vinílicos, así como en el estireno, la curva de la velocidad de polimerización exhibirá 3 fases distintas, la naturaleza de las cuales está determinada por las condiciones de polimerización, y la pureza del monómero.

- (1) Un período inicial lento en el principio de la reacción. Este es conocido como el período de inducción y parece estar asociado con la presencia de un inhibidor u otra impureza en el monómero.
- (2) Un período de polimerización relativamente rápido que persiste casi hasta el final de la reacción y para el cual la velocidad es exponencialmente dependiente de la temperatura.
- (3) Un descenso final en la velocidad conforme la reacción se acerca a su completamiento y el monómero llega a ser agotado. Este efecto es particularmente aparente a temperaturas bajas con monómero relativamente impuro.

En general, es impráctico continuar una polimerización por período

dos largos de tiempo, y afortunadamente un breve tratamiento de acabado a una temperatura alta es equivalente a un período mucho más largo a una temperatura baja. El uso de catalizadores especiales de polimerización lo mismo que la desvolatilización del producto terminado son también métodos comunes para producir un contenido bajo de volátiles.

La polimerización del estireno es reconocida generalmente como una reacción en cadena. La naturaleza de la polimerización del estireno puede ser reducida a los siguientes pasos individuales:

- (a) Iniciación de la cadena.
- (b) Crecimiento de la cadena.
- (c) Terminación de la cadena por transferencia, desproporciónación ó combinación.

Estos pasos pueden ser complicados más por la presencia de reacciones como la ramificación, eslabonamiento cruzado, etc.

Las velocidades relativas de cada uno de los pasos individuales gobiernan no sólo la velocidad total, sino que también el peso molecular y la estructura del polímero. La velocidad total de la reacción de polimerización puede ser expresada en términos de las constantes de velocidad para cada reacción.

En general una cierta constante de velocidad puede ser asignada a cada uno de estos pasos: Así K_i , K_g , K_t , K_{tr} (ó alternativamente K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , etc.) significan las constantes para la iniciación, crecimiento, termi

nación, transferencia, etc. Más aún cada uno de estos pasos de reacción individuales obedecen a una ecuación tipo Arrhenius.

$$\text{velocidad} = A e^{-E/RT}$$

Con diferentes factores de frecuencia (A_1 , A_2 , etc) y diferentes energías de activación (E_1 , E_2 , etc) para cada paso. Los aspectos teóricos de la cinética de polimerización han sido llevados a cabo con detalle considerable. Las consideraciones son hechas acerca del mecanismo de cada uno de los pasos de reacción (iniciación, propagación, terminación etc.) y por cualquiera de los diversos métodos, las expresiones matemáticas apropiadas son derivadas para cubrir la velocidad de polimerización, el peso molecular promedio, y la distribución de pesos moleculares como una función del por ciento de conversión. La verdadera dificultad se sitúa al tratar de encontrar que expresión teórica sigue mejor los datos experimentales.

Por esta razón, se ha preferido presentar en forma cualitativa los datos de polimerización.

Iniciación de la Cadena.- El paso esencial en la polimerización del estireno es el acto de iniciación, ó la creación de un centro activo. Los centros activos ó núcleos para la polimerización pueden ser formados por activación ó catalíticamente. Diversos mecanismos posibles existen por los cuales una molécula estable de monómero no reactiva probablemente llega a ser activada y sea capaz de agregarse otros monómeros para for-

mar una cadena larga. Principalmente, estas reacciones consisten en --
 abrir la doble ligadura etilénica en el estireno con la formación de una mo-
 lécula rica en energía capaz de una reacción posterior.

El paso de iniciación es extremadamente lento por el alto requeri-
 miento de energía para la activación, ó sea aproximadamente 37Kcal./mol

La polimerización del estireno iniciada con peróxido es aceptada ge-
 neralmente como un procedimiento por la vía de un monoradical en un me-
 canismo de cadena. La molécula de peróxido se descompone en dos radi-
 cales libres, cada uno de los cuales reacciona con una molécula de monó-
 mero y pueden formar un radical libre, el cual llega a ser el punto de ini-
 cio para el crecimiento.

Los catalizadores productores de radicales libres son los iniciado-
 res más comunmente usados. Sin embargo los catalizadores catiónicos y
 de Ziegler también pueden ser usados para producir poliestireno. Los mé-
 todos que utilizan estos últimos catalizadores en la actualidad son sola-
 mente de interés en el laboratorio.

La reacción de iniciación puede representarse como sigue:

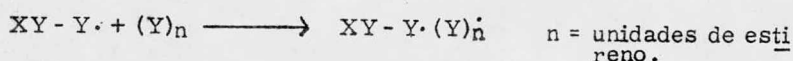
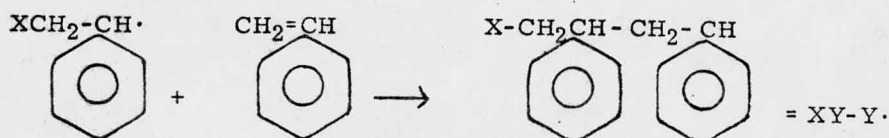


La velocidad de descomposición térmica del peróxido determina la
 velocidad de la reacción de iniciación; es decir, la velocidad de iniciación
 es proporcional a la velocidad de descomposición térmica del peróxido.

Crecimiento de la Cadena.- El crecimiento de la cadena del polímero consiste en la rápida adición del monómero de estireno al radical libre del extremo de la cadena. Esta adición preserva al radical libre el cual continúa funcionando como un centro activo para la polimerización.

La velocidad de esta reacción es muy rápida comparada con la iniciación, y conduce a cadenas largas de peso molecular alto.

Una vez que el radical polimérico es formado, la propagación de este radical ocurre por la adición sucesiva a las dobles ligaduras en el estireno para formar una sucesión de nuevos radicales como sigue:



Las necesidades de energía para el crecimiento de la cadena son — comparativamente más pequeñas y son proporcionadas por la reacción exotérmica entre moléculas y monómeros activados. Cohen ha estimado que la energía de activación para este proceso es de casi 11Kcal/mol de sus estudios sobre la polimerización catalizada con peróxido. Otros valores en la vecindad de 5 a 8 kcal/mol han sido reportados.

Reacciones de Terminación de Cadena.- Una vez que una cadena de polímero es iniciada su crecimiento continúa por la adición sucesiva de — unidades monoméricas, hasta que algún proceso de terminación interfiere

con la reacción de crecimiento.

Mientras que el crecimiento de la cadena es un proceso sin interés y relativamente simple, la terminación de la cadena es tan diversa y complicada como la iniciación. Más aún es bastante importante puesto que -- conduce a las cadenas de polímero termoplástico de tamaños finitos y utilizables. Hay cuatro tipos generales de reacciones de terminación de cadena:

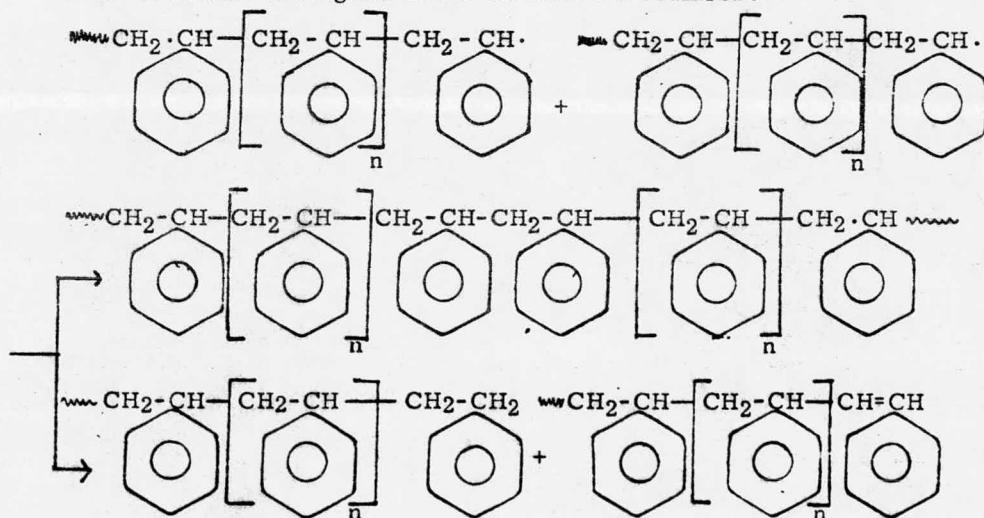
- (1) Autoterminación.
- (2) Terminación mutua, involucrando un segundo radical en una -- reacción de acoplamiento ó desproporciónación.
- (3) Transferencia del radical libre a otro monómero, ó a una molécula de solvente, ó una cadena de polímero, ó una molécula de impureza.
- (4) Transferencia de cadena degradativa en la cual el nuevo radical formado es estable también para poder iniciar otra cadena de polímero.

Cada una de estas posibilidades puede ser introducida en la cinética de la reacción y derivará en predicciones específicas concernientes a las velocidades de polimerización, al peso molecular promedio y también a la distribución de peso molecular.

La autoterminación no ha sido considerada demasiado probable. La terminación mutua, por contraste, parece estar bien establecida. Dos extremos de cadenas chocan y se acoplan para formar una cadena de doble -

peso molecular promedio, ó se transfieren un átomo de hidrógeno y permanecen como cadenas individuales, una doble ligadura en su extremo, la otra completamente saturada.

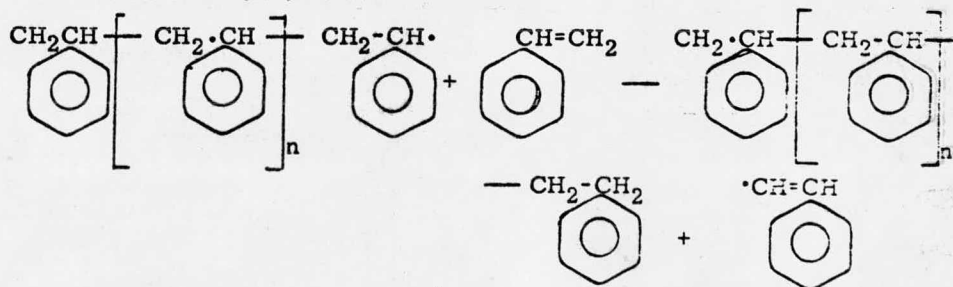
Obviamente, si la transferencia de la cadena es extensa y/ó si parte de la terminación es por desproporción, entonces se esperan pesos moleculares bastante moderados. También la autoterminación de Haward de un radical evita la posibilidad de un peso molecular infinito pero existe la posibilidad de anillos eslabonados, más aún, en la práctica real la transferencia de la cadena gobierna la situación de la terminación general hasta controlar la longitud de las cadenas moleculares.



El concepto de la transferencia de la cadena fué desarrollado por -- Flory para explicar el hecho de que los solventes reducen en forma marcada el peso molecular, sin afectar apreciablemente la velocidad de polimerización. Esta teoría postula que una cadena creciente con una valencia li

bre en su extremo puede reaccionar con un solvente ó un monómero y eliminar un átomo de ella el cual satisface a la valencia libre, la transferencia de la cadena no resulta en la destrucción de dos centros activos, como en el caso de la desproporción, sino que simplemente reduce el peso molecular promedio del polímero formado. Por cada radical activado que es destruido, uno nuevo es creado para comenzar una cadena. La actividad del radical puede evidentemente ser transferida a una molécula de polímero completada, ya sea en su extremo ó en alguna parte a lo largo de la cadena. El crecimiento subsecuente de nuevas cadenas de la cadena principal resultaría en la formación de moléculas ramificadas.

Una forma de transferencia de cadena degradativa puede presentarse también en que los nuevos radicales formados no se agregan rápidamente a nuevos monómeros para construir cadenas. Consecuentemente se juntan en solución y se dimerizan y la reacción termina similarmente como en el caso de la desproporción.



Ramificación.- La posibilidad de formar moléculas ramificadas durante la polimerización, es decir, el poliestireno preparado a temperaturas altas esta más ramificado que el poliestireno preparado a temperaturas bajas.

Existe un tipo de ramificación que parece poco probable en conversiones altas, específicamente la transferencia de cadena entre un radical creciente y una cadena de polímero "muerta", por lo cual esta última pierde un átomo de hidrógeno que termina la cadena creciente y proporciona un nuevo radical polimérico el cual puede iniciar el crecimiento de una ramificación lateral del polímero "muerto."

IV. METODOS DE POLIMERIZACION

METODOS DE POLIMERIZACION

Existe un número de técnicas de polimerización que pueden ser empleadas para la conversión del estireno y mezclas de estireno a sus polímeros correspondientes. La técnica exacta a ser usada para la polimerización estará dictada en parte por la escala de operaciones y en parte por el uso destinado al polímero. Los principales métodos de polimerización en uso en la actualidad y las ventajas y desventajas de cada uno se enlistan en la tabla siguiente:

METODOS DE POLIMERIZACION DEL ESTIRENO

Método	Características Generales	Ventajas	Desventajas
Polimerización en masa intermitente.	Puro monómero de estireno.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Simplicidad 2. Excelentes propiedades eléctricas. 3. Alta claridad. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Gran despreñamiento de calor en operaciones a gran escala. 2. Amplia distribución del peso molecular.
Polimerización en masa continua.	Puro monómero de estireno.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Producto más uniforme. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Problemas mecánicos al mover cuerpos altamente viscosos. 2. Canalización del material parcialmente polimerizado.

Polimerización en solución.	Monómero de <u>es</u> tireno diluido - con solvente.	1. Calor de polimerización controlado.	1. Dificultad para eliminar el último 10% de solvente. 2. El solvente reduce el peso molecular y la velocidad de polimerización. 3. Problemas mecánicos en la agitación.
Polimerización en suspensión.	Agua usada como transportador -- con agentes <u>esta</u> bilizadores para mantener el material en suspensión.	1. Ninguna dificultad con el calor de polimerización. 2. El polímero esta en forma granular.	1. Contaminación del agua y los agentes <u>estabili</u> zadores. 2. Polimerización incompleta, se requiere la eliminación del monómero. 3. Secado.
Polimerización en emulsión.	El agua es usada como <u>transporta</u> dor con agentes - emulsificantes - para dar <u>partícu</u> las extremada-- mente pequeñas.	1. Método <u>rápi</u> do y sin dificultad con el calor de polimerización.	1. Contaminación del polímero - con el agua y los agentes -- emulsificantes. 2. Secado.

Polimerización en Masa.- La polimerización bulk ó en masa difiere de los otros métodos en que la carga al reactor es esencialmente un monómero puro ó una mezcla de monómeros. Pueden ser usadas pequeñas cantidades de catalizadores y modificadores, pero no diluyentes inertes como en las polimerizaciones en solución, emulsión y suspensión. La polimerización puede ser llevada a cabo en reactores intermitentes ó continuos, y la masa polimerizante puede ser una mezcla en fase homogénea ó heterogénea. La polimerización en masa es usada generalmente cuando se requieren algunas propiedades especiales tales como peso molecular extremadamente alto ó máxima claridad.

Sin embargo, hay diversos problemas inherentes en este tipo de polimerización. La masa reaccionante llega a ser extremadamente viscosa conforme avanza la polimerización, y por lo mismo el mezclado y la transferencia de calor se dificultan. Esto conduce a una extensión de la distribución del peso molecular que es indeseable en términos de las propiedades mecánicas del polímero. Por estas razones, la polimerización en masa es usada la mayoría de las veces en la fabricación de polímeros por condensación. Aquí, las reacciones son solamente exotérmicas y la masa reaccionante es de baja viscosidad a través de la mayor parte de la polimerización, permitiendo por lo tanto el mezclado, la transferencia de calor y la liberación de subproductos volátiles.

La polimerización en masa de monómeros del tipo vinilo por reacciones de adición es un poco más difícil debido a los altos calores de reacción. Los catalizadores ó iniciadores son la mayoría de las veces descompuestos termicamente para iniciar la reacción en cadena. Por lo tanto, la velocidad de polimerización es sumamente dependiente de la temperatura. La transferencia de calor es difícil porque un alto polímero es formado inmediatamente provocando que la masa reaccionante sea muy viscosa a conversiones bastante bajas. Esto conduce a la formación de sitios calientes y, a menos que sean tomadas precauciones apropiadas, a reacciones desbocadas.

En la polimerización por adición, hay cinco reacciones importantes que determinan la cinética del proceso:

- (1) Formación de radicales libres,
- (2) Iniciación,
- (3) Propagación de la cadena,
- (4) Transferencia de la cadena, y
- (5) Terminación de la cadena.

En el primer paso, un iniciador ó catalizador como un peróxido orgánico, un hidroperóxido, un compuesto azo ó diazo es descompuesto ya sea termicamente ó fotoquímicamente, para producir radicales libres. Un ejemplo típico de iniciación térmica es la descomposición del peróxido de benzoilo a temperaturas entre 60° y 90°C. La descomposición tiene lugar por la partición homolítica de la unión O-O para producir radicales libres-

benzoilo que pueden reaccionar para producir radicales fenilo y dióxido de carbono.

Un ejemplo de formación de radicales libres inducidos fotoquímicamente es la descomposición del azo-bis-isobutilo nitrilo con luz visible de longitud de onda corta ó radiación ultravioleta cercana a temperaturas tan bajas como 0°C, donde no ocurre la iniciación térmica.

Los parámetros importantes a ser considerados cuando se escoge un iniciador son su velocidad de descomposición en el rango de temperatura a ser usado para la polimerización, y la reactividad de los radicales formados. Las velocidades de descomposición de los iniciadores son afectadas a menudo por el monómero en que están disueltos. Ciertos promotores y aceleradores también afectan las velocidades de descomposición. La descomposición del peróxido de benzoilo puede ser acelerada a temperatura ambiente por el uso de aminas terciarias ó cuaternarias. La reactividad de un radical libre disminuye generalmente de primario a secundario a terciario.

Cuando los radicales libres son formados en la presencia de monómero de estireno, puede iniciarse una reacción en cadena. El radical libre puede añadirse a la doble ligadura del monómero de estireno, produciendo un nuevo radical libre.

Los análisis de los grupos en los extremos del polímero han mostrado que los fragmentos del iniciador llegan a ser parte de la cadena cre-

ciente. En la práctica comercial, del 60 al 100% de todos los radicales libres eventualmente inician las cadenas de los polímeros.

Una vez que un radical de cadena es formado, moléculas de monómero pueden ser añadidas, propagando por lo tanto la cadena. El paso de propagación en muchas reacciones de polimerización es de primer orden con respecto al monómero en su cinética, la longitud de la cadena no tiene efecto en la reactividad del radical. Esto puede ser cierto hasta conversiones bastante altas.

Además para controlar el peso molecular, algunas veces son agregados agentes de transferencia de cadena a la masa reaccionante. Estas moléculas son capaces de detener la propagación de la cadena creciente transfiriendo la energía del radical libre hacia ellos mismos, terminando la cadena por consiguiente y llegando a ser radicales libres. Esto es acompañado por la transferencia de un átomo entre la cadena y el agente de -- transferencia de cadena. En los agentes de transferencia de cadena saturados, el átomo es transferido hacia la cadena terminada. Si el agente es insaturado, la transferencia puede ir hacia la cadena ó hacia el agente de -- transferencia de cadena, el radical libre formado por la transferencia de la cadena puede iniciar y propagar una nueva cadena de polímero. Un monómero puede servir como un agente de transferencia, esto puede conducir a la ramificación si la doble cadena se polimeriza subsecuentemente. Lo mismo es cierto acerca de la transferencia para las moléculas de polímero.

Además de los monómeros y los polímeros, los iniciadores y una variedad amplia de otros materiales tales como los hidrocarburos alifáticos halogenados, los aromáticos y los mercaptanos son eficientes agentes de transferencia de cadena. Si el radical formado por la transferencia de la cadena es tan reactivo como el radical monómero no hay efecto en la cinética de la polimerización. El único efecto es acortar la longitud de la cadena del polímero. Si el radical no es reactivo, la velocidad de polimerización se reducirá. Los materiales que forman tales radicales son conocidos como inhibidores ó retardadores. Los radicales estabilizados por resonancia, tales como los radicales alilo, ó aquellos producidos a partir de la benzoquinona, son ejemplo de dichos radicales no reactivos.

Las reacciones de terminación pueden ocurrir de dos formas diferentes. En la terminación por recombinación, 2 cadenas crecientes de radicales libres se juntan y se combinan para producir una cadena de polímero muerta. En la terminación por desproporciónación ocurre una transferencia de protón, produciéndose 2 cadenas de polímero muertas, una con un grupo saturado en uno de sus extremos y la otra con uno insaturado. Generalmente, ambos tipos de terminación se presentan, predominando la - que depende del monómero polimerizante y la temperatura.

Una razón de los pesos moleculares extremadamente altos produci-dos por la polimerización en masa es que los polímeros altos formados - aparecen inmediatamente. En conversiones bastante bajas la masa políme

rizante llega a ser muy viscosa, reduciendo la movilidad de las cadenas de polímero que están creciendo, causando un incremento en la velocidad de polimerización y en el peso molecular. Este fenómeno es conocido como "efecto gel"

Polimerización Intermitente.- En un proceso intermitente, el monómero de estireno es purificado por destilación ó por el lavado con sosa cáustica para remover el inhibidor. Es cargado junto los iniciadores, a recipientes de prepolimerización de aluminio ó acero inoxidable. Estos recipientes tienen agitadores de paleta y estan enchaquetados para calentamiento y enfriamiento. La polimerización es efectuada a 90°C aproximadamente a una conversión del 30%. El jarabe resultante es vaciado luego en moldes donde es terminada la reacción. El poliestireno es removido de las bandejas y molido para un procesamiento subsecuente después de la complejión del ciclo de reacción.

Debido a la transferencia de calor relativamente pobre en las bandejas de acabado, la masa polimerizante puede alcanzar temperaturas tan altas como 180°C en algunos lugares. Esto resultará en una extensión de la distribución del peso molecular, siendo producidos pesos moleculares muy altos a temperaturas bajas y muy bajos a temperaturas altas. Para reducir esta tendencia, pueden usarse ciertos promotores para controlar la velocidad de descomposición del iniciador a varias temperaturas. Alternativamente, 2 iniciadores pueden ser usados, uno activo a temperaturas ba-

jas y el otro a temperaturas altas.

Polimerización Continua.- Diversos procesos estan comunmente en uso para la polimerización en masa del estireno. En un proceso como el descrito anteriormente, la polimerización es efectuada en 2 recipientes - mientras que en el proceso continuo primero se efectua una prepolimeriza ción en los dos recipientes, luego el jarabe es pasado a una torre continua de acabado. Normalmente, la torre puede ser de 3 pies de diámetro y de 20 pies de altura. Esta dividida en 5 ó 6 secciones, algunas enchaqueta-- das para enfriamiento y otras calentadas electricamente para que el con-- trol de la temperatura de la masa reaccionante puede ser mantenido. Con la eliminación del calor de polimerización en lo alto de la torre, y un con-- trol apropiado de la temperatura del polímero terminado en el fondo de la torre, puede conseguirse un peso molecular óptimo y minimizar la canali-- zación del polímero.

El polímero terminado y fundido a 200°C fluye por un extruder venti-- lado de 2 etapas en el cual el monómero residual disuelto en el poliestire-- no es removido y recirculado hacia los tanques de prepolimerización, - - mientras que el polímero es extruido en forma de filamentos que son en-- friados después y cortados para producir el producto terminado. El flujo hacia abajo de la torre es por gravedad. El nivel es mantenido controlando la velocidad del tornillo sin fin del extruder.

En algunos diseños, pueden usarse serpentines internos de enfria--

miento y calentamiento, 6 agitadores especiales para mejorar la uniformidad. Velocidades del orden de 100-200 lb/hr de polímero son obtenidas - en esta unidad.

Polimerización en Solución.- La desventaja de un control de calor continuo y elaborado, que es necesario en la polimerización en masa, es vencido totalmente si el monómero es disuelto en solventes adecuados y la polimerización es efectuada en solución. El calor creado durante la reacción es disipado por el sistema solvente-soluto, y la temperatura superior limitante esta gobernada por el punto de ebullición del medio solvente. Esto elimina el sobrecalentamiento y asegura un curso uniforme en la reacción. El rango limitado de la temperatura, sin embargo, permite solo una cierta velocidad de reacción. La reacción es retardada también por la solvatación de las moléculas de monómero, que disminuyen considerablemente el número de choques posibles de monómeros por unidad de tiempo. -- Así la naturaleza del solvente y la concentración del monómero son factores determinantes para el progreso de la reacción a una cierta temperatura, la cual progresa, pero sin embargo, nunca alcanza una velocidad semejante a las velocidades alcanzadas en una polimerización en masa.

Los polímeros resultantes son de bajo peso molecular promedio relativamente y no pueden ser liberados completamente de trazas de solvente. Otra vez, la naturaleza del solvente puede influenciar el peso molecular del producto de la polimerización, puesto que los solventes pueden ac

tuar como rompedores de cadenas ó agentes de transferencia de cadena para ciertos monómeros específicos. Por ejemplo, es posible obtener productos de peso molecular relativamente alto por la polimerización del estireno en tolueno, no obstante cuando es usado tetracloruro de carbono como solvente para el estireno, la polimerización produce un material de peso molecular promedio considerablemente más bajo.

La producción de poliestireno por un proceso continuo en solución es usado por la compañía británica Dystrene Limited asociada a la Distillers Co., Limited y a la Dow chemical Co. Dystrene usa este proceso para hacer dos grados ó tipos principales de poliestireno, (1) "Styron" 475 que es polímero modificado con hule y (2) "Syron" 666 que es uno de los grados comerciales del poliestireno.

Una mezcla de estireno y solvente es alimentada a tres reactores del polimerización que estan arreglados en serie. El principal propósito del solvente es ayudar a la transferencia del calor y mantener la viscosidad de la solución a un nivel adecuado para que se pueda manejar apropiadamente. Cada reactor esta equipado con un agitador que proporciona un buen mezclado y una buena transferencia de calor. La mezcla de estireno y solvente entra al primer reactor por la parte de arriba donde se inicia la polimerización.

Conforme progresa la reacción hay un aumento considerable en la viscosidad y el control del calor llega a ser extremadamente crítico. Ca

da tanque esta equipado con tres zonas de temperaturas en las que la temperatura es controlada automáticamente por el goteo de "Dowtherm" A sobre "Dowtherm" A líquido conforme es necesario. "Dowtherm" A es una mezcla de difenilo y óxido de difenilo, que hierve a 275°C a la presión atmosférica.

Se requiere calor para iniciar la polimerización. Después llega a ser extremadamente exotérmica y las zonas subsiguientes de temperatura son utilizadas para controlar la reacción. El proceso continua en el segundo reactor y en el tercer reactor pero, conforme la polimerización se acerca a su completamiento se necesita agregar calor para poder continuar la reacción.

La solución viscosa de polímero y solvente es pasada del tercer reactor a un tanque desvolatilizador. Este tanque es mantenido al vacío ó a presión reducida por medio de eyectores de vapor. El solvente y el monómero sin reaccionar son removidos a 225°C, condensados y recirculados. Muy probablemente la temperatura de 225°C es la temperatura final a la cual se mantiene el fundente polimérico. El solvente y el monómero sin reaccionar hierven a temperaturas más bajas a presiones reducidas.

Para asegurar la completa eliminación de volátiles, la corriente de polímero es pasada en el desvolatilizador a través de un dado de multiorificios para producir pequeños hilos ó filamentos continuos. Esto permite una eliminación más fácil de los productos volátiles puesto que estos hilos aumentan el área superficial incrementando con eso la velocidad de --

desvolatilización. Esto permite una difusión mucho mejor y más rápida del monómero y solvente del fundente polimérico caliente.

Después de la desvolatilización, el polímero en hilos es bombeado continuamente a las unidades del extruder. Un promedio de 20 kilos de polímero son extruidos en un baño maría y hechos trocitos en cortadores rotatorios de alta velocidad. El material granulado es cernido para asegurar un tamaño uniforme y después se agregan lubricantes externos para un mezclado apropiado. Un transportador neumático mueve el polímero hasta lo alto del edificio donde desciende por gravedad a la tolva de producto terminado.

Polimerización en Emulsión.- La polimerización por emulsión es un método ampliamente usado por el cual son producidos una gran cantidad de polímeros. Todos los polímeros hechos por este proceso son preferentemente polímeros por adición más que polímeros por condensación y deben ser iniciados por catalizadores de radicales libres.

La mezcla de monómeros líquidos es llevada al estado emulsificado por alguno de los emulsificadores acostumbrados y aparece en la emulsión en forma de partículas esféricas de diversos tamaños que varían entre 1 a 10 micras. Durante la polimerización bajo la influencia de catalizadores apropiados y calor el tamaño promedio de la partícula disminuye hasta un 1/10 de su tamaño inicial, y el polímero es obtenido generalmente en la forma de una emulsión muy estable llamada latex.

El éxito de este método esta asegurado por diversas ventajas comparado con otros métodos:

- 1). Pueden producirse polímeros de peso molecular relativamente alto a una velocidad de reacción alta. En las polimerizaciones en masa, solución ó suspensión, una polimerización rápida puede ser obtenida solamente a costa de polímeros de peso molecular más bajo.
- 2). Una excelente transferencia de calor es realizada con el agua como la fase continua. La eficiente transferencia del calor de polimerización es uno de los factores que determinan la velocidad a la cual el polímero puede ser producido en una escala comercial; la eficiente eliminación del calor permite velocidades más altas a ser usadas sin sobrecalentar la masa y degradar posiblemente el material.
- 3). La viscosidad relativamente baja en los sólidos poliméricos altos es de ventaja substancial en muchas aplicaciones. Las soluciones de polímeros en el mismo rango de peso molecular serian extremadamente viscosas.
- 4). El proceso de polimerización por emulsión es adecuado para producir polímeros muy suaves y pegajosos. La polimerización por suspensión es inadecuada para usarla con dichos polímeros debido a la aglomeración de las partículas en una masa intratable.

A esta lista impresionante de ventajas, se agregarán las desventajas del proceso para llegar a una explicación del porque la polimerización por

emulsión no es la única usada:

- 1). Los agentes con actividad superficial solubles en agua que se usan en la producción de polímeros por emulsión dan por resultado algún grado de sensibilidad al agua del polímero mismo.
- 2). La presencia de materiales iónicos, como los agentes con actividad superficial y sales inorgánicas introducidas con ellos da por resultado propiedades elécticas pobres en el polímero final.
- 3). Solamente los iniciadores de tipo radicales libres pueden ser usados, impidiendo la posibilidad de producir polímeros estereoregulares.

Comparando las ventajas y desventajas de la polimerización por -- emulsión, es relativamente fácil reconocer las áreas para los cuales éste proceso es el mejor.

El proceso de la polimerización por emulsión puede ser efectuado en reactores agitados. La velocidad de reacción es muy alta, eliminando el calor de polimerización por medio de una chaqueta de enfriamiento y/o por enfriamiento a reflujo. Esto permite un excelente control de la temperatura de polimerización sobre un rango muy estrecho. Puesto que el meca-nismo de la polimerización en un sistema en emulsión es diferente del de un sistema en masa, velocidades de polimerización alta darán productos de pesos moleculares bastante altos. Es posible conducir la polimeriza-ción en emulsión continua utilizando reactores tubulares.

Frecuentemente se encuentran las escamas de polímeros adheridas a las paredes de reactores metálicos en la polimerización en emulsión. Por lo que, casi todo el equipo de polimerización en emulsión en vidrio. Sin embargo, en algunos casos los reactores de acero inoxidable pueden ser usados adecuadamente.

La mayoría de las polimerizaciones en emulsión pueden ser conducidas a presiones atmosféricas. Puede usarse una chaqueta y/o un condensador para efectuar la eliminación del calor. El monómero puede ser agregado continuamente a través de la reacción. Sin embargo, esto puede variar dependiendo de la formulación que se use y de los problemas de transferencia de calor encontrados. El catalizador puede ser agregado al principio ó en forma continua. Los emulsificadores son agregados generalmente al principio de la reacción. El catalizador preferido es el persulfato de potasio y es extremadamente importante que se haga una solución acuosa de dicho catalizador antes de usarlo. Si no, se descompondrá muy lentamente y perderá por lo tanto su efectividad. Es preferible usar agua desionizada y desaereada. Para deaerar el agua debe ser recirculada justamente antes de iniciar la reacción. El catalizador puede ser agregado continuamente. La polimerización es iniciada en forma general casi inmediatamente. El calor de reacción despedido es suficiente para mantener el reflujo. El tiempo de adición variará dependiendo de la formulación usada pero de 1 a 2 horas es el más comúnmente usado.

Una mezcla azeotrópica de agua y monómero hierve a 93.5°C . Cuando el monómero ha reaccionado completamente ó ha sido eliminado, la temperatura de reflujo alcanza entonces 100°C . Este es un método conveniente para el completamiento de la reacción. Después de que el monómero ha sido agregado, puede mantenerse por una hora más el reflujo por medio de la adición de calor a través de la chaqueta. Esto completará la reacción. Cualquier monómero sin reaccionar puede ser recuperado fácilmente por medio de destilación con vapor y recirculando al siguiente lote en reacción. Después de terminar la destilación con vapor, el lote es enfriado, preferentemente abajo de la temperatura ambiente. Luego es descargado a un tanque de almacenamiento que este provisto de un agitador. Es importante mantener algo de agitación durante el almacenamiento. Si no, ocurrirá un despellejamiento debido a la evaporación en la superficie.

La agitación durante la reacción es muy crítica; si la agitación es excesivamente alta puede presentarse una coagulación. Si se mantiene una agitación demasiada baja, puede presentarse la pudelación del monómero, particularmente con la adición continua conduciendo por lo tanto a la formación de grandes grumos de polímero coagulado. Los baffles son usados también para mantener una agitación adecuada.

Como en otros sistemas de polimerización, es importante equipar al reactor con dispositivos de seguridad para tener cuidado de cualquier

emergencia que puede ocurrir. Si la coagulación prematura es inminente, es mejor parar la reacción por medio de la adición de un inhibidor fuerte, seguido por el enfriamiento de los contenidos por la adición de agua si lo permite el volumen del reactor. La agitación debe ser mantenida todo el tiempo. La adición de los reactivos debe ser detenida si la agitación no funciona debido a una falla de energía. Si ocurre esto, el lote debe ser descargado a un tanque de reserva. Cuando el lote esta fuera de control (ebullición muy violenta y elevación de la temperatura) y es probable que ocurra el rompimiento del recipiente, el latex debe ser descargado fuera del edificio por la vía de una válvula de descarga de seguridad.

Después de finalizar la polimerización, se requiere la recuperación del polímero. Esto es bastante difícil y son usadas dos técnicas: (1) Coagulación de la emulsión seguida por un lavado y secado, y (2) Secado directo de la emulsión por las técnicas de secado por rocío ó con rodillos.

En el proceso la polimerización es conducida de la forma siguiente:

3100 kgs. de agua

130 kgs. de una solución al 14% de jabón.

3 kgs. de pirofosfato de sodio

2.8 kgs. de persulfato de potasio y

1500 kgs. de monómero de estireno,

son cargados al recipiente de reacción y agitados.

El recipiente de reacción es un reactor vidriado, presurizado, pro-

visto de un agitador y un condensador de reflujo. El pH de la emulsión es ajustado de 10 a 11 agregando hidróxido de sodio. El nitrógeno es usado para sacar el aire; la mezcla es calentada a 60°C y la polimerización del estireno es iniciada a 70°C aproximadamente. En este punto, la temperatura continua aumentando permanentemente y en 75°C se realiza el enfriamiento del lote para controlar el calor de reacción. La temperatura de los reactores continua subiendo hasta que llega casi a 105°C. Después de alcanzar esta temperatura, comienza a disminuir gradualmente la temperatura de polimerización. En 90°C se usa una corriente de nitrógeno para desalojar los residuos de monómero que no reaccionó. El lote luego es enfriado hasta 30°C y descargado en el tanque de almacenamiento. Un latex de 30% de sólidos es obtenido por este proceso. El polímero es recuperado por el secado con rodillos ó por la coagulación y el lavado seguido por el secado.

Los latex son secados rociandolos sobre los rodillos del secador usando aire comprimido. La temperatura dentro de los rodillos es mantenida en 160°C. Los rodillos mismos estan hechos de acero pulido y las hojuelas ó escamas de polímero son quitadas de los rodillos por medio de cuchillas longitudinales a los rodillos. El polímero luego es molido saliendo como pequeñas partículas y queda listo para la extrusión en los compuestos de moldeo finales. El polímero contiene residuos como jabón y sales orgánicas, por lo tanto presenta una apariencia nebulosa. Esto limita su uso para aplicaciones donde se necesita de una gran trans-

parencia. El polímero debe ser coagulado, lavado, liberado de las sales solubles en agua y secado para poder usarse.

El proceso más usado para realizar un buen secado es como sigue: la coagulación es llevada a cabo en un recipiente separado con ácido fórmico al 0.5% el cual actúa como coagulante. Es aquí donde se produce un polímero coagulado y frío. Por medio del rebosamiento del producto coagulado, este es introducido a un segundo recipiente esmaltado. Aquí las partículas finamente dispersas son calentadas a temperaturas entre 60°C y 90°C provocando que las partículas se aglomeren en partículas más grandes. La neutralización con hidróxido de amonio y un calentamiento posterior son efectuados en el tercer tanque. El cuarto tanque enfría la suspensión polimérica hasta casi 30°C. La suspensión es transferida luego por medio de una bomba centrífuga a un filtro de vacío donde la torta resultante es lavada rociándola con agua. Es trasladada a un mezclador de cuchillas ajustado horizontalmente donde se le agrega más agua para lavar completamente el producto. Luego es trasladada otra vez por medio de filtración al vacío. El polímero resultante es parcialmente secado en forma continua sobre un secador de rodillos con el secado final en un secador de charolas.

El costo total de la fabricación de polímeros de emulsión de buena calidad es más alto que el de los polímeros de masa ó de suspensión. Esto es debido principalmente a los problemas encontrados en la eliminación

de los emulsificadores; la parte de la polimerización del proceso es relativamente barata y en muchos casos, mucho más fácil de conducir que en las polimerizaciones en masa continua ó en suspensión. A causa de la difi-cultad de la recuperación del polímero, la producción de los polímeros de emulsión para usarse como compuesto de moldeo ha encontrado un uso -- muy limitado.

Para ciertas aplicaciones (recubrimiento de superficies, etc.) las emulsiones de polímero son vendidas, con ciertas formulaciones especiales de polimerizaciones usadas para fabricar estos latex. Son generalmente embarcados en tambores ó carros tanque.

Polimerización en Suspensión.- La polimerización por suspensión es el proceso más ampliamente usado para hacer resinas en términos del número de productos poliméricos y de la producción por tonelaje. Practicamente todas las resinas termoplásticas comunes, incluyendo algunos de los polímeros más nuevos son hechos por este método.

Las partículas de una polimerización en suspensión son generalmente del orden de 0.5 a 5 mm. de diámetro y se asientan tan pronto como cesa la agitación. La dispersión del monómero en el medio no-solvente es efectuada por medio de una fuerte agitación sin la ayuda de agentes con actividad superficial. Puesto que es muy difícil, sin embargo mantener los glóbulos de monómero completamente dispersos durante la reacción total de polimerización por medios mecánicos solamente, se utilizan

estabilizadores de suspensión que son materiales generalmente solubles - en agua y que pueden ser eliminados fácilmente del producto polimérico - con un lavado y filtrado adecuado. Los estabilizadores típicos para dicho sistema pueden ser de origen orgánico ó inorgánico. Entre los primeros estan la gelatina, el almidón, la goma de acacia y el agar-agar, la casei na, la metil celulosa, la etil celulosa, los ácidos poliacrílicos, la sal só dica de la carboximetil celulosa y el alcohol polivinílico. Entre los segun dos se encuentran los compuestos inorgánicos insolubles de los carbona- tos de calcio y magnesio, los fosfatos de calcio, los óxidos de titanio y - aluminio, los silicatos, las arcillas, tierra de diatomaceas, talco, bento nita, etc. También es posible proteger la dispersión de los glóbulos de - monómero ajustando la densidad y la viscosidad del medio de dispersión.

La coagulación del sistema, como en el caso de los polímeros -- por emulsión, es innecesaria debido al tamaño grande de la partícula de - polímero. En gran parte, las ventajas de las polimerizaciones en masa y emulsión estan retenidas por este método. La fase acuosa permite la rá- pida disipación del calor y el producto polimérico no es contaminado con jabones ó coagulantes que se adhieren fuertemente al polímero.

Los estudios de Hohenstein, Vingiello y Mark sugieren que el me- canismo de la polimerización en suspensión es esencialmente el mismo - que para la polimerización en masa. Parece que la polimerización en -- suspensión, en efecto, constituye una polimerización en masa eficiente--

mente enfriada en la cual la reacción de polimerización ocurre dentro de los glóbulos individuales. La gran cantidad de agua rodeando cada glóbulo disipa inmediatamente cualquier calor excesivo surgido durante la reacción. El hecho de que se obtiene un producto de peso molecular promedio más alto y una curva de distribución más estrecha que en una polimerización en masa indica un pequeño sobrecalentamiento local en una polimerización en suspensión.

Los iniciadores tales como los peróxidos de benzoilo y laurilo que son solubles en estireno son catalizadores mucho más efectivos para la polimerización que los solubles en agua tales como el persulfato de sodio y potasio. El hecho de que la polimerización parezca que procede más rápidamente en suspensión que en masa bajo condiciones equivalentes parece ser debido a una velocidad de formación más rápida de los centros activos.

Hohenstein ha proporcionado una descripción de la reacción de polimerización en suspensión que describe la reacción procediendo en tres pasos. Durante el período de inducción hay poca tendencia de los glóbulos de monómero líquido para chocar. Conforme es formado el polímero y se disuelve en el monómero, sin embargo, son formadas partículas pegajosas, viscosas que tienden a adherirse y a formar grumos. En esta etapa es muy difícil mantener la dispersión solamente por medio de la agitación y es aquí donde los agentes estabilizadores de la suspensión son necesarios. Conforme es formado más polímero, esta fase pegajosa desaparece,

y los glóbulos se endurecen en su forma final. El polímero final es obtenido en forma de pequeñas esferas ó perlas.

El tamaño de las partículas ó perlas puede ser alterado y es y estará determinado por condiciones balanceadas de la velocidad y la eficiencia de la agitación; el tipo y cantidad del estabilizador de suspensión usado; la velocidad de conversión, que depende de la temperatura y la concentración del catalizador: la relación del monómero al medio de suspensión; y finalmente el pH de la mezcla de reacción. El rango de temperatura en el que la reacción puede ser llevada a cabo esta limitado en la parte más baja -- por la temperatura en la que la descomposición del catalizador en radicales libres comienza a influenciar la velocidad de polimerización y en la parte superior por el punto de ebullición del líquido en suspensión ó el -- grado de ablandamiento del polímero formado. Este rango esta situado, - en la mayoría de los casos, entre 65° y 90°C.

Las ventajas de la polimerización en suspensión son numerosas. - En primer lugar, es el método de polimerización más económico, utilizando agua como el medio de suspensión en su mayor parte. En la condición dispersada, con agua como el medio de transferencia de calor, la eliminación de los calores excesivos de polimerización no presenta problemas, y el control de la temperatura es relativamente simple. Otra ventaja es la calidad del producto obtenido. Muy poca contaminación se presenta, con cantidades de trazas de catalizador solamente, los agentes de suspensión -

y dispersión permanecen en la resina puesto que solo pequeñas cantidades son empleadas en la polimerización actual y la mayor parte de estos agentes es eliminada en los subsecuentes pasos de purificación.

Una formulación típica para la reacción de polimerización en suspensión es la patente de Grim emitida para la Koppers Chemical Co., y es como sigue:

Agua desionizada y desaereada (68 partes)

Monómero de estireno desoxigenado (100 partes),

Hidroxi apatita (0.77 partes),

Dodecil benzeno sulfonato (0.00256 partes), y

Peróxido de benzoilo (0.204 partes).

En este proceso, el monómero es cargado a los reactores intermi-
tentes, agitados y vidriados junto con el agua y el agente de suspensión.
Esta planta utiliza cuatro reactores vidriados, de 3700 galones aproxima-
damente. La suspensión que es formada en el reactor es lavada posterior
mente en un tanque y las perlas son separadas en una centrífuga continua
Bird de concavidades sólidas. Las perlas son secadas en un secador rota
torio calentado con vapor y son transportadas neumáticamente al almacén
para fines de prueba y mezclado. De la tolva de almacenamiento las per-
las son extruidas directamente para hacer poliestireno de uso general ó -
son transferidas para ser mezcladas con hule y extruidas para hacer mate
riales del tipo alto impacto. El poliestireno extruido es enfriado con agua

y secado por medio de corrientes de aire, luego los hilos ó filamentos son cortados en pellets de 1/8 de pulgada, y enviados por medio de transportadores neumáticos a un mezclador para el control de calidad final y luego a tolvas de almacenamiento.

Los tipos de reactores comunmente usados para la polimerización en suspensión son vidriados ó de acero inoxidable, aunque se prefiere el primero porque las escamas de polímero se adhieren más fuertemente a las superficies metálicas. La agitación es requerida todo el tiempo durante la reacción y son usados normalmente bafles para mantener la agitación a una intensidad óptima. La reacción es controlada normalmente usando agua recirculante. El ciclo de polimerización es dependiente de la temperatura de polimerización. Por ejemplo, una temperatura de 90°C requiere un ciclo de 6 horas y media para su completamiento, a 115°C se requieren tres horas y media para completar la reacción. Después de ser completada la reacción, la carga es enfriada a 85°C y transferida a un tanque de almacenamiento de la suspensión. La agitación deberá ser mantenida todo el tiempo durante el enfriamiento, de lo contrario, el polímero se asentará y se fundirá, especialmente a temperaturas arriba de los 93°C. También se deberá usar una atmósfera inerte todo el tiempo.

Generalmente, la reacción es llevada hasta su completamiento siendo polimerizado todo el monómero. Pueden ser dejadas pequeñas cantidades de monómero sin reaccionar en el polímero. Estas no son peligro—

sas. Es deseable parar prematuramente la reacción y recuperar el monómero sin reaccionar, esto puede ser hecho con una destilación con vapor del monómero sin reaccionar. Este luego es recuperado y recirculado. - La recuperación del monómero por la destilación con vapor puede ser hecha de mejor forma a presiones y temperaturas elevadas. Sin embargo, - puesto que el monómero tiene que difundirse de la partícula hacia la fase acuosa para ser vaporizado y condensado se requiere una cantidad considerable de tiempo. Así, las ventajas de llevar la reacción hasta la conversión total son muy aparentes.

Después de que la suspensión polimérica ha sido enfriada abajo de la temperatura de distorsión del polímero, es descargada a un tanque de almacenamiento. Este tanque esta con agitación en forma continua. Esto previene al polímero de asentarse lo cual provocaría un problema subsecuente en el manejo de la suspensión.

La suspensión es filtrada centrifugandola y lavandola continuamente. Si se usa un agente de suspensión sólido, debe ser disuelto después de la polimerización. Por ejemplo, para eliminar la hidroxí apatita puede usarse ácido clorhídrico diluido. Las perlas son lavadas finalmente con agua pura, y son alimentadas a un secador apropiado para la eliminación del 3 al 10% de humedad que contienen. De lo contrario, se encuentran problemas en los pellets porosos durante la extrusión. Los secadores usados comunmente son del tipo rotatorio, pero también se utilizan los secadores

de aire a contracorrientes, secadores de tubos de vapor a contracorrientes y secadores rotatorios al vacío.

Hay muchas formas de manejar las perlas después de ser secadas. Pueden ser descargadas por gravedad directamente a las tolvas, movidas por medio de transportadores de bandas ó por medio de aire a las tolvas de almacenamiento. Puesto que las perlas serán subsecuentemente mezcladas en pellets cristalinos ó coloreados, es mejor colocar las tolvas de almacenamiento de perlas en el piso superior de la planta de mezclado.

El peligro más grande en la polimerización en suspensión es la coagulación prematura de las partículas suspendidas que da por resultado la formación de una masa sólida de polímero en el reactor. Esto sucedería como resultado de la acción insuficiente del agente de suspensión ó de una agitación deficiente. Conforme ocurre la coagulación, la polimerización llega a ser incontrolable con la subsecuente pérdida del control de la temperatura y el subsiguiente aumento en la temperatura y en la presión. Cuando la polimerización se encuentra entre el 30 y el 70% de conversión, las perlas son de una condición semi-sólida, blanca y adhesiva. Esta es la fase más crítica y la aglomeración en masas grandes puede ocurrir en unos cuantos segundos, parandose el agitador. Una falla momentánea del agitador es suficiente para provocar una aglomeración irreversible. Pueden presentarse también partículas de tamaño no uniforme si el recipiente utilizado bajo presión no esta bien cerrado ó si los contenidos del

recipiente operando abajo de la presión atmosférica comenzarán a hervir a causa de un enfriamiento deficiente. Una agitación pobre puede producir perlas formadas pesimamente, y una agitación excesiva puede ser peligrosa también pues dará perlas deformadas ó con hoyos a causa del movimiento del monómero gaseoso.

Una polimerización en suspensión que avanza normalmente lleva una velocidad constante. Los incrementos repentinos en los consumos de energía indican que se esta presentando una aglomeración. En esta etapa, es importante agregar una cantidad adicional del agente de suspensión para prevenir la aglomeración. Si el agente de suspensión adicional no redispersa el polímero, entonces se deberá agregar una cantidad grande de algún inhibidor, por ejemplo azufre disuelto en monómero de estireno, para inhibir la polimerización evitando que proceda hasta su completamiento. Sin embargo, el procedimiento más seguro a usar si los reactantes no pueden ser resuspendidos es descargar el lote completo en un tanque reserva. Este tanque deberá tener capacidad para guardar el contenido total del lote y ser movable para que pueda ser trasladado y vaciado facilmente. Si esto no es hecho, puede presentarse daños muy serios al equipo de polimerización. También, una reacción desbocada desarrollará una presión excesiva. Por lo tanto, es importante tener válvulas aliviadoras de presión que sean capaces de descargar el lote completo fuera de la edificación si la reacción queda fuera de control y no puede ser descargado a través de la válvula de abajo.

Los procesos comerciales de suspensión son, hasta lo que se sabe, del tipo intermitente. Sin embargo, no hay razones técnicas para que no puedan ser desarrollados los procesos continuos.

V. MATERIALES DE ESTUDIO

MATERIALES DE ESTUDIOS

En la primera parte de este capítulo se dan generalidades sobre los materiales usados en este estudio, así como los análisis químicos de los mismos, que han sido proporcionados por los proveedores de cada uno de los casos. En la segunda parte, se darán a conocer los métodos que nos servirán de guía al hacer las determinaciones para obtener los resultados que nos permitan llegar a conclusiones sobre la utilidad de cada uno de los materiales en estudio.

M A T E R I A L E S

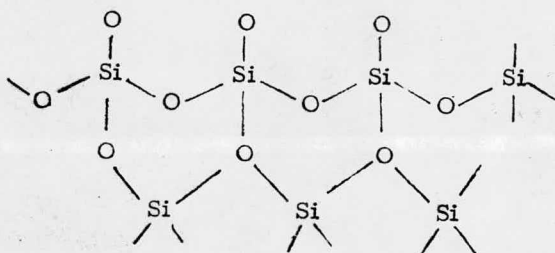
- I.- RESINA POLIESTIRENICA. Se utilizará un solo tipo de resina para que los resultados finales sean comparativos para los minerales usados como cargas. La resina será un homopolímero amorfo, lubricado, de uso general consistente de poliestireno sin la adición de pigmentos y colores, y reunirá las siguientes características:

Aspecto	Sólido claro transparente en forma de gránulo.
Viscosidad (Brokfield).....	15.5 cps
Contenidos de Volátiles.....	Menor de 1.0%

- III.- MINERALES.- A excepción del carbonato de calcio, los demás minerales usados en este estudio, son compuestos natura

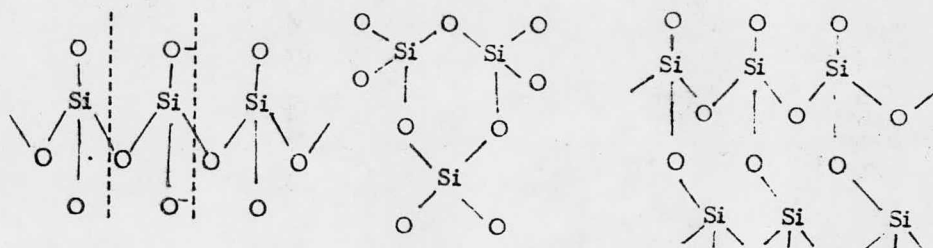
les pertenecientes a los llamados silicatos.

El compuesto cristalino representado por la fórmula SiO_2 , llamado silice ó dióxido de silicio, es un sólido muy duro y ligeramente transparente en estado puro. Su estructura esta constituida por una unidad fundamental que consiste en un tetraedro con un átomo de silicio al centro y un átomo de oxígeno en cada una de las esquinas. Cada átomo de oxígeno a su vez esta unido a otro átomo de silicio. En la figura, se muestra una parte de la estructura del SiO_2 . La modificación más usual del cristal de SiO_2 es el cuarzo.



Silicatos.- Los compuestos llamados silicatos, contienen la unidad fundamental SiO_4^{-4} , en la cual el átomo de Si esta al centro del tetraedro y los átomos de oxígeno estan en cada uno de las cuatro esquinas. Estas unidades fundamentales (SiO_4^{-4}) pueden unirse como en el caso de la silice de tal forma que cada átomo de Si esta unido a 4 átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno estará unido a 2 átomos de Si. Con un arreglo simple, solo dos de los cuatro átomos de oxígeno estarán unidos a otro átomo de Si dando lugar a una cadena ó un anillo "metasilicato" $(\text{SiO}_3^-)_n$, como se ilustra en la figura. Si tres de los cuatro átomos de oxígeno de cada

SiO_4 están ligados a otros átomos de Si, resulta una hoja de silicato. En todos los silicatos la ligadura es muy fuerte y su longitud es practicamente constante:



Los silicatos son sales de los ácidos orto y metasilícicos, y se clasifican según la proporción de SiO_2 y óxido básico (CaO ; MgO ; Al_2O_3) que contienen. Así el ortosilicato Mg_2SiO_4 (talco) por ejemplo, se puede escribir como $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ y el ortosilicato $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ se puede escribir $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

1. **TALCO.**- El talco es un silicato de magnesio hidratado con fórmula teórica $\text{Mg}_3\text{H}_2(\text{SiO}_3)_4$. Ordinariamente se presenta como láminas, los cuales aunque flexibles no son elásticos, puede variar el color de blanco a gris verdoso y verde oscuro. El valor del talco comercial radica en su extremada suavidad y tersura, buen lustre y brillo y propiedades lubricantes; bajo contenido de humedad, alta temperatura de fusión, baja conductividad del calor y la electricidad. Se usa en la manufactura de pinturas, hule y cerámica; blanqueadores para textiles, cosméticos, jabones, insecticidas, etc. En México, los principales yacimientos se encuentran en Tehuiztingo, - - Pue., y en el Estado de Tamaulipas, cerca de Ciudad Victoria.

El análisis del talco usado para el presente estudio, es como sigue:

MgO	23.53%
CaO ..	2.06%
SiO ₂	36.01%
Fe ₂ O ₃	0.25%
Al ₂ O ₃	10.71%
Granulometría	200 mallas

2. MICA.- La mica consistente de silicatos de aluminio con diferentes proporciones de álcalis, óxidos de fierro, magnesio, etc., se caracteriza por la propiedad que tienen los cristales naturales de aglomerarse rápidamente formando películas muy delgadas.

La mica tiene una conductividad térmica muy baja y alta resistencia dieléctrica, que combinadas con la suavidad, flexibilidad y alta resistencia al calor, hacen que las micas sean materiales sobresalientes para aislantes eléctricos. Se usa también para la fabricación de pinturas, papel tápiz y como componente de algunos productos de cerámica.

En la República, la zona productora de mica más importante, se encuentra en la cuenca del Río Verde al Sur de Oaxaca; encontrándose pegmatitas (cuarzo, feldespato y mica) desde Huxtlahuaca hasta la Sierra Madre.

El mineral estudiado tiene el siguiente análisis:

SiO ₂	46.74%
------------------------	--------

Al ₂ O ₃	35.10%
Fe ₂ O ₃	2.00%
H ₂ O	1.00%
Granulometría.....	200 mallas

3. WOLLASTONITA.- La wollastonita es un metasilicato de calcio de fórmula CaSiO₃. Se encuentra en forma de cristales aciculares -- alargados ó en masas fibrosas ó granulares, con y sin agua de cristalización. Varía de color blanco a gris, con lustre vítreo; es ádemas transparente y translúcido.

Los principales yacimientos en México de este mineral, se encuentran en el estado de Zacatecas, más impura en el estado de Chiapas y en el Cañon de la Libertad en Ciudad Victoria, Tamaulipas.

El análisis de esta muestra es:

CaO	48.25%
SiO ₂	50.75%
Fe ₂ O ₃	0.78%
Al ₂ O ₃	0.20%
Granulometría	200 mallas

4. CAOLIN.- Es un mineral blanco que consiste principalmente de un compuesto microcristalino (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O). Se distingue de otras arcillas por su blancura, suavidad, facilidad de dispersión y-

libertad de impurezas, particularmente de óxido de fierro y su despreciable contenido de titanio y tierras alcalinas.

Se usa en la fabricación de papel, cerámica, pinturas, refractarios, textiles, hule, insecticidas y plásticos.

En la República Mexicana se encuentran principalmente en el Estado de Guanajuato (El Anfora), en los Estados de Tlaxcala e Hidalgo, en la Región de Honey entre Hidalgo y Puebla.

En este estudio se usará un mineral llamado "Clay S" y que corresponde al análisis siguiente:

SiO ₂	50.45%
Al ₂ O ₃	34.93%
TiO ₂	1.00%
Fe ₂ O ₃	0.17%
K ₂ O	0.15%
Na ₂ O	0.20%
MgO	0.08%
Agua de combinación	12.63%
Granulometría	200 mallas

5. CARBONATO DE CALCIO.- El carbonato de calcio es el segundo mineral en amplitud de distribución sobre la Tierra, presentándose en cuatro formas distintas.

Como piedra caliza, el carbonato de calcio es una parte prin

principal de las grandes formaciones de rocas sedimentarias de la Tierra. Estas formaciones deben su origen a los depósitos de caparzones calcáreos de animales marinos diminutos. Buena parte de la historia de los fósiles de la Tierra esta contenida en estas formaciones.

Aún cuando la mayor parte de la piedra caliza se convierte en cal viva, una gran cantidad se utiliza directamente como material de construcción.

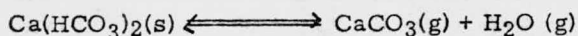
La piedra caliza que ha sido comprimida fuertemente por fuerzas naturales es el mármol. Es denso, duro y tiene una superficie de textura cerrada que se puede pulir finamente. La piedra caliza porosa, de grano fino que se desmorona facilmente es el gis ó tiza. El carbonato de calcio puro, cristalino, incoloro y transparente se encuentra como mineral calcita ó como espato de Islandia.

Las grandiosas cuevas de piedras calizas, distribuidas por todo el mundo, son el resultado de la erosión interna de depósitos masivos de piedra caliza. La erosión es de naturaleza química e implica la conversión lenta del carbonato de calcio insoluble en el bicarbonato de calcio soluble. Esta conversión es provocada por la acción del CO₂ gaseoso disuelto en el agua subterránea:



Cuando el agua, rica en bicarbonatos de calcio disuelto, se filtra lentamente en las cuevas, quedan los residuos sólidos al evapo-

rarse el agua. Con el tiempo, los residuos de bicarbonato de calcio soluble se convierten en carbonato de calcio insoluble:



Se forman estalagmitas y estalactitas que con frecuencia presentan formas y colores fantásticos y bellos.

En México, se encuentran en un radio de 100 kilómetros alrededor de Cuernavaca, con una pureza hasta de 99% de CaCO_3 . El análisis del material usado en este estudio (piedra caliza) es el siguiente:

CaCO_3	98.50%
SiO_2	1.50%
Fe_2O_3	0.05%
Granulometría	325 mallas

6. TRIPOLI.- Un gran número de productos minerales que están formados en su mayor parte de sílice de origen sedimentario son conocidos comercialmente como trípoli. Dichos materiales son generalmente granos muy finos, sílices suaves de estructuras criptocristalinas ó microcristalinas. Generalmente el trípoli representa el -- producto final del desgaste debido a los agentes atmosféricos de piedra calizas silíceas.

Los depósitos comerciales de trípoli de buena calidad no son

comunes, el más grande esta en los Estados Unidos (Missouri, Ohi
homa, e Illinois). Cantidades más pequeñas se producen en Francia,
Alemania, Portugal y España.

VI. METODOS DE PRUEBA

METODOS DE PRUEBAS

- 1). DETERMINACION DEL CONTENIDO DE HUMEDAD.- El objeto de esta determinación es conocer la cantidad de humedad que posee la resina con y sin la carga mineral para saber si es adecuado para el uso final que se le dará en el formado de láminas ó para el moldeo de diversas piezas.

Aparatos necesarios:

Balanzas Analíticas;

Cápsulas de Porcelana;

Horno ó Estufa;

Desecador.

Procedimiento:

Se pesan dos cápsulas de porcelana vacías con exactitud de 0.001 g. y a este peso se le llamará G_0 . Dentro de las cápsulas se pesan aproximadamente 5g. de la muestra a examinar, con la misma exactitud y se distribuye de tal manera que quede cubierto todo el fondo de la caja; a este peso se le llamará G_1 .

Las cápsulas, las cuales se manejan con pinzas después de haberse pesado con la muestra, se colocan dentro del horno y se dejan durante 2 horas a 140°C , se sacan, y se colocan dentro de un desecador y se enfrían a temperatu

ra ambiente. Se vuelven a pesar y a dicho peso se la llamará G_2 .

Cálculos:

El contenido de humedad se calcula con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de humedad} = \frac{G_1 - G_2}{G_1 - G_0} \times 100$$

2). DETERMINACION DE LA DENSIDAD APARENTE (NORMA DIN 53 468)

El objetivo es la determinación de la densidad aparente de materiales pulverizados o fibrosos.- Peso de un volumen de masa definido vaciado de una forma definida.

Aparatos:

Balanza Analítica.-

Aparato para la determinación de la densidad aparente según la norma mencionada, consistente en un embudo con una trampa en la parte inferior; dicho embudo debe ser de 200 ml. de capacidad y estará fijo sobre un poste a una altura de 15 cms. de un vaso cilíndrico de 100 ml. de capacidad. El diámetro del embudo, así como el del vaso deben ser de 5 cms.

Procedimiento:

El vaso de medición, se pesa vacío con aproximación de



0.1g. (G_0).

Se vierte la muestra en el embudo superior y el vaso de medición se ajusta exactamente debajo del anterior. Se abre la trampa del embudo de tal forma que la masa -- caiga dentro del vaso de medición. La porción del material que queda sobre la parte superior del vaso se quita rasandolo con una cuchilla lisa inclinada a 45°C. El vaso rasado de esta forma se pesa con la misma exactitud (G_1).

Cálculos:

La densidad aparente se calcula con la fórmula siguiente:

$$\text{Densidad Aparente} = (G_1 - G_0) \times 10$$

se toma el promedio de tres lecturas.

- 3) **DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD POR EL METODO BROOKFIELD.**- Principio de viscosímetro: El viscosímetro por medio de un motor hace rotar un disco dentro del fluido midiendo la torsión necesaria para vencer la resistencia que opone la viscosidad a dicho movimiento. Esto se lleva a cabo conectando el disco sumergido, llamado propela, a un resorte de una aleación de berilio cobre, y el grado de flexión de dicho resorte se indica por medio de una aguja sobre la carátula, siendo la torsión proporcional a la viscosidad del líquido a cualquier velocidad o tamaño de propela -

usada.

Aparatos:

Viscosímetro Brookfield; baño de temperatura constante suficiente para mantener la misma a $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$; termómetro de 0 a 50°C ; recipientes de 7cms. de diametro.

Procedimiento:

Se coloca la muestra, la cual es una solución al 10% en peso de poliestireno en tolueno, en el recipiente asegurándose que no tenga una profundidad menor de 8cms. y se acondiciona a 25°C . El viscosímetro, o al menos la propela se acondicionan a la misma temperatura. Se coloca la propela dentro de la solución controlando que esta no tenga aire englobado (si es necesario, usar vacío) y se acciona el viscosímetro de acuerdo con las instrucciones para su buen funcionamiento.

Cálculos:

Para calcular la viscosidad, se hace la lectura en el viscosímetro y se multiplica por el factor específico para cada velocidad y tamaño de propela, usando la tabla que se proporciona con el aparato. En esta forma se obtiene el valor de la viscosidad en centipoises.

- 4). DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE FLUJO POR UN PLASTOMETRO DE EXTRUSION.- Este método se enfoca sobre la medición de la velocidad de extrusión de resinas fundidas a través -- de un dado de longitud y diámetro específicos bajo condiciones -- prescritas de temperatura, peso y posición del pistón en el cañon conforme se hacen mediciones de tiempo.

Es particularmente útil para las pruebas de control de calidad en termoplásticos que tienen viscosidades en el estado fundido relativamente bajas.

La velocidad de flujo obtenida en el plastómetro de extrusión no es una propiedad fundamental en el polímero. Es un parámetro definido empíricamente influenciado en forma crítica por -- las propiedades físicas y la estructura molecular del polímero y -- las condiciones de medición. Puesto que los valores de estas variables que se presentan en esta prueba pueden diferir substancialmente de aquellos que los procesos presentan, los resultados de -- las pruebas pueden no correlacionarse directamente con el comportamiento del proceso.

Aparatos:

El plastómetro consiste de un cilindro de acero que se -- calienta por medio de una resistencia y provisto de un -- termostato el cual controla este calentamiento, con un --

· dado en su parte inferior y un pistón junto con una pesa - en su parte superior, operando dentro del cilindro. Una placa de 3.2 mm. estará unida al fondo del cilindro para retener el dado, además habrán 2 varillas de un diámetro de 10 mm. fijadas con tornillos del lado del cilindro para unirlo a un soporte vertical.

El exterior del dado será de un diámetro tal que bajará libremente hasta el fondo del hoyo del cilindro cuyo diámetro es de 9.55 mm. el dado tendrá un barreno recto y uniforme de 3 mm. de diámetro y de 8 mm. de longitud.

El pistón será de acero con un manguito aislante en su extremo superior como barrera para evitar la transferencia de calor del pistón a la pesa. El pistón tendrá un diámetro de 9.5 mm y 6.35 mm. de longitud. Arriba de esta sección el diámetro del pistón aumentará hasta 8.89 mm. El pistón estará marcado con dos líneas de referencia separadas entre si 4 mm. de tal manera que cuando la marca inferior coincida con la parte superior del cilindro ú otro punto de referencia aducado, la parte inferior del pistón esta a 48 mm. arriba de la parte superior del dado.

El peso combinado del pistón y de la pesa estará dentro de una tolerancia de $\pm 0.5\%$ de la carga seleccionada.

El aparato registrador de la temperatura será calibrado por medio de un termopar insertado en el material 12.7-mm. arriba del dado.

El calor será suministrado por un calentador eléctrico de banda que cubre la longitud total del cilindro. El calentador tendrá 2 elementos concéntricos de 100 watts.

Para el control de la temperatura puede usarse un termorregulador de mercurio con un relevador. Estos termorreguladores tienen una vuelta de 90° con un cuerpo de 70-mm., 155 mm de vástago hacia dentro de la vuelta, 28.6 m m. de longitud en el bulbo y el diámetro del bulbo no sobrepasa los 6.4 mm.

Los termómetros que tienen las mismas dimensiones que los termorreguladores y un rango de 4°C , graduados en divisiones de 0.2°C pueden ser usados para registrar la temperatura.

Otros accesorios necesarios son el equipo para manejar las muestras, un dado tapón y un cronómetro, un accesorio para cortar la muestra extruida, equipo de limpieza, y una balanza de precisión de hasta 0.001 g.

Los especímenes de prueba pueden estar en cualquier

forma que pueda ser introducida en el orificio del cilindro, por ejemplo: polvo, gránulos, tiras de películas ó barras moldeadas. Puede ser deseable preformar ó peletizar el polvo.

Procedimiento:

El cilindro con el pistón y el dado en su lugar estarán a la temperatura de prueba por lo menos 15 minutos antes de que sea comenzada la prueba.

Se carga el cilindro con una porción ya pesada de la muestra, se coloca el pistón con la pesa en su posición y se comienza a contar el tiempo para el precalentamiento de 6 a 8 min., se purga manualmente el exceso estimado antes del cuarto minuto, la cantidad de purga debe ser regulada para que la siguiente prueba el pistón con la pesa quede situado en las marcas entre el sexto y el octavo minuto.

Para todas las pruebas, se juntan un poco de extrudado, dentro de un lapso de tiempo, cuando ya han sido satisfechos todos los requerimientos del pistón, haciendo esto entre el sexto y el octavo minuto después de la carga del material, por otra parte se desecha la carga inicial y se

reajusta la cantidad de peso que se aplica o la posición manual durante el precalentamiento. Los requerimientos son aquellos de que la marca superior en el pistón sea visible arriba del cilindro y que la marca inferior este dentro del cilindro. Conforme la marca inferior se acerca a la parte superior del cilindro, se coloca el cronómetro en ceros y al mismo tiempo que se pone a trabajar el cronómetro se hace el cortado del material extruido. Se junta la porción extruida de acuerdo al intervalo de tiempo dado. Si el extrudado contiene burbujas visibles, se descarta la carga completa y se inicia nuevamente la prueba.

Se pesa el extrudado hasta aproximadamente 0.001 g. cuando este completamente frío.

Se multiplica el peso por el factor dado en la tabla uno para obtener la velocidad de flujo en gramos por 10 min.;- en el caso de que una muestra tenga una velocidad de flujo en el límite de los rangos de la tabla uno y valores ligeramente diferentes, el valor arbitrario será obtenido en intervalos de tiempo más grandes.

T A B L A 1

Rangos de Flujo g/10 min.	Factor
0.15 a 1.0	1.67
1.0 a 3.5	3.33
3.5 a 10	10.00
10 a 25	20.00
25 a 50	40.00

VII. RESULTADOS

R E S U L T A D O S

PROPIEDADES	SISTEMA S/CARGA	WOLLASTONITA	TALCO	TRIPOLI	CARBONATO	MICA	CAOLIN
Viscosidad (cps)	15	12	13.5	12.5	12	12	13
Indice de Flujo (g/min.)	0.667	0.805	0.597	0.445	0.545	0.555	0.485
Humedad (%)	0.6	1.0	0.6	0.4	0.4	0.2	0.4
Densidad Aparente (g/ml)	0.668	0.395	0.605	0.573	0.593	0.598	0.561

VIII. CONCLUSIONES

C O N C L U S I O N E S

De los resultados obtenidos en este estudio se pueden sacar las siguientes conclusiones:

Todos los materiales usados en este estudio tienen un efecto decreciente en las propiedades físicas y mecánicas del poliestireno afectando en forma considerable su resistencia mecánica y su veloci-dad de extrusión a pesar de que todos, a excepción de la wollasto-nita, presentan un contenido de agua inferior al que tiene el polies-tireno sin carga.

En usos específicos, el mejor material según las pruebas reali-zadas en el carbonato de calcio tratandose de poliestireno con pig-mentos blancos porque conserva el color y sus propiedades no sufren un descenso muy grande.

En general todos los demás minerales solo pueden ser utilizados - en poliestireno pigmentado con colores oscuros ya que estos mate-riales sufren un amarillamiento o un enegrecimiento al ser sometidos a la extrusión. Y de estos materiales, los que se comportaron mejor fueron la mica y el talco porque los dos enseñaron casi las mismas propiedades aunque la mica registró un porcentaje de hu-medad inferior inclusive al del sistema sin carga.

La wollastonita sería el material menos recomendable a utilizar como carga pues aunque fué el material que presentó el valor -- del índice de flujo más lo cual lo hace fácilmente extruible, su contenido de agua aumentó considerablemente provocando que el material, extruido fuese poroso.

Esperó que este trabajo sirva como ayuda para los usuarios de poliestireno a la hora de pensar en elegir algunos de estos mate riales como carga, lo cual daría un nuevo uso a estos materia-- les.

IX. BIBLIOGRAFIA

- 1). Anderson, Earl V., Brown Rene y Belton, Carol E.
"Styrene-Crude oil to polymer"
Industrial and engineering chemistry, Vol. 52 No. 7
Julio 1960.
- 2). Basdekis, C.H.
"Styrene polymers", Manufacture of plastics.
- 3). Boundy, R.H. y Boyer, R.F.
"Styrene-its polymers, copolymers and derivatives"
New York, Reinhold Publishing Corp., 1952
- 4). Back, A.L.
"Solution polymerization"
Chemical engineering, Agosto 1, 1966, 65 - 73
- 5). Church, James M.
"Suspensión polymerization"
Chemical engineering, Agosto 1, 1966, 79 - 82
- 6). Gelner, Otto
"Emulsion polymerization"
Chemical engineering, Agosto 1, 1966, 74 - 78
- 7). Johnstone, Sydney J.
"Minerals for the chemical and allied industries"
- 8). Normas de la American Society for Testing Materials.
- 9). Villareal y Romo, César
Tesis Profesional U.I.A. (1967)
- 10). Wohl, Martín H.
"Bulk polymerization"
Chemical engineering, Agosto 1, 1966, 60 - 64